

TNO PUBLIEK

Westerduinweg 3
1755 LE Petten
Postbus 15
1755 ZG Petten**TNO-rapport**

www.tno.nl

T +31 88 866 50 65

TNO 2019 R10160 | Eindrapport**Geochemische Karakterisering IDS
stortplaatsen: Locaties Kragge, Braambergen
en Wieringermeer**

Datum	Januari 2019
Auteur(s)	Dr. ir. Joris J. Dijkstra Dr. Andre van Zomeren
Aantal pagina's	35 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	3 (elektronisch)
Opdrachtgever	Afvalzorg N.V. en Attero
Projectnaam	5.5057 - Afvalzorg afvalkarakterisering 5.5086 - Attero Afvalkarakterisering
Projectnummers	060.33828/060.33835

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2019 TNO

TNO PUBLIEK

Samenvatting

De stortbranche heeft in 2015 een zogenaamde Green deal afgesloten met het Ministerie van Infrastructuur en Milieu. Het doel is om te onderzoeken of het mogelijk is om de verontreinigingen in stortplaatsen versneld onschadelijk te maken door technische maatregelen zoals beluchting en doorspoeling. Als het experiment slaagt, dan is het mogelijk om de lange termijn nazorg te verminderen. In 2017 zijn pilotproeven gestart op gesloten stortplaatsen, of delen daarvan, in Almere (Braambergen), Bergen op Zoom (de Kragge) en Middenmeer (Wieringermeer). Deze pilotproeven gaan tien jaar duren. Bij deze pilotproeven is onder andere een initiële karakterisering van het afval voorzien. Hiertoe zijn door Afvalzorg N.V. (locaties Braambergen en Wieringermeer) en Attero (locatie de Kragge) monsters genomen van het afval op verschillende plekken (horizontaal) en diepten (verticaal). De deelmonsters zijn vervolgens per diepte samengevoegd tot (horizontale) mengmonsters. De mengmonsters worden op het laboratorium aan uitloogonderzoek onderworpen.

Het doel van het uitloogonderzoek is om het uitloggedrag van het bemonsterde afval bij aanvang van de verduurzaming vast te stellen zodat er een basis is om de behaalde resultaten na de verduurzaming mee te vergelijken. Een zelfde uitloogonderzoek is voorzien aan het einde van de looptijd van de pilotproeven. Het uitloogonderzoek vormt hiermee een basis voor verdere kennis- en modelontwikkeling om waargenomen veranderingen van percolaatconcentraties gedurende de fase van verduurzaming procesmatig te kunnen interpreteren..

De uitloogproeven, specifiek de pH-stat en kolomproeven, hebben een schat aan informatie opgeleverd over de processen die emissie controleren in de diverse stortplaatsen. De resultaten voor alle stofgroepen zijn goed te duiden en te verklaren. Ook blijkt dat de kolomproeven en pH-stat proeven elkaar aanvullen, in die zin dat zij samen een sterkere combinatie vormen om waarnemingen te verklaren dan de beide proeven afzonderlijk.

De emissie van stoffen waarvoor een emissietoetswaarde (ETW) geldt, wordt in hoofdlijnen bepaald door vier belangrijke factoren: de mate van doorspoeling (L/S; goed oplosbare zouten), de pH (metalen en anionen), de mate van beluchting (aerobie), en de concentratie opgeloste organische stof (DOC) waar veel stoffen zich in oplossing aan binden, waardoor een verhoogde uitloging wordt veroorzaakt. De verduurzamingsmaatregelen in de pilotproeven zijn er op gericht om zowel pH, L/S, mate van oxidatie als DOC zodanig te sturen dat het emissiepotentieel van de stortplaats afneemt. Uit de resultaten blijkt dat dit de goede parameters zijn waarop wordt gestuurd.

De strategie van monsternamen en samenstellen van mengmonsters mag gezien worden als succesvol. Door de grote hoeveelheid monsters per dieptelaag waaruit mengmonsters zijn samengesteld, worden "toevallige" heterogeniteiten per laag zoveel mogelijk uitgesloten. Tegelijkertijd zijn duidelijke verschillen in diepteprofielen in de stortplaatsen goed herkenbaar en verklaarbaar.

De toplagen van elke onderzochte stortplaats laten duidelijk lagere emissieniveaus zien van zouten en organische microverontreinigingen. Dit komt waarschijnlijk door

de intensievere blootstelling aan lucht dichtbij het oppervlak (oxidatie en aerobe afbraak), en de mate van doorspoeling door regenwater van bovenaf naar diepere lagen. Dit biedt een goed perspectief voor verduurzamingsmaatregelen die tot doel hebben om doorspoeling en beluchting in het stortlichaam te bevorderen.

Vergelijking van concentraties in de kolomproef en ETW laten zien dat de emissie van stoffen uit de toplagen meestal al redelijk in de buurt of zelfs (ruim) lager zijn dan de ETW; vooral de middelste en onderste lagen van de stortplaatsen bevatten het grootste emissiepotentieel. Dit geldt vooral voor zouten (vooral sulfaat en ammonium) en organische microverontreinigingen. Hoewel de proeven een uitstekend beeld geven van de mechanismen die het emissiepotentieel bepalen, is een directe toetsing van kolomproefresultaten aan de ETW niet aan te bevelen. De proeven zijn ontworpen om zo goed mogelijk evenwicht te bereiken en om een ideale doorstroming te bewerkstelligen. Dit zijn situaties die in de praktijk van stortplaatsen zelden worden bereikt als gevolg van een andere hydrologische situatie. Hoewel de kolomproeven een redelijke indicatie geven van de concentraties die bereikt kunnen worden en het concentratieverloop als functie van de doorstroomde hoeveelheid water, zullen in de praktijk de concentraties in het percolaat naar verwachting vaak lager zijn dan die in de kolomproef. De kolomproef geeft daarom voor de meeste stoffen waarschijnlijk een worst-case beoordeling. Voorts zijn ETW bedoeld om het percolaat te toetsen, niet het eluaat uit een kolomproef, bovendien ná de periode van verduurzaming, en niet ervóór.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	5
1.1	Scope en doel	5
1.2	Aanpak	6
2	Materialen en methoden	8
2.1	Monstername en bewerking	8
2.2	Uitloogtesten en analyses	9
3	Resultaten	11
3.1	Rapportage getallen en figuren	11
3.2	Interpretatie pH-stat proef	11
3.3	Interpretatie kolomproef in combinatie met pH-stat proef	13
3.4	Observaties anorganische stoffen en parameters	16
3.5	Observaties organische stoffen	26
4	Conclusies en aanbevelingen	31
4.1	Conclusies	31
4.2	Aanbevelingen	32
5	Referenties	33
6	Ondertekening	35

Elektronische bijlagen:

Bijlage A: Analyserapport ALcontrol totaalsamenstelling afvalmonsters (pdf)

Bijlage B: Figuren en resultaten uitloogproeven anorganische stoffen (MS Excel)

Bijlage C: Figuren en resultaten uitloogproeven organische stoffen (MS Excel)

1 Inleiding

1.1 Scope en doel

De stortbranche heeft in 2015 een zogenaamde Green Deal afgesloten met het Ministerie van Infrastructuur en Milieu. Hierin is afgesproken om gezamenlijk langjarig onderzoek te doen naar het verduurzamen van afval stortplaatsen. Het doel is om te onderzoeken of het mogelijk is om een aanvaardbaar emissiepotentieel van de stortplaatsen te bereiken door technische maatregelen zoals beluchting en doorspoeling. Als de verduurzaming slaagt, dan is het mogelijk om de lange termijn nazorg te verminderen en wordt het Nederlandse Stortbesluit aangepast zodat hier ook wettelijk de mogelijkheid voor wordt gecreëerd. In 2017 zijn de pilotproeven gestart op gesloten stortplaatsen, of delen daarvan, in Almere (Braambergen), Bergen op Zoom (de Kragge) en Middenmeer (Wieringermeer). Deze pilotproeven gaan tien jaar duren.

Bij deze pilotproeven is onder andere een initiële karakterisering van het afval voorzien (nulonderzoek). Hiertoe zijn door Afvalzorg N.V. (locaties Braambergen en Wieringermeer) en Attero (locatie de Kragge) monsters genomen van het afval op verschillende plekken (horizontaal) en diepten (verticaal). De deelmonsters zijn vervolgens per diepte samengevoegd tot (horizontale) mengmonsters. De mengmonsters worden op het laboratorium aan uitloogonderzoek onderworpen waarbij een breed stoffenpakket wordt gemeten.

Het doel van het uitloogonderzoek is om de aanvangskarakteristieken van het bemonsterde afval vast te stellen zodat er een basis is om de behaalde resultaten na de verduurzaming mee te vergelijken. Een zelfde uitloogonderzoek is voorzien aan het einde van de looptijd van de drie pilotproeven. Het uitloogonderzoek vormt hiermee een basis voor verdere kennis- en modelontwikkeling om waargenomen veranderingen van percolaatconcentraties gedurende de fase van verduurzaming procesmatig te kunnen interpreteren.

Het uitloogkarakteriseringsprogramma is vastgesteld door de Projectgroep IDS (Introductie Duurzaam Stortbeheer), waarbij de detailuitwerking is afgestemd met dhr. Scharff van Afvalzorg N.V. Dit rapport bevat de resultaten van het nulonderzoek, specifiek van de uitgevoerde uitloogtesten en analyses voor een breed scala aan anorganische en organische parameters. Voorts geeft dit rapport per (groep van) stoffen een inhoudelijke expert- inschatting van de processen die de uitloging van de diverse stoffen controleren, en een verwachting van hoe de uitloging verandert als gevolg van de maatregelen die worden getroffen om de verontreinigingen versneld uit te spoelen, af te breken en/of vast te leggen.

Vanwege de grote hoeveelheid meetdata en figuren, worden de volledige resultaten ter beschikking gesteld in de vorm van elektronische bijlagen (Excel spreadsheets) en PDF (analysecertificaten).

Om een toekomstige interpretatie op basis van geochemische modellen te vergemakkelijken, is de data beschikbaar gemaakt in de LeachXS database. Het toepassen van een specifieke modelopzet voor de monsters uit de stortplaatsen is binnen dit project niet mogelijk gebleken, omdat de basisfinanciering van het

ministerie van Infrastructuur en Milieu waarmee het modelinstrumentarium kon worden ontwikkeld en onderhouden ten tijde van de start van dit project is komen te vervallen.

De resultaten van de drie pilotproeven zijn in één rapportage samengevat zodat ook de onderlinge samenhang en eventuele verschillen goed naast elkaar zichtbaar zijn.

1.2 Aanpak

Voor de uitloogkarakterisering van de afvalmonsters en de inschatting van het emissiepotentieel binnen het IDS project zijn de pH (zuurgraad) en de L/S ratio (de hoeveelheid water door het afval, liter per kilogram) twee belangrijke basisparameters. Beide parameters zullen in meer of mindere mate worden beïnvloed door de verduurzamingsactiviteiten op de pilotlocaties (beluchting en doorspoeling; zie Integraal Plan van Aanpak IDS, mei 2014). Om deze reden zijn er naast het bepalen van de totaalsamenstelling van de afvalmonsters twee basisproeven vastgesteld die worden toegepast op de twaalf monsters. Dit betreft de zogenaamde pH-afhankelijkheidsproef en de kolomproef. Deze proeven en het analysepakket worden hieronder nader toegelicht.

1.2.1 *Totaalsamenstelling afvalmonsters*

De uitloogproeven zijn alleen toepasbaar voor anorganische stoffen, semi-vluchtige en niet-vluchtige organische stoffen. Vluchtige organische stoffen (VOX, BTEX en fenolen) kunnen verdampen tijdens de uitvoering van uitloogproeven. Daarom is voor alle organische parameters (vluchtig en niet-vluchtig) een totaal samenstelling gemeten in alle aangeleverde monsters (vaste stof). Daarnaast wordt ook het totaalgehalte van de zware metalen (As, Cd, Cr, Cu Hg, Pb, Ni en Zn) gemeten in de vaste stof. De analyses voor de totaalgehalten van anorganische en organische stoffen zijn uitgevoerd door Alcontrol Laboratories (tegenwoordig Synlab). Het analyserapport van Alcontrol is bij dit rapport opgenomen als Bijlage A.

