

Faculteit Wetenschappen  
Master in de Milieuwetenschap

## De invloed van mijnbouw op metaalconcentraties in aquatische ecosystemen in Bolivia.

---

Wat zijn de gevolgen van het kanaliseren van de rivier 'Tagarete' in Oruro (Bolivië) voor de  
pollutiegraad in het Uru Uru meer?

Karolien Van den Nouweland

Promotor: Johnny Teuchies

Academiejaar 2018-2019

Masterproef ingediend tot het behalen van de graad van

**MASTER IN DE MILIEUWETENSCHAP**



## 1. Woord vooraf

Dit onderzoek is gebeurd in samenwerking met vzw Catapa, een Belgische vrijwilligersbeweging die werkt rond duurzame ontwikkeling, met focus op de mijnbouwproblematiek. Zij werken op hun beurt samen met een lokale NGO in Oruro, te Bolivia: Centro de Ecología y Pueblos Andinos (CEPA). Zij hebben mij ter plaatse begeleid en het is op hun vraag dat ik mijn onderzoeksvraag gespecificeerd heb tot wat ze is, omdat dit thema een actuele bezorgdheid is. Ik wil hen graag bedanken voor deze kans, hun gastvrijheid en de interesse in mijn onderzoek.

Het schrijven van deze thesis was een zeer interessant proces en was niet mogelijk geweest zonder de hulp van een aantal personen. Eerst en vooral wil ik mijn promotor Johnny Teuchies bedanken voor de geduldige begeleiding, de snelle antwoorden op al mijn vragen en de duidelijke en klare taal.

Daarnaast was ik er nooit in geslaagd om het veldwerk tot een goed einde te brengen zonder professor Zacarias van de UTO (Universidad Tecnica de Oruro). Hij toonde me de beste meetpunten en nam me op sleeptouw met zijn 4x4. Samen zochten we oplossingen en antwoorden op de hindernissen die we tegenkwamen. Ook wil ik Frans van de organisatie DIMRESA bedanken voor het uitlenen van zijn zelf ontworpen boor om sediment mee op te halen.

Bedankt aan alle studenten die zoveel interesse hadden in het onderzoek en me gastvrij ontvingen in Oruro. Bedankt voor de assistentie bij het nemen van de stalen en om me de beste 'Empanaderia' van Oruro te tonen.

En tot slot, muchissimas gracias aan mijn gastgezin (Pati en Oscar) en aan de prachtige bergen van het Sajama National Park die mijn verblijf in Bolivia onvergetelijk maakten.

## 2. Abstract (English)

The mining operations in Oruro, Bolivia, have an enormous impact on people and the environment. The region was declared a 'disaster area'. This research focuses on the pollution of the Tagarete River, which connects the 'San Jose' copper and tin mine, located just outside the centre of the city of Oruro, with the Uru Uru lake.

The pollution is characterized in the water and sediment of both the river and the lake, and this by means of water and sediment samples. For taking the water samples in the river, 3 measuring moments were determined (March, April and May). To take the soil samples, 1 measurement point was determined (March), just like for the water and soil samples in the Uru Uru Lake (April). After an in situ measurement on site, the samples were taken and transported to the UAntwerpen (campus Groenenborger), where they were analysed using the glow loss method, the AVS-SEM method (Acid Volatile Sulfide - Simultaneously Extracted Metals), a particle size measurement and a metal analysis of the water and the sediment.

In addition, there is a great deal of concern about the canalisation of the Tagarete river, which is currently being planned. This research studies the pros and cons of this intervention.

After analysis, we can conclude that the metal concentrations are much higher than the permitted amounts. If we compare these with the environmental quality standards, we can speak of alarmingly high concentrations. A large part of the pollution is bioavailable, while another part is adsorbed in the sediment. It is therefore concluded that channelling can be dangerous. This is not only because the cement will be affected quickly due to its high acidity, but also because the sulphide-bound metals can be released when the sediment comes into contact with oxygen during the excavations. In addition, this would mean that the pollution will end up even more concentrated at one place in the lake. The installation of a constructed wetland can offer a cheap and environmentally friendly solution to filter the waste water.

**Keywords:** Latin America, Bolivia, mining, metal pollution, aquatic ecosystems, canalization, bioavailability, constructed wetland, Acid Volatile Sulfide, Simultaneously Extracted Metals, metal analysis.

### 3. Abstract (Nederlands)

De mijnbouwoperaties in Oruro, te Bolivia, hebben een enorme impact op mens en milieu. De regio werd daarom uitgeroepen tot 'rampgebied'. Dit onderzoek focust op de vervuiling van de Tagarete rivier, die de 'San Jose' koper- en tinmijn, gelegen net buiten het centrum van de stad Oruro, verbindt met het Uru Uru meer.

De verontreiniging wordt gekarakteriseerd in het water en het sediment van zowel de rivier als het meer, en dit aan de hand van water- en sedimentstalen. Voor het nemen van de waterstalen in de rivier werden 3 meetmomenten bepaald (maart, april en mei). Voor het nemen van de bodemstalen werd 1 meetmoment bepaald (maart), net als voor de water- en bodemstalen in het Uru Uru meer (april). Na een in situ meting ter plaatse, werden de stalen genomen en getransporteerd naar de UAntwerpen (campus Groenenborger), waar ze geanalyseerd werden aan de hand van de gloeiverliesmethode, de AVS-SEM methode (Acid Volatile Sulfide – Simultaneously Extracted Metals), een korrelgroottemeting en een metaalanalyse van het water en het sediment.

Er is er een grote bezorgdheid omtrent de kanalisatie van de Tagarete rivier die op de planning staat. Na de karakterisatie van de verontreiniging bestudeert dit onderzoek de voor- en nadelen van deze ingreep.

Na analyse kunnen we concluderen dat de metaalconcentraties veel hoger liggen dan de toegelaten hoeveelheden. Als we deze vergelijken met de milieukwaliteitsnormen kunnen we spreken van alarmerend hoge concentraties. Een groot deel van de pollutie is biobeschikbaar, een ander deel is geadsorbeerd in het sediment. Er wordt dan ook geconcludeerd dat de kanalisatie gevaarlijk kan zijn. Niet alleen omdat het cement snel zal aangetast worden wegens de hoge zuurtegraad, maar ook omdat de sulfide-gebonden metalen vrij kunnen komen wanneer het sediment in aanraking komt met zuurstof tijdens de opgravingen. Daarnaast zou dit betekenen dat de pollutie nog meer geconcentreerd op 1 plaats terecht zal komen in het meer. Het installeren van een constructed wetland is een goedkoop en milieuvriendelijk advies om het afvalwater te filteren.

**Sleutelwoorden:** Latijns-Amerika, Bolivia, mijnbouw, metaalpollutie, aquatische ecosystemen, kanalisatie, biobeschikbaarheid, constructed wetland, Acid Volatile Sulfide, Simultaneously Extracted Metals, metaalanalyse.

## 4. Inhoudstafel

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.    | Woord vooraf.....   | 2  |
| 2.    | Abstract (English).....   | 3  |
| 3.    | Abstract (Nederlands).....  | 4  |
| 4.    | Inhoudstafel.....   | 5  |
| 1.    | Inleiding .....   | 7  |
| 1.1   | Achtergrond.....  | 7  |
| 1.2   | Vorming en samenstelling van zuur mijnwater (ZMW).....            | 10 |
| 1.2.1 | Vorming .....   | 10 |
| 1.2.2 | Samenstelling .....   | 11 |
| 1.2.3 | Biobeschikbaarheid van metalen.....                               | 12 |
| 1.3   | Huishoudelijk afvalwater .....                                    | 14 |
| 1.4   | Chemische reactie met cement .....                                | 15 |
| 1.4.1 | Oplossingsreacties door zuren.....                                | 15 |
| 1.4.2 | Soorten zuuraantasting.....                                       | 15 |
| 1.4.3 | Factoren die van invloed zijn op de snelheid van aantasting ..... | 17 |
| 2.    | multidisciplinaire benadering .....                               | 18 |
| 3.    | Hypotheses en doelstelling.....                                   | 19 |
| 4.    | Materiaal en methoden .....                                       | 21 |
| 4.1   | Karakterisatie van het gebied en de mijn.....                     | 21 |
| 4.1.1 | Ligging.....  | 21 |
| 4.1.2 | Klimatologisch .....  | 21 |
| 4.1.3 | Werking van de mijn 'San Jose' .....                              | 22 |
| 4.2   | Problematiek.....   | 22 |
| 4.2.1 | Algemene effecten .....   | 22 |
| 4.2.2 | San José .....  | 24 |
| 4.3   | Methoden .....  | 25 |
| 4.3.1 | Meetpunten .....  | 25 |
| 4.3.2 | Staalname.....  | 27 |
| 4.3.3 | Methodologie analyses .....                                       | 28 |
| 5.    | Resultaten.....   | 30 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 5.1   | Algemeen.....                           | 30 |
| 5.1.1 | Water (opgeloste concentratie) .....    | 30 |
| 5.1.2 | Sediment .....                          | 34 |
| 5.2   | patronen .....                          | 36 |
| 5.3   | Biobeschikbaarheid.....                 | 38 |
| 6.    | Discussie .....                         | 42 |
| 6.1   | Concentraties in water en sediment..... | 42 |
| 6.2   | Mogelijke effecten .....                | 44 |
| 6.3   | Kanaliseren: een goed idee? .....       | 46 |
| 6.4   | Constructed wetland .....               | 47 |
| 7.    | Besluit .....                           | 48 |
| 8.    | Bibliografie .....                      | 50 |

# 1. Inleiding

## 1.1 Achtergrond

Sinds de jaren '90 kent mijnbouw een enorme groei. De vraag naar metalen groeit snel over de hele wereld, vooral daar waar economieën groeien (Luoma & Rainbow, 2008). De combinatie van nieuwe mijnbouwtechnologieën, hoge grondstoffenprijzen en de institutionele hervormingen van de sector en de economie, hebben van Latijns-Amerika een geliefd gebied gemaakt voor investeerders. Aangezien de mondiale vraag naar grondstoffen blijft stijgen -door bevolkings- en consumptiegroei- is dit een zeer winstgevende handel. De eeuwenlange mijnbouwactiviteiten hebben daarentegen een enorme milieu-impact. Naast gezondheidsrisico's en gevaarlijke werksituaties zien we ook dat ecosystemen in bepaalde mijnbouwregio's al onomkeerbaar beschadigd zijn. Dit is bijvoorbeeld het geval in het rivierbekken van de Desaguadero rivier in het departement Oruro, te Bolivia (Catapa, persoonlijke communicatie, 02/2019). Daar lozen de mijnoperaties van o.a. Glencore, en Newmont Mining het afvalwater van de San José mijn in de Desaguadero en de Tagarete rivier, die uitmonden in de meren Uru Uru en Poopó. Vroeger vonden we in het Poopó meer vissen, eenden, meeuwen en flamingo's in grote aantallen. Tegenwoordig heeft dit meer zeer ernstige droogteproblemen en vinden we er amper flora en fauna, dit als gevolg van de mijnbouwcontaminatie en een veranderend klimaat (Quillaguamán Sánchez, 2016).

De San José mijn is een Ag-Sn (zilver-tin) mijn, net buiten het centrum van Oruro op de Boliviaanse Altiplano (hoogvlakte). Het lozen van hun vervuild afvalwater heeft ernstige gevolgen voor de traditionele activiteiten van de bevolking. Rond het Uru Uru meer wonen inheemse volkeren die afhankelijk zijn van het meer voor o.a. visvangst (Catapa, persoonlijke communicatie, 2/2019). Ondertussen is het gebied bestempeld als 'rampgebied' (Quillaguamán Sánchez, 2016). De bevolking wordt verplicht om over te schakelen op andere bronnen van inkomsten zoals het maken van artisanale producten (truien, mandjes, etc.) of agricultuur (CEPA, persoonlijke communicatie, 3/2019), maar ook voor landbouw is het water niet geschikt. Boeren zien hun vee sterven na het drinken van vervuild mijnwater, ze zien hun oogst achteruit gaan en hun gronden eroderen door de massale hoeveelheid water die de mijnconcessies consumeren. Mensen zien hun waterputten uitdrogen en hun dorpen ontvolken wegens de toenemende stadsvlucht

Helaas heeft deze problematiek tot geen enkele concrete actie geleid om het gebied te beschermen tegen verdere vervuiling. Er leven nog amper vissen, watervogels blijven weg en veel dieren sterven. Het Uru volk heeft problemen om rond te komen, maar er is vaak ook te weinig geld om te verhuizen



en ergens anders de kost te gaan verdienen, met zeer moeilijke situaties als gevolg (CEPA, persoonlijke communicatie, 3/2019).

Vroeger, tijdens de koloniale tijd tot het begin van de 20<sup>e</sup> eeuw, was de Tagarete, die de mijn verbindt met het meer, een oase van verfrissing voor een volk zonder drinkwater. Waarschijnlijk heeft deze rivier, waarvan er zeer weinig gegevens beschikbaar zijn, in de negentiende eeuw en misschien al eerder een aanzienlijk debiet gehad. De Tagarete was de referentie van de Orureense identiteit. Zo bestond er reeds in 1886 een krant met als naam 'El Tagarete'. Rond 1929 werd het een toeristische trekpleister waar mensen o.a. boottochtjes kwamen maken. Op sommige foto's is het mogelijk om zelfs eenden in de wateren op te merken, iets wat vandaag de dag onmogelijk is (Centro Cultural de la Feria del Desempolvado, 2016). De rivier is op sommige plaatsen niets meer dan een klein stroompje wegens; de enorme hoeveelheid water die afgetapt wordt voor de mijnbouw, het gecontamineerde water dat vrijgegeven wordt en een veranderd klimaat. Daarbij komt dat men deze afvalstroom wil kanaliseren in een cementen buis zodat dit mooier oogt in de omgeving en om de stad te vrijwaren van de onaangename Tagarete geur. Er komen hierbij mogelijks heel wat nefaste gevolgen kijken die meegenomen en onderzocht worden in dit onderzoek.



Fig.1: Weergave verschillende afvalstromen naar het Uru Uru meer (Jhenny Coca Rios, 2013)

De verschillende afvalstromen die in het Uru Uru meer terecht komen:

**Oranje: Rio Desaguadero**

→ afvalwater goudmijn Kori Kollo

**Lichtblauw: Rio Desaguadero**

→ afvalwater goudmijn Korichaca

**Groen: Rio Tagarete**

→ afvalwater tin en kopermijn San Jose

**Donkerblauw: rioolwater Oruro**

→ zonder zuivering

**Roze: Rio Santa Fe**

→ afvalwater Morococala-Santa Fe-Japo zilver, lood, tin en zink mijn

**Rood: Rio Huanuni**

→ afvalwater tin mijn Huanuni

In bovenstaande rivieren wordt ook vaak huishoudelijk afvalwater geloosd. Daarnaast is zwerfvuil zowel in de rivieren als aan het Uru Uru meer een zeer groot probleem in de streek.

Het Uru Uru meer bevindt zich op hoogtes tussen 3600 en 3900 m (PPO-3, 1996). Het is een bergachtig bekken, omgeven door de Andes. Dit meer maakt deel uit van een groter systeem, bestaande uit de bekken van het Titicacameer, de Desaguadero rivier, het Poopó meer en de zoutvlakten, ook wel TDPS genoemd (Pérez Preciado et al.).

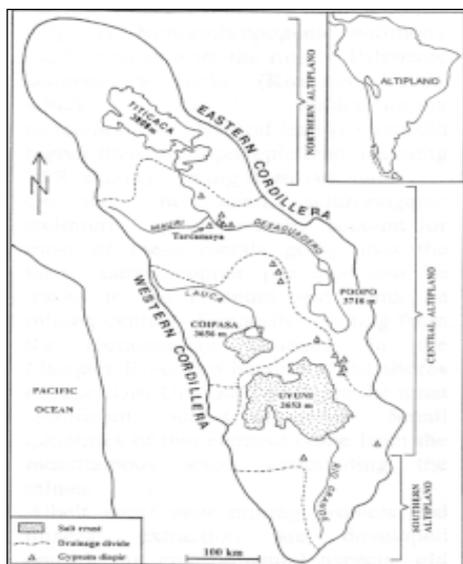


Fig. 2. Schematische kaart van de hoogvlakte met het TDPS systeem (Risacher & Fritz, 2000).

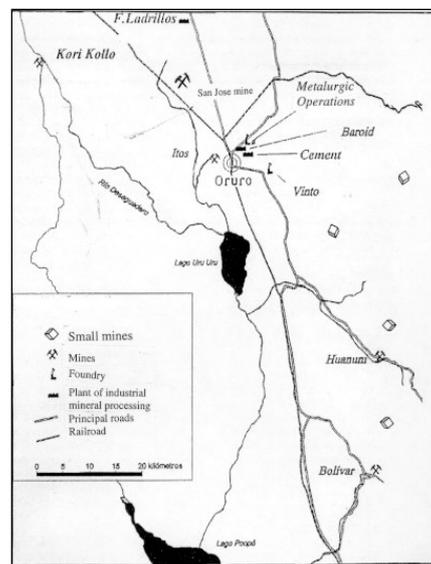


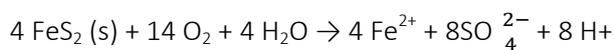
Fig. 3. Locatie van de mijnen (PPO-6, 1992)

## 1.2 Vorming en samenstelling van zuur mijnwater (ZMW)

### 1.2.1 Vorming

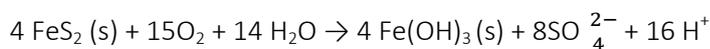
Het zuur mijnwater (ZMW) in de San Jose mijn ontstaat wanneer pyriet (een sulfiden- houdend mineraal) in aanraking komt met zuurstof en water (Luoma & Rainbow, 2008). Zuurstof veroorzaakt de oxidatie van de gereduceerde sulfiden tot sulfaten, waardoor een pH-daling optreedt. Door deze pH-daling gaan aanwezige metalen in oplossing.

