

Inleiding

Het is een probleem om de samenstelling van grondwater juist te interpreteren naar herkomst van het water en chemische reacties die langs de stroombaan zijn opgetreden. Algemene principes zijn wel bekend, zoals het oplossen van kalk in afhankelijkheid van de CO₂-spanning, of de oplosbaarheid van ijzer in afhankelijkheid van de redox-potentiaal. Het is echter moeilijk om het effect van meerdere reacties tegelijk in te schatten omdat dit een aanzienlijke hoeveelheid rekenwerk met zich



C. A. J. APPELO
Instituut voor
Aardwetenschappent
Vrije Universiteit Amsterdam

mee brengt. Het is vaak ook moeilijk of te kostbaar om een voorgesteld reactiepatroon experimenteel te verifiëren door een uitgebreide monstercampagne in het veld, of door de reacties in het laboratorium na te bootsen.

Thans zijn er echter rekenprogramma's beschikbaar, die het mogelijk maken om de reacties rekenkundig te simuleren. Net zoals CAD/CAM (computer aided design/ manufacturing) de technisch en artistiek ontwerper helpt om het optimale ontwerp uit te brengen zonder veel tastbaar modelleren, zo kan CAC (computer aided chemistry) de interpretatie van de chemie van natuurlijk water vergemakkelijken zonder dat er uitgebreide proefnemingen noodzakelijk zijn. De programma's die hiervoor zijn ontwikkeld zijn meestal gebaseerd op rekenkundige technieken die in de jaren '50 werden ontwikkeld om de optimale samenstelling van raketbrandstoffen uit te rekenen [Smith en Missen, 1982].

De programma's gaan een stap verder dan het welbekende WATEQF [Plummer e.a., 1976], dat voor een gegeven wateranalyse berekent welke complexen aanwezig zijn, wat de activiteitscoëfficiënten zijn, en in hoeverre het water verzadigd is ten opzichte van mineralen. De nieuwe programma's zijn in staat om reacties te simuleren, dus een watersamenstelling uit te rekenen als chemicaliën of mineralen oplossen in water, als watertypen mengen, als de temperatuur verandert, of als de redoxpotentiaal verschuift. De bekendste zijn PHREEQE [Parkhurst e.a., 1980], EQ3/6 [Wolery, 1983], GEOCHEM [Sposito en Mattigod, 1979] en een programma dat door De Rooy van het Waterloopkundig Laboratorium is ontwikkeld uit het RAND-programma.

Bij de vakgroep Hydrogeologie van de Vrije Universiteit wordt nu enkele jaren gewerkt met PHREEQE [Appelo e.a., 1984; Willemsen en Appelo, 1985]. Door een uitbreiding van dit programma is het mogelijk om kationenuitwisseling met de grond mee te nemen en zo een dynamisch systeem met een veranderende watersamenstelling te simuleren. Het zal hier worden gebruikt om de verandering van de grondwatersamenstelling door verzuring van de neerslag te simuleren, en om het effect van overmatige bemesting en denitrificatie op de grondwatersamenstelling te modelleren. Er wordt daarbij uitgegaan van watersamenstellingen die op de Veluwe zijn gevonden.

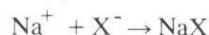
De rekenmodellen

De bovengenoemde rekenprogramma's maken allemaal gebruik van de Newton-Raphson-techniek om het stelsel niet-lineaire vergelijkingen op te lossen dat de simulatie voorstelt. Het verschil ligt hoofdzakelijk in de wijze waarop de startwaarde voor Newton-Raphson wordt berekend. Dit is nogal cruciaal, omdat Newton-Raphson niet bepaald snel werkt bij het gegeven mengsel van lineaire vergelijkingen (massabalansen en electroneutraliteitsbalansen) en logaritmische vergelijkingen (associatie-vergelijkingen voor complexen en evenwichten met mineralen of gassen). De programma's zijn niet allemaal goed

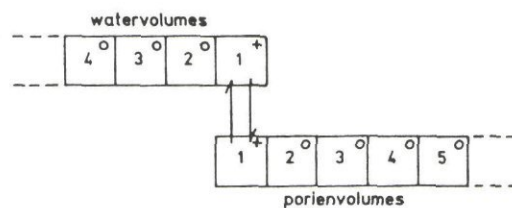
gedocumenteerd, en het moge mij geoorloofd zijn om hier te volstaan met enkele opmerkingen over PHREEQE zonder een uitgebreid vergelijkend onderzoek aan te gaan zoals dat voor de activiteiten programma's is verricht door Nordstrom e.a. [1979].

PHREEQE dan, is ontwikkeld op de US Geological Survey door Parkhurst, Thorstenson en Plummer [1980]. Het vormde een aantrekkelijke keus vanwege de uitgebreide handleiding, de gebruikervriendelijke invoer, en de snelle convergentie dankzij dezelfde rekentechniek ('Continued Fraction') die in WATEQF [Plummer e.a., 1976] wordt gebruikt. Kationenuitwisseling als dynamisch proces was er echter niet in opgenomen. Dat is wel het geval met GEOCHEM [Sposito en Mattigod, 1979], maar het nadeel van dat programma is de gebrekkige documentatie, en de onnauwkeurige en langdurige rekenwijze die uit het vergelijkend onderzoek van Nordstrom e.a. [1979] valt af te leiden. Het opnemen van kationenuitwisseling als associatiereactie in PHREEQE bleek echter convergentieproblemen te geven.

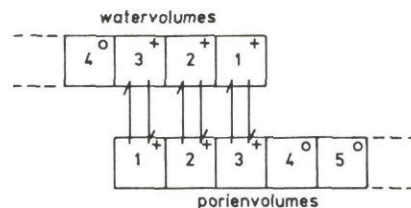
Kationenuitwisseling kan als associatiereactie in een ionassociatiemodel worden opgenomen door de kationenuitwisseling te schrijven als:



na 1 tijdstap :



na 3 tijdstappen :



o oorspronkelijke samenstelling

+ na samenvoegen van watervolume en porienvolume veranderde samenstelling

Afb. 1 - Rekenschema voor water dat door een kolom grond stroomt en waarvan de samenstelling door kationenuitwisseling wordt beïnvloed.

