

SKB

De Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem draagt zorg voor kennisontwikkeling en kennisoverdracht die eigenaren en beheerders van percelen en terreinen nodig hebben om de kwaliteit van de bodem op een effectieve wijze in overeenstemming te brengen of te houden met het beoogde gebruik. SKB ondersteunt de ontwikkeling en demonstratie van nieuwe vormen van samenwerking, nieuwe aanpakken en technieken voor het verbeteren van de afstemming tussen bodemgebruik en bodemkwaliteit en bevordert een brede acceptatie hiervan in de maatschappij.

SKB Cahiers

SKB Cahiers zijn cahiers waarin op een beknopte en bondige wijze belangrijke onderwerpen over de bodem aan de orde komen. De SKB Cahiers zijn gericht op een breed publiek en leesbaar en toegankelijk geschreven. Op basis van toepassingsgerichte praktijkvoorbeelden moeten de lezers met het onderwerp in hun eigen beroepspraktijk aan de slag kunnen.

De titels die in deze reeks zijn verschenen, kunt u vinden op www.skbodem.nl. Hier kunt u deze ook bestellen.



**Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem**

Postbus 420
2800 AK Gouda
Tel. (0182) 54 06 90
Fax (0182) 54 06 91
programmabureau@skbodem.nl
www.skbodem.nl

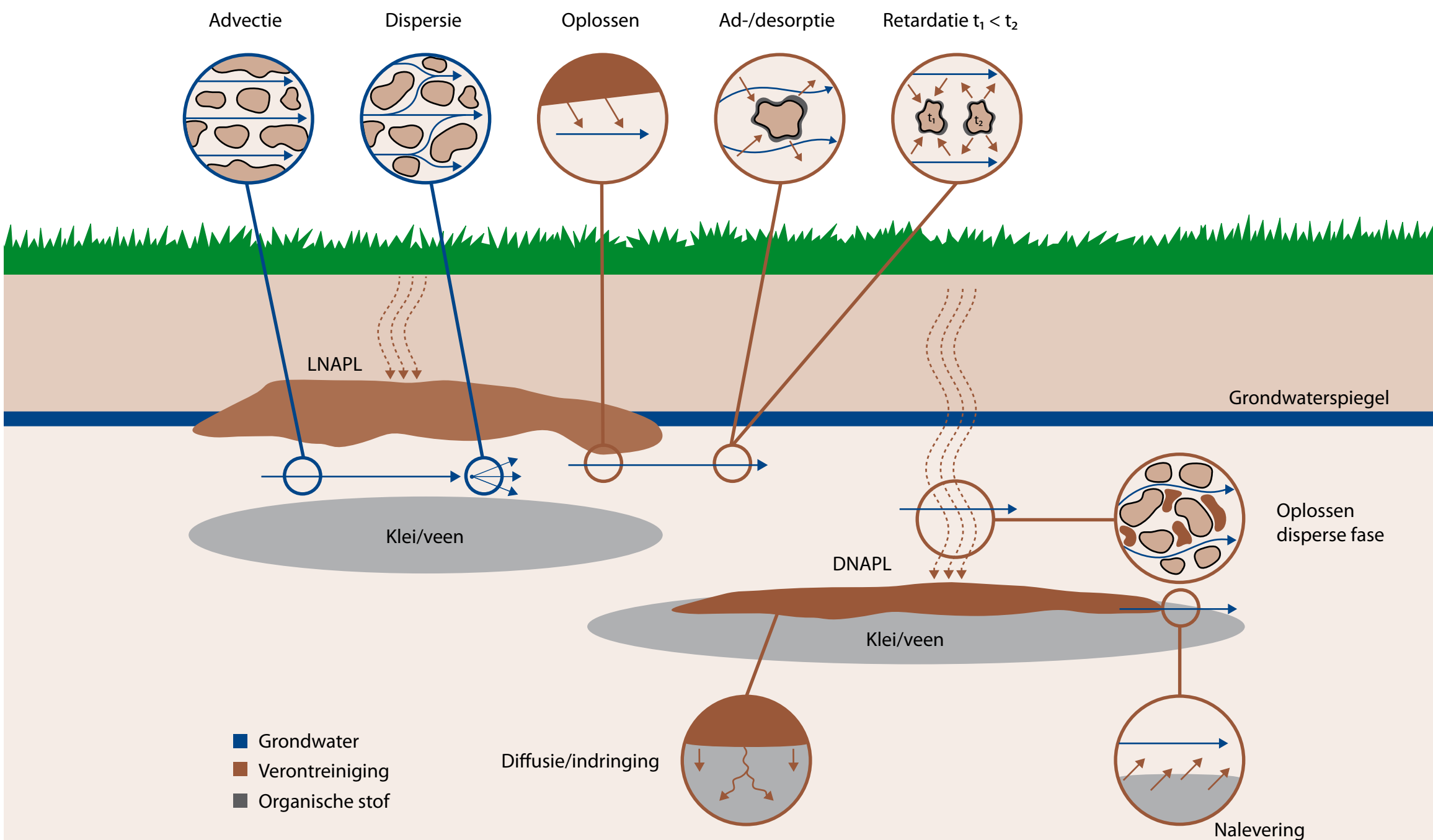
SKB Cahier

Stoftransport

Stoftransport



Overzicht van de diverse processen, die het transport van stoffen in de bodem beïnvloeden.



Doen en laten in de bodem

Stoftransport



**Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem**

Inhoud

Leeswijzer	5
1. Inleiding	7
2. Fysisch transport	11
2.1 Transport van stoffen met grondwater	11
2.2 Transport door dichtheidsstromen	23
2.3 Transport door faseovergangen	26
2.3.1 Vloeistof naar opgelost	26
2.3.2 Opgelost naar gas	29
2.3.3 Vloeistof naar gas	30
3. Reactief stoftransport	33
4. Gedrag van stofgroepen	37
4.1 Minerale olie	37
4.2 Chloorkoolwaterstoffen	38
4.3 PAK's	40
4.4 PCB's en OCB's	40
4.5 Cyanides	42
4.6 Metalen	42
5. Metingen en Modellen	49
5.1 Metingen	49
5.2 Modellen voor fysisch stoftransport	50
5.3 Modellen voor reactief stoftransport	51
6. Aanvullende informatie	60
6.1 Naschrift	60
6.2 Literatuur	61
6.3 Vergelijkingen voor stoftransport processen	63
6.4 Voorbeeld van een modellering	70

Leeswijzer

Alle processen in de bodem zijn afhankelijk van transport van stoffen, zoals water, gassen, verontreinigingen en toegevoegde hulpstoffen. Dit geldt dus zeker voor alles wat te maken heeft met bodemverontreiniging.

Dit cahier biedt een handvat voor het begrijpen van transportprocessen in zowel de verzadigde als onverzadigde bodem. Er wordt ondermeer aandacht gegeven aan het gedrag van verschillende stofgroepen, effecten van de bodem hierop en de interacties van stoffen met de bodemmatrix.

De opbouw van dit cahier is als volgt. In de inleiding wordt aangegeven wat bedoeld wordt met transport (hoofdstuk 1). Hoe het fysisch transport van stoffen verloopt wordt aangegeven in hoofdstuk 2. In dit hoofdstuk worden ook processen aangegeven zoals het oplossen van vrij product, de binding van stoffen aan de bodem of juist het vrijkomen hieruit en de overgang uit grondwater naar bodemlucht. De reacties, die stoffen aangaan met de bodemmatrix worden beschreven in hoofdstuk 3. Het voorgaande wordt vertaald naar transportverschijnselen bij verschillende stofgroepen als minerale olie en chloorkoolwaterstoffen (hoofdstuk 4). In hoofdstuk 5 wordt aandacht besteed aan modellen, die stoftransport en risico's van verontreiniging beschrijven.

De beschreven processen worden toegelicht aan de hand van voorbeelden uit de praktijk.

Tenslotte wordt naast de directe literatuurverwijzingen ook een overzicht gepresenteerd met handboeken, NOBIS en SKB rapporten en verwijzingen naar relevante webteksten voor diegenen, die zich na het lezen van het cahier verder willen verdiepen in deze materie. In de kافت van het cahier is een schema opgenomen van een bron en een pluim en hierin zijn de diverse processen, die in het cahier worden beschreven, een plaats gegeven en kort uitgelegd.

1



Inleiding

Transport van stoffen beheerst de groei van micro-organismen en planten, afbraak van verontreinigingen, chemische oxidatie, etc. Onder geoptimaliseerde laboratoriumomstandigheden wordt een verontreiniging met PER door micro-organismen in 6 uur volledig afgebroken [1] en afbraaksnelheden van 17 kg of 20 l minerale olie per m³ grond per dag kunnen dan worden gehaald [2]. Bij laboratoriumonderzoek spelen transportprocessen een ondergeschikte rol. In de praktijk zijn deze echter wel van groot belang en daardoor duren biologische in-situ saneringen meestal enkele jaren en moeten injecties met chemische oxidantia vaak enkele malen worden herhaald.

Begrip van transportprocessen in de bodem is dus kennelijk essentieel voor het schatten van de duur en kosten van een in-situ sanering. Transportkennis is gebleken in ruime mate voorhanden te zijn [3]. Maar ook is duidelijk geworden, dat de “afstand” tussen de bezitters van deze vaak wat theoretische kennis en het saneringsveld in de meeste gevallen te groot is voor een voldoende overdracht ervan. Op haar beurt hebben aannemers weer veel praktische ervaring in huis. Het cahier is bedoeld om voor de bodemprofessional kennis en ervaring bij elkaar te brengen in een overzichtelijk geheel. Het kan daarbij een hulpmiddel zijn voor de communicatie tussen de verschillende partijen, die bij een sanering betrokken zijn zoals de probleemeigenaar, ingenieursbureau, overheid en aannemer. Het cahier is geen handboek. Het beschrijft wel het verloop van het transport van stoffen in de verzadigde en de onverzadigde zone van de bodem en legt de hierbij relevante begrippen en factoren uit.

Transport met grondwater

Transport in de verzadigde zone voor opgeloste stoffen wordt vooral veroorzaakt door de beweging van grondwater (advectief transport en dispersie). Diffusie is van belang, wanneer de grondwaterstroming gering is, bij overgangen van grondsoorten en bij het oplossen van

puur product. Grondwaterstroming wordt op haar beurt sterk beïnvloed door de aard van de bodem en de omgeving. T.o.v. de grondwaterbeweging wordt ook afhankelijk van de bodemeigenschappen het transport van stoffen vertraagd door reversibele binding aan de bodemmatrix. Dit wordt retardatie genoemd.

Het hiervoor genoemde transport vindt vooral plaats in het horizontale vlak, zij het dat kwel of inzijging ook verticale verspreiding kan veroorzaken. Daarnaast kunnen al bij gevoelsmatig kleine verschillen tussen de dichtheden van grondwater en bijvoorbeeld injectievloeistoffen dichtheidsstromingen optreden, waardoor deze naar een dieper niveau in de bodem wegzakken.

Transport van product

Wanneer vloeistoffen in de bodem dringen treedt in de onverzadigde zone altijd verticaal transport op. Afhankelijk van de dichtheid van de vloeistof zal deze blijven “drijven” op het grondwater zoals minerale olie of er in wegzakken (chloorkoolwaterstoffen). De verspreiding van laatst genoemde groep hangt sterk samen met de aard van de bodem en het bodemprofiel. Capillaire krachten van water bepalen in samenhang met de bodemstructuur de mate van indringing, maar ook klei- en veenlagen zijn bepalend voor het gedrag van de vloeistof.

De hiervoor genoemde processen zijn allen fysisch van aard. Daarnaast kan transport van grondwater ook sterk worden beïnvloed door lokale verstoringen van de bodemopbouw. Dit kunnen oude wortelkanalen en zandbanen betreffen in de natuurlijke omgeving, maar ook riooltraces en dergelijke in stedelijke gebieden. Verder kunnen (tijdelijke) grondwateronttrekkingen een stromingsprofiel wezenlijk beïnvloeden. Bij reactief transport gaan stoffen reacties met de bodem aan. Hierbij verandert de aard van de stof of deze verdwijnt als zodanig helemaal.

Reacties van stoffen in de bodem

Verontreinigingen kunnen bijvoorbeeld gedurende hun transport (biologisch) worden afgebroken (natuurlijke afbraak). Wanneer geen verdere verspreiding van een verontreiniging optreedt, is er sprake van een dynamisch evenwicht tussen de aanvoer van de verontreiniging en de afbraak. Beleidsmatig wordt dat een Stabiele Eindsituatie genoemd.

Oxidantia zoals waterstofperoxide of permanganaat zijn bedoeld om te reageren met de verontreiniging, maar doen dit ook met organische stof uit de bodem. Dit leidt tot verlies aan reagens maar ook tot geringere effectafstanden, omdat het dan sneller wordt verbruikt.

Van metalen kan onder invloed van geochemische omstandigheden zoals redox en pH de verschijningsvorm veranderen (speciatie). Elementen als zwavel en stikstof maken zelfs deel uit van wereldwijde stofcycli in water en bodem.

Modellen

Voor het begrip van transportverschijnselen en dus ook van de verdeling van een verontreiniging over een bodemcompartiment kan de bodem, de grondwaterbeweging daarin en het stoftransport worden gemodelleerd. De aard van het model moet daarbij zijn afgestemd op de problematiek en op de kwaliteit van de gegevens van een locatie. Wanneer het bodemprofiel en de ruimtelijke variatie daarin maar deels bekend zijn, kan alleen met een eenvoudig model worden gewerkt, dat inzicht geeft in gemiddeld lineair transport. Wanneer die informatie niet genoeg is, moet de bodem beter worden onderzocht voordat een meer gecompliceerde modellering zinvol is. Modellen worden ook gebruikt voor het bepalen van risico's van een verontreiniging. Hierbij is de milieubelasting (ecologie) en humane blootstelling van belang, die in sterke mate worden bepaald door de beschikbaarheid van een verontreiniging. Ook deze modellen zijn derhalve transport gedreven, waarbij de interactie van een verontreiniging met de bodemmatrix essentieel is voor een goed risicobegrip.

De hiervoor genoemde aspecten worden verder besproken in de volgende hoofdstukken. Er is een aantal begrippen genoemd, die in het cahier meerdere malen terug zullen komen. Om die reden is in de flap van het cahier een figuur opgenomen voor een goed begrip van de verdere informatie, waarin ieder aspect is gevisualiseerd.

2



Fysisch transport

Fysisch transport kan worden onderverdeeld in:

- Transport van stoffen met grondwater (advectief transport)
- Transport door dichtheidsstromen
- Transport door fase-overgangen (oplossen, DNAPL's e.d.)
- Transport van gasen naar en in de onverzadigde zone

2.1 Transport van stoffen met grondwater

Advectie

Het meest bepalende proces voor de verspreiding van opgeloste stoffen in het grondwater is uiteraard de grondwaterstroming zelf. Dit heet advectie. De stroming wordt aangedreven door verschillen in grondwaterpotentiaal over een bepaalde afstand (gradiënt) en wordt verder bepaald door de hydraulische doorlatendheid volgens de wet van Darcy. Deze 'Darcy' snelheid is een vector en heeft dus een bepaalde richting en grootte. Die richting, of anders gezegd de stroombaan, kan van plaats tot plaats, maar ook in de tijd variëren. De werkelijke snelheid waarmee het grondwater zich verplaatst (de poriesnelheid), is groter dan de Darcysnelheid en is afhankelijk van de effectieve porositeit van de bodem.