1.2.2 *pH-afhankelijkheidsproef volgens EN 14997/EN 14429*

Het is bekend dat de pH een zeer belangrijke parameter is die de oplosbaarheid (en daarmee de uitloging) van de meeste stoffen bepaalt. Om deze reden is bij ECN de pH-afhankelijkheidsproef ontwikkeld (pH-stat proef), welke internationaal wetenschappelijk een belangrijke positie heeft verworven op het gebied van afvalkarakterisering. De proef is internationaal gestandaardiseerd (o.a. EN14997 (CEN/TC292, 2015), EPA 1313 (US-EPA, 2012)). Het principe van deze testmethode is dat de uitloging van een breed scala aan stoffen in acht parallelle proeven bij verschillende pH waarden (in de range van pH 2-12) wordt gemeten in een suspensie van het afval en water (volgens voorschrift 15 gram droog monster in 150 mL gedemineraliseerd water, resulterend in een vloeistof/vaste stof verhouding - L/S – van 10 liter/kg). De proef is in dit project in enkelvoud uitgevoerd; dit is voor deze proef gebruikelijk omdat de proef in feite uit acht parallelle extracties bestaat en eventuele uitbijters daardoor snel opvallen uit afwijkingen van het pH-afhankelijke uitloogpatroon. De resultaten geven basisinformatie over de oplosbaarheid van stoffen als functie van pH onder evenwichtscondities, en kunnen in verband worden gebracht met de data die er vanuit de pilots gegenereerd gaat worden. De veranderingen van de pH zullen in de pilotproeven naar verwachting in een beperkter gebied plaatsvinden (naar

verwachting in het pH domein tussen 6 en 9) dan de range in de pH-afhankelijkheidsproeven. De brede pH range in de testen is echter nodig om te kunnen herkennen welke processen de uitloging controleren.

Daarnaast zijn de extreme pH waarden van 2 en 12 nodig om voor de verschillende stoffen een maximale "beschikbaarheid" voor uitloging vast te stellen. De beschikbaarheid is meestal (veel) lager dan het totaalgehalte, omdat een deel van de stoffen zelfs onder extreme omstandigheden niet deelneemt aan uitloogprocessen. Dit is het geval wanneer stoffen zijn ingesloten in moeilijk oplosbare (vaak glasachtige) fasen. De "beschikbaarheid" geeft dus een meer realistische indicatie voor het emissiepotentieel van het afval dan het totaalgehalte. In de resultatensectie zal de interpretatie van de pH-statproef nader worden toegelicht.

1.2.3 *Kolomproef volgens EN 14405*

De kolomproef geeft inzicht in de uitloging van stoffen als functie van de doorstroomde hoeveelheid water, uitgedrukt in de vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. In de proef wordt een kolom (diameter 5 cm, lengte 25 cm) gevuld met het afvalmonster. Vervolgens wordt het afval met schoon water met een neutrale pH waarde doorgespoeld met een voorgeschreven laag debiet om chemisch evenwicht zo dicht mogelijk te benaderen. De pH in de eluaten wordt bepaald door het materiaal zelf; dit wordt gezien als de natuurlijke pH waarde van het materiaal. De totale proef duurt ongeveer twee weken. Op gezette L/S verhoudingen in de range van L/S 0.1 tot en met 10 l/kg worden de eluaatfracties uit de kolom apart opgevangen en geanalyseerd (totaal 7 L/S fracties: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 en 10 l/kg).

De proeven zijn in dit project in enkelvoud uitgevoerd en geanalyseerd. De kolomproef is een in Nederland gangbare methode voor het bepalen van de emissies uit bouwstoffen (NEN 7373 (NEN, 2003)) en is ook een van de mogelijke proeven in de Europese richtlijn Storten voor bepaling van de acceptatie van afval op stortplaatsen (EN 14405 (CEN/TC292, 2004)). De Europese norm voor afval (EN 14405) is gebaseerd op de Nederlandse kolomproef (NEN 7373) en de resultaten van beide proeven zijn gelijk.

De resultaten geven een beeld van de cumulatieve uitloging tot L/S=10 l/kg. Deze waarden kunnen vergeleken worden met de acceptatiecriteria en later ook met de resultaten na de verduurzaming. Daarnaast geven de verschillende L/S fracties inzicht in de uitspoeling van de mobiele stoffen; deze resultaten zijn relevant voor het emissiepotentieel van het afval.

In de resultatensectie zal de interpretatie van de kolomproef en de samenhang van deze proef met de pH-stat proef nader worden toegelicht.

2 Materialen en methoden

2.1 Monsternamen en bewerking

De wijze van monsternamen en het produceren van mengmonsters is geen onderdeel van de opdracht, echter, om op deze plek toch enige context te geven over wat voor type monsters er aan het uitloogonderzoek zijn onderworpen, is het nodig om dit onderwerp op hoofdlijnen toe te lichten.

Door Afvalzorg N.V. (locaties Braambergen en Wieringermeer) en Attero (locatie de Kragge) zijn boringen gezet, en monsters genomen van het afval op verschillende diepten (verticaal) in de stortplaatsen. Bij locatie de Kragge zijn de monsters genomen op een specifiek gebied van 45 bij 60 meter. Bij de locaties Braambergen en Wieringermeer zijn de monsters genomen in een rechthoekig proefveld van ca 0,5 – 1 ha waarin verticale kabels in het afvalpakket zijn geplaatst. Op Braambergen zijn monsters genomen ter plaatse van twee proefvelden op compartiment 11N en 11Z (compartiment 12 is niet bemonsterd). De deelmonsters (enkele honderden per stortplaats) zijn vervolgens samengevoegd tot mengmonsters voor elke laag (diepte), met de volgende specificaties en monstercodes:

- Braambergen, veld 1 (stortvak 11N) : mengmonsters per laag van 4 meter diepte, totaal 3 mengmonsters:
 - BRA1 (0-4 mmv) (mengmonster laag 0 – 4 meter minus maaiveld)
 - BRA1 (4-8 mmv)
 - BRA1 (8-12 mmv)
- Braambergen, veld 2 (stortvak 11Z): mengmonsters per laag van 4 meter diepte, totaal 3 mengmonsters:
 - BRA2 (0-4mmv) (mengmonster laag 0 – 4 meter minus maaiveld)
 - BRA2 (4-8mmv)
 - BRA2 (8-12mmv)
- De Kragge: mengmonsters, 2x laag van 6 en 1x laag van 4 meter dikte, totaal 3 mengmonsters
 - KRA (0-6mmv)
 - KRA (6-12mmv)
 - KRA (12-16mmv)
- Wieringermeer: mengmonsters per laag van 4 meter diepte, 3 mengmonsters per proefveld, totaal 6 mengmonsters;
 - WIE (2-6 mmv)
 - WIE (6-10 mmv)
 - WIE (10-14 mmv)

Opgemerkt wordt dat voor alle locaties, behalve Wieringen, de mengmonsters van de toplaag ook de bovenafdekkingsgrondlaag (0-2 meter) omvatten.

De monsters zijn door de opdrachtgever in verkleinde vorm (<10 mm) aangeboden aan ECN (vanaf 1/4/2018: ECN part of TNO). De monsters zijn voorafgaand aan de testen niet gedroogd. Het droge stofgehalte waarop sommige van de resultaten zijn betrokken (wanneer sprake is van de eenheid mg/kg) is zoals gebruikelijk parallel bepaald.

2.2 Uitloogtesten en analyses

Het volledige overzicht van de uitgevoerde pH-afhankelijkheidsproeven en kolomproeven staat in Tabel 1 en 2, respectievelijk. De proeven voor de anorganische parameters kunnen worden uitgevoerd in de opstelling waarbij het benodigde zuur/loog automatisch wordt gedoseerd door de pH-stat opstelling (EN 14997). De proeven voor de organische microverontreinigingen dienen groter te worden ingezet (meer eluaat nodig voor de analyses) en daarom wordt voor deze proef de uitvoeringsvorm gekozen met handmatige dosering van zuur/loog (EN 14429). Het validatie-onderzoek van beide methoden wijst uit dat de resultaten van beide proeven zeer vergelijkbaar zijn (zie Annex E van EN 14429:2015).

Alle testen zijn uitgevoerd in het laboratorium van ECN. Uitzondering zijn de kolomtesten voor organische microverontreinigingen; deze zijn bij een extern laboratorium (GIU in Teningen, Duitsland) uitgevoerd in verband met een beperkte capaciteit bij ECN. De kolomtesten voor organische microverontreinigingen zijn uitgevoerd volgens EN14405, met de daarin voorgeschreven aanpassingen die de test geschikt maken voor het meten van organische microverontreinigingen.

De chemische analyses voor anorganische stoffen en DOC is uitgevoerd bij ECN. Voor de organische pH-stat proeven zijn de chemische analyses voor organische microverontreinigingen uitgevoerd bij Alcontrol, voor de organische kolomproeven bij GIU, Teningen, Duitsland.

Tabel 1: Uitvoering en analysepakket pH-afhankelijkheidstesten, zie tekst voor toelichting.

Uitvoering en analysepakket pH-afhankelijkheidstesten	Opmerking Proef	Aantal eluaten per proef	Aantal eluaten ICP*	Aantal eluaten overige stoffen**	Aantal eluaten organisch***
pH-stat anorganisch (EN 14997)	Automatische zuur/loog dosering	8	8	4	0
pH-stat organisch (EN 14429)	Handmatige zuur/loog dosering	4	0	0	4

* Elementen ICP-MS analyse: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V en Zn

** Overige stoffen: DOC, Hg, Cl, Br, SO₄, NH₄, Cyanide vrij

*** PAK en minerale olie

Tabel 2: Uitvoering en analysepakket kolomproeven (EN 14405), zie tekst voor toelichting.

Proef	Opmerking proef	Aantal eluaten per proef	Aantal eluaten ICP*	Aantal eluaten overige stoffen**	Aantal eluaten organisch***
Kolomproef anorganisch (EN 14405)		7	7	7/3	0
Kolomproef organisch (EN 14405)	Bij analyse 3 eluaten samenvoegen fracties tot L/S 2, 5 en 10	3	0	0	3

* Elementen ICP-MS analyse: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V en Zn

** Overige stoffen: DOC, Cl, Br, SO₄ en NH₄. Cyanide vrij en Hg op 3 samengevoegde eluaten per test.

*** PAK en minerale olie.

3 Resultaten

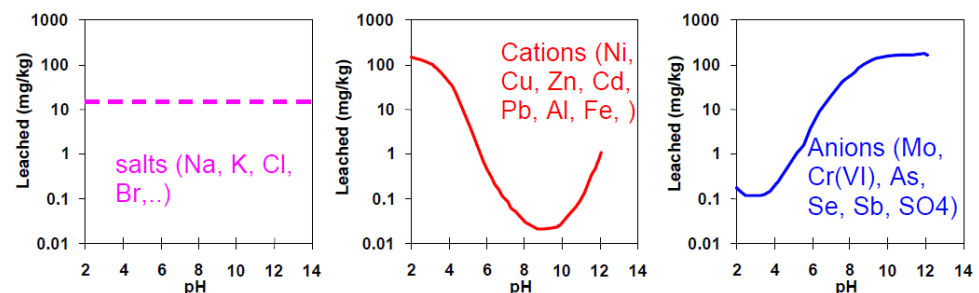
3.1 Rapportage getallen en figuren

Vanwege de grote hoeveelheid meetdata en figuren (ruim 200), worden de volledige resultaten van de uitloogproeven ter beschikking gesteld in de vorm van elektronische bijlagen. Bijlage A bestaat uit het analysecertificaat van Alcontrol met daarin de gemeten totaalconcentraties in de vaste monsters. Bijlage B bevat de resultaten en figuren van de uitloogproeven voor de anorganische stoffen (Excel), en Bijlage C de resultaten voor de organische stoffen (Excel). Alle resultaten zijn bovendien ingevoerd in het database- expertsysteem LeachXS, vanuit LeachXS zijn de resultaten op diverse manieren presenteerbaar. In dit rapport worden alleen figuren getoond die bij aangehaalde voorbeelden behoren.

3.2 Interpretatie pH-stat proef

Hieronder zal aan de hand van enkele voorbeelden worden geïntroduceerd hoe de resultaten van de pH-afhankelijkheidstest kunnen worden geïnterpreteerd. De test beoogt de uitgeloopte concentraties van stoffen te meten als functie van de zuurgraad (pH). De proef is zodanig opgezet dat in zijn algemeenheid evenwichtscondities zo goed mogelijk benaderd worden (beter gezegd, “steady state”) (Dijkstra et al., 2006a). Een verkleind (meestal < 10 mm) monster wordt in acht parallelle proeven uitgeloopt bij verschillende pH waarden gedurende 48 uur, waarna de oplossing wordt gefiltreerd (0.45 µm) en geanalyseerd. Er wordt altijd één extractie uitgevoerd bij de “natuurlijke” pH, daarbij wordt geen zuur of base toegevoegd.

Omdat de uitloging een sterke afhankelijkheid vertoont van de pH, worden de gemeten uitgeloopte concentraties weergegeven op logaritmische schaal. Het pH-afhankelijke concentratiepatroon dat op die wijze ontstaat, zegt veel over de processen die de uitloging controleren. Anorganische stoffen kunnen voor wat betreft het pH-afhankelijke uitlooggedrag grofweg in drie categorieën worden ingedeeld: niet-reactieve zouten; elementen die voorkomen als reactieve kationen (waaronder de meeste metalen zoals koper, zink en lood) en elementen die als reactieve anionen voorkomen (bijvoorbeeld sulfaat, chromaat, antimonaat). Figuur 1 geeft het karakteristieke gedrag aan van deze drie categorieën; individueel kunnen stoffen van dit patroon afwijken en ook de hoogte van de concentraties kan per stof en per materiaal verschillen.

