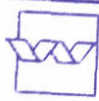



AFGEHANDELD

Opdrachtgever:
Rijkswaterstaat, RIZA

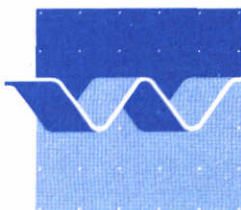
Voorbeeldberekeningen STYXZ 5.00:
metabolieten, DOC en redox

november 1994

	bibliotheek postbus 177-2600 MH Delft waterloopkundig laboratorium/WL
BB	63826
WL	
EXPL	 R0002308

Voorbeeldberekeningen STYXZ 5.00:
metaboliëten, DOC en redox

H.J. Gerrits
N.M. de Rooij



Inhoud

	Voorwoord	iii
1	Inleiding	1 – 1
2	Model	2 – 1
3	Metabolieten: Omzetting van chloorbenzenen	3 – 1
4	DOC: Lotgevallen van DOC	4 – 1
5	DOC: Mobiliteit PCB-28 onder invloed van DOC	5 – 1
6	Redox: Sulfidevorming in sulfaatrijk milieu	6 – 1
7	Gevolgen modelaanpassingen	7 – 1
8	Literatuur	8 – 1

Voorwoord

Dit rapport bevat een aantal voorbeeldberekeningen die zijn uitgevoerd met de nieuwste versie van het instrument STYXZ (versie 5.00). De voorbeelden betreffen het gebruik van STYXZ met de nieuwste opties: transport in een dynamisch DOC-veld, metaboliettransport en redox-reacties gedurende transport. De aanleiding voor deze berekeningen zijn de recente aanpassingen in STYXZ, waardoor het mogelijk is geworden met genoemde opties te rekenen.

Deze rapportage vormt een onderdeel van het project T1455: de inhoudelijke uitbreiding van STYXZ met een aantal opties. De herziene handleiding STYXZ, die tegelijk met deze rapportage verschijnt is een tweede produkt van dit project. De inhoudelijke aanpassingen van STYXZ zijn uitgevoerd door N.M de Rooij, die tevens het project leidde en de inhoudelijke screening van het rapport verzorgd heeft. De voorbeeldberekeningen zijn uitgevoerd en gerapporteerd door H.J. Gerrits.

1 Inleiding

Het instrument STYXZ is door WL ontwikkeld voor de modellering van het transport van stoffen in het watervoerende pakket. Bij de modellering van dit transport kan rekening gehouden worden met adsorptie/desorptie, vorming/afbraak en diffusie/dispersie.

Op verzoek van RIZA is aan het instrument een aantal uitbreidingen toegevoegd. Deze betreffen de modellering van het transport van metaboliëten die bij de omzetting van verontreinigingen ontstaan, de modellering van het transport van verontreinigingen in een dynamisch DOC-veld en de simultane modellering van een zuurstof-methaan-sulfaat-sulfide-ijzer redox systeem.

Deze rapportage geeft vier voorbeeldberekeningen, die de werking en het gebruik van de toegevoegde opties illustreren. Op de inhoud van de wijzigingen wordt in de rapportage niet nader ingegaan. Hiervoor wordt verwezen naar de herziene handleiding STYXZ (Gerrits, 1994) die tegelijk met deze rapportage verschijnt. In deze handleiding worden de wijzigingen inhoudelijk beschreven, en wordt ingegaan op het gebruik van het aangepaste modelinstrument.

Voor de voorbeeldberekeningen is gebruik gemaakt van een tweedimensionaal hydrologisch model. De opbouw van dit model wordt kort in hoofdstuk 2 beschreven. In hoofdstuk 3 wordt een voorbeeld van een berekening met verschillende metaboliëten gegeven (HCB → DCB), hoofdstuk 4 geeft een voorbeeld van de modellering van het transport van DOC, hoofdstuk 5 geeft een voorbeeld van de verspreiding van een verontreiniging rekening houdend met een in tijd en plaats variabele DOC-concentratie en hoofdstuk 6 geeft een voorbeeld van de modellering van de redox-systeem. In hoofdstuk 7 wordt kort ingegaan op de gevolgen die en modelaanpassingen kunnen hebben op de huidige rekenwijze.

De berekeningen zijn bedoeld als voorbeelden. Dit betekent dat geen uitgebreid onderzoek is uitgevoerd naar de exacte waarden van de gebruikte parameters en concentraties. De gebruikte waarden zijn reëel, maar berusten op schattingen. Voor de waterflux uit het depot naar de ondergrond is een hoge waarde gekozen, teneinde binnen de beschouwde periode enige verspreiding zichtbaar te kunnen maken. De berekeningen moeten dus als indicatief voor een bepaald proces gezien worden, en vormen *geen exacte kwantificering* voor dit proces.

2 Model

Het gebruikte voorbeelddepot is een depot van 50 meter diep (bodem op NAP-40, omringd door een dijk tot NAP +10) zonder isolatielagen of peilbeheersing. Het betreft een depot in het oppervlaktewater. De bovenzijde van de sliblaag ligt op het niveau dat na volledige consolidatie wordt bereikt.

Het depot is tweedimensionaal geschematiseerd, waarbij het model een dwarsdoorsnede in oost-west richting door het depot voorstelt. Het model bevat een gedeelte west van het depot, de westelijke depotdijk, het depot, de oostelijke depotdijk en een gedeelte ten oosten van het depot. Het grondwater stroomt van oost naar west onder het depot door.

Het model is in de horizontaal geschematiseerd in 51 cellen, met een totale lengte van 1880 meter. In de diepte zijn 43 lagen geschematiseerd, tot een totale diepte van 270 meter.

Er worden in het model drie randen met een vaste stijghoogte gehanteerd: de bovenrand (oppervlaktewater peil) met een stijghoogte van NAP -0.20, de oostrand van het watervoerende pakket met een stijghoogte van NAP -4.29 en de westrand van het watervoerende pakket met een stijghoogte van NAP -4.67. De infiltratie door de depotdijk is 1 mm/dag (neerslagoverschot). De infiltratie door het depot is vastgelegd op 0.055 mm/dag ofwel 20 mm/jaar. Deze waarde is hoger dan de werkelijke waarde die in de evenwichtstoestand zou optreden (orde 4-5 mm/jaar), maar is gekozen teneinde in de beperkte doorgerekende periode nog enige verspreiding te laten zien. Een infiltratie van 20 mm/jaar kan de eerste 100 jaar van de consolidatieperiode verwacht worden.

Bij de berekeningen van het stoftransport is een diffusiecoëfficiënt van $0.01 \text{ m}^2/\text{jaar}$ gebruikt. Deze is gebaseerd op een schatting, rekening houdend met de moleculaire diffusie van NaCl in water ($1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), de porositeit en de tortuositeit. De waarde van de diffusiecoëfficiënt is voor de berekeningen precies vastgesteld, gezien de onzekerheid in de parameters die deze coëfficiënt bepalen (temperatuur grondwater, porositeit watervoerend pakket, diameter verontreinigingsmoleculen, waarde labyrintfactor). De longitudinale dispersielengte is 1 meter en de transversale dispersielengte is 0.001 meter. Deze parameters zijn gebaseerd op veel gebruikte waarden en op de conclusies van een workshop die onlangs over de te gebruiken dispersiecoëfficiënten bij WL is gehouden. De dichtheid van de vaste fase is in alle lagen gelijk aan $2650 \text{ kg}/\text{m}^3$. De porositeit van de baggerspecie is 0.70, die van het watervoerende pakket is 0.30 en die van de deklaag is 0.40. Deze waarden zijn gebaseerd op schattingen.

De stroming die in het model optreedt is berekend met het hydrologische model SFYNXZ. De stroming is vervolgens met het programma STYXZG omgezet naar een voor STYXZ hanteerbaar stromingsveld.

3 Metabolieten: Omzetting van chloorbenzenen

In 1992 is door WL een onderzoek uitgevoerd naar de omzetting en afbraak van organische microverontreinigingen (Zwolsman, 1992). Uit dit onderzoek bleek dat onder andere chloorbenzenen door reductieve dechlorering via een aantal stappen worden omgezet in stabiele di- of tri-chloor verbindingen. Ter illustratie van de mogelijkheden die het nieuwe STYXZ biedt met betrekking tot de modellering van de omzetting van organische microverontreinigingen in metabolieten is de afbraak van HCB gemodelleerd.

Hexachloor-benzeen wordt onder gereduceerde omstandigheden omgezet in lager gechlorreerde benzenen. Ongeveer 90% van de omzetting verloopt volgens de volgende route:



Bij elke stap wordt één chlooratoom afgesplitst (HCB is hexachloorbenzeen, PeCB is pentachloorbenzeen, TeCB is tetrachloorbenzeen en TCB is trichloorbenzeen). Het TCB dat uiteindelijk wordt gevormd wordt in het laboratorium verder omgezet in DCB (dichloorbenzeen). In het veld is deze omzetting nog niet aangetoond, maar aangenomen wordt dat deze in de loop van de tijd ook zal optreden. In het model wordt dus HCB uiteindelijk omgezet in 1,3-DCB. De omzettingen hebben in het model betrekking op alle aanwezige stof, dus de opgeloste en de geadsorbeerde hoeveelheid.

Uit waarnemingen in het Ketelmeersediment is een halfwaardetijd voor HCB van ongeveer 7 jaar afgeleid (Beurskens, 1992). Voor de metabolieten zijn geen halfwaardetijden bekend, maar er wordt geen melding gemaakt van een waargenomen accumulatie van deze stoffen, zodat is aangenomen dat de halfwaardetijden korter zijn dan die van HCB (in de modellering is voor beide stoffen een halfwaardetijd van 2.5 jaar gehanteerd). Een accumulatie van TCB is wel waargenomen, zodat wordt aangenomen dat de omzetting van TCB naar DCB traag verloopt. In de modellering is voor TCB een halfwaardetijd van 100 jaar gebruikt. Er is aangenomen dat het 1,3-DCB dat uiteindelijk wordt gevormd stabiel is. In Tabel 3.1 wordt een overzicht van de gebruikte halfwaardetijden gegeven.

Tabel 3.1 Overzicht van de in de modellering gebruikte halfwaardetijden en verdelingscoëfficiënten (uit Zwolsman, 1992)

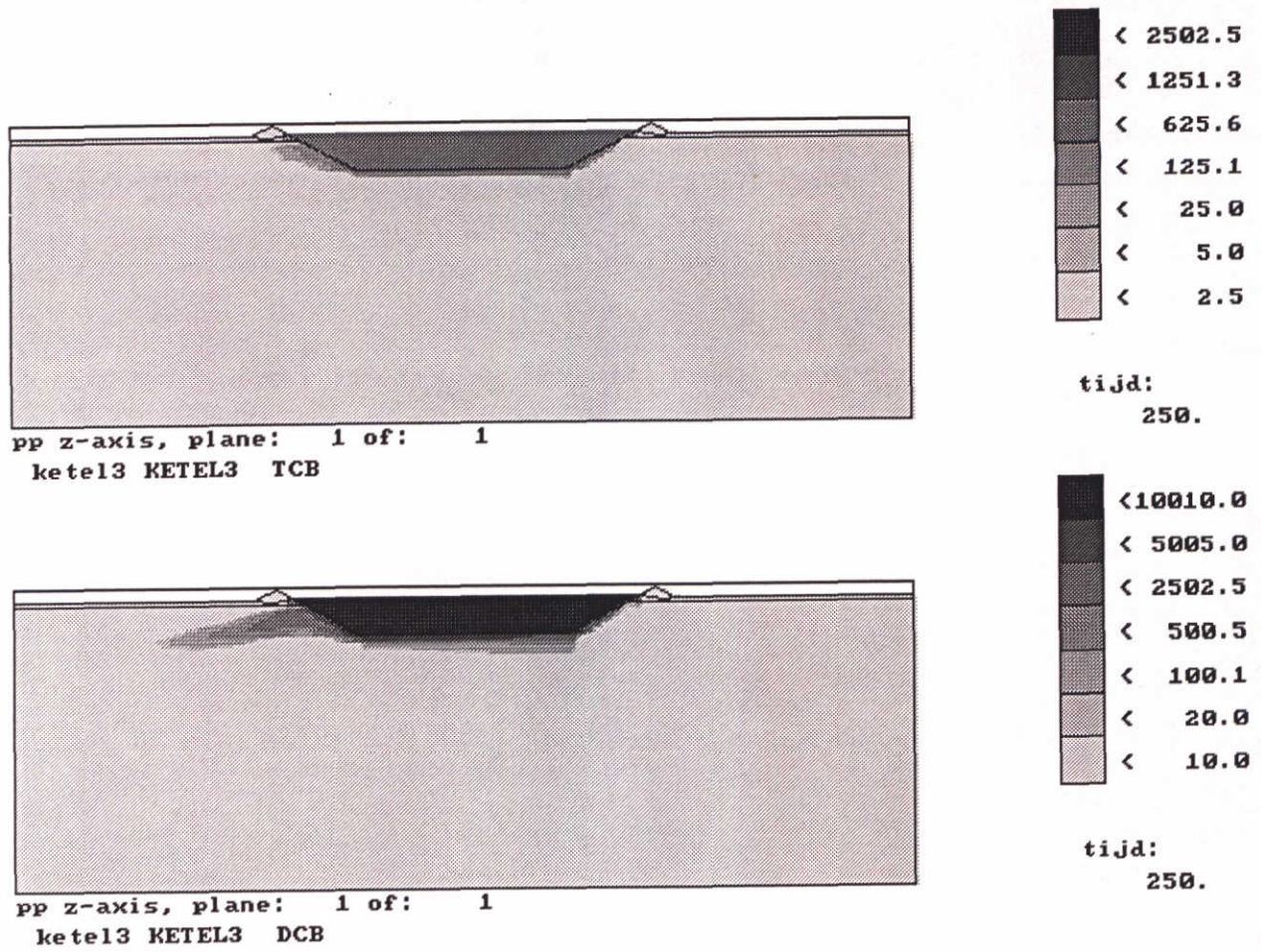
	halfwaardetijd (jaar)	verdelingscoëfficiënt (m ³ /kgOC)
HCB	7	44.7
PeCB	2.5	20.4
1,2,3,5-TeCB	2.5	2.4
1,3,5-TCB	100	1.2
1,3-DCB	stabiel	0.30

Bij de dechlorering van benzenen neemt de oplosbaarheid van de verbinding toe. Dit betekent dat de mobiliteit van de chloorbenzenen zal stijgen naarmate de omzetting naar lager gechlorideerde benzenen verder is gevorderd. In Zwolsman (1992) worden verdelingscoëfficiënten (Koc) voor de verschillende metaboliëten gegeven. De waarden voor HCB, 1,2,3,5-TeCB, 1,3,5-TCB en 1,3-DCB komen hierbij uit een artikel van Gerstl (Gerstl, 1990). De waarde voor PeCB is een gemiddelde van drie waarden die uit de literatuur beschikbaar waren (Paya-Perez et al. (1990), Karickhoff en Morris (1985) en Di Toro (1985)). Gezien de onduidelijkheid die in het algemeen bij de bepaling van de verdelingscoëfficiënten bestaat, hoeven de hier gegeven waarden niet per sé de beste waarden te zijn. Bij het RIVM blijkt vooral voor PeCB een afwijkende waarde gevonden te worden.