Voorbeeldberekening

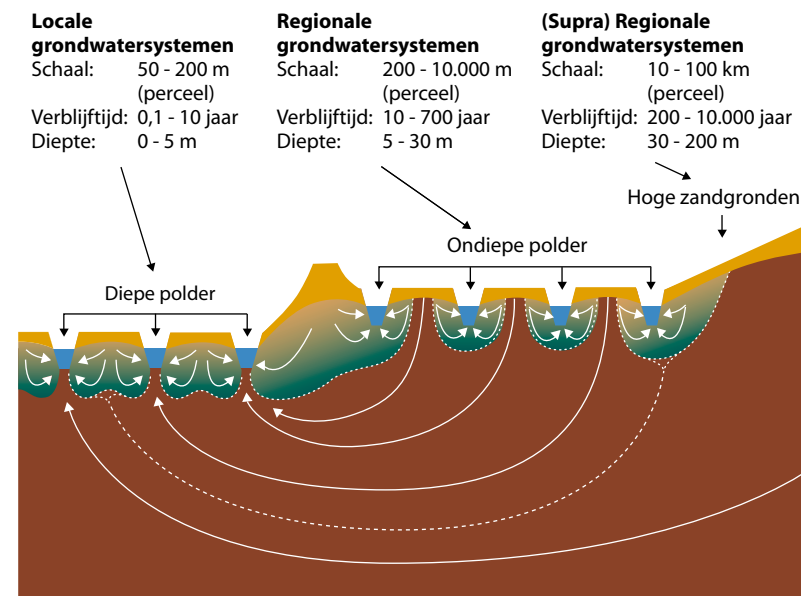
Grondwatergradiënten in Nederland variëren gewoonlijk van 1 : 500 tot 1 : 2000. Zandlagen, waarin de verontreinigingen zich het snelst verplaatsen hebben een relatief hoge hydraulische doorlatendheden van 10 tot 25 m/dag en een porositeit van rond de 0.35. Dit betekent dat het grondwater zich verplaatst met typische snelheden van 5 tot 50 m per jaar. De snelheden in veen- en kleilagen zijn veel lager. De doorlatendheid voor veen ligt rond de 0,1 tot 1 m/dag en voor klei is deze sterk variabel van < 0.0001 tot 0,01 m/dag afhankelijk van het aandeel silt.

In een natuurlijke situatie worden de potentiaalverschillen opgewekt door de neerslag die in de hogere delen van het landschap infiltreert en dan ondergronds afstroomt naar de waterlopen. Potentiaalverschillen kunnen ook worden opgewekt door menselijke ingrepen als grondwateronttrekkingen of handhaving van verschillende peilen zoals in onze polders.

De grondwaterstroming in de ondergrond, die in Nederland voornamelijk bestaat uit klei-, veen- en zandlagen, vormt een complex patroon. Meestal zijn er verschillende stromingssystemen te herkennen. Zo'n stromingssysteem is gedefinieerd als een drie-dimensionaal lichaam bestaande uit stroombanen die uit een bepaald infiltratiegebied ontspringen (Figuur 1) en in een of meerdere kwelzones of waterlopen uitmonden. Verschillende systemen kunnen naast elkaar en boven elkaar voorkomen (zgn. geneste stelsels). In het algemeen legt grondwater in de diepere systemen een langere weg af en zijn daar de verblijftijden groter. Grondwater stroomt bij voorkeur door de meer doorlatende zandlagen. Meestal is die stroming hoofdzakelijk horizontaal. In kleilagen waar de hydraulische doorlatendheid enkele ordegrottes lager is, heerst vooral verticale stroming.

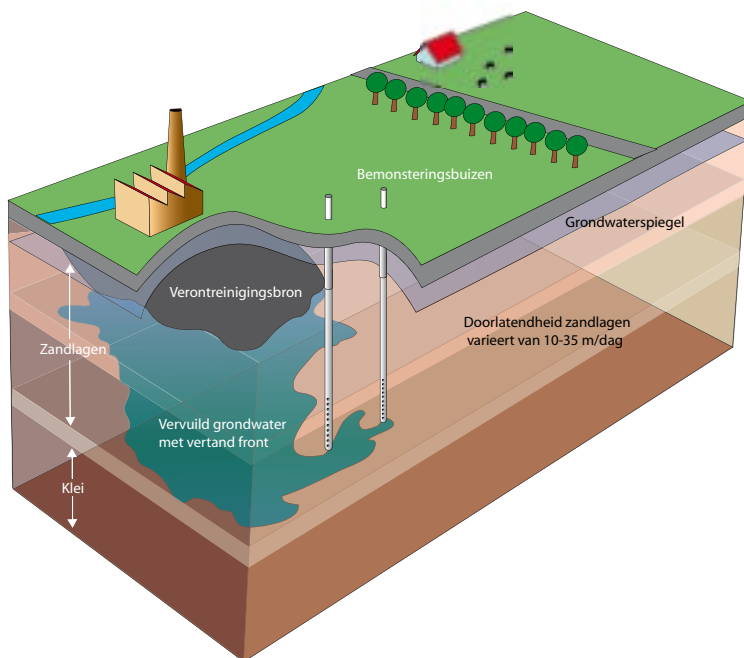
Het grondwater zoekt immers de weg van de minste weerstand al stromend van infiltratie naar uitstroompunt. Op dezelfde manier kunnen ook zandcunetten bij riolen en zandpalen aangebracht voor een snelle ontwatering van een bodempakket optreden als voorkeurskanalen voor de grondwaterstroming.

Analyse van de grondwatersystemen vormt de basis voor een goed begrip van het stoftransport (conceptueel model). Vaak maakt het verontreinigde grondwater deel uit van kleine ondiepe stromingssystemen, gesuperponeerd op meer regionale systemen. In een kwelgebied of een gebied met veel slecht doorlatende lagen aan het oppervlak wordt het ondiepe vervuilde grondwater gedwongen ondiep af te stromen naar nabijgelegen waterlopen. In hooggelegen gebieden als het Gooi en het Veluwe massief, die regionale infiltratiegebieden vormen met een zandondergrond, kunnen verontreinigingen zich tot grote diepte en afstand verspreiden. Voor het analyseren en karteren van de stromingssystemen is allerlei directe en indirecte informatie nodig. Dat heeft betrekking op water- en grondwaterstanden,



Figuur 1: Grondwatersystemen zijn zones met stroombanen, die infiltratie- en kwelgebieden met elkaar verbinden. Locale, regionale en supraregionale systemen zijn vaak op elkaar gesuperponeerd. In de figuur zijn de kenmerken van deze systemen indicatief weergegeven. Verontreinigingsbronnen kunnen afhankelijk van hun positie t.o.v. de grondwatersystemen leiden tot een locale verspreiding van verontreinigingen, zoals in diepe kwelpolders of tot een regionale verspreiding, zoals in infiltratiepolders of hoge zandgronden.

chemische analyses, meteorologie, ligging en werking van drainage-middelen, de lithologie (boringen, sonderingen en geofysica) en winning van grondwater. Voor het beschrijven van de regionale systemen zijn deze gegevens meestal wel voorhanden in allerlei databases. Maar voor de ondiepe en zeer lokale systemen (kenmerkende oppervlakken zijn 100 tot 2500 m²) moet extra informatie worden verkregen.

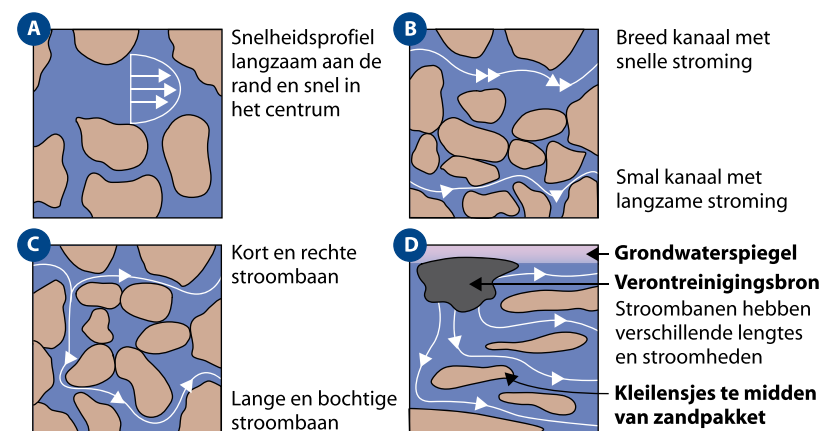


Figuur 2: Vertand verontreinigingsfront. De variatie in doorlatendheid van de zandlaagjes leidt - bij dezelfde grondwatergradiënt - tot een grote variatie van stroomsnelheden en afgelegde weg van de opgeloste verontreinigingen. Er ontstaat dan een vertand verontreinigingsfront, dat meer recht doet aan de realiteit dan de conceptuele plaatjes met gelijkmatig uitwaaijende vuilpluimen. Watermonsters uit peilbuizen met grote lengtes (1 a 2 meter) zijn dus vaak mengmonsters. Bemonstering met minifilters geven een beter beeld. In sommige gevallen kunnen continue metingen bij sonderingen met speciale sensoren (geleidbaarheid, ROST, MIP) ook een goed inzicht geven.

De gebruikelijke indelingen in Nederland in slecht doorlatende en watervoerende pakketten zijn vaak nogal grof en meer gericht op regionale stromingssystemen. Een watervoerend pakket is niet echt homogeen en omvat zandlagen met verschillende korrelgroottes en vaak ook enkele kleilagen. Dat betekent dat gezien over de dikte van

een pakket, de stromingssnelheden sterk kunnen verschillen, zodat stoffen zich in bepaalde lagen sneller verspreiden (Figuur 2). Inzicht hierin is cruciaal met het oog op het plaatsen van filters. Grondwater uit filters met een relatief grote lengte t.o.v. de gelaagdheid van de bodemopbouw moeten daarom worden beschouwd als mengmonsters. Dergelijke filters leiden overigens ook tot verticaal transport van grondwater en verontreinigingen door de omstorting ervan.

Het is duidelijk dat boorbeschrijvingen belangrijk zijn. Als het beschouwde deel van de ondergrond een afwisselende opbouw heeft zijn aanvullende sonderingen nodig die een grotere verticale resolutie hebben of geofysische metingen, die beter in staat zijn om ruimtelijke patronen in de geologische opbouw te herkennen.



Figuur 3: Micro- en macrodispersie. Stroming door de matrix met allerlei obstructies leidt tot verschillende lengtes van de stroombanen en verschillende snelheden langs die banen. Als gevolg hiervan treedt aan het front menging op van waterdeeltjes zonder en met vervuiling. Het effect op de schaal van de poriën noemen we microdispersie, (3a, 3b en 3c). Op de grotere schaal van sedimentaire structuren (3d) en ook breuken in hard gesteente spreken we van macrodispersie.

Dispersie

Door verschillen in poriesnelheid en afgelegde weg, zelfs in min of meer homogene lagen, treedt menging op van grondwater. Dat uit zich in het ontstaan van geleidelijke overgangszones in de stofconcentraties rond aanstromende grondwaterlichamen met een afwijkende chemische samenstelling, zoals bij verontreinigingen of geïnjecteerde reactanten en dus tot pluimverbreding. Menging of dispersie kan ook ontstaan door kleine seizoenmatige veranderingen in de stromingsrichting van het grondwater of door zogenaamde grondwaterwervels.

De mate van dispersie wordt modelmatig benaderd alsof het een diffusieproces betreft, omdat het op dezelfde manier uitwaaiering teweegbrengt van concentraties.

De dispersie wordt uitgedrukt in de dispersiecoëfficiënt D en de dispersiviteit α . Deze parameters vertegenwoordigen geen intrinsieke eigenschappen van het medium maar worden bepaald door de ruimtelijke schaal van het probleem en de orde grootte van de inhomogeniteiten, die de verontreinigingen tegenkomen. (figuur 3).

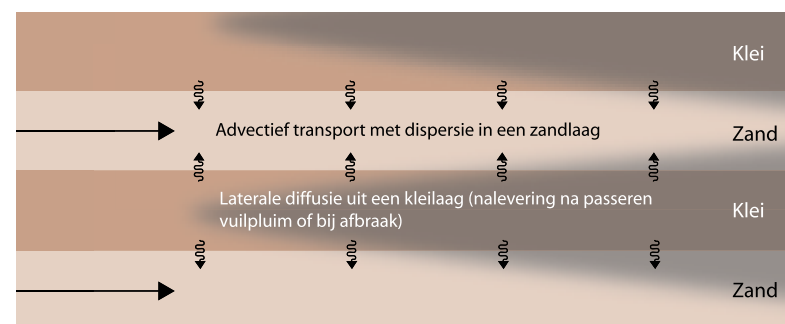
Diffusie

Als grondwater niet stroomt treedt toch stoftransport op bij gradiënten in concentraties van opgeloste stoffen. Door willekeurige moleculaire bewegingen gaan die stoffen “uitwaaieren” in de richting van zones waar lagere concentraties heersen.

Diffusief transport is meestal veel langzamer dan het advectieve transport en de dispersie. In slecht doorlatende kleilagen, waar grondwater nagenoeg stagnant is, kan diffusief transport wel dominant zijn. Dit betekent dat bijvoorbeeld verontreinigingen, die worden aangevoerd via stroming door doorlatende lagen er omheen, door diffusie doordringen in die stagnante zones. Vice versa kan, na het passeren van de verontreinigingen of na een sanering, weer diffusie optreden vanuit de klei- en veenlagen naar de goed doorlatende lagen, waar de concentraties weer relatief laag zijn geworden. Dit is een van de oorzaken van het verschijnsel van nalevering. Die afname van de concentratie na het passeren van een piek duurt meestal langer dan de concentratietoename bij aankomst van het front of piek. Om die reden is het van belang om klei- en veen-lagen op perceelsschaal goed in kaart te brengen. Bestaande regionale informatie is bijna altijd onvoldoende. (Hoofdstuk 5).



4a



4b

Figuur 4: Diffusie in stagnante zones. In stromend grondwater wordt het uitwaaieringsgedrag bepaald door de dispersie. In stagnante zones is diffusie echter dominant. Zo kan vanuit zandlagen, waarin een grondwaterlichaam aanstroomt met verhoogde concentraties aan verontreinigingen of reactanten, diffusie optreden in aangezende kleilagen (4a). Dat zal retardatie tot gevolg hebben. Na het passeren van het grondwaterlichaam zullen de concentraties in de zandlaag weer afnemen. De diffusie in de kleilaag keert dan om en de kleilaag zal gaan naleveren. Nalevering zal relatief lang doorgaan omdat omkering van de diffusie voor de stoffen die al ver in de kleilaag zijn doorgedrongen relatief laat op gang komt.

Voorbeeldberekening

Gehaltes in de grond worden uitgedrukt in mg/kg. In grondwater daarentegen is het $\mu\text{g/l}$. Wanneer in de grond een restverontreiniging achterblijft van 2 mg/kg aan PER (de interventiewaarde is 8,8 mg/kg) komt dit overeen met ca. 3000 mg per m^3 grond. Stel dat zich onder een meter vervuilde bovengrond een watervoerende laag van 3 m dikte bevindt. Bij de interventiewaarde van 40 $\mu\text{g/l}$ is de in het grondwater toelaatbare hoeveelheid PER 13,3 mg/ m^3 bodemvolume bij een porositeit van 33% of 40 mg over de gehele dikte van de laag. Bij een geringe uitspoeling van ongeveer 1,5% van de hoeveelheid PER in de grond (= 45 mg) zou dus al een interventiewaarde overschrijding in het grondwater ontstaan, terwijl de bovengrond als gereinigd zou mogen worden beschouwd. Deze mg naar μg overstap bij grond naar grondwater maakt, dat de reiniging van de grond veel verder moet gaan dan afgeleid kan worden uit interventie- en streefwaarden en dat nalevering uit een veen- of kleipakket dus langdurig tot (te) hoge waarden in het grondwater kan voeren.

Adsorptie en retardatie

In grondwater opgeloste stoffen kunnen ook geadsorbeerd worden aan de bodemmatrix (kleimineralen, ijzer- en ijzerhydroxiden en organische stof). Er heerst een bepaald evenwicht tussen de hoeveelheid stof die is opgelost en geadsorbeerd per eenheid van volume van het bulk sediment. Dit wordt uitgedrukt in de distributiecoëfficiënt K_d . De geadsorbeerde hoeveelheid stof is vaak veel groter dan de hoeveelheid opgeloste stof. Dat wordt nog wel eens vergeten bij vrachtberekeningen.

