

VERBLIJFSTIJDEN VAN Zn en Cd

C.H. VAN DER WEYDEN¹⁾

Tussen Zn en Cd bestaat zowel geochemisch als industriëel een correlatie. Op basis van kennis van het gedrag van deze metalen in de natuurlijke kringloop (gesteente, bodem-rivieren, sedimenten-zeeën, oceanen, sedimenten) kunnen ook voorspellingen gedaan worden over het lot van lokale verontreinigingen.

Het gekozen uitgangspunt is de vergelijking van de Zn/Cd-verhouding in de verschillende sferen. Daarvoor de volgende sterk vereenvoudigde tabel:

tabel 1

	Zn (ppb)	Cd (ppb)	Zn/Cd
gemiddelde korst	75.000	170	450
rivierwater	10	0,03	330
zeewater	6	0,11	50

De grotere reactiviteit van Zn in de hydrosfeer en vooral in zeewater, zoals deze tabel blijkt, werd experimenteel bestudeerd door middel van adsorptie-experimenten (met radioactieve tracers) aan kleien en Fe- en Mn-oxiden in zowel 0,001 m CaCl₂ als in zeewater bij pH7 en bij pH8. Als kleien werden gebruikt:

tabel 2

	CEC (meq/100 g)	BET-opp. (m ² /g)
montmorilloniet	70	<2
kaolinite	12	<2
illiet	39	156
"diepzeeklei"	19	<2

Uit de sorptie-isothermen van metaaloplossingen in het concentratiegebied van 10⁻⁵ – 10⁻⁷ m, blijkt dat illiet veel sterker adsorbeert dan kasoliet en montmorilloniet, terwijl de diepzeeklei (zeer fijn kwarts, veldspaat, illiet en kalk) nog sterker adsorbeert dan illiet. Deze gegevens zou men op grond van de CEC-waarden niet verwachten en zijn ook niet geheel in overeenstemming te brengen met de verschillen in specifieke oppervlakken zoals bepaald door gasadsorptie (diepzeeklei!). Er is sprake van specifieke sorptie, maar het mechanisme is niet geheel duidelijk.

Uit de verkregen isothermen blijkt verder dat de per gram klei geadsorbeerde hoeveelheid metaalion(X) ongeveer de volgende verhoudingen oplevert:

tabel 3

	X _{Zn} /X _{Cd}			
	pH7		pH8	
	Ca-chloride	zeewater	Ca-chloride	zeewater
montmorilloniet	3	10	7	25
kaolinite	4-5	11	9	30
illiet	5	11	11	25
gemiddeld	4	11	9	27

Naast sorpties aan kleien zou ook sorptie aan Fe- en Mn-oxiden een rol kunnen spelen als "sink" voor Zn en Cd.

De volgende vaste fasen werden gebruikt voor sorptie-experimenten in zeewater bij pH8:

tabel 4

	BET-opp. (m ² /g)	XRD-beschrijving
δ-MnO ₂	485	praktisch röntgenamorf
F ₂ O ₃ .nH ₂ O	niet bepaald	slecht gekristalliseerde hematiet

Voor Zn is de sorptie ruim twee ordes groter dan in het geval van de kleien; voor Cd geldt hetzelfde bij sorptie aan δ-MnO₂, terwijl de sorptie aan Fe₂O₃ slechts ongeveer 5X groter is dan voor kleien werd gevonden. Ook hier moeten selectieve sorpties een rol spelen. Een verschil in activiteit van de metaalionen in de diverse media vormt onvoldoende verklaring voor de waargenomen verschillen.

Aangetoond is dat inderdaad in "zoet" water en in zeewater Cd relatief (vergeleken met Zn) mobiel is. Verder moet, in zoverre als de aangetoonde sorpties reversibel zijn, desorptie van de metalen optreden wanneer de vaste fase van zoet in zout water komt.

De verblijftijden van Zn en Cd moeten, op grond van de experimentele resultaten, een orde van grootte verschillen in de oceanen. Berekeningen over de oceanische verblijftijden met behulp van de uitdrukking:

¹⁾ R.U.U. Vening Meinesz Lab. Afdeling Geochemie.

T (jaar) = $\frac{\text{hoeveelheid element in oplossing in oceaan}}{\text{hoeveelheid jaarlijks toegevoerd of gesedimenteerd}}$

leiden tot verblijftijden van ongeveer 20.000 en 170.000 jaar voor resp. Zn en Cd, waarbij de gegevens van tabel 1 werden gebruikt.

Tabel 1: Zware-metaalgehalten van rivierklei (ppm)

	recent	oud	referentie	
	uiterwaarden Waal	Betuwe Land van Maas en Waal	Müller	Schuling
	1)	2)	3)	4)
Zn	1600	140	95	48
Cu	280	40	45	52
Cr	340	90	96	104
Ni	70	30	70	53
Pb	300	40	20	16
Cd	10	3	0,3	0,13
Hg	6	0,2	0,4	0,17
As	55	15	—	1,7
Sb	6	1	—	0,25

1) 2): gehalten betrokken op gehele monster met ca. 50% < 16 µm

3) 4): gehalten betrokken op gehele monster, korrelgrootte niet bekend

Tabel 2: Zware metaal-gehalten van Rijn- en Eems slib (ppm)
(geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 µm)

	Rijn	Eems
Zn	2900	750
Cu	600	150
Cr	1200	180
Ni	100	80
Pb	800	100
Cd	40	—
Hg	20	3
As	200	60
Sb	20	—

Hierin is echter een erg laag Cd-gehalte voor gemiddeld "Natuurlijk" rivierwater aangehouden. Deze concentratie kan echter niet veel hoger zijn: wanneer men de berekening van de verblijftijd van Cd uitvoert met behulp van gegevens over sedimentatiesnelheid en de Cd-concentratie in de sedimenten komt men op een zelfde grootte voor T van Cd uit. Betrouwbare Cd-metingen zoals de laatste jaren mogelijk zijn werden tot nu toe alleen op grote schaal uitgevoerd in gebieden waar industriële invloeden op de samenstelling van het oppervlaktewater onmiskenbaar zijn.