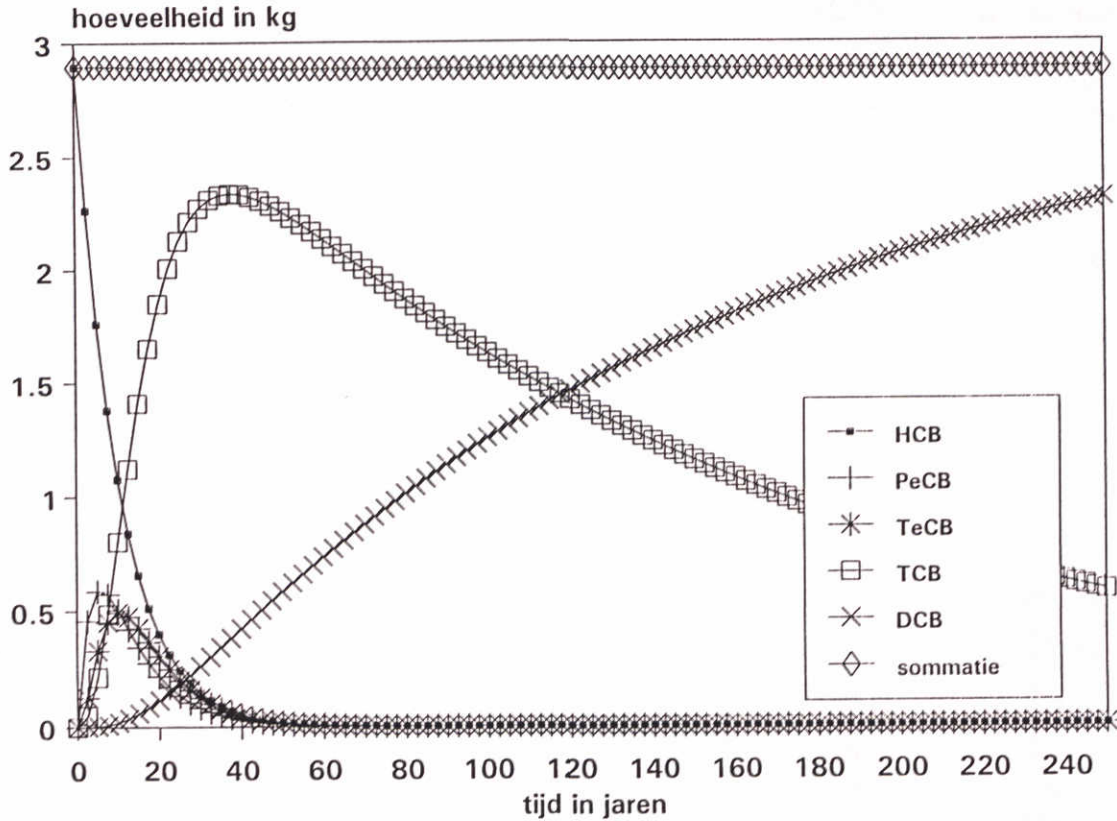
Een aantal van deze verdelingscoëfficiënten is afgeleid uit de verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water (Kow). De gebruikte waarden zijn gegeven in Tabel 3.1. De daling van de verdelingscoëfficiënt van 44.7 voor HCB naar 0.30 voor 1,3-DCB illustreert duidelijk de sterke toename van de oplosbaarheid bij een afname van de hoeveelheid chlooratomen.

Voor de berekening van de verspreiding van de verschillende chloorbenzenen is gebruik gemaakt van het tweedimensionale model van het 'standaard' depot. De opbouw van dit model is in hoofdstuk 2 kort beschreven. Voor HCB is een initiële vaste stofconcentratie van 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vaste fase opgelegd. Deze concentratie ligt in de orde van grootte van de oorspronkelijke concentratie in het Ketelmeersediment (jaren '60 en '70). De initiële concentraties van de metaboliëten zijn gelijk gesteld aan nul. Het transport en de omzetting van de verschillende chloorbenzenen is vervolgens in vijf stappen gemodelleerd: eerst HCB, vervolgens PeCB, dan TeCB, dan TCB en tenslotte DCB. Er is een periode van 250 jaar beschouwd. In het model gebeurt nu het volgende: Het HCB zal snel worden omgezet in PeCB. Dit wordt vervolgens snel omgezet in TeCB, gevolgd door een omzetting van TeCB in TCB. Het TCB zal veel langzamer in DCB worden omgezet. Omdat het TCB al een behoorlijke mobiliteit heeft, zal het zich gedurende de omzetting naar DCB al uit het depot verspreiden. Het DCB zal zich vervolgens nog sneller verspreiden. Figuur 3.1 toont de uiteindelijke verspreiding van TCB en DCB na 250 jaar.

De resultaten van de berekening zijn te controleren door op elk tijdstip de som van de hoeveelheid van de verschillende stoffen te berekenen. Indien er geen uitstroming uit het model plaatsvindt (dit gebeurt binnen 250 jaar vrijwel niet), moet de sommatie altijd dezelfde waarde opleveren. Figuur 3.2 laat het verloop van de hoeveelheid van de verschillende stoffen en de sommatie zien. De sommatie levert in de tijd inderdaad een vrijwel constante waarde, hetgeen betekent dat het model massabehoudend is.

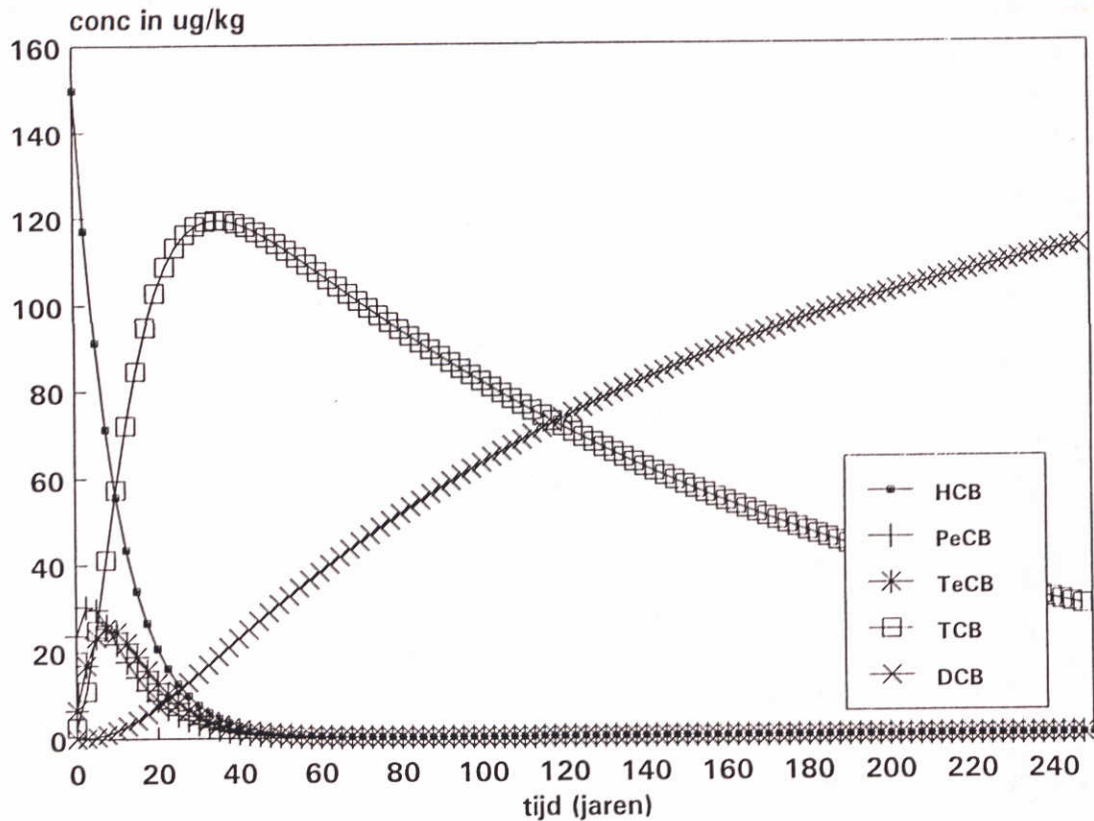


Figuur 3.1 Verspreiding van TCB (boven) en DCB (onder) na 250 jaar bij een initiële HCB concentratie in het depot van 150 µg/kg. De figuur stelt een oost-west doorsnede door het depot voor, het grondwater stroomt van oost naar west (rechts naar links). De legenda geeft de opgeloste concentraties in mg/m³.



Figuur 3.2 Totale hoeveelheid van de verschillende chloorbenzenen in het systeem en de sommatie van de verschillende chloorbenzenen.

Het verloop van de omzetting is in de figuur goed te zien. De hoeveelheid HCB daalt sterk in de tijd. Na ongeveer 50 jaar is deze stof geheel uit het systeem verdwenen. Met het verdwijnen van HCB verschijnt PeCB, direct gevolgd door TeCB. Omdat de halfwaardetijd van deze stoffen laag is, blijven de hoeveelheden van deze stoffen ook laag. Nog voordat deze zich in het systeem op kunnen hopen heeft een omzetting naar TCB plaatsgevonden. Van TCB vindt door de hoge halfwaardetijd een behoorlijke ophoping plaats. De hoeveelheid in het systeem is na ongeveer 40 jaar maximaal, en daalt vervolgens. De hoeveelheid DCB in het systeem neemt langzaam toe in de tijd.

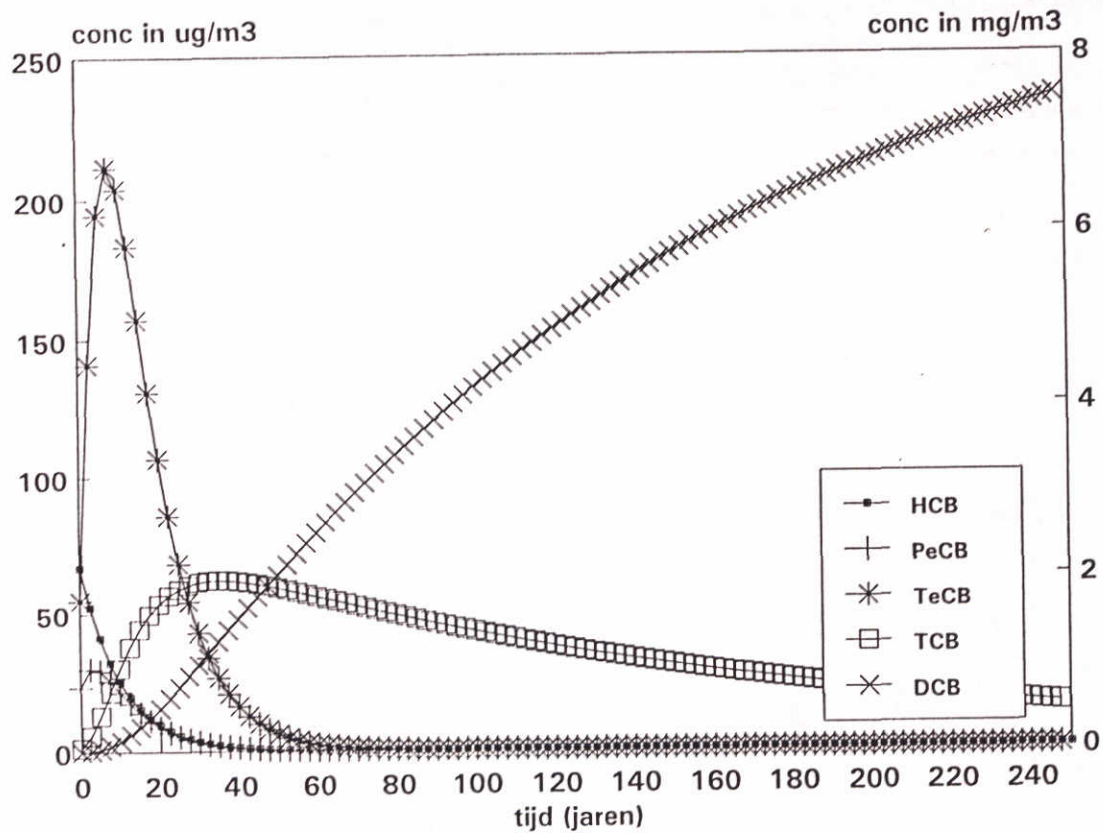


Figuur 3.3 Gemiddelde vaste stofconcentraties in het depot in $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Het verloop van de gemiddelde vaste stofconcentraties in het depot (Figuur 3.3) is sterk vergelijkbaar met het verloop van de totale hoeveelheden van de verschillende stoffen. Dit is logisch, omdat de chloorbenzenen, zelfs bij een lage verdelingscoëfficiënt, voor het grootste deel in de vaste fase aanwezig zijn. Voor DCB is in de specie bijvoorbeeld slechts 1.4% van de totaal aanwezige hoeveelheid in de opgeloste fase aanwezig.

De gemiddelde poriënwaterconcentraties in de specie (Figuur 3.4) nemen sterk toe in de tijd. De reden hiervan is dat de chloorbenzenen worden omgezet in steeds minder hydrofobe (beter oplosbare) chloorbenzenen (de verdelingscoëfficiënt daalt). De maximale concentraties voor de verschillende chloorbenzenen bedragen 67, 29, 210, 2008, en $7650 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voor respectievelijk HCB, PeCB, TeCB, TCB en DCB. Dit betekent dat de totale poriënwaterconcentratie aan chloorbenzenen in 250 jaar ongeveer een factor 100 toeneemt. Door de sterke toename van de poriënwaterconcentratie zal ook de mobiliteit van de chloorbenzenen sterk toenemen.

Uit deze betrekkelijk realistische voorbeeld-berekening is dus te concluderen dat een initiële verontreiniging met HCB bij lage poriënwaterconcentraties en een geringe mobiliteit uiteindelijk kan leiden tot een DCB-verontreiniging met hoge poriënwaterconcentraties en een betrekkelijk hoge mobiliteit.



Figuur 3.4 Gemiddelde poriënwaterconcentraties in het depot, de linkeras geldt voor HCB, PeCB en TeCB, de rechteras voor TCB en DCB

4 DOC: Lotgevallen van DOC

Het organische materiaal dat in baggerspecie aanwezig is wordt langzaam afgebroken. Onder geoxideerde omstandigheden is CO₂ het eindprodukt en onder gereduceerde omstandigheden methaan. Onder gereduceerde omstandigheden ontstaat DOC (Dissolver Organic Carbon) als bijprodukt bij de afbraak. Dit materiaal bestaat uit kleine oplosbare organische moleculen, zoals humuszuren e.d. In baggerspecie worden concentraties in een range van 50-100 mg/l gemeten.

Mogelijk draagt DOC bij aan een verhoging van de mobiliteit van organische micro-verontreinigingen omdat deze aan DOC adsorberen. Bij de modellering van het transport van organische microverontreinigingen zou dus eigenlijk ook de produktie en het transport van DOC gemodelleerd moeten worden.