Wanneer een grondwaterlichaam met een afwijkende concentratie van een bepaalde stof door een watervoerende laag stroomt, dan zijn nabij het front van dat lichaam de concentraties opgeloste en geadsorbeerde stof niet meer in evenwicht. Het gevolg is dat er vanuit de waterfase stof overgaat naar de geadsorbeerde fase (grond) tot een nieuw evenwicht is bereikt. Aan de achterzijde van het aanstromende grondwaterlichaam gebeurt het omgekeerde (nalevering). Dat brengt met zich mee dat een concentratiefront of een bepaalde concentratie-

contour zich trager voortbeweegt dan het water zelf. Dit verschijnsel noemt men retardatie.

Opgeloste organische verontreinigingen, zoals aromaten en chloor-koolwaterstoffen binden aan organische stof in de grondmatrix en bij uitsteking aan veen. Opgeloste zware metalen vertonen, net als vele andere kationen, sorptiegedrag aan minerale bestanddelen (met name kleimineralen en ijzeroxiden).

De relatie tussen de hoeveelheid opgeloste en geadsorbeerde stof wordt uitgedrukt in de distributiecoëfficiënt K_d . Bij een lineaire relatie tussen de hoeveelheid opgeloste en geadsorbeerde stof. Indien deze wordt opgenomen in de stromingsvergelijking kan mathematisch worden aangetoond dat de stroomsnelheid van een bepaalde stof v_c of beter gezegd de stroomsnelheid van een concentratiecontour direct is gekoppeld aan de K_d via:

$$v_c = \frac{v}{1 + K_d} = \frac{v}{R}$$

Waarbij R de retardatiecoëfficiënt is en gelijk is aan $1 + K_d$



In dit voorbeeld wordt de totale vracht berekend van PER in zowel de opgeloste als de geadsorbeerde fase. De situatie is als volgt:

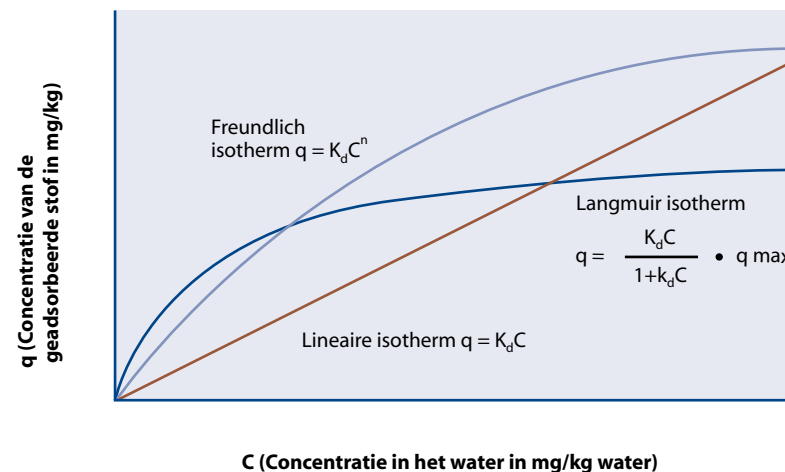
- Concentratie c in het grondwater is 10.000 $\mu\text{g/l}$ (of 10 mg/l)
- Organische stofgehalte f_{oc} is 0,01
- Distributiec coefficient K'_{oc} is 350 dm^3/kg
- Porositeit n is 0.30
- Dichtheid droge grond ρ_b is 1,5 kg/dm^3

Hieruit kan een K_d van 17.5 worden berekend. Dat wil zeggen dat er 17.5 maal zoveel PER is gebonden aan de matrix als opgelost in het grondwater.

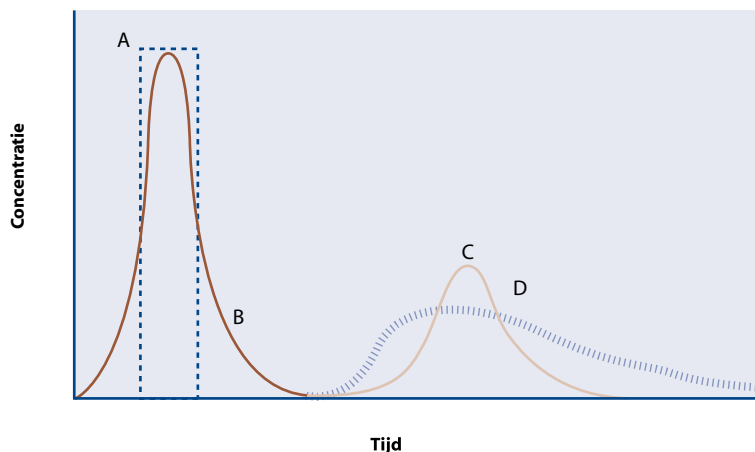
In de literatuur komt een range aan K_{oc} -waarden voor, maar in alle gevallen is bij 1% organische stof meer dan 90% aan de bodem gebonden. Dit percentage is onafhankelijk van de concentratie van de verontreiniging in het grondwater, maar wel direct gecorreleerd aan het percentage organische koolstof in de bodem (zie ook paragraaf 6.3).

Deze lineaire relatie tussen opgeloste en geadsorbeerde stof geeft een redelijke eerste benadering, maar gaat niet altijd op. Meer gangbaar zijn de relaties volgens de Freundlich of Langmuir “isotherm” (figuur 5). Volgens de Freundlich isotherm is de hoeveelheid geadsorbeerde stof (mg/kg) evenredig met die in het water (mg/kg water). Voor de Langmuir isotherm geldt dat er een bovengrens is aan de adsorptie.

Bij sorptie van zware metalen en sommige organische verbindingen is n uit de Freundlich isotherm meestal kleiner dan 1 en ontstaat een convexe isotherm. In dat geval nemen de distributie- en retardatie coëfficiënten toe bij afnemende concentraties van de opgeloste stof. Dit betekent dat vooral de lage concentraties voorin in het front worden geretardeerd en daarmee het front de neiging heeft om scherper te worden. Aan de achterzijde gebeurt het omgekeerde. De stof zal dus nog relatief lang blijven naleveren. Voor veel organische verbindingen in lage concentraties voldoen lineaire isothermen meestal wel. Ook kan in het geval van niet lineaire isothermen de distributie- en retardatiefactoren worden gebruikt die een gemiddelde zijn van de hoge en lage concentraties.



Figuur 5: Isothermen geven de evenwichtsrelatie weer van de concentraties van een bepaalde stof in de opgeloste en de geadsorbeerde vorm. De lineaire isotherm is een speciale vorm van de Freundlich isotherm waarbij $n = 1$. Deze wordt in veel modellen toegepast, omdat de retardatiefactor dan ook constant is. Volgens de Freundlich en de lineaire isotherm kan de concentratie van de geadsorbeerde stof eindeloos toenemen met toenemende concentratie van die stof in opgeloste vorm. Volgens de meer realistische Langmuir isotherm zal die concentratie van de geadsorbeerde stof een maximum waarde bereiken.



- A Alleen advectie
- B Advectie met dispersie
- C Advectie met dispersie en lineaire adsorptie en retardatie ($R = 4$)
- D Advectie met dispersie en niet-lineaire adsorptie (Freundlich $n > 1$) en retardatie

Figuur 6: Verloop van een verontreinigingspiek. In geval A) is er geen dispersie en adsorptie. De piek breekt plotseling door en verdwijnt even snel. In geval B) is er wel dispersie maar geen adsorptie of retardatie. De piek zakt wat in en is eerder meetbaar en ijlt langer na dan in geval a). In geval C) is er ook lineaire adsorptie en retardatie ($R = 4$). De doorbraak duurt dus langer en de piek is verder ingezakt. Bij D) is er sprake van niet-lineaire adsorptie volgens de Freundlich isotherm met een $n > 1$. Hier treedt het effect op van een zichzelf aanscherpend front, omdat bij de lage concentratie relatief sterke adsorptie optreedt. Dit wordt gevolgd door een lange nalevering omdat nu bij lage concentratie de geadsorbeerde stof relatief minder makkelijk vrij komt.

2.2 Transport door dichtheidsstromen

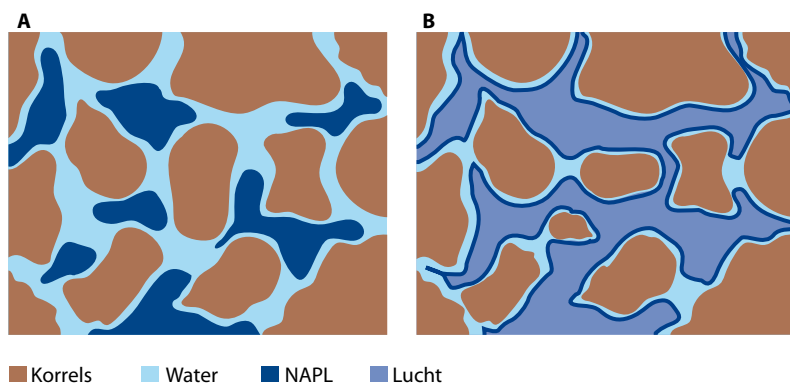
Stroming van vloeistoffen met afwijkende eigenschappen

Sommige vloeistoffen hebben fysische eigenschappen, die significant afwijken van die van zoet water. Dat kan water zijn, dat sterk is gemineraliseerd zoals zout grondwater of waarin colloïdaal opgeloste stoffen zitten. Dat water heeft een groter soortelijk gewicht dan zoet grondwater. Als brak en daarmee “zwaarder” grondwater boven op zoet grondwater ligt, kunnen convectieve “dichtheidsstromen” ontstaan. Uiteindelijk zakt dit grondwater uit tot onderin een zandpakket, waar de doorlatendheid weer beneden een kritische grens ligt. In de volgende voorbeeldberekening gebaseerd op het Rayleigh stabiliteitscriterium (paragraaf 6.3) wordt duidelijk dat bij injecties van vloeistoffen dit effect al optreedt bij relatief lage concentraties. Ook kan het een heel andere vloeistof betreffen (puur product). Dan spreekt men van een NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid). Die vloeistoffen hebben vaak een hogere viscositeit dan water en de dichtheid is meestal ook afwijkend. Dat heeft gevolgen voor de stroming. Organische verbindingen met een lagere dichtheid, LNAPL's genoemd, blijven drijven op het grondwater. Minerale olie bijvoorbeeld zal uitzakken in bodem tot op het grondwater ondanks het voorkomen van slecht doorlatende laagjes die een (tijdelijke) obstructie vormen. DNAPL's (vloeistoffen met een hogere dichtheid) zoals oplosmiddelen als PER en TRI zijn juist zwaar en zullen door dichtstroming gaan uitzakken net als het brakke grondwater.

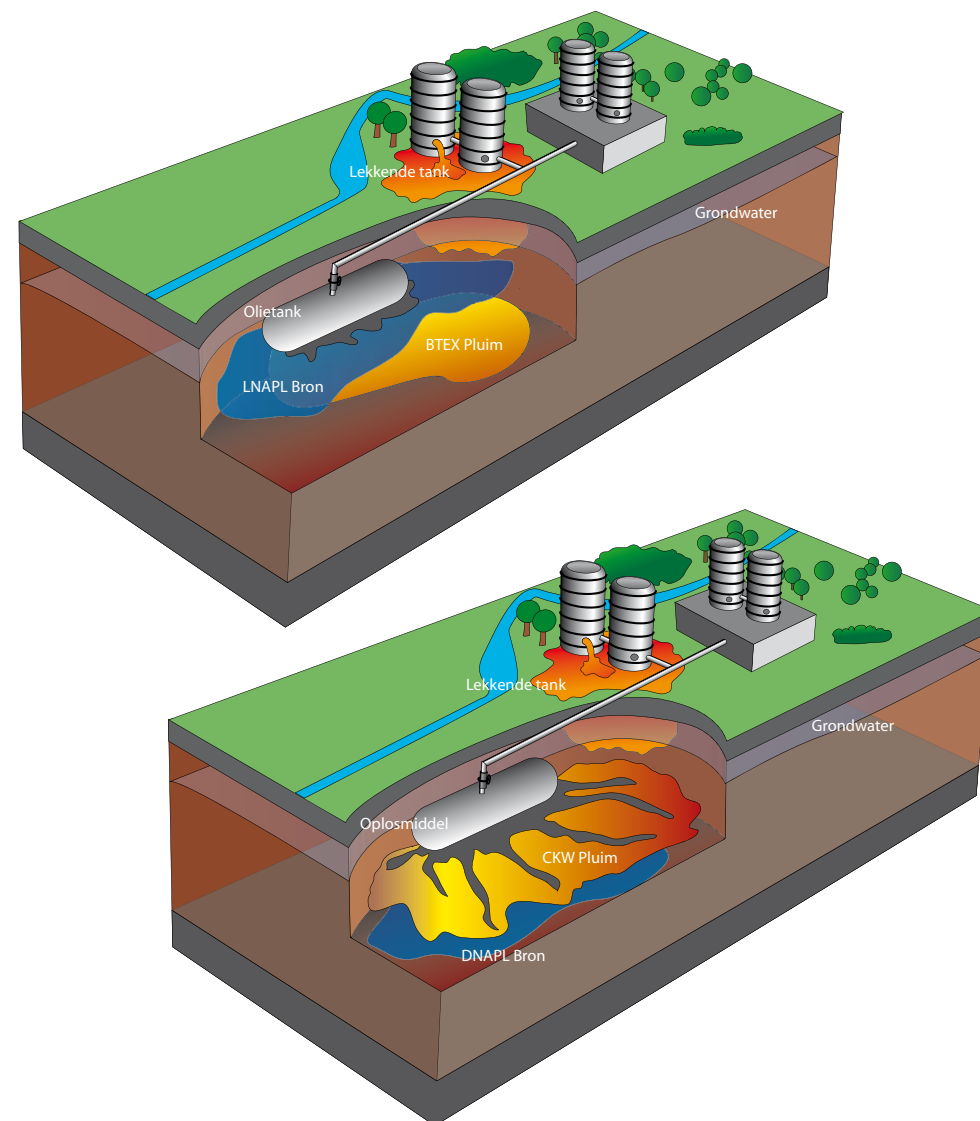
Voorbeeldberekening

Stel dat een vloeistof wordt geïnjecteerd met een totaal opgeloste stoffengehalte van 1500 mg/l (TDS) of 1.5 kg/m³. Dan is de dichtheid van dat water ca. 1001.5 kg/m³. Stel dat er zich daaronder een overgangslaag van 10 cm ontwikkelt naar het zoete grondwater met een dichtheid van 1000 kg/m³. Het Rayleigh getal, zoals gedefinieerd in paragraaf 6.3, bedraagt dan bij een effectieve diffusiecoëfficiënt van 10⁻¹⁰ m²/s en een permeabiliteit van 25 a 30 m/dag (3 · 10⁻⁴ m/s) ongeveer 300. Dat betekent dat deze inverse stratificatie niet stabiel is. Klei heeft permeabiliteiten die 4 ordegrottes kleiner zijn dan die van zand. Dat betekent dat inverse stratificaties in klei bijna altijd stabiel zijn.

