

ANALYSEMETHODEN TER ONDERSTEUNING VAN BODEMSANERINGSWERKEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Door de OVAM werden een aantal richtlijnen (code van goede praktijk) ontwikkeld die, naast de beschikbare standaardprocedures dewelke een algemeen kader creëren, een praktische hulp dienen te zijn bij het opstellen van bodemsaneringsprojecten en de uitvoering/opvolging van bodemsaneringswerken.

Deze CMA procedure is een koepelprocedure in dewelke een overzicht wordt gegeven van parameters die in dit kader kunnen worden ingezet met referentie naar de bijhorende CMA en/of Internationale/Europese normering.

2 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden.

Tabel 1: Analysemethoden

<i>Parameter</i>	<i>CMA methode</i>	<i>Europese normering en Internationale normering</i>
Actuele kationen- uitwisselingscapaciteit en baseverzadigingsgraad		ISO 11260:1994
Acid Volatile Sulfide (AVS) / Simultaneously Extracted Metals (SEM)	CMA/7/A.1	
Verzadigde hydraulische geleidbaarheid	CMA/7/A.2	
Vocht karakteristiek (Pf-curve)	CMA/7/A.3	
Alkaliniteit		ISO 9963-1
Fe(II)	CMA/2/I/B.1	
Mn(II)	CMA/2/I/B.1	
ionenbalans	CMA/7/A.4	

3 TOEPASSINGSGBIED

3.1 Actuele kationen-uitwisselingscapaciteit (CEC) en baseverzadigingsgraad

De bodem is, dank zij de negatief geladen bodemdeeltjes met een groot oppervlak (klei en organische stof), in staat kationen (voedingsstoffen) uit een oplossing te adsorberen en vast te houden (vastleggingsvermogen). Deze geadsorbeerde kationen kunnen later, in equivalente hoeveelheden, in ruil voor andere kationen geleidelijk aan de bodemoplossing afgestaan worden (uitwisselingsvermogen). De maximale hoeveelheid kationen die per kg of per 100 g grond geadsorbeerd, respectievelijk gedesorbeerd kan worden, noemt men de kationenuitwisselingscapaciteit van de bodem.

Daar de kationenuitwisseling aan een evenwichtsreactie beantwoordt kan de maximale uitwisselingscapaciteit slechts bepaald worden wanneer de ingewisselde (gedesorbeerde of verdrongen) ionen worden verwijderd. Hiervoor kan men het best gebruik maken van de percolatietechniek. De methode bestaat erin de geadsorbeerde kationen te vervangen door een overmaat van een ander kation (bijvoorbeeld NH_4^+ , K^+ of Ba^{2+}). Door percolatie met een oplossing van één van deze ionen zullen de aanwezige kationen verdrongen worden. Daarna komt het erop aan om

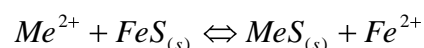
de hoeveelheid geadsorbeerde NH_4^+ , K^+ of Ba^{2+} ionen kwantitatief te bepalen. Indien K^+ of Ba^{2+} als oorspronkelijk verdringend ion gebruikt werden kunnen deze door NH_4^+ opnieuw verdrongen worden en bepaald worden.

De baseverzadigingsgraad wordt gedefinieerd als het % van de som van de basen (H^+ en Al^{3+} niet inbegrepen) t.o.v. de totale uitwisselingscapaciteit. Deze waarde kan rechtstreeks berekend worden na bepaling van de afzonderlijke kationen in het percolaat (bekomen bij de bepaling van de CEC). Uiteraard zal de baseverzadigingsgraad klein zijn wanneer de uitwisselingscapaciteit klein is en naarmate er meer H^+ en Al^{3+} ionen aanwezig zijn. Hoewel strikt genomen de kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ en Na^+ geen basen zijn worden ze echter wel zo genoemd daar ze op de bodemcolloïden de plaats van H^+ innemen. Op deze wijze reduceren ze de zuurheid en geven ze dus aanleiding tot hogere pH-waarden.