De modellering van DOC brengt echter een aantal onduidelijkheden met zich mee omdat er nog niet erg veel bekend is van het gedrag van DOC in de ondergrond. Vragen die bij de modellering naar voren komen zijn:

Wat is de vormingssnelheid?

DOC wordt gevormd als een bijprodukt bij de afbraak van organisch materiaal in methaan. Bij een organische koolstofgehalte van 5% en een afbraaksnelheid voor organisch materiaal van 2% per jaar (dichtheid vaste fase 2650 kg/m³, porositeit 0.7) wordt er per m³ specie jaarlijks 0.795 kg OC omgezet. Deze m³ bevat 0.7 m³ water, waarin zich bij een DOC-concentratie van 100 mg/l dus 0.07 kg DOC in bevindt. Dit is 8.8% van de totale jaarlijks omgezette hoeveelheid organisch materiaal. Als dus ongeveer 10% van de jaarlijks omgezette hoeveelheid organisch materiaal in DOC zou worden omgezet, dan zou de hoeveelheid DOC per m³ specie jaarlijks verdubbelen. Een bijhorende sterke concentratietoename is uit de praktijk niet bekend. Slechts een klein gedeelte van de afbraak van organisch materiaal zal dus leiden tot de vorming van DOC. In tegenstelling tot de afbraaksnelheid van organisch materiaal is er weinig bekend over de vormingssnelheid van DOC.

Wat is de afbraaksnelheid?

DOC bestaat uit organisch materiaal, en kan dus mogelijk door microbiële processen verder worden afgebroken. Het is niet bekend welke afbraaksnelheden er voor DOC in de ondergrond gehanteerd moeten worden.

Bestaat er een interactie tussen DOC en het matrixmateriaal van het watervoerende pakket?

Uit de bodemkunde is bekend dat opgelost organisch materiaal een interactie heeft met de vaste fase (huidjes van organisch materiaal op de korrels van de vaste fase). Deze interactie kan door reacties maar ook door adsorptie veroorzaakt worden. In de nieuwe formulering van STYXZ bestaat de mogelijkheid om met adsorptie rekening te houden. Er is echter erg weinig bekend over de verdelingscoëfficiënt die hierbij gehanteerd zou moeten worden.

Is de diffusiesnelheid van DOC hetzelfde als voor kleinere moleculen?

De diffusiecoëfficiënt van een stof is mede afhankelijk van het molecuulgewicht van deze stof. In de berekeningen wordt in het algemeen een constante diffusiecoëfficiënt gebruikt die is gebaseerd op de diffusie van NaCl in water. Omdat het DOC uit grote organische moleculen bestaat (hoog molecuulgewicht) zou de diffusiecoëfficiënt van DOC mogelijk substantieel lager kunnen zijn dan die van NaCl, zodat het diffusieve transport van DOC in de modelberekeningen overschat zou worden. In de berekeningen is nog geen gebruik gemaakt van de mogelijkheid om voor DOC een lagere diffusiecoëfficiënt te gebruiken.

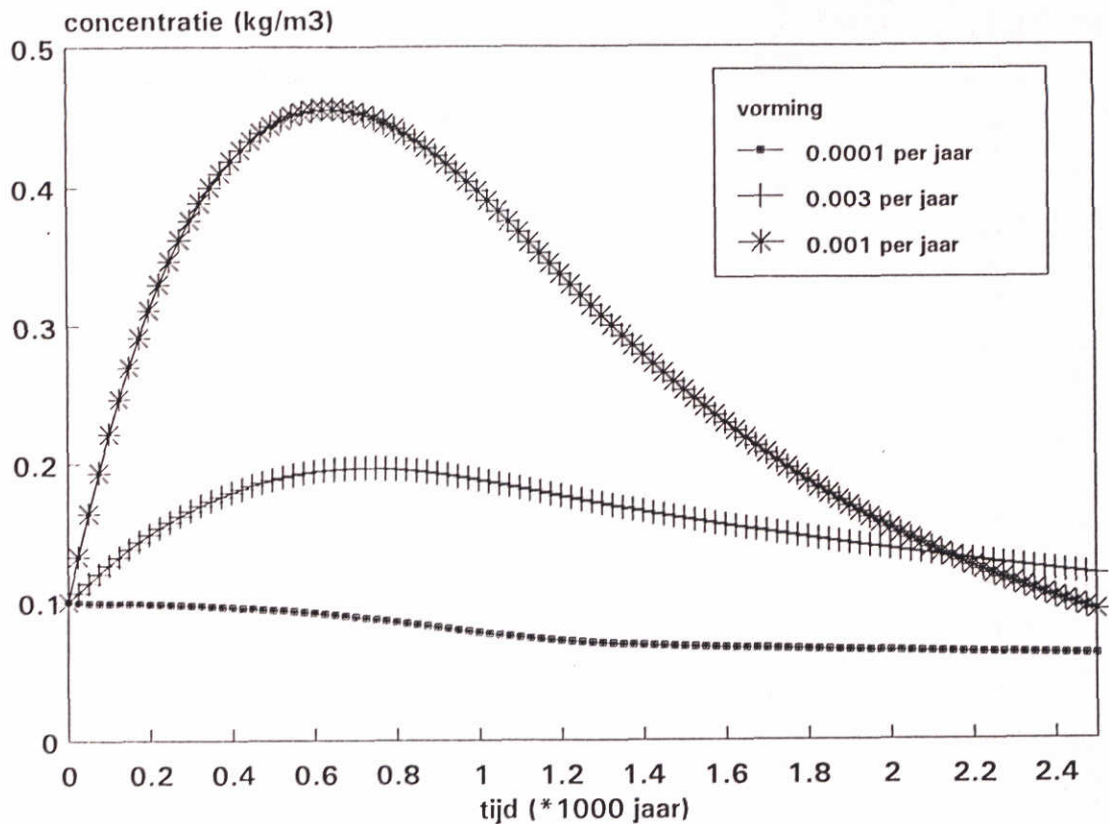
Als gevolg van de genoemde onduidelijkheden bestaan er bij de modellering van DOC dus erg veel vrijheidsgraden: de vormingssnelheid, de afbraaksnelheid en de verdelingscoëfficiënt. Bij de modellering van de interactie tussen DOC en een verontreiniging komt hier nog een extra vrijheidsgraad bij (verdelingscoëfficiënt tussen DOC en die verontreiniging). Om de invloed van de verschillende keuzen te illustreren is een aantal berekeningen gemaakt waarbij de vorming, afbraak en adsorptie van DOC zijn gevarieerd. De interactie tussen DOC en een verontreiniging komen in een volgend voorbeeld aan bod.

Vorming van DOC

In het model wordt aangenomen dat een fractie van de aanwezige hoeveelheid organisch materiaal jaarlijks in DOC wordt omgezet. In dit voorbeeld is gekozen voor een initiële hoeveelheid DOC producerend materiaal van $1 \text{ kg/m}^3/\text{jaar}$. Bij een porositeit van 0.7, een dichtheid van de vaste fase van 2650 en een organisch koolstofgehalte van 5% is dit dus ongeveer 2.5% van de hoeveelheid organisch koolstof. Deze aanname betekent dat dus 2.5% van de initieel aanwezige hoeveelheid organisch koolstof op termijn in DOC zal worden omgezet.

Aan de fractie DOC-producerend materiaal wordt een afbraaksnelheid toegekend. Dit is dus de vormingssnelheid van DOC. Deze snelheid moet zeer laag gekozen worden, teneinde een onrealistisch sterke concentratie opbouw van DOC te voorkomen. In de berekeningen zijn fracties van 0.0001 tot 0.001 gehanteerd. Een fractie van 0.001 betekent dat jaarlijks 0.1% van het DOC-producerende materiaal in DOC wordt omgezet. Bij een initiële hoeveelheid van 1 kg DOC producerend materiaal betekent dit een initiële vormingssnelheid van 1 gram DOC per m^3 per jaar. Op de 0.07 kg DOC die per m^3 bij een DOC-concentratie van 100 mg/l in 1 m^3 aanwezig is (porositeit 0.7), betekent dit een jaarlijkse toename van de DOC-concentratie van ongeveer 1.5%.

In Figuur 4.1 is het verloop van de gemiddelde DOC-concentratie in het depot gegeven over een periode van 2500 jaar. Hieruit blijkt dat bij een vormingssnelheid van 0.001 per jaar op termijn zeer hoge DOC-concentraties (orde 450 mg/l) zullen optreden. Bij een vormingssnelheid van 0.003 per jaar loopt de concentratie al veel minder sterk op en bij een vormingssnelheid van 0.0001 daalt de DOC concentratie zelfs. Deze daling wordt veroorzaakt doordat het transport van DOC uit het depot (infiltratie, diffusie) sterker is dan de vorming van DOC. Indien wordt uitgegaan van een initiële hoeveelheid van 1 kg DOC-producerend materiaal zal dus een vormingscoëfficiënt in de orde van 0.003-0.0001 per jaar gehanteerd moeten worden teneinde reële DOC-concentraties te berekenen.



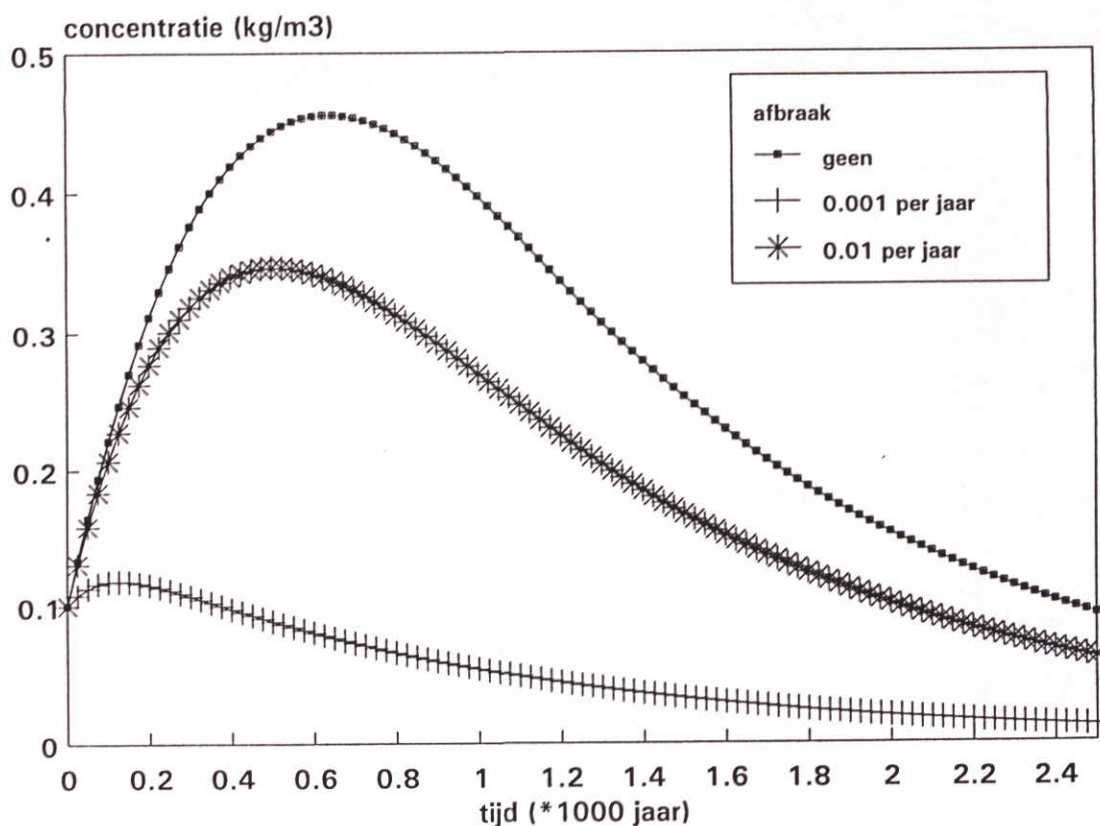
Figuur 4.1 Gemiddelde DOC-concentraties in het depot bij verschillende DOC-vormingssnelheden

Afbraak van DOC (en vorming)

Het is in het model mogelijk aan DOC een halfwaardetijd toe te kennen. Dit betekent dat er dus jaarlijks een vaste fractie van het aanwezige DOC zal worden afgebroken. Indien geen simultane vorming van DOC plaatsvindt zal de DOC concentratie snel dalen. Bij een produktie van DOC zal afhankelijk van het aandeel van het transport en de afbraak de hoeveelheid DOC toe- of afnemen.

De werking van de afbraakcoëfficiënt wordt geïllustreerd in Figuur 4.2. Hier wordt de gemiddelde DOC-concentratie in het poriënwater gegeven bij een vormingssnelheid van 0.001 (initiële hoeveelheid DOC-producerend materiaal 1 kg) en een afbraakcoëfficiënt van 0.00 (geen afbraak), 0.001 (halfwaardetijd 693 jaar) en 0.01 (halfwaardetijd 69 jaar). De initiële DOC-concentratie is 0.1 kg/m³.

Zonder afbraak loopt de DOC-concentratie in de tijd behoorlijk op. Ook bij een afbraak van 0.001 per jaar treden nog hoge concentraties op. Bij een afbraak van 0.01 per jaar treedt initieel een kleine stijging van de DOC-concentratie op, gevolgd door een daling. Het is dus mogelijk om bij een combinatie van vorming en afbraak reële DOC concentraties te bereiken. Een probleem hierbij is echter dat vermoedelijk bij elke vormingssnelheid wel een afbraaksnelheid te vinden is waarbij de DOC-concentraties binnen redelijke waarden blijven. De afbraaksnelheid is echter sterk bepalend voor de omvang van de verdere verspreiding van DOC in het watervoerende pakket (hier vindt geen vorming meer plaats).