Verder is er nog de verschillende mate van hechting of “wettability” van NAPL's aan de korrelmatrix. Die leidt ertoe dat verschillende vloeistoffen meer of minder gemakkelijk “bewegen” in dezelfde matrix. In wat meer geavanceerde grondwatermodellen voor een enkele gemengde vloeistof kan rekening worden gehouden met verschillen in dichtheid en viscositeit en de methodologie is redelijk gestandaardiseerd. Het gedrag van niet-gemengde vloeistoffen (zoals water en een NAPL) is complex vanwege de verschillende “wettabilities”. Er zijn wel programma's als STOMP (zie tabel 5.1), maar het simuleren van het gedrag bij bijvoorbeeld afpomping van drijflagen is lastig. Bij het gericht afpompen van drijflagen of zaklagen wordt stroming geactiveerd. Vaak moet intermitterend worden gepompt omdat tijdens het pompen het wateraandeel steeds groter wordt. Er treedt dan oplossing en versmering op en dan gaat de aanname van het ongemengd zijn, niet meer op (HIP project TNO). Verder vraagt het programma veel informatie over bodemparameters, die vaak niet goed bekend zijn. Voor het simuleren van gekoppelde stroming zijn numerieke modellen, zoals STOMP beschikbaar, hoewel men voor de dimensionering van die



Figuur 7: Water en NAPL's. Organische vloeistoffen of NAPL's hechten zich niet aan bodemdeeltjes, water juist wel. In de (water)onverzadigde zone (A) zijn de NAPL's dus relatief mobiel, maar in de (water)verzadigde zone (B) zijn ze juist minder mobiel ten opzichte van water.



Figuur 8: Verspreidingspatronen van NAPL's. NAPL's hebben de neiging op te hopen en uit te breiden op laagjes met een kleine doorlatendheid en op de grondwaterspiegel. DNAPL's zoals chloorkoolwaterstoffen kunnen vanaf de grondwaterspiegel op plaatsen waar de doorlatendheid dat toelaat (preferente stroombanen) verder uitzakken tot diepere lagen.

afpompingsystemen meestal terug moet vallen op praktijkervaring en “trial and error”.

Stroming van grondwater gedreven louter door verschillen in dichtheid (dichtheidstroming) ontstaat ook in grondwater met verschillen in dichtheid als gevolg van de hoeveelheid opgeloste stof. Dat kan gaan om brak en zout grondwater van natuurlijke oorsprong, verontreinigd grondwater, dat weglekt onder vuilstort of geïnjecteerde reactanten bij saneringen. De hydraulische conductiviteit, die dit water ondervindt, verschilt niet erg veel van dat van zoet water. Het stroomt dus gemakkelijker mee dan de NAPL's en kan zich door dispersie en diffusie met andere watertypen mengen.

2.3 Transport door faseovergangen

Fase overgangen ontstaan wanneer een stof van de ene in een andere fase overgaat. De volgende overgangen zijn relevant:

1. vloeistof naar opgelost (NAPL's en DNAPL's)
2. opgelost naar gas
3. vloeistof naar gas

2.3.1 Vloeistof naar opgelost

Bij het oplossen van een verontreiniging uit de vloeistoffase moet onderscheid worden gemaakt tussen vloeistoffen lichter en zwaarder dan water. Vloeistoffen lichter dan water (LNAPL's) drijven op het grondwater en afhankelijk van de dikte van een dergelijke drijflaag rust deze op de capillaire zone boven het grondwater. Zwaardere vloeistoffen DNAPL's zakken door het grondwateroppervlak heen en zijn zo direct omgeven door grondwater (zie ook dichtheidsstromen).

LNAPL

De dikte van de drijflaag, die door de capillaire krachten in de bodem kan worden gedragen wordt bepaald door de poriegrootte van die bodem. De capillaire druk is omgekeerd evenredig aan de poriediameter en dit geldt dus ook voor de dikte van de LNAPL-laag op die capillaire zone. Wanneer de LNAPL-laag dikker wordt “zakt” deze door de capillaire zone boven het grondwater heen en komt hier direct op te liggen.

Wanneer een LNAPL zich in een dermate dunne laag heeft verspreid, dat deze zich nog boven op de capillaire zone bevindt, is de snelheid van oplossen in grondwater diffusie gelimiteerd en dus langzaam. De wijze van voorkomen van de LNAPL is sowieso sterk bepalend voor de wijze van stofoverdracht. Indien LNAPL zich als een film op het grondwater of verdeeld in de bodem bevindt zal gedurende langere tijd een vrij constante nalevering laten zien, totdat de vracht sterk is afgenomen, waarna een relatief snelle daling van de nalevering optreedt. Wanneer de olie doorgedrongen is in de porieruimte van de bodem treedt juist een langzame daling van de nalevering op over een lange periode.

Door dit gedrag kan bij een “pump and treat”-oplossing bij een verontreiniging met minerale olie zelfs gemakkelijk een afname van de grondwatergehalten in de bronzone optreden, die echter weer te niet wordt gedaan, wanneer de maatregel stopt door nalevering uit de bodemporiën.

De gehalten van de verontreiniging in het grondwater zijn afhankelijk van de samenstelling van de NAPL. Er treedt namelijk evenwicht op tussen de oplosbaarheid van een component in de waterfase en die in de productfase. De concentratie in de waterfase is dan evenredig aan het aandeel van de betrokken component in de NAPL. De wateroplosbaarheid van de alkaanfractie van minerale olie is laag (ruim onder 1 mg/l). Deze fractie gaat dus maar heel langzaam in oplossing en blijft als bron bestaan, waaruit de beter oplosbare aromaten (steeds langzamer) kunnen blijven naleveren, doordat hun aandeel in het mengsel ook afneemt.

DNAPL

DNAPL's worden meestal geassocieerd met chloorkoolwaterstoffen, maar ook PAK's zoals in creosoot en teerachtige mengsels op gasfabrieken vormen DNAPL's, die diep in de bodem kunnen doordringen. DNAPL's kunnen aanwezig zijn in een continue fase, waarbij de porieruimte in de bodem volledig is gevuld. Dit zou optreden op afsluitende lagen. In veel gevallen is de DNAPL aanwezig als druppels in poriën omgeven door water. Daarbij is de indringing in de bodem

vaak vingervormig. Dit betekent, dat er een groot contactoppervlak is tussen de organische fase (DNAPL) en het grondwater. Over het algemeen is de DNAPL zelf weinig mobiel¹, doordat deze als druppels zijn opgesloten in poriën.

De nalevering uit een DNAPL wordt sterk bepaald door de specifieke omstandigheden in de bodem ter plekke. Er ontstaat een fysisch evenwicht tussen de concentratie in de waterfase rond de DNAPL en die van de verschillende componenten erin als eerder aangegeven.

De gehalten aan het oppervlak van de DNAPL komen overeen met de maximaal haalbare oplosbaarheid gegeven de samenstelling ervan.

In de directe omgeving van de DNAPL en in stilstaand grondwater treedt daarna verspreiding op via diffusie. Dit is dan ook de primaire drijvende kracht voor het oplossen van de DNAPL.

Het contact oppervlak tussen de vloeistof- en de waterfase is bepalend voor de mogelijke snelheid van oplossen. Bij een disperse verdeling is deze dus duidelijk groter dan bij een vrijwel aaneengesloten product-fase. De werkelijk optredende snelheid van de stofoverdracht en de waargenomen concentraties in de omgeving van een DNAPL zijn dan verder afhankelijk van de snelheid van de grondwaterstroming, adsorptie aan de bodem matrix en biologische afbraak. Er treden daarbij steile concentratiegradiënten op. De EPA hanteert een grenswaarde van 1% van de wateroplosbaarheid van een chloorkoolwaterstof als aanwijzing voor de aanwezigheid van DNAPL, waarbij wel vooral aan chloorethenen is gedacht. Wanneer de concentraties in grondwater 10% of meer bedragen van de wateroplosbaarheid mag men zeker uitgaan van de aanwezigheid van vrij product.

¹ Dit geldt niet voor bijvoorbeeld creosoot. Dit bleek bij een gerichte grondwater-onttrekking zich over vele meters te kunnen verplaatsen.

Bij afwezigheid van biologische afbraak en bij een adsorptie-evenwicht van de opgeloste chloorkoolwaterstoffen met de bodemmatrix zou de snelheid van de stofoverdracht worden bepaald door de afvoer met het grondwater. Een schatting kan dan worden gemaakt op basis van de gemiddelde concentratie over een dwarsdoorsnede op de richting van de grondwaterstroming en de Darcy-snelheid ervan.

2.3.2 Opgelost naar gas

Vluchtige verbindingen opgelost in grondwater kunnen uitdampen nabij de overgang van de verzadigde naar de onverzadigde zone. Op het contactvlak tussen water en bodemlucht bestaat evenwicht tussen de concentratie van een stof in de opgeloste fase en die in gasfase. Daarmee is ook de gasconcentratie bepaald boven de grondwaterspiegel. Vandaar diffunderen stoffen volgens dezelfde diffusievergelijking als in de opgeloste fase naar het bodemoppervlak. De concentratiegradiënt wordt bepaald door de gasconcentratie boven het grondwater en die in de atmosfeer aan het grondoppervlak. In open terrein of goed geventileerde ruimtes, kan die laatste in de praktijk op nul worden gesteld door de beluchting en windturbulentie. Hoewel er dus wel een continue stroom bestaat, zullen ontoelaatbare concentraties niet vaak worden bereikt. Dat is anders waar uitdamping naar de atmosfeer wordt verhinderd door objecten als vloeren en kelders van huizen, waaronder geen ventilatie plaatsvindt. Hier kunnen gassen zich ophopen en hoge concentraties bereiken. Dat kunnen naast de vluchtige organische verontreinigingen, ook natuurlijke bodemgassen zijn zoals methaan dat in hoge concentraties explosief is. Behalve transport door diffusie treedt ook advectief transport van bodemlucht op door veranderingen in de luchtdruk. Met name snelle verlagingen van luchtdruk bij onweersbuien kunnen leiden tot het vrijkomen van verontreinigingen in kruipruimtes e.d.

Advectief transport in de onverzadigde bodem treedt ook op bij beluchting voor bijvoorbeeld het stimuleren van de afbraak van minerale olie. De noodzakelijke debieten hiervoor zijn in de praktijk niet zo groot. Globaal ligt de hoeveelheid zuurstof, die nodig is voor het biologisch afbreken van een kilo minerale olie rond 2 kilo en dat is al aanwezig in

ca. 10 m^3 lucht. Wanneer bijvoorbeeld een ton olie op een oppervlak van 100 m^2 in een jaar zou moeten worden afgebroken, resulteert dit in een verticale (bodem)luchtstroom van 75 cm per dag in de onverzadigde zone bij een precies afgemeten beluchting. Vluchtige verbindingen als aromaten kunnen bij een verblijftijd van veel minder dan een dag in een aërobe omgeving al grotendeels worden afgebroken, waardoor zelfs bij een ruimere beluchting in verband met een minder dan 100% efficiency ook dan toch weinig uittreding zou optreden.

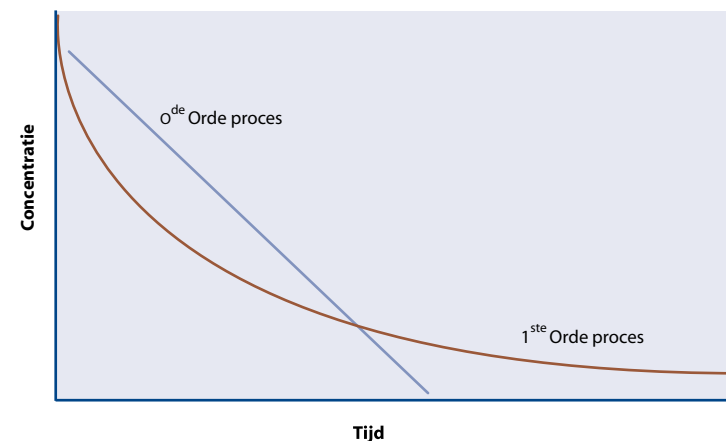
Bij beluchting van de bodem om vluchtige verbindingen uit het grondwater te strippen (sparging) zijn de gasfluxen veel groter, omdat hier de eenmaal vervluchtigde stof advectief meegenomen wordt in de kunstmatig opgewekte luchtstroom of luchtbellen. In dat geval moet de maatregel in principe worden gecombineerd met bodemluchtafzuiging.

Voorbeeldberekening:

Vanaf de grondwaterspiegel een diepte van 1 m , is grondwater verontreinigd met benzeen tot een diepte van 5 m . De concentratie bedraagt $100.000 \text{ } \mu\text{g/l}$. Gegeven is dat $K_H = 0.183$, $D_{\text{air}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $n = 0.35$ en $\theta = 0.10$. Volgens de vergelijkingen in paragraaf 6.3 kan worden berekend dat de gasflux per eenheid van oppervlak ca. 400 mg/dag/m^2 bedraagt. Dat lijkt vrij veel, maar de flux is volgens een 1^{ste} orde proces (Figuur 9) gerelateerd aan de afnemende concentratie in het bovenste grondwater. Verder is het zo dat alleen het bovenste grondwater ontgast. In de onderliggende lagen zal de concentratie langzamer afnemen omdat het eerst via zeer trage diffusie door de verzadigde zone naar de grondwaterspiegel moet migreren.

2.3.3 Vloeistof naar gas

Wanneer een vloeistof op het grondwater drijft (LNAPL), kan verdamping ervan optreden. De verdamping hangt dan samen met de vluchtigheid van de verontreiniging, waarbij de meest vluchtige component het eerst zal verdampen. Het verticale transport van de damp door de bodem volgt daarna overigens hetzelfde patroon als bij uitdamping uit het grondwater.



Figuur 9: 0^{de} en 1^{ste} orde processen. Als afbraak of omzetting van stoffen per tijdseenheid constant is, spreekt men van een 0^{de} orde proces. De hoeveelheid van die stof neemt dan lineair in de tijd af. Echter bij vele chemische processen is de reactiesnelheid evenredig met de concentratie van de stof die wordt omgezet. In dat geval spreekt men van een 1^{ste} orde proces. De afname van de hoeveelheid volgt dan een exponentiële functie. Dat betekent dat bij lage concentraties, die voor een bepaald probleem nog steeds significant zijn, het proces heel traag verloopt.

3



Reactief stoftransport

In de verzadigde zone kunnen opgeloste stoffen een chemische of een microbiologisch gekatalyseerde reactie aangaan met andere opgeloste stoffen of stoffen in de vaste fase (matrixreacties). Het kan gaan om verontreinigingen, veelal organische, die worden afgebroken tot elementaire en onschuldige verbindingen, zoals benzeen dat wordt omgezet tot kooldioxide en water (natuurlijke afbraak). Of het gaat om zware metalen, die neerslaan als sulfides in coprecipitatie met pyriet (natuurlijke vastlegging). Het kan ook gaan om ionen of verbindingen van een bepaald element, die in een andere “chemische fase” overgaan of een complex vormen maar wel opgelost blijven. Met die overgang naar een andere fase verandert ook de toxiciteit. Te denken valt aan cyanide dat met thiosulfaat thiocynaat kan vormen of nitriet dat oxideert tot nitraat of “PER”, dat tot “TRI” wordt gereduceerd. Deze reacties vinden plaats als bepaalde stoffen worden toegevoegd of als veranderingen optreden in het chemische milieu in de zin van zuurgraad en redoxpotentiaal. Het kan zijn dat die van nature gebeuren of bewust worden opgewekt zoals bij gestimuleerde biologische afbraak. Het stoftransport is cruciaal omdat hiermee stoffen worden aangevoerd en afgevoerd om deze reacties mogelijk te maken. Reactief stoftransport is de verzamelnaam voor al die processen, die plaatsvinden langs een stroombaan. Inzicht in dat reactieve stoftransport is niet alleen van belang voor de gewenste afbraak van de verontreinigingen, maar ook voor de ongewenste afbraak/vastlegging van geïnjecteerde reactanten (bodemverbruik).

Afbraak is wel het belangrijkste proces voor het voorkómen van de verspreiding c.q. transport van stoffen in de bodem. Er kan onderscheid worden gemaakt tussen de gewenste afbraak van een verontreiniging en de ongewenste van hulpstoffen. Bij een verontreiniging wordt dan gesproken van natuurlijke afbraak en bij een hulpstof van het bodemverbruik. In alle gevallen gaat het om de balans tussen elektrondonoren en -acceptoren (Tabel 3.1).