De onderstaande reactie toont de afbraak van pyriet in aanwezigheid van O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O.

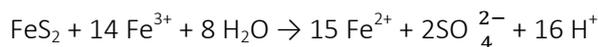


De opgeloste metalen komen terecht komen in het infiltratie- en grondwater. Daarnaast wordt het afvalwater afgevoerd via de Tagarete rivier, waarin de metalen verder in oplossing gaan en getransporteerd worden richting het Uru Uru meer. Naast deze primaire zuurheid kan ook secundaire zuurheid ontstaan door de oxidatie van Fe<sup>2+</sup> (Luoma & Rainbow, 2008).

De totaalreactie wordt bijgevolg dan:



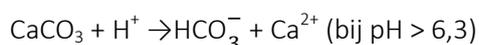
Pyriet kan ook in de aanwezigheid van Fe<sup>3+</sup> geoxideerd worden, volgens onderstaande reactie (Singer & Stumm, 1970):

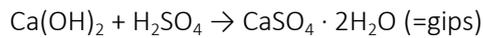


De oxidatie van pyriet kan verder gekatalyseerd worden door de activiteit van acidogene sulfide-oxiderende bacteriën (Rawlings et al., 1999). Vooral bij lage pH-waarden (2-3), zoals in de Tagarete rivier, is deze bacteriële oxidatie dominant ten opzichte van de abiotische. Bij hogere pH-waarden (6-7), wat in de Tagarete op bepaalde plaatsen kan voorkomen als het veel geregend heeft, domineert de hierboven beschreven abiotische oxidatie (Nieto et al., 2007).

Wanneer het ZMW door kalkhoudende gesteenten zoals dolomiet of calciet sijpelt, kan het geneutraliseerd worden. Hierdoor kunnen de opgeloste metalen opnieuw adsorberen op mineraaloppervlakken neerslaan als secundaire sulfiden (Mortier, 2008).

Volgende reacties geven de pH stijging weer als gevolg van deze neutralisatie.

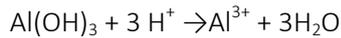




Ook aluminosilicaten kunnen bijdragen tot de neutralisatie van ZMW:



Tot slot kunnen ook andere mineralen zoals aluminiumhydroxide de zuurtegraad verminderen:



(Bellaloui et al., 1999)

Figuur 4 vat alle beschreven reacties samen die plaatsvinden naar aanleiding van het lozen van het ZMW in de San Jose mijn:

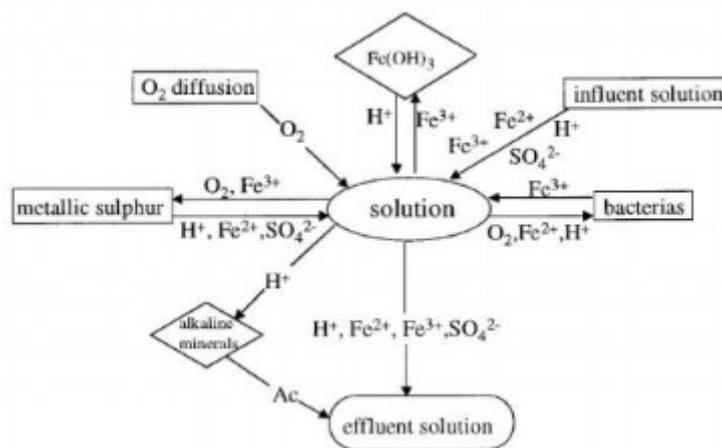


Fig.4: Conceptueel model van ZMW (Jaynes et al., 1984)

### 1.2.2 Samenstelling

De afvalstroom van de San Jose mijn bevat grote hoeveelheden sulfaten,  $\text{SO}_4^{2-}$ , zoals duidelijk blijkt uit bovenstaande reacties. Onder andere werden hierdoor reeds in 1994 pH-waarden van 5 tot zelfs 1 bereikt in de afvalstromen van de San Jose mijn. Daarnaast vond men ook, door de verlaagde pH en dus verhoogde metaaloplosbaarheid, verschillende metalen terug (Pastor et al., 2015).

In figuur 5 ziet men duidelijk dat de oplosbaarheid van de verschillende metaalhydroxiden afhankelijk is van een veranderende pH-waarde. Het is duidelijk dat de oplosbaarheid van de hydroxiden stijgt bij verlaagde pH.

Er kunnen ook richtwaarden voor de pH gegeven worden waarbij het metaal optimaal neerslaat en dit aan de hand van de oplosbaarheidsconstanten van de verschillende metaalhydroxiden (Tabel 1). Hieruit wordt duidelijk dat niet alle metalen optimaal neerslaan bij dezelfde pH-waarden (Zumdahl & DeCoste, 2012).<sup>1</sup>

Tabel 1:  $K_{sp}$ -waarden en pH-waarden voor optimale neerslagvorming van metaalhydroxiden (Zumdahl & DeCoste, 2012).

| Metaal | $K_{sp}$ (in mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> ) | pH    |
|--------|---|-------|
| Cd     | $5,0 * 10^{-15}$                                | 11-12 |
| Cu     | $4,8 * 10^{-20}$                                | 9-10  |
| Fe     | $1,6 * 10^{-39}$                                | 3-4   |
| Mn     | $1,6 * 10^{-13}$                                | 10-11 |
| Ni     | $6,0 * 10^{-16}$                                | 10-11 |
| Pb     | $1,2 * 10^{-20}$                                | 9-10  |
| Zn     | $3,0 * 10^{-16}$                                | 9-10  |

### 1.2.3 Biobeschikbaarheid van metalen

De beschikbaarheid en neerslagvorming van de verschillende metalen bepaalt mede het gevaar voor verspreiding doorheen de rivier, uitloging naar grondwater en bio-accumulatie. Oxiden en hydroxiden van Fe, die in grote mate aanwezig zijn in de Tagarete door de oxidatie van pyriet (zie bovenstaande reacties), en vooral FeO(OH) slaan neer in de rivier en vormen sediment dat het bentisch leven verstoort. Bij een te hoge ijzerconcentratie kan het water bovendien niet als drinkwaterbron gebruikt worden, wat momenteel op sommige plaatsen rond het Uru Uru meer wel gebeurt, voornamelijk voor het vee (Hellier et al., 1994).

Daarnaast zijn de concentraties aan metalen ook afhankelijk van hun sulfide-oplosbaarheid (Tack, 2006). Sulfiden doen de mobiliteit en dus de toxiciteit van metalen in het water dalen. De biobeschikbaarheid van metalen in het riviersedimenten wordt dus meer beperkt, naarmate de aanwezigheid van sulfiden, die de metalen binden, groter wordt.

---

<sup>1</sup> Het oplosbaarheidsproduct  $K_{sp}$  is een evenwichtsconstante die specifiek is voor een bepaald zout. Het is het product van de activiteiten van de aanwezige ionen in een verzadigde oplossing van het zout.

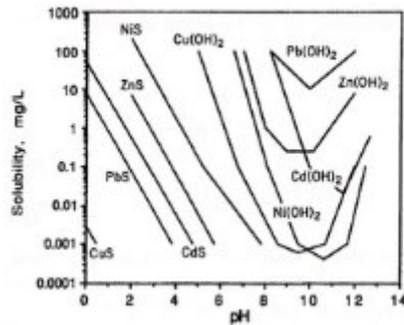


Fig.5: Oplosbaarheid metaalsulfiden en -hydroxiden (Tack, 2006)

Er ontstaat een belangrijk probleem wanneer dit slib geruimd zou worden en uitgespreid wordt op de oever. Door de blootstelling aan  $O_2$  worden de sulfiden namelijk omgezet tot sulfaten en worden de metalen gereduceerd (Vangheluwe et al., 2005).

Alhoewel zink afkomstig is van hetzelfde mineraal als cadmium, reageren ze op een verschillende manier. Door de verzuring wordt het zink meer oplosbaar, waardoor het ook minder gebonden wordt aan ijzer-oxihydroxiden. Tijdens het droge seizoen worden echter sulfaat-zouten neergeslagen (bv. melanteriet) waarin Zn opgenomen wordt. Hierdoor kunnen in het sediment alsnog hoge concentraties aan Zn teruggevonden worden tijdens het droge seizoen.

Het mineraal galena of galeniet ( $PbS$ ) is de grootste bron van lood ( $Pb$ ) in ZMW. Onder oxiderende omstandigheden verweert galena tot anglesiet ( $PbSO_4$ ), dat laag oplosbaar is bij pH-waarden lager dan 6 (Blowes et al., 2003).

Tin ( $Sn$ ) kent in tegenstelling tot de andere metalen geen sulfide maar een primair oxide als bron, nl. cassiteriet ( $SnO_2$ ). Dit oxide is zeer resistent, waardoor tin bijna volledig immobiel is. In een studie rond de Milluni-mijn in Noord-Bolivië, (Salvarredy-Aranguren et al., 2008) werd een kleine fractie teruggevonden in de ijzer-oxihydroxidenfractie. Wanneer men in deze studie de beschikbaarheid aan mogelijk schadelijke elementen rangschikte, kwam men deze volgorde:  $As > Fe > Pb > Cd > Zn > Cu > Sn$ .

Logischerwijs, spelen ook hydrologische condities in het Altiplanisch klimaat een rol in de verdeling, aanrijking en uitloging van de metalen. Tijdens het regenseizoen veroorzaakt de regen een verhoogde mobilisatie van elementen uit primaire en onstabiele tertiaire mineralen, resulterend in een stroomafwaartse "flush". Anderzijds verdunnen deze regens wel de concentratie aan toxische metalen (Clark et al., 2001).

Daarbij komt ook het belang van de textuur van een bodem. Deze wordt bepaald door de granulometrie of korrelgrootteverdeling van een bodem. Er wordt onderscheid gemaakt tussen

verschillende fracties. De zandfractie komt volgens Udden & Wentworth (Wentworth, 1922) overeen met de deeltjes groter dan 63  $\mu\text{m}$ . Zandbodems bezitten vrij grote drainageporiën en de bergingscapaciteit is laag. Voedingselementen zoals  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$  en  $\text{Ca}_2^+$  logen uit naar diepere lagen en de bovenste lagen worden dus chemisch arm. De tweede fractie is de leemfractie waarin de deeltjes met grootte van 2  $\mu\text{m}$  tot 63  $\mu\text{m}$  zitten. Deze fractie bezit een veel hogere waterbergingscapaciteit en is chemisch minder arm. De fractie kleiner dan 2  $\mu\text{m}$  is de kleifracctie. Door hun negatieve lading kunnen kleimineralen metalen aan hun oppervlak binden (Janssens, 2019). Algemeen zijn metalen in kleiige bodems sterker gebonden aan het oppervlak van de bodemdeeltjes (kleimineralen) dan in zandige bodems (Eriksson, 1989).

### 1.3 Huishoudelijk afvalwater

Er wordt een poging gedaan om een deel van het huishoudelijk afvalwater in een waterzuiveringsinstallatie te zuiveren in het Zuidoosten van de stad, maar deze installatie werkt niet (naar behoren). Naast de aparte stroom van huishoudelijk afvalwater die gekanaliseerd is, is er ook een groot deel dat op verschillende plaatsen in de Tagarete rivier terecht komt en dus het ZMW aanleunt om uiteindelijk samen met regenwaterstromingen ook in het Uru Uru meer terecht te komen.

Landbouwers die water nodig hebben voor irrigatie hebben vaak geen andere keuze dan het gebruik van dit afvalwater. Dit kan de gezondheid van mens en milieu daarentegen ernstig schaden (Qadir et al., 2007), voornamelijk door de bijbehorende pathogenen, maar in dit geval ook door metalen afkomstig uit de mijnbouw en andere ongewenste bestanddelen. Het is bekend dat huishoudelijk afvalwater persistente organische en anorganische verontreinigende stoffen bevat, waaronder metalen, nutriënten, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), polychloorbifenylen etc (Vlaeminck, 2018).

Daarnaast zijn boeren, consumenten en sommige overheidsinstellingen in veel landen zich niet volledig bewust van de kwalijke gevolgen van irrigatie met afvalwater. CEPA probeert hierin bijscholing te geven. Het gebrek aan financiële en technische middelen in veel ontwikkelingslanden, zoals Bolivia, maakt het verzamelen en behandelen van afvalwater tot een alomvattende strategie op lange termijn. Daarom is het noodzakelijk dat op korte termijn risicobeheersing en tussentijdse oplossingen gevonden worden om negatieve milieu- en gezondheidseffecten van afvalwaterirrigatie te voorkomen (Briefing, 2006), (Organization, 2006). Het gaat hierbij onder meer om de bescherming van de gezondheid van gebruikers en consumenten door middel van maatregelen op het niveau van de

landbouwbedrijven, maatregelen na de oogst en overheidsbeleid om een beter beheer van afvalwater te motiveren.

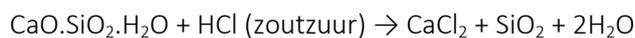
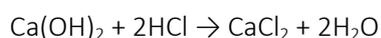
## 1.4 Chemische reactie met cement

Zuren, zoals die onder andere terug te vinden zijn in het ZMW en in het rioolwater, zijn agressief voor beton. Er zijn betontechnologische maatregelen nodig om aantasting te vermijden, maar bij sterke zuren, zoals hier het geval is, zijn zelfs deze maatregelen onvoldoende.

In riolen spreekt men van een specifieke vorm van zuuraantasting, namelijk de biogene zwavelzuuraantasting (Cement&BetonCentrum, 2014a). Het kanaliseren van de Tagarete rivier in een betonnen buis kan dus nefaste gevolgen hebben.

### 1.4.1 Oplossingsreacties door zuren

Cementsteen bestaat uit calciumoxide (CaO), siliciumoxide (SiO<sub>2</sub>) en water, wat resulteert in calciumsilicaathydraat (CSH). De poriën van de cementsteen zijn gevuld met een verzadigde oplossing van calciumhydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>). Een zuur zal eerst reageren met calciumhydroxide waarna het calcium uit de cementsteen in oplossing zal gaan:



Hierdoor gaat de samenhang van de cementsteen verloren met sterkteverlies tot gevolg (Cement&BetonCentrum, 2014b).

### 1.4.2 Soorten zuuraantasting

Beton wordt bij elkaar wordt gehouden door cementsteen, dat gevormd is door de chemische reactie tussen cement en water. Naast calciumsilicaathydraat bestaat cementsteen ook uit niet-gehydrateerd cement, calciumhydroxide en water. Het calciumhydroxide zorgt voor een pH-waarde van het poriewater van meer dan 12,5.

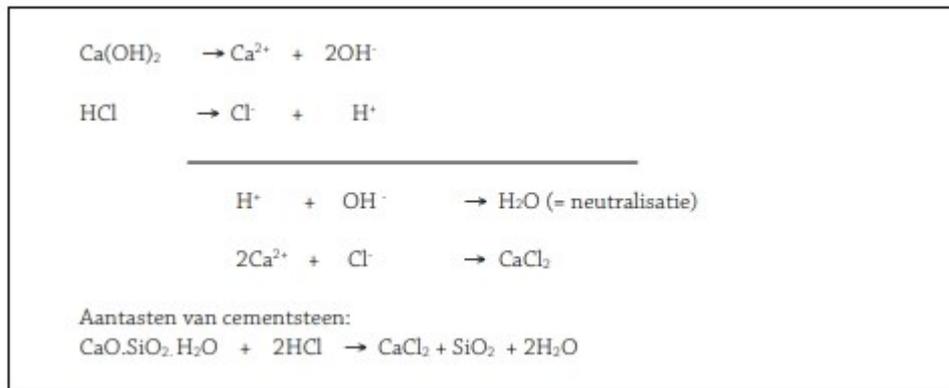
Bij de zuuraantasting van beton/cementsteen kan onderscheid gemaakt worden in 2 soorten aantasting: aantasting door uitloging en door oplossing.

Aantasting door uitloging kan ontstaan doordat concentraties van bepaalde ionen, zoals calcium- en hydroxide-ionen, in het poriewater hoger zijn dan in de omgeving. Door het verschil in concentratie



ontstaat er een beweging van de ionen vanuit het beton naar de omgeving. Aantasting door oplossing kan ontstaan doordat het chemisch evenwicht tussen de vaste stof en de omringende (porie)vloeistof is verbroken waardoor de vaste stof in oplossing gaat.

Algemeen kunnen we stellen dat de reactie van beton bij contact met een zuur als gevolg heeft dat in eerste reactie de zuur-ionen zullen reageren met de hydroxide-ionen (Cement&BetonCentrum, 2014a).



*Fig.6: Reactie beton met zuur (Cement&BetonCentrum, 2014a)*

In bovenstaande reacties is te zien dat er watermoleculen gevormd worden door de reactie van de hydroxide-ionen en de waterstofionen (= neutralisatieproces). Dankzij deze neutralisatie neemt de zuurtegraad van het zuur af alsook de pH van het beton. Door de reactie met zoutzuur wordt ook calciumchloride ( $\text{CaCl}_2$ ) gevormd. Om de chemische stabiliteit van de cementsteen te behouden, zal calciumhydroxide in oplossing gaan. Dit proces zal zolang blijven doorgaan totdat de pH van de zuuroplossing gelijk is aan de basische pH van 12,5 of meer, die nodig is om de cementsteen stabiel te houden. Hierdoor neemt de poreusheid en daarmee ook de permeabiliteit van de cementsteen toe en kan het zuur nog sneller indringen. Als de hoeveelheid calciumhydroxide is uitgeput, start de aantasting van de cementsteen.