Hierin stelt X het uitwisselcomplex van de grond voor. De concentratie van 'vrij' X dat in werkelijkheid niet bestaat, kan zeer klein worden wanneer de associatie-constante K zeer groot wordt gekozen. Dus voor reactie (1) wordt dit:

$$\frac{[\text{NaX}]}{[\text{Na}^+][\text{X}^-]} = K$$

Met K bijvoorbeeld 10^{14} wordt het vrije ion X^- kleiner dan 10^{-14} in de meeste gevallen, en dus verwaarloosbaar klein. De verhouding van het complex NaX en het vrije ion Na wordt bepaald door de concentraties van de andere ionen die bij de uitwisseling zijn betrokken (dus alle andere kationen), en door de distributiefactor die aangeeft hoe de verhouding ligt tussen de hoeveelheid geadsorbeerd ion in een bodemvolume en de hoeveelheid van hetzelfde ion in het water.

De distributie-factor kan voor zoet water in een lemige grond al snel 10 à 100 bedragen, hetgeen betekent dat verreweg het grootste deel van het ion aan het uitwisselcomplex gebonden is.

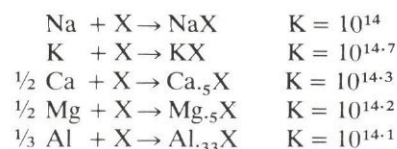
Daar ligt dan tevens het probleem van het opnemen van kationenuitwisseling in een geochemisch model. Als namelijk de watersamenstelling wordt aangepast om evenwicht te bereiken met een mineraal, zal blijken dat de aanpassing grotendeels wordt weg-

gebufferd door vrijkomen of opnemen van de kationen door het uitwisselcomplex.

GEOCHEM lost dit op met een relatief kleine associatie-constante. Als gevolg hiervan verandert de concentratie van het vrije ion X met de samenstelling van het water, en verandert tevens de totale hoeveelheid geadsorbeerde ionen met de samenstelling van en met de concentraties in het water. Een verdere aanpassing in GEOCHEM is dat de convergentie-grenzen hoog worden genomen, met het boven al vermelde onnauwkeurige resultaat als gevolg.

Inbouwen van soortgelijke uitwisselvergelijkingen in PHREEQE zou echter de aantallen iteraties en daarmee computertijd tot gigantische proporties opvoeren. Het bleek dat de Newton-Raphson-techniek ongeschikt is wanneer de startwaarden ver van het eindpunt afliggen. Het probleem is uiteindelijk opgelost door de 'continued fraction' aan te passen door de convergentie op te blazen met een factor die afhankelijk is van de verhouding vrij en geadsorbeerd kation. De rekentijd is daarmee voor de hier gepresenteerde problemen teruggebracht tot ongeveer 1 systeemseconde die door de Cyber 750 van het rekencentrum wordt gedeclareerd.

Voor de associatie constantes zijn de volgende waarden aangenomen:



De waarden zijn onderling overeenkomstig waarden vermeld in Bolt [1980]. Opgemerkt kan worden dat de wijze van schrijven inhoudt dat een Gapon-type uitwisselvergelijking wordt gebruikt.

De subroutine die in PHREEQE is ingebouwd maakt het mogelijk om de watersamenstelling te vervolgen als water door een kolom grond stroomt (afb. 1). De kolom is opgedeeld in poriën-volumes, elk met een uitwisselcomplex. Water treedt de kolom binnen en wordt vervolgd in de kolom in hoeveelheden die gelijk zijn aan dat poriënvolume. Een tijd-ruimte relatie volgt dan uit de tijd die nodig is om een poriënvolume door te spoelen in de veldsituatie die gesimuleerd moet worden. Een neerslagoverschot van 300 mm/jaar, en een poriënvolume van de grond van 33% geeft een verticale stroomsnelheid van 1 m/jaar. Doorstroming van één poriënvolume in het model betekent dan stroming van 100 m in 100 jaar of 50 m in 50 jaar, enz., afhankelijk van de tijdschaal die men wenst te beschouwen.

De samenstelling van het uitwisselcomplex kan opgeslagen worden en in evenwicht gebracht worden met een volgend volume water dat de kolom doorloopt.

Toepassing op kwaliteitsveranderingen in grondwater

Verzuring van grondwater

Een geochemisch model rekent de samenstelling van water uit als dat water in evenwicht wordt gebracht met mineralen die in de bodem aanwezig zijn. Daarmee is zo'n model zeer geschikt om de gevolgen van zure regen op de grondwaterkwaliteit uit te rekenen, omdat de bufferende werking van de bodem berust op het oplossen van mineralen en reacties met het uitwisselcomplex [Ulrich e.a., 1979; Verstraten, 1982]. Tabel I geeft een vergelijking van geanalyseerd grondwater onder heide en grondwater berekend uit de neerslag-samenstelling vóór 1940 [Leefflang, 1938], en die van 1978-1983. Het 'grondwater' is berekend met een indampingsfactor die de regenwatersamenstelling concentreert, door het water in evenwicht te brengen met gibbsiet (Al-hydroxide) en door het oplossen van K-veldspaat.

Het is opvallend dat het regenwater van voor 1940 niet zuurder wordt bij het indampen. Dit komt door de lage SO_4 en NO_3 , de hoge Ca en Mg-concentraties, en een NH_4 -gehalte dat lager is dan, of gelijk aan de helft van de alkaliteit. Als namelijk NH_4 oxideert tot

TABEL I – Vergelijking van uit regen berekende en gevonden grondwatersamenstellingen (gehaltes in mmol/l).