Tabel 3.1*Voorbeelden van elektrondonoren en -acceptoren en hun mogelijke reacties*

Donoren	Acceptoren	Donor/acceptor reacties
(Natuurlijke) organische stof	Nitraat	Organisch \leftrightarrow nitraat, sulfaat*
Minerale olie	Sulfaat	Organisch \leftrightarrow VOCI*
Aromaten	Waterstofperoxide, permanganaat, etc. **	Aromaten \leftrightarrow nitraat, sulfaat*
PAK's	Chloorkoolwaterstoffen	Organisch \leftrightarrow peroxide, etc.
IJzer (0 en II)	IJzer III	Organisch \leftrightarrow ijzer III*
Sulfiden	Zuurstof	Olie, PAK's \leftrightarrow zuurstof*
Lactaat, acetaat e.a.	CO ₂ \rightarrow methaanvorming	Organisch \leftrightarrow koolzuur***

* *Biologisch gestimuleerd proces.*** *Oxidatoren worden ook gebruikt voor de verwijdering van chloorkoolwaterstoffen.**** *Over de acceptor bij fermentatie bestaat onenigheid voor het schema is koolzuur gekozen.*

De natuurlijke afbraak van verontreinigingen is biologisch van aard. Voor de anaërobe dehalogenering van chloorkoolwaterstoffen is bijvoorbeeld organische stof nodig als elektrondonor. De elektron-acceptoren nitraat en sulfaat moeten dan al vergaand zijn verwijderd, omdat deze concurreren om de voorraad aan organische stof. Of er transport (c.q. verspreiding) optreedt, hangt dan samen met de snelheid van de grondwaterbeweging en de beschikbaarheid van die organische stof op de relevante transportroutes. Er ontstaat op deze manier een dynamisch evenwicht. Wanneer een van beide componenten op raakt verschuift het evenwicht; een pluim krimpt, wanneer de bron en dus de nalevering vermindert en groeit, wanneer de hoeveelheid of de beschikbaarheid van de organische stof afneemt.

Eenzelfde benadering kan worden gevolgd voor aromaten en minerale olie. In dat geval is zuurstof de elektronacceptor en in het geval van aromaten ook nitraat en sulfaat.

Bij natuurlijke biologische afbraak moet ook worden gekeken naar de beschikbaarheid van nutriënten als stikstof en fosfor, omdat altijd enige groei van micro-organismen moet optreden voor het in stand houden van het systeem en een meetbare afbraak.

Wanneer gekozen wordt voor ISCO (in-situ chemische oxidatie) wordt de organische stof in de bodem ook geoxideerd, waardoor verlies van oxidantia optreedt (het bodemverbruik). De verspreiding vermindert daardoor en injectiepunten moeten dichter bij elkaar liggen en de dosering moet worden verhoogd [7]. Ook bij gebruik van nitraat als elektronacceptor moet rekening worden gehouden met het bodemverbruik door organische stof maar bijvoorbeeld ook door pyriet (ijzersulfide).

Bij het doseren van een elektrondonor als lactaat en acetaat of prota-mylasse voor het verkrijgen van anaërobe dehalogenering van chloorkoolwaterstoffen treedt verlies op door reacties met nitraat, ijzer III en sulfaat. Dit leidt in ieder geval tot de gewenste omstandigheden voor dehalogenering. Bij hoge doseringen zal echter ook methaan worden gevormd, waardoor donor ook weer aan het systeem wordt onttrokken. Bij injectie van grote hoeveelheden donor zal hier aandacht aan moeten worden geschonken.

Biologische afbraak treedt ook op in de onverzadigde zone. Hierbij moet vooral worden gedacht aan stoffen in de dampfase. Hun biologische beschikbaarheid is dan hoog en het bodemoppervlak waarlangs zij bewegen is groot, waardoor de stofoverdracht naar de waterfilm rond bodemdeeltjes vrijwel momentaan is. In het traject tussen grondwater- en bodemoppervlak passeren stoffen altijd een zone met aërobe omstandigheden. Vluchtige stoffen als aromaten en vinyl-chloride kunnen daar worden afgebroken.

Een chemische reactie kan verlopen via een constante afname of toename van een bepaalde stof. Dat is een zogenaamde 0^{de}-orde reactie, die optreedt bij hoge concentraties, die niet limiterend zijn voor de snelheid van de reactie. Bij lagere concentraties hebben we te maken met 1^{ste}-orde reacties, waarbij de af- en/of toename evenredig is met de concentratie (zie fig. 9) [8].

4



Gedrag van stofgroepen

In dit hoofdstuk wordt het (transport)gedrag voor een aantal relevante stofgroepen gegeven. Deze zijn minerale olie, chloorkoolwaterstoffen, PAK's, PCB's en OCB's, cyanides en metalen.

4.1 Minerale olie

Bij bodemsanering wordt meestal benzine of diesel aangetroffen. De samenstelling van huisbrandolie komt dicht bij die van diesel en kan voor het beschouwen van stofoverdracht daaraan gelijk worden gesteld. Benzine bestaat uit lichte koolwaterstoffen, waarvan ca. 80% kleiner is dan C_{10} en 20 tot 30% uit aromaten bestaat. Voor diesel is dit respectievelijk slechts 6 en 25%. In benzine zijn ook loodvervangers zoals MtBE (methyl-tertiair-butylether) aanwezig, die wel 10% van het totaal kunnen uitmaken en tegenwoordig wordt ook alcohol toegevoegd. Smeeroliën zijn veel zwaarder dan diesel en ontdaan van zowel n-alkanen als aromaten.

De oplosbaarheid van alkanen wordt snel minder wanneer de ketenlengte toeneemt. De wateroplosbaarheid van pentaan, heptaan, nonaan en decaan is respectievelijk 38,5, 2,4, 0,07 en 0,009 mg/l. Die van aromaten en cyclische verbindingen is significant hoger (tolueen 515 mg/l en cyclohexaan 55 mg/l). Uit zowel benzine als diesel zullen aromaten en cyclische verbindingen dus preferent oplossen. Benzine heeft in zijn geheel een nog redelijke oplosbaarheid, maar het zwaardere deel van diesel lost nauwelijks op. Dit geldt dan zeker voor nog zwaardere oliën als smeer- of motorolie.

Daar komt nog bij dat de evenwichtsconcentratie van een component uit een mengsel van stoffen in de waterfase samenhangt met het aandeel van die component in het totale mengsel, waardoor de maximale oplosbaarheid niet wordt bereikt [9, 10].

De wateroplosbaarheid van MtBE is wel erg hoog, waardoor deze component zich gemakkelijk zal verspreiden.

Door de geringe oplosbaarheid van minerale olie nemen de concentraties in grondwater snel af met de afstand tot een drijflaag. De aanwezigheid van vrij product kan dus alleen worden vastgesteld, wanneer peilbuizen in het ondiepe grondwater snijdend met het oppervlak hiervan worden geplaatst.

Bij het niet snijdend plaatsen van peilbuizen wordt weliswaar een correct beeld verkregen van de concentraties in het grondwater, maar kan gemakkelijk het grootste deel van de verontreinigingsvracht over het hoofd worden gezien.

Bij morsingen op de bodem van voldoende omvang ontstaat een drijflaag op het grondwater. Bij wisselingen van de grondwaterstand wordt minerale olie versmeerd over de bodemmatrix. Een dergelijke smeerlaag vormt geen drijflaag meer, wanneer het grondwater weer stijgt.

De snelheid van de stofoverdracht hangt sterk samen met het uitwisselend oppervlak. Dit is beperkt tot de omvang van een drijflaag en bij een smeerlaag tot het natte oppervlak ervan. Een smeerlaag maakt de bodem dermate hydrofoob, dat er vrijwel geen indringing van water optreedt. De snelheid wordt verder bepaald door de mate waarin het evenwicht wordt beïnvloed door afvoer van opgeloste componenten met stromend grondwater (horizontaal en verticaal) en biologische afbraak. Bij een voldoende voorziening van de bodem met nutriënten en zuurstof, waardoor de snelheid van vrijkomen van de olie ook de snelheid van de afbraak bepaalt, produceren micro-organismen biosurfactants, waarmee zij de bereikbaarheid van de olie vergroten.

4.2 Chloorkoolwaterstoffen

Veruit de meeste gevallen van verontreiniging met chloorkoolwaterstoffen betreffen PER en TRI. Daarnaast zijn ook enkele grote gevallen bekend met een verontreiniging van dichloorethaan (DCA) ontstaan bij de bereiding van vinylchloride. Al deze stoffen hebben gemeen, dat ze zwaarder zijn dan water en zo tot een aanzienlijke diepte kunnen doordringen tot ze op een afsluitende laag landen, door capillaire krachten opgesloten raken in fijnkorrelige lagen of

geadsorbeerd raken in veen. In een rotsbodem kunnen ze diep doordringen in scheuren van slechts enkele μm breed. De verdeling over de bodem is uiterst onregelmatig en de kans om een DNAPL (vrij product) te vinden is klein.

De wateroplosbaarheid van deze stoffen is vanuit milieuoogpunt bezien aanzienlijk (PER 150 mg/l, TRI ca. 1200 mg/l en DCA 8600 mg/l). De wateroplosbaarheden van de afbraakproducten van PER en TRI zijn met 3500 mg/l voor cis-DCE en 2700 mg/l voor VC ook hoog. Wanneer gebonden of opgesloten product biologisch wordt omgezet is het daarom niet verwonderlijk, dat de gehalten van de afbraakproducten in het grondwater hoger kunnen worden dan die van de uitgangsubstanties.

Chloorkoolwaterstoffen worden sterk gebonden door organische stof in de bodem. De verhouding tussen beiden wordt bepaald door een evenwichts- of verdelingsconstante K_{oc} . Wanneer de gehalten in het grondwater toenemen, zal meer stof adsorberen aan de organische fase en wanneer de gehalten afnemen komt de geadsorbeerde stof weer vrij.

De snelheid van vrijkomen van chloorkoolwaterstoffen uit een DNAPL wordt vooral bepaald door de afvoer ervan t.g.v. de grondwaterstroming en biologische afbraak.

Algemeen wordt aangenomen, dat DNAPL's biologisch niet behandeld kunnen worden. Op basis van recente literatuur en ervaring in het veld dringt echter steeds meer het besef door, dat dit zeer wel mogelijk is met een goed gerichte toediening van een geschikte elektrondonor. De snelheid waarmee een DNAPL oplost bij biologische afbraak, neemt ook met zeker een factor 5 toe. Voor TRI is zelfs een toename met een factor 100 gerapporteerd bij hogere biomassa's [11, 12].

4.3 PAK's

Verontreinigingen met PAK's zijn op grote schaal ontstaan bij de bereiding van stadsgas uit steenkool, waarbij deze vrijkwamen in de vorm van teer. Hieruit werden weer diverse producten bereid zoals creosoot en teer voor de scheepsbouw en dakbedekking. In al deze gevallen zijn naast PAK's ook andere koolwaterstoffen aanwezig, die dan als minerale olie kunnen worden aangemerkt en meestal ook fenolen. PAK's zijn zwaarder dan water en vormen dus DNAPL's. Bij teerproducten zoals creosoot zijn de DNAPL's mobiel gebleken en verplaatsen deze zich bij de onttrekking van grondwater (creosoteerinrichtingen NS te Dordrecht en Hulsinga Altona in Rotterdam)².

De wateroplosbaarheid van PAK's neemt snel af met de grootte van het molecuul (aantal ringen). Naftaleen heeft een oplosbaarheid van ca. 30 mg/l. Die voor fenantreen is 1,3 mg/l en voor antracene nog maar 0,07 mg/l. Bij vierringstructuren en hogere ligt de oplosbaarheid op enkele microgrammen per liter. In aanwezigheid van puur product is de oplosbaarheid nog lager en gebaseerd op de samenstelling van het product. Door de grotere oplosbaarheid van de lagere PAK's neemt het aandeel hiervan bij verwerking van een verontreiniging gestaag af. In de omgeving van een PAK's verontreiniging wordt door de relatief hoge oplosbaarheid vooral naftaleen aangetroffen.

Bij de afbraak van PAK's neemt de biologische beschikbaarheid van de metabolieten t.o.v. die van de uitgang producten sterk toe, waardoor ook de afbraak toeneemt. Er kunnen oxy-PAK's ontstaan, die (tijdelijk) ophopen. Uiteindelijk verloopt de afbraak volledig, waarbij geldt: "Alles wat beschikbaar is, is afbreekbaar" [13, 14, 15, 16].

4.4 PCB's en OCB's

PCB's (polychloorbifenylen) zijn gebruikt in toepassingen, waarbij hun chemische stabiliteit van belang was, zoals in transformatoren en in bepaalde verfen. OCB's zijn (organochloor)bestrijdingsmiddelen, die vooral zijn toegepast als insecticiden. Beide groepen hebben hun

lage wateroplosbaarheid en sterke adsorptie aan organische stof in de bodem gemeen.

De wateroplosbaarheid van PCB's neemt af met een toenemend gehalte aan chloor, waarbij de verschillende posities van de chlooratomen in het molecuul enige spreiding rond deze algemene trend veroorzaken. De oplosbaarheid van monochloorbifenylen varieert van 5,9 tot 1,3 mg/l. De dichloorbifenylen laten oplosbaarheden van 1,9 tot 0,08 mg/l zien en de hoger gesubstitueerden blijven onder 0,2 mg/l. Door hun sterke adsorptie aan de bodem is de verspreiding over het algemeen gering. Alleen bij significante lekkages (zoals het lek raken van een transformator) kunnen PCB's dieper in de bodem zijn doorgedrongen. Bij het neerslaan van spuitdampen bij gebruik in verf bedraagt de indringing in de bodem niet meer dan enkele cm. Recent is ook de dehalogenering door het micro-organisme *Dehalococcoides* aangetoond, dat ook betrokken is bij de dehalogenering van PER en TRI [17].

In tegenstelling tot de PCB's vormen de OCB's geen homogene groep verbindingen. De drins, heptachloor en endosulfan lijken sterk op elkaar. De HCH's en DDT met afbraak producten zijn ieder weer sterk verschillend van de anderen. De HCH's zijn biologisch afbreekbaar terwijl de overigen wel enige omzettingen laten zien, maar toch als niet afbreekbaar moeten worden beschouwd. Hun water oplosbaarheden zijn over het algemeen gering. Voor lindaan (γ -HCH) is dat ca. 7 mg/l. Voor de anderen ligt dat rond of onder 1 mg/l. De adsorptie aan organische stof in de bodem is sterk, waardoor de verspreiding in de bodem relatief gering is. Ook is fotochemische afbraak aangetoond.

De dampspanning van OCB's is weliswaar laag, maar hun wateroplosbaarheid is dat ook. Dit leidt er toe, dat deze stoffen de neiging hebben om op te hopen aan het wateroppervlak. Wanneer het water verdampt, worden de stoffen in het oppervlak "meegesleept". Dit geldt niet alleen voor oppervlaktewater, maar ook voor water in de onverzadigde zone (hangwater). Op deze manier kunnen dit type stoffen naar het bodemoppervlak migreren en daar verdwijnen naar de atmosfeer of zelfs fotochemisch worden afgebroken.

² Onderzoek met de camerasonde van GeoDelft heeft de beweeglijkheid van de DNAPL aangetoond.

4.5 Cyanides

Verontreinigingen met cyanides zijn algemeen op gasfabrieksterreinen en cokesfabrieken. Cyanide en sulfide ontstonden bij de bereiding van stadsgas uit kolen en deze werden hieruit verwijderd in ijzerkisten. Het cyanide werd daarin gebonden aan ijzer waarbij o.a. Berlijns- of Pruisisch blauw werd gevormd zo genoemd naar de uniformen, die hiermee waren geverfd.