De verhouding door een gegeven kation op het bodemcomplex ingenomen t.o.v. de totale adsorptiecapaciteit wordt de verzadigingsgraad van het desbetreffend kation genoemd. Dit betekent bv. dat indien 50% van de CEC door Ca^{2+} wordt ingenomen, het uitwisselingscomplex een Ca-verzadiging heeft die gelijk is aan 50%.

3.2 Acid Volatile Sulfide (AVS) / Simultaneously Extracted Metals (SEM)

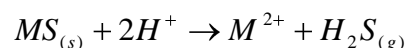
Om de toxiciteit van metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) met betrekking tot sedimentkwaliteit te voorspellen wordt gebruik gemaakt van AVS (acid volatile sulfide) methode. Het achterliggend idee van deze theorie is dat (spoor)metalen reageren met FeS (de belangrijkste component van AVS) met vorming van metaalsulfide (MeS) volgens:



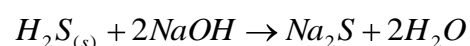
Volgens het AVS model, zullen geen merkbare concentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn worden geobserveerd in het poriënwater zolang het "FeS-reservoir" niet is uitgeput. Omdat de oplosbaarheid van de metaalsulfides zeer laag is, wordt verondersteld dat sedimenten met een overmaat aan FeS (AVS) niet toxisch zijn voor biota. Daar waar de som van de zuur extraheerbare metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) groter is dan het AVS gehalte, en in afwezigheid van andere bindingsfasen, kan de metaal concentratie in het poriënwater wel hoog zijn en kan toxiciteit verwacht worden.

De toegepaste analyse methode voor de extractie van AVS is gebaseerd op de methode gehanteerd door EPA-US (Environmental Protection Agency) in de Verenigde Staten en door het RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne) in Nederland.

Door aanzuring zullen de aanwezige metaalsulfiden dissociëren in metaalionen en H_2S gas. In het zure supernatans worden na filtratie de zware metalen bepaald. (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). De molaire som ervan vormt het SEM gehalte (Simultaneously Extracted Metals). De zware metalen worden gemeten met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atoom emissie spectrometrie).



Het H_2S -gas wordt doorheen een NaOH oplossing geleid waar zich Na_2S vormt. Het sulfidegehalte wordt spectrometrisch bepaald met dimetyl-p-fenyleendiaminehydrochloride als kleurreagens. De meting gebeurt bij een golflengte van 660 nm.



Indien de verhouding van SEM over AVS kleiner is dan 1 wordt volgens de hypothese verondersteld dat de zware metalen in gebonden toestand voorkomen in de anaerobe waterbodem en dus niet biobeschikbaar zijn.

3.3 Verzadigde hydraulische geleidbaarheid

De verzadigde doorlatendheid van de bodem wordt bepaald bij geohydrologisch onderzoek dat vaak voorafgaat aan de planning en uitvoering van waterbouwkundige en cultuurtechnische projecten (bijvoorbeeld drainage en irrigatie). De waterdoorlatendheid van een bodem bepaalt in belangrijke mate hoe efficiënt een irrigatie- of drainagesysteem functioneert. Ook op het gebied van milieubescherming en natuurbeheer is het van groot belang inzicht te hebben in de heersende hydrologische omstandigheden. Het bepalen van de verzadigde waterdoorlatendheid (zowel horizontaal als verticaal) kan direct in het veld worden uitgevoerd of in het laboratorium. Hierbij wordt gebruik gemaakt ongeroerde grondmonsters in grondmonsterringen. De doorlaatfactor (k-factor) verstrekt nauwkeurige gegevens omtrent:

- snelheid waarmee grondwater stroomt;
- de aanwezigheid van storende lagen, die een snelle afvoer van neerslag verhinderen;
- de samenhang tussen doorlatendheid en diverse bodemkundige eigenschappen zoals poriënvolume, granulaire samenstelling, enz.;
- de verticale en horizontale doorlatendheid.