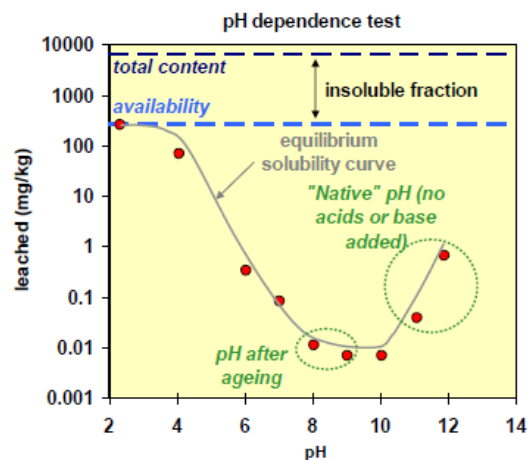


Figuur 1: Vereenvoudigde weergave van het karakteristieke gedrag van verschillende groepen anorganische stoffen in de pH-afhankelijkheidsproef (van der Sloot and Dijkstra, 2004).

Goed oplosbare zouten (links in Figuur 1) gaan in de pH-stat proef geheel in oplossing. Omdat zij niet reageren met de vaste matrix, vertonen zij nauwelijks enige pH- afhankelijkheid. Chemisch reactieve kationen (positief geladen ionen) vertonen juist een sterke pH afhankelijkheid (midden Figuur 1). Meestal vertonen zij een oplosbaarheidsminimum bij hoge pH (pH 7-10) en een oplosbaarheidsmaximum bij lage pH. Anionen (negatief geladen ionen) vertonen meestal het omgekeerde gedrag (rechts Figuur 1). In beide gevallen varieert de uitloging (oplosbaarheid) doorgaans tot meerdere orden van grootte als functie van pH.

Het pH afhankelijke gedrag van de concentraties wordt meestal veroorzaakt door de oplosbaarheid van een mineraal (een zout, bijvoorbeeld $Zn(OH)_2(s)$) maar kan ook het gevolg zijn van adsorptieprocessen. Geochemische modellen kunnen helpen om een hypothese te vormen over welk proces of mineraal voor de waargenomen uitloging verantwoordelijk is (bijvoorbeeld Dijkstra et al., AG 2008; Engelsens et al., 2012). Wanneer de oplosbaarheid van een mineraal verantwoordelijk is voor de uitloging, spreekt men van oplosbaarheidscontrole ("solubility control").

Een pH-afhankelijkheidsdiagram geeft naast de informatie over het controlerende proces, ook praktische informatie over hoe de uitloging van een stof toe- of afneemt als de pH in de praktijk verandert. Figuur 2 laat dit zien voor een hypothetisch kation. Wanneer een materiaal initieel een hoge pH heeft (zoals vers geproduceerd korrelvormig bouw- en sloopafval, pH 12), zal de pH onder invloed van koolzuur uit de atmosfeer geleidelijk dalen tot een eindwaarde van rondom neutraal tot licht alkalisch (pH 7-8). Te zien is in Figuur 2 dat de uitloging van het voorbeeld-kation overeenkomstig zal dalen. Sommige anionen, die tegengesteld gedrag vertonen van kationen, zouden in sommige gevallen juist een flinke toename van de uitloging laten zien. Sulfaat en chromaat in cementachtige materialen zijn daar goede voorbeelden van (van der Sloot et al., 2011). Onder sommige omstandigheden kunnen pH waarden van materialen dalen tot beneden neutraal, bijvoorbeeld in een stortplaats waar veel koolzuurgas ontstaat als gevolg van biologische afbraak, of materialen die door oxidatie zuur produceren (bijvoorbeeld mijnbouwafval).



Figuur 2: Interpretatie van de uitlogingcurve van een hypothetisch kation in de pH-stat proef (Figuur: ECN).

Figuur 2 laat bovendien een belangrijk principe zien: de uitgeloopte concentraties zijn meestal veel lager dan de totaalconcentraties in het materiaal, zelfs onder extreme condities (pH 2 of 12). Er is dus meestal een behoorlijk grote fractie die niet vatbaar is voor uitloging; deze fractie verschilt per materiaal en per stof. Het totaalgehalte van een (reactieve) stof in een materiaal vertoont daarom meestal geen enkele correlatie met de uitgeloopte concentratie als gevolg van pH-afhankelijke oplosbaarheid en als gevolg van een aanzienlijke niet-reactieve fractie.

3.3 Interpretatie kolomproef in combinatie met pH-stat proef

Daar waar de pH-stat proef de uitloging laat zien als functie van pH (bij L/S=10 L/kg), laat de kolomproef de uitloging zien als functie van de doorgestroomde hoeveelheid water (L/S in liter water/kg droog materiaal). Hoewel de proeven zeer verschillend zijn, zijn de uitkomsten meestal zeer consistent met elkaar: de uitgeloopte hoeveelheid uit de kolomproef (uitgedrukt in cumulatieve uitgeloopte hoeveelheid, mg/kg materiaal bij L/S 10 L/kg) komt goed overeen met de uitgeloopte hoeveelheid in de pH-statproef indien beide proeven worden uitgedrukt in mg/kg bij L/S 10. Deze vergelijking (zoals hieronder en in Figuur 3 wordt toegelicht) moet uiteraard gemaakt worden op basis van de gemeten pH in de kolomproef (deze varieert doorgaans niet veel tijdens de proef) en de uitloging bij de corresponderende pH in de pH-stat proef. De proeven vullen elkaar daarom goed aan (voor een gedetailleerde analyse van hoe dit werkt voor verschillende soorten afvalmonsters zie de US-EPA- studie van Kosson et al. (Kosson et al., 2014)).

Verder laat de kolomproef zien wat de uitwerking is van de eerder besproken belangrijkste mechanismen: oplosbaarheidscontrole door een mineraal (reactieve kat- en anionen) en uitspoeling (niet reactieve zouten). Dit is weergegeven in Figuur 3 voor barium en chloride (voorbeelden gekozen uit dataset Wieringermeer).

De uitloging van barium (uitgedrukt in mg/kg) in Figuur 3 vertoont een sterke pH afhankelijkheid als gevolg van oplossen/neerslaan van mineralen en/of adsorptieprocessen, en is mede daardoor veel lager dan het totaalgehalte (zie ook principe Figuur 2). De oplosbaarheidscontrole leidt tot vrijwel constante concentraties (mg/l) als functie van L/S in de kolomproef (midden) hetgeen resulteert in een 1:1 rechte lijn in cumulatieve emissie (mg/kg, rechts). Dit impliceert dat uitspoeling / doorspoeling van de stortplaats (uitgedrukt in L/S) geen invloed heeft op de uitgeloopte concentraties. Daarentegen is de uitloging van barium wel gevoelig voor eventuele pH veranderingen. Dit geldt in elk geval tot het L/S bereik van de proeven (L/S 10), en daarna tot het moment dat het mineraal dat voor oplosbaarheidscontrole zorgt, volledig is uitgeput. Een L/S waarde van 10 wordt voor stortplaatsen pas na honderden jaren bereikt¹.

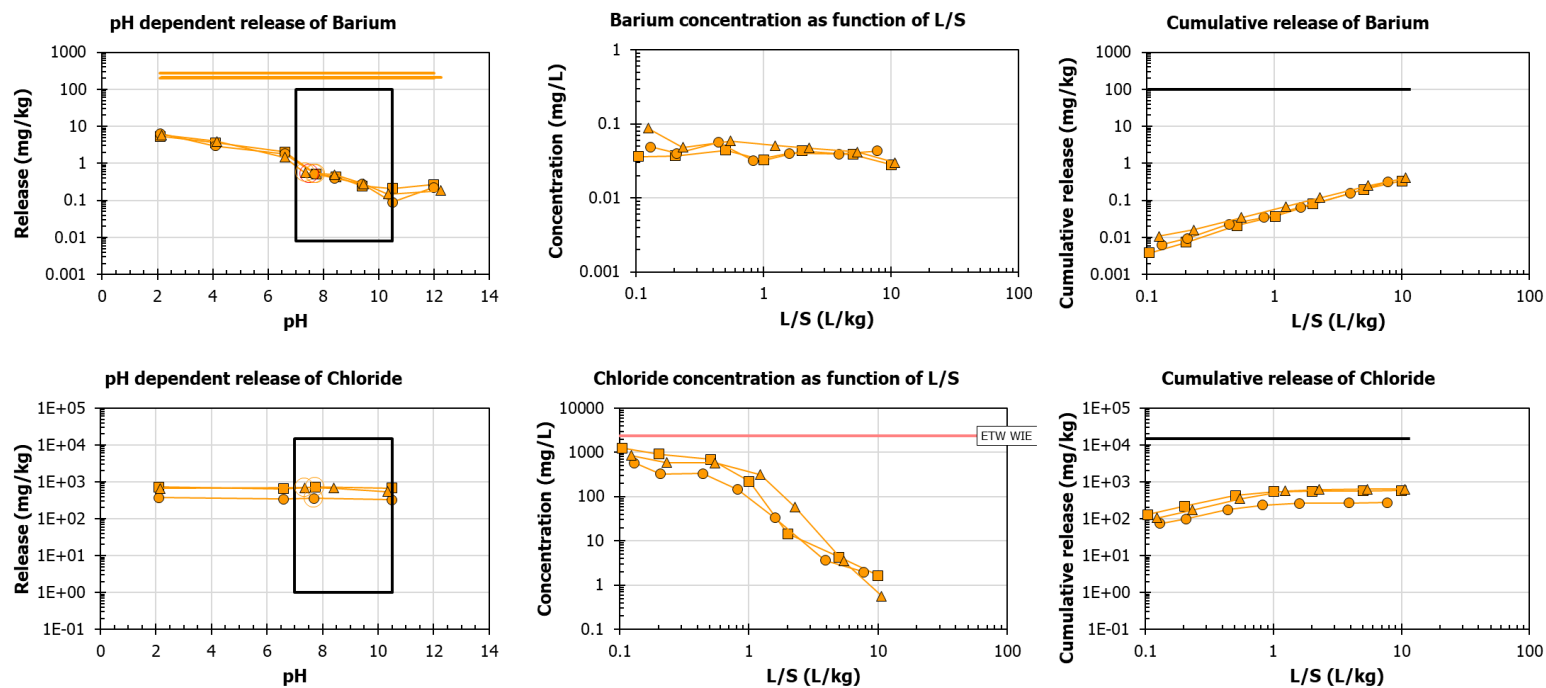
De uitloging van chloride vertoont geen pH afhankelijkheid (links), omdat chloride te goed oplosbaar is om een zout te vormen (chloride gaat volledig in oplossing), en omdat chloride niet adsorbeert aan de matrix. De concentraties nemen in de

¹ Uitgaande van een neerslagoverschot van 300 mm/jaar (=L/m² per jaar), een bulkdichtheid van 1550 kg/m³ en een stortplaats van 15 meter hoogte wordt een gemiddelde L/S waarde van 10 L/kg pas na vele honderden jaren bereikt (15 m x 1550 kg/m³ ~23250 kg/m²; L/S 10 = 232500 L/kg; dit komt overeen met 232500/300 = 775 jaar).

kolomproef sterk af als functie van L/S door vrijwel volledige uitspoeling (midden), hetgeen leidt tot een afvlakkende cumulatieve emissiecurve (rechts).

In beide gevallen (oplosbaarheidscontrole en uitspoeling) komt de uitloging in mg/kg in de pH-stat proef bij natuurlijke pH (bij de cirkels in het pH-stat diagram) goed overeen met de cumulatieve emissie in mg/kg uit de kolomproef bij L/S 10 (vergelijk in Figuur 3). Deze onderlinge consistentie is belangrijk, omdat hiermee de uitloogmechanismen kunnen worden begrepen, en kunnen ook oorzaken worden aangewezen voor veronderstelde "uitbijters". Zou men alleen een kolomproef doen zoals in sommige regelgeving is voorgeschreven (o.a. Bbk), dan worden uitbijters vaak als statistische ruis behandeld, terwijl er vrijwel altijd een duidelijke oorzaak zoals een pH verandering aan ten grondslag ligt.

Tenslotte kan worden opgemerkt dat anorganische stoffen vrijwel altijd kunnen worden begrepen op basis van de boven besproken mechanismen (hoewel soms iets complexer). Voor organische stoffen is er geen oplosbaarheidscontrole in de vorm van een mineraal dat de oplosbaarheid als functie van de pH vastlegt op een bepaalde waarde, maar wel een intrinsieke wateroplosbaarheid van de stof. Echter, de uitloogbaarheid van organische stoffen wordt in afvalmonsters meestal niet (alleen) bepaald door de intrinsieke wateroplosbaarheid, maar (ook en vooral) door adsorptie aan de matrix en/of opgeloste complexvormers.