Cyanides komen dus in meerdere vormen voor (vrij en complex-gebonden). Vrije cyanides zijn cyanide zelf en thiocynaat. Complex-gebonden cyanides zijn gebonden aan ijzer. De oplosbaarheden van cyanide en thiosulfaat zijn hoog en ook die van de ferro- en ferri-complexen is nog aanzienlijk. Berlijnsblauw is onoplosbaar. Het gedrag en voorkomen van deze stoffen wordt sterk bepaald door de pH en redox in de bodem. Onder gewone omstandigheden in de bodem komt cyanide maar langzaam vrij. Cyanide en thiocynaat zijn biologisch gemakkelijk afbreekbaar. De complexgebonden cyanide is dat niet. Ook chemische oxidatie van deze verbindingen verloopt moeizaam.

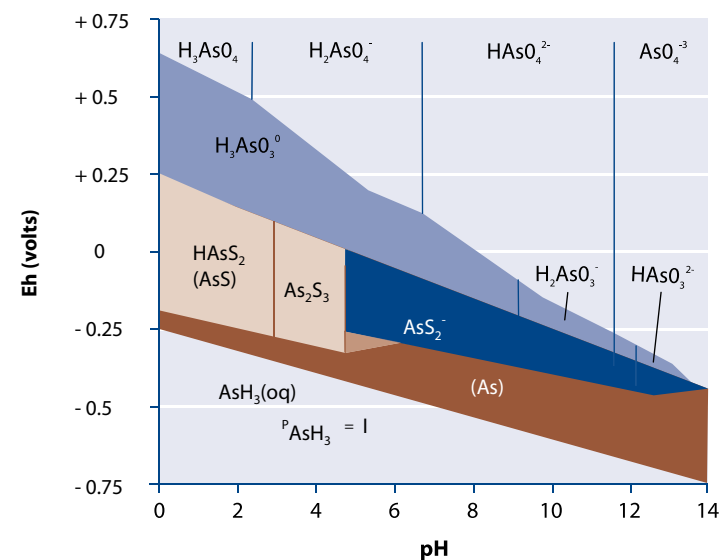
CN^-	cyanide
CNS^-	thiocynaat
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	ferrocyanide
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	ferricyanide
$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	berlijnsblauw (ferri-ferrocyanide)

4.6 Metalen

Het gedrag van metalen wordt bepaald door de wijze van voorkomen (speciatie) in de bodem. De speciatie op haar beurt is afhankelijk van de pH en redox-potentiaal condities. Voor ieder metaal bestaat een pH-redox diagram, waarin deze speciatie is weergegeven. Als voorbeeld is dat van arseen gegeven [18]. Dit diagram is relatief gecompliceerd, omdat arseen amfoteer is. Het kan zowel als metaal (positief geladen ion) en als zuurrest (negatief geladen) voorkomen. Dit geldt overigens ook voor chroom en zink. De mobiliteit van deze stoffen is daardoor sterk afhankelijk van de pH en de oxidatie toestand van de bodem.

Chroom komt zowel in 6-waardige (chromaat) als in 3-waardige vorm voor. De laatste is veel minder giftig dan chromaat. Onder aërobe omstandigheden kunnen micro-organismen chromaat reduceren tot chroom (III). Onder anaërobe condities verloopt deze reductie vooral chemisch via ijzer (II) en sulfide. De vorm waarin zink voorkomt wordt eveneens bepaald door de pH.

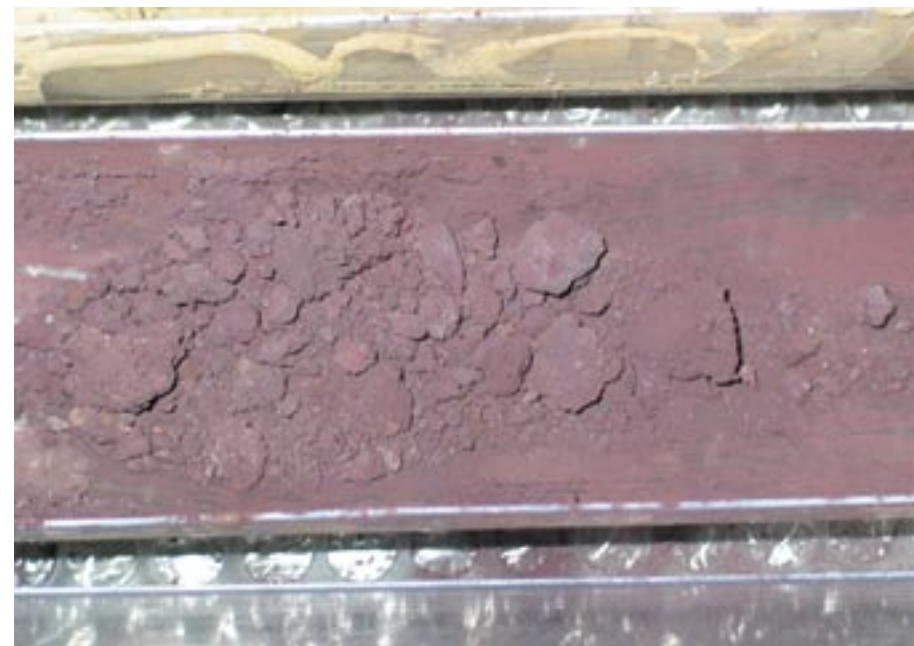
Metalen binden zich aan bodemmateriaal en dan vooral aan de lutum- en kleifraction. De bindingscapaciteit van de bodem wordt weergegeven als de CEC (cation exchange capacity). De aanwezigheid van andere ionen is van invloed op het gedrag van metalen. Koper vormt bijvoorbeeld stabiele complexen met chloride, waardoor de beschikbaarheid ervan toeneemt. Daarnaast beïnvloeden metalen elkaar. Arseen kan opgesloten zitten in ijzerneerslagen. Wanneer de redox van een bodem verandert, waardoor ijzer oplost, komt in dat geval ook het arseen vrij.



Figuur 10: pH/redox-diagram arseen [18]

Er zijn diverse onderzoeken gedaan naar de vastlegging van metalen met behulp van sulfide, die dan wordt verkregen door het stimuleren van anaërobe sulfaatreductie. Dit is mogelijk gebleken, maar het proces is wel omkeerbaar wanneer de redoxconditie in de bodem verandert [19, 20].

Het gedrag van metalen in de bodem is dus van veel factoren afhankelijk. Het geochemisch model PHREECQ is zeer geschikt om het belang van diverse processen te schatten. In het volgende hoofdstuk wordt hier verder op ingegaan.



Tabel 4.1*Transport van stofgroepen*

Stofgroep	Dichtheid t.o.v water	Voorkomen als product	Maximale wateroplosbaarheid	Adoptie	Opmerkingen
Minerale olie	kleiner	drijf- en smeerlagen	afnemend met zwaarte olie (C_8 = ca. 1 mg/l)	sterk aan organische stof, filmvorming rond deeltjes	
Aromaten	kleiner	drijf- en smeerlagen	hoog benzeen 1800 mg/l tolueen 500 mg/l xylenen 200 mg/l	sterk aan organische stof	
PAK's	groter	vaste stof (kool, cokes, slak, teer) en zaklagen	afnemend met omvang naftaleen ca. 30 mg/l 3 ringen 1 - 4 mg/l 4 ringen 2 - ca. 100 µg/l 5 ringen 0,5 - 5 µg/l 6 ringen < 1 µg/l	sterk aan organische stof, filmvorming rond deeltjes	PAK's komen vaak voor in mengsels (creosoot, teer- destillaat ed), die druppels in bodemporiën vormen en mobiel zijn.
CKW's	groter	zaklagen, blijft ook achter als druppels in fijne zandlagen	hoog PER PCE 150 mg/l TRI TCE 1000 mg/l c-DCE 3500 mg/l VC 2700 mg/l 1,2-DCA 8600 mg/l	sterk aan organische stof, accumuleert in veenlagen	
PCB's & OCB's	groter	zaklagen	neemt af met toenemende chlorering, ~6mg/l bij 1 Cl tot < 100 µg/l bij 3 Cl	zeer sterk aan organische stof	als spuitverduunning verspreiden OCB's zich als minerale olie. OCB's zijn als zodanig vast.
Cyanides	gelijk	in oplossing en vaste stof	groot, afhankelijk voorkomen (vrij of complex gebonden)	weinig	transport vaste stof door inspoeling/vergraven
Metalen	gelijk	in oplossing en vaste stof	groot, afhankelijk speciatie	sterk aan klei mineralen	transport vaste stof door inspoeling/vergraven

5

Metingen en Modellen

5.1 Metingen

Stoftransport speelt per definitie altijd een rol bij milieu- of saneringsonderzoeken. Vaak is de diepgang, of anders gezegd de mate waarin rekening gehouden wordt met de bovengenoemde processen en de variabiliteit van de ondergrond, niet erg groot. In de beginfase hoeft dat meestal niet, maar in latere fasen, dicht bij de besluitvorming en uitvoering, is dat wel nodig. Helaas baseert men zich dan toch op vaak beperkte gegevens. Modellen worden dan gevoed met allerlei grove aannames en bepaalde processen worden achterwege gelaten. De achterliggende oorzaak is de gedachte dat stoftransport en de simulering daarvan als iets moeilijks, tijdrovend en kostbaar wordt beschouwd. Inderdaad ontbreekt vaak kennis bij adviseurs en aannemers. Dat het veel geld kost is onjuist zeker in vergelijking met de kosten van een sanering en de gevolgen van een verkeerde beslissing. We willen hier betogen dat met betrekkelijk goedkope metingen de noodzakelijke parameters en processen beter kunnen worden ingeschat.

Inzicht in heterogeniteit is van cruciaal belang. Monsters uit pulsboringen worden echter niet nauwkeurig beschreven en geven weinig inzicht in de heterogeniteit van de lithologie. Geotechnische sonderingen leveren geen monsters maar geven wel goed inzicht in subtiele lithologische variaties, die juist voor het stoftransport op kleine schaal van belang is. Sonderingen zijn ook relatief goedkoop en snel uitvoerbaar. Verder maken meerdere metingen op een kleine locatie het mogelijk horizontale correlaties te maken van bepaalde laagjes. Hierdoor kan de schematisatie van watervoerende en slechtdoorlatende laagjes sterk worden verbeterd. Met name het uitkarteren van veen en kleilaagjes is van belang, daar die bepalend zijn voor retardatie en nalevering. Ook schattingen voor dispersie en conductiviteitsparameters worden betrouwbaarder. Met sonderingen is het ook mogelijk waterspanning en geleidbaarheid te meten, waardoor meer inzicht in lithologie kan worden verkregen.

Geofysica is een ander hulpmiddel om variaties te ontdekken in lithologie, sedimentaire structuren, vochtgehalten en zouten en verontreinigingen in grondwater. Informatie uit geofysica is echter niet erg “hard”, maar reduceert in ieder geval de boorkosten en laat direct patronen zien. Een paar dagen geofysische kartering kan veel informatie opleveren voor een locatie.

Ook wordt aanbevolen om meer grondmonsters te steken en die te analyseren op geochemische parameters als organisch stofgehalte, lutum, ijzerhydroxiden, CEC en sulfiden en fysische parameters als porositeit en korrelgrootteverdeling.

Wat betreft de grondwaterstanden verdient het aanbeveling om “Divers” te plaatsen in peilbuizen op de locatie en daarbuiten om over een langere periode grondwaterstromingsrichtingen en gradiënten te bepalen. Met name voor lokale en ondiepe grondwatersystemen kunnen die sterk seizoensafhankelijk zijn.

5.2 Modellen voor fysisch stoftransport

Combinatie van advection, dispersie, diffusie, retardatie en afbraak

De eerder beschreven processen als advection, dispersie gecombineerd met diffusie, retardatie door adsorptie en afbraak kunnen mathematisch worden gecombineerd tot een differentiaal vergelijking. Hieruit kunnen eenvoudige analytische modellen worden afgeleid, die gemakkelijk programmeerbaar zijn in een spreadsheet.

Deze analytische modellen zijn eendimensionaal en hebben parameters, die ruimtelijk niet variëren. Voor het gedetailleerd simuleren van stoftransport op complexe locaties, zijn ze daarom vaak wat te eenvoudig. Analytische modellen zijn wel nuttig om een indruk te krijgen van de mogelijk verspreiding en de risico's en sanerings-technieken te testen.

Voor simulaties die een grotere nauwkeurigheid vereisen in tijd en ruimte dienen numerieke modellen te worden toegepast. Deze berusten mathematisch op dezelfde principes als de analytische modellen

maar zijn flexibeler in het invoeren van een meer complexe geometrie van de ondergrond en de saneringsmiddelen. Er bestaan veel codes voor de simulatie van grondwaterstroming en stoftransport. Meest bekend zijn de modellen uit de MODFLOW familie, ontwikkeld door de USGS. Er zijn allerlei varianten waar rekening wordt gehouden met (variabele) dichtheidsstroming door temperatuur en zoutverschillen. Andere veel gebruikte programma's zijn de commerciële pakketten MICROFEM en TRIWACO, die in Nederland zijn ontwikkeld en FEFLOW. Minder vaak gebruikt zijn de codes METROPOOL, ontwikkeld door het RIVM en SUTRA van de USGS. We zullen niet uitvoerig ingaan op de verschillen tussen de codes. De kwaliteit van een mathematisch model en de uitkomsten daarvan zijn veeleer afhankelijk van het conceptuele model dat eraan ten grondslag ligt. Het conceptuele model van een locatie geeft aan welke hydraulische en geochemische processen van belang zijn, gegeven probleemstelling, locatiemarkers en gedachte oplossingen. Het conceptuele model bepaalt daarmee impliciet de benodigde parameters en de variabiliteit daarvan. Het maken van een goed conceptueel model vergt iemand met ervaring in lokale grondwatersystemen, goede terreinkennis en aanvullende metingen, zoals hierboven beschreven [21].

5.3 Modellen voor reactief stoftransport

Soms is het maken van een model voor fysisch stoftransport voldoende voor een bepaalde situatie. Als afbraak, adsorptie en redox-reacties cruciaal zijn en afhangen van bepaalde geochemische condities, die in plaats en tijd kunnen variëren zijn modellen voor reactief transport noodzakelijk. Er bestaan verschillende codes voor reactief stoftransport. Meest bekend en ook meest uitgebreid is PHREEQC. Met deze code kunnen alle mogelijke geochemische processen worden gesimuleerd langs een stroombaan. PHREEQC kan ook worden gekoppeld aan MODFLOW, waarmee drie-dimensionale reactieve stoftransportmodellen kunnen worden gegenereerd. In feite vormt PHREEQC een programmeeromgeving, waarmee naar behoeven het conceptuele model kan worden gesimuleerd. Een vergelijkbaar product is ORCHESTRA ontwikkeld door ECN. Onder bepaalde omstandigheden kan het reactieve of chemische afbraakproces (en de kinetiek daarvan) worden vereenvoudigd tot een “fysisch” 0^{de}-orde

of 1^{ste}-orde proces. Dit kan dan worden toegevoegd aan de hierboven beschreven mathematische formulering voor fysisch stoftransport. Veel standaard analytische en numerieke modellen hebben deze mogelijkheid.

Er bestaan vele “dedicated” software codes voor bepaalde verontreinigingen en processen. EPA heeft een aantal eenvoudige modellen ontwikkeld voor zowel het gedrag van chloorkoolwaterstoffen als BTEX en bestrijdingsmiddelen. Het aantal door de EPA beschikbaar gestelde programma's is groter dan hier is aangegeven. Deze opsomming is beperkt tot de meest recente. Er is op basis van de grotere snelheid van de huidige generatie computers meer rekening gehouden met gebruiksgemak en de grafische presentatie is sterk verbeterd.

