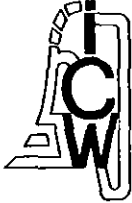


ICW nota 1809

november 1987

**ALTERRA**

Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
*Team Integraal Waterbeheer*



nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

ONDERZOEK NAAR DE EFFECTEN VAN WATERAANVOER EN  
PEILVERANDERINGEN IN AGRARISCHE GEBIEDEN OP DE  
WATERKWALITEIT IN NATUURGEBIEDEN

Deel 5

Micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-  
isothermen en ter verificatie van het model EPIDIM  
met bodemonsters uit de Tondense heide

R.F.A. Hendriks en  
P. Groenendijk

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.  
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.  
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking

## INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	1
2. MATERIALEN EN METHODE	3
2.1. Micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen	3
2.1.1. De kolom	3
2.1.2. Toegepaste detectietechnieken	4
2.1.3. Opbouw van het meetsysteem	7
2.1.4. De grondmonsters	8
2.2. Micro-kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater	9
2.2.1. De kolom	10
2.2.2. Toegepaste detectietechnieken	10
2.2.3. Opbouw van het meetsysteem	12
2.2.4. Het grondmonster	13
3. RESULTATEN EN DISCUSSIE	14
3.1. Micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie isothermen	14
3.2. Micro-kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater	25
4. MODELSIMULATIES MET HET MODEL EPIDIM	30
5. LITERATUUR	36
APPENDICES	38

**ALTERRA**  
Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
*Team Integraal Waterbeheer*

## 1. INLEIDING

Voor het 'Wateraanvoer-project' dat door het ICW wordt uitgevoerd in het kader van de Studiecommissie Waterbeheer, Natuur, Bos en Landschap (SWNBL) zijn modellen ontwikkeld, die de adsorptie en desorptie van een aantal kationen aan een adsorptiecomplex beschrijven.

In de