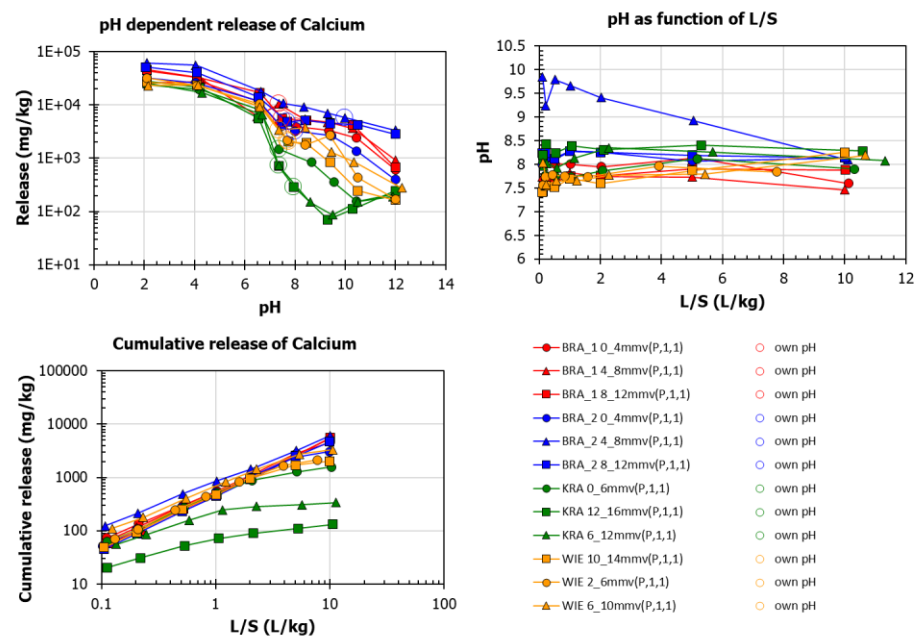
Figuur 3: Voorbeelden van verschillende uitloogmechanismen (Wieringermeer). Boven (barium): sterke pH afhankelijkheid van uitloog (links), de uitloog is bovendien orden van grootte lager dan het totaalgehalte (horizontale lijnen in linker figuur); de constante concentraties in de kolomproef (midden) duiden op oplosbaarheidscontrole, hetgeen resulteert in een 1:1 rechte lijn in de cumulatieve emissie (mg/kg, rechts). Onder: chloride is niet reactief en vertoont geen pH afhankelijkheid (links); concentraties in de kolomproef nemen sterk af als functie van L/S door uitspoeling (midden), hetgeen leidt tot een afvlakkende cumulatieve emissie (rechts). Uitleg box plot in pH stat: linker en rechter grens is het relevante pH domein (7-10.5), onder: detectiegrens; boven: EU- LFD emissiegrens (ter indicatie). In de pH-stat figuur zijn de emissies bij de natuurlijke pH waarden met open cirkels aangegeven. De middelste figuur bevat (ter indicatie) de ETW van de desbetreffende stof (indien beschikbaar). In het diagram voor de cumulatieve emissie (rechts) is ter indicatie de EU-LFD weergegeven (mg/kg). Uitleg in detail zie tekst.

3.4 Observaties anorganische stoffen en parameters

3.4.1 pH en carbonatatie

Uit de pH-stat en kolomproeven blijkt dat de pH waarden van de KRA (alle dieptes), WIE (alle dieptes), BRA1 (alle dieptes) en BRA2 monsters (2-4mmv, 8-12mmv) schommelen tussen de 7.5 en 8.3. Dit zijn waarden die horen bij een relatief goed gebufferd systeem met calcië, vermoedelijk het resultaat van carbonatatie van alkalisch materiaal (bijvoorbeeld bouw- en sloopafval). Het monster BRA2 (4-8 mmv) laat zowel in de pH-stat en kolomproef een (initieel) hogere pH waarde zien (rond pH 10, Figuur 4). Vanwege de onderlinge consistentie tussen pH-stat en kolomproef kan worden geconcludeerd dat dit geen toeval is. Blijkbaar is dit monster als gevolg van een onbekende oorzaak minder vergaand gecarbonateerd (d.w.z., minder koolzuurgas opgenomen, of een hogere buffercapaciteit door de aanwezigheid van bouw en sloopafval, of een meer geïsoleerde zone in het pakket).

De mate van carbonatatie kan goed worden beoordeeld aan de hand van het pH-afhankelijke gedrag van calcium. Hoe verder gecarbonateerd een monster is, hoe lager de concentraties calcium in het pH- domein tussen pH 7 en 11; voor het mechanisme zie bijvoorbeeld Meima & Comans (1997).



Figuur 4: pH- en kolomproef van calcium, en de pH- waarden gemeten in de kolomproeven. Uitleg zie tekst.

De KRA monsters in Figuur 4 vertonen een uitloggedrag van calcium dat duidt op vergaande carbonatatie (zie bijvoorbeeld (Dijkstra et al., 2006b; Engelsens et al., 2017, 2010, 2009; Meima et al., 2002; Meima and Comans, 1997)). De verwachting is dat het gedrag van calcium in deze monsters niet veel meer gaat veranderen. Op grond hiervan kan worden geconcludeerd dat de mate van carbonatatie afneemt in de volgorde KRA>WIE>>BRA1>BRA2. Dat de carbonatatie in de meeste van de monsters naar verwachting nog niet compleet is, heeft geen gevolgen voor de

natuurlijke pH van de monsters die al de stabiele eind-pH hebben die hoort bij het evenwicht met calciet (pH 7.5-8.5). Voor het monster BRA2 (4-8 mmv) met de huidige pH ~10 is de prognose dat de pH geleidelijk zal dalen naar de genoemde pH range waar de andere monsters zich reeds in bevinden. Dit zal voor BRA2 (4-8 mmv) lokaal gevolgen hebben voor alle stoffen die een pH afhankelijkheid vertonen tussen grofweg pH 10 (huidige pH) en pH 7.5 (eind pH na carbonatatie). Indien percolaat dat deze laag met hoge pH heeft gepasseerd weer in contact komt met materiaal met een lagere pH, dan zal het (doorgaans zwak gebufferde) percolaat wederom een lagere pH aannemen. Eventueel gemobiliseerde stoffen als gevolg van de hogere pH zullen dan lokaal weer worden vastgelegd.

Uiteindelijk zullen de uitloogcurves van calcium van alle monsters op elkaar gaan lijken als de carbonatatie voortduurt, en wel het meest op de KRA- monsters die op dit moment het verst zijn gecarbonateerd. Dat er geen grote(re) verschillen tussen de stortlocaties zichtbaar zijn of ontstaan, komt doordat in alle gevallen de (anorganische) chemie de opgeloste concentraties controleert; dit proces is generiek. Opgeloste organische stof heeft vrijwel geen invloed op de uitloogcurves van calcium omdat calcium slechts zeer zwak bindt (Milne et al., 2003). Dit geldt ook voor de uitloogcurves van barium en strontium, die qua chemisch gedrag sterk lijken op calcium.

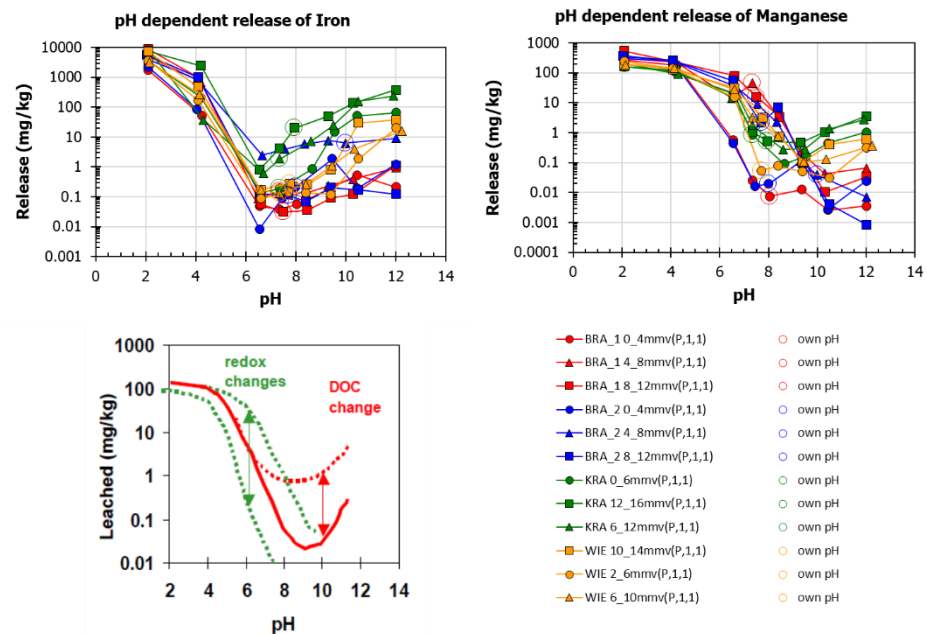
Een plausibele verklaring voor de ogenschijnlijk vergaande carbonatatie van de KRA monsters is mogelijk een hogere CO₂- spanning in het pakket, ten gevolge van de afbraak van organisch materiaal (H. Scharff). KRA bevat veel organisch materiaal, zoals ook tot uitdrukking komt in de waarden van DOC en andere parameters (zie onder).

3.4.2 *Redoxgevoelige hoofdelementen*

IJzer en mangaan zijn hoofdelementen waarvan de uitloging gevoelig is voor oxidatie/reductie (redoxreacties). Figuur 5 laat de gemeten uitloging in de pH-stat proef zien. Op basis van ervaring met geochemische modellering van bodems en afvalstoffen (e.g., Dijkstra et al., (2004)) kan worden gezegd dat de gemeten concentraties in de pH range 4-12 veel hoger zijn dan in geoxideerde, anorganische systemen wordt verwacht. De hoge concentraties, maar ook de grote verschillen tussen de stortplaatsen en tussen de verschillende dieptes, worden veroorzaakt door een combinatie van wisselende redoxomstandigheden en de binding van Fe en Mn aan opgeloste organische stof.

Hoe beide processen grofweg uitwerken is ter indicatie weergegeven in Figuur 5 linksonder, dat betrekking heeft op ijzer (van der Sloot and Dijkstra, 2004). Hierin is te zien dat gereduceerde omstandigheden meestal leiden tot sterk verhoogde concentraties in het lage pH domein (pH 4-7, groen gearceerde curven). IJzer heeft een sterke affiniteit voor binding aan DOC, dit concentratie- verhogende effect is vooral bij hoge pH (pH 7-12, rood gearceerde curve) zichtbaar. Rondom neutrale pH spelen beide processen een rol en zijn moeilijk uit elkaar te houden. Mangaan reageert ongeveer op dezelfde wijze, maar is iets eerder gevoelig voor gereduceerde omstandigheden dan ijzer, en bindt iets minder sterk aan DOC (Milne et al., 2003).

Al met al blijkt uit de figuren dat de monsters van de bovenste laag uit de stortplaats het meest geoxideerd zijn (zie ijzer), met name de toplagen van BRA1 en BRA2. De monsters van KRA lijken het meest gereduceerd, dit komt mogelijk (mede) door het organische karakter van het afval dat ook in de DOC (en ammonium) tot uitdrukking komt.



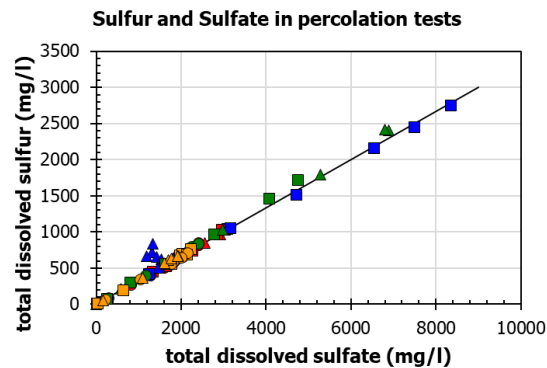
Figuur 5. Uitloging van ijzer en mangaan in de pH-stat proeven; linksonder een schematische weergave van de effecten van redox en DOC op ijzer (van der Sloot en Dijkstra, 2004). Toelichting zie tekst.

Sulfaat is een ander voorbeeld van een stof die gevoelig is voor de redox condities. De stortplaatsen bevatten o.a. filterkoek van afvalverbrandingsinstallaties en bouw- en sloopafval (H. Scharff); dit zijn materialen die veel gips bevatten. Ook het tamelijk pH-onafhankelijke uitloggedrag van sulfaat in het hoge concentratiebereik (veelal rondom de 1000 mg/L) maakt aannemelijk dat gips aanwezig is in de monsters. De inschatting is daarom dat de aanwezigheid van gips de primaire bron van sulfaat is.