	Regen	1)	2)	3)	Monster 33209
pH	5.4	5.62	5.10	5.91	5.65
Na+K	0.07	0.21	0.21	0.36	0.37
Mg	0.03	0.09	0.09	0.09	0.07
Ca	0.04	0.12	0.12	0.12	0.08
NH_4	0.03	—	—	—	—
Cl	0.09	0.27	0.27	0.27	0.23
Alk	0.06	0.002	0.002	0.15	0.18
SO_4	0.045	0.135	0.135	0.135	0.12
NO_3	—	0.09	0.09	0.09	0.09
Al	—	—	0.008	0.001	<0.001

	Zure regen	1)	2)	4)	Monster 33223
pH	4.52	3.08	4.48	4.49	4.48
Na	0.073	0.219	0.219	0.219	0.19
K	0.004	0.012	0.012	0.020	0.03
Mg	0.009	0.027	0.027	0.027	0.021
Ca	0.014	0.042	0.042	0.042	0.03
NH_4	0.13	—	—	—	—
Cl	0.085	0.255	0.255	0.255	0.23
Alk	—	—	—	—	—
SO_4	0.071	0.213	0.213	0.213	0.30
NO_3	0.061	0.573	0.573	0.573	0.33
Al	—	—	0.301	0.300	0.27

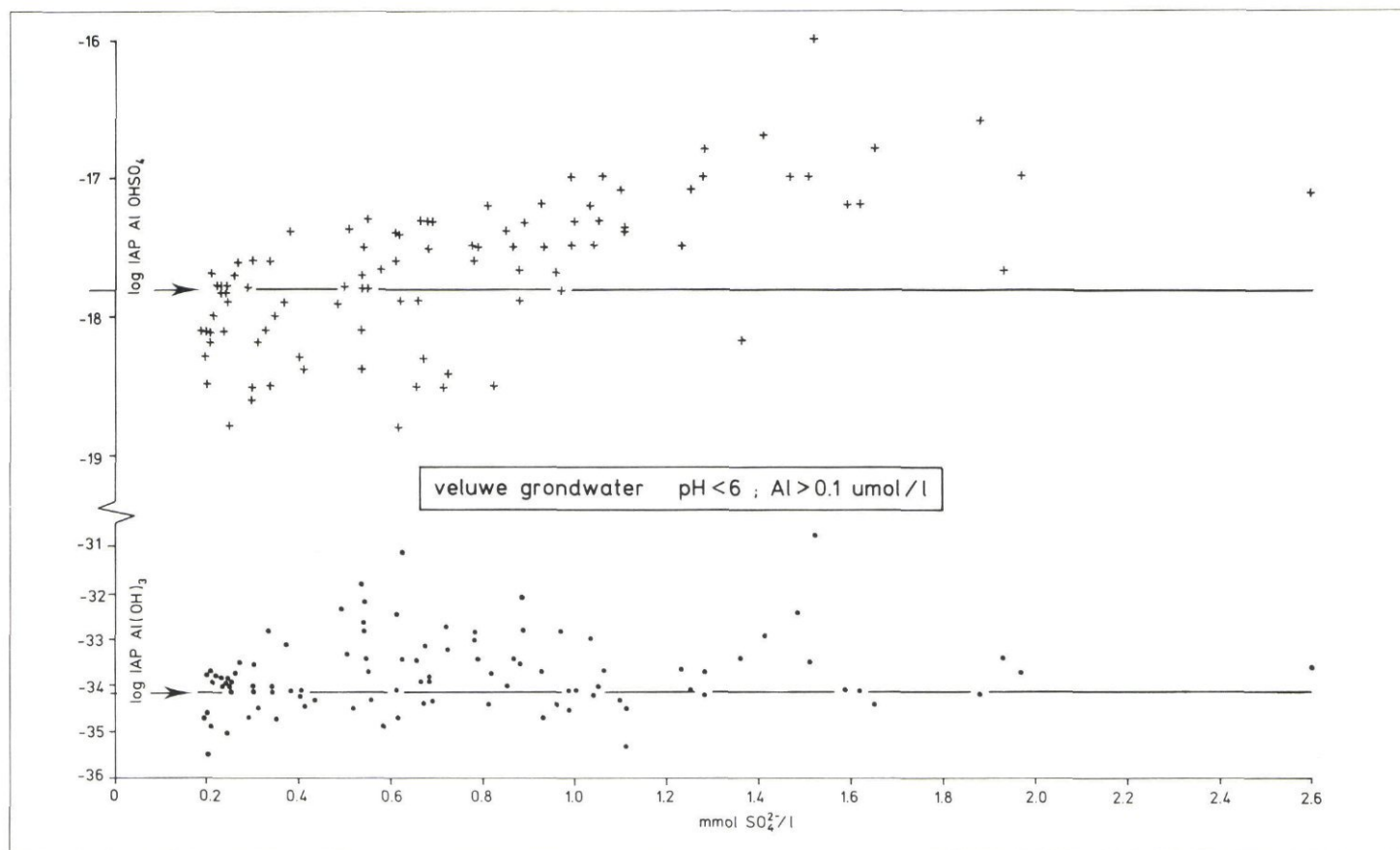
1) 3* ingedikt, CO_2 -spannings = $10^{-3.5}$, NH_4 geoxideerd.

2) als 1, CO_2 -spanning = 10^{-2} , evenwicht met gibbsiet ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

3) als 2, met $150 \mu\text{mol K-vsp/l}$.

4) als 2, met $8 \mu\text{mol K-vsp/l}$.

(Watermonsters van grondwater onder heide).



Afb. 2 - Ion Activiteits Product van $\text{Al}(\text{OH})_3$ en AlOHSO_4 uitgezet tegen de SO_4 -concentratie. Beide mineralen zouden de oplosbaarheid van Al kunnen bepalen in zuur grondwater. De onzekerheid in IAP wordt voornamelijk bepaald door pH-meting; hiervoor is gecompenseerd door de IAP-schaal voor $\text{Al}(\text{OH})_3$ drie maal kleiner te maken dan voor AlOHSO_4 .

NO_3^- , wordt het zuur geneutraliseerd door HCO_3^- :



In dit geval wordt de 0.02 tot 0.03 mmol NH_4 /l geneutraliseerd door 0.5-0.6 mmol HCO_3 /l. Hierbij valt op te merken dat de hoeveelheid HCO_3 die Leeftang vermeldt, aan de hoge kant is. Het is mogelijk dat dit veroorzaakt is door invangen van kalkstof in de regenmeter. Ook de relatief hoge Ca + Mg-concentraties wijzen daarop.