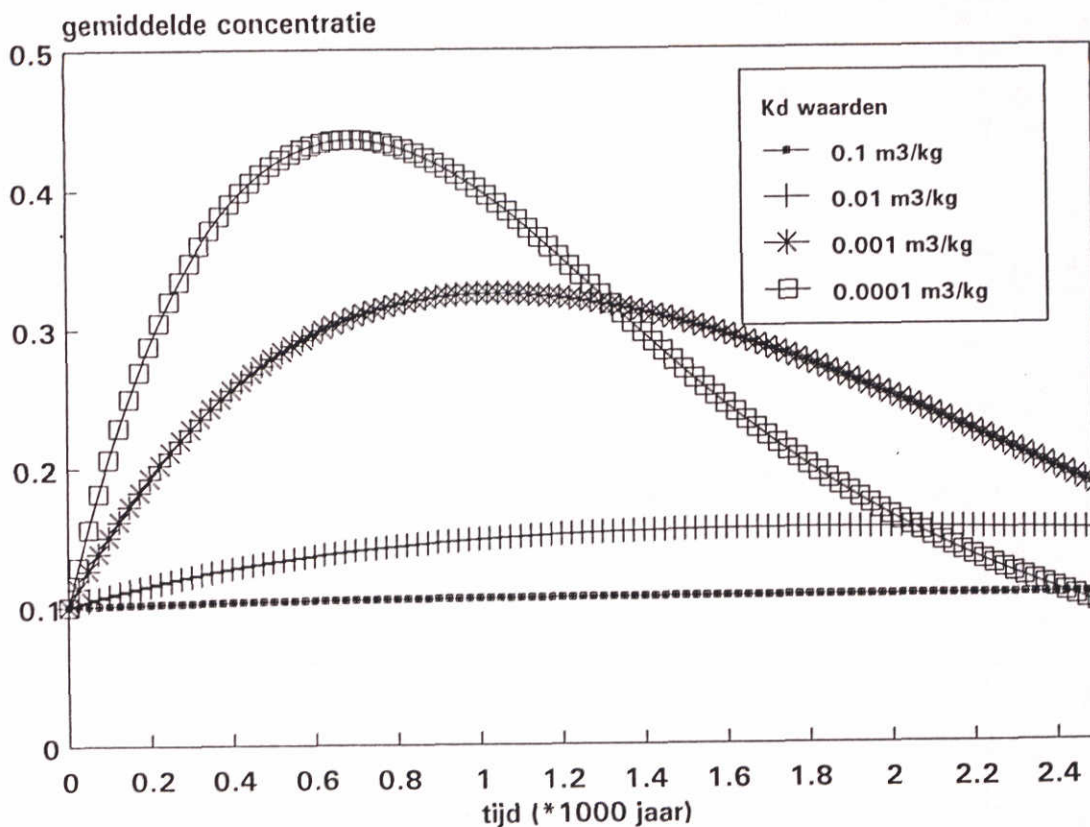
Figuur 4.2 Gemiddelde DOC-concentratie in het poriënwater van het depot emt en zonder afbraak; de vormingsnelheid is 1 gram/m³/j

Adsorptie van DOC (en vorming)

In het model is de adsorptie van DOC aan de vaste fase te beschrijven met een verdelingscoëfficiënt. Deze geeft de verhouding tussen de geadsorbeerde en de opgeloste concentratie van DOC. Naarmate de verdelingscoëfficiënt hoger is, zal een groter deel van het DOC in de vaste fase aanwezig zijn, en zal de concentratie in oplossing langer constant zijn.

Er zijn berekeningen uitgevoerd met een verdelingscoëfficiënt van 0.1, 0.01, 0.001 en 0.0001 m³/kg (fractie opgelost respectievelijk 0.0087, 0.081, 0.47 en 0.90). Hierbij is een vormingssnelheid van 0.001 aangehouden (initieel 1 kg DOC producerend materiaal) en een DOC-concentratie van 0.1 kg/m³.

In Figuur 4.3 is het verloop van de DOC concentratie bij de verschillende verdelingscoëfficiënten uitgezet. Bij een verdelingscoëfficiënt van 0.1 en 0.01 is de DOC-concentratie betrekkelijk constant in de tijd. Bij lagere verdelingscoëfficiënten treedt een aanzienlijke concentratietoename op. De verspreiding van DOC in het watervoerende pakket zal bij een hoge verdelingscoëfficiënt echter zeer beperkt blijven, omdat de bulk van het DOC zich in dat geval in de vaste fase zal ophopen, en dus weinig mobiel zal zijn.

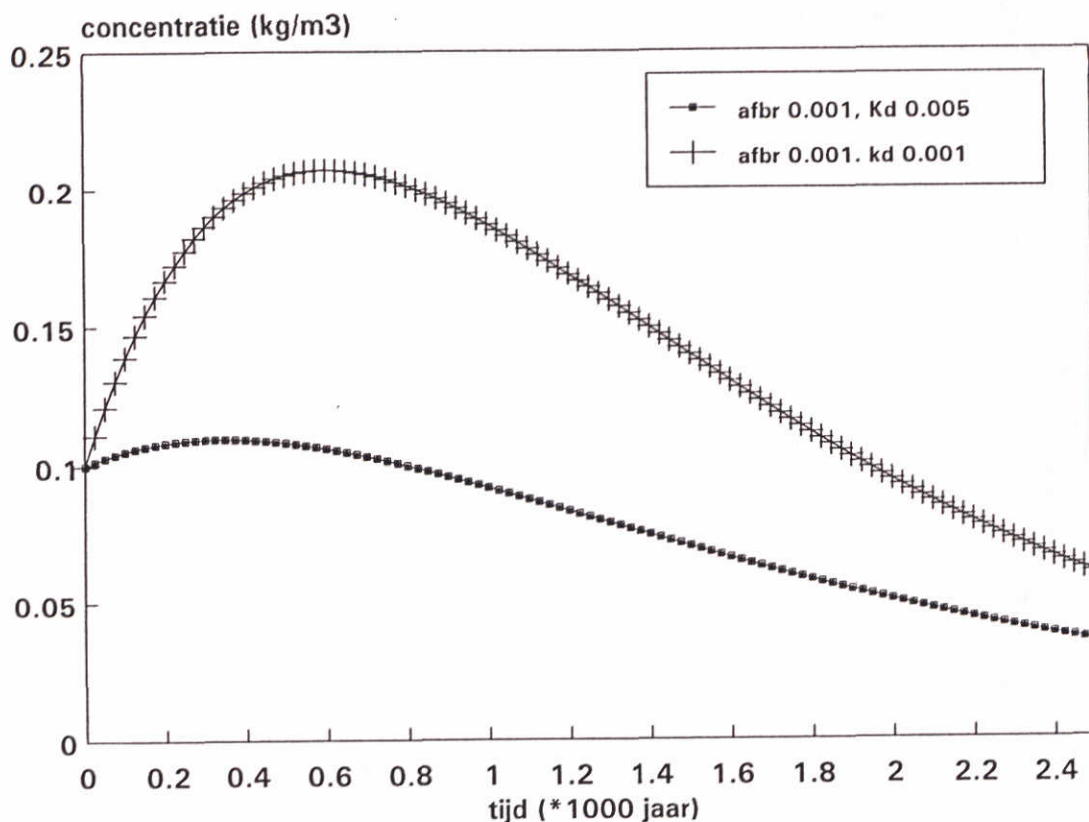


Figuur 4.3 Gemiddelde DOC-concentratie in het poriënwater van het depot bij adsorptie van DOC bij een vormingssnelheid van 0.001 per jaar (initieel 1 kg DOC-vormend materiaal)

Vorming, afbraak en adsorptie van DOC

De drie processen vorming, afbraak en productie van DOC kunnen simultaan gemodelleerd worden. Bij een vormingssnelheid van 0.001 per jaar (initieel 1 kg DOC-vormend materiaal) en een afbraaksnelheid van 0.001 per jaar is bij twee verdelingscoëfficiënten de verspreiding van DOC berekend. De resultaten hiervan worden in Figuur 4.4 gegeven.

In de figuur is te zien dat de DOC-concentratie bij een verdelingscoëfficiënt van 0.005 m³/kg nog aanzienlijk oploopt. Bij een verdelingscoëfficiënt van 0.001 m³/kg blijft de DOC-concentratie redelijk constant.



Figuur 4.4 Gemiddelde DOC-concentraties in het depot bij simultane vorming, afbraak en adsorptie

Uit de uitgevoerde berekeningen kan een indruk verkregen worden van de grenzen waarbinnen de verschillende parameters die bij de modellering van DOC gebruikt worden zouden kunnen liggen. Bij deze waarden blijven de berekende DOC-concentraties min-of-meer binnen de grenzen die uit de praktijk bekend zijn. Genoemde parameterwaarden berusten echter slechts op inschattingen, en zullen in de toekomst door meetgegevens ondersteund moeten worden.

De volgende waarden zouden gebruikt kunnen worden:

vormingssnelheid:	orde 0.001 per jaar bij een hoeveelheid DOC-vormend materiaal van 1 kg/m ³
afbraaksnelheid:	orde 0.001 per jaar
verdelingscoëfficiënt:	orde 0.05 m ³ /kg

5 DOC: Mobiliteit PCB-28 onder invloed van DOC

Bij de bestudering van de verspreiding van organische verontreinigingen in de ondergrond wordt in het algemeen de aan POC (Particulair Organisch Koolstof) geadsorbeerde fractie en de opgeloste fractie beschouwd. De verhouding tussen beide fracties wordt met een verdelingscoëfficiënt beschreven die er als volgt uit ziet:

$$K_d = C_{vast} / C_{opl}$$

waarin:

K _d :	verdelingscoëfficiënt in m ³ /kg
C _{vast} :	concentratie in de vaste fase in mg/kg
C _{opl} :	concentratie in oplossing in mg/m ³

Voor de vaste fase wordt hiervoor de totale hoeveelheid vast materiaal gebruikt, terwijl de organische verontreinigingen in feite alleen aan het POC adsorberen. De verrekening van de hoeveelheid POC in de vaste fase (dus het organische stofgehalte) is verwerkt in de K_d. Deze wordt berekend uit het POC-gehalte en de verdelingscoëfficiënt tussen POC en water met de volgende formule:

$$K_d = K_{oc} * POC$$

waarin:

K _{oc} :	verdelingscoëfficiënt tussen POC en water in m ³ /kgPOC
POC:	gehalte aan POC in kgPOC/kgvaste fase

De mobiliteit van een verontreiniging wordt bij gebruik van deze formuleringen dus bepaald door de K_d omdat deze de concentratie in oplossing bepaalt. Naarmate de K_d hoger is zal de verontreiniging minder mobiel zijn.

In de opgeloste fase van baggerspecie is in het algemeen een aanzienlijke concentratie opgelost organisch materiaal aanwezig, het DOC (Opgelost Organisch Koolstof). Dit materiaal ontstaat bij de afbraak van organisch materiaal (zie hoofdstuk 4). De concentratie in het poriënwater ligt in baggerspecie maximaal in de orde van 100 mg/l.

Organische verontreinigingen kunnen mogelijk aan dit DOC adsorberen. Dit betekent dat deze verontreinigingen dan op twee manieren in de waterfase aanwezig zijn: werkelijk opgelost en geadsorbeerd aan het DOC. Het DOC zal de mobiliteit van verontreinigingen dus verhogen.

De adsorptie aan DOC wordt op dezelfde manier beschreven als die aan POC:

$$K_{doc} = C_{doc} / C_{opl}$$

waarin:

K _{doc} :	verdelingscoëfficiënt tussen DOC en water in m ³ /kg
C _{doc} :	concentratie in het DOC in mg/kgDOC
C _{opl} :	concentratie in oplossing in mg/m ³

De K_{doc} is experimenteel erg lastig te bepalen, zodat deze in het algemeen via een factor gerelateerd wordt aan de K_{oc} :

$$K_{doc} = X_{doc} * K_{oc}$$

waarin:

X_{doc} : verhouding tussen de adsorptie aan DOC tov POC

In het algemeen wordt voor X_{doc} een waarde van 0.1 aangehouden. Er wordt echter ook melding van hogere waarden (tot 1.0) gemaakt. Een waarde van minder dan 1.0 is echter waarschijnlijk, omdat het DOC veel minder hydrofoob is dan het POC (DOC kan oplossen). Organische verontreinigingen hebben in het algemeen een sterke voorkeur voor adsorptie aan zo hydrofoob mogelijk materiaal, zodat de adsorptie aan POC vermoedelijk sterker zal zijn dan die aan DOC.

Bij adsorptie aan DOC wordt nu de totale hoeveelheid verontreiniging in de waterfase als volgt beschreven:

$$C_{water} = C_{opl} + (C_{doc} * DOC)$$

waarin:

C_{water} : totale hoeveelheid verontreiniging in de waterfase in mg/m^3
 DOC: DOC gehalte waterfase in kg/m^3

Omdat C_{doc} via de K_{doc} afhankelijk is van de C_{opl} kan de formule omschreven worden naar:

$$C_{water} = C_{opl} + C_{opl} * X_{doc} * K_{oc} * DOC \text{ ofwel}$$

$$C_{water} = C_{opl} * (1 + (X_{doc} * K_{oc} * DOC))$$

Uit deze formule blijkt meteen dat de mobiliteit behoorlijk verhoogd kan worden bij een hoge waarde voor de K_{oc} .

Bij de berekening van de verspreiding van verontreinigingen kon in STYXZ tot nu toe slechts één verdelingscoëfficiënt gebruikt worden. Dit betekent dat de invloed van DOC niet direct in de berekeningen kon worden opgenomen. Teneinde het mobiliteits-verhogende effect van DOC toch te kunnen beschouwen werd een truc gebruikt, waarbij een nieuwe verdelingscoëfficiënt werd gehanteerd:

$$K_{tot} = C_{vast} / C_{water}$$

Deze verdelingscoëfficiënt beschrijft dus de verhouding tussen de concentratie in de vaste fase en de totale concentratie in oplossing. Wanneer de verschillende formuleringen in deze verdelingscoëfficiënt worden ingevoerd ontstaat de volgende relatie:

$$K_{tot} = K_{oc} * POC / (1 + (X_{doc} * K_{oc} * DOC))$$

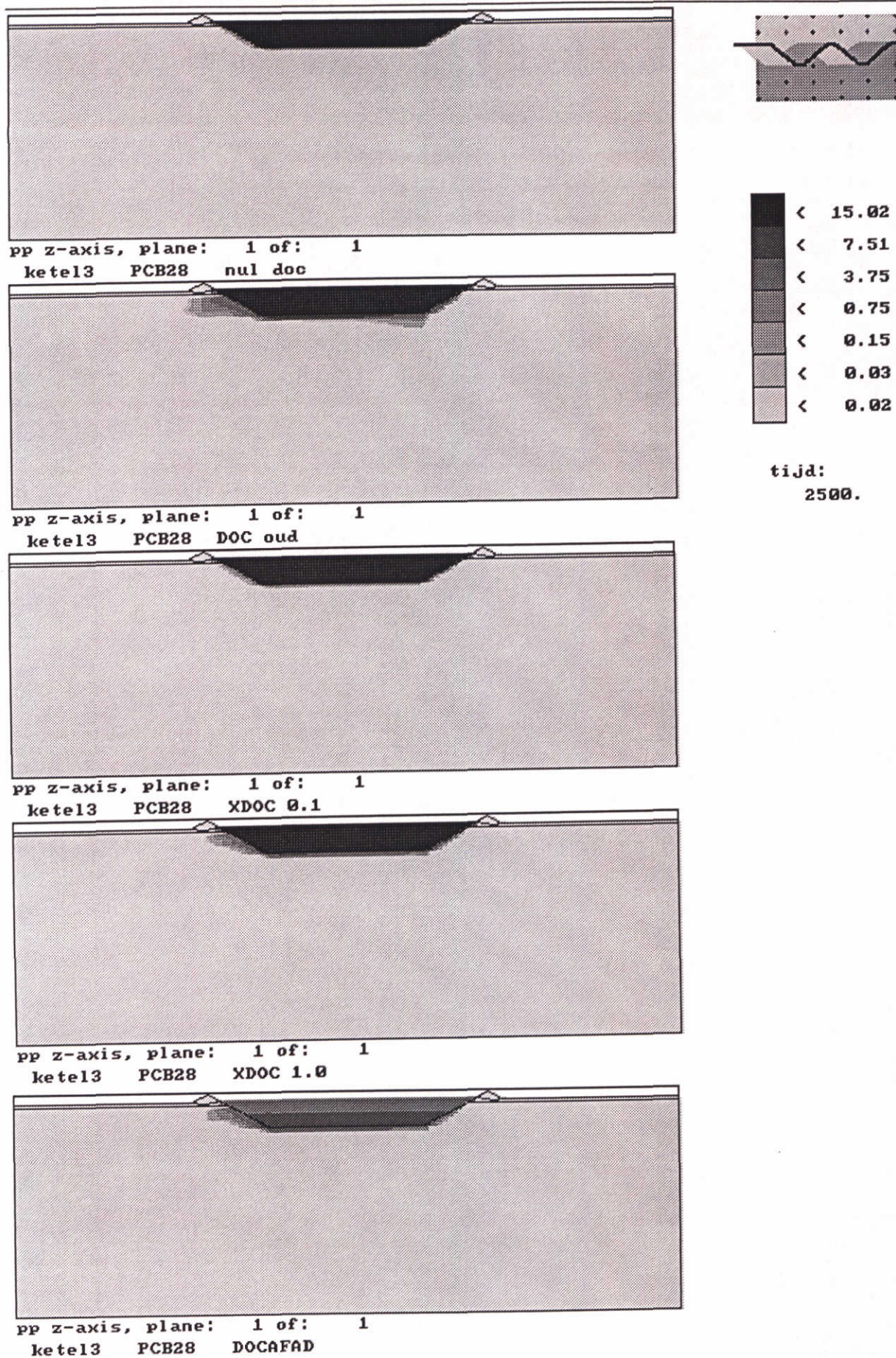
Deze nieuwe K_{tot} kan vervolgens in de berekeningen worden gebruikt. Hierbij moet echter voor de DOC-concentratie een waarde worden ingevoerd. Gewoonlijk wordt hiervoor de concentratie in het poriënwater gebruikt omdat het DOC zich via dezelfde route als de verontreinigingen uit het depot zal verspreiden. Het DOC zal buiten het depot echter verdund, afgebroken en geadsorbeerd worden zodat de aanname van een vaste DOC-concentratie een overschatting van de werkelijke mobiliteit geeft.