Op basis van de gemeten concentraties in de kolomproeven is de verhouding tussen sulfaat en totaal- zwavel berekend (Figuur 6). Indien deze verhouding een factor 3 bedraagt (SO_4/S) is alle zwavel in de vorm van sulfaat aanwezig (de meest geoxideerde vorm). Indien de verhouding kleiner is dan drie, is een deel van het zwavel als sulfide aanwezig, hetgeen wijst op een sulfidisch milieu. Deze verhouding is in de kolomproeven vrijwel altijd dicht bij 3 (niet sulfidisch). Echter, in BRA2 (4-8 mmv) is deze verhouding opvallend lager (Figuur 6). Dit wijst er op dat er in de kolomproef die is uitgevoerd op het BRA2 (4-8m-mv) sulfidische omstandigheden hebben geheerst. Dat dit monster mogelijk een sterk gereduceerd karakter heeft is consistent met de relatief hoge Fe- en Mn uitloging rondom neutrale pH van dit monster (Figuur 5). Aangezien de pH-stat proef in principe open aan de lucht wordt uitgevoerd, is het onwaarschijnlijk dat de sulfides zich in de pH-statproef hebben gevormd; de conclusie is dat de sulfides er al geweest moeten zijn toen de proef werd ingezet. Blijkbaar zijn gereduceerde bestanddelen van het monster BRA2 (4-8mmv) grotendeels intact gebleven tijdens monsternamen en monstervoorbewerking. Ook andere monsters, die minder gereduceerd zijn maar in

de proeven een duidelijke respons van Fe en Mn laten zien, zijn kennelijk dus niet (volledig) geoxideerd tijdens monsternamen en voorbereiding. Sulfides kunnen uit sulfaat worden gevormd door sulfaatreductie, of dit in de stortplaats ook aan de orde is valt niet te zeggen.

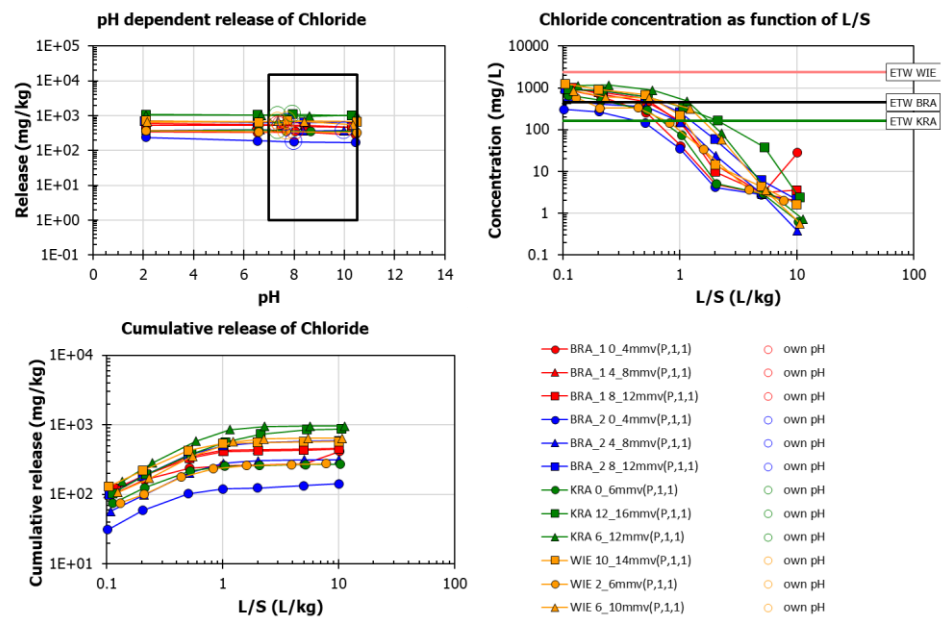
Al met al lijken de meeste eluaten van de uitloogproeven zich in de zogenaamde overgangszone te bevinden (Brookins, 1988) waarin reducerende omstandigheden heersen, maar niet zodanig reducerend en anoxisch dat er sprake is van een sulfidisch milieu.



Figuur 6. Verhouding tussen totaal zwavel en sulfaat in het percolaat van de kolomproeven. Deze is overall bij benadering gelijk aan 3 (de zwarte doorgetrokken lijn is de 3:1 verhouding), hetgeen betekent dat alle S in de vorm van sulfaat aanwezig is. Alleen in het BRA2 4-8mmv monster (blauwe driehoeken) lijkt sprake te zijn van een enigszins sulfidisch milieu in de proef.

3.4.3 Goed oplosbare zouten en uitspoelingseffecten

De L/S, oftewel de mate van doorspoeling, is een belangrijke parameter waar bij verduurzaming op wordt gestuurd. Doorspoeling heeft vooral effect op zouten die niet reactief zijn en makkelijk in oplossing gaan. Chloride is het beste voorbeeld van een stof die weinig reactief is, en makkelijk uitspoelt (Figuur 7). Andere goede voorbeelden uit de dataset zijn bromide en natrium (NB: de toename bij hoge pH in de pH-stat proef wordt veroorzaakt door NaOH dosering tijdens de laboratoriumproef) en borium (NB: toename bij hoge pH kan door uitloging van glas worden veroorzaakt).



Figuur 7. Uitloging van chloride in de pH-stat proeven van de verschillende monsters. Toelichting zie tekst (en paragraaf 3.3 voor algemene interpretatie).

Vooral voor de goed oplosbare zouten valt op dat van elke stortplaats het meest ondiepe mengmonster (toplaag) de laagste emissie laat zien (Tabel 3, voor chloride is dit tevens zichtbaar in Figuur 7, de bolletjes zijn de ondiepste monsters). Een voor de hand liggende verklaring hiervoor is uitspoeling vanuit de bovenste lagen door blootstelling aan regenwater, hoewel in theorie ook de afvalsamenstelling van de bovenste lagen (zoals dat de toplaag van BRA1, BRA2 en KRA deels uit afdekgrond bestaat) anders zou kunnen zijn dan de diepere lagen. Echter, ook WIE waarvan de afdeklaag niet deel uitmaakt van het mengmonster van de toplaag, laat duidelijk een lagere emissie van de toplaag zien ten opzichte van de diepere lagen (Tabel 3). Dat uitspoeling effect heeft op het diepteprofiel van de zouten is daarom waarschijnlijk.

Tabel 3: Cumulatieve uitloging bij L/S 10 uit de kolomproef EN14405 van enkele goed oplosbare zouten (Na, Cl, K). Ammonium en DOC worden in 3.4.4. en 3.4.5 besproken.

Monster	Cl (mg/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Ammonium (mg/kg)	DOC (mg/kg)
BRA-1 0-4 m-mv	416	349	224	3	65
BRA-1 4-8 m-mv	459	564	367	107	194
BRA-1 8-12 m-mv	449	544	356	198	210
BRA-2 0-4 m-mv	142	215	176	2.9	60
BRA-2 4-8 m-mv	315	340	229	69	1085
BRA-2 8-12 m-mv	588	528	463	10	71
KRA 0-6 m-mv	271	421	350	282	328
KRA 6-12 m-mv	962	1436	846	3155	2014
KRA 12-16 m-mv	868	1156	801	2887	1479
WIE 2-6 m-mv	275	387	373	6	110
WIE 6-10 m-mv	641	668	608	24	433
WIE 10-14 m-mv	567	523	638	31	397

Een verdere aanwijzing voor het effect van uitspoeling zou kunnen zijn dat voor stoffen die ongevoelig zijn voor uitspoeling, de totaalconcentratie in de toplaag niet verlaagd is ten opzichte van de diepere lagen. Dit lijkt inderdaad het geval te zijn voor enkele stoffen waarvoor de oplosbaarheid in het domein pH 7-10 dermate laag is dat van significante uitspoeling geen sprake kan zijn: bijvoorbeeld voor Pb, Cd en Ni zijn de totaalconcentraties in de toplagen zelfs hoger dan de onderliggende lagen in BRA1, BRA2 en WIE (Bijlage B). Uitspoeling lijkt daardoor de meest voor de hand liggende verklaring voor de lagere emissies van zouten uit de toplagen.

Borium en lithium lijken eveneens makkelijk uit te spoelen in de kolomproef, maar de pH-stat resultaten laten zien dat er een duidelijke pH-afhankelijkheid is van de uitloging, hetgeen er op wijst dat borium en lithium wel degelijk aan de matrix binden. Deze reactiviteit blijkt ook uit de consistentie tussen kolom en pH-stat zoals waargenomen voor het BRA2 4-8mmv monster dat over een hoge pH beschikt, hetgeen leidt tot een veel lagere emissie van borium en lithium. De reactiviteit van lithium toont aan dat dit niet als goede hydrologische "tracer" kan worden ingezet. Bromide daarentegen kan een goede tracer zijn, waarbij voor het kiezen van een goede concentratierange wel rekening gehouden moet worden met initiële opgeloste achtergrondconcentraties in het poriewater van het afval van ongeveer 2-10 mg/L (i.e. de concentratierange die gemeten wordt bij lage L/S in de kolomproeven, zie bijlage B). Bromide als tracer moet dus flink hoger zijn dan deze range wil men het van de achtergrondconcentratie kunnen onderscheiden.

Hoewel een porievolume over het algemeen gelijk is aan L/S 0.2-0.3 (al naar gelang de porositeit) nemen concentraties van chloride en andere zouten in de kolomproef pas vaak af rond L/S 0.5 of later, zoals ook te zien is voor chloride in Figuur 7. Dit patroon komt door heterogene stroming in de kolomproef (zie ook Dijkstra et al., 2008), echter, uiteindelijk is de pakking in de kolomproef wel zodanig dat het materiaal grotendeels doorstroomd wordt waardoor vrijwel alle chloride binnen enkele L/S eenheden uitspoelt. De stroming in de kolomproef is dus niet ideaal, maar wel een stuk homogener dan in de praktijk.

In de praktijk speelt preferente flow namelijk wel een zeer dominante rol. Concentraties van zouten nemen initieel daardoor sneller af als functie van L/S dan in de kolomproef (immers, maar een klein deel van het pakket wordt effectief doorstroomd); daarentegen blijft een groot deel van het pakket niet doorstroomd en een groot deel van de chloride op zijn plaats. In de praktijk kan er daardoor van nalevering door diffusie sprake zijn, een effect dat vanwege de goede doorstroming in de kolomproef veel minder het geval is. De mate van doorstroming van het afvalpakket, met name het aanspreken van de minder goed doorstroomde delen van het pakket, zal daarom in de praktijk bepalen in hoeverre de emissie van zouten duurzaam wordt verlaagd tot beneden de ETW tijdens de verduurzaming.

3.4.4 *DOC (opgeloste organische stof)*

Een van de parameters waar tijdens de tien jaar durende pilotproeven op zal worden gestuurd is de afbraak van organische stof (hoofdzakelijk door beluchting en oxidatie). De aanwezigheid (en afbraak van) organische stof is van invloed op veel parameters; afbraak van organische stof leidt tot het vrijkomen van DOC, koolzuurgas (CO₂) en methaan (CH₄), maar ook tot het vrijkomen van bijvoorbeeld ammonium, fosfor en zwavel. De concentratie van DOC in oplossing is van groot belang voor de emissie van andere stoffen, omdat de reactieve bestanddelen van

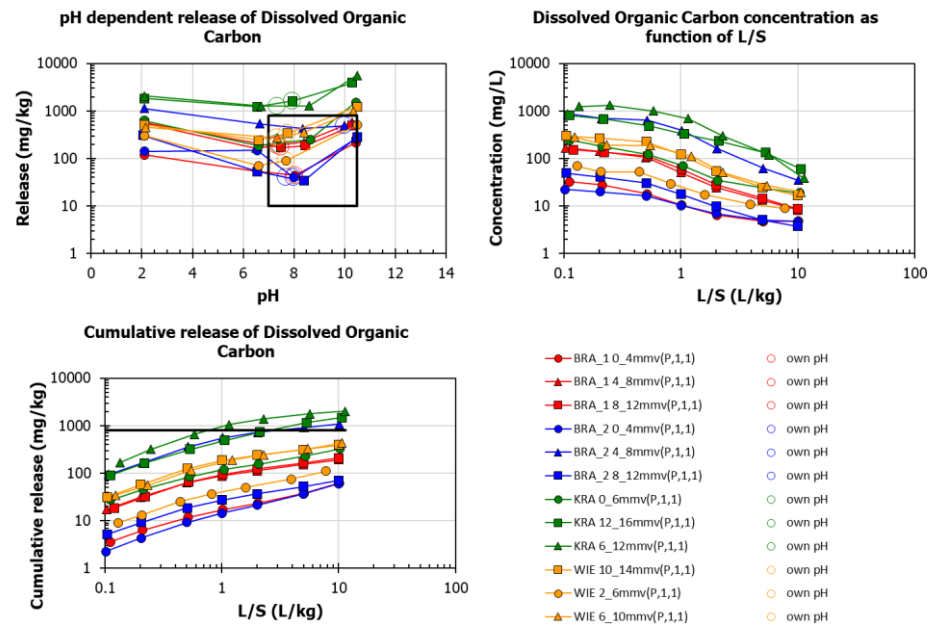
DOC (humus- en fulvozuren) fungeren als complexvormers met zware metalen zoals koper en daardoor de uitloging sterk verhogen; de meer hydrofobe bestanddelen van DOC kunnen ook leiden tot verhoogde uitloging van organische contaminanten zoals PAK en minerale olie.