Wanneer het inderdaad 'verontreinigingen' zijn (dus kalkstof dat niet representatief is voor de neerslag van voor 1940), heeft de NH_4 -oxydatie wel een verzuring tot gevolg [zie Hoeks, 1984].

Van 'zure regen' daalt de pH in ieder geval, door indamping (ook van H^+) en oxydatie van NH_4 tot NO_3 . Door oplossen van Al^{3+} in het bodemvocht wordt de pH weer omhoog gebracht tot evenwicht met gibbsiet is bereikt. Als 'evenwichtsmineraal' is gibbsiet gekozen omdat op de Veluwe bemonsterd grondwater daarmee min of meer in evenwicht is zoals afb. 2 aangeeft. Het Al kan op zich afkomstig zijn van kleimineralen.

De lange termijn buffering hangt dan af van de beschikbare hoeveelheid Al^{3+} . De pH gaat verder omhoog als silikaat-

verwerking wordt geïntroduceerd, maar de pH-stijging is afhankelijk van de hoeveelheid Al die in oplossing is en die bij pH-verhoging neerslaat als gibbsiet. In het grondwater van vóór 1940 is die hoeveelheid zo gering, dat er snel een pH-verhoging wordt bereikt. In het 'grondwater' ontstaan uit zure regen moet echter een hoeveelheid veldspaat oplossen die bijna gelijk is aan de hoeveelheid Al in het water (in verband met hydroxy-complexen is die hoeveelheid geringer) voordat de pH > 5 kan worden.

De hoeveelheid veldspaat die is opgelost werd gebaseerd op concentraties die in het water zijn aangetroffen. Dit is nogal minder dan op grond van berekende oplosbaarheid uit laboratorium-experimenten op zou moeten lossen. Het voert nu misschien te ver om hier uitgebreid op in te gaan, maar de uit oplosproeven berekende oplosbaarheid bij gegeven veldspaatpercentage in de bodem en gegeven oppervlak van de korrels ligt zeker 100 maal hoger dan uit deze grondwatersamenstellingen zou volgen.

Uit tabel I blijkt wel hoe goed de gevonden watersamenstellingen zijn te verklaren met het beschreven reactieschema. Men heeft mij echter dikwijls gevraagd waarom de gevolgen van verzuring van de neerslag niet eerder zijn geconstateerd in het grondwater; het reactie-

schema leidt tot een direct optredende verzuring en zure neerslag is al vele jaren bezig. Een verzuring van grondwater zou onmiddellijk blijken uit een lage pH, uit een hoog Al-gehalte of uit een slechte ionenbalans wanneer Al niet meegeanalyseerd zou worden. Toch is de constatering recent [Appelo, 1982], en wordt er nu een toenemende verzuring geconstateerd [Van Duyvenbooden e.a., 1985]. De reden kan liggen in bufferende reacties van het uitwisselcomplex van de grond. De hogere zuurgraad van het water wordt deels geneutraliseerd door het oplossen van Al, en als dit Al weer wordt weggevangen door het uitwisselcomplex, zal het enige tijd duren voor verzuring van de neerslag de in tabel I gegeven grondwatersamenstelling te zien geeft.

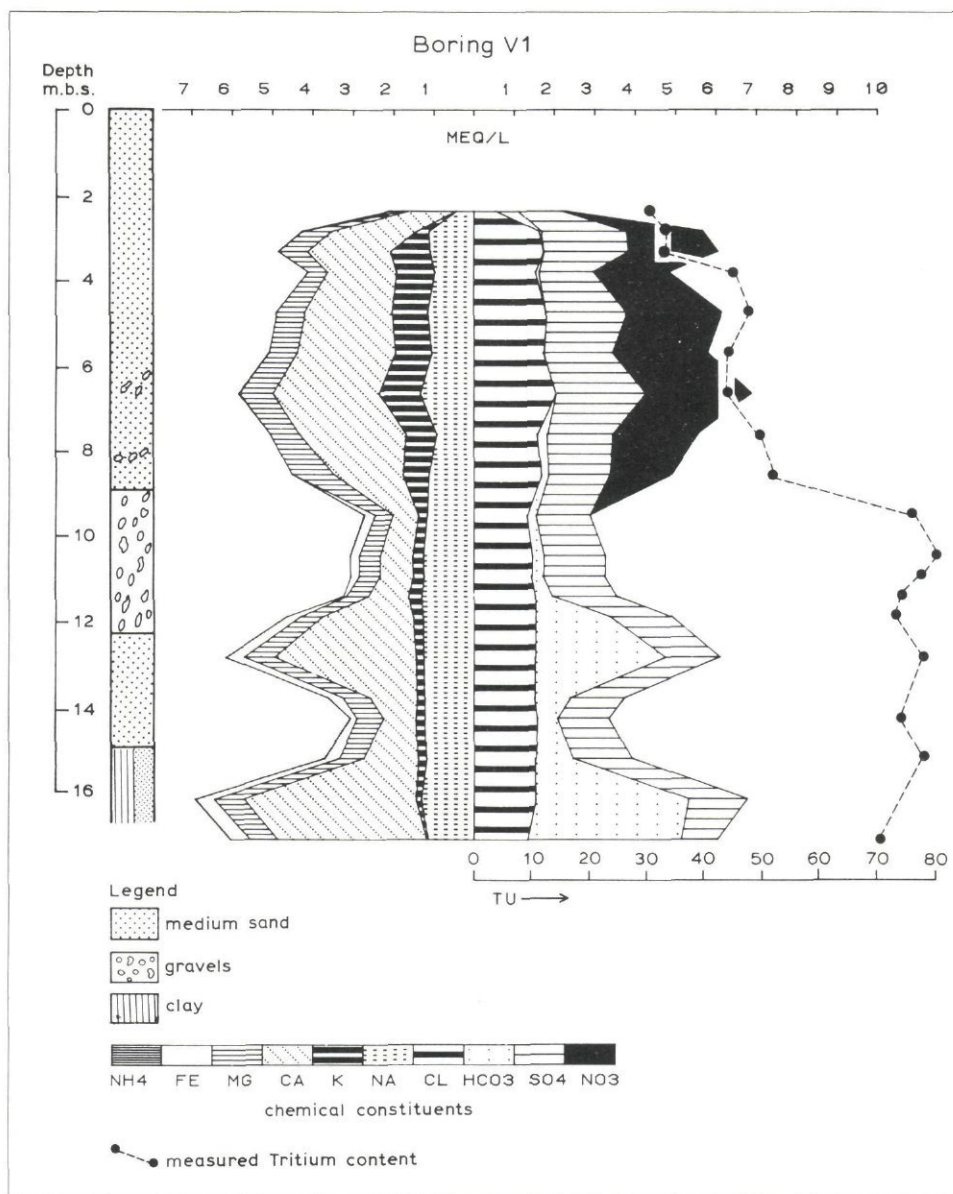
In afb. 3 is het resultaat weergegeven van een berekening waarbij zuur grondwater een kolom inloopt waarvan de poriënvolumes een uitwisselsamenstelling hebben die in evenwicht is met de neerslag van Leeftang. Er wordt evenwicht met gibbsiet gehandhaafd. Er is een uitwisselcapaciteit van 0.1 meq/100 g sediment aangehouden, wat betekent dat er 6 meq kationen in 1 liter worden gebracht bij een poriënvolume van 33%. (Vergelijk dit met de concentratie

