

1. Waarom chemisch modelleren?

Tijdens transport van grondwater treden reacties op tussen het grondwater en het gesteente. Deze reacties zijn sterk bepalend voor de samenstelling van het grondwater. Als de bodemsamenstelling (bij benadering) constant is, dan zal een geïnfilteerd pakketje regenwater na een zekere weg te hebben afgelegd een constante samenstelling bereiken. Anderzijds zal het water op één plaats ook pas na verloop van tijd een constante samenstelling krijgen.



A. WILLEMSSEN
IF Technology, Arnhem

Rondom de Veluwe wordt nu tot op grote afstand van het infiltratiepunt een vrijwel gelijke en in de tijd constante 'Veluwe-watersamenstelling' gevonden. Deze constante samenstelling is het gevolg van een zeer langdurige doorspoeling met een constante infiltratie waterkwaliteit. Als nu de watersamenstelling op het infiltratiepunt wordt veranderd, dan zal deze verandering in de bodem door reacties worden tegengegaan. Chemische evenwichtsreacties zullen namelijk altijd een aangebrachte verandering tegenwerken.

Dit betekent dat het front van de veranderde samenstelling in het algemeen langzamer zal lopen dan het water zelf. Daarnaast kunnen de optredende reacties een scala aan veranderingen in de samenstelling teweeg brengen. Zo kan een daling van de pH van het infiltratiewater aanleiding geven tot een toename van de hardheid (kationuitwisseling, kalk-oplossing), een toename van de Al-concentratie (oplossing Al-hydroxyden), een toename van de concentratie van zware metalen (kationuitwisseling, oplossing oxyden), etc. Als de nieuwe samenstelling van het infiltratiewater gedurende langere tijd constant is, zal zich een nieuw evenwicht instellen. Langs een stroombaan kan dan bijvoorbeeld aan de benedenstroomse zijde het oorspronkelijke Veluwe-water nog aanwezig zijn, terwijl aan de bovenstroomse zijde al een volledig nieuwe samenstelling is ontstaan. Daartussen kan zich een serie fronten bevinden. De concentraties van verschillende stoffen in deze fronten kunnen oplopen tot waarden die liggen boven de concentraties aan beneden- en bovenstroomse zijde. In feite werkt de bodem als een chromatograaf. Iedere reactie kent

Samenvatting

Het grondwater en het bodemmateriaal waar het grondwater mee in aanraking komt zijn chemisch niet inert. Dat betekent dat een verandering in de samenstelling van infiltrerend water reacties teweeg zal brengen tijdens het transport van dit water door de bodem. Voorbeelden hiervan zijn de reductie van nitraat door pyriet of organische koolstof, de buffering van zure regen en de adsorptie en precipitatie van zware metalen. Dergelijke processen kunnen worden berekend met een gekoppeld chemisch transportmodel, zoals PHREEQM en PHREEQM-2D, waarin het geochemisch model PHREEQE gekoppeld is aan een transportmodel.

Uit een aantal voorbeelden blijkt dat deze modellen goed in staat zijn de reacties te beschrijven die optreden in kolomexperimenten en in het veld. Het blijkt essentieel de reacties in de berekeningen te betrekken, aangezien anders een volledig verkeerd beeld geschetst zou worden van de veranderingen in waterkwaliteit.

zijn eigen snelheid van voortplanting. Het zal duidelijk zijn dat bovenstaande processen van groot belang zijn voor de voorspelling van de waterkwaliteit, bijvoorbeeld bij een waterwinplaats. Immers, door diffuse verontreinigingen (mest, zure regen, depositie van zware metalen) is op veel plaatsen in Nederland de samenstelling van het infiltrerende water veranderd. Voor de drinkwaterbereiding vanuit grondwater is de diffuse verontreiniging het meest actuele probleem. Het grootste belang van gekoppeld modelleren ligt voor de drinkwaterindustrie daarom ook op dit vlak. Laeven en Van Beek [1993] geven ook aan dat in de toekomst meer gedaan zal moeten worden aan de modellering van reacties tijdens transport van grondwater. Hierbij wordt vooral gedacht aan toepassing van PHREEQM.

Uiteraard heeft gekoppeld modelleren ook andere toepassingsmogelijkheden, zoals de voorspelling van de verspreiding van verontreinigingen vanuit puntbronnen, in situ bodemsanering en grondwater-sanering, voorspelling van de waterkwaliteit bij diepinfiltratie, voorspelling van de kwelwatersamenstelling bij vernatting van natuurterreinen, etc.

2. Het model

De modellen PHREEQM [Nienhuis *et al.*, 1988] en PHREEQM-2D [Willemsen, 1992a] zijn in eerste instantie ontwikkeld voor seizoenopslag van warmte in aquifers. Warmte-opslag in de bodem is een techniek waarbij gedurende de zomer overtollige warmte wordt opgeslagen in de bodem om deze er in de winter weer uit te halen en nuttig te gebruiken. Hierbij wordt 's zomers water uit een put gepompt, met behulp van een warmtewisselaar verwarmd en op enige afstand weer in dezelfde aquifer geïnjecteerd. In de winter verloopt de stroming

omgekeerd, waarbij de warmte nu met behulp van de warmtewisselaar wordt afgestaan aan een gebruiker. Een voorbeeld van een dergelijk project in Nederland is de warmte-opslag bij de Rijks Universiteit Utrecht, waar gedurende de zomer circa 100.000 m³ water van circa 90°C wordt geïnjecteerd op een diepte van 200-250 m -mv [Van Loon en Van der Heide, 1992]. Uiteraard treden bij dit proces ook chemische reacties op [Willemsen, 1988; Hooghart en Posthumus, 1990]. Bij opslag op hoge temperatuur zal vaak waterbehandeling nodig zijn om problemen door neerslagreacties te voorkomen. De modellen PHREEQM en PHREEQM-2D zijn in opdracht van NOVEM ontwikkeld speciaal om de gekoppelde processen van transport, reacties en waterbehandeling bij dergelijke projecten te kunnen berekenen.