Voor chloorkoolwaterstoffen waren dit achtereenvolgens Bioscreen, BioChlor en RemChlor [22]. Bioscreen was een model uit 1997 en de meest recente versie van BioChlor (2.2) is van 2002. Beide waren gebaseerd op het gebruik van Excel. De opvolger REMChlor 1.0 (**R**emediation **E**valuation **M**odel for **C**hlorinated Solvents) is van 2007 en vervangt globaal de voorgaande programma's, hoewel BioChlor nog steeds wordt gebruikt. Het REMChlor model is gebaseerd op een tijdsafhankelijke stofoverdracht vanuit een bron voor een eendimensionaal pluimmodel. In dit deel kunnen afbraakconstanten worden ingevoerd om de afname van de uitgangsstoffen en het ontstaan van afbraakproducten te modelleren op basis van eerste orde afbraak en productie. Er is aangegeven, dat het model regelmatig zal worden bijgewerkt en er is een duidelijke gebruikershandleiding bij ingesloten.

Het model is eenvoudig te gebruiken en het helpt om gevoel te krijgen voor de verspreiding van chloorkoolwaterstoffen en de daaraan verbonden risico's. Door parameters te variëren kan ook een soort gevoeligheidsanalyse worden uitgevoerd.

Er is ook een nieuwe versie van Bioscreen onder de naam Bioscreen-AT uitgebracht [23]. In dit model wordt een exacte driedimensionale analytische oplossing voor transport van opgeloste stoffen gegeven.

Deze geeft een betere schatting van de pluimomvang en -vorm bij vooral hogere waarden voor de dispersie.

Een vergelijkbaar model voor de verspreiding en afbraak van BTEX is FOOTPRINT [24]. Ook hierbij geldt dat bij hogere dispersie er afwijkingen ontstaan van de modeluitkomst t.o.v. de praktijkverwachting als aangegeven bij Bioscreen-AT.

Voor uitloging van vluchtige verbindingen uit de onverzadigde zone kan het programma VLEACH worden gebruikt. Het programma modelleert de vier belangrijkste processen zijnde vloeistofstroming, adsorptie aan de vaste fase, diffusie van de dampfase en driefase evenwichten. Het modelresultaat is een overall oppervlak gerelateerde schatting van de invloed op grondwaterkwaliteit [25].



Tabel 5.1

Overzicht van veel gebruikte stoftransportprogrammas in Nederland per September 2009

Programma	MICROFEM www.microfem.com	MODFLOW water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow.html	HST3D wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GW_Solute/hst/	MT3DMS www.geology.wisc.edu/courses/g727/mt3dmanual.pdf	TRIWACO-Flairs www.triwaco.com/NL/Default.htm	FEFLOW www.feflow.info	SUTRA water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/sutra/sutra.html
Verzadigd of onverzadigd (v, o)	v	v	v	v	v/o	v/u	v/o
Medium: water, NAPL or gas (w,n,g)	w	w	w	w	w	w	w
Analytisch/ numeriek (a,n)	n	n	n	n	n	n	n
Dimensie: 1, 2, 3 of quasi -3 (1,2,3,q3)	q3	3	3	3	q3	3	3
Dispersie/ diffusie (j/n)	n	n	j	j	n	j	j
Variabele dichtheid (j/n)	n	n	j	j	n	j	j
Warmte transport (j/n)	n	n	j	n	n	j	j
Adsorptie/ Retardatie (j/n)	n	n	j	j	n	j	j
Afbraak (j/n)	n	n	j	j	j	j	j
Reactief transport (j/n)	n	n	n	j	n	j	j
Opmerking	Alleen advection. Wordt veel in Nederland gebruikt.	Populair gratis programma. Alleen advection Maakt deel uit van NHI.	Gratis stoftransport programma. Wordt ook voor KWO onderzoek gebruikt.	Populair gratis stoftransport programma. Stabiele oplossingen door 'particle tracking'.	Alleen advection. Wordt veel in Nederland gebruikt.	Veelzijdig pakket. Goede pre- en post processing. Ook voor KWO.	Gratis. Combinatie met onverz. zone is sterk.

Programma	SEAWAT <i>water.usgs.gov/ ogw/seawat</i>	PHREEQC <i>wwwbrr.cr.usgs.gov/ projects/GWC_coupled/ phreeqc</i>	ORCHESTRA <i>www.meeussen.nl/ orchestra</i>	RT3D <i>bioprocess.pnl.gov/ rt3d.htm</i>	PHT3D <i>www.pht3d.org</i>	STANMOD <i>www.pc-progress. com/en/Default. aspx?stanmod</i>	BIOCHLOR <i>www.epa.gov/ ahaazvuc/csmos/ models/biochlor.html</i>
Verzadigd of onverzadigd (v, o)	v	v	v	v	v	v	v
Medium: water, NAPL or gas (w,n,g)	w	w	w	w	w	w	w
Analytisch/ numeriek (a,n)	n	n	n	n	n	a	a
Dimensie: 1, 2, 3 of quasi -3 (1,2,3,q3)	3	1	1	3	3	1	1
Dispersie/ diffusie (j/n)	j	j	j	j	j	j	j
Variabele dichtheid (j/n)	j	n	n	n	j	n	n
Warmte transport (j/n)	j	n	n	n	j	n	n
Adsorptie/ Retardatie (j/n)	j	j	j	j	j	j	j
Afbraak (j/n)	j	j	j	j	j	j	j
Reactief transport (j/n)	n	j	j	j	j	n	n
Opmerking	Gratis. Erg populair onder hydrogeologen.	Gratis. Alleen 1-D maar met simulatie van alle geochemisch processen.	Gratis. Vergelijkbaar met PHREEQC.	Vergelijkbaar met PHREEQC, maar eenvoudiger en bevat routines voor het gedrag van verontreinigingen.	Omvat PHREEQC en MT3DMS.	Gratis. Omvat verschillende anal. programma's.	Gratis. Speciaal voor afbraak van VOCL.

Programma	REMCHLOR www.epa.gov/ahaazvuc/csmos/models/remchlor.html	HYDRUS www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-3d	BIOPLUME www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html	STOMP stomp.pnl.gov/index.stm
Verzadigd of onverzadigd (v, o)	v	v/o	v	v
Medium: water, NAPL or gas (w,n,g)	w	w/g	w	w/n/g
Analytisch/ numeriek (a,n)	a	n	n	n
Dimensie: 1, 2, 3 of quasi -3 (1,2,3,q3)	1	3	2	3
Dispersie/ diffusie (j/n)	j	j	j	j
Variabele dichtheid (j/n)	n	n	n	j
Warmte transport (j/n)	n	j	n	j
Adsorptie/ Retardatie (j/n)	j	j	j	j
Afbraak (j/n)	j	j	j	j
Reactief transport (j/n)	n	n	j	n
Opmerking	Gratis. Houdt rekening met gedeeltelijke sanering van de bron.	Gratis. Goed voor processen in onverzadigde zone.	Gratis. Kan beperkt aantal reacties simuleren in vuilpluimen.	Gratis. Speciaal voor simulatie van stroming van NAPL's. Veel parameters nodig.



SANSCRIT is een model bedoeld om een afweging te maken van de ecologische en humane risico's van een verontreiniging. Het model is toegankelijk via de webstek www.risicotooboxbodem.nl/sanscrit.

Aanvullende informatie

6.1 Naschrift

Transport van stoffen speelt een belangrijke rol bij de beoordeling van de risico's van een verontreiniging. Door stofoverdracht en de verschillende milieus waar stoffen zich door bewegen zijn allerlei interacties met die omgeving mogelijk. De aard van de ondergrond speelt daarbij ook een belangrijke rol. Bij het gebruik van eenvoudige (conceptuele) modellen worden processen gemist. Op zich is dat niet erg, wanneer men zich de beperkingen van de gekozen concepten realiseert en bij het nemen van beslissingen t.a.v. het al dan niet uitvoeren van saneringen of beheersmaatregelen hier ook rekening mee houdt.



Zo ziet grondwater er soms uit.

6.2 Literatuur

- [1] NOBIS project 95-2-19, De volledig anaërobe in-situ sanering van bodem verontreinigd met PER en TRI.
- [2] TNO-rapport 88-142 (1989), Onderzoek naar de aërobe microbiologische reiniging van verontreinigde grond in bioreactoren.
- [3] SKB Kennis Integratie Sessie Reactief Stoftransport, 18-19 September 2007
- [4] VOCl Vluchtige chloorkoolwaterstoffen in bodem - SKB cahier - 2007
- [5] Saneringsladder doorstart A5 - Praktijk document ROSA
- [6] Nazorg - SKB Cahier 2008
- [7] ISCO In-situ chemische oxidatie - SKB Cahier 2006
- [8] Appelo, C. A. J. and Postma, D. (2005) Geochemistry, Groundwater and Pollution. Completely revised Second Edition Balkema Publ. 649 pp. (2nd. print 2006, 3rd corrected print 2007)
- [9] McCray, J.E., Influence Of Multicomponent Napi Dissolution On Contaminant-Plume Dynamics, 2007 GSA Denver Annual Meeting (28 - 31 October 2007)
- [10] Olie in de bodem - SKB Cahier 2007
- [11] John W. Barton,* Sandie A. Jones, Chris D. Vodraska, and Brian H. Davison (March 2003), Enhanced solubility of TCE and other contaminants due to the presence of biological material, Life Sciences Division Oak Ridge National Laboratory American Chemical Society, BIOT Environmental Biotechnology, New Orleans, LA
- [12] M. Langevoort (2009), Multiphase flow and enhanced biodegradation of dense non-aqueous phase liquids. Mededeling van de faculteit Geowetenschappen Universiteit Utrecht.
- [13] R. Meulenberg, H.H.M. Rijnaarts, H.J. Doddema, J.A. Field (1997). Partially oxidized polycyclic aromatic hydrocarbons show an increased bioavailability and biodegradability, FEMS Microbiol. Lettres 152, 45-49.
- [14] S. Lundstedt, P Haglund, L. Berg (2003), Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of on aged gasworks soil, Environm. Toxicol. and Chemistry, 22 (7), 1413-1420

- [15] G.D. Breedveld, D.A. Karlsen (2000), Estimating the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons for bioremediation of creosote contaminated soils, Appl. Microbiol. Biotechnol. 54, 255-261.
- [16] P.O. de Vries, G. van der Sterren, R. Comans, J. Gemoets (april 2003), SV-318 Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen, SKB
- [17] A. Lorenz, V. Dudkova, K. Demnerova and D.L. Bedard (2009), "Dehalococcoides" sp. strain CBDB1 extensively dechlorinates the commercial polychlorinated biphenyl mixture Aroclor 1260, Appl. Environ. Microbiol. 75(13), 4516-4524.
- [18] RIVM (1990) - arseen-basisdocument-710401004
- [19] SV-064 (2003), In-situ metaalprecipitatie
- [20] SV-221 (2003), In-situ vastlegging zware metalen met geactiveerde klei.
- [21] T. Keijzer en C. Pijls (2009). Visualiseer de verontreiniging - Handreiking voor het opstellen van een conceptueel model, SKB PT8444
- [22] www.epa.gov/ada/csmos/models/remchlor.html
- [23] M. Karanovic, C. Neville en C.B. Andrews, Bioscreen-AT: Bioscreen with an exact analytical solution, Groundwater 45(2):242-5. www.sspa.com/Software/bioscreen.shtml
- [24] www.epa.gov/ada/csmos/models/footprint.html
- [25] www.epa.gov/ada/csmos/models/vleach.html

Handboek:

J.L. Schnoor (1996), Environmental Modeling: Fate of chemicals in water, air and soil, Wiley and Sons, New York

Informatieve webstekken:

www.bodemrichtlijn.nl	Kennisdocument voor bodem- en waterbeheer.
www.skbodem.nl	Overzicht van activiteiten en rapporten e.d. van SKB
www.clu-in.org	Informatieve site van de EPA
www.risicotoolboxbodem.nl/sanscrit	

6.3 Vergelijkingen voor stoftransport processen

Handige achtergrond voor onze paper!

Advectie

De grondwaterstroming volgens de wet van Darcy is gelijk aan:

$$V_D = -K \frac{dh}{dl}$$

waarbij K de hydraulische doorlatendheid (m/dag of m/s) is en dh/dl de gradient van de grondwaterstand in de stromingsrichting l . Deze stroming is een hoeveelheid.

De werkelijke stroomsnelheid van opgeloste stof is gelijk:

$$v = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl}$$

Waarbij n_e gelijk is aan de effectieve porositeit of het deel van de poriën waarin daadwerkelijk stroming optreedt. De effectieve porositeit is wat lager dan de porositeit, omdat niet alle delen van de poriën meedoen aan de grondwaterstroming.

De hoeveelheid stof die wordt aangevoerd per tijdseenheid langs een grondwater stroombaan is:

$$j = v_D \cdot C$$

Hydraulische doorlatenheid en permeabiliteit

Dichtheid en (dynamische) viscositeit zijn verdisconteerd in hydraulische conductiviteit K (m/dag of m/s) uit de traditionele stromingsvergelijking, die geldt voor zoet grondwater bij temperaturen tussen 0 en 30 graden. Het is in feite beter te spreken van de intrinsieke permeabiliteit k (m²). Die is gedefinieerd als

$$K = k \frac{\rho g}{\mu}$$

waarbij ρ de dichtheid (kg/m³), μ de dynamische viscositeit (kg/s/m) en g de zwaartekrachtsversnelling (m/s²).

De verticale doorlatendheid van een homogeen sediment is vaak lager dan de horizontale component als gevolg van de ligging van korrels en kleine variaties in korrelgrootte. K_h/K_v varieert van 2 tot 3. Als het een dik zandpakket betreft met dunne kleilaagjes kan deze verhouding oplopen tot 10 of meer.

Diffusie

Diffusie van stoffen treedt op door willkeurige ("random") moleculaire bewegingen. Het transport in de richting j met een concentratiegradiënt wordt volgens de wet van Fick beschreven als:

$$J_\alpha = -D_e \frac{dc}{dl}$$

Waarbij D_e de effectieve diffusiecoëfficiënt (m^2/s) is. Deze verschilt van de diffusiecoëfficiënt in vrije water D_f vanwege het blokkerend effect van de korrelmatrix. Bij benadering kan gesteld worden dat:

$$D_e = D_f \cdot n$$

waarbij n gelijk is aan de porositeit.

Dispersie

Dispersie is geen apart fysisch proces. Het is eigenlijk gewoon advectie. Maar door de verschillende lengten van de stroombanen en de variatie in de tijd ontstaat een uitwaaiingseffect dat met de diffusie vergelijking kan worden beschreven. De dispersie coëfficiënt D_L (m^2/s) is echter afhankelijk van de poriesnelheid v en de dispersiviteit of dispersielengte α (m) volgens:

$$D_L = \alpha \cdot v$$

De dispersie in de stromingsrichting is het grootst. Daarom wordt onderscheid gemaakt tussen longitudinale en transversale componenten en beschreven als D_L , D_T , α_L en α_T .

Het verspreidingseffect door dispersie domineert meestal dat van de diffusie behalve in stagnante zones. Het is gebruikelijk om in de

dispersiecoëfficiënt D_L ook de diffusie component op te nemen.

$$D_L = \alpha_L \cdot v + D_e$$

In kolomproeven is de korrelgrootte een maat voor α_L maar in de ondergrond is die vaak groter. Uit empirisch onderzoek blijkt dat afgelegde weg x maatgevend is voor α_L en kan worden benaderd volgens:

$$\alpha_L \approx \frac{x}{10}$$

Adsorptie en retardatie

De dimensieloze distributiecoëfficiënt K_d is gelijk aan:

$$K_d = \frac{\rho_b}{n} \frac{s}{C} = \frac{q}{C}$$

Hierin is s de hoeveelheid geadsorbeerde stof in mg/kg droge grond; C is de concentratie opgeloste stof in mg/l; ρ_b is de dichtheid van de droge grond in kg/dm^3 en q is de hoeveelheid geadsorbeerde stof in mg/l grondwater. Voor minerale grond is ρ_b/n ongeveer 5 a 6 kg/l. Voor veen varieert dit van 0.4 tot 1 kg/l.