Onder invloed van bacteriën kan het zwavelwaterstof ( $\text{H}_2\text{S}$ ) van het huishoudelijk afvalwater worden geoxideerd tot het veel sterkere zwavelzuur dat een destructieve invloed heeft. Dit wordt ook wel biogene zwavelzuuraantasting genoemd.

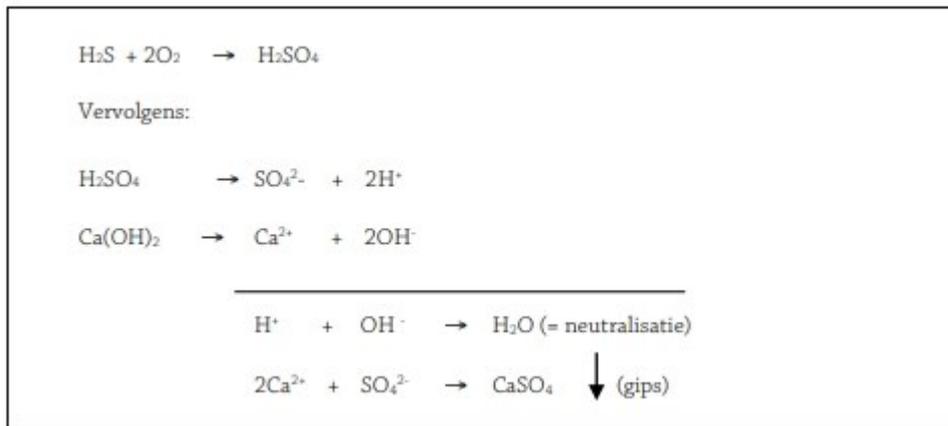


Fig.7: Biogene zwavelzuuraantasting (Cement&BetonCentrum, 2014b)

Volgende processen vinden plaats:

1. Anaërobe bacteriën zetten zwavelverbindingen in het rioolwater om naar sulfiden
2. Sulfideverbindingen die in het water zijn opgelost gaan naar hun gasvorm in de rioolatmosfeer
3. Aërobe bacteriën zetten sulfiden om naar zwavelzuur (bevinden zich op de vochtige wanden van de buis boven het gemiddelde waterpeil)
4. Aantasting van de cementsteen door het geconcentreerde zwavelzuur (pH-waarde die beneden 1 kan dalen). De uiteindelijke aantasting van de cementsteen vindt plaats door oplossing. Aan het oppervlak wordt gips gevormd dat vaak als een korst op het oppervlak achterblijft.

Aantasting kan ook gebeuren door zacht water. Dit is water dat weinig of geen kalk (CaO) bevat <sup>2</sup>. In dit water kan de (vrije) kalk uit de cementsteen gemakkelijk oplossen. Zacht water is matig agressief.

#### 1.4.3 Factoren die van invloed zijn op de snelheid van aantasting

In welke mate aantasting door een zuur plaats vindt, hangt af van de aard en de concentratie van dit zuur. Sterke zuren, zoals die afkomstig uit de mijnbouw van San Jose, zijn destructief. Maar ook zwakkere zuren kunnen destructief zijn. Er zijn verschillende factoren van belang wat betreft de mate waarin en de snelheid waarmee beton door zuur wordt aangetast. Er is de agressiviteit van de oplossing, bepaald door de pH-waarde van de zure vloeistof, die zeer laag is in de Tagarete rivier. Daarnaast is er de mate waarin het zuur wordt ververst. Het gevolg van de aantasting is dat het zuur wordt geneutraliseerd. Wil het zijn werking blijven doen, dan zal dus opnieuw vers zuur moeten worden aangevuld. In het geval van de San Jose mijn wordt er dagelijks nieuw ZMW geloosd dus is er sprake van zeer regelmatige verversing. Tot slot is er de weerstand van beton tegen aantasting.

<sup>2</sup> Definitie bepaald volgens NEN 6441: water met een totale hardheid kleiner dan 0,55 mmol/l (circa 30 mg CaO per liter).

Beton wordt reeds aangetast vanaf een pH kleiner dan 6,5. Vanaf een pH kleiner dan 4 is sprake van een zeer grote mate van agressiviteit. Beton samengesteld met hoogovencement wordt minder aangetast dan beton op basis van portlandcement. De hogere dichtheid van de cementsteen van hoogovencement is hier de reden voor. Het is niet duidelijk welk soort cement in deze casus gebruikt zal worden (Cement&BetonCentrum, 2014a).

In figuur 8 zien we duidelijk de massaverandering bij 6 weken blootstelling aan pH = 2.

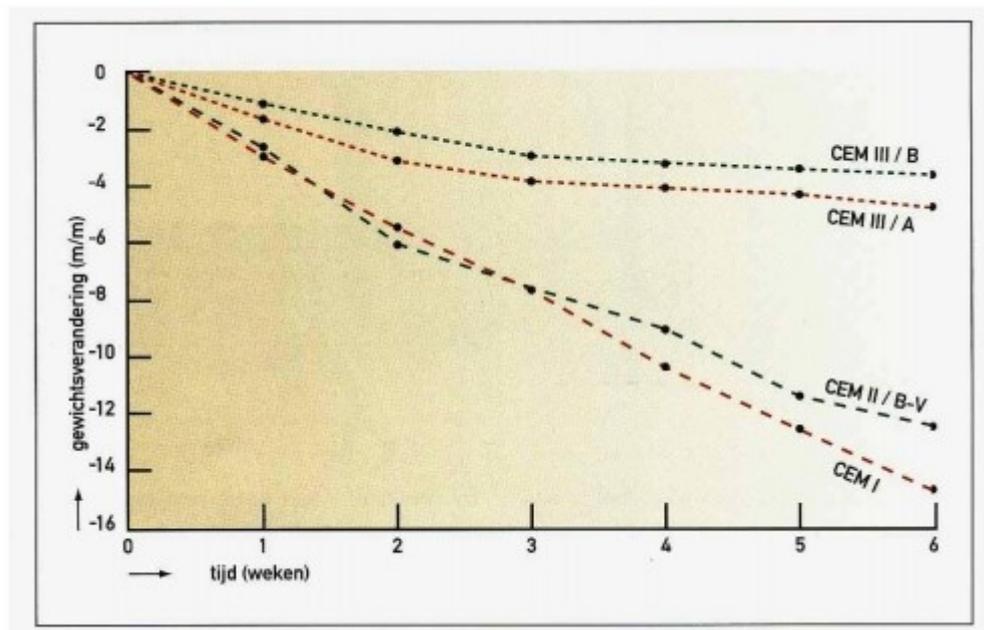


Fig.8: Massaverandering bij 6 weken blootstelling aan pH 2 (Cement&BetonCentrum, 2014a)

## 2. Multidisciplinaire benadering

Milieu problemen kunnen benaderd worden vanuit verschillende wetenschappelijke disciplines. Toegepast op het thema mijnbouwvervuiling kunnen we stellen dat er naast een milieuwetenschappelijke benadering, ook een sociaalwetenschappelijke, antropologische, juridische, natuurwetenschappelijke, economische en technologische invalshoek bestaat.

Een sociaalwetenschappelijke benadering geeft de menselijke percepties en ervaringen rond een milieuprobleem weer. In deze casus wordt de mens ongewild betrokken bij het probleem omdat men het vervuilde water gebruikt om te overleven. Er is dus een grote sociale impact.

Waar men bij sociale wetenschappen vaker op een meer kwalitatieve wijze op zoek gaat naar tendensen, wordt bij natuurwetenschappelijk onderzoek sneller een kwantitatieve analysetechniek gebruikt. Er wordt gezocht naar statistisch significante effecten van milieuvervuiling. Enerzijds wordt

het humane aspect behandeld (gezondheidswetenschappelijk, toxicologisch), anderzijds het ecologische aspect (o.a. ecotoxicologie, bio-accumulatie, bio beschikbaarheid).

Het is daarnaast interessant om het juridische kader te betrekken. Het hangt steeds af van de aard van de inbreuk of deze administratief dan wel strafrechtelijk benaderd wordt. Zo zal een kleine vervuiling ,die het gevolg is van een nalatigheid, over het algemeen eerder administratief behandeld worden terwijl acties met een potentieel grote vervuiling, die systematisch met medeweten van het bestuur van het bedrijf worden doorgevoerd, aanleiding kunnen geven tot een strafrechtelijke sanctie (voordeelontneming, strafrechtelijke geldboetes, gevangenisstraf, verlies van burgerlijke en politieke rechten, etc.). Voor beide sanctievormen is de rol van de overheid bij de controle en opvolging van delicten cruciaal. Dit houdt in: de inspectie, de toezichthouders, de politie, de openbare aanklager, etc. Volgens de Boliviaanse wet art 95: *La Secretaría Nacional del Medio Ambiente y/o las Secretarías Departamentales con la cooperación de las autoridades competentes*. Hier loopt het helaas grondig mis en kan men zich vragen stellen bij de prioriteit die de Boliviaanse overheid toebedeelt aan de economische belangen bij mijnbouwoperaties.

Bodemvervuiling met metalen heeft economische oorzaken, gevolgen en oplossingen. Aangezien de uitstoters economische actoren zijn, kan economie een bijdrage leveren aan de oplossing van het metaalprobleem (Verbruggen, 2008).

De belangrijkste economische oorzaak van bodemvervuiling is het feit dat er hier geen kost is voor het bedrijf om bodem te vervuilen, terwijl dit wel economische implicaties heeft op toekomstige mogelijkheden voor bodemgebruik op deze vervuilde plaats.

Tot slot kan het zeer nuttig zijn om vanuit technologisch oogpunt te kijken naar eventuele oplossingen die in deze casus haalbaar zijn. Op welke manier gaat men momenteel te werk en hoe kan dit verbeterd worden?

### **3. Hypotheses en doelstelling**

De Tagarete rivier bestaat uit het afvalwater van de San Jose mijn, huishoudelijk afvalwater en regenwater. De Boliviaanse regering spreekt er sinds enkele jaren over om de afvalstroom van de San Jose mijn, die momenteel door de Tagarete stroomt, af te zonderen en te kanaliseren via een buis. Het is niet duidelijk wat de invloed daarvan zal zijn op de instroom van pollutanten naar het meer toe, maar wel zijn er enkele verontrustende hypothesen. Uit bovenstaande literatuurstudie blijkt dat er in ieder geval heel wat zaken zijn om rekening mee te houden.

De **doelstelling** van deze scriptie is allereerst het karakteriseren van de verontreiniging in het water en het sediment van de rivier Tagarete en dit aan de hand van water- en sedimentstalen

Verder zijn er enkele hypotheses die onderzocht zullen worden betreffende de kanalisatie van de rivier:

1. **Vraagstelling:**

Wat is de mate van verontreiniging?

Wat is de kwaliteit van het water in de Tagarete rivier versus in het Uru Uru meer?

**Hypothese:** Door de kanalisatie zal het niet meer mogelijk zijn om het mijnwater te verdunnen met regenwater en huishoudelijk afvalwater. Dit heeft als gevolg dat de afvalstroom plaatselijk zeer geconcentreerd zal arriveren in het meer.

2. **Vraagstelling:**

Wat is het aandeel van metalen dat infiltreert in de bedding van de Tagarete rivier voordat het ZMW in het Uru Uru meer terecht komt?

**Hypothese:** Het is mogelijk dat er momenteel een groot deel van de metalen aan het sediment adsorberen waardoor de concentraties in het water afnemen. Als het water wordt gekanaliseerd kan dit niet meer gebeuren. Bovendien zouden hierdoor bij kanalisatie veel metalen kunnen vrijkomen.

3. **Vraagstelling:**

Op basis van de bepaling van de zuurtegraad van het water gelinkt aan kennis uit literatuur, hoe waarschijnlijk is het dat er een chemische reactie zal ontstaan met het cement?

**Hypothese:** Het contact van het zure water met het cement van de buis zal een chemische reactie veroorzaken die een versnelde afbraak van het cement kan veroorzaken.

4. **Vraagstelling:**

Wat is de invloed van de verontreiniging en de kanalisatie op de fauna en flora?

**Hypothese:** Waterlopen zijn veel meer dan afvoerkanalen voor (afval)water. Waterlopen hebben als primaire functie het 'transporteren' van water, maar tegelijkertijd zijn ze samen met hun valleigebieden de laagst gelegen lijnvormige elementen in het landschap. Ze herbergen niet enkel een karakteristieke fauna en flora, maar vormen bovendien belangrijke migratieroutes voor heel wat soorten. Wanneer een rivier wordt gekanaliseerd kan dit uiteraard niet meer en is de kans groot dat de biodiversiteit zal dalen.

## 4. Materiaal en methoden

### 4.1 Karakterisatie van het gebied en de mijn

#### 4.1.1 Ligging

De grootte van het Uru Uru meer is afhankelijk van de Desaguadero, die op haar beurt weer afhankelijk is van het waterpeil in het Titicacameer, gereguleerd door het atmosferische verschijnsel "El Niño"<sup>3</sup>. Wanneer de Titicaca-waterstand dalen, worden de Desaguadero-niveaus zo laag dat de watertoevoer naar het Poopomeer via het Uru Uru meer het verlies door filtratie en verdamping van het oppervlak niet meer goedmaakt (Cross et al., 2001). Afgezien van deze factoren heeft dit studiegebied te lijden onder de gevolgen van organische en bacteriologische vervuiling door het rioolwater uit de stedelijke centra (ALT, 1999), de hoge zoutgehaltes van bepaalde waterlichamen (Risacher & Fritz, 2000) en tot slot de vervuiling door metalen afkomstig van natuurlijke bronnen (ertsvorming, meteorieten, erosie, vulkanische activiteit en uitloging) en/of de mijnbouw industrie (García et al., 2004)..

#### 4.1.2 Klimatologisch

Het studiegebied behoort tot de Altiplano, een hoogplateau in het Andesgebergte, en wordt gekenmerkt door een specifieke geologie en klimaat. Opmerkelijk aan dit Altiplanisch klimaat zijn onder andere de extreme temperatuurschommelingen, vooral in de winter (het droge seizoen), van juni tot en met augustus. Gemiddeld haalt de stad Oruro een temperatuur van 11,1°C. Overdag lopen de temperaturen op tot maximale gemiddelden van 25,6°C, gecontrasteerd met -14,2 °C 's nachts, gemeten over de periode 2005-2008. De jaarlijkse regenval schommelt rond de 388 mm, geconcentreerd in de zomermaanden (oktober-maart), gemeten over de periode 2000-2007 (bron: meteorologisch meetstation Oruro).

De gemiddelde jaarlijkse evaporatie kan soms wel vijf keer zoveel zijn dan de gemiddelde precipitatie (Montoya Choque et al., 2006), met als gevolg een groot netto verlies aan water. Dit fenomeen draagt mee bij tot de waterkwaliteit en -beschikbaarheid in de Altiplano en is mede oorzaak van droogtes.

---

<sup>3</sup> El Niño zorgt voor opwarming van het zeewater langs de evenaar in de oostelijke Stille Oceaan. Dit heeft effecten voor het weer in grote delen van de wereld.

#### 4.1.3 Werking van de mijn 'San Jose'

De San José mijn (La Empresa Minera de San José), gelegen naast het centrum van de stad Oruro, behoort tot het staatsbedrijf COMIBOL (Corporación Minera de Bolivia), en produceert per jaar ongeveer 100 000 ton erts, wat resulteert in ongeveer 5000 ton aan lood (Pb), zilver (Ag), antimoon (Sb) en tin (Sn). De mijn dateert uit het koloniale tijdperk (1595) en in 1865 hervatte een Chileens-Frans bedrijf de ontginning van de mijn, tot ze in 1948 werd overgenomen door de "Banco Minero de Bolivia". Tenslotte werd door COMIBOL de site in 1952 genationaliseerd samen met vele andere grote mijnen (CEPA, persoonlijke communicatie, 2/2019).

San Felipe, de voornaamste berg, bevindt zich op 4032 m hoogte. De ingang, machines, apparatuur, bureaus en mijnwerkerswoningen bevinden zich wat lager, op 3800 m. Het is op dit niveau dat ook het opgepompte, zure mijnwater naar buiten stroomt. De afvalstromen van de uitgravingen en ertsverwerking worden gestort aan de aangrenzende berg San Cristobal. Tot 30 jaar geleden werden de mineralen verder behandeld, in het nabijgelegen dorp 'Itos'. Deze processen zorgden op hun beurt weer voor afvalproducten die zonder verdere behandeling ook gestort werden op de afvalbergen. Een dijk, gemaakt van aarde, was de enige bescherming tegen uitlogging naar het milieu, zodat verspreiding via water en wind geminimaliseerd wordt. Dit is echter niet genoeg om de retentie van de metalen te garanderen, op zijn minst is een ondoorlaatbare grondlaag nodig (CEPA, persoonlijke communicatie, 3/2019).

Aangezien in San José tot 460 m onder de grondwatertafel gewerkt wordt, dient er steeds grondwater opgepompt te worden, met debieten tussen de 30 m<sup>3</sup>/u en 45 m<sup>3</sup>/u. Dit water wordt gebruikt, vervuild en een deel ervan wordt weer geloodst in de rivier (CEPA, persoonlijke communicatie, 4/2019).