In eerste instantie is een 1D model ontwikkeld [CHARM1, Willemsen *et al.*, 1988b en PHREEQM, Nienhuis *et al.*, 1988]. Dit model is al vele malen toegepast en is geverifieerd aan analytische oplossingen en kolomexperimenten [Appelo *et al.*, 1990a]. Later is ook een 2D model ontwikkeld [Willemsen, 1992a]. Zoals de naam al aangeeft bestaat het model uit een inpassing van PHREEQE [Parkhurst *et al.*, 1980] in een Massa transport model. PHREEQE is een geochemisch rekenmodel, waarmee een aantal processen kan worden berekend, te weten:

- complexatie in de waterfase
- oplossing/neerslag van mineralen in evenwicht
- redox reacties en pH-veranderingen

PHREEQM en PHREEQM-2D kennen daarnaast de mogelijkheid kationuitwisselreacties te berekenen. Voor deze chemische processen is een database aanwezig waarin zich constanten

bevinden voor de complexatie reacties, mineraalevenwichten en kationuitwissel-reacties. Deze data zijn temperatuurs-afhankelijk. Reacties door temperatuur-veranderingen kunnen ook worden berekend.

Naast het verschil in dimensies vertoont de 2D-versie een aantal andere verschillen met de 1D-versie (overigens kan de 2D-versie uiteraard ook in 1D worden toegepast).

- In de 2D-versie worden de drukken, snelheidsvectoren, dispersietermen e.d. uitgerekend met behulp van het model HST2D [Hagoort, 1989; zie ook Bakema, 1993]. In de 1D-versie worden pakketjes water iedere tijdstap doorgeschoven.
- De 1D-versie kent alleen cellen met een constant volume. De tijdstap is gefixeerd op één totale volume verplaatsing per tijdstap. In de 2D-versie is de grootte van het volume per gridblok en van de tijdstap variabel.
- Er wordt in de 2D-versie gecorrigeerd voor numerieke dispersie.
- De 2D-versie kent de mogelijkheid van kinetische berekeningen voor één mineraal en de mogelijkheid om de totale gasdruk te berekenen en de oververzadigde gassen af te voeren.

3. Toepassingen

Algemeen

De toepassingsgebieden van een gekoppeld chemisch transport model kunnen als volgt worden onderverdeeld:

- a. Berekenen van de gevolgen van diffuse verontreinigingen. Hieronder vallen de onderstaande berekeningen voor nitraat, zure regen en zoet/zout-interacties. Bij nitraat en zure regen is de door mensen veranderde samenstelling van het grootste belang, bij de zoet/zout-problematiek is dat vooral de verandering van de stroming van het grondwater. Een dergelijke voorspelling is natuurlijk primair van belang voor de belangrijkste gebruikers van het grondwater: de drinkwaterleiding-bedrijven. Maar ook andere gebruikers (industrie, natuur) kunnen baat hebben bij een dergelijke voorspelling. Hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan een kwantificering van de kwelwatersamenstelling in verband met vegetaties.

Daarnaast kan het voor beleidsmakers (rijk, provincie) nuttig zijn te weten hoe de grondwatersamenstelling er in de toekomst uit gaat zien en wat de effecten zijn van diverse scenario's.

b. Aangeven van de verspreiding van verontreinigingen vanuit puntbronnen. Dergelijke toepassingen zijn in het algemeen van minder belang voor de drinkwaterleidingbedrijven, aangezien de

meeste puntbronnen zich in het stedelijk gebied bevinden. Een voorspelling van het gedrag van verontreinigingen in het grondwater kan relevant zijn voor beantwoording van de volgende vragen:

- Wat zijn de mogelijke gevolgen van het 'niets doen' (nul optie) in een geval van bodemverontreiniging of waterbodemverontreiniging?
- Wat zijn de mogelijke gevolgen van percolatie van verontreinigd water uit een voorgenomen of bestaande stortplaats?
- Wat zijn de mogelijke gevolgen van percolatie van water door bouwstoffen? (asfalt of beton met vlieg-as e.d.).
- Hoe lang zal een voorgenomen of bestaande grondwatersanering duren?
- c. Berekenen van het gedrag van de watersamenstelling bij actief ingrijpen in de watersamenstelling. Hierbij wordt bijvoorbeeld gedacht aan de gevolgen van injectie van een andere watersamenstelling in de bodem. Dit gebeurt onder andere bij warmte-opslag in de bodem, diepfiltratie en in-situ reiniging van vervuilde bodems.
- d. Kwantificeren van anorganische processen in reactoren. Hierbij kan worden gedacht aan ontharding, ontgassing, beluchting, nitraat-verwijdering, etc.

In het volgende zal worden ingegaan op een aantal concrete voorbeelden waarbij PHREEQM of PHREEQM-2D is toegepast: de gevolgen van nitraatuitspoeling, de effecten van zure regen, het gedrag van zware metalen en het verloop van de watersamenstelling in de warmte-opslag bij de RUU.

Nitraat

Een zeer actueel probleem vormt momenteel de uitspoeling van nitraat naar het grondwater door overmatige bemesting. Het nitraat kan in de bodem worden gereduceerd door pyriet en/of organisch koolstof. Hierdoor wordt de snelheid van het nitraatfront in de bodem sterk vertraagd. Oxydatie van pyriet en/of organisch koolstof kan leiden tot een toename van de sulfaat- en ijzerconcentratie en tot een toenemende hardheid door oplossing van kalk. Deze trends worden nu al in veel waterwinplaatsen aangetroffen. Het probleem van nitraatuitspoeling is niet uniek voor Nederland. Ook in (o.a.) de Verenigde Staten, Canada, Denemarken en Duitsland komen hoge nitraatgehaltes in het grondwater voor. In Denemarken is door Postma *et al.* [1991] gebruik gemaakt van PHREEQM voor een simulatie van de reductie van nitraat door middel van pyriet. Postma *et al.* [1991] laten zien dat