Figuur 8 toont de uitgeloopte concentraties van DOC in de pH-stat en kolomproef. DOC vertoont een duidelijk pH-afhankelijk gedrag; er lijkt sprake te zijn van een minimum rond pH 7 en een sterke toename richting hoge pH. De toename bij hoge pH wordt verklaard doordat reactieve bestanddelen van organische stof (met name humus- en fulvozuren) preferent in oplossing gaan (Van Zomeren, 2008).

Uit Figuur 8 wordt duidelijk dat er grote verschillen zijn in de hoeveelheid DOC tussen de verschillende stortplaatsen, en tussen de verschillende dieptes. Echter, bij alle stortplaatsen laat het minst diepe mengmonster de laagste emissie van DOC zien (Figuur 8, de bolletjes zijn de ondiepste monsters; zie ook Tabel 3). De emissie van DOC uit de bovenste laag is een factor 3-5 lager dan de lagen daaronder (varieert enigszins tussen de stortplaatsen). Dit is ook zeer duidelijk het geval voor WIE, waarin de bovenafdeklaag bestaande uit grond, niet is meegenomen in de monsternamen.

De waargenomen toename van emissie als functie van de diepte is vermoedelijk vooral het gecombineerde effect van uitspoeling uit de bovenste lagen (zoals voor zouten is waargenomen) en afbraak in de bovenste laag, waar het pakket mogelijk het meest geoxideerd is. Uitspoeling van DOC vindt wel plaats, maar lang niet zo sterk als van goed oplosbare zouten (afname DOC concentraties bedraagt ongeveer een factor 10-30 tussen L/S 0 en L/S 10; voor chloride bedraagt de afname tot L/S 10 een factor 100 tot bijna 1000). Bovendien duidt de pH-afhankelijkheid van DOC er op dat DOC aan de matrix bindt bij neutrale pH en/of ook pH-afhankelijke oplosbaarheid vertoont. De pH-afhankelijkheid komt ook tot uiting in het diepteprofiel van BRA2; de DOC emissie voor monster BRA2 (4-8 mmv) met de afwijkend hoge pH is veel hoger dan het boven- en onderliggende pakket (zie Tabel 3), overeenkomend met de gemeten pH-afhankelijkheid van de emissie in de pH-stat proef.

DOC laat zich dus veel minder makkelijk uitspoelen dan goed oplosbare zouten; om het emissiepotentieel van DOC (en indirect de daaraan gebonden metalen en microverontreinigingen) substantieel te verlagen is het stimuleren van afbraak daarom van groot belang. Voor BRA2 wijzen de uitloogproeven er op dat het omlaag brengen van de pH naar neutraal in de middelste laag (4-8m-mv) kan helpen om het emissiepotentieel van DOC te verlagen. Het kan echter ook zijn dat DOC die in de middelste laag gemobiliseerd wordt, op een plek dieper in het pakket waar lokaal weer een lagere pH heerst, weer wordt geïmmobiliseerd. Indien deze vastlegging effectief is, zal zowel alkaliniteit als DOC niet tot uiting komen in de percolaatkwaliteit.



Figuur 8: Uitloging van opgelost organisch koolstof (DOC) in de pH-stat en kolomproeven. Uitleg zie tekst; bovenkant boxplot en horizontale lijn in de cumulatieve emissiecurve is de emissiegrens van de Europese Richtlijn Storten (, Landfill Directive: EU-LFD).

3.4.5 Observaties anorganische stoffen en ETW

De vergelijkingen van de uitgelogde concentraties met ETW zijn alleen ter indicatie. De pH-stat en kolomproeven zijn ontworpen om zo goed mogelijk evenwicht te bereiken en om een ideale doorstroming te bewerkstelligen. Dit zijn situaties die in de praktijk van stortplaatsen zelden worden bereikt. Niettemin hebben studies uitgewezen dat pH-stat en kolomproeven goed bruikbaar zijn om, samen met geochemische modellen, een voorspellende inschatting te vormen van de percolaatkwaliteit van stortplaatsen (Kosson et al., 2014). Voor veel stoffen zullen in de praktijk sterk wisselende, vaak lagere, concentraties worden gemeten, omdat er in de stortplaatsen sprake is van een ander hydrologisch regime waaronder de effecten van voorkeursstroming. Ook kunnen condities in de stortplaatsen meer reducerend zijn dan in de laboratoriumproeven, waardoor de emissies van sommige stoffen anders kunnen zijn dan in het laboratorium. Voorts zijn de ETW berekend voor het percolaat in de eindsituatie na de verduurzaming, niet voor de startsituatie van het bemonsterde afval voorafgaand aan de verduurzaming waar de huidige proeven betrekking op hebben.

3.4.5.1 Stoffen met concentraties beneden de ETW: As, Hg, Pb, Cr

Arseen vertoont voor alle stortplaatsen een zeer gelijkvormig en consistent pH-afhankelijk uitloggedrag, consistent met binding aan ijzeroxiden (Dijkstra et al., 2009). Ook in absolute zin zijn de concentraties zeer vergelijkbaar. Op basis van pH-stat en kolomproeven is geen overschrijding te verwachten van de ETW bij verduurzaming.

Ook lood en chroom vertonen een gelijkvormig uitloggedrag door alle monsters heen; alleen in de KRA monsters treedt een relatief hoge emissie op, vrijwel zeker hangt dit samen met binding aan de hoge DOC concentraties in de KRA monsters. Zowel lood als chroom wordt sterk aan DOC gebonden in oplossing (Dijkstra et al.,

2009, 2004). Op basis van pH-stat en kolomproeven is geen overschrijding te verwachten van de ETW bij verduurzaming.

Kwik laat nauwelijks uitloging zien in de pH-stat proef (detectiegrens- niveau). De concentraties zijn 3-4 orden van grootte lager dan het totaalgehalte, hetgeen duidt op een vorm die niet beschikbaar is voor uitloging, zoals amalgaam-achtige verbindingen. Ook kwiksulfides zijn behoorlijk onoplosbaar. Echter, de hoeveelheid sulfaat ten opzichte van totaal zwavel in de uitloogproeven wijst niet op een sulfidisch milieu in de uitloogproeven (Figuur 7). Op basis van pH-stat en kolomproeven is geen overschrijding te verwachten van de ETW bij verduurzaming.

3.4.5.2 *Stoffen met concentraties rondom en boven de ETW: metalen (zie Figuren in Bijlage)*

Voor koper (BRA1, KRA, WIE), cadmium (WIE) en zink (BRA2) liggen de concentraties in de kolomproeven bij lage L/S in de buurt van of net boven de ETW; in KRA liggen de concentraties van koper zelfs bij hoge L/S boven de ETW. Nikkel ligt over de gehele L/S range ver boven de ETW voor de meeste monsters.

De genoemde metalen hebben gemeenschappelijk dat de uitloging sterk wordt bepaald door de reactieve (complexvormende) componenten van DOC (humus- en fulvazuren). De verwachting is dat door beluchting en doorspoeling de concentraties van DOC en de daarin aanwezige reactieve groepen zullen afnemen (zie paragraaf over DOC hierboven). Analoog aan metingen en modelstudies in verontreinigde bodems (Dijkstra et al., 2009, 2004), zou men voor de genoemde zware metalen kunnen aannemen dat een afname van reactieve componenten van DOC proportioneel doorwerkt in de uitloging van deze metalen. In de berekening van de ETW is rekening gehouden met een (onderbouwde) geschatte afname van reactief DOC van een factor vier, na tien jaar beluchten (zie Brand et al., eindrapport ETW). Indien deze factor wordt gehaald, zullen de genoemde metalen grotendeels aan de ETW voldoen (wellicht met uitzondering van nikkel), zeker als ook de doorspoeling effectief blijkt te zijn. Niet alleen een afname van reactieve componenten van DOC in oplossing, maar ook de vorming van (onoplosbare) humuszuren in het vaste afval kan bijdragen aan de verlaging van de metaalconcentraties in het percolaat.

Voor koper geldt dat onder reducerende omstandigheden Cu-I (eenwaardig) de dominante vorm is, hetgeen minder sterk aan DOC bindt dan de tweewaardige vorm. Indien de stortplaats in werkelijkheid reducerender is dan de monsters in de uitloogproeven (zie discussie over redoxgevoelige hoofdelementen hierboven), is het mogelijk dat men weinig koper aantreft in het percolaat van de stortplaats (Cu-I dominante vorm), terwijl de uitgeloopte hoeveelheid koper in het laboratorium aanzienlijk hoger is (Cu-II dominante vorm). Als gevolg van beluchting van de stortplaats is echter Cu-II te verwachten als dominante vorm, dit kan in de toekomst mogelijk leiden tot hogere koperconcentraties in het percolaatwater.

3.4.5.3 *Stoffen met concentraties rondom en boven de ETW: chloride, sulfaat en ammonium (zie Figuren in Bijlage)*

De uitloging van goed oplosbare zouten is reeds hierboven besproken; van deze zouten is chloride een stof waarvan de concentraties zich in de kolomproeven van KRA en BRA initieel (ruim) boven ETW niveau bevinden. Rond L/S 2 zullen de concentraties van chloride zich onder ETW niveau bevinden afgaande op de kolomproeven. In de praktijk zullen echter de voorkeurskanalen een relatief hoge

L/S hebben, en de niet- doorstroomde delen een lage L/S; het percolaat in de praktijk laat zich daarom moeilijk langs de L/S schaal leggen van de kolomproeven. De mate van doorstroming van het afvalpakket, met name het aanspreken van de minder goed doorstroomde delen van het pakket, zal daarom in de praktijk bepalen in hoeverre de emissie van zouten duurzaam wordt verlaagd tot beneden de ETW. De effectiviteit van de doorstroming zal ook bepalen in hoeverre nalevering vanuit de niet-doorstroomde delen via diffusie een rol blijft spelen na de verduurzaming.

Een onvolledige doorstroming van het pakket als gevolg van preferente stroming leidt in beginsel tot lagere concentraties in het percolaat dan wanneer het pakket volledig doorstroomd wordt. Het nadeel van preferente stroming is dat het emissiepotentieel grotendeels intact blijft, en dat concentraties sterk kunnen oplopen na periodes van bijvoorbeeld droogte. In zulke periodes vindt nivellering plaats tussen doorstroomde- en niet-doorstroomde delen. Bovendien blijft de emissie gevoelig voor fysieke versterking van het pakket (zoals verzakking, zetting). Een duurzame verlaging van de emissie kan daarom alleen worden bereikt als ook de huidige niet- doorstroomde delen zo goed mogelijk worden aangesproken tijdens de verduurzamingsfase.

De uitgeloopte concentraties van ammonium verschillen sterk tussen de stortplaatsen; concentraties ruim boven de ETW vinden we echter alleen in de KRA monsters (en in het diepste BRA1 monster). In de KRA monsters bevindt zich eveneens veel organische stof, waarvan de afbraak waarschijnlijk de bron is van ammonium. Ammonium vertoont een pH-afhankelijk gedrag zoals typisch voor kationen, hetgeen duidt op binding aan de matrix; in de kolomproeven nemen de concentraties bovendien minder snel af dan goed oplosbare zouten. Bij elke stortplaats valt echter (wederom) op dat de laagste uitgeloopte concentraties zich in de toplagen bevinden (Tabel 3). Dit duidt op uitspoeling, maar voor ammonium kan dit ook betekenen dat deze zone het meest is geoxideerd (met organische stof als primaire bron van ammonium). Deze observaties bieden hoop dat beluchting en doorspoeling uiteindelijk zal leiden tot lagere emissieniveaus. Recent zijn er (nog nader te valideren) aanwijzingen gevonden dat ammonium mogelijk sterker dan verwacht kan binden aan organische stof. Verlaging van DOC en vorming en vastlegging van humuszuren zouden ook langs die weg tot verlaagde ammonium-emissie kunnen leiden.

Sulfaat is in de kolomproeven van bijna alle stortplaatsen op niveaus ver boven de ETW, en daalt slechts geleidelijk, vooral vanaf ongeveer $L/S=5$. De concentratieniveaus van sulfaat in de kolom- en pH-statproeven liggen in de orde van grootte van de (vrijwel pH onafhankelijke) oplosbaarheid van gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In de kolomproeven zal daarom eerst volledige depletie van het gips moeten plaatsvinden, voordat de (soms plotselinge) daling van het sulfaatniveau inzet (een mooi voorbeeld daarvan is te zien voor AEC bodemas in Dijkstra et al., (2002)). Hoewel de oplosbaarheid van gips (afhankelijk van factoren zoals zoutlast, mate van carbonatatie, etc.) tot vrij invariante concentraties sulfaat leidt van zelden onder de 1000 mg/l, en dus in alle stortplaatsen waarin zich gips bevindt ongeveer hetzelfde is, wordt de mate van overschrijding van de ETW vooral bepaald door de lokatiespecifieke ETW zelf; deze is in KRA veel lager (200 mg/l) dan in WIE (1400 mg/L).