Teneinde de invloed van DOC op de mobiliteit van organische verontreinigingen wel correct te kunnen modelleren is in het nieuwe STYXZ de mogelijkheid opgenomen het transport van een verontreiniging samen met het transport van DOC te modelleren. Hierbij wordt de verdelingscoëfficiënt tussen de vaste fase en de waterfase voortdurend aangepast aan het DOC-gehalte. De K_{tot} is dus in elke cel van het systeem en op elk tijdstip anders.

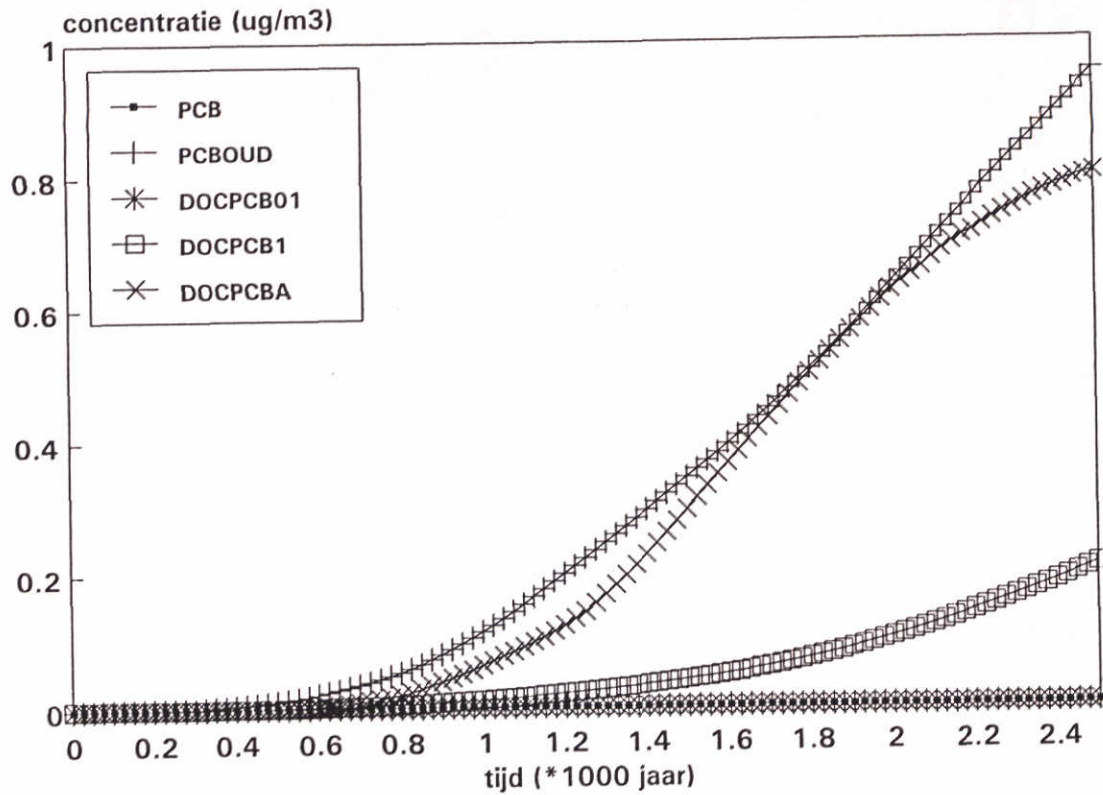
Met het nieuwe STYXZ is ter illustratie van de rol van DOC een aantal berekeningen uitgevoerd met PCB-28. Dit is een stof die sterk adsorbeert, en bij de afwezigheid van DOC vrijwel niet mobiel is. De verdelingscoëfficiënt van deze stof ligt in de orde van 190 $m^3/kgOC$ (K_{oc} , veldwaarneming). De concentratie in het Ketelmeersediment is ongeveer 140 $\mu g/kg$. De volgende vijf situaties zijn doorgerekend:

- | | |
|----------|--|
| PCB | DOC is buiten beschouwing gelaten, en in de waterfase komt dus alleen een opgeloste fase voor. |
| PCBOUD | De rol van DOC wordt op de 'klassieke' manier beschouwd waarbij dus wordt aangenomen dat de DOC-concentratie in het watervoerende pakket constant is, en de verspreiding met behulp van de K_{tot} beschreven kan worden. De DOC-concentratie is constant gehouden op 100 mg/l. |
| DOCPCB1 | Eerst is de verspreiding van DOC berekend, waarbij in het depot een constante DOC-concentratie van 100 mg/l is aangehouden. Er is geen afbraak of adsorptie van DOC beschouwd. Met behulp van de berekende verspreiding van DOC is vervolgens de verspreiding van de PCB berekend. De preferentie voor adsorptie aan DOC (X_{doc}) is 1.0. |
| DOCPCB01 | Dit is dezelfde berekening als DOCPCB1, maar de preferentie voor de adsorptie aan DOC is nu 0.1. |
| DOCPCBA | De verspreiding van DOC is berekend, rekening houdend met afbraak en vorming van DOC (vorming van 0.001 per jaar op een initiële hoeveelheid van 1.5 kg/m^3 , halfwaardetijd DOC 693 jaar (afbraak 0.001/jaar), verdelingscoëfficiënt voor adsorptie van DOC aan de vaste fase 0.001 m^3/kg). De X_{doc} is 1.0. |

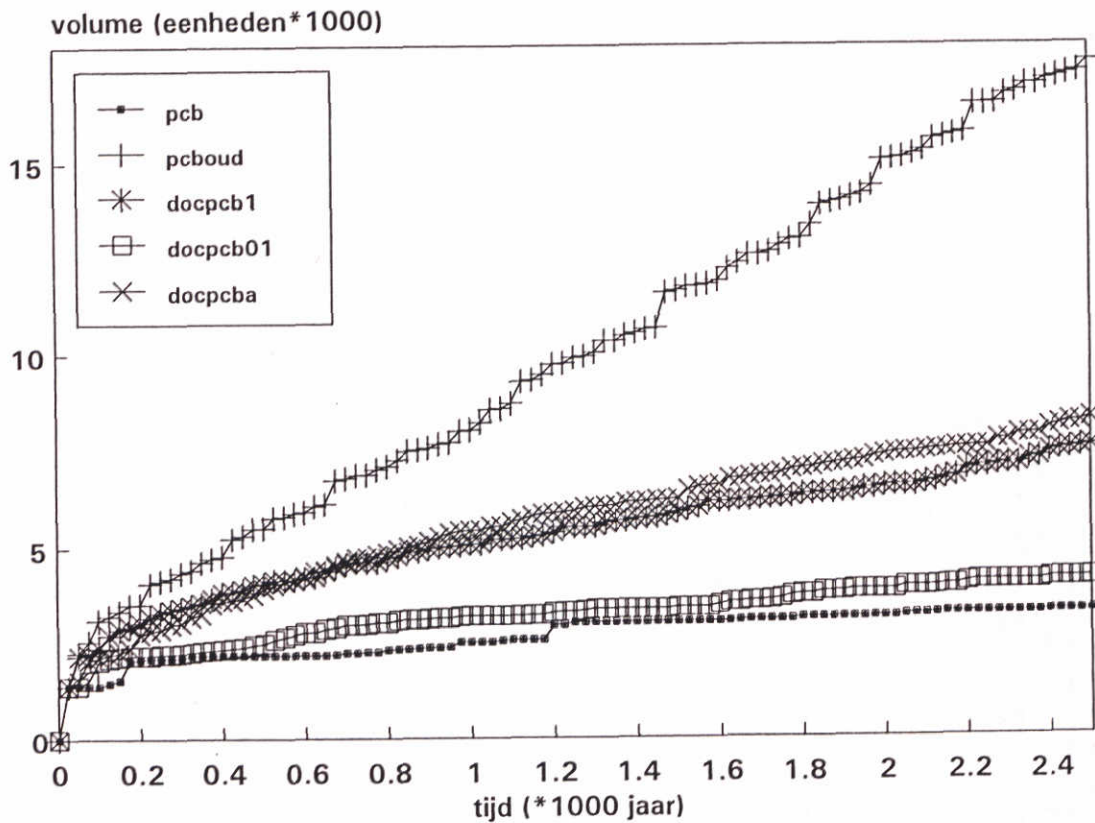
De verspreiding van de PCB is zeer beperkt indien DOC niet wordt beschouwd (Figuur 5.1). De verspreiding is maximaal indien het DOC op de klassieke manier (PCBOUD) wordt beschouwd. Ook de concentraties in het verspreidingsgebied zijn bij die optie maximaal (Figuur 5.2). Bij DOCPCB1 en DOCPCBA is de verspreiding vergelijkbaar, en bij DOCPCB01 is de verspreiding nog gering. De omvang van de verspreiding wordt tevens in de Figuur 5.3 getoond waar het verloop van het volume dat tot een concentratie van meer dan 0.0001 wordt verontreinigd is weergegeven.



Figuur 5.1 Verspreiding van PCB bij de verschillende DOC-situaties (van boven naar beneden PCB, PCBOUD, DOCPCB01, DOCPCB1, DOCPCBA). De figuren stellen oost-west doorsneden door het depot voor, het grondwater stroomt van oost naar west (rechts naar links). De legenda geeft de opgeloste concentraties in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor de eerste vier plaatjes. Voor het onderste plaatje moeten de waarden van de legenda met een factor 4 vermenigvuldigd worden.



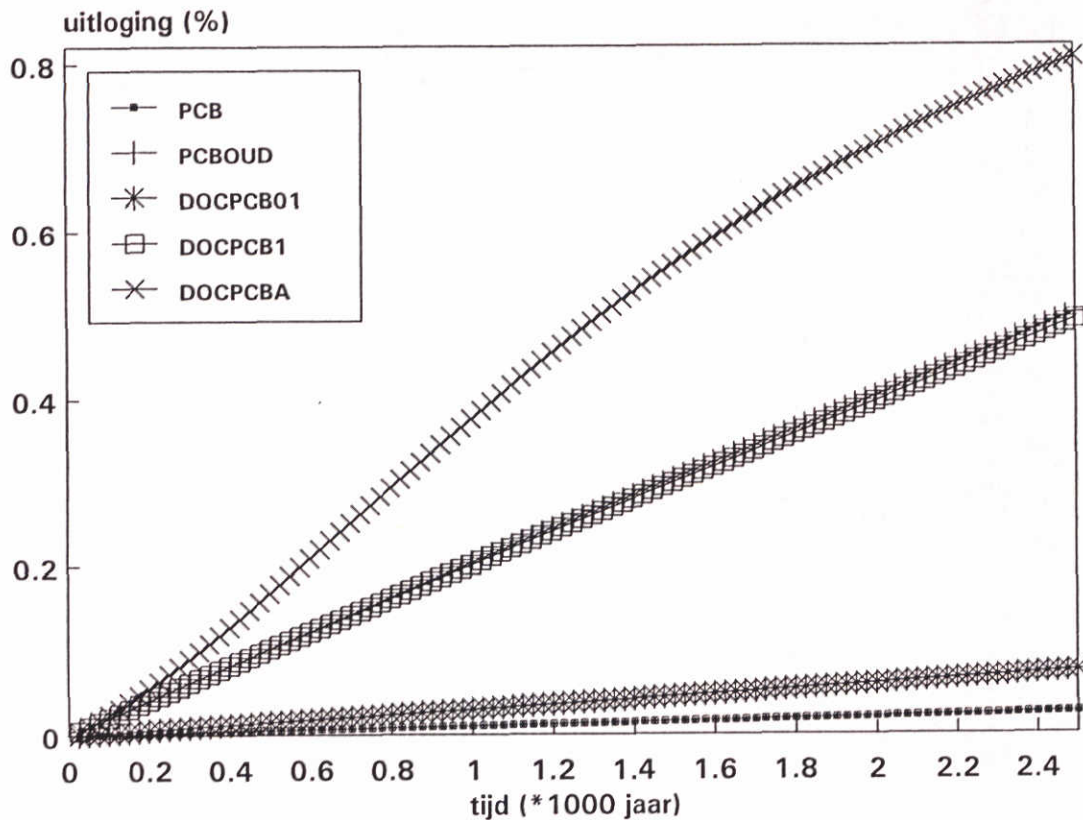
Figuur 5.2 Concentraties PCB-28 op een punt midden onder het westelijke (linker) talud van het depot bij verschillende DOC-situaties.



Figuur 5.3 Verontreinigde volume van het watervoerende pakket bij verschillende DOC-situaties.

De volgorde in verspreidingssnelheid komt overeen met de verwachting. Bij PCBOUD verspreidt de PCB zich in een systeem met een constant hoge DOC-concentratie. Bij DOCPCB1 en DOCPCB01 zal de DOC-concentratie met de afstand tot het depot afnemen, zodat de verspreiding wordt geremd. Hierbij is de verspreiding bij DOCPCB1 het grootst, omdat hier een sterkere adsorptie van de PCB aan DOC plaatsvindt. Bij DOCPCBA vindt in eerste instantie een snelle verspreiding plaats, omdat de DOC-concentratie in het depot hier door de vorming van DOC tot ongeveer 250 mg/l oploopt. Buiten het depot daalt de concentratie van het DOC echter betrekkelijk snel door adsorptie en afbraak, zodat de mobiliteit van de PCB geremd wordt. De verspreiding is minimaal bij de variant PCB omdat het DOC hier niet beschouwd wordt.