PHREEQM zeer goed in staat is om de processen te berekenen die optreden bij nitraatreductie door pyriet. Hierbij kan worden aangetekend dat de variabiliteit in waargenomen concentraties groot is, maar de algemene trend goed overeenkomt. De grens tussen nitraathoudend en ijzerhoudend water is zeer scherp, zowel in werkelijkheid als in het model. Overigens is in dit geval geen kalk in het sediment aanwezig, zodat kalkoplossing achterwege blijft. Recente gegevens uit Noord-Brabant [Broers en Griffioen, 1992; Van Gaans *et al.*, 1992 en Van Tiel, 1992] geven aan dat de processen die daar optreden bij nitraatreductie nog niet voor 100% duidelijk zijn. Ook blijkt dat de variabiliteit in infiltratiewatersamenstelling (zowel in tijd als in ruimte) en de variabiliteit in bodemeigenschappen van groot belang zijn. Dit geeft aan dat een eventuele voorspelling van het verloop van concentraties in waterwingebieden vooralsnog niet zeer accuraat zou kunnen zijn. Hiertoe zou dan eerst meer bekend moeten zijn over de processen die optreden en over de variabiliteit daarin. Wel zou nu al een gevoeligheidsanalyse met behulp van computerberekeningen gebaseerd op de huidige kennis en de lokale gegevens aan kunnen geven welke kwaliteitsveranderingen verwacht kunnen worden.

Boukes [1990] heeft een model gemaakt voor de voorspelling van nitraat- en sulfaatgehaltes op het pompstation Vierlingsbeek. Hierbij is een eenvoudige chemische berekening gekoppeld aan MODFLOW via een particle tracking techniek. Dit heeft het voordeel dat door de vereenvoudiging van de chemische berekeningen de totale rekentijd teruggebracht kan worden. Het nadeel is echter dat niet alle relevante processen worden meegenomen. Boukes [1990] rekent alleen de nitraat- en sulfaatconcentraties uit, en bijvoorbeeld niet de pH-, de Fe-, K- en Ca-concentratie. Processen die buiten beschouwing blijven zijn bijvoorbeeld kationuitwisseling (incl. H⁺adsorptie/desorptie), ijzerhydroxyde neerslag en kalkoplossing.

Er is nog een groot voordeel van toepassing van PHREEQM-2D boven een ad-hoc inpassing van reacties. Als een model met PHREEQM-2D eenmaal gemaakt is, bijvoorbeeld voor nitraatuitspoeling bij een waterwinplaats, dan is het een kleine moeite om door aanpassing van enige invoerparameters ook uit te rekenen wat het effect is van een lokale of diffuse verontreiniging met zware metalen. In feite kan vrijwel ieder reactief

transport vervolgens worden door-gerekend, mits de processen en bodem-gegevens voldoende bekend zijn.

Zure regen

Als zure regen in contact komt met een bodem, die (nog) niet is verzuurd, treden de volgende processen op (in afwezigheid van kalk):

- kationuitwisseling, waaronder H⁺adsorptie
- oplossing van silicaten en (Al)-hydroxyden.

De stroomsnelheid van het bodemwater en de reactiesnelheid van de genoemde reacties zijn in het algemeen zodanig dat kationuitwisseling en oplossing van Al-hydroxyden lokaal in evenwicht zijn. Dit geldt niet voor oplossing van silicaten. Hansen [1992] heeft PHREEQM gebruikt voor een modellering van de watersamenstelling in bodemvocht nabij de kust in Denemarken, waar in de herfst een puls met hogere NaCl-concentraties door de bodem percoleert. Hansen modelleerde kationuitwisseling en aluminium-hydroxyde-evenwicht als reacties. De resultaten van de berekeningen kwamen redelijk overeen met de metingen. De pH- en de Al-concentratie in het bodemvocht blijken in sterke mate door de genoemde processen bepaald te worden.

Zoet/zout-interactie en kationuitwisseling

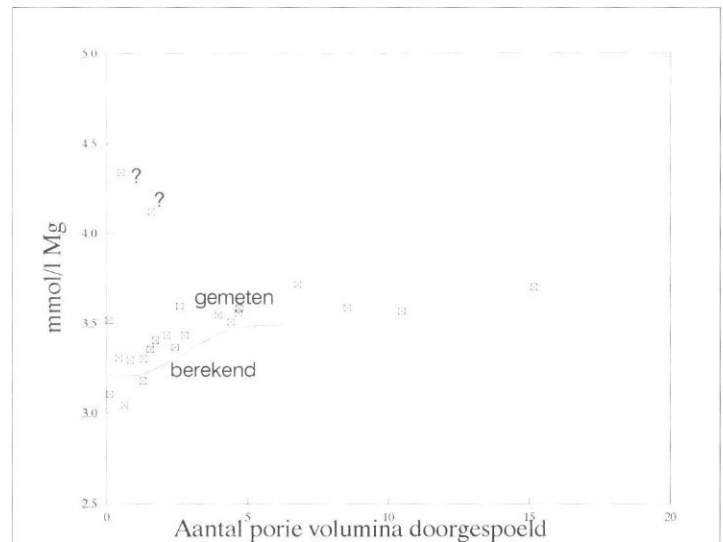
De eerste toepassing van de voorganger van PHREEQM was de modellering van het gedrag van de watersamenstelling bij transport en diffusie van zout water in een zoete aquifer en vice versa [Appelo en Willemsen, 1987]. Later is PHREEQM in het kader van een proefschriftonderzoek bij de VU veelvuldig gebruikt. Zo is PHREEQM door Beekman [1991]

gebruikt voor de modellering van kationuitwisselproeven bij verzilting en verzoeting en door Griffioen [1992] voor de modellering van kationuitwisselproeven waarbij ook complexen worden geadsorbeerd. Appelo *et al.* [1990a] laten een aantal toepassingen zien van PHREEQM met betrekking tot kationuitwisseling. Het model blijkt zeer goed in staat om de waargenomen waterkwaliteitsveranderingen bij kolomexperimenten te beschrijven. Afbeelding 1 laat een vergelijking zien van berekende en gemeten concentraties bij uitspoeling van een kolom. Uitgaande van kationuitwisseling, protonbuffering en kalkoplossing als significante processen, en na ijking van de mate van protonbuffering en de reactiesnelheid van kalkoplossing aan de metingen, blijken de metingen en berekeningen goed overeen te komen. Ijking van reactieconstanten voor een zekere situatie is vaak nodig. Kationuitwissel 'constanten' blijken niet dezelfde