Zoals eerder aangegeven wordt de emissie van sulfaat waarschijnlijk vooral bepaald door de aanwezigheid in het afvalpakket van materialen die veel gips bevatten, zoals bouw- en sloopafval en filterkoek. Uitspoeling zal naar verwachting slechts beperkt helpen om de concentraties omlaag te brengen door de oplosbaarheidscontrole van gips en de hoge L/S die nodig is om de hoeveelheid gips geheel op te lossen (~L/S 5 of hoger). Aan de uitloging van sulfaat door de oplosbaarheid van gips valt technisch vrijwel niets te doen, behalve uitspoeling tot hoge L/S.

3.4.5.4 *Overige observaties anorganische stoffen*

Als alle resultaten van pH-stat en kolomproeven gezamenlijk worden beschouwd (zie bijlage), valt op dat het pH afhankelijke gedrag zeer consistent is tussen de verschillende dieptes in elke stortplaats, maar ook tussen de stortplaatsen onderling. Hierbij moet worden bedacht dat de mengmonsters voor elke diepte een groot oppervlak vertegenwoordigen, en dat "toevallige" heterogeniteiten door het mengen daardoor zijn "uitgemiddeld". Dit effect kan gezien worden als een groot voordeel omdat het geobserveerde gedrag nauwelijks wordt verstoord door toevalligheden. Tegelijkertijd - of juist daardoor - zijn belangrijke mechanismen zichtbaar, zoals de uitspoeling van zouten en andere mobiele stoffen uit de toplagen van het afvalpakket. Dit is in de proeven voor alle stortplaatsen zichtbaar.

Voorts blijkt dat de consistentie tussen pH-stat en kolomproef zeer groot is en daardoor samen leiden tot meer kennis dan beide proeven afzonderlijk. Dit blijkt bijvoorbeeld wanneer arseen wordt beschouwd: het monster BRA2 (4-8) mmv heeft een opvallend hoge uitloging in de kolomproef ten opzichte van de andere monsters. Uit de pH-stat proeven blijkt dat dit wordt veroorzaakt door een hogere pH van dit monster; er is dus een duidelijk aanwijsbare chemische oorzaak voor, die ook te herkennen is in andere stoffen met pH-afhankelijkheidsgedrag in de range pH 7-10. Zou men alleen beschikken over een kolomproef – zeker de verkorte proef met 1 meetpunt bij L/S 10 - dan kan dit mogelijk onterecht als een "meetfout" worden uitgelegd, of als "heterogeniteit" die betrekking heeft op een onbekend arseenhoudend materiaal. Door de consistentie tussen de proeven is duidelijk dat de oorzaak moet worden gezocht in een deel van het afval dat een hogere buffercapaciteit en daardoor een hogere pH heeft dan de rest, bijvoorbeeld bouw- en sloopafval – en niets met een mogelijk "arseenhoudende heterogeniteit" te maken heeft.

3.5 **Observaties organische stoffen**

3.5.1 *Algemene observaties*

Voor de resultaten en figuren voor alle organische microverontreinigingen wordt verwezen naar de elektronische Bijlage A. De kolomproeven voor de organische microverontreinigingen zijn volgens EN14405 uitgevoerd door GIU in Teningen, Duitsland. Totaalgehalten zijn beschikbaar voor een brede range van organische stoffen; voor deze gehalten wordt verwezen naar het Alcontrol analyserapport 12712869. Waar mogelijk zijn deze totaalgehalten opgenomen in de figuren in de elektronische bijlagen. Totaalgehalten zijn alleen beschikbaar voor de PAK (10 VROM) ; voor de pH-stat en kolomproeven zijn analyses verricht voor het uitgebreidere pakket van PAK (16 EPA).

Doordat de chemische analyses van organische microverontreinigingen meer eluaat vereisen dan voor anorganische stoffen, is het aantal fracties beperkt tot drie (zie inleiding en Tabel 1 en 2). Hoewel de resolutie van de resultaten dus wat lager is dan voor de anorganische stoffen, blijkt dat de gemeten pH's in de eluaten sterk overeenkomen in beide varianten van EN14405; ook de cumulatieve emissies van DOC zijn behoorlijk hetzelfde. Hoewel de proeven dus enigszins verschillend zijn qua materiaalkeuze (kolommen, tubing, opvang eluaat etc.) en verdere verwerking van eluaten, en bovendien door verschillende laboratoria zijn uitgevoerd, zijn de omstandigheden tijdens de kolomproeven dus goed vergelijkbaar te oordelen naar pH en DOC. Wel is het zo dat de detectiegrenzen voor de eluaten uit de pHstat-proeven (chemische analyses uitgevoerd bij Alcontrol) vaak veel hoger zijn dan de detectiegrenzen van de eluaten uit de kolomproeven die bij GIU zijn uitgevoerd en geanalyseerd. De reden hiervoor is zeer waarschijnlijk dat de detectiegrenzen bij de commerciële laboratoria (zoals Alcontrol) afgestemd zijn op de huidige eisen in regelgeving. Deze laboratoria richten zich voornamelijk op de vraag of een concentratie lager is dan een grenswaarde. Het Duitse lab (GIU) is een onderzoekslaboratorium, de vragen die daar binnenkomen zijn meer gericht op onderzoek naar de werkelijke concentratie.

Een vermeldenswaardige observatie is dat het door Alcontrol gerapporteerde totaalgehalte minerale olie in alle vier stortplaatsen duidelijk toeneemt met de diepte (Tabel 4). Dit diepteprofiel is ook waarneembaar voor veel andere organische stoffen zoals PAK (Tabel 4), hoewel dit niet voor alle afzonderlijke stoffen en stortplaatsen even duidelijk is (zie ook Bijlage A, Alcontrol analyserapport). Indien de initiële afvalsamenstelling min of meer homogeen wordt verondersteld over de diepte van de stortplaats, duidt dit er op dat minerale olie en andere organische stoffen in de toplagen onderhevig is aan (aerobe) afbraak en/of uitspoeling. Deze waarneming is ook gedaan bij WIE, waarin de afdeklaag niet is meegenomen in de bemonstering. Al met al is het diepteprofiel zoals gepresenteerd in Tabel 4 hoopgevend omdat de verduurzamingsmaatregelen tot doel hebben om o.a. de mate van afbraak te bevorderen.

Tabel 4. Totaalgehalte minerale olie en PAK (voor rapportage van de afzonderlijke PAK en fracties minerale olie, zie Alcontrol analyserapport 12712869, Bijlage A).

Monster	Minerale olie C10-C40 (mg/kg ds)	PAK (10 VROM) (mg/kg)
004 Diversen (vast) BRA-1 0-4 m-mv	210	19
005 Diversen (vast) BRA-1 4-8 m-mv	2300	390
006 Diversen (vast) BRA-1 8-12 m-mv	3200	170
007 Diversen (vast) BRA-2 0-4 m-mv	160	25
008 Diversen (vast) BRA-2 4-8 m-mv	830	86
009 Diversen (vast) BRA-2 8-12 m-mv	930	19
010 Diversen (vast) KRA 0-6 m-mv	1000	78
011 Diversen (vast) KRA 6-12 m-mv	2400	200
012 Diversen (vast) KRA 12-16 m-mv	2800	340
001 Diversen (vast) WIE 2-6 m-mv	300	15
002 Diversen (vast) WIE 6-10 m-mv	1300	47
003 Diversen (vast) WIE 10-14 m-mv	1500	88

Echter, voor minerale olie geven de kolomproeven een zeer ongebruikelijk resultaat. Er zijn goede redenen om aan te nemen dat er hier sprake is van een fout ergens in de analyseketen:

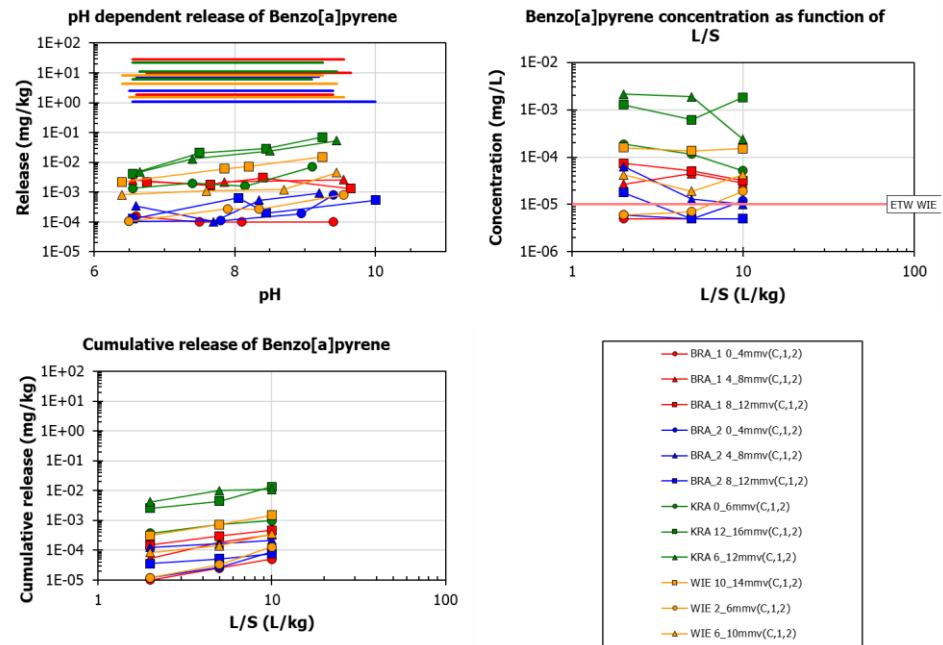
- De concentraties van de C10-C40 fractie zijn in opeenvolgende eluaten van de kolomproeven initieel beneden detectiegrens, dan weer tientallen mg/l gevolgd door wederom detectiegrens (sommige WIE en BRA1 monsters), of juist omgekeerd (sommige WIE en BRA2 monsters). Dit stofgedrag is onwaarschijnlijk, zeker bij de gemeten hoge emissieniveaus in combinatie met de lage detectiegrenzen.
- Het absolute niveau van de uitgeloopte concentraties lijkt onwaarschijnlijk hoog (cumulatieve emissie rond de 1000 mg/kg in KRA). Hoewel de hoogste emissies uit KRA (6-12mmv), KRA (12-16mmv) en BRA1 (8-12mmv) nog net beneden de totaalgehalten liggen (emissies respectievelijk 26%, 49% en 85% van de totaalgehalten gerapporteerd door Alcontrol), lijkt het onwaarschijnlijk dat zo'n groot deel van het aanwezige olie in een kolomproef kan uitspoelen.
- Dergelijke hoge concentraties van minerale olie zouden betekenen dat een groot deel (ordegrootte rond 50-100%) van alle DOC te verklaren zou zijn met minerale olie. Dit is onwaarschijnlijk, omdat bekend is dat er uit de stortplaatsen aanzienlijke emissies van organische stof plaatsvinden, vooral de KRA monsters (H. Scharff). Bovendien laten de pH-stat resultaten een sterke respons zien van de metalen voor de binding aan reactieve organische stof.
- Bij de gerapporteerde waarden zou zich waarschijnlijk een zichtbare drijfslag vormen op de eluaten, ook in de pH-stat proeven. Dit is bij de pH-stat proeven niet waargenomen; of dit bij de kolomproeven is waargenomen is niet bekend.

De gerapporteerde analyses van de kolomproeven zijn (bij navraag) gecheckt door GUI en juist bevonden. Echter vanwege de bovenstaande twijfels bevelen we aan om van een aantal monsters nogmaals een kolomproef te verrichten met (indien mogelijk voor de analyses) de volledige 7 fracties en daarbij de emissie van minerale olie te meten.

3.5.2 *Observaties over uitloogmechanismen organische microverontreinigingen*
Anders dan voor organische stoffen, vertonen de emissiepatronen van organische microverontreinigingen onderling veel overeenkomsten. Een aantal van deze patronen worden hieronder besproken aan de hand van benzo-a-pyreen (Figuur 9). Dit voorbeeld is gekozen omdat de concentraties in zowel de pH-stat als de kolomproeven in de meeste gevallen boven de detectiegrens zijn, en omdat het emissiepatroon representatief is voor veel andere organische microverontreinigingen.