Ook de uitloging van het depot wordt door het gehalte aan DOC beïnvloed. De procentuele uitloging bij de verschillende berekeningen is weergegeven in Figuur 5.4 De variant DOCPCBA loogt hier het snelst uit, gevolgd door de variant DOCPCB1 en PCBOUD en de varianten DOCPCB01 en PCB. De snelle uitloging van de variant DOCPCBA wordt veroorzaakt door de hoge DOC-concentraties die bij deze variant in het depot worden bereikt (tot 250 mg/l). De uitloging van de varianten DOCPCB1 en OUDPCB is gelijk, hetgeen strookt met de verwachtingen. De DOC concentraties in het depot zijn bij deze varianten immers gelijk. De uitloging daalt sterk bij een verlaging van de Xdoc, maar is in dat geval nog altijd een factor 2-3 hoger dan bij het verwaarlozen van de rol van DOC.



Figuur 5.4 Percentage PCB dat uit het depot is verdwenen als gevolg van uitloging bij verschillende DOC-situaties.

Deze berekening toont aan dat het DOC de mobiliteit van een goed adsorberende verontreiniging aanzienlijk kan verhogen, zelfs bij gebruik van een lage X_{doc} . De mobiliteit kan wat verlaagd worden als voor de bepaling van het diffusieve transport van DOC een verlaagde diffusiecoëfficiënt wordt gebruikt. Dit is in de berekeningen echter niet mogelijk. Een sterk effect van de diffusiecoëfficiënt wordt niet verwacht, omdat het transport van DOC, vooral in het watervoerende pakket, vooral door advectief transport tot stand komt.

De methode die bij de voorgaande versies van STYXZ werd gebruikt om de rol van DOC in te schatten leverde een correcte uitloging van het depot maar een overschatting van de verdere verspreiding van een verontreiniging.

6 Redox: Sulfidevorming in sulfaatrijk milieu

Bij een speciedepot kunnen twee belangrijke redox-problemen optreden:

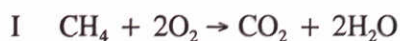
- Toetreding van zuurstof via de randen van het depot of het watervoerende pakket, zodat sulfiden reageren naar sulfaten. Door deze reactie kunnen zware metalen die in een depot als sulfiden aanwezig zijn gemobiliseerd worden.
- Vergaande sulfideproductie in het watervoerende pakket door reductie van het hier aanwezige sulfaat door het methaan dat in het depot gevormd wordt. Door deze sulfide-productie kunnen op termijn zeer hoge sulfideconcentraties ontstaan, zodat de sulfiden van zware metalen als sulfidecomplex in oplossing gaan. Ook hierdoor kunnen zware metalen gemobiliseerd worden.

STYXZ biedt de mogelijkheid om beide processen te modelleren, waarbij van dezelfde optie gebruik gemaakt wordt. In dit voorbeeld is gekozen voor de reductie van sulfaat door methaan. Dit proces kan mogelijk in mariene gebieden van belang zijn. Een berekening met STYXZ kan hierbij een antwoord geven op de vraag of er eventueel met uitgebreidere chemische modellen zoals CHARON gerekend zou moeten worden. Hierbij moet het optreden van hoge sulfideconcentraties als indicatie voor het toepassen van een ingewikkeld chemisch model gezien worden.

In een gereduceerd speciedepot vindt afbraak van organische stof plaats naar methaan en kooldioxide. Het methaan kan in het watervoerende pakket reageren met sulfaat waardoor sulfide wordt gevormd. Dit sulfide reageert met het in de ondergrond aanwezige reactieve ijzer (ijzercarbonaat of ijzerhydroxide) tot ijzersulfide. Bij een overschot aan sulfaat en methaan ten opzichte van de hoeveelheid reactief ijzer zal het gevormde sulfide niet langer met ijzer precipiteren zodat hoge opgeloste sulfideconcentraties kunnen ontstaan. Bij deze hoge sulfideconcentraties kunnen de gewoonlijk zeer slecht oplosbare sulfiden van zware metalen als sulfidecomplex in oplossing komen. Hierdoor worden deze zware metalen mobiel, en kunnen ze zich in de ondergrond verspreiden.

Het proces dat hierboven wordt beschreven zal alleen optreden indien er voldoende sulfaat in het grondwater aanwezig is. In Nederland is dit alleen het geval indien het grondwater uit (fossiel) zeewater bestaat. De sulfaatconcentratie van zeewater is ongeveer 2.8 gram/liter ofwel 29.1 mol/m³.

De genoemde reacties zijn als volgt in STYXZ verwerkt (zie ook Handleiding STYXZ 5.00):



Hierbij worden de volgende regels gehanteerd:

- alle reacties verlopen in de gegeven richting en niet omgekeerd;
- indien methaan en zuurstof samen aanwezig zijn reageren deze totdat één van beiden op is, daarna reageert één van beiden door met een andere stof;
- sulfide reageert pas met ijzer indien alle zuurstof op is;
- het ijzer bestaat uit het reactieve deel van het ijzer dat in de ondergrond aanwezig is (ijzercarbonaat (FeCO_3 , Sideriet) of ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, Goethiet);
- in het model heerst instantaan evenwicht.

Het methaan wordt gevormd bij de afbraak van organisch materiaal dat in de baggerspecie aanwezig is. Aangenomen wordt dat er per mol CH_2O (organisch materiaal) 1/2 mol methaan en 1/2 mol CO_2 vrijkomt. Bij een reële afbraaksnelheid en een reële hoeveelheid af te breken organisch materiaal blijkt echter dat de methaanconcentraties in het poriënwater van een depot zeer hoog op zullen lopen. Deze concentratieopbouw wordt echter begrenst door de oplosbaarheid van methaan in water. Zodra de concentratie boven deze grens zal komen zal het overschot aan methaan naar de gasfase ontsnappen, en vervolgens als gasbellen uit het depot ontwijken. Dit betekent dat de opgeloste methaanconcentratie in het depot bij een voldoende hoge methaanproductie vrijwel constant zal blijven (verzadigingsconcentratie).

De oplosbaarheid van methaan is sterk afhankelijk van de temperatuur en de druk. Deze kan met de volgende formule berekend worden (Stuyfzand, 1994):

$$S_{\text{CH}_4}(T,p) = 16.043 * P_{\text{CH}_4} / (K_{\text{H}})_{\text{CH}_4}$$

waarin:

- $S_{\text{CH}_4}(T,p)$: oplosbaarheid van methaan in zuiver water (mg/l)
 $(K_{\text{H}})_{\text{CH}_4}$: Henry-constante voor methaan ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$)
 P_{CH_4} : partiële gasdruk voor methaan (Pa)

De waarde van de Henry-constante is te berekenen met de volgende formule:

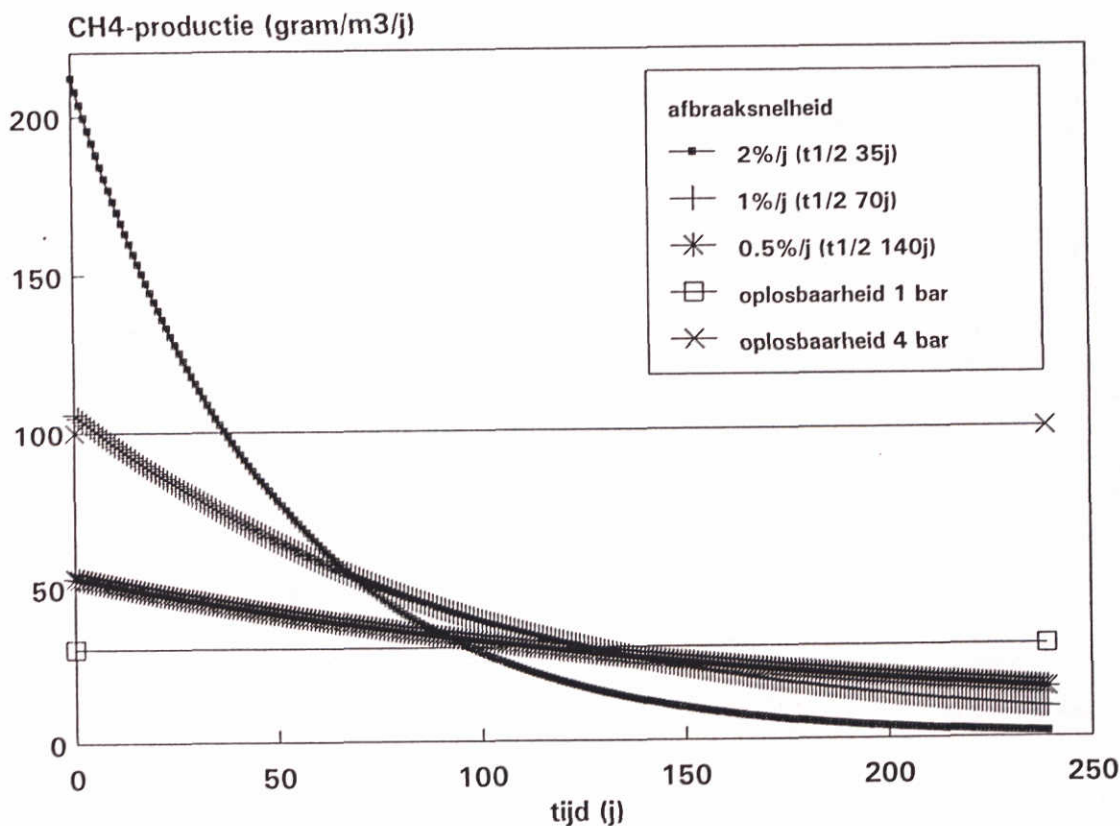
$$(K_{\text{H}})_{\text{CH}_4} = 1.8239 * e^{(16.6247 - (1784.37/T))}$$

waarin:

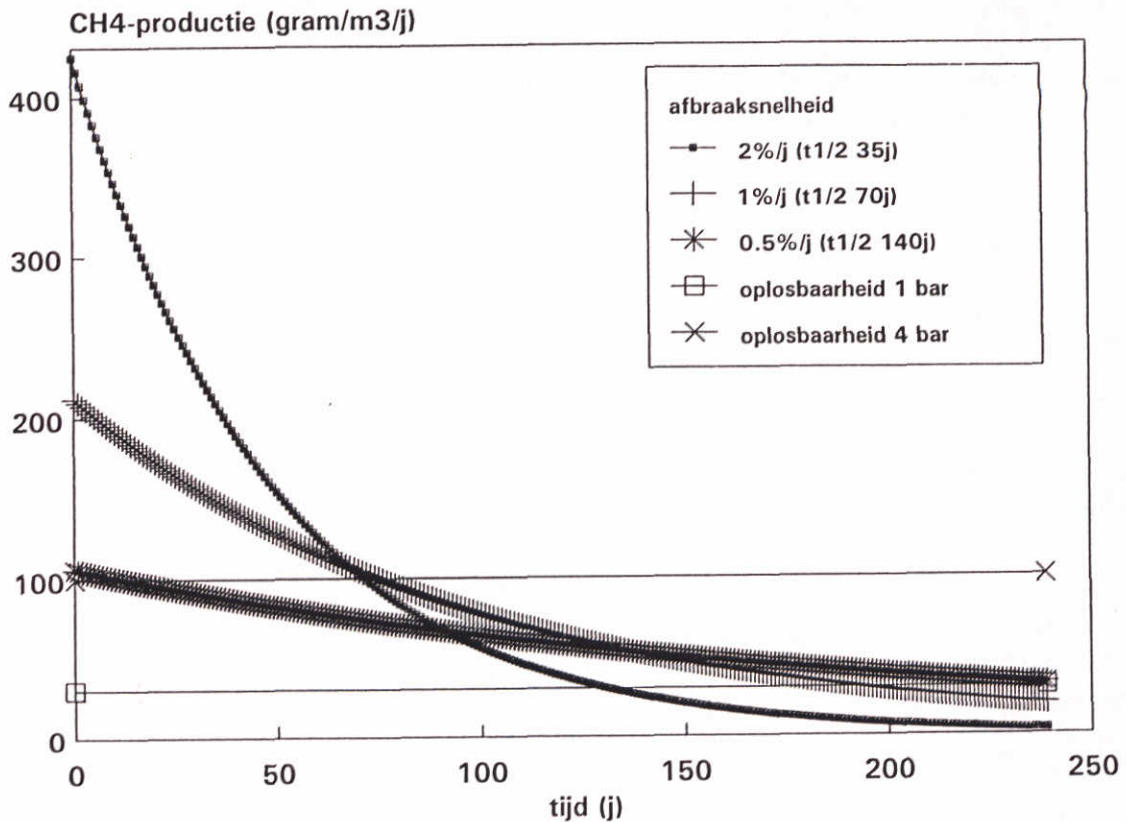
- T: absolute temperatuur (K)

Bij een temperatuur van 10° C is de oplosbaarheid bij een partiële methaandruk van 1 bar ongeveer 30 mg/l en bij een partiale methaandruk van 4 bar ongeveer 100 mg/l. Omdat onder in een depot een hydrostatische druk in de orde van 4-5 bar (30-40 meter waterdruk) heerst zal de oplosbaarheid van methaan hier ongeveer 100-120 mg/l bedragen. In de berekeningen is uitgegaan van een verzadigingsconcentratie van 150 mg/l omdat de druk aan de onderzijde van het depot door een ophoping van geproduceerd gas (de specie is zeer slecht doorlatend) mogelijk nog hoger dan 4-5 bar oploopt.

Om te kunnen beoordelen of er bij de afbraak van organisch materiaal voldoende methaan vrijkomt om het water van methaan verzadigd te houden is de methaanproductie berekend bij twee reële gehalten aan organisch koolstof en drie afbraaksnelheden. Het verloop van de jaarlijkse methaanproductie is uitgezet in de Figuren 6.1 en 6.2. Uit deze figuren blijkt dat zelfs bij de laagste afbraaksnelheid en het laagste organische stofgehalte er initieel nog een jaarlijkse methaanproductie van ongeveer 55 mg/m³/jaar optreedt. Bij een porositeit van 0.70 en een verzadigingsconcentratie van 150 mg methaan/l betekent dit dus dat het poriënwater ook dan nog binnen twee jaar van methaan verzadigd is. Er mag dus worden aangenomen dat het poriënwater van een depot direct na het storten van de specie verzadigd is met methaan.



Figuur 6.1 Methaanproductie bij de afbraak van organisch koolstof bij een initieel gehalte aan organisch koolstof van 5% en verschillende afbraaksnelheden. De rechte lijnen stellen de oplosbaarheden bij 1 en bij 4 bar voor.



Figuur 6.2 Methaanproductie bij de afbraak van organisch koolstof bij een initieel gehalte aan organisch koolstof van 10% en verschillende afbraaksnelheden. De rechte lijnen stellen de oplosbaarheden bij 1 en bij 4 bar voor.