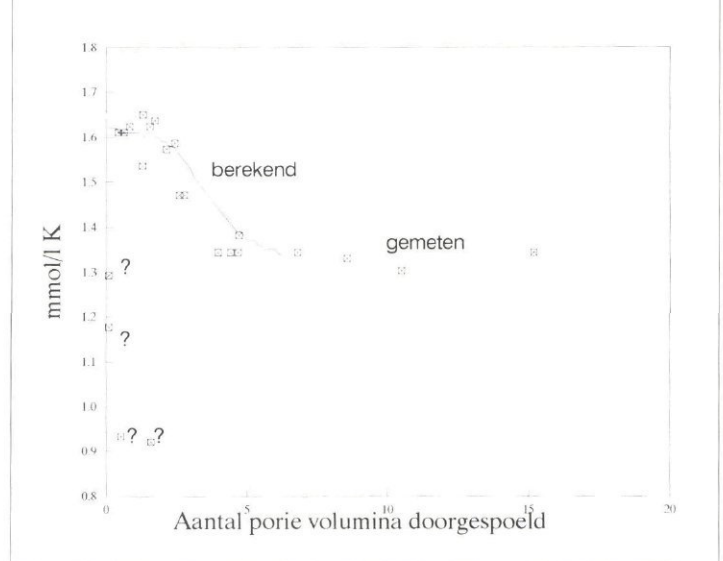
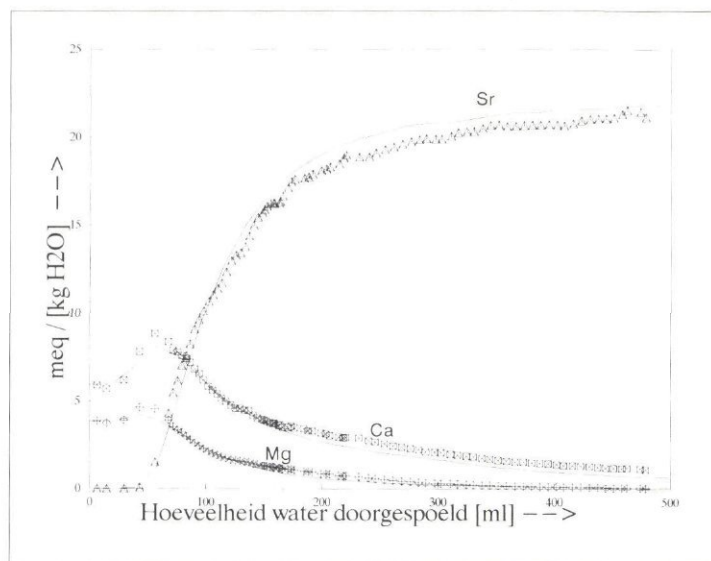
onder alle omstandigheden. De mate van variatie blijkt echter zodanig te zijn dat met een gemiddelde waarde redelijke voorspellingen kunnen worden verricht.

In het kader van onderzoek naar reacties bij warmte-opslag in aquifers zijn experimenten uitgevoerd met kolommen gevuld met aquifer materiaal, die tijdens doorstroming werden verwarmd tot verschillende temperaturen en weer werden afgekoeld. Afbeelding 2 laat een vergelijking zien van gemeten en berekende concentraties [Willemsen *et al.*, 1988a]. De waargenomen pieken en dalen in de concentraties ontstaan door temperatuursafhankelijkheid van de uitwisselconstanten. De constanten en de temperatuursafhankelijkheid daarvan zijn geijkt aan de metingen. De geijkte constanten wijken slechts weinig af van de 'gemiddelde' waarden zoals weergegeven door Appelo *et al.* [1990a]. De gevonden waarden voor de temperatuursafhankelijk-

Afb. 2 - Gemeten en berekende concentraties tijdens uitspoeling van een kolom na plotselinge verwarming. Processen: temperatuursafhankelijke kationuitwisseling. Boven: Mg concentratie; onder K-concentratie. [Willemsen *et al.*, 1988b].



Afb. 1 - Gemeten en berekende concentraties tijdens uitspoeling van een kolom met een SrCl₂ oplossing. Processen: kationuitwisseling, protonbuffering en kinetisch bepaalde kalkoplossing. [Appelo *et al.*, 1990a].



heid komen goed overeen met de waarden die Appelo *et al.* [1990b] vinden na een literatuurstudie. Dit geeft aan dat een schatting van de constanten op basis van literatuur niet tot slechte voorspellingen hoeft te leiden.

Zware metalen

Verontreiniging van bodem, grondwater en waterbodem met zware metalen is een veel voorkomend fenomeen in Nederland.

Zware metalen zijn niet inert en gedragen zich niet conservatief tijdens transport. In gereduceerd milieu zijn de meeste zware metalen slecht oplosbaar zodra sulfide in het water voorkomt. In geoxydeerd milieu zijn dezelfde zware metalen echter veel beter oplosbaar. Voor Cd kan bijvoorbeeld CdCO_3 de oplosbaarheid bepalen in een geoxydeerd milieu en CdS in een gereduceerd milieu. Dit laatste mineraal is veel slechter oplosbaar. Daarnaast speelt ook adsorptie van deze elementen aan het bodemmateriaal een belangrijke rol.