Evenals voor anorganische stoffen zijn de uitgeloopte concentraties van organische microverontreinigingen uit de pH-stat proef en de kolomproef doorgaans veel lager dan het totaalgehalte. Het verschil tussen uitloging en totaalgehalte bedraagt in veel gevallen 3 tot 4 orden van grootte (Figuur 9). Ook bij de organische microverontreinigingen blijkt dat het totaalgehalte niet noodzakelijkerwijs evenredig is met de mate van uitloging. De uitloging van benzo-a-pyreen (en de meeste andere organische microverontreinigingen) is het hoogste in de KRA-monsters; de totaalgehalten zijn echter ongeveer even hoog als in de BRA-monsters die een veel lagere emissie vertonen (Figuur 9; de gehalten en emissies van de afzonderlijke monsters is het beste in de elektronische bijlage te raadplegen). Een belangrijke aanwijzing voor de oorzaak hiervoor is de hoge concentratie DOC in de KRA

monsters, waar organische microverontreinigingen in oplossing aan binden (en vooral de hydrofobe fractie daarvan). De DOC concentratie in de BRA monsters is veel lager, met een overeenkomstig lagere uitloging van organische microverontreinigingen, ondanks de ongeveer even hoge totaalconcentraties.



Figuur 9: Uitloging van benzo-a-pyreen (representatief voor veel organische microverontreinigingen) in de pH-stat en kolomproeven. De doorgetrokken lijnen in de pH-stat figuur linksboven zijn de totaalgehalten. In de figuur rechtsboven zijn ook de ETW weergegeven; omdat deze dezelfde waarde hebben voor de verschillende locaties, is alleen de ETW voor de locatie WIE zichtbaar.

Dat de organische microverontreinigingen vermoedelijk aan DOC binden, blijkt ook uit de grote overeenkomst met het pH-afhankelijke uitloogpatroon van DOC (ongeveer een factor 5 toename tussen de natuurlijke pH rond neutraal en de hoogste pH, rond pH 10). Sommige organische microverontreinigingen vertonen echter een wat sterkere pH-afhankelijkheid dan DOC, bijvoorbeeld fluoreen en (vooral) fenantreen. Wellicht spelen er voor deze stoffen nog andere mechanismen mee bij de uitloging dan alleen de binding aan DOC.

Op het moment van schrijven is niet duidelijk of de zeer hoge uitgelogde concentraties van minerale olie juist zijn (zie vorige paragraaf). Als minerale olie werkelijk in hoge concentraties uit de kolom komt, zou dit vanwege het hydrofobe karakter kunnen dienen als “carrier” voor organische microverontreinigingen.

De kolomproeven en de pH-statproeven vertonen onderling in redelijke mate consistentie voor wat betreft het niveau van cumulatieve emissie bij L/S 10 (voor de pH-stat gemeten bij de eigen pH, pH 7-8 voor de meeste monsters). Uiteraard kan dit alleen goed worden beoordeeld voor de monsters waarvoor de concentraties in de pH-stat (met de hogere detectiegrenzen) goed meetbaar zijn, benzo(a)pyreen in Figuur 9 is daar een goed voorbeeld van.

3.5.3 *Organische microverontreinigingen en ETW*

Zoals opgemerkt in paragraaf 3.4.5 is de directe vergelijking van kolomproefresultaten met ETW alleen ter indicatie; de pH-stat en kolomproeven geven geen rechtstreekse voorspelling van de concentraties in het huidige percolaat vanwege de zeer verschillende hydrologische situatie. De proeven geven echter wel een indruk van het huidige emissiepotentieel van het afvalpakket.

Opvallend is dat de concentraties van PAK uit de bovenste lagen van alle stortplaatsen veruit het laagste is ten opzichte van de middelste en onderste lagen (zie o.a. KRA (0-6mmv)) en vaak dicht in de buurt dan wel onder de ETW blijken te liggen. Dit is consistent met het verloop van de totaalgehalten (zie 3.5.1). Dit duidt op uitspoeling en/of afbraak als gevolg van een meer intensieve blootstelling aan de lucht (aerobe afbraak) en blootstelling aan regenwater. Hierbij wordt opgemerkt dat dit bemoedigende resultaat alleen kan worden opgemerkt omdat de detectiegrenzen van het analyselaboratorium GIU (Teningen, Duitsland) ruim onder de ETW liggen.

De monsters waarvoor de concentraties PAK ver boven de ETW liggen, zijn de monsters uit de middelste en onderste lagen van KRA (6-12 en 12-16 mmv), WIE (10-14 mmv), BRA1 (8-12 mmv) en BRA2 (4-8 mmv; de middelste laag). De concentraties van de middelste en onderste monsters uit KRA liggen voor de meeste PAK meestal een factor 100, en soms zelfs ruim een factor 1000 (fenantreen) boven de ETW. Voor WIE (10-14 mmv) bedraagt deze factor ongeveer 10-50, voor BRA1 en BRA2 zijn de concentraties wat dichterbij de buurt van de ETW. Benzo(a)pyreen uit Figuur 9 geeft een representatief voorbeeld van de algemene trend in de stortplaatsen.

4 Conclusies en aanbevelingen

4.1 Conclusies

- De pH-stat en kolomproeven, zowel organisch als anorganisch, hebben een schat aan informatie opgeleverd over de processen die emissie controleren in de diverse stortplaatsen. Op een enkele stof na (minerale olie) zijn de resultaten voor alle stofgroepen (hoofdelementen, spoorelementen en stoffen met een ETW) goed te duiden en te verklaren.
- De kolomproeven en pH-stat proeven vullen elkaar aan, in die zin dat zij samen een sterkere combinatie vormen om waarnemingen te verklaren dan de beide proeven afzonderlijk.
- De emissie van stoffen waarvoor een ETW geldt, wordt in hoofdlijnen bepaald door vier belangrijke factoren: de mate van doorspoeling (L/S; goed oplosbare zouten), de pH (metalen en anionen), de mate van beluchting (aerobie), en de concentratie opgeloste organische stof (DOC) waar veel stoffen zich in oplossing aan binden en daardoor een verhoogde uitloging veroorzaakt. De verduurzamingsmaatregelen in de pilotproeven zijn er op gericht om zowel pH, L/S, mate van oxidatie als DOC zodanig te sturen dat het emissiepotentieel van de stortplaats afneemt. Uit de resultaten blijkt dat dit de goede parameters zijn waarop wordt gestuurd.
- Het blijkt dat het stofgedrag en de pH- en L/S afhankelijke emissiepatronen in de diverse stortplaatsen consistent zijn; alleen de absolute concentraties verschillen (maar zelfs dat niet altijd). Dit duidt op een hoge mate van consistentie in de chemische en fysische processen die de emissies uit stortplaatsen controleren.
- De strategie van monstername en samenstellen van mengmonsters mag gezien worden als succesvol. Door de grote hoeveelheid monsters per dieptelaag waaruit mengmonsters zijn samengesteld, worden "toevallige" heterogeniteiten per laag zoveel mogelijk uitgesloten. Tegelijkertijd zijn duidelijke verschillen in diepteprofielen in de stortplaatsen goed herkenbaar en verklaarbaar.
- In aansluiting op het vorige punt is uit de metingen goed waarneembaar dat de toplagen van elke onderzochte stortplaats lagere emissieniveaus laten zien van veel stoffen zoals zouten en organische microverontreinigingen. Dit komt waarschijnlijk geheel of deels door de intensievere blootstelling aan lucht dichtbij het oppervlak (oxidatie en aerobe afbraak), en de mate van doorspoeling door regenwater van bovenaf naar diepere lagen. Dit biedt een goed perspectief voor verduurzamingsmaatregelen die tot doel hebben om doorspoeling en beluchting in het stortlichaam te bevorderen.
- Hoewel de proeven een uitstekend beeld geven van de mechanismen die het emissiepotentieel bepalen en een goed beeld geven van de concentraties die bereikt kunnen worden, is een directe toetsing van kolomproefresultaten aan de ETW niet mogelijk en ook niet aan te bevelen. De proeven zijn ontworpen om zo goed mogelijk evenwicht te bereiken en om een ideale doorstroming te bewerkstelligen. Dit zijn situaties die in de praktijk van stortplaatsen zelden worden bereikt als gevolg van een andere hydrologische situatie. Voorts zijn ETW bedoeld om het percolaat te toetsen ná de periode van verduurzaming, en niet ervóór.

- Vergelijking van concentraties in de kolomproef en ETW laten zien dat de emissie van stoffen uit de toplagen meestal al redelijk in de buurt of zelfs (ruim) lager zijn dan de ETW; vooral de middelste en onderste lagen van de stortplaatsen bevatten het grootste emissiepotentieel. Dit geldt vooral voor zouten (vooral sulfaat en ammonium) en organische microverontreinigingen.

4.2 Aanbevelingen

- Vanwege de onzekerheid over de juistheid van de metingen voor minerale olie, bevelen we aan om van een aantal monsters nogmaals een kolomproef te verrichten (indien mogelijk met alle 7 fracties apart geanalyseerd, in plaats van de 3 samengestelde eluaten van het huidige onderzoek) en daarbij de emissie van minerale olie te meten.
- We bevelen aan om de komende periode de percolaatmetingen te vergelijken met kolomproef- resultaten. Dit biedt zicht op de mate waarin kolomproeven voorspellende waarde hebben voor praktijkmetingen, in aanvulling op eerder onderzoek aan stortplaatsen (zie o.a. Kosson et al. (2014)).
- In aanvulling op bovenstaand punt bevelen we aan dat detectiegrenzen lager moeten zijn dan de ETW. Indien dit niet het geval is, kunnen de concentraties in de praktijk zowel hoger of lager dan de ETW uitvallen maar heeft men daar geen kennis van.
- Toetsen van het effect van DOC op de uitloging van organische microverontreinigingen; dit is mogelijk in combinatie met eventueel uit te voeren nieuwe kolomproeven vóór en na flocculatie van DOC met aluminium.

5 Referenties

- Brookins, D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- CEN/TC292, 2015. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with continuous pH-control.
- CEN/TC292, 2004. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Up-flow percolation test (under specified conditions).
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L.C.L., Comans, R.N.J., 2009. Evaluation of a generic multi-surface sorption model for inorganic soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/es900555g>
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395. <https://doi.org/10.1021/es049885v>
- Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2006a. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochemistry* 21, 335–351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>
- Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2002. Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. *Waste Manag.* 22, 531–541. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00034-4)
- Dijkstra, J.J., Van Zomeren, A., Meeussen, J.C.L.L., Comans, R.N.J., 2006b. Effect of Accelerated Aging of MSWI Bottom Ash on the Leaching Mechanisms of Copper and Molybdenum. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/es052214s>
- Engelsen, C.J., van der Sloot, H.A., Petkovic, G., 2017. Long-term leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction. *Sci. Total Environ.* 587–588, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.052>
- Engelsen, C.J., van der Sloot, H.A., Wibetoe, G., Justnes, H., Lund, W., Stoltenberg-Hansson, E., 2010. Leaching characterisation and geochemical modelling of minor and trace elements released from recycled concrete aggregates. *Cem. Concr. Res.* 40, 1639–1649.
- Engelsen, C.J., van der Sloot, H.A., Wibetoe, G., Petkovic, G., Stoltenberg-Hansson, E., Lund, W., 2009. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. *Cem. Concr. Res.* 39, 446–459.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Garrabrants, A.C., Seignette, P., 2014. *Leaching Test Relationships, Laboratory-to-Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF)*. US-EPA.
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1997. Geochemical modelling of weathering reactions in MSWI bottom ash. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1269–1276.
- Meima, J.A., Van der Weijden, R.D., Eighmy, T.T., Comans, R.N.J., 2002. Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Appl. Geochemistry* 17, 1503–1513.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E., van Riemsdijk, W.H., 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 958–971. <https://doi.org/10.1021/es0258879>
- NEN, 2003. *Leaching characteristics - Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with a column test- Solid earthy and stony materials.*

- US-EPA, 2012. Method 1313: Liquid-Solid Partitioning (LSP) as a Function of Eluate pH Using a Parallel Batch Extraction Procedure. United States - Environmental Protection Agency.
- van der Sloot, H.A., Dijkstra, J.J., 2004. Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials. Energy Res. Cent. Netherlands, Rep. No-. ECN-C-04-060, 44pp. Annex. 56.
- van der Sloot, H.A., Van Zomeren, A., Meeussen, J.C.L., Hoede, D., Rietra, R.P.J.J., Stenger, R., Lang, T., Schneider, M., Spanka, G., Stoltenberg-Hansson, E., Lerat, A., Dath, P., 2011. Environmental Criteria for Cement Based Products ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cement. Phase II: Blended Cements and methodology for impact assessment .
- Van Zomeren, A., 2008. On the nature of organic matter from natural and contaminated materials - isolation methods, characterisation and application to geochemical modelling. PhD Thesis, Wageningen University and Research Centre, Department of Soil Quality.

6 Ondertekening

Petten, 30-1-2019



J.J. Dijkstra
Auteur/Senior Scientist



A. van Zomeren
Auteur/Projectleider



I. Velzeboer
Reviewer/Scientist



H. den Uil
Deputy Research Manager