Let wel: Soms wordt de distributiecoëfficiënt (l/kg) gerapporteerd als:

$$K'_d = \frac{s}{C}$$

De distributiecoëfficiënten voor organische verbindingen kunnen worden ontleend aan de distributiecoëfficiënten K_{ow} bepaald voor water en octanol in het laboratorium. Hieruit kunnen voor verschillende stoffen en stofgroepen weer stofspecifieke distributiecoëfficiënten K_{oc} worden bepaald op basis van empirische waarden [8]. Voor het toepassen in stoftransportvergelijkingen moet wel rekening worden gehouden met het organisch stof gehalte:

$$K'_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad \text{Met } f_{oc} \text{ als fractie organische koolstof}$$

De distributiecoëfficiënten voor zware metalen kunnen worden ontleend aan de CEC van de matrix en de uitwisselingscoëfficiënt

$K_{ZW/M}$ van het zware metaal (ZW) en het dominante kation M.
(Appelo & Postma, 2005)

NAPL's en wettability

“Wettability” is de mate waarin vloeistoffen zich hechten aan oppervlakken. Water heeft een hoge “wettability”, NAPL's juist niet. Dat betekent dat de verschillende vloeistoffen andere delen van de poriën opvullen.

Vanwege de verschillen in “wettability” is er een competitie tussen verschillende vloeistoffen, meestal water en NAPL's. Die competitie kan worden uitgedrukt in de relatieve permeabiliteiten $k_{r,i}$ van vloeistof i

$$k_{r,i} = \frac{k_i}{k}$$

Deze relatieve permeabiliteit is afhankelijk van de verzadigingsgraad van de poriën. Het komt er op neer, dat in de droge onverzadigde zone NAPL's een relatieve hoge permeabiliteit ondervinden en relatief makkelijk percoleren vergeleken met water. In de verzadigde zone is dat effect verdwenen. Nog meer dan bij percolerend bodemwater ontstaat op laagjes met lage permeabiliteit (kleilaagjes) ophoping van NAPL en zijdelingse afstroming tot het ergens weer naar beneden kan percoleren. Eenmaal in de verzadigde zone neemt de permeabiliteit weer af ten gunste van het grondwater. NAPL's hebben de neiging zich uit te spreiden net boven de grondwaterspiegel. NAPL met een lage dichtheid (LNAPL), blijven daar liggen. Eenmaal in het grondwater hebben DNAPL's de neiging uit te zakken vanwege het dichtheidsverschil met water. Ook hier kunnen laagjes met lage permeabiliteit weer leiden tot stagnatie en zijdelingse afstroming over korte afstanden. Vanwege de geringe relatieve permeabiliteit en de hoge viscositeit zijn drijfvlagen van puur product over het algemeen niet erg mobiel. Gerekend in de hydraulische doorlatendheden zijn die vaak 3 a 4 ordegrottes lager voor NAPL's. Verder transport van de stoffen uit de NAPL's vindt vooral plaats via de bodemlucht na overgang in de gasfase (vooral vanuit LNAPL's) en oplossing in grondwater.

Dichtheidsstroming

De situatie dat “zwaarder” grondwater bovenop zoet grondwater ligt, is in wezen instabiel en kan spontaan leiden tot een uitzakking (convectieve dichtheidsstromen) als het dimensieloze Rayleigh getal $R\alpha_\delta$ wordt overschreden

$$R\alpha_\delta = \frac{\Delta\rho K_v \delta}{\rho D_e}$$

Hierbij is $\Delta\rho$ het verschil in dichtheid van zoet en gemineraliseerd grondwater (kg/m^3), K_v de verticale hydraulische doorlatendheid, δ de karakteristieke lengte van de overgangslaag (m) en D_e de effectieve diffusiecoëfficiënt (m^2/s). Uitzakking ontstaat daar waar het Rayleigh getal groter is dan 10. In de praktijk komt het erop neer dat in zandlagen met inverse stratificaties bij geringe dichtheidsverschillen al uitzakking ontstaat. In kleilagen waar de conductiviteit meetal enkele ordegrottes lager is gebeurt dat bijna nooit. Simulatie van spontane dichtheidsstromen is gecompliceerd. Het Rayleighgetal is een handig hulpmiddel om te zien. Meestal is de stratificatie van dichtheden normaal.

Capillaire werking

De volgende formule wordt gebruikt voor het berekenen van de capillaire druk:

$$P_c = \rho gh = 2\gamma/r$$

waarin P_c is de capillaire druk (Pa), γ de oppervlakte spanning (N/m), θ de grenshoek vloeistof- en vaste stofoppervlak, r de poriestraal (m), ρ de dichtheid van de vloeistof (kg/m^3) en g de zwaarte krachtsversnelling (m/s^2). Voor water komt dit ongeveer neer op:

$$h = \frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{r}$$

waarin h en r de eenheid van meters hebben.

Analytische oplossingen voor advectie, dispersie en retardatie

Combinatie van de bovengenoemde transportprocessen leidt tot de volgende **een dimensionale differentiaalvergelijking**:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - C \frac{\partial v}{\partial t} x$$

De oplossing voor een eenmalige injectie van een bepaalde hoeveelheid M (kg) stof over een oppervlak A luidt:

$$C_{x,t} = \frac{M}{2A \sqrt{\frac{\pi D_L t}{R}}} \exp \left(-\frac{\left(x - \frac{v_x t}{R} \right)^2}{\frac{4 D_L t}{R}} \right)$$

Deze vergelijking beschrijft hoe een concentratiepiek als gevolg van een injectie zich verplaatst met het grondwater door een aquifer. Met de tijd en afgelegde weg verbreedt en vervlakt de piek steeds meer.

Hieronder volgt de oplossing voor het geval dat er wordt geïnjecteerd in een grondwaterstroom, waarbij de instroom een constante concentratie C_0 heeft van een bepaalde stof, zoals bij een kolomproef. Aangenomen wordt, dat de stof oorspronkelijk niet voorkomt in de grond of kolom.

$$C_{x,t} = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v_x t}{R}}{2 \sqrt{\frac{D_L t}{R}}} \right)$$

Ontgassing

De distributiecoëfficiënt voor de opgeloste en gasfase is volgens de Henry vergelijking:

$$K_H = \frac{P}{C_{aq}}$$

P is de partiële gasdruk van een gas (atm) en C_{aq} de concentratie van dat gas opgelost in water in mol/l. De Henry coëfficiënt K_H heeft

dan de eenheid atm.l/mol. In dimensieloze vorm wordt deze relatie geschreven als:

$$K_H = \frac{C_{air}}{C_{aq}}$$

Waarbij geldt dat: $K_H = \frac{K'_H}{RT}$

De Henry coëfficiënten voor verschillende gassen kunnen worden gevonden in handboeken (Schnoor, 1996).

De ontgassing naar de bodemlucht en uiteindelijk naar de atmosfeer, waar lagere concentraties heersen, wordt bepaald door het diffusieve transport door de bovenste waterlaag van het grondwater en de onderste luchtlaag. Hiervoor geldt ook de vergelijking van Fick. Onder en boven deze diffusieve overgangslagen (boundary layers) kan turbulentie en convectie optreden, waar het proces veel sneller verloopt. De overgangslaagjes zijn bepalend voor de gasflux. Voor de meeste gevallen mag worden aangenomen dat in de gehele onverzadigde zone diffusief gastransport plaatsvindt. De weerstand van deze laag is altijd veel groter dan die van dunne overgangslaag in het grondwater. Als we de laatste verwaarlozen kan de gasconcentratie bij het contactvlak tussen grondwater en bodemlucht gelijk worden gesteld aan:

$$C_{air} = K_H C_{aq}$$

Verder mag de gasconcentratie van een vluchtige verbinding in de atmosfeer, net boven de bodem, praktisch aan nul worden gelijkgesteld. De gasflux J_d naar de atmosfeer (mol/s/m²) kan dus worden berekend aan de hand van:

$$J_d = D_{air,e} \frac{K_H C_{aq}}{B}$$

Waarin B de dikte van de onverzadigde zone (m) is en $D_{air,e}$ de effectieve diffusiecoëfficiënt (m²/s) voor gassen in de onverzadigde zone. Deze is gelijk aan:

$$D_{air,e} = \frac{(n - \theta)^{3,33}}{n^2} D_{air}$$

Met θ als het volumetrische watergehalte en n de porositeit.

6.4 Voorbeeld van een modellering

De situatie

In Nieuw-Weerdinge ten Oosten van de Hondsrug in de veenkoloniën bevond zich de fabriek van Gero waar o.a. verzilverd bestek werd vervaardigd. De fabriek was actief in de periode 1947 tot 1988. Bij de diverse bedrijfsactiviteiten zijn op het terrein een tweetal verontreinigingen met TRI ontstaan. In 1994 is een beheersmaatregel gestart om de verdere verspreiding van de verontreiniging en de afbraakproducten cis-DCE en VC ervan te verhinderen door middel van “Pump & Treat”. Witteveen+Bos is gevraagd de verspreiding en het effect daarop van de beheersmaatregel te modelleren teneinde de effectiviteit te kunnen schatten en het systeem te kunnen optimaliseren. September 2008 werden de resultaten daarvan gerapporteerd.

De bodem bestaat uit een afwisseling van matig fijne en grove zanden. Op ongeveer 30 m-mv bevindt zich een laag met Cromer klei (formatie Urk). Deze vormt maar een gedeeltelijke barrière, hetgeen ook blijkt uit de verticaal geringe stijghoogteverschillen van het grondwater op verschillende dieptes. De snelheid van de grondwaterstroming wordt op ruim 9 m/jaar geschat. In de loop der jaren hebben in de directe omgeving verschillende onttrekkingen plaatsgevonden. De effecten daarvan waren echter niet meer na te gaan.

Op het terrein zijn twee verontreinigingsbronnen aanwezig. Door verbreding van de pluimen t.g.v. dispersie treedt overlap op, waardoor een V-vormig verspreidingspatroon is ontstaan. Er waren een zestal deepwells geplaatst, waarvan 4 bij de bron op twee dieptes (DW1 en DW2 op 5-28 m-mv en DW5 en DW6 op 30-60 m-mv) en twee aan de grens van de pluim (DW3 en DW4 op 13-28 m-mv). Het resultaat van deze actie was, dat de verontreiniging was weggetrokken naar het eind van de pluim en naar de diepte in de bronzone.

De modellering

De modellering is uitgevoerd met de Modflow/MT3DMS-code. Als uitgangspunt werd een uitsnede uit het MIPWA-model gebruikt (MIPWA = Methodiekontwikkeling Interactieve Planvorming t.b.v.



Figuur 11: VOCI-contouren grondwater Nieuw-Weerdinge

het Waterbeheer). Dit model bleek echter te grof; er ontbraken elementen en de gelaagdheid was onvoldoende uitgesplitst. Het Modflow-model is daarop aangepast en verfijnd. Dit model is vervolgens gekalibreerd op de grondwaterstanden, waarna het huidige stromingsprofiel kon worden berekend.

Vervolgens werd de grondwaterstroming berekend met het huidige deepwell-regime. Daarbij bleken de diepere bronnen veel water aan te trekken van buiten het gebied en aan het einde van de pluim werd de verontreiniging ook niet ingevangen.

De bodem is arm aan organische stof. Om die reden is als slechtste geval benadering ervoor gekozen zonder retardatie te rekenen bij het bepalen van het stoftransport. Als basis voor deze beslissing is de retardatie en de afbraak eerst geschat uit de verplaatsing van het front van de pluim. De omvang kon daarbij redelijk worden berekend. Er waren wel afwijkingen, maar de sterkte van de historische bron was niet bekend evenals hydrologische maatregelen, die tussentijds hadden plaatsgevonden. Het gedrag van uitgangspunt TRI en het afbraakproduct cis-DCE zijn beide gemodelleerd.

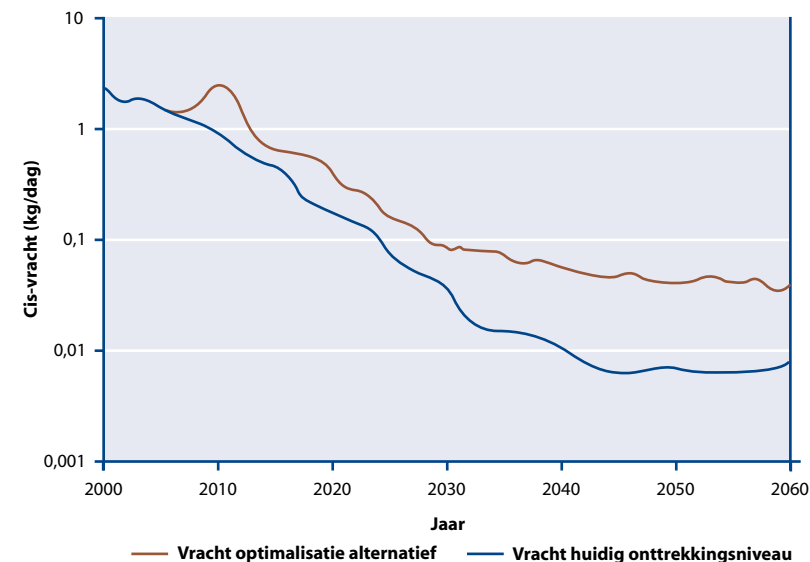
Optimalisatie beheersing

Voor het optimaliseren van de beheersing zijn een viertal alternatieven doorgerekend. In alle alternatieven werd DW1 niet gebruikt, omdat deze veel water van buiten aantrok. De onttrekkingsdebieten van diepere bronnen DW5 en DW6 werden niet gevarieerd en voor de overige bronnen werden variaties aangebracht tussen 100 en 200% van het huidige debiet. Door de huidige, relatief lage onttrekkingsdebieten waren de invloeden van deze variaties gering.

Het uiteindelijke optimalisatie alternatief is gebaseerd op beheersing en bronverwijdering. Daartoe werd de onttrekking uit DW1 gestaakt, de onttrekking in de diepere laag in de brongebieden verhoogd tot 250% (DW5 en DW6) en de overige debieten gehandhaafd op het huidige niveau. De effecten van dit alternatief zijn doorgerekend tot het jaar 2060.

Door de verhoogde debieten van de diepe deepwells in de bronzone wordt hier alle verontreiniging weggevangen. De verspreiding in de pluim in het minder diepe pakket verandert niet sterk, maar de deepwells aan het eind van de pluim zijn voldoende om de verontreiniging die daar dan aankomt af te vangen.

Het voorgaande komt er op neer, dat in DW5 en DW6 samen 3,9 m³/uur moet worden onttrokken uit het diepe pakket. Voor het ondiepe pakket blijft dit 1,8 m³/uur bij de bron en 2,9 m³/uur aan het eind van de pluim (totaal dus ca. 75.000 m³/jaar).



Figuur 12: Afvoer Cis SW6

Conclusie

Door het uitvoeren van deze modellering is het nu mogelijk de effectiviteit van de beheersing sterk te verbeteren. Ook neemt de geprognosticeerde vrachtverwijdering over deze periode significant toe, waardoor de maatregel eerder zou kunnen worden beëindigd (zie figuur).

Literatuur:

Witteveen+Bos (2008) Modelanalyse grondwaterverontreiniging Nieuw-Weerdinge.

Colofon

Auteurs

Han de Kreuk
Koos Groen

Acacia Water

Lezersgroep

Frank Pels
Pim Vis
Jos Reijerink
Jeroen Brouwer
Harry Boerma
Arie Biesheuvel

*HMVT
Sita remediation
Grontmij
Gemeente Katwijk
Boerma Consultancy
Witteveen+Bos*

Vormgeving

Van Lint Vormgeving, Zierikzee

Druk

Quantes, Rijswijk

Beeldmateriaal

Marian Langevoort (pag. 36)
Han de Kreuk
Van Lint Vormgeving

December 2009