PHREEQM is door Frapporti [1988] toegepast voor het modelleren van zware metalen in de slibstort Cromstrijen (in het Hollands Diep). Uit deze modellering bleek dat het goed mogelijk was de slib- en watersamenstelling in de stort te verklaren door aanname van de reductie van verontreinigd Rijnwater door mineralisatie van organisch koolstof. Hierbij wordt sulfaat omgezet in sulfide, wat vervolgens met ijzer (uit ijzeroxyden) en zware metalen neerslaat. Uit een modellering van de toekomstige ontwikkeling van de watersamenstelling bleek dat de voortgaande mineralisatie van organisch koolstof zou kunnen leiden tot een dalende pH door toename van de CO_2 -concentratie. Na verloop van tijd, als de totale gasspanning van opgeloste gassen in het water ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$) hoger wordt dan de hydrostatische druk, zal echter CO_2 gaan ontsnappen in gasvorm. Dit leidt weer tot een stijging van de pH. Dit proces leidt tot een aanvankelijk stijgende en later weer dalende concentratie van zware metalen in het water.

Glynn *et al.* [1991] hebben PHREEQM vergeleken met MST1D [Engesgard en Kipp, 1993] en beide toegepast voor een geval waar grondwater tot grote afstand (circa 15 km) van de bron verontreinigd is door zuur mijnwater (acid mine drainage).

Uit deze vergelijking blijkt dat PHREEQM en MST1D vrijwel gelijke resultaten geven. PHREEQM blijkt echter aanzienlijk minder gevoelig voor

numerieke dispersie dan MST1D en bovendien rekent PHREEQM veel sneller. De resultaten van de simulaties vertonen weinig realiteitswaarde, omdat een aantal belangrijke processen niet in de berekeningen zijn meegenomen. Er is gerekend met oplossing/neerslag van kalk, gips, dolomiet, birnesiet en ijzerhydroxyde, waarbij alle processen in evenwicht werden verondersteld. Het is echter duidelijk dat de reacties deels wel kinetisch bepaald worden, dat adsorptie-/desorptie van opgeloste stoffen een belangrijk proces is en dat de stromings-situatie minstens in twee dimensies beschouwd moet worden, aangezien verdunning significant is.

Warmte-opslag in aquifers

In het voorgaande is al kort ingegaan op kolomexperimenten en berekeningen voor warmte-opslag in aquifers. In Nederland is één project met warmte-opslag op hoge temperatuur ($> 60^\circ\text{C}$) gerealiseerd. Dit betreft de warmte-opslag bij de Rijks Universiteit te Utrecht. Hier wordt het water vóór verwarming voor 60% van de hoofdstroom door een ionenwisselaar geleid. Deze behandeling verlaagt de Ca- en Mg-concentratie en verhoogt de Na-concentratie in het water. Hierdoor neemt de neiging van het water tot kalkafzetting na verwarming af. In de praktijk is kalkafzetting inderdaad niet opgetreden. Het risico van kleizwelling door de verandering van de SAR (Sodium Adsorption Ratio; [zie Olsthoorn, 1982]) wordt echter vergroot [Willemsen en Van der Weiden, 1991]. Berekeningen zijn uitgevoerd met PHREEQM-2D om na te gaan hoe het te verwachten verloop van de SAR van het water in de opslag is, in tijd en in ruimte [Willemsen, 1992b].

Afbeelding 3 geeft de berekende SAR als functie van de tijd in het water in de 'koude' en 'warme' put (zie voor details

het systeem bij de RUU: [Van Loon en Paul, 1991; Van Loon en Van der Heide, 1992]). Kleizwelling kan optreden bij een $\text{SAR} > 11$. Dit treedt volgens de berekeningen regelmatig op, vooral in het water in de 'warme' put. De berekende fractie NaX aan het kationuitwisselcomplex na de 4e laad- en ontladingscyclus is weergegeven in afbeelding 4. Boven een fractie van 15% bestaat gevaar voor kleizwelling. Rond de warme put wordt een zone berekend waar de fractie NaX stijgt tot circa 21%. Bij deze berekeningen zijn kationuitwisseling (temperatuursafhankelijk) en kalkoplossing/neerslag als processen beschouwd.

Op basis van deze voorspellingen is de inzet van de ionenwisselaar gewijzigd. Het percentage van de hoofdstroom dat behandeld wordt, wordt nu bepaald op basis van de gemeten concentraties Ca, Mg en Na, zodanig dat de SAR van het geïnjecteerde water beneden 11 blijft.