Met behulp van deze gegevens kunnen onder andere berekeningen worden uitgevoerd ten behoeve van:

- irrigatie- en drainagesystemen;
- bronbemalingen;
- zettingsverschijnselen;
- milieuonderzoek, zoals de verplaatsing van milieu-verontreinigende oplossingen, meststoffen of radioactieve afvalstoffen in het grondwater;
- drinkwaterwinning;
- weg- en waterbouw, zoals aanleg en verzwaring van dammen en dijken;
- cultuurtechniek;
- ecologische studies en natuurbeheer;
- land- en tuinbouw;
- grondverbeterings- en onderhoudsadviezen.

De waterdoorlatendheid of "permeabiliteit" is het vermogen van de grond om water door te laten. De waterdoorlatendheidscoëfficiënt (K-factor) is een maat voor de waterdoorlatendheid en wordt bepaald door enerzijds de geometrie van het poriënstelsel, afhankelijk van de textuur en structuur van de bodem, en anderzijds door intrinsieke eigenschappen van de bodemoplossing (viscositeit en dichtheid). De doorlatendheid wordt bovendien beïnvloed door het bodemvochtgehalte. Bij een verzadigde grond spreekt men over de verzadigde doorlatendheid. Bodemcompactie, zwel en krimp en de bezetting van het adsorptiecomplex van de bodemmineralen hebben invloed op de doorlatendheid van een bodem. Een heterogene bodem kan in verticale richting een andere doorlatendheid hebben dan in horizontale richting. Dit wordt anisotropie genoemd.

3.4 Vochtkarakteristiek (Pf-curve)

Een bodem is samengesteld uit drie fasen, een vaste fase (mineralen en organisch materiaal), een vloeibare fase (bevat opgeloste bestanddelen) en een gasvormige fase. Afhankelijk van de bodemtextuur en de bodemstructuur kan de verhouding tussen deze fasen sterk variëren. De onderlinge verdeling van deze fasen zal in belangrijke mate het fysisch gedrag van de bodem bepalen. Dit fysisch gedrag omvat o.a. de draagkracht, drainage en vochthoudend vermogen, verluchting, doordringbaarheid voor de wortels, enz. Tevens zal het ook de migratie van voedingselementen in het bodemprofiel beïnvloeden.

Een volledige beschrijving van het water in de bodem vraagt de kwantificering van twee verschillende grootheden. Enerzijds de hoeveelheid water per eenheid van massa of volume van de bodem (ook het vochtgehalte genoemd), en anderzijds de energietoestand (ook wel de potentiaal van het bodemwater genoemd) van het water in de bodem. Beide factoren zijn van het grootste belang voor de plantengroei. Het vochtgehalte zegt niet per definitie iets over de beschikbaarheid van het water voor de planten. Het brengt ons ook niets bij over de manier waarop het water in de bodem wordt getransporteerd. De enige informatie die het vochtgehalte ons geeft is de relatieve

hoeveelheid water aanwezig in de bodem. De potentiaal van het bodemwater wordt gedefinieerd als de energie die noodzakelijk is om het bodemwater uit de bodem te kunnen verdrijven. Deze potentiaal geeft ons ook geen directe waarde voor de hoeveelheid water beschikbaar voor de planten. Om een idee te krijgen over de hoeveelheid beschikbaar water in de bodem met betrekking tot de plantengroei en irrigatie moeten zowel het vochtgehalte als de potentiaal van het bodemvocht in rekening gebracht worden. Deze grootheden zijn aan elkaar gerelateerd, de vocht karakteristiek is een grafische voorstelling van deze verhouding.