De produktie van methaan zal in de tijd afnemen. Indien in het depot dus na verloop van tijd minder methaan geproduceerd wordt dan dat er uit het depot verdwijnt (diffusie en advectief transport) zal de methaanconcentratie afnemen. Uit een eenvoudige transportberekening (zelfde 2D-model dat voor de rest van de berekeningen is gebruikt, methaan nu echter conservatief) bleek dat er jaarlijks minder dan 0.5% van de hoeveelheid methaan uit het depot verdwijnt, wat neerkomt op een hoeveelheid van 0.48 gram per m³ depot. Als de methaanproductie dus onder deze waarde komt, zal de methaanconcentratie in het poriënwater dalen.

In Tabel 6.1 zijn de tijdstippen gegeven waarop de methaanproductie bij de twee initiële organische stofgehalten en de drie afbraaksnelheden tot onder de 0.48 gram per m³ depot dalen. Het blijkt dus dat de methaanproductie zelfs bij de hoogste afbraaksnelheid de eerste 300 jaar hoger is dan de hoeveelheid methaan die door transport uit het depot verwijderd wordt. Bij de laagste afbraaksnelheid duurt het zelfs ongeveer 1000 jaar voordat de methaanconcentratie in het depot zal dalen. Dit betekent dat indien een periode van minder dan 300 jaar wordt beschouwd altijd mag worden aangenomen dat de methaanconcentratie in het poriënwater constant is.

Tabel 6.1 Tijdstip waarop de productie van methaan lager is dan de verwijdering van methaan uit het depot bij een initieel organisch koolstofgehalte van 5 of 10% en bij drie afbraaksnelheden van organisch materiaal

afbraaksnelheid organisch materiaal	5% organisch koolstof	10% organisch koolstof
0.5% per jaar	965	1104
1% per jaar	551	620
2% per jaar	308	343

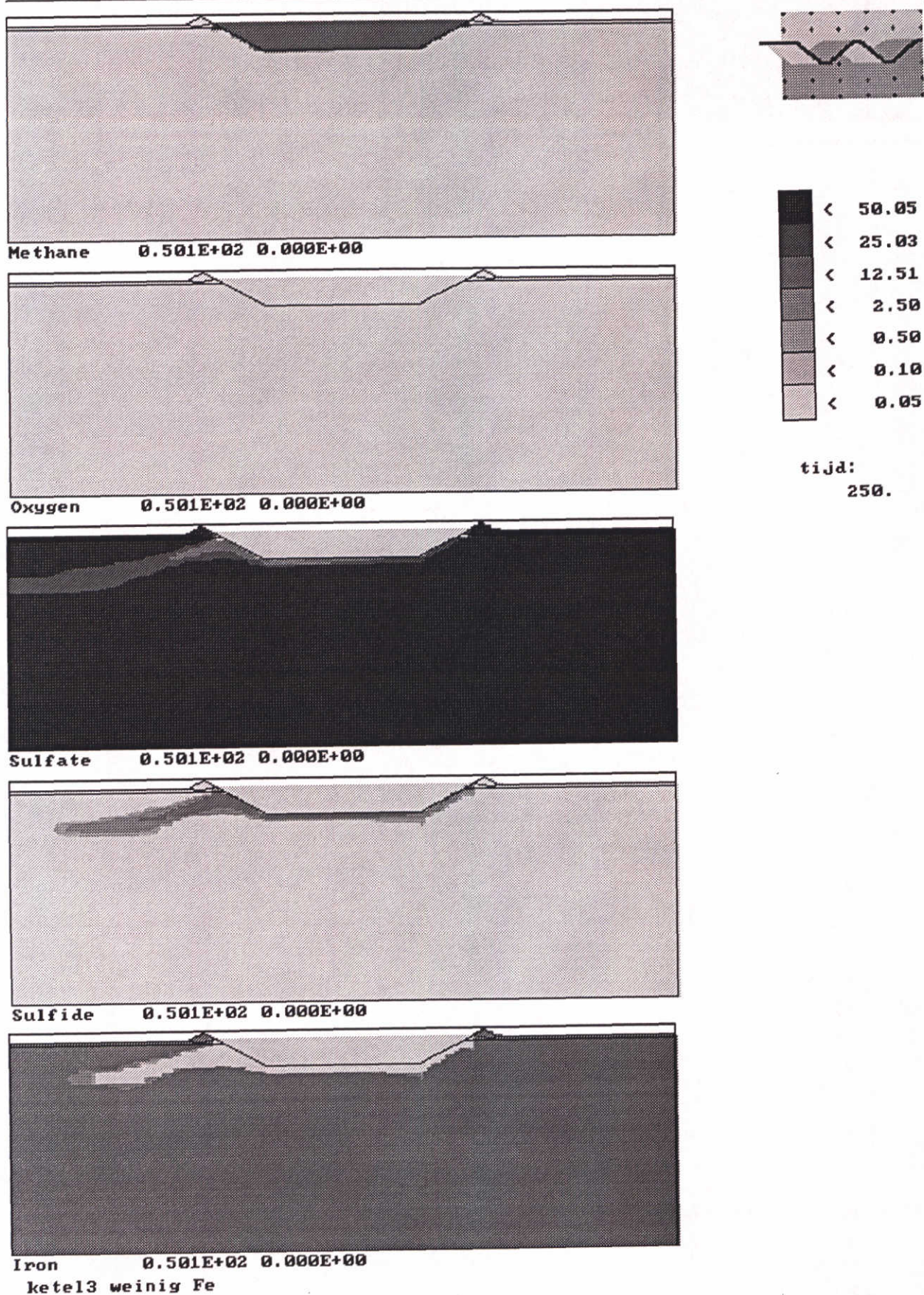
De belangrijkste buffer voor de sulfide die bij de reductie van sulfaat door methaan ontstaat is 'reactief' ijzer. Dit is het deel van de totale hoeveelheid ijzercarbonaat en ijzerhydroxide dat voor een reactie met sulfide beschikbaar is. Het is echter in de praktijk lastig aan te geven hoe groot deze hoeveelheid ijzer is.

In de vaste fase van de ondergrond komt ongeveer 1-2% ijzer voor. Dit is bij een porositeit van 0.3 en een dichtheid van de vaste fase van 2650 kg/m³ een hoeveelheid van 18.5-37 kg ijzer per m³ ondergrond, ofwel 330-660 mol ijzer. Indien 10% van deze hoeveelheid ijzer reactief zou zijn is er dus een hoeveelheid van 33-66 mol reactief ijzer per m³ ondergrond aanwezig (ofwel 0.1-0.2% van de vaste fase).

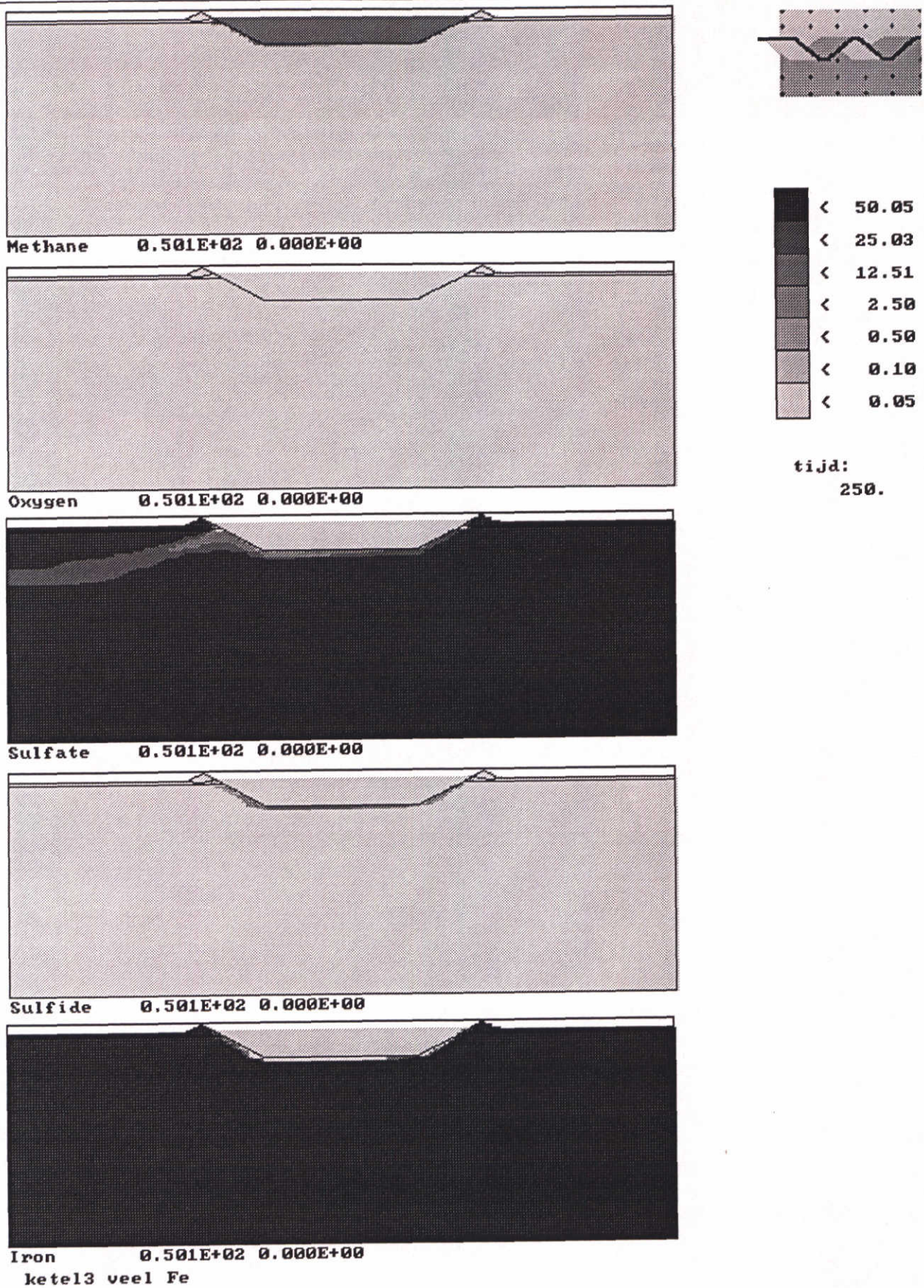
Een hoeveelheid van 33-66 mol reactief ijzer per m³ ondergrond is zeer hoog in vergelijking tot de hoeveelheid sulfaat en methaan die beschikbaar zijn. Bij een sulfaatconcentratie van 29.1 mol/m³ is er bij een porositeit van 0.3 slechts 8.7 mol/m³ ondergrond beschikbaar. Bij dezelfde porositeit is de beschikbaarheid van methaan nog lager: 2.8 mol/m³ ondergrond (150 mg/l). Het zal dus lang duren voordat sulfide in de ondergrond kan ontstaan.

Met het nieuwe STYXZ is het mogelijk het transport en de reactie van methaan, sulfaat, sulfide en ijzer (en eventueel zuurstof) simultaan te modelleren. Als voorbeeld is een depot in een gebied met zout grondwater gemodelleerd. De hydrologie en de opbouw van het depot is hetzelfde als bij de andere voorbeelden. Er zijn twee situaties gemodelleerd: een hoeveelheid van 50 mol reactief ijzer per m³ ondergrond en een gehalte van 5 mol/m³. Dit zijn beide lage waarden, maar er worden bij hogere ijzergehalten geen sulfideproblemen verwacht. Er is aangenomen dat het poriënwater van het depot altijd verzadigd is van methaan en dat de verzadigingsconcentratie gelijk is aan 150 mg/l (9.4 mol/m³). Deze aanname is gezien de korte rekenperiode toegestaan. Er is aangenomen dat in het depot geen sulfaat of ijzer aanwezig is. Het sulfaatgehalte van het watervoerende pakket is 29.1 mol/m³.

In de Figuren 6.3 en 6.4 is het concentratieverloop na 250 jaar voor de verschillende stoffen te zien bij een initieel ijzergehalte van 5 en 50 mol/m³. Het methaan reageert in eerste instantie met het aanwezige sulfaat. Het sulfide wordt vervolgens weggevangen door het ijzer. Na enige tijd is het sulfaat op en treedt een verspreiding van methaan op. Er is dan dus methaan en ijzer aanwezig. Door stroming en diffusie wordt nieuw sulfaat aangevoerd, zodat de reactie met methaan zal blijven lopen. uiteindelijk raakt direct onder het depot het reactieve ijzer op, en ontstaat een overschot aan sulfide. Bij een ijzergehalte van 5 mol/m³ treedt vervolgens nog enige verspreiding van de sulfide op, terwijl bij een ijzergehalte van 50 mol/m³ maar zeer lokaal een verhoogde sulfideconcentratie is te zien.

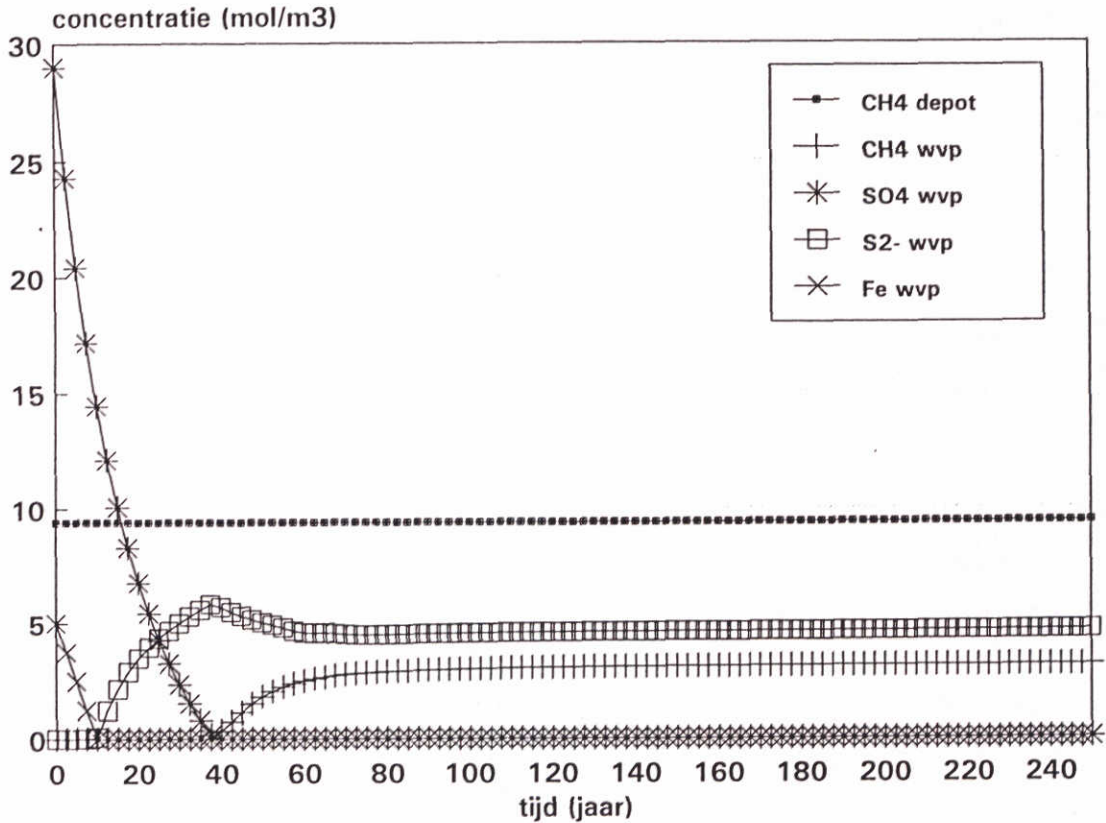


Figuur 6.3 Concentraties van achtereenvolgens methaan, zuurstof, sulfaat, sulfide en ijzer na 250 jaar bij een initiële hoeveelheid reactief ijzer van 5 mol per m³. De figuren stellen oost-west doorsneden door het depot voor, het grondwater stroomt van oost naar west (rechts naar links). De legenda geeft de opgeloste concentraties in mol/m³.