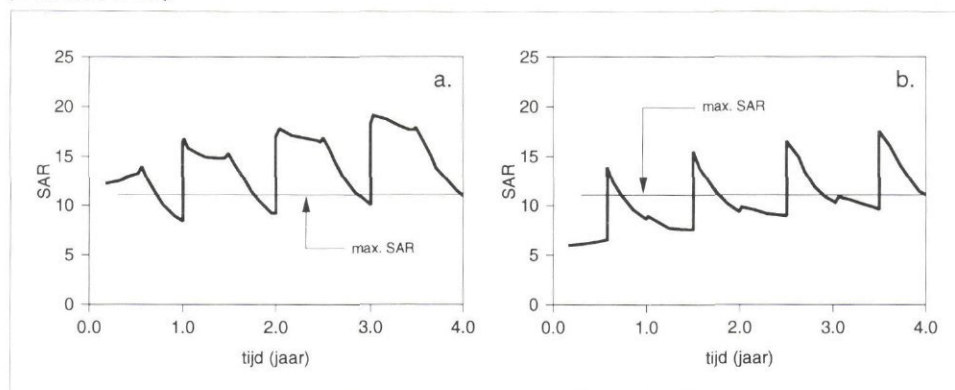
Andere toepassingen

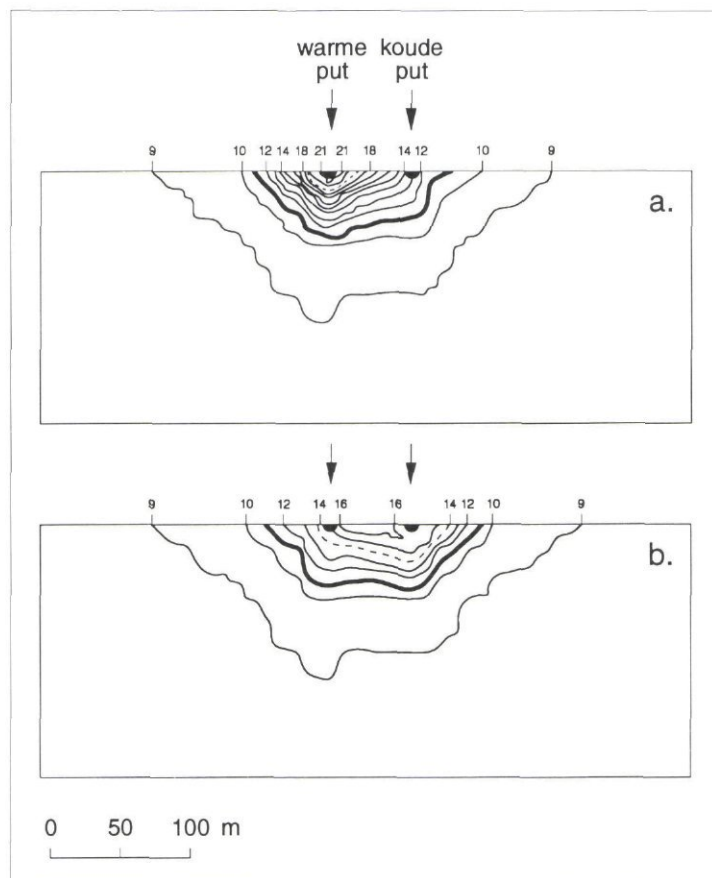
Uit het voorgaande blijkt dat PHREEQM en PHREEQM-2D zijn toegepast voor zeer uiteenlopende problemen. Het aantal mogelijke toepassingen is echter nog veel groter dan hier omschreven. Momenteel wordt PHREEQM(-2D) bijvoorbeeld ook gebruikt voor berekeningen voor het transport van radionucliden in grondwater, voor het berekenen van de processen in een onthardingsreactor en voor het berekenen van de samenstelling van water dat percoleert door bruinkool afval.

4. Aangeven van optredende chemische reacties

Toepassing van een gekoppeld chemisch transportmodel is niet altijd eenvoudig. Het model vraagt veel informatie: de hydrologie en de chemie moeten beide goed beschreven worden. De gebruiker moet aangeven welke chemische

Afb. 3 - Berekende Sodium Adsorption Ratio (SAR) in het water in de warme put (a) en koude put (b) voor het warmte-opslagproject bij de Rijks Universiteit Utrecht. Processen: kationuitwisseling, evenwicht met kalk. [Willemsen, 1992b].





Afb. 4 - Berekend percentage Na aan het uitwisselcomplex in de opslagaquifer bij de Rijks Universiteit te Utrecht. Horizontale doorsnede voor helft van het gebied. a. na de 4e laadcycluis; b. na de 4e ontlaadcycluis. Veilige waarde in verband met kleizwelling: Na in CEC < 15%. [Willemsen, 1992b].

processen optreden. De thermodynamische gegevens in de 'database' doen dat niet, omdat de reactiesnelheid van een reactie niet in de database staat. De reactiesnelheid is echter, naast de beschikbaarheid van het mineraal, minstens zo belangrijk als de evenwichtsconstante. De reactiesnelheid van de meeste mineraal oplos-/neerslagreacties is echter slecht bekend.

In de praktijk blijkt dat het voor nog niet eerder beschreven processen nodig kan zijn de significante reacties door een experiment te achterhalen. In andere gevallen kan het model geijkt worden aan veldmetingen. Dit zou bijvoorbeeld kunnen gebeuren voor pyrietoxydatie door nitraat. In weer andere gevallen kan volstaan worden met een inschatting op basis van ervaring en literatuur, zoals gedaan is voor de berekening van de SAR bij het warmte-opslagproject bij de RUU (zie boven). Uiteraard neemt de kwantitatieve betrouwbaarheid af als de invoergegevens zijn gebaseerd op literatuurwaarden. De grootste betrouwbaarheid wordt verkregen bij een ijkingsaan veldwaarnemingen, waarbij liefst ook de samenstelling van het bodemmateriaal bekend zou moeten zijn (CEC en mineraalinhoud). Bepaling van deze bodemparameters wordt ook voorgesteld

door Broers en Griffioen [1992] in verband met de kwantificering van reacties met nitraat in de Noordbrabantse bodem.

De modellen PHREEQM en PHREEQM-2D bieden de onderzoeker van het grondwater de mogelijkheid de optredende reacties te berekenen. Deze berekeningen geven vaak een groot inzicht in de mate waarin bepaalde processen verantwoordelijk zouden kunnen zijn voor waargenomen of te verwachten veranderingen. Uit de praktijk blijkt dat de resultaten zeer verrassend kunnen zijn en soms tegengesteld aan de intuïtie. De grootste eerste waarde van het toepassen van een gekoppeld chemisch transportmodel is daarom meestal niet de feitelijke uitkomst, maar het inzicht dat bepaalde fenomenen juist wel of juist niet verklaard kunnen worden door de aangenomen processen. In tweede instantie zal het model ook zijn waarde kunnen bewijzen als voorspellingsinstrument.

5. Computers en rekentijd

PHREEQM en PHREEQM-2D draaien momenteel beide op een PC, onder MS-DOS. Een snelle 386 of 486 machine met coprocessor is zeker aan te bevelen. Voor grotere 2D problemen is het raadzaam het programma opnieuw te

compileren op een workstation of een mainframe. Voor zeer grote problemen zou overwogen kunnen worden rekentijd op een supercomputer te huren. Het programma is geschreven in standaard FORTRAN 77 en de source codes van PHREEQM en PHREEQM-2D zijn eventueel verkrijgbaar.