In een verzadigde bodem in evenwicht met vrij water is de actuele druk in deze laatste gelijk aan de atmosferische druk en dus de matrixpotentiaal of drukhoogte gelijk aan nul. Van zodra er water uit de bodem vrij wegdraineert of verdampt zal het overblijvende water in steeds kleinere bodem capillairen worden vastgehouden waardoor de matrixpotentiaal of drukhoogte steeds maar zal afnemen. De relatie tussen het vochtgehalte en de matrixpotentiaal (drukhoogte) wordt meestal experimenteel bepaald en grafisch voorgesteld door wat men de "vocht karakteristiek" noemt. De adsorptie van water aan de bodemdeeltjes en de poriëngeometrie zijn te complex om de vocht karakteristiek door een model te laten beschrijven. Om dit traject in één grafiek te kunnen weergeven wordt de vocht karakteristiek vaak semi-logaritmisch uitgezet, of de $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ ten opzichte van het vochtgehalte. De grootte $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ wordt de pF-waarde genoemd en de grafische voorstelling de pF-curve.

De vocht karakteristiek van een bodem is afhankelijk van zijn fysische eigenschappen, textuur en structuur.

Bodemtextuur verwijst naar de korrelgrootteverdeling. De textuur van een bodem wordt bepaald door het gehalte aan klei, leem en zand. Bovendien bevatten bijna alle bodems een deel organisch materiaal, hoofdzakelijk in de toplaag. Dit organisch materiaal samen met de fijne bodemdeeltjes, dragen bij tot aggregaatvorming wat resulteert in de verbetering van de bodemstructuur.

Onder bodemstructuur wordt de onderlinge schikking van de bodemdeeltjes, zowel enkelvoudig als onder aggregaatvorm, verstaan. Deze schikking kan de invloed van de textuur op lucht en vocht huishouding, beschikbaarheid van nutriënten, wortelgroei, microbiële activiteit, enz., wijzigen. De grootte, de vorm en de schikking van de bodempartikels en de daardoor gevormde leegtes bepalen de capaciteit van de bodem om water vast te houden. Grote poriën zijn in staat om meer water sneller te geleiden dan kleine poriën en bovendien zal het verwijderen van water uit grote poriën makkelijker zijn en minder energie vragen dan wanneer men water uit kleine poriën wil verdrijven.

De hoeveelheid water door de bodem vastgehouden bij hoge drukhoogten hangt in de eerste plaats af van de geometrie van de bodem en wordt aldus in hoge mate beïnvloed door de bodemstructuur. Bij lagere drukhoogten wordt het water hoofdzakelijk vast gehouden door adsorptiefenomenen en zal dus voornamelijk beïnvloed worden door de textuur en het specifiek oppervlak van het bodemmateriaal. Hieruit mag duidelijk blijken dat de vocht karakteristiek in hoge mate zal bepaald worden door de textuur. Hoe groter het kleigehalte hoe groter het vochtgehalte bij een welbepaalde drukhoogte en hoe geleidelijker het verloop van de curve. In een zandige bodem zijn de meeste poriën relatief groot en vaak heel wat van gelijke diameter. Eens deze geleidigd bij een welbepaalde drukhoogte blijft er maar een geringe hoeveelheid water achter. In een kleigrond is de poriënverdeling uniformer zodat bij afnemende drukhoogte er slechts een geleidelijke afname in vochtgehalte optreedt. Zoals we verder zullen zien wordt in de kleigronden meer dan de helft van het water zo sterk vastgehouden dat het niet door de planten kan opgenomen worden. Stel tijdens een hevige regenbui of irrigatie wordt de bodem verzadigd met water terwijl er terzelfder tijd drainage optreedt. Op dat ogenblik bereikt de bodem zijn maximale waterophoudend vermogen. De drukhoogte is hoog en benadert deze van zuiver en vrij water t.t.z. een waarde gelijk aan nul. Na de regenbui of irrigatie en waarbij evaporatie verhinderd wordt zal drainage van water verder doorgaan in gevolge de hydraulische potentiaalgradiënt, hoofdzakelijk van gravitaire aard. Na twee tot drie dagen wordt deze drainage verwaarloosbaar en de bodem bereikt dan een vochttoestand welke gekenmerkt wordt als veldcapaciteit. Op dat ogenblik is het water uit de macroporiën weg gedraineerd en vervangen door lucht. Het water dat nu nog in de bodem aanwezig is wordt vastgehouden tegen de zwaartekracht in, in wat men de microporiën noemt. Deze poriën bergen het voor de planten nodige water. De heersende matrixpotentiaal bij veldcapaciteit kan variëren van bodem tot bodem maar schommelt meestal tussen -0,1 bar (zandgrond) tot -0,3 bar (leemgrond). Waterbeweging zal verder plaats hebben doch de snelheid waarmede deze optreedt in de microporiën is zeer langzaam. In gevolge optredende evapo(transpi)ratie kan de bodem verder uitdrogen en zal tegelijkertijd de drukhoogte van het overblijvende bodemwater afnemen. Deze drukhoogte kan met de tijd zo laag komen dat de plant blijvend gaat verwelken en dus afsterven.