## 4.2 Problematiek

### 4.2.1 Algemene effecten

In ontwikkelingslanden zoals Bolivia vindt er zelden een reiniging van het zure mijnwater (ZMW) plaats. Opmerkelijk is dat een groot percentage van het geloosde ZMW afkomstig is van mijnen die reeds verlaten zijn. Infiltratiewater wordt vervuild en tast zo het oppervlakte- en/of grondwater aan. Ook hier vindt vaak geen behandeling plaats, aangezien geen enkel bedrijf de aansprakelijkheid opeist (Skousen et al., 1998).

Omdat er gewerkt wordt zonder milieubeheersystemen en de opvolging van wetten kunnen ze zonder problemen het water afkomstig van de mijnen, de afgedankte erts en ertspoeling loodsen in de Tagarete rivier, die de San José mijn verbindt met het Uru Uru meer. Deze zuur mijnwater afvoer vervuult het water zodanig dat aquatische flora en fauna worden gevelde en de waterkwaliteit onder de veilige normen daalt (PPO-2, 1996). Hoewel sommige nieuwe mijnbouwprojecten rekening houden met milieuaspecten, is dit bij de San Jose mijn niet het geval. Bovendien hebben oude activiteiten in de loop der jaren grote schade toegebracht aan het milieu, voornamelijk door het continue zure effluent dat rijk is aan metalen (García et al., 2004). Daarnaast kan het verstoorde oppervlak per eenheid gewonnen metaal toenemen als kleinere hoeveelheden metaal uit grotere hoeveelheden aarde worden gewonnen, wat op lange termijn waarschijnlijker wordt. Dit kan eventueel worden gecompenseerd door betere winningstechnologie, meer ondergrondse mijnbouw en betere controles vanaf het begin van de operatie. Het is dus van cruciaal belang dat het beleid voor het beheer van de verontreiniging door de mijnbouw blijft groeien naarmate de mijnbouw zich uitbreidt (Luoma & Rainbow, 2008).

Het gestorte water is doorgaans sterk verrijkt met sulfaten en metalen. Het is dan ook logisch dat dergelijke stromen een grote negatieve impact uitoefenen op de fauna en flora, aanwezig in de rivieren en de stroomafwaarts gelegen wateren.

Zoals reeds aangehaald dumpst de San José mijn hun afvalstromen onbehandeld via nabijgelegen rivieren, zoals de Tagarete, in de meren Uru Uru en Poopo. Deze 2 meren werden in 2002 opgenomen door de internationale Ramsar Conventie in de lijst van Wetlands of International Importance aangezien ze de habitat vormen van meerdere bedreigde en endemische soorten. De negatieve gevolgen op fauna en flora vertalen zich o.a. in een verstoord voedselweb



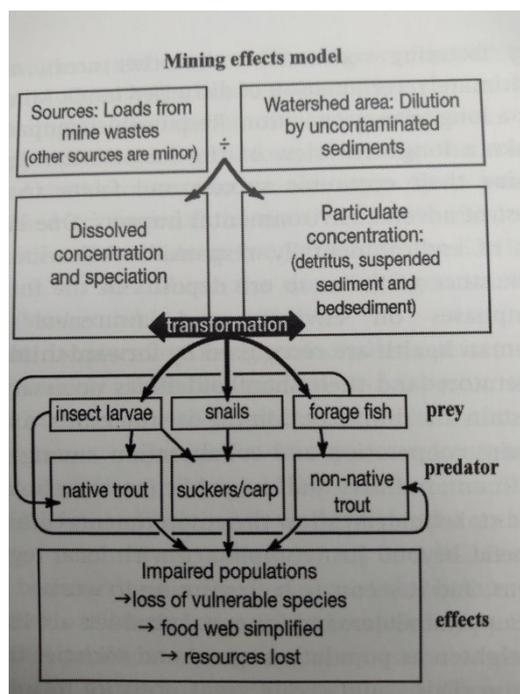


Fig.9: Negatieve gevolgen door mijnbouw (Luoma & Rainbow, 2008)

#### 4.2.2 San José

Het Oruromijnbouwgebied is in de loop van de geschiedenis een van de belangrijkste zilver en tin producenten in Bolivia geweest en de mijnen van San José en Itos, die momenteel door coöperatieven worden bewerkt, behoren tot de belangrijkste actieve mijnen van Ag-Sn in Bolivia. De mijn is opvallend verrijkt met zwavelhoudende zouten (Pastor et al., 2015).

Een waterzuiveringsstation voorziet drinkwater voor de bevolking binnen de stad Oruro, maar buiten de stadsgrenzen leven vele boeren die het vervuilde grondwater via hun drinkwaterputten oppompen als drinkwater, voor het telen van gewassen en het onderhouden van vee (CEPA, persoonlijke communicatie, 2/2019).

Via isotopanalyses heeft men reeds in 1996 de invloed van de mijn in de contaminatie van het grondwater in de omgeving van Oruro kunnen aantonen. Gelabelde stoffen in de afvalwaterstroom bleken door te sijpelen naar de grondwatertafel (Banks et al., 2002). Naar alle waarschijnlijkheid zal het ZMW het grondwater ondertussen nog meer vervuuld hebben.

Door het corrosieve karakter van het zure rivierwater worden ook cementen constructies aangetast, zoals bruggen en gebouwen. In niet-geasfalteerde delen van de stad werden ook (reeds in 1995) verhoogde waarden aan toxische metalen teruggevonden in de bodem. Daarnaast kan er ook opname plaats vinden via inhalatie, contact met de huid of ingestie, zeker bij kinderen (Banks et al., 2002).

## 4.3 Methoden

### 4.3.1 Meetpunten



#### MEETPUNT 1

17°56'24.0"S 67°06'14.4"W

Afvalwater mijn



#### MEETPUNT 2

17°56'31.2"S 67°06'03.6"W

Afvalwater mijn + regenwater





**MEETPUNT 3**

17°57'50.4''S 67°05'31.2''W

Afvalwater mijn + regenwater +  
huishoudelijk afvalwater

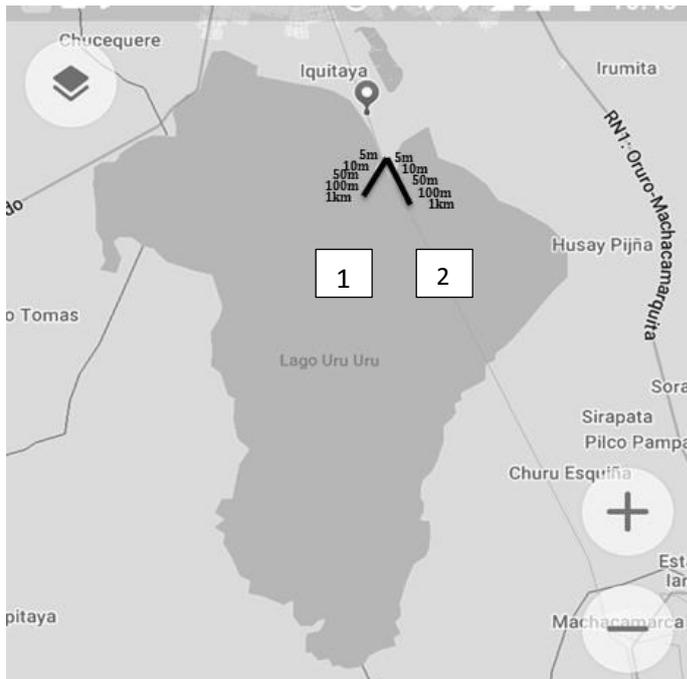


**MEETPUNT 4**

17°58'30.0"S 67°05'31.2"W

Afvalwater mijn + regenwater +  
huishoudelijk afvalwater





#### MEETPUNT 5

In het meer: 2 transecten die starten aan de monding van de Tagarete rivier

- 10 meetpunten voor bodemsediment
  - Transect 1  
5m, 10m, 50m, 100m, 1km
  - Transect 2  
5m, 10m, 50m, 100m, 1km
- 5 meetpunten voor water
  - Transect 2  
5m, 10m, 50m, 100m, 1km

#### 4.3.2 Staalname

- Maandelijkse staalname van het water (totaal en opgelost) op de verschillende meetpunten in de Tagarete rivier op:
  - 9/3/2019
  - 3/4/2019
  - 1/5/2019
- Eenmalige staalname van het bodemsediment op de verschillende meetpunten in de Tagarete rivier op:
  - 18/3/2019

Deze stalen worden telkens (op elk meetpunt) op 3 verschillende plaatsen genomen, nl. op de linker- en rechteroever en in het midden. Op 3 van de 4 meetpunten nemen we ook stalen tot 25cm diepte.

- Eenmalige staalname van het water en het bodemsediment in het Uru Uru meer op:
  - 12/4/2019

#### 4.3.3 Methodologie analyses

De analyse van de water- en sedimentstalen vond plaats in het laboratorium van de Groenenborgercampus van de Universiteit Antwerpen in samenwerking met SPHERE (Systemisch Fysiologisch en Ecotoxicologisch Onderzoek) en bij de onderzoeksgroep ECOBE op de campus Drie Eiken. Er werd op elk meetpunt (en elk meetmoment) zowel een waterstaal genomen met de totale concentratie als een gefilterd staal met enkel de opgeloste concentratie. Alle resultaten zijn gebaseerd op de gefilterde stalen.

4.3.3.1 In situ meting van de pH, opgeloste zuurstof, zoutgehalte en geleidbaarheid van het water met de HI-98194 Multiparameter Waterproof Meter van Hanna Instruments

##### 4.3.3.2 De gloeiverliesmethode

Ter bepaling van het gehalte organische stof werden eerst aluminium zakjes geplooid. Deze werden gedurende 24 uur verwarmd op 60 °C en vervolgens afgekoeld in de dissecator, gewogen en gevuld met droog sediment. Hierna zijn de zakjes gedurende 24 uur in de droogstoof op 105 °C geplaatst waarna de zakjes opnieuw in de dissecator werden afgekoeld en gewogen. Hierna werden de zakjes in de moffeloven (550 °C) geplaatst gedurende 5 uur. Nadat de zakjes waren afgekoeld, werden ze gewogen. Het percentage organische stof kan worden bepaald door het gewicht aan bodem in het aluminium zakje na verassing te delen door het oorspronkelijke gewicht aan bodem in het zakje en dit te vermenigvuldigen met 100.

##### 4.3.3.3 AVS (Acid Volatile Sulfide) + SEM (Simultaneously Extractable Metal)

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, gebaseerd op de 'Modified Diffusion Method' beschreven door Leonard et al. (1996). Het diffusiesysteem bestaat uit een 1 L polycarbonaat reactievat (Nalgene ©, waarin een flesje van 30 ml is gelijmd). Het systeem is voorzien van een hermetisch deksel met een flexibel rubbering voor zuurinjectie. In het flesje van 30 ml wordt 10 ml SAOB (Sulfide Anti-Oxidant Buffer) toegevoegd. In het reactievat wordt 55 ml stikstof uitgeblazen water toegevoegd en een kleine hoeveelheid nat sediment. Door aanzuring met 5 mL geconcentreerde HCl zullen de aanwezige metaalsulfiden dissociëren in metaalionen en H<sub>2</sub>S gas. Nadat we het reactievat 60 minuten op een magnetische roerder hebben geplaatst, worden na filtratie de metalen bepaald in het zure supernatans (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). De molaire som ervan vormt het SEM gehalte (Simultaneously Extracted Metals).

#### 4.3.3.4 Korrelgroottebepaling

De deeltjesgrootte werd bepaald met een Sysmex Mastersizer2000 (Malvern). Dit is een kwalitatieve manier van korrelgroottebepaling met behulp van laserdiffractie. Het verast sediment dat overbleef na de gloeiverliesmethode werd hiervoor gebruikt. De klassen van Udden en Wentworth werden gebruikt voor de indeling naar grootte.

#### 4.3.3.5 Metaalanalyse van het sediment (Hotblock)

Elk bodemstaal werd in een aparte tube gebracht en in de droogstoof geplaatst op 60 °C gedurende 24 uur. Van de tubes met sediment werd zowel het nat gewicht als het droog gewicht genoteerd zodat het vochtpercentage kon worden bepaald.

Voor metaalbepaling werd er 100 mg bodem afgewogen en in een 50 ml Falcon tube gebracht. Hieraan werd 3 ml HCl (37% metal grade) toegevoegd en 1 ml HNO<sub>3</sub> (69% metal grade). Eveneens werden 3 blanco stalen meegenomen en 3 stalen referentiemateriaal. Het blanco staal bestond uit 3 ml HCl en 1 ml HNO<sub>3</sub> zonder bodemmateriaal. Het referentiemateriaal voor bodemstalen was channel sediment. De stalen hebben overnacht in de trekkast gestaan waarna ze verwarmd werden in de hotblock op 150 °C gedurende 60 minuten. Hierna werden de stalen aangelengd tot de 40 ml lijn met milli-Q-water waarna een analyse plaatsvond in de Quadripole inductieve plasma optical emission spectrofotometer (ICP-OES) van het merk Thermo Fisher Scientific, Bremen, Duitsland.

#### 4.3.3.6 Metaalanalyse van het water

De waterstalen werden geanalyseerd na filteren (0.45 µm) en aanzuren (tot aan 1% HNO<sub>3</sub>, 69% metal grade) in de Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry van het merk Thermo Fisher Scientific, Bremen, Duitsland.

## 5. Resultaten

### 5.1 Algemeen

#### 5.1.1 Water (opgeloste concentratie)

Tabel 2: In situ meting van het water net voor de staalname in de Tagarete rivier. Gemiddelde van de verschillende meetmomenten (n=3) met standaarddeviatie tussen haakjes.

|                   | pH             | DO (mg/l)      | EC<br>(ms/cm)    | TDS<br>(ppt)     | Zoutgehalte<br>(PSU) | T° (°C)         |
|-------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|----------------------|-----------------|
| <b>Meetpunt 1</b> | 2.45<br>(1.24) | 0.69<br>(0.87) | 43.9<br>(14.37)  | 21.97<br>(7.16)  | 28.9<br>(16.53)      | 14.59<br>(0.30) |
| <b>Meetpunt 2</b> | 4.28<br>(2.43) | 0.89<br>(1.06) | 23.53<br>(10.77) | 11.78<br>(5.40)  | 13.1<br>(8.98)       | 12.94<br>(1.49) |
| <b>Meetpunt 3</b> | 4.87<br>(1.78) | 0.64<br>(0.79) | 22.91<br>(4.79)  | 38.44<br>(36.46) | 10.02<br>(7.02)      | 13.61<br>(0.47) |
| <b>Meetpunt 4</b> | 4.76<br>(1.84) | 0.68<br>(0.88) | 24.32<br>(3.03)  | 12.19<br>(1.49)  | 11.1<br>(7.15)       | 13.92<br>(2.08) |

Tabel 2 geeft een aantal parameters weer, in situ gemeten in de Tagarete rivier net voor de staalname. We zien hier het gemiddelde van de drie meetmomenten, maar het is belangrijk te weten dat er tijdens het tweede meetmoment waarden gevonden werden die opvallend veel verschilden van de twee andere momenten. In figuur 10 zien we bijvoorbeeld dat de pH waarde tijdens het tweede meetmoment telkens een pak hoger ligt. Ook het zoutgehalte en de hoeveelheid zuurstof kenden minder extreme waarden.

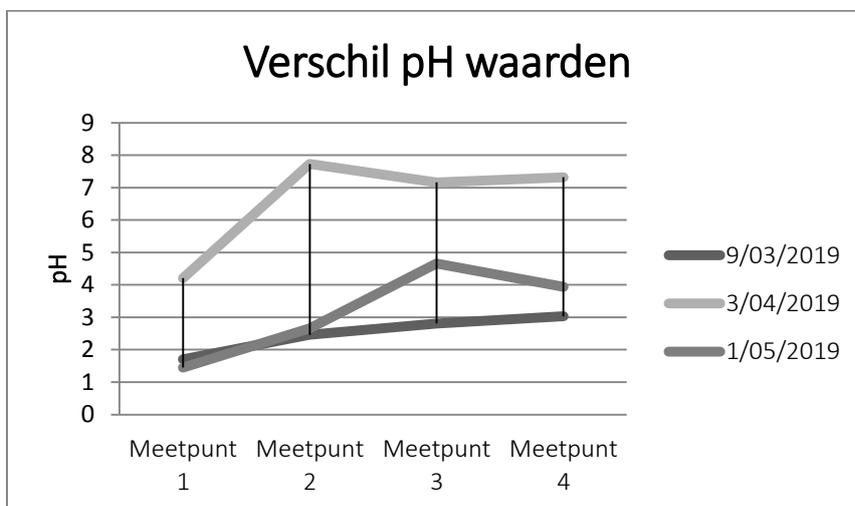


Fig.10: pH waarde tijdens de verschillende meetmomenten op de verschillende meetpunten.

De waarden nemen een minder extreme vorm aan naargelang het meetpunt verder verwijderd ligt van de San Jose mijn. De pH stijgt, het zoutgehalte daalt en er is meer zuurstof te vinden in het water. Hieronder zien we een duidelijk verschil met de waarden die uiteindelijk in het meer gevonden zijn. De pH gaat van een gemiddelde van 4.09 in de rivier naar een gemiddelde van 8.36 in het meer. Waar we een gemiddelde van 2.9 mg/L zuurstof in de rivier vinden, zien we dat dit in het meer naar een gemiddelde stijgt van 9.31 mg/L. Ook de andere parameters verbeteren aanzienlijk. Op 50m is het waarschijnlijk dat er iets misliep met de metingen TDS en zoutgehalte.

Tabel 3: In situ meting van het water voor staalname in het Uru Uru meer.

|               | pH   | DO<br>(mg/l) | EC<br>(ms/cm) | TDS<br>(ppt) | Zoutgehalte<br>(PSU) | T° (°c) |
|---------------|------|--------------|---------------|--------------|----------------------|---------|
| Meetpunt 5m   | 8.05 | 7.44         | 9,9           | 4,983        | 5.65                 | 17.24   |
| Meetpunt 10m  | 8.13 | 9.63         | 9,462         | 4.731        | 5.34                 | 18.13   |
| Meetpunt 50m  | 8.14 | 9.09         | 4             | 0.002        | 0                    | 17.96   |
| Meetpunt 100m | 8.44 | 6.24         | 8,620         | 4.310        | 4.82                 | 21.63   |
| Meetpunt 1 km | 9.02 | 14.17        | 6,914         | 3.457        | 3.82                 | 17.39   |

De hoogste concentraties aan metalen vonden we van aluminium, koper, zink en lood (Figuur 11). De aluminiumwaarden lagen zelfs vaak buiten het meetbereik, waardoor we deze niet verder mee nemen in de bespreking.

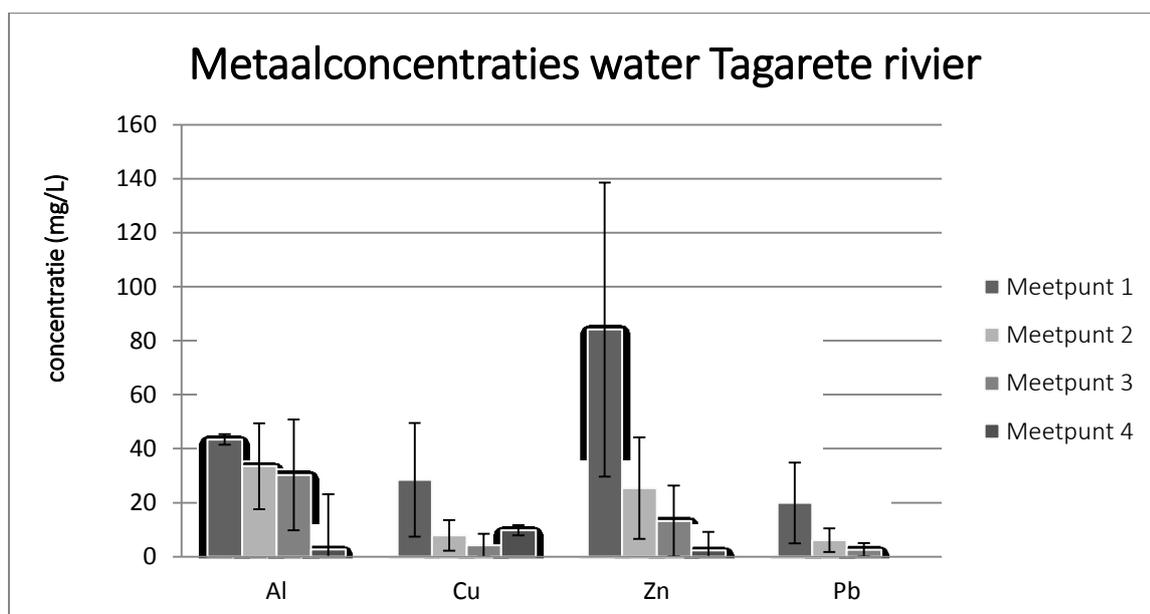


Fig.11: Opgeloste concentratie (mg/L) op de 4 meetpunten langs de Tagarete rivier. Gemiddelde concentratie (n=3) met standaard deviatie.



Ook chroom, kobalt, nikkel en cadmium zijn in hoge mate aanwezig (Figuur 12). We zien bij alle metaalconcentraties een duidelijke afname naargelang het meetpunt verder verwijderd ligt van de mijn.

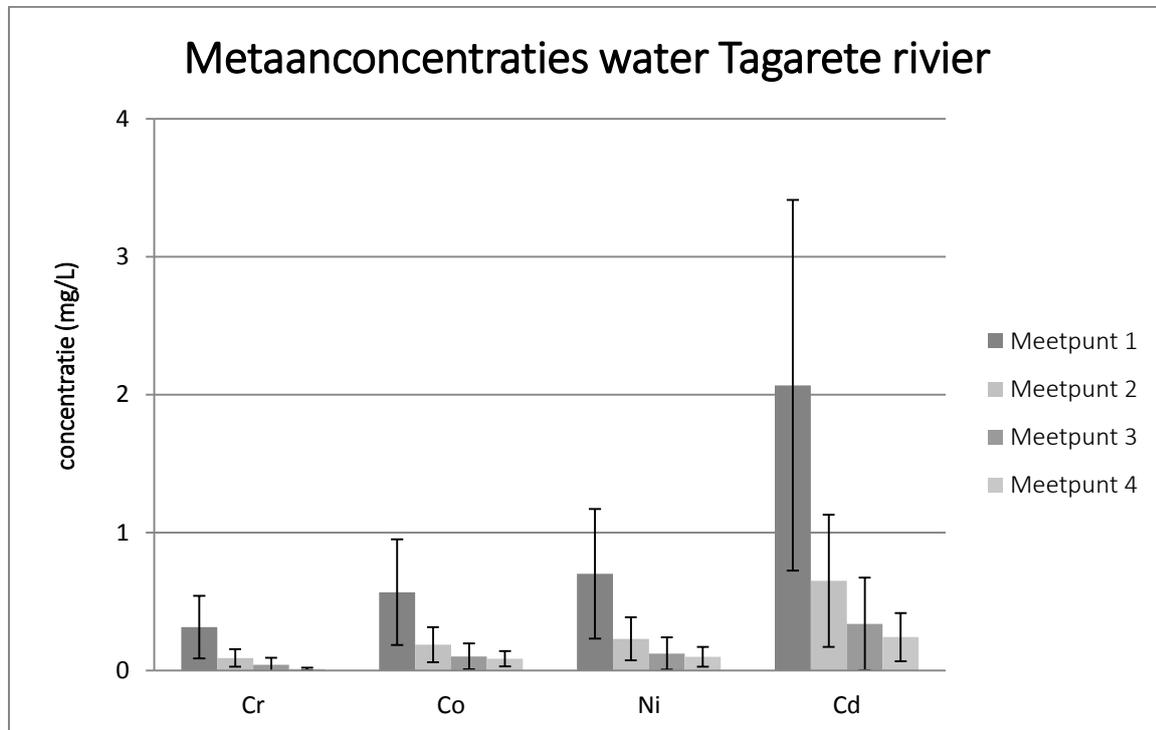


Fig.12: Opgeloste concentratie (mg/L) op de 4 meetpunten langs de Tagarete rivier. Gemiddelde concentratie (n=3) met standaard deviatie.

Als we de waarden vergelijken met de Belgische kwaliteitsnormen van VLAREM (Tabel 4) zien we dat deze alarmerend hoog zijn. Zo is er maar liefst 11500 keer zoveel cadmium aanwezig in de Tagerete, als we de Belgische norm als standaard nemen. De Boliviaanse wetgeving is minder streng dan de onze. Volgens hun normen zou er 184 keer te veel cadmium aanwezig zijn. Het is duidelijk dat de concentraties sowieso te hoog liggen, of we ze nu vergelijken met de Belgische norm of met de Boliviaanse, al is er een groot verschil in de mate van overtreding.

Tabel 4: Vergelijking van het water van de Tagarete rivier (gemiddelde van de 3 meetmomenten en de 4 meetpunten) met enerzijds onze Belgische VLAREM kwaliteitsnormen en anderzijds de Boliviaanse milieukwaliteitsnormen (VLAREM II, 2019), (SNIA, z.j.).

| Parameters                               | Eenheid | Milieukwaliteits-<br>norm België | Milieukwaliteits-<br>norm Bolivia | Tagarete<br>rivier | Aantal keren<br>overschreden<br>(België/Bolivia) |
|--|---------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--|
| pH                                       |         | 6.5-8.5                          | 6.0-8.5                           | 4.09               |  |
| Temperatuur                              | °C      | 25                               | x                                 | 13.76              |  |
| Conductiviteit<br>(90-percentiel)        | µS/cm   | 600                              | x                                 | 44585              | 74/x   |
| Opgeloste<br>zuurstof<br>(10-percentiel) | mg/l    | 6                                | x                                 | 0.005              |  |
| Koper                                    | mg/l Cu | 0.00700                          | 0.05                              | 12.22              | 1746/244   |
| Zink                                     | mg/l Zn | 0.02000                          | 0.2                               | 37.06              | 1853/185   |
| Nikkel                                   | mg/l Ni | 0.00400                          | 0.05                              | 0.32               | 80/6.4   |
| Arsenicum                                | mg/l As | 0.00300                          | 0.05                              | 12.34              | 4113/247   |
| Cadmium                                  | mg/l Cd | 0.00008                          | 0.005                             | 0.92               | 11500/184  |
| Chroom totaal                            | mg/l Cr | 0.00500                          | 0.05                              | 0.13               | 26/3   |
| Lood                                     | mg/l Pb | 0.00120                          | 0.05                              | 8.59               | 7158/171   |
| Kobalt                                   | mg/l Co | 0.00050                          | 0.1                               | 0.26               | 520/3  |

We zien naast een zeer zure pH, een te hoge conductiviteit en zeer hoge metaalconcentraties. Een te lage zuurtegraad is schadelijk voor levende organismen net zoals soorten ook niet kunnen overleven bij een te laag zuurstofgehalte.

Ook in het meer zijn er nog steeds vrij hoge concentraties aan metalen, zoals koper (Figuur 13). Het is duidelijk dat de concentratie afneemt naargelang het meetpunt verder verwijderd is van de monding, maar zelfs op 1km is er nog steeds meer dan 0.01 mg/L koper te vinden op het eerste intersect.

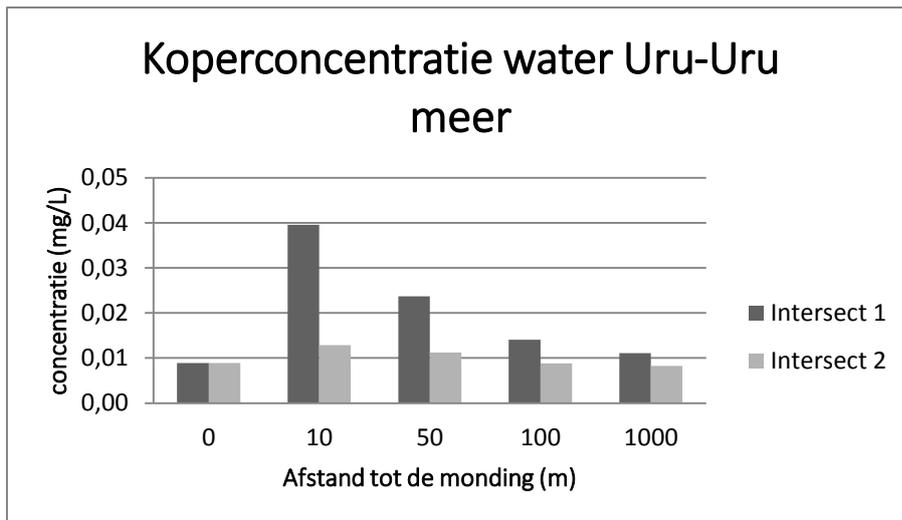


Fig.13: Opgeloste concentratie (mg/L) koper in het Uru Uru meer.

#### 5.1.2 Sediment

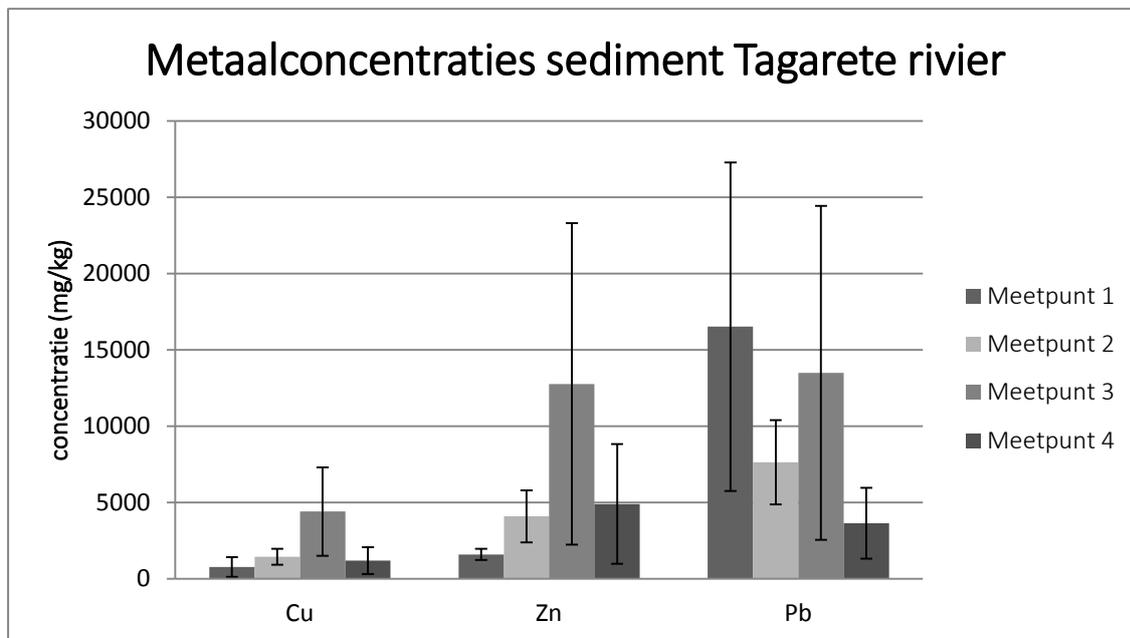


Fig.14: Concentratie (mg/kg) op de 4 meetpunten langs de Tagarete rivier in het sediment. Gemiddelde concentratie (n=3) met standaarddeviatie.

Koper, zink en lood hebben, net als in de waterstalen, de hoogste concentraties in het sediment. We zien in de resultaten dat het niet noodzakelijk zo is dat er minder afzetting is wanneer het meetpunt verder verwijderd is van de vervuilde bron.

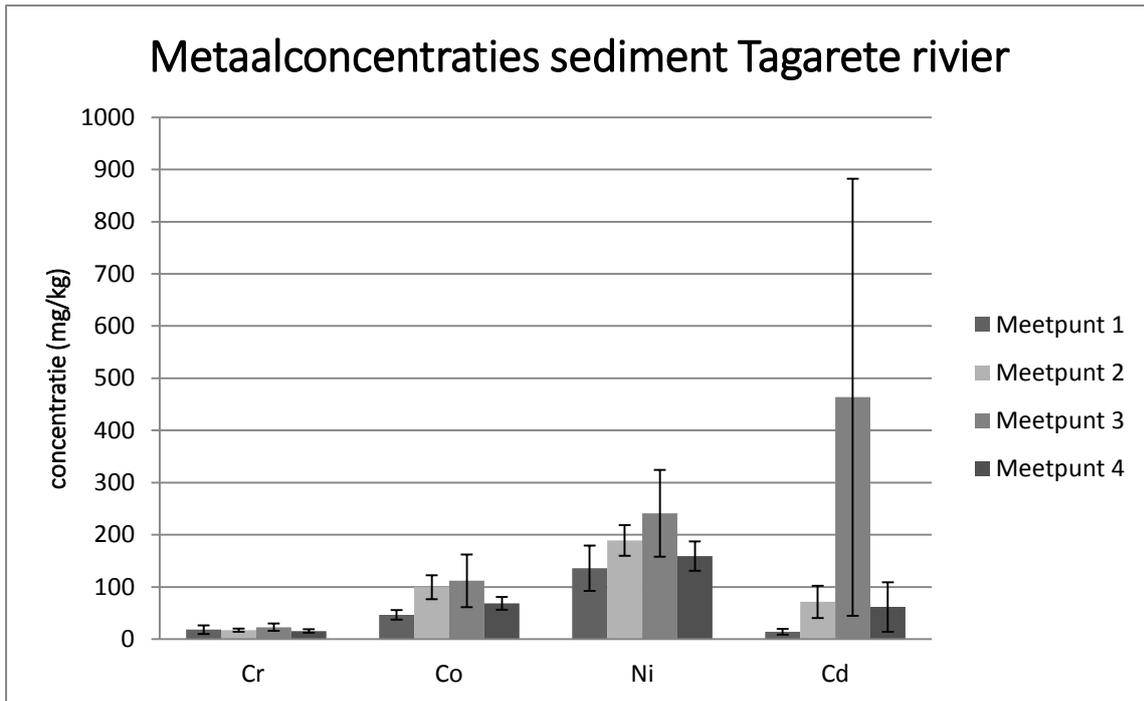


Fig.15: concentratie (mg/kg) op de 4 meetpunten langs de Tagarete rivier in het sediment. Gemiddelde concentratie (n=3) met standaarddeviatie.

In figuur 16 zien we grotere concentraties, een grotere spreiding en meer outliers in de rivier dan in het meer.

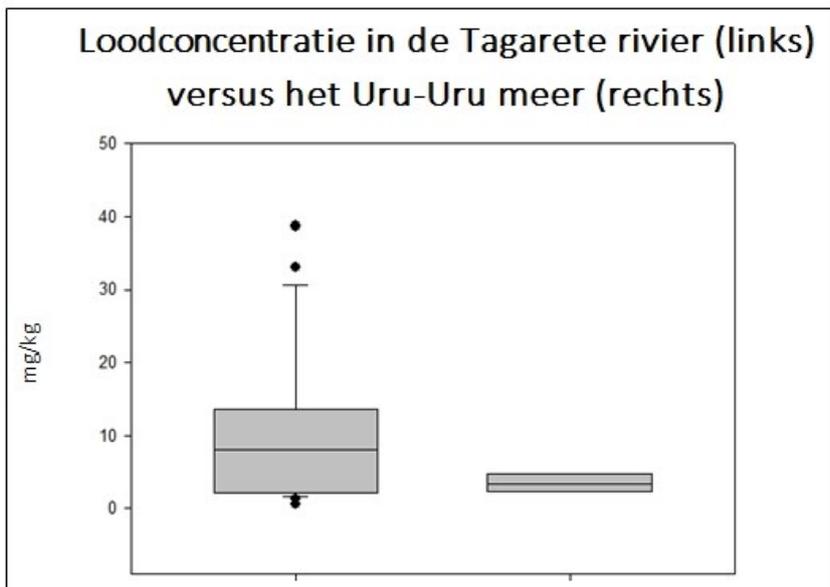


Fig.16: verspreiding opgeloste lood concentratie (mg/kg) in de Tagarete rivier (links) versus het Uru Uru meer (rechts). Rivier n=3, meer (n=1)

## 5.2 Patronen

Wanneer we dieper in het sediment boren, zien we dat er reeds jarenlang bezinking is. Tot 25cm diep zijn er hoge concentraties te vinden (Figuur 17).

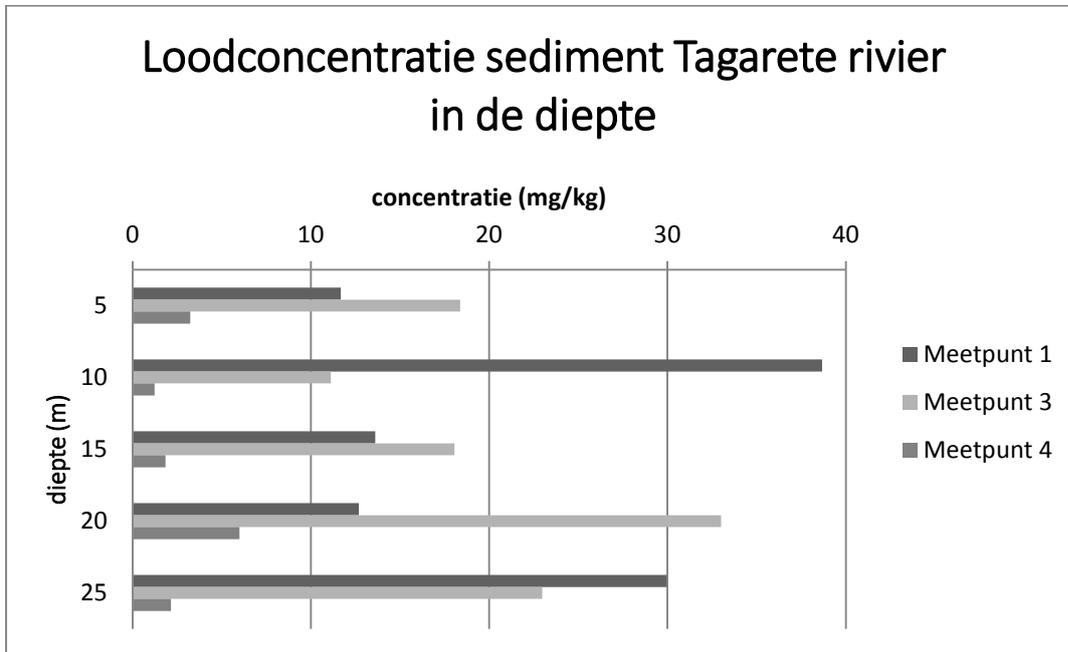


Fig.17: concentratie (mg/kg) lood in de diepte in de Tagarete rivier.

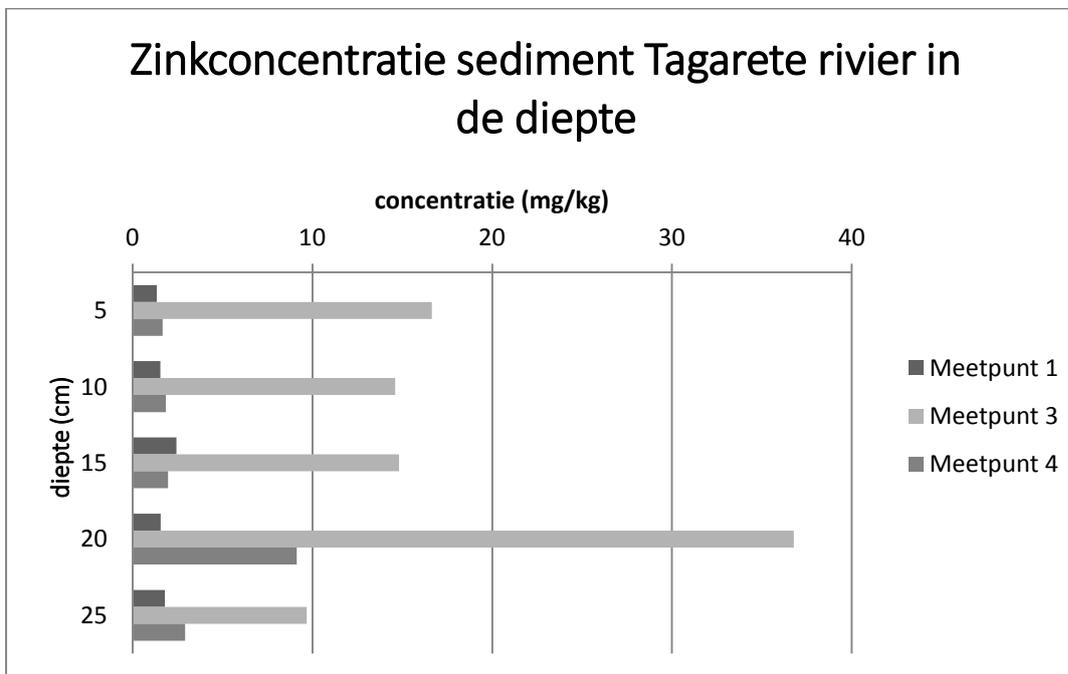


Fig.18: concentratie (mg/kg) zink in de diepte in de Tagarete rivier

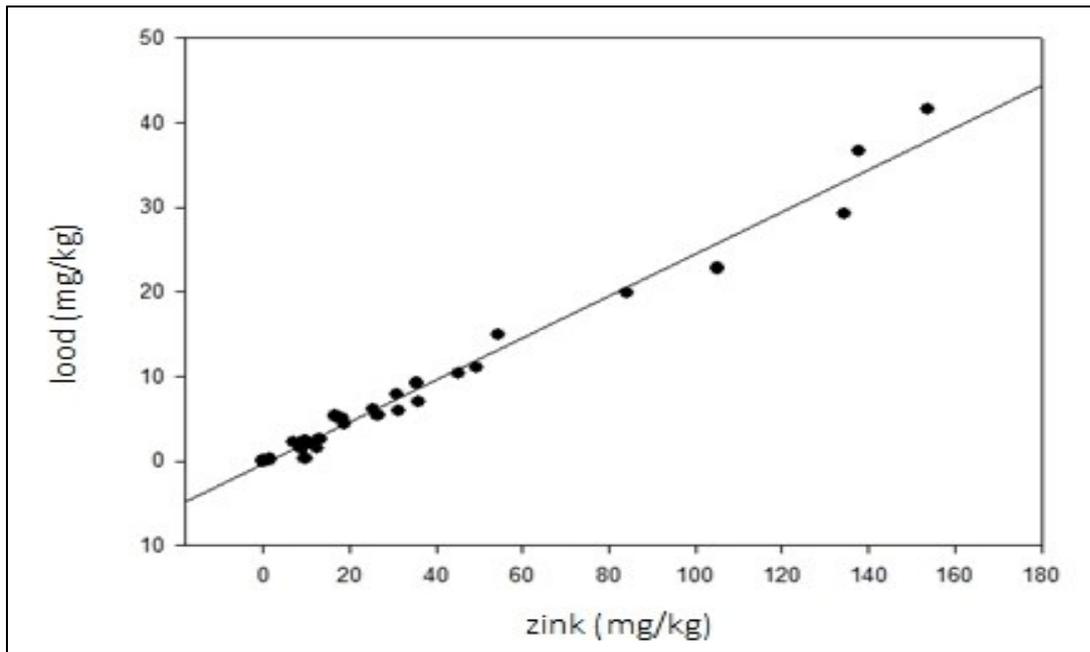


Fig.19: Relatie concentratie lood (mg/kg) en zink in het water.

Over de hele lijn in het water zien we dat er een relatie is tussen het samen voorkomen van verschillende metalen (bijvoorbeeld zink en lood in figuur 19). Ook voor andere metalen en in het sediment kunnen we deze relaties terug vinden (bv. figuur 20).

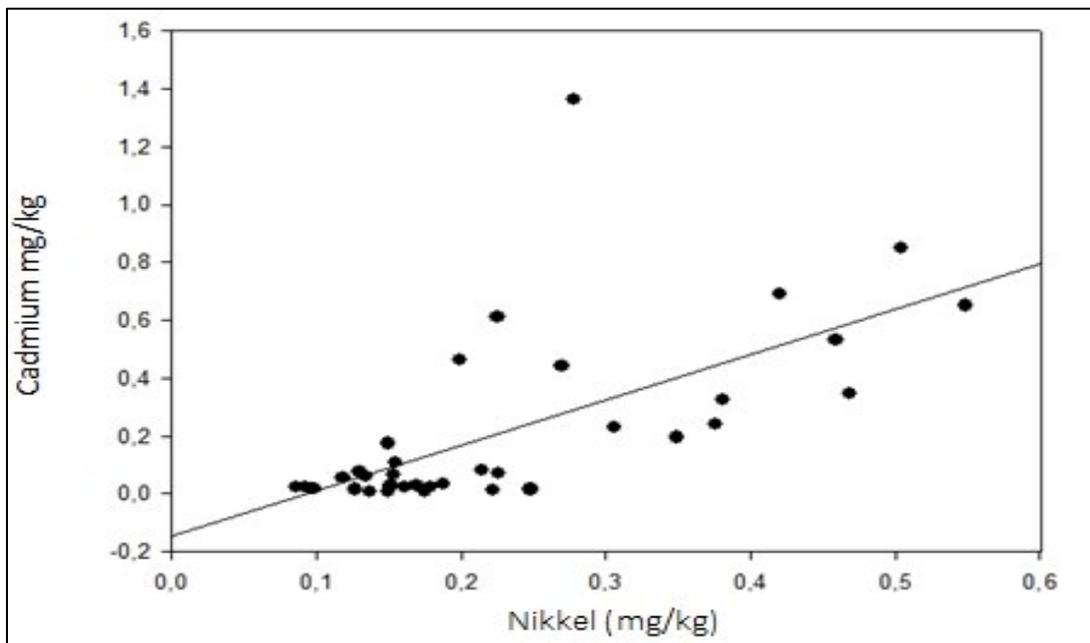


Fig.20: Relatie concentratie cadmium (mg/kg) en nikkel in het sediment

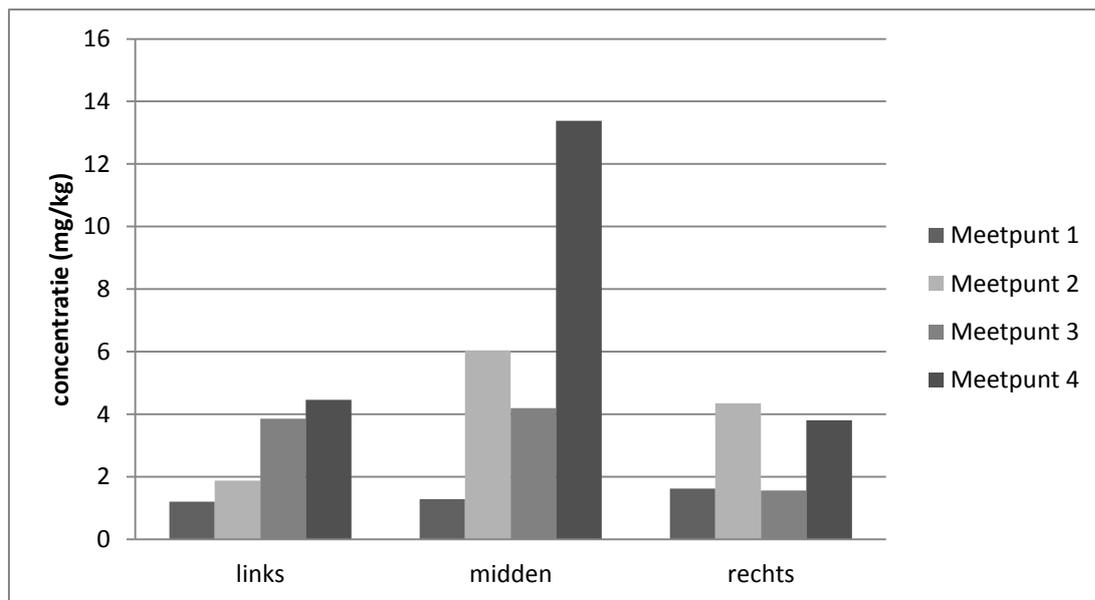


Fig.21: verspreiding metalen in het sediment in de breedte van de rivier.

Over het algemeen zien we dat de concentraties in het midden van de rivier iets hoger liggen dan aan de oevers.

### 5.3 Biobeschikbaarheid

Of de metalen al dan niet beschikbaar zijn voor opname door planten en dieren hangt af van de biobeschikbaarheid. Hoewel er veel van een pollutant aanwezig kan zijn, is het mogelijk dat slechts een klein deel opgenomen kan worden. Ze kunnen bijvoorbeeld makkelijker binden aan bodemdeeltjes zoals klei, organische materie en sulfiden. In tabel 5 is terug te vinden hoeveel van deze deeltjes aanwezig zijn in de 35 sedimentstalen.

Tabel 5: Fractie organische materie en klei (%) in de sedimentstalen

| Meetpunt | Organische materie (%) | Klei fractie (%) |
|----------|------------------------|------------------|
| 1        | 2,7839                 | 1,8              |
|          | 4,3383                 | 2,03             |
|          | 16,315                 | 9,25             |
|          | 2,9995                 | 3,54             |
|          | 6,1801                 | 8,44             |
|          | 2,3437                 | 0,89             |
|          | 2,6669                 | 1,34             |
|          | 2,0170                 | 0                |
| 2        | 8,5760                 | 5,23             |
|          | 2,3344                 | 3,46             |

|                           |        |       |
|---------------------------|--------|-------|
|                           | 6,0217 | 13,92 |
| <b>3</b>                  | 4,5216 | 4,53  |
|                           | 3,2808 | 2,48  |
|                           | 6,3021 | 10,22 |
|                           | 5,6841 | 5,86  |
|                           | 12,240 | 12,91 |
|                           | 1,5944 | 1,12  |
|                           | 2,5039 | 3,97  |
|                           | 1,5575 | 2,09  |
| <b>4</b>                  | 2,0284 | 4,23  |
|                           | 3,0428 | 4,26  |
|                           | 1,8520 | 4,47  |
|                           | 6,1938 | 5,01  |
|                           | 2,0065 | 4,39  |
|                           | 2,5852 | 3,13  |
|                           | 1,3881 | 1,86  |
|                           | 1,9305 | 2,34  |
| <b>Meer – intersect 1</b> | 6,0448 | 13,72 |
|                           | 7,8828 | 12,15 |
|                           | 17,287 | 16,85 |
|                           | 12,734 | 17,3  |
| <b>Meer – intersect 2</b> | 6,5223 | 5,67  |
|                           | 7,2727 | 8,34  |
|                           | 8,1057 | 11,44 |
|                           | 10,849 | 21,28 |

We zien in tabel 6 dat in er in 11 van de 35 stalen voldoende sulfiden zijn om de metalen te binden. De AVS is in dat geval groter dan of gelijk aan de SEM.

Tabel 6: AVS en SEM waarden volgens meetplaats.

| Meetplaats | AVS (mmol/kg) | SEM (mmol/kg) | SEM-AVS |
|------------|---------------|---------------|---------|
| <b>1</b>   | 0,02057       | 4,104994      | 4,08    |
|            | 0,00004       | 7,309116      | 7,31    |
|            | 0,00010       | 10,39326      | 10,39   |



|                           |           |          |                |
|---------------------------|-----------|----------|----------------|
|                           | 0,00026   | 5,223327 | 5,22           |
|                           | 0,00014   | 6,629272 | 6,63           |
|                           | 0,00020   | 5,080518 | 5,08           |
|                           | 0,00067   | 5,20062  | 5,20           |
|                           | 0,00009   | 2,283762 | 2,28           |
| <b>2</b>                  | 93,77867  | 10,12272 | <b>-83,66</b>  |
|                           | 1,41271   | 2,873549 | 1,46           |
|                           | 134,11699 | 7,028515 | <b>-127,09</b> |
| <b>3</b>                  | 96,14618  | 23,67224 | <b>-72,47</b>  |
|                           | 16,77798  | 44,60498 | 27,83          |
|                           | 68,56986  | 27,66731 | <b>-40,90</b>  |
|                           | 131,87533 | 61,9161  | <b>-69,96</b>  |
|                           | 752,95941 | 19,03476 | <b>-733,92</b> |
|                           | 1,69589   | 3,882853 | 2,19           |
|                           | 4,22989   | 4,909553 | 0,68           |
|                           | 1,35560   | 4,079678 | 2,72           |
| <b>4</b>                  | 0,01867   | 3,43569  | 3,42           |
|                           | 0,02308   | 3,514991 | 3,49           |
|                           | 0,03056   | 2,728327 | 2,70           |
|                           | 0,10558   | 3,903496 | 3,80           |
|                           | 16,67753  | 2,41042  | <b>-14,27</b>  |
|                           | 31,82134  | 8,575905 | <b>-23,25</b>  |
|                           | 4,83495   | 2,873023 | <b>-1,96</b>   |
|                           | 49,11717  | 4,42222  | <b>-44,69</b>  |
| <b>Meer – intersect 1</b> | 10,31415  | 13,7622  | 3,45           |
|                           | 5,80952   | 30,83188 | 25,02          |
|                           | 2,08101   | 98,0732  | 95,99          |
|                           | 3,13652   | 45,49057 | 42,35          |
| <b>Meer – intersect 2</b> | 0,23064   | 1,28399  | 1,05           |
|                           | 15,93597  | 21,55453 | 5,62           |
|                           | 2,58287   | 31,08674 | 28,50          |
|                           | 3,24071   | 35,3996  | 32,16          |

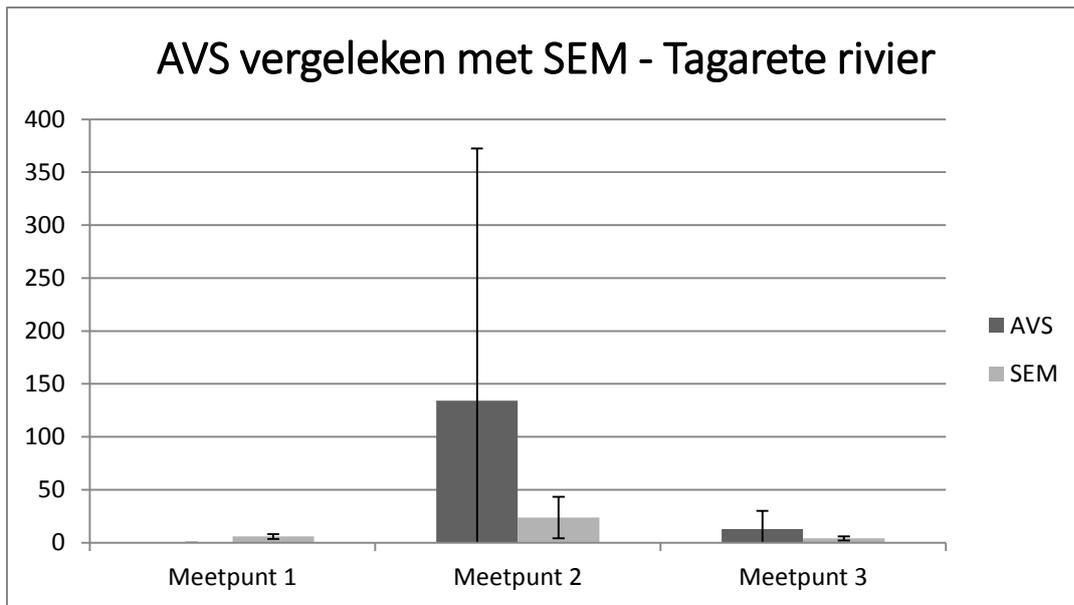


Fig.22: Gemiddelde waarden AVS en SEM per meetpunt in de Tagarete rivier (n=1) met standaarddeviatie

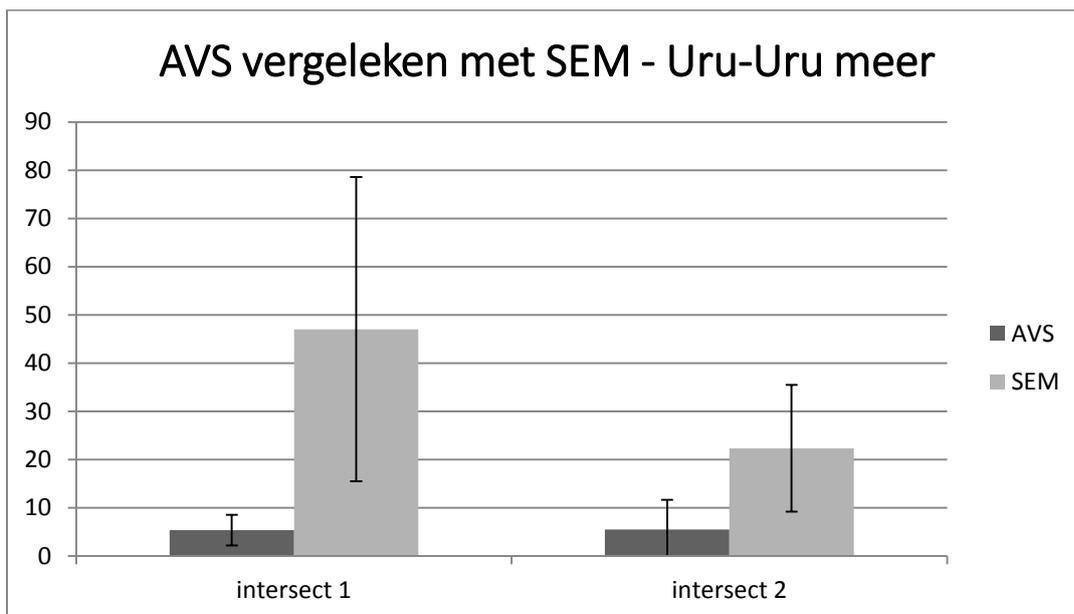


Fig.23: Gemiddelde waarden AVS en SEM per intersect in het Uru Uru meer (n=1) met standaarddeviatie

In ongeveer 1/3<sup>e</sup> van de stalen is er meer AVS dan SEM, maar in de meerderheid van de stalen zien we een SEM die hoger is. Vooral in het meer is er niet voldoende AVS om de metalen aan de binden. Op meetpunt 3 en 4 is er gemiddeld genomen wel voldoende AVS. Over het algemeen zien we zeer veel variatie.

Tabel 7: correlaties tussen de concentratie metalen in het sediment en de hoeveelheid organische materie, klei en AVS in de Tagarete rivier.

|           | Organisch materiaal (%) | Klei (%)         | AVS             |
|-----------|-------------------------|------------------|-----------------|
| <b>Cd</b> | 0.486* (P<0.05)         | 0.512* (P<0.05)  | -0.181 (P>0.05) |
| <b>Pb</b> | 0.207 (P>0.05)          | 0.00176 (P>0.05) | 0.571* (P<0.05) |
| <b>Zn</b> | 0.635* (P<0.05)         | 0.633* (P<0.05)  | -0.175 (P>0.05) |
| <b>Cr</b> | 0.733* (P<0.05)         | 0.788* (P<0.05)  | -0.167 (P>0.05) |
| <b>Ni</b> | 0.722* (P<0.05)         | 0.824* (P<0.05)  | -0.259 (P>0.05) |

Er is een significante correlatie tussen de concentratie metalen en de hoeveelheid organisch materiaal (behalve voor lood). Daarnaast zien we ook een significante correlatie tussen de concentratie metalen en de fractie klei in het sediment (behalve voor lood). Tot slot correleert enkel het element lood met de hoeveelheid sulfiden (AVS). Lood lijkt zich in de Tagarete rivier dus eerder te binden aan sulfiden, dan aan klei of organisch materiaal. Voor de vier andere elementen lijkt het omgekeerd.

## 6. Discussie

### 6.1 Concentraties in water en sediment

Het is belangrijk om in het achterhoofd te houden dat de drie gekozen meetmomenten slechts momentopnames zijn. In de Boliviaanse winter (wanneer er amper regent valt) zullen de waarden waarschijnlijk heel wat alarmerender lijken, terwijl ze in de zomer (het regenseizoen) een optimistischer beeld zullen geven. Meetmoment 2 kent bijvoorbeeld minder extreme waarden wegens hevige regenval de week voor staalname. Anderzijds kan de regen tijdens het regenseizoen een verhoogde mobilisatie veroorzaken van elementen uit primaire en onstabiele tertiaire mineralen, resulterend in een stroomafwaartse "flush" (Clark et al., 2001). Het zou interessant zijn de vergelijking te maken tussen beide seizoenen.

Over de hele lijn zien we extreem hoge concentraties aan metalen in het water met een afname van de hoeveelheid naargelang het meetpunt verder verwijderd ligt van de mijn. Dit kan te wijten zijn aan een stroom regenwater die er net voor meetpunt 2 bij komt vloeien, het huishoudelijk afvalwater dat er net voor meetpunt 3 bij komt en de afzetting van metalen in het sediment. De hoogste

concentraties zijn die van aluminium, koper, lood en zink, maar ook chroom, kobalt, nikkel en cadmium zijn in grote mate aanwezig.

Concentratie zegt daarentegen niet alles. Zo is cadmium bijvoorbeeld veel toxischer dan zink dus kan een kleinere dosis een groter effect hebben. Zink overschrijdt met een gemiddelde van 37.06 mg/L 1853 keer de Belgische kwaliteitsgrens, terwijl cadmium met een gemiddelde van slechts 0.92 mg/L al 11 500 keer deze grens overschrijdt.

De meest toxische van de onderzochte stoffen zijn lood en cadmium. Metalen kunnen van nature aanwezig zijn in het milieu (o.a. door een vulkaanuitbarsting of erosie van gesteente) of als gevolg van menselijke activiteit (vb. mijnuitbating) (FAVV, 2019). In de Tagarete rivier is het duidelijk dat de concentraties voornamelijk afkomstig zijn van de nabijgelegen mijn. Enerzijds kunnen we dit besluiten omdat de concentratie daalt naarmate de meetpunten verder verwijderd liggen van de San Jose mijn, anderzijds zien we een duidelijke relatie tussen het voorkomen van verschillende metalen, wat wijst op eenzelfde bron

We zien in de sediment resultaten dat het niet noodzakelijk zo is dat er minder afzetting is wanneer het meetpunt verder verwijderd is van de vervuilende bron. Er is geen duidelijke trend, wat erop wijst dat metalen zich blijven afzetten in het sediment tot ze het meer bereiken. Er is een groot deel van de metaalconcentratie die bezinkt en zich afzet in het sediment gedurende hun verblijf in de Tagarete rivier.

Het is opvallend hoezeer de resultaten uit dit onderzoek kunnen verschillen van concentraties in andere mijngebieden. Tabel 8 toont een vergelijking tussen enerzijds de concentraties in de Tagarete rivier en anderzijds de gemiddelde concentratie gemeten in 4 verschillende mijnkoolvelden in de Santa Catarina regio, te Brazilië. In totaal wordt vergeleken met 4 velden en 49 meetpunten. De sites tonen grote ruimtelijke en temporele variabiliteit (dus ook over verschillende seizoenen). We zien een trend waarbij er gemiddeld opvallend veel meer metalen gevonden zijn in de Tagarete rivier (behalve voor chroom) (Silva et al., 2011).

Tabel 8: Vergelijking concentratie Tagarete rivier andere mijnbouwgebieden (mg/L)

|           | Tagarete (gem.) | Lauro Muller (23 sites) | Criciúma & Içara (17 sites) | Triviso & Siderópolis (6 sites) | Urussanga (3 sites) |
|-----------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| pH        | 4.09            | 2.71                    | 2.87                        | 3.85                            | 2.44                |
| Zn (mg/L) | 37.06           | 11.2                    | 13.9                        | 8.7                             | 17.6                |
| Pb (mg/L) | 8.59            | 0.031                   | 0.029                       | 0.011                           | 0.036               |
| Cr (mg/L) | 0.13            | 0.51                    | 0.37                        | 0.09                            | 0.18                |
| As (mg/L) | 12.34           | 0.185                   | 0.215                       | <0.100                          | 0.208               |

## 6.2 Mogelijke effecten

De geleidbaarheid van het water is een maat voor de aanwezige hoeveelheid opgeloste zouten en kan daardoor een beeld geven van de mate van vervuiling (VMM, 2013). Een te hoog zoutgehalte kan leiden tot groeivermindering, productiedaling en zelfs tot ziekte of sterfte bij dieren. Meer dan 10 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  kan onder geen enkele conditie als drinkwater gebruikt worden voor mens/vee. Een te hoog zoutgehalte heeft daarnaast ook een negatieve invloed op gewas en land. Elke teelt stelt specifieke eisen wat betreft de EC. De conductiviteit in de Tagarete rivier gaat van 43 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  tot 24 3220  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . In het meer zien we uiteindelijk een conductiviteit tussen de 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en de 10 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Als we deze waarden vergelijken met onderstaande tabel (Tabel 9) zien we dat deze veel te hoog zijn voor eender welke teelt (Inagro, z.j.)

Tabel 9: voorbeelden max. conductiviteit voor teelt van bepaalde gewassen (Inagro, z.j.).

| <b>Teelt</b> | <b>Geleidbaarheid (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b> |
|--------------|--|
| Tomaat       | 3000   |
| Komkommer    | 3000-3700  |
| Paprika      | 2500   |
| Sla          | 1500-2000  |
| Witloof      | 1500-2500  |
| Aardbeien    | 1200-1800  |

Veel metalen spelen een rol in de vitale lichaamsfuncties van levende organismen. Zo zijn koper en zink bijvoorbeeld onderdeel van specifieke enzymen van dieren en planten. Chroom en nikkel vormen dan weer een essentieel onderdeel van dierlijke voeding. Wanneer echter teveel metalen in het voedsel aanwezig zijn, heeft dit een toxische werking op organismen, waaronder de mens (Lenntech, z.j.). Zo is bijvoorbeeld het element cadmium zeer giftig. Het kan problemen veroorzaken aan de nieren en longkanker verwekken. Metalen hebben voornamelijk schadelijke effecten op lange termijn. Lood kan leiden tot lagere intellectuele prestaties bij kinderen, een verminderde fysieke ontwikkeling en een stijging van de bloeddruk en van hart -en vaatziekten bij volwassenen (VMM,2013).

Er is zeer weinig organische materie gevonden in de genomen stalen, wat in deze context logischerwijs een gevolg kan zijn van het teveel aan metalen, aangezien deze schadelijk kunnen zijn voor planten en dieren. Organische stof in de bodem is vooral afkomstig van planten en voor een kleiner deel van dierlijke organismen, wat wil zeggen dat fauna en flora in dit aquatisch systeem slechts in kleine mate

aanwezig is. De povere waterkwaliteit uit zich ook in een verhoogde sterfte van het vee in de omgeving.

Verontreinigd grondwater is één van de mogelijke wegen waarlangs we als mens aan verhoogde concentraties zware metalen blootgesteld kunnen worden. Dat grondwater wordt namelijk onder meer gebruikt in de landbouw, voor de productie van drinkwater en in de voeding verwerkende industrie. Verhoogde concentraties metalen in het grondwater verminderen de bruikbaarheid van het grondwater voor al deze toepassingen (VMM,2013).

In 11 van de 35 sedimentstalen werden er genoeg sulfiden gevonden voor het binden van de metalen. Daarnaast werd er ook een fractie klei gevonden en een zeer kleine fractie organische materie waaraan de metalen zich kunnen binden. Er werd namelijk een significant verband gevonden tussen het voorkomen van organische materie en/of klei en de hoeveelheid metalen. In 11 van de 35 stalen werd bovendien genoeg AVS gemeten om de hoeveelheid metalen te binden. Het is duidelijk dat een groot deel van de metalen op dit moment dus niet biobeschikbaar zijn, maar vastzitten in het sediment. Dit kan een voordeel zijn omdat ze op die manier niet in het meer terecht komen, maar dit is ook een onveilige situatie en een omkeerbaar proces.

Daarnaast zien we ook dat zink door de verzuring meer oplosbaar wordt, waardoor het ook minder gebonden wordt aan ijzer-oxihydroxiden. Tijdens het droge seizoen worden echter sulfaat-zouten neergeslagen (bv. melanteriet) waarin Zn opgenomen wordt. Hierdoor kunnen in het sediment alsnog hoge concentraties aan Zn teruggevonden worden tijdens het droge seizoen, zoals we ook terug zien in de resultaten.

Er zijn sediment quality guidelines (SQG's) ontwikkeld voor de beoordeling van de sedimentkwaliteit, met name de concentraties van verontreinigende stoffen die nadelige gevolgen hebben voor de sedimentkwaliteit (Ingersoll et al., 2002).

Sinds de jaren tachtig zijn er tal van SQG's vastgesteld, die elk verschillende criteria, factoren en benaderingen bevatten om rekening te houden met de uiteenlopende omstandigheden waarin sedimentverontreiniging optreedt (Burton, Jr., 2002).

Het zijn vooral empirische SQG's die worden gebruikt voor zware metalen. Het komt erop neer dat negatieve ecologische effecten van sedimentverontreiniging voorspeld worden door de reactie van bentische organismen. Bentische organismen leven op of in de sedimenten van aquatische systemen en worden gebruikt als indicator van een toxisch milieu vanwege hun functie als belangrijke schakel in de voedselketen en als voedselbron voor vissen, vogels en zoogdieren in hetzelfde ecosysteem (Geo Engineer, z.j.).

Een voorbeeld van zo'n empirische SQG is de Threshold Effect Limit (TEL) en de Probable Effect Limit (PEL) benadering. De TEL is een sedimentverontreinigingsconcentratie waarbij een toxische reactie in bentische organismen wordt waargenomen. De PEL is de concentratie waarbij een groot percentage van de bentische populatie een toxische reactie vertoont. Op basis van een technisch oordeel kunnen de gevolgen van sedimentverontreiniging en de noodzaak van sanering worden afgeleid (Geo Engineer, 2015). Het zou interessant zijn om via deze benadering de analyse van het sediment nog eens te herhalen.