Aangezien het geochemisch rekenwerk veel CPU-tijd vraagt op een computer wordt wel gesuggereerd om PHREEQM langs een aantal stroombanen te hanteren, in één dimensie [Laeven en Van Beek, 1993]. Dit bespaart misschien op het aantal noodzakelijke knooppunten. Voor stationaire stromingssituaties, waarbij bovendien de transversale dispersie verwaarloosbaar is, lijkt deze werkwijze mogelijk. In veel gevallen is de stroming echter niet stationair, en veelal is ook de transversale dispersie (hoewel klein), niet verwaarloosbaar. In al die gevallen is toepassing van een 2D (of evt. 3D) model noodzakelijk.

PHREEQM-2D is voorzien van gebruiksvriendelijke invoer- en uitvoermodules, zodat de gebruiker zich niet door onleesbare invoerfiles hoeft te worstelen en snel contourplaatjes kan maken. Er zijn inmiddels al tientallen gebruikers in binnen- en buitenland en er worden af en toe cursussen georganiseerd om (potentiële) gebruikers in te wijden.

Literatuur

- Appelo, C. A. J. and Willemsen, A. (1987). *Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. I. A combined geochemical/mixing cell model*. J. Hydrol. 94: 313-330.
- Appelo, C. A. J., Willemsen, A., Beekman, H. E. and Griffioen, J. (1990a). *Geochemical calculations and observations on salt water intrusions II. Validation of a geochemical model with laboratory experiments*. J. Hydrol. 120: 225-250.
- Appelo, C. A. J., Griffioen, J. en Weiden, M. J. J. van der (1990b). *(Bio)geochemical reactions. Subtask B report IEA Annex VI NOVEM, Utrecht*, 85 pp.
- Bakema, G. (1993). *Koudcoopslag voor de koeling van industriële processen: hydrothermische achtergronden*. H₂O 18 (26) p. 520-526.
- Beekman, H. E. (1991). *Ion chromatography of fresh- and seawater intrusion. Multicomponent dispersive and diffusive transport in groundwater*. Proefschrift, VU Amsterdam. 198 pp.
- Broers, H. P. en Griffioen, J. (1992). *Het grondwaterkwaliteitsmeetnet van de provincie Noord-Brabant: opzet en eerste resultaten*. H₂O 25 (26) p. 728-735.
- Engesgard, P. and Kipp, K. L. (1993). *A geochemical model for redox controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: a case of nitrate removal by oxidation of pyrite*. Accepted for publication in Water Resour. Res.
- Frapporti, G. (1988). *Modelleren van zware metalen in de slibstort Cromstrijen*. Intern rapport Heidemij Adviesbureau, Arnhem. 35 pp.
- Gaans, P. F. M. van, Vriend, S. P. en Frapporti, G. (1993). *Pyrietoxydatie in de Noordbrabantse onder-*

Literatuur

1. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewater, werkgroep VI, (1992). *Overstortingen uit rioolstelsels en regenwaterlozingen*.
2. Ministerie van verkeer en waterstaat (1989). *Derde Nota Waterhuishouding*.
3. Koot, A. C. J. (1979). *Inzameling en transport van afvalwater*, Delft.
4. Kleijwegt, R. A. (1992). *On sedimenttransport in circular sewers with non-cohesive deposits, Communications on hydraulic and geotechnical engineering*. Report no. 92-1, ISSN 0169-6548, Delft University of Technology.
5. Veldkamp, R. G. (1993). *Rectificatie en aanvulling op het artikel 'Een nieuwe visie op het rendement van bergbezinktanks'*. H₂O, 1/93, pp. 9-10.

● ● ●

Transport van grondwater

• *Vervolg van pagina 691.*

grond: achtergronden, oorzaken en gevolgen voor de grondwaterkwaliteit. H₂O 25 (26) 736-745.

Glynn, P. D., Engesgard, P. and Kipp, K. L. (1991). *Two geochemical mass transport codes: PHREEQM and MSTID. Their use and limitations at the Pinal Creek Toxic Waste site*. In: USAS Water Resour. Inv. Report 91-4034 pp. 454-460.

Griffioen, J. (1992). *Cation exchange and carbonate chemistry in aquifers following groundwater flow*. Proefschrift, VU, Amsterdam, 182 pp.

Hagoort, J. (1990). *HST2D-PC. Heat and Solute Transport simulator for PC's*. Hagoort and Ass. Delft.

Hansen, B. K. (1992). *Groundwater acidification by acid rain: mineral buffering and ion exchange*. Verslag van het symposium verzuring, denitrificatie en stroombanen in de ondergrond. KNCV Symposia reeks nr. 4, pp. 5-15.

Hooghart, J. C. and Posthumus, C. W. S. (eds; 1990). *Hydro-chemistry and energy storage in aquifers*. Proc. and Inf. TNO Comm. Hydrol. Res.; no 43. 142 pp.

Laeven, M. P. en Beek, C. G. E. M. van (1993). *Verslag KIWA workshop 'Bedreiging van de grondwaterwinning: rekenen aan kwaliteit' Prioriteitstelling in onderzoek naar bodemchemische processen en ontwikkeling van programmatuur*. H₂O 26 (2) 36-38.

Loon, L. J. M. van and Paul, A. (1991). *Aquifer thermal energy storage at the state University of Utrecht, The Netherlands*. Proceedings Thermastock 1991, pp. 1.3-1 to 1.3-7. NOVEM, Utrecht.

Loon, L. J. M. van and Heide, K. van der (1992). *High temperatures ATEs at the University of Utrecht, The Netherlands*. Proc. 27th IECEC Conf. Vol. 4 p. 73-76. SAE, Warrendale, PA, USA.

Nienhuis, P. R., Appelo, C. A. J. and Willemssen, A. (1988). *PHREEQM-PHREEQE in a moving cell flow tube*. IFA VU, Amsterdam.