Het water is zo sterk door de bodem vastgehouden dat dit niet meer voor de plant beschikbaar is. De matrixpotentiaal onder deze omstandigheden vertoont voor de meeste gewassen een waarde van ongeveer -18 bar. Het vochtgehalte bij deze potentiaal wordt het verwelkingspunt genoemd. Het water bevindt zich voornamelijk als waterfilmen rond de individuele bodemdeeltjes. In sommige bodems blijkt nog heel wat water bij het verwelkingspunt aanwezig te zijn in de bodem, doch is het voor de planten niet meer beschikbaar. De hoeveelheid vocht aanwezig tussen de veldcapaciteit en het verwelkingspunt wordt vaak het beschikbaar vocht genoemd. Echter is het meestal zo dat dit water niet allemaal even gemakkelijk beschikbaar is voor de planten. In de meeste situaties zal een optimale groei van de gewassen slechts verzekerd zijn bij vochtgehalten tussen veldcapaciteit en dit bij een matrixpotentiaal van -1 bar.

3.5 Alkaliniteit

De alkaliniteit gaat corrosie tegen maar wordt meestal geassocieerd met hogere pH waarden en een hogere hardheid. In natuurlijke waters wordt bij hoge pH waarden ammoniak (NH_3) vrijgesteld, waardoor het driewaardige ijzer-ion (Fe^{3+}) gaat neerslaan met de hydroxide-ionen (OH^-). Op die manier is Fe^{3+} niet meer beschikbaar voor de levende organismen in het water. De alkaliniteit wordt verwekt door bicarbonaten (HCO_3^-) en in mindere mate door carbonaten (CO_3^{2-}), hydroxiden (OH^-), sulfiden (S^{2-}), silicaten (SiO_4^{4-}), fosfaten (PO_4^{3-}) en boraten (BO_3^{3-}).

Een hoge aciditeit verhoogt de corrosiviteit. In natuurlijke waters zijn extreem lage pH waarden toxisch voor de meeste levende organismen. De oplosbaarheid van vele zware metalen neemt toe bij lage pH waarden (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , ...).

Aan de hand van de resultaten bekomen voor de alkaliniteit/aciditeit kan men het gehalte aan hydroxide-, carbonaat- en bicarbonaationen bepalen, vooropgesteld dat koolzuur (H_2CO_3) het enige zuur is en dat de anionen van het koolzuur de enige anionen zijn, die in het water aanwezig zijn. Als er andere zuur- en/of baseverbruikende stoffen aanwezig zijn, dan kunnen deze invloed hebben op de buffercapaciteit.

3.6 Fe (II)

Een verhoogde aanwezigheid van tweewaardig ijzer kan een aanduiding zijn dat driewaardig ijzer wordt gebruikt als electronen acceptor bij de anaerobe afbraak van de verontreinigingen. In de literatuur worden verschillende methodes beschreven:

- Volgens NOBIS gebeurt de bepaling van het ijzer(II)-gehalte spectrofotometrisch (NEN 6482). IJzer(II) vormt met 1,1-fenanthroline een roodgekleurd complex. De extinctie bij 510 nm is een maat voor het ijzer(II)-gehalte. Driewaardig ijzer en ijzercomplexen worden bij deze methode niet mee bepaald.
- Het American Petroleum Institute geeft twee analysemethoden aan voor de bepaling van ijzer(II):
 - Een onmiddellijke veldfiltratie om het onoplosbaar ijzer(III) te verwijderen en een laboratoriumanalyse naar het totaalgehalte aan ijzer. Deze methode is gebaseerd op de veronderstelling dat de concentraties van ijzer(III) in de vloeibare fase zeer laag zijn. Gezien het onoplosbaar karakter van ijzer(III) wordt verondersteld dat het gehalte aan totaal opgelost ijzer volledig wordt uitgemaakt door ijzer(II). De meting van het totaalgehalte aan ijzer kan worden uitgevoerd met bv. ICP-AES (CMA/2/II/B.1).
 - Veldmethodes
Veldmeetmethodes maken gebruik van een colorimetrische methode voor de bepaling van het opgeloste ijzer. Hierbij dient wel rekening te worden gehouden met het feit dat een verhoging van het zuurstofgehalte van het waterstaal de omzetting bevordert van ijzer(II) naar onoplosbaar ijzer(III).
- Bij bemonstering van grondwater is het noodzakelijk de monsters te conserveren met HCl (tot een uiteindelijke concentratie van 0,5 M), koel te bewaren en het recipiënt volledig te vullen. Het is niet noodzakelijk om de bemonstering uit te voeren onder stikstofatmosfeer. Het niet conserveren of het gebruik van HNO_3 als conserveringsreagens kan leiden tot een volledige omzetting van ijzer(II) naar ijzer(III).

3.7 Mn (II)

De geoxideerde vormen van mangaan (meestal weinig oplosbare mangaandioxide) kunnen als alternatieve elektron acceptor worden gereduceerd tot het goed oplosbare ion mangaan(II). De bepaling en bemonstering van Mn(II) in grondwaterstalen verloopt zoals deze van Fe(II).

3.8 Ionenbalans

De ionenbalans is een eenvoudige, maar zeer doeltreffende controle om de kwaliteit van de analyseresultaten te bepalen. In water moet de som van de positieve ladingen gelijk zijn aan de som van de negatieve ladingen. Daarom moet de som van de kationenconcentraties altijd gelijk zijn aan die van de anionenconcentraties, de anionen zijn dus in evenwicht met de kationen.

Bereken de ionenbalans uit de concentraties en de ladingsgetallen van de meest voorkomende ionen. Voor de meeste watersoorten is de opgave van de concentratie in mmol/l aan te bevelen. De ionen van calcium, magnesium, natrium, kalium, waterstofcarbonaat, chloride, sulfaat en nitraat leveren bijna altijd de belangrijkste bijdragen voor de balans. Kleine bijdragen kunnen afkomstig zijn van de ionen ammonium, ijzer(II), mangaan, carbonaat, fluoride, nitriet,.... Stoffen die in ongeladen toestand voorkomen zoals koolstofdioxide, kiezelzuur (voornamelijk H_4SiO_4) en ijzer(III)hydroxide leveren geen bijdrage. De bijdrage van de ionen van zwakke zuren en basen zoals fosforzuur en aluminiumion is afhankelijk van de pH en is te berekenen als de pH en de protolyseconstanten gekend zijn. Vorming van complexen of ionenparen van geanalyseerd bestanddelen heeft, mits geen hydronium- en hydroxide-ionen daarin voorkomen, geen invloed op de ionenbalans daar de vermindering van het aantal positieve ladingen gelijk is aan de vermindering van het aantal negatieve ladingen. Wel moeten de totale concentraties van de componenten die het complex of ionenpaar vormen in de balans worden opgenomen. De aanwezigheid van organische verbindingen zoals humusstoffen en ander polyelektrolyten maken een nauwkeurige meting onmogelijk, daar de evenwichtsconstanten niet bekend zijn.

4 REFERENTIES

- ISO 11260:1994(E) Soil quality 'Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution'
- ISO 9963-1:1994 Water quality – Determination of alkalinity - part 1:Determination of total and composite alkalinity