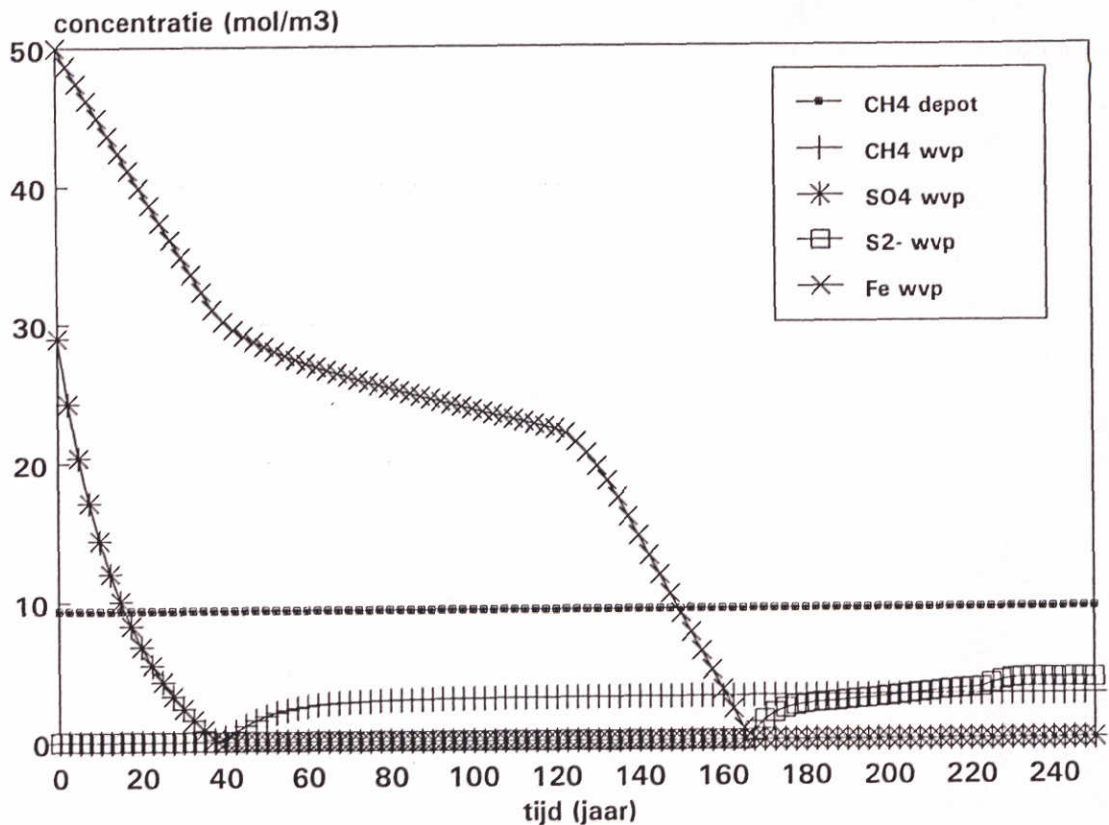


Figuur 6.4 Concentraties van achtereenvolgens methaan, zuurstof, sulfaat, sulfide en ijzer na 250 jaar bij een initiële hoeveelheid reactief ijzer van 50 mol per m³. De figuren stellen oost-west doorsneden door het depot voor, het grondwater stroomt van oost naar west (rechts naar links). De legenda geeft de opgeloste concentraties in mol/m³.

Om de werking van het model te illustreren is voor beide berekeningen het verloop van de methaan-, sulfaat-, sulfide- en reactief ijzer-concentratie uitgezet voor één segment in het watervoerende pakket, direct onder het depot (Figuur 6.5 (5 molFe/m³) en Figuur 6.6 (50 mol Fe/m³)). In beide gevallen is de methaanconcentratie in het depot (eerste lijn) constant. Het verloop van het sulfaatgehalte is voor beide gevallen hetzelfde; na ongeveer 40 jaar is het sulfaat op. Na dit tijdstip vormt zich een methaanconcentratie in het watervoerende pakket.

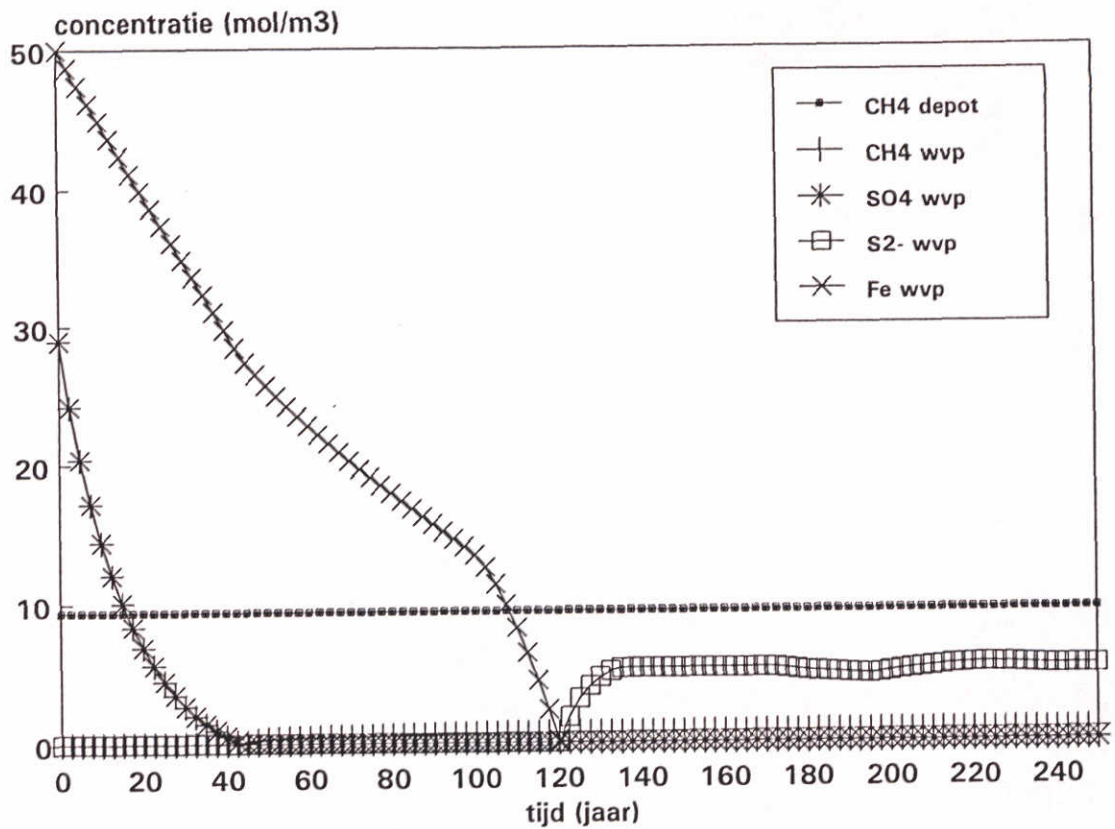


Figuur 6.5 Concentratieverloop net onder de overgang depot-watervoerend pakket bij een initiële ijzerconcentratie van 5 mol/m³.



Figuur 6.6 Concentratieverloop net onder de overgang depot-watervoerend pakket bij een initiële ijzerconcentratie van 50 mol/m³.

Het ijzer is bij een initiële hoeveelheid van 5 mol/m³ na ongeveer 10 jaar op. Direct daarna stijgt de sulfide concentratie behoorlijk. Nadat ook het sulfaat weggereageerd is, daalt de sulfide concentratie enigszins, en blijft vervolgens vrijwel constant. Bij een initiële hoeveelheid ijzer van 50 mol/m³ daalt de ijzerhoeveelheid veel minder sterk nadat het sulfaat is weggereageerd. De hoeveelheid ijzer blijft dalen omdat er nog steeds sulfaat uit omringende cellen wordt aangevoerd. Deze aanvoer stijgt na 120 jaar aanzienlijk omdat de daling van de hoeveelheid ijzer na dat tijdstip toeneemt. Dit wordt veroorzaakt doordat het ijzer in het 'buur'-segment inmiddels is weggereageerd, zodat er meer sulfaat beschikbaar komt (zie Figuur 6.7). Als uiteindelijk het ijzer is weggereageerd, stijgt de sulfideconcentratie.



Figuur 6.7 Concentratieverloop net onder de overgang depot-watervoerend pakket bij een initiële ijzerconcentratie van 50 mol/m^3 , voor het segment stroomopwaarts van het segment waarvoor Figuur 6.6 van toepassing is.

Omdat uit de berekeningen blijkt dat in geen van de beschouwde situaties een aanzienlijke verspreiding van sulfiden optreedt, is niet te verwachten dat in deze voorbeelden een aanzienlijke verspreiding van zware metalen als gevolg van sulfidecomplexatie zal optreden. Dit betekent de verspreiding van zware metalen als gevolg van sulfidecomplexering pas bij zeer lage ijzergehalten van het watervoerende pakket te verwachten is.

7 Gevolgen modelaanpassingen

Metabolieten

Zoals in hoofdstuk 3 is getoond kunnen betrekkelijk immobiele verontreinigingen omgezet worden in betrekkelijk mobiele verontreinigingen. Dit betekent dat stoffen waarvan op het ogenblik wordt aangenomen dat deze op grond van het lage mobiliteit geen gevaar opleveren, mogelijk in de (verre) toekomst wel voor problemen kunnen zorgen.

Een andere mogelijkheid is dat stoffen die op het ogenblik een probleem vormen, gedurende het zeer trage transport in het grondwater omgezet worden in onschadelijke metabolieten. Dit betekent dat problemen die op het ogenblik onderkend worden zichzelf mogelijk in de tijd oplossen.

Bij de huidige werkwijze met STYXZ wordt in het algemeen uitgegaan van een worst-case situatie, waarbij de afbraak/omzetting op nul wordt gezet. Als in toekomstige berekeningen gebruik gemaakt zou worden van de metaboliet-optie, zou een aantal stoffen mogelijk een veel kleinere verspreiding vertonen omdat deze afgebroken of omgezet worden. Andere stoffen zouden mogelijk juist een grotere verspreiding vertonen omdat deze in de loop van de tijd gevormd worden. Een voorwaarde waaraan bij het gebruik van de metaboliet-optie zal moeten worden voldaan is dat de afbraak/omzettingssnelheden met een voldoende zekerheid bekend moeten zijn.

DOC

Als de rol van DOC in de verspreidingsberekeningen wordt meegenomen stijgt de verspreiding van de meeste stoffen. Ook minder mobiele stoffen kunnen door de adsorptie aan DOC betrekkelijk mobiel worden.

De laatste jaren is in veel berekeningen de rol van DOC al op de eenvoudige wijze in de berekeningen verwerkt (voorbeeld PCBOUD). Hierdoor wordt, zoals in hoofdstuk 5 ook al is gesteld, het transport van een verontreiniging uit een depot correct berekend, maar wordt het transport van de verontreiniging in het watervoerende pakket overschat. Toepassing van de nieuwste DOC-optie zal dus leiden tot een kleiner verontreinigd volume van de ondergrond. Bij de berekeningen die voor het Ketelmeer zijn uitgevoerd zal het meenemen van de invloed van DOC vrijwel geen effect hebben, omdat hier meestal met het toch al behoorlijk mobiele DCB is gerekend.

Redox

Redox problemen moeten bij depots met een zoute ondergrond en bij depots boven het wateroppervlak verwacht worden. Bij zoutwater depots wordt dit probleem reeds lange tijd onderkend, en is tot nu toe van het model CHARON gebruik gemaakt bij de analyse van de mogelijke redox-problemen. Depots boven het wateroppervlak (droge depots) zijn tot nu toe nog vrijwel niet beschouwd.

Omdat STYXZ een veel eenvoudiger model is dan CHARON kan met de redox-optie nu betrekkelijk snel een indruk verkregen worden van de kans op redox-problemen, en kan snel onderkend worden wat hierbij de meest gevoelige plekken van een depot zijn. Indien echter ook de concentraties van zware metalen berekend moeten worden zal nog steeds van het model CHARON gebruik gemaakt moeten worden.

8 Literatuur

- Beurskens, J.E.M., C.G.C. Dekker, J. Jonkhoff and L. Pompstra, 1992
Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in a sedimentation area of the Rhine river
Biochemistry (submitted)
- Di Toro, D.M. (1985)
A particle interaction model of reversible organic chemical sorption
Chemosphere 14: 1503-1538
- Gerrits, H.J. en N.M. de Rooij, 1994
Herziene Handleiding STYXZ, versie 5.00
Waterloopkundig Laboratorium, Delft
- Gerstl, Z. (1990)
Estimation of organic chemical sorption by soils
J. Contam. Hydrol. 6: 357-375
- Karickhoff, S.W. and K.R. Morris (1985)
Impact of tubificid oligochaetes on pollutant transport in bottom sediments
Environmental Science and Technology 19: 51-56
- Paya-Peres, A.B., M. Riaz and B.R. Larsen (1991)
Soil sorption of 20 PCB congeners and six chlorobenzenes
Ecotoxicol. Environ. Safety 21: 1-17
- Rooij, N.M. de, K.Maiwald en H.J. Gerrits, 1992
Verspreiding van verontreinigingen naar het grondwater voor slibdepots in het Ketelmeergebied
Waterloopkundig Laboratorium, Delft
- Stuyfzand, P.J., F Lüers en G.K. Reijnen, 1994
Geohydrochemische aspecten van methaan in grondwater in Nederland
H₂O (27) 500-509
- Zwolsman, 1992
Immobilisatie van verontreinigingen in baggerspecie en vaste afvalstoffen; deel 4: afbraak en sorptie van organische microverontreinigingen
Waterloopkundig Laboratorium, Delft



hoofdkantoor
Rotterdamseweg 185
postbus 177
2600 MH Delft
telefoon (015) 56 93 53
telefax (015) 61 96 74
telex 38176 hydel-nl

locatie 'De Voorst'
Voorsterweg 28, Marknesse
postbus 152
8300 AD Emmeloord
telefoon (05274) 29 22
telefax (05274) 35 73
telex 42290 hylvo-nl