Olsthoorn, T. N., (1982). *Verstopping van persputten*. KIWA mededeling nr. 71 KIWA, Rijswijk.

Parkhurst, D. L., Thorstenson, T. and Plummer, L. M. (1980). *PHREEQE-A computer program for geochemical calculations*. USGS Water Resour. Inv.: 80-96.

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. and Larsen, F. (1991). *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reductions processes, and geochemical modelling*. Water Resour. Res. 27: 2027-2045.

Tiel, I. van (1992). *Monitoring van de grondwatersamenstelling in de provincie Noord-Brabant, een multidisciplinaire aanpak*. H₂O 25 (26) p. 746-750.

Willemssen, A. (1988). *Geochemistry and environmental effects of heat storage in aquifers*. Proc. and Inf. TNO Comm. Hydrol. Res.; no 40 pp 31-45.

Willemssen, A. (1992a). *PHREEQM-2D, PHREEQE in a multicomponent mass transport model, coupled to HST2D. Manual and user guide*. IF Technology, Arnhem.

Willemssen, A. (1992b). *PHREEQM-2D: A computer model to calculate geochemical reactions during transport of groundwater; model description and application to the Utrecht University ATEs*. Proc. 27th IECEC Conf. Vol. 4 pp 115-124. SAE, Warrendale, PA, USA.

Willemssen, A., Buitenkamp, J., Weiden, M. J. J. van der, Nienhuis, P. R. en Appelo, C. A. J. (1988a). *Chemical reactions and effects of water treatment during ATEs; experiments and coupled chemical transport modelling*. Proc. Jigastock, Versailles, October 1988 Volume II p. 591-597. AFME, Paris, France.

Willemssen, A., Nienhuis, P. R. en Appelo, C. A. J. (1988b). *CHARM1, Chemical Aquifer Reaction Model with 1-dimensional transport*. Heidemij Adviesbureau, Arnhem.

● ● ●

Slagader WZHO kruist de Lek

Het werk aan de nieuwe, bijna tachtig kilometer lange hoofdtransportleiding van de NV Watermaatschappij Zuid-Holland Oost (WZHO) beleefde medio oktober een van zijn spectaculaire momenten. Toen ging de slagader de rivier de Lek kruisen. De buis, die een doorsnede heeft van 900 mm, zal over een lengte van 820 meter onder de Lek worden aangelegd. Het werk heeft plaats bij Bergambacht aan de noord-zijde van de Lek en bij Streefkerk aan de zuid-zijde van de rivier.

Bij de kruising van de Lek wordt gebruik gemaakt van een horizontaal gestuurde boring. Horizontaal gestuurd boren is een techniek die oorspronkelijk is ontwikkeld voor gebruik in de olievelden. Tegenwoordig wordt de techniek ook toegepast voor het kruisen van wegen, natuurgebieden en rivieren. Zeer vereenvoudigd uitgelegd, bestaat de techniek uit het boren van een ruimte, in dit geval op een diepte van vijftien tot twintig meter in de bodem van de Lek, waarna de transportleiding er doorheen wordt doorgetrokken.

Hoewel de werkzaamheden zeer nauwkeurig zijn gepland, is niet precies aan te geven wanneer de buis zal worden 'doorgetrokken'. Wanneer de ruimte in de bodem van de Lek is geboord, wordt er namelijk continu doorgewerkt. De nieuwe hoofdtransportleiding van WZHO zal, wanneer hij begin 1995 gereed is, water vervoeren van de Alblasserwaard naar de regio Alphen aan den Rijn en Zoeterwoude. De aanleg van de slagader vergt een investering van circa f 115 miljoen. (Persbericht WZHO)

Nutsbedrijven Groningen leggen gezamenlijk hoofdleidingen aan

De nutsbedrijven EGD en Waprog, en PTT Telecom hebben besloten om met ingang van 1 januari 1994, waar mogelijk, de aanleg van hoofdleidingen in bestemmingsplannen gezamenlijk uit te voeren. Dit uit oogpunt van klantvriendelijkheid en efficiency. Al enkele jaren werken de nutsbedrijven samen bij de gezamenlijke aanleg van huisaansluitingen voor nutsvoorzieningen. Onderdeel van de structurele aanpak is een bestek met een dwarsprofiel voor de ligging van de leidingen die de bedrijven hanteren voor de uitvoering van de werken.

Bij de vaststelling van dit standaarddwarsprofiel is uitgegaan van de leidingen die nodig zijn voor de voorzieningen van elektriciteit, gas, telecommunicatie, centrale antennesystemen en water voor de aansluiting van de toekomstige verbruikers. In die gevallen, waar naast deze hoofdleidingen extra transportleidingen noodzakelijk zijn, zal dit dwarsprofiel moeten worden uitgebreid dan wel worden aangepast. Het standaardprofiel zal in verreweg de meeste bestemmingsplannen van toepassing kunnen zijn.

Voor een blijvende goede bereikbaarheid willen de nutsbedrijven dat het standaarddwarsprofiel is gesitueerd in openbaar terrein. Het is de bedoeling om het standaarddwarsprofiel zo klein mogelijk te houden. In de vrije ruimte tussen de leidingen en de kant van de rijweg moet men echter wel rekening houden met het aanbrengen van voorzieningen voor openbare verlichting en met het drukprofiel van de weg. (Persbericht EGD/Waprog/PTT Telecom)

Ontwerp NEN 6426 ter kritiek gepubliceerd

Het Nederlands Normalisatie-instituut heeft ter kritiek de ontwerp NEN 6426 'Water. Bepaling van 40 elementen met behulp van atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma' gepubliceerd. Kritiek op dit ontwerp wordt verwacht vóór 1 januari 1994. Exemplaren van de ontwerp NEN 6426 zijn tegen vergoeding verkrijgbaar bij het Nederlands Normalisatie-instituut, Postbus 5059, 2600 GB Delft, telefoon 015 - 69 03 90.