### 6.3 Kanaliseren: een goed idee?

Over de hele lijn zien we zowel in het water als in het sediment aan de oppervlakte en dieper in de bodem hoge metaalconcentraties. Er is een grote hoeveelheid metalen gebonden aan sulfiden, maar enerzijds zijn er op veel plaatsen niet genoeg sulfiden om alle metalen te binden en anderzijds is dit een gevaarlijk en omkeerbaar proces. Wanneer er werken/opgravingen komen om de cementen buis aan te leggen komen deze sulfiden in aanraking met zuurstof waardoor deze omgezet worden tot sulfaten en de metalen terug vrij kunnen komen en in oplossing gaan. Een heel groot deel van de metalen die momenteel in het sediment vast zitten, zouden op die manier ook in het meer terecht kunnen komen.

We zien dat er veel afzetting is in het sediment en dit al sinds vele jaren, want er zijn hoge concentraties terug te vinden tot 25cm diep. Als er een buis komt, zal deze afzetting vanaf dan niet meer plaats kunnen vinden en zullen alle metalen zonder bezinking doorvloeien naar het meer. Dit betekent zeer geconcentreerd vervuild water dat op 1 punt in het meer terecht komt.

Bovendien zien we dat wanneer het veel regent, de concentraties veel lager liggen (meetmoment 2), maar bij kanalisatie komt de afvalstroom niet meer tezamen met de regen en het huishoudelijk afvalwater, wat zorgt voor nog hogere concentraties.

Het water dat door de cementen buis zal vloeien zal van kwaliteit het meest vergelijkbaar zijn met de metingen van meetpunt 1, omdat dit meetpunt zich het dichtst bevindt bij de mijn. Dit wil zeggen: een zeer hoge zuurtegraad (op meetmoment 1 en 3 was deze telkens lager dan 1.7) die het cement kan aantasten en zeer hoge concentraties aan metalen die rechtstreeks in het meer vloeien zonder bezinking. Beton wordt reeds aangetast vanaf een pH kleiner dan 6,5. Vanaf een pH kleiner dan 4 is sprake van een zeer grote mate van agressiviteit.

In figuur 24 ziet men duidelijk de massaverandering bij 6 weken blootstelling aan pH = 2, een waarde die op verschillende plaatsen wordt gevonden in de Tagarete.

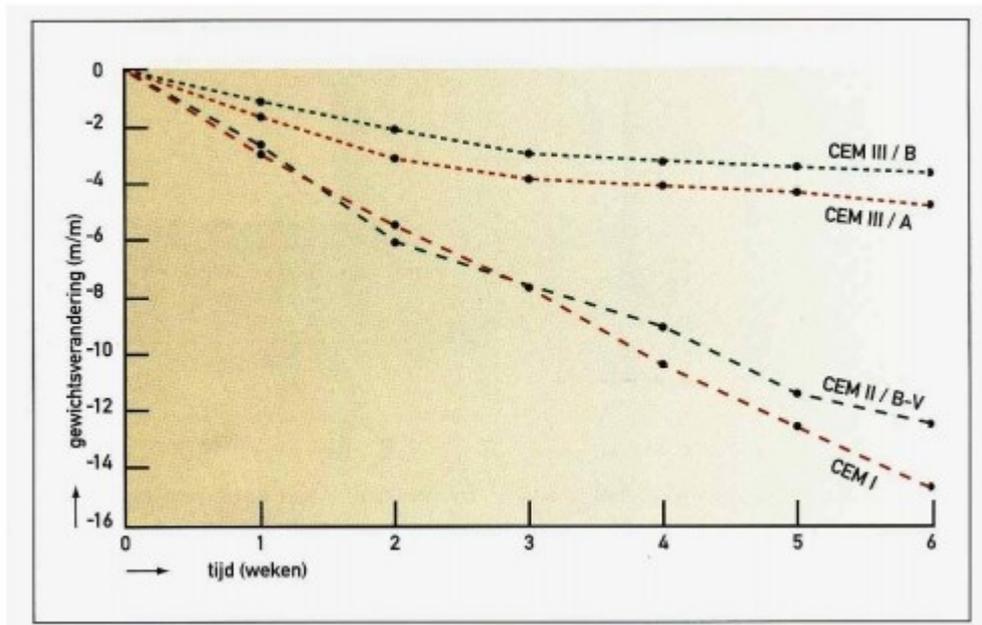


Fig.24: Massaverandering bij 6 weken blootstelling aan pH 2 (Cement&BetonCentrum, 2014b)

## 6.4 Constructed wetland

Het reinigen van een met metalen verontreinigde bodem is vaak erg duur. Het gebruik van planten voor zogenaamde phytoremediatie biedt daarom perspectieven in een ontwikkelingsland als Bolivia. Men noemt dit een constructed wetland, helofytenfilter of moerasfilter.

Constructed wetlands zijn ontworpen systemen die worden gebouwd om de natuurlijke processen met betrekking tot moerasvegetatie, bodems en de bijbehorende microbiële assemblages te gebruiken om op die manier afvalwater te zuiveren. Ze zijn ontworpen om te profiteren van een aantal processen die zich van nature voordoen in wetlands, maar doen dit in een meer gecontroleerde omgeving. Constructed wetlands voor afvalwaterzuivering kunnen worden ingedeeld volgens de levensvorm van de dominante macrofyte. Verdere verdeling zou kunnen worden gemaakt volgens de wetland-hydrologie en ondergrondse stroom (horizontaal of verticaal) Een eenvoudig schema voor verschillende soorten aangelegde wetlands wordt getoond in figuur 25 (Vymazal, 2010).



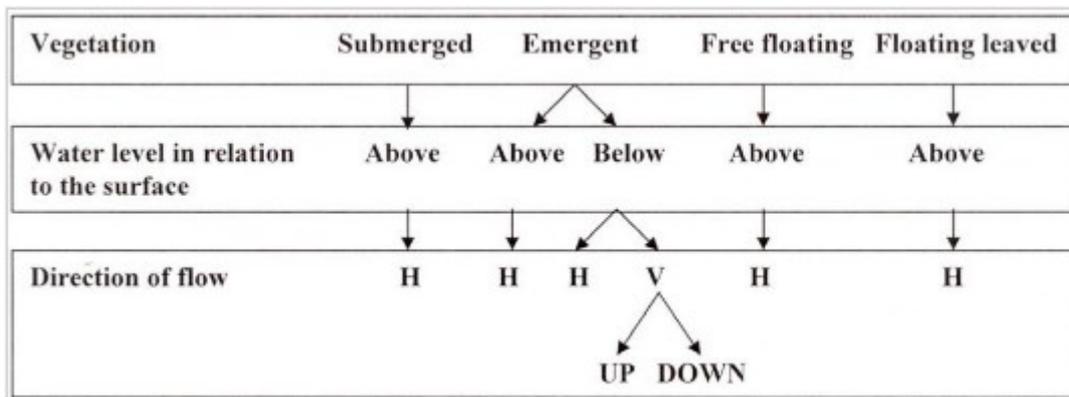


Fig.25: Verschillende soorten wetlands

Het zijn vooral de bacteriën die in de bodem leven die de grootste bijdrage leveren aan de zuivering. De planten zorgen daarnaast voor een goed leefklimaat voor die bacteriën. Rondom de wortels van de planten leven talloze bacteriën die zuurstof behoevend zijn. In horizontaal doorstroomde filters werken de planten als een soort zuurstofpomp die via de wortels zuurstof onder het wateroppervlak brengt. De bacteriën gebruiken de afvalstoffen uit het water om die vervolgens om te zetten in voedingsstoffen voor zichzelf en voor de planten. Meer onderaan in een helofytenfilter zijn bacteriën actief die zonder zuurstof leven. Deze voeden zich onder andere met de afvalstoffen van de zuurstofafhankelijke bacteriën hoger in het filter. Zo wordt het water op een natuurlijke manier gezuiverd, zonder dat er andere stoffen worden toegevoegd. Het energiegebruik bij een constructed wetland is laag, terwijl het zuiveringsrendement hoog is. Hooguit dient het water af en toe te worden opgepompt om goed over de filter verdeeld te worden. Dit laatste gebeurt vooral bij verticaal doorstroomde filters waarbij de beluchting het best gebeurt door onderbrekingen in de bevoeiing (Vymazal, 2010).

Het installeren van een constructed wetland impliceert uiteraard een nauwe opvolging . Wanneer de planten bijvoorbeeld verzadigd zijn, moeten ze best verwijderd (en verbrand) worden. De vloeibare pollutie zet zich om in een vaste pollutie (in de plant), wat het probleem dus natuurlijk niet volledig oplost, maar op deze manier komt er in ieder geval minder vervuiling terecht in het Uru Uru meer.

## 7. Besluit

Uit de analyse van de verontreiniging in het water en het sediment van de rivier Tagarete en het Uru Uru meer kunnen we besluiten dat de San Jose mijn grote milieuschade toe richt. De waterkwaliteit is zo slecht dat het bovendien niet bruikbaar is voor landbouw of als drinkwater. Het is duidelijk dat de

concentratie metalen in het water en het sediment veel te hoog liggen en een toxisch effect kunnen hebben op lange termijn met gezondheidsgevolgen voor mens en milieu.

De kanalisatie zou dan ook willen zeggen dat deze zeer vervuilde afvalstroom niet meer verdund kan worden met regenwater en huishoudelijk afvalwater. Daarbij zien we dat er momenteel een groot deel van de metalen gedurende hun verblijf in de Tagarete rivier bezinkt en adsorbeert in het sediment (aan organische materie, kleideeltjes of sulfiden). Bij kanalisatie is dit niet meer mogelijk, wat het effect van een plaatselijk zeer geconcentreerde, vervuilde afvalstroom enkel versterkt. Bovendien brengen de opgravingen bij kanalisatie ook het gevaar met zich mee dat de opgestapelde metalen in de bodem terug vrij zullen komen bij contact met zuurstof.

Daarnaast zien we dat de waterkwaliteit een zeer lage pH met zich meebrengt die een versnelde afbraak van het cement zal veroorzaken. De vraag is dus hoe lang zo'n cementen buis stand zal houden.

## 8. Bibliografie

- Aantasting door zuren* [Website]. (2014a). Geraadpleegd op 12/6/2019 via file:///C:/Users/gebruiker/Downloads/Aantasting%20door%20zuren%202014%20(2).pdf
- Autoridad Autónoma del Sistema hídrico del TDPS, (ALT), 1999. Macrozonificación Ambiental del Sistema TDPS, La Paz, Bolivia, 59pp.
- Banks, D., Holden, W., Aguilar, E., Mendez, C., Koller, D., Andia, Z., . . . Veneros, R. J. G. S., London, Special Publications. (2002). Contaminant source characterization of the San Jose Mine, Oruro, Bolivia. *198*(1), 215-239.
- Bellaloui, A., Chtaini, A., Ballivy, G., Narasiah, S. J. W., Air,, & Pollution, S. (1999). Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste. *111*(1-4), 57-73.
- Blowes, D., Ptacek, C., Jambor, J., & Weisener, C. J. T. o. g. (2003). The geochemistry of acid mine drainage. *9*, 612.
- Briefing, W. P. (2006). Recycling realities: Managing health risks to make wastewater an asset. In: IWMI.
- Burton, G. Allen, Jr. (2002). "Sediment Quality in Use Around the World." Institute for Environmental Quality, Wright State University
- Centro Cultural de la Feria del Desempolvado (2016 ). *Cuando el Tagarete tuvo su muelle y botes para diversión de los Orureños*. Historias de Oruro. Edición Abril de 2016.
- Chemische aantasting* [Website]. (2014b). Geraadpleegd op 12/6/2019 via file:///C:/Users/gebruiker/Downloads/Chemische%20aantasting%202014%20(1).pdf
- Clark, M., Walsh, S., & Smith, J. J. E. G. (2001). The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia: implications for the environmental management of mine sites. *40*(6), 655-663.
- Cross, S. L., Baker, P. A., Seltzer, G. O., Fritz, S. C., & Dunbar, R. B. J. Q. R. (2001). Late Quaternary climate and hydrology of tropical South America inferred from an isotopic and chemical model of Lake Titicaca, Bolivia and Peru. *56*(1), 1-9.
- Eriksson, J. (1989). The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. *48*(3-4), 317-335.

- García, M., Bundschuh, J., Ramos, O., Quintanilla, J., Persson, K., Bengtsson, L., & Berndtsson, R. (2004). *Heavy Metal Distribution in a Mining Region. A case Study of Lake Poopó, Bolivia*. Paper presented at the Proceedings of the 8th Workshop on Physical Processes in Natural Waters, Department of Water Resources Engineering, Lund, Sweden.
- Geo Engineer (2015). Sediment Quality Guidelines (SQGs): A Review and Their Use in Practice.
- Hellier, W. W., Giovannitti, E. F., & Slack, P. T. (1994). *Best professional judgment analysis for constructed wetlands as a best available technology for the treatment of post-mining groundwater seeps*. Paper presented at the Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, US Bureau of Mines SP 06A-94.
- Ingersoll, Christopher G., Wenning, Richard J. (2002). "Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments: Executive Summary of a SETAC Pellston Workshop". Society of Environmental Toxicology and Chemistry.
- Jaynes, D., Rogowski, A., & Pionke, H. J. W. R. R. (1984). Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines 1. Model description. *20(2)*, 233-242.
- Jhenny Coca Rios.(2013). La contaminación del lago Uru Uru [Video]. Geraadpleegd op 4/2019 via Universidad Tecnica de Oruro.
- Leonard, E. N., Cotter, A. M., Ankley, G. T. J. E. T., & Journal, C. A. I. (1996). Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. *15(9)*, 1479-1481.
- Luoma, S. N., & Rainbow, P. S. (2008). *Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management*: Cambridge university press.
- Montoya Choque, J. C., Cárdenas, M., & Silver, R. (2006). *Salinización y metales pesados, evaluación ambiental de la mina " Kori Kollo"(EMIRSA) en el área de influencia con aplicación de la teledetección SIG*. Retrieved from
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Canovas, C. R., Riba, I., Kalman, J., & Delvals, T. A. J. E. I. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *33(4)*, 445-455.
- Pastor, M., Agustí Pastor, C., Torró Abat, L., Martínez, Á., Artiaga, D., Torres, B., Arce, O. (2015). *The San José-Itos mines, Oruro, Bolivia: structure and Ag-Sn mineralization*. Paper presented at the Mineral resources in a sustainable world: 13th Biennial SGA Meeting 24-27 August 2015, Nancy, France: proceedings.
- Pérez Preciado, A., Revollo, M., & Bermejo, A. *Macrozonificación ambiental del sistema TDPS*.
- Plan Piloto Oruro – 003, (PPO-3), Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente, Swidish Geological, 1996, Hidrología del área del PPO, La Paz, Bolivia, 35pp.
- Plan Piloto Oruro – 006, (PPO-6), Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente, Swidish Geological, 1992, Evaluación de los recursos minerales y su utilización, La Paz, Bolivia, 128pp
- Qadir, M., Sharma, B. R., Bruggeman, A., Choukr-Allah, R., & Karajeh, F. J. A. w. m. (2007). Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *87(1)*, 2-22.

- Rawlings, D., Tributsch, H., & Hansford, G. J. M. (1999). Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than Thiobacillus ferrooxidans are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *145*(1), 5-13.
- Risacher, F., & Fritz, B. J. C. G. (2000). Bromine geochemistry of salar de Uyuni and deeper salt crusts, Central Altiplano, Bolivia. *167*(3-4), 373-392.
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M., & Isaure, M.-P. J. A. G. (2008). Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *23*(5), 1299-1324.
- Silva, L. F., Wollenschlager, M., Oliveira, M. L. J. E. g., & health. (2011). A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. *33*(1), 55-65.
- Singer, P. C., & Stumm, W. J. S. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *167*(3921), 1121-1123.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., & Hellier, W. J. N. M. L. R. C., Morgantown. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. *131*.
- Sistema Nacional de Información Ambiental* [Website]. (z.j). Geraadpleegd op 20/7/2019 via <http://snia.mmaya.gob.bo/web/main.php?opini=4>
- Talbi A., Coudrain A., Ribstein P., Poyaund B., Calcul de la pluie sour le basin versant du lac Titicaca pendant l' Holocene. Computation of the rainfall on Lake Titicaca catchment during the Holocene, C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planets/ Earth & Planetary Sciences, *329*, 197-203.
- Verbruggen, A. (2008). *Economische benadering van milieu en milieubehoud*: Garant.
- Vlaeminck, S. (2018). Inleiding tot de milieutechnologie [Cursus]. Antwerpen: UAntwerpen Master in de milieuwetenschap.
- VLAREM II – bijlagen* [Website]. (2019). Geraadpleegd op 20/7/2019 via <https://navigator.emis.vito.be/mijn-navigator?wold=10071>
- VMM (2013). Zware metalen in het grondwater in Vlaanderen. Vlaamse Milieumaatschappij. Aalst.
- Vymazal, J. J. W. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment. *2*(3), 530-549.
- Wentworth, C. K. J. T. j. o. g. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *30*(5), 377-392.
- World Health Organization (2006). *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater* (Vol. 1): World Health Organization.
- Yong, R. N., Mohamed, A.-M. O., & Warkentin, B. P. (1992). *Principles of contaminant transport in soils*: Elsevier Science Publishers.
- Zumdahl, S., & DeCoste, D. J. (2012). *Chemical principles*: Nelson Education.

*Zware metalen* [Website]. (z.j.). Geraadpleegd op 5/7/2019 via <https://www.lenntech.nl/schadelijke-stoffen/zware-metalen.htm>

*Zware metalen* [Website]. (z.j.). Geraadpleegd op 7/7/2019 via <http://www.afsca.be/levensmiddelen/contaminanten/zwaremetalen/>