van kationen in water van 0.63 meq/l). Als elk poriënvolume eenmaal per jaar wordt doorgespoeld stelt één water volume een infiltratie van één meter voor. De watersamenstelling in poriënvolume 4 geeft dus het effect weer van het aantal jaren zure regen op 4 m diepte.

Het is duidelijk dat de uitwisseling zuur bufferend werkt en de toename van Al in het grondwater een aantal jaren verhindert. In dit geval duurt het ongeveer 7 jaar voor het uitwisselcomplex zoveel Ca heeft verloren dat de Al-concentratie merkbaar begint te stijgen. Die periode is natuurlijk langer of korter afhankelijk van de grootte van het uitwisselcomplex. De buffering wordt voornamelijk veroorzaakt door uitwisseling van Al met Ca, en er kan dus verwacht worden dat beginnende verzuring gepaard gaat met relatief hoge Ca-concentraties in het water. In monsters die de afgelopen 2 jaar van ondiep grondwater onder heide in het Hierdensche Beek-gebied zijn genomen is de verhouding Ca/Cl vrijwel gelijk aan die van de recente neerslag, en dit betekent dat de verzuring dus al zo lang heeft plaats gevonden dat het uitwisselcomplex is uitgespoeld en een samenstelling heeft gekregen die in overeenstemming is met de huidige zuurgraad van de regen.

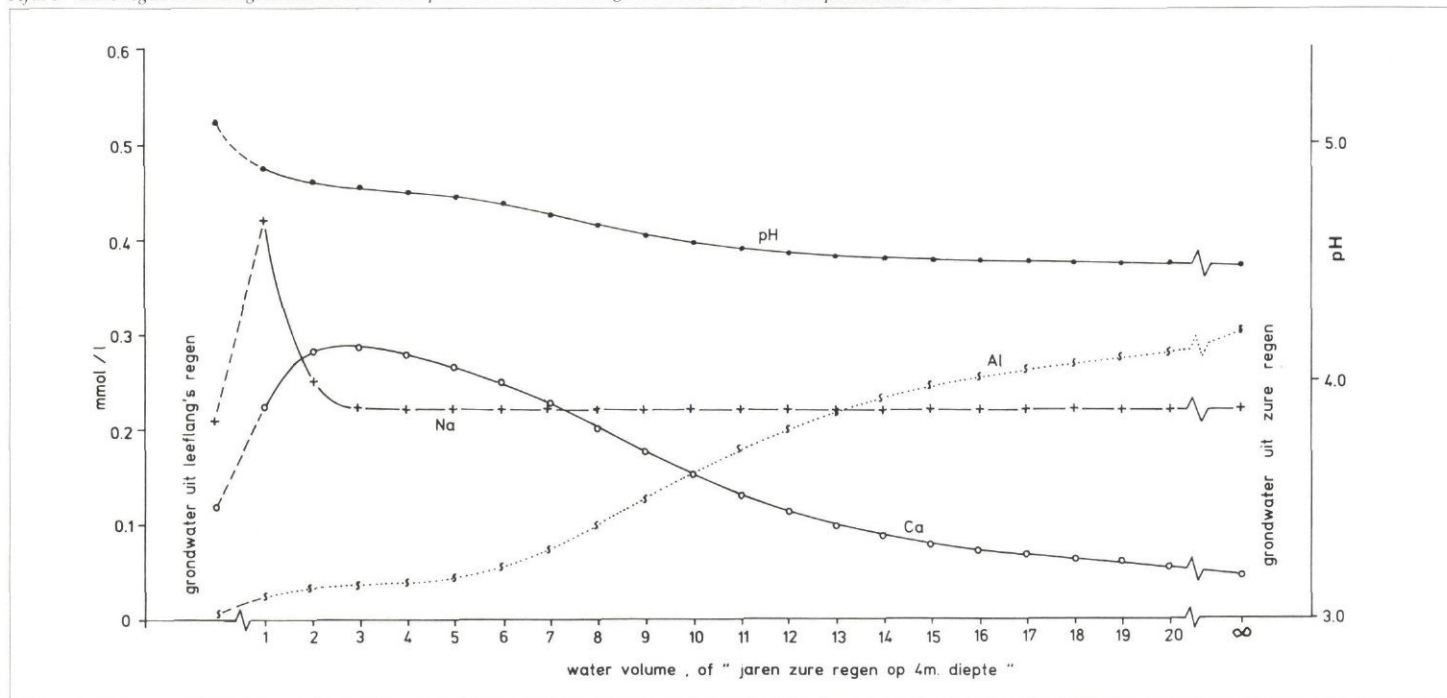
Overbemesting en denitrificatie

In het Hierdensche Beek-gebied is al in 1970 opgemerkt [Homans, 1970] dat de invloed van landbouw en van overbemesting zich sterker manifesteert in een verhoging van het K-gehalte van het grondwater dan van het NO_3 -gehalte. Kalium wordt behalve met



Afb. 4 - Vasak diagram van door landbouw beïnvloed grondwater uit het Hierdensche Beek gebied.

Afb. 3 - Zure regen in kolom grond met uitwisselcomplex in evenwicht met regen van vóór 1940. Kolom poriënvolume 4.



organische mest ook in kunstmest zo royaal op het land gebracht dat het uitspoelt naar het grondwater. Blijkbaar wordt het in de schrale grond weinig gebonden omdat de uitwisselcapaciteit gering is.

De NO₃-concentratie is in het grondwater gewoonlijk 2 tot 4 keer hoger dan de norm voor drinkwater. Soms is NO₃ echter afwezig, ook al zijn de concentraties van andere elementen zo hoog dat de invloed van bemesting onmiskenbaar is. Blijkbaar treedt daar denitrificatie op.

Een waterkwaliteitsprofiel is gegeven in afb. 4 in de vorm van een Vasak-diagram.

De boring waar dit profiel uit afkomstig is staat op een speelweide, met zwaar bemeste velden stroomopwaarts. Nog verder stroomopwaarts liggen heidevelden behorend bij het Kroondomein bij Uddel. Geheel bovenin het profiel is het water afkomstig van de speelweide en de omringende houtwal. Iets dieper nemen de concentraties toe en wordt Ca-K-NO₃-water gevonden. Op 10 m-mv neemt de totale hoeveelheid opgeloste stof weer af. Nu kan die afname veroorzaakt worden door een grotere bijdrage van grondwater dat in de meer stroomopwaarts gelegen natuurterreinen is geïnfilterd, maar omdat de Cl-concentratie niet afneemt lijkt die verklaring onjuist. Ook het Tritium-profiel, en een modelstudie met een grondwater transport-model [Herweyer e.a., 1985] wijzen op volledige menging onderin het profiel. Een betere verklaring is dan ook dat er denitrificatie optreedt, waarbij HCO₃ wordt weggebufferd.

TABEL II - Vergelijking van bemonsterd grondwater en watersamenstellingen waarin denitrificatie en uitwisseling werd gesimuleerd (gehalten in mmol/l).

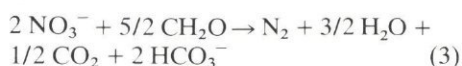
	Monster	1)	Monster	2)	Monster	3)
m-mv	4.3		9.6		11.4	
pH	4.48	4.55	5.52	5.67	6.54	6.40
Na	1.15	1.15	1.26	1.14	1.27	1.15
K	0.89	0.89	0.26	0.85	0.24	0.89
Mg	0.35	0.35	0.26	0.15	0.28	0.35
Ca	1.09	1.09	0.41	0.76	1.13	1.09
Cl	1.79	1.79	1.45	1.79	1.53	1.79
Alk	—	—	0.28	0.40	1.85	1.43
SO ₄	1.00	1.00	0.76	1.00	0.75	1.00
NO ₃	2.35	2.35	<.001	—	<.001	—
Al	0.305	0.309	<.004	0.001	<.001	—
N ₂	—	—	—	1.17	—	1.17

1) Als monster, in evenwicht met Al(OH)₃.

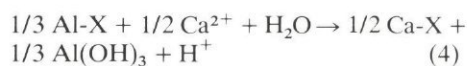
2) Als 1), gedenitrificeerd, water volume 4 in poriënvolume 2 van uitwisselkolom.

3) Als 1), gedenitrificeerd, water volume 10 in poriënvolume 2 van uitwisselkolom.

Denitrificatie door organisch materiaal kan geschreven worden als:



Deze reactie is basisch omdat viermaal zoveel HCO₃ als CO₂ wordt geproduceerd en de omzetting van HCO₃⁻ in CO₂ (ook in een gesloten systeem als bij dit voorbeeld) de pH verhoogt. Een gevolg is dat de Al-concentratie in het water moet afnemen omdat de oplosbaarheid van Al-hydroxide minder wordt. Als er Al in het uitwisselcomplex aanwezig is zal dit eveneens moeten afnemen en vervangen worden door Ca:



Het netto resultaat van (3) en (4) is dat NO₃⁻

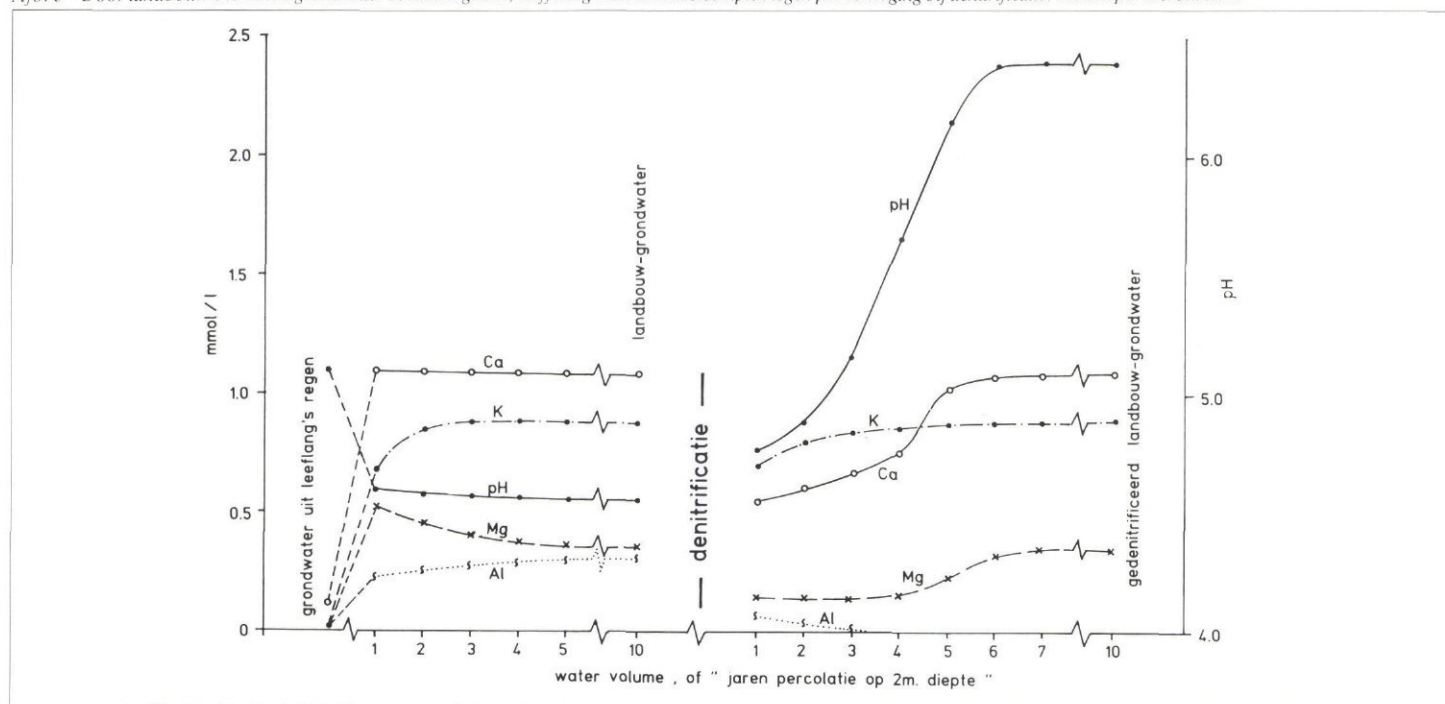
afneemt, dat de pH stijgt, en dat tegelijkertijd de Al³⁺ en Ca²⁺-concentraties afnemen.

Het water wordt dus minder gemineraliseerd. Met een geochemisch model kan dit reactieschema doorgerekend en getoetst worden.

In afb. 5 is het resultaat weergegeven waarbij het NO₃- en K-houdend water uit het bovenste deel van afb. 4 is gebruikt.

Dit water loopt een kolom in die dezelfde uitwisselcapaciteit en samenstelling heeft als boven werd gebruikt om buffering tegen verzuring te demonstren. De samenstelling van het water in poriënvolume 2 is getekend. De buffering van het uitwisselcomplex is geringer dan bij 'zure regen' omdat de concentraties in water veel hoger zijn en de verhoudingen van de ionen anders liggen. Als de kolom in evenwicht is gekomen met het 'landbouwwater', wordt denitrificatie

Afb. 5 - Door landbouw beïnvloed grondwater in kolom grond; buffering door uitwisselcomplex tegen pH verhoging bij denitrificatie. Kolom poriënvolume 2.



gesimuleerd door CH_2O toe te voegen in een hoeveelheid die 5/4 bedraagt van de hoeveelheid NO_3 . Dit water loopt weer de kolom door, en de samenstelling van het water in poriënvolume 2 is getekend. Ter completering van deze simulatie is in tabel II de samenstelling van het bemonsterde grondwater vergeleken met de met PHREEQE berekende samenstelling. De goede overeenstemming ondersteunt het voorgestelde reactie-schema; de grootste verschillen worden gevonden in de K-concentratie die op grotere diepte in het grondwater sterker afneemt dan met reversibele uitwisseling verklaard kan worden.

Conclusies

De gegeven voorbeelden zijn bedoeld als illustratie van de stelling dat chemische reactie in het veld met rekenmodellen redelijk goed benaderd kunnen worden. Er kan op grond van 'harde' chemische theorie die ten grondslag ligt aan de rekenmodellen, getoetst worden of een voorgesteld reactiepatroon ook werkelijk mogelijk is. Vooral voor een dynamisch systeem, waarin zich veranderingen voordoen in watersamenstelling, en waarbij vaak voorgaande watersamenstellingen onbekend zijn, is het rekenkundig modelleren de enige mogelijkheid om inzicht te verkrijgen in het belang (de zwaarte) van verschillende factoren. Dit werd hier geïllustreerd met grondwatersamenstellingsveranderingen op de Veluwe, als gevolg van zure regen, en als gevolg van landbouwactiviteiten. De toepassing van de rekenmodellen gaat echter veel verder, en is van belang bij het volgen van samenstellingsveranderingen bij kunstmatige infiltratie en injectie, bij vervuiling waarbij zware metalen een watervoerend pakket bedreigen, bij zoet/zout problemen, en meer in het algemeen bij lange-termijn-voorspellingen van gevolgen en veranderingen in waterkwaliteit. Dankzij de grote rekenmachines is het mogelijk om ook complexe berekeningen zoals kationuitwisseling mee te nemen. Door drs P. K. Baggelaar is inmiddels een BASIC-versie van het programma gemaakt die draait op een BBC-microcomputer. Deze versie heeft dezelfde mogelijkheden als de oorspronkelijke FORTRAN-versie, maar de rekentijd is uiteraard langer. In principe is het programma nu beschikbaar voor een veel groter publiek, dat de faciliteit van een grote rekenmachine moet ontberen. Er werd in de voorgaande tekst niet op ingegaan dat de gebruikte evenwichtsconstanten nogal wat giswerk inhouden. Ook de bemonstering van grondwater zal vaak nauwkeurige berekeningen onmogelijk maken omdat menging en dispersie moeilijk zijn in te schatten. Wanneer echter zo gemakkelijk watersamenstellingen ge-

modelleerd, processen gesimuleerd en ideeën getoetst kunnen worden, gaat al direct een behoefte ontstaan aan nauwkeuriger inzicht, nauwkeuriger chemische constanten, en betere bemonsteringstechnieken. En die zullen er dan ook wel komen!

Dankwoord

PHREEQE werd met kationuitwisseling uitgebreid ten behoeve van een onderzoek naar warmteopslag in aquifers dat door drs. A. Willemsen wordt uitgevoerd. Voor het optimaliseren van de berekening van kationuitwisseling heb ik een dankbaar gebruik gemaakt van de BBC-versie van drs. P. Baggelaar. Dit verhaal werd door bovengenoemde heren, en door drs. P. J. Stuyfzand, van verhelderend commentaar voorzien.

Literatuur

- Appelo, C. A. J. (1982). *Verzuring van het grondwater op de Veluwe*. H_2O 15, 464-468.
- Appelo, C. A. J., Beekman, H. E. en Oosterbaan, A. W. A. (1984). *Hydrochemistry of springs from Dolomite reefs in the Southern Alps (N.-Italy)*. IASH pub. 150, 125-138.
- Bolt, G. H. (1980). *Soil Chemistry*, part B. Elsevier.
- Duyvenboud, W. van, Taat, J. en Gast, L. F. L. (1985). *Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit*. RIVM rapp. 840382001.
- Herweyer, J. C., Luyn, G. A. van, en Appelo, C. A. J. (1985). *Calibration of a mass transport model using environmental tritium*. J. Hydrol. 78, 1-17.
- Hoeks, J. (1983). *Verzuring van bodem en grondwater als gevolg van atmosferische depositie*. ICW nota 1480, 27 p.
- Homans, W. J. (1970). *Een onderzoek naar de verontreiniging van grond- en oppervlaktewater in het kalvermesterijgebied Hierdensche Beek*. Verslag van de praktijk-tijd bij WMG en PW-Gelderland. LH Wageningen, 26 p.
- Leeftang, K. W. H. (1938). *De chemische samenstelling van de neerslag in Nederland*. Chem. Weekblad 35, 658-664.
- Nordstrom, D. K. e.a. (1979). *A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems*. In: E. A. Jenne (ed.): *Chemical modeling in aqueous systems*. Am. Chem. Soc. Ser. 93, 857-892.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. en Plummer, L. N. (1980). *PHREEQE—a computer program for geochemical calculations*. US Geol. Surv., Water Resour. Inv. 80-96, 210 p.
- Plummer, L. N., Jones, B. F. en Truesdell, A. H. (1976). *WATEQF—a FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters*. US Geol. Surv. Water Resour. Inv. 76-13, 63 p.
- Smith, W. R. en Missen, R. W. (1982). *Chemical reaction equilibrium analysis: Theory and algorithms*. Wiley, 364 p.
- Sposito, G. en Mattigod, S. V. (1979). *GEOCHEM: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems*. Univ. California, 110 p.
- Ulrich, B., Mayer, R. en Khanna, P. K. (1979). *Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling*. Sauerländer, 291 p.
- Verstraten, J. M. (1982). *De bodem als bufferend systeem tegen verzuring*. rede UvA.
- Willemsem, A. en Appelo, C. A. J. (1985). *Chemical reactions during heat storage in shallow aquifers in The Netherlands: laboratory experiments and geochemical modeling*. Cambridge Conf., IAH Mem. 18-IV, 68-78.
- Wolery, T. J. (1982). *EQ3NR: a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations*. Lawrence Livermore Lab., California.

RARO-advies over vestigingsplaatsen kerncentrales

Voor nieuwe kerncentrales zijn Moerdijk, Bath/Hoedekenskerke, Ketelmeer en Wieringermeer de minst geschikte vestigingsplaatsen. NOP-West, Borssele en vervolgens Maasvlakte en Eemshaven leveren in voorkomend geval per saldo minder bezwaren op. Voor de Maasvlakte gaat vooralsnog de voorkeur echter uit naar een kolencentrale. Dit staat in het concept-advies van de Raad van advies voor de ruimtelijke ordening (RARO). Het gaat hierbij om de relatieve (on)geschiktheid. Er is ook een samenvattend rapport met de hoofdlijnen uit de inspraak gereedgekomen. Dit zal over enige tijd als deel b van de planologische kernbeslissing worden gepubliceerd. Uiteindelijk hebben 580 instanties en personen min of meer uitvoerig een standpunt op papier gezet. Naast deze 580 reacties zijn tevens 23 uitgebreide acties ontvangen zoals handtekeningacties en/of gelijkkluidende reacties. Ca. 6.000 personen namen deel aan de inspraak. Aan de recente hoorzittingen hebben 800 à 900 mensen deelgenomen. De meeste sprekers wijzen kernenergie af. Velen zijn ernstig bezorgd over de hieraan verbonden risico's. Ook wordt kritiek geleverd op de uitgangspunten, analyses en gegevens van het beleidsvoornemen, waarin de regering haar standpunt ten aanzien van de vestigingsplaatsen voor kerncentrales heeft neergelegd. De locatie Moerdijk heeft de meeste (negatieve) reacties opgeleverd.

Verdere maatregelen voor vervoer gevaarlijke stoffen op de Rijn

De voorschriften voor het vervoer van gevaarlijke stoffen op de Rijn worden vanaf 1989 aangescherpt. Dit heeft de centrale commissie voor de Rijnvaart, een overlegorgaan van de Rijnoverstaten, in Straatsburg besloten op haar najaarszitting, teneinde het vervoer van deze stoffen op de Rijn nog veiliger te maken. Bepaalde schepen met gevaarlijke stoffen moeten vanaf 1989 een deskundige aan boord hebben, die zich aantoonbaar heeft bekwaamd in de kennis van gevaarlijke stoffen. Hij moet daarvoor een examen afleggen. Daarnaast wordt het de Rijnoverstaten toegestaan schepen met gevaarlijke stoffen te verplichten zich op bepaalde punten te melden met informatie over schip en lading. In Nederland wordt op de Waal op dat punt binnenkort het informatie-verwerkend systeem ingevoerd. De rentabiliteit in de Rijnvaart is in de eerste helft van 1985 verslechterd, zo werd bekend op de najaarszitting. Het traditionele Rijnvervoer is in die periode met 6,3% gedaald tot 93,5 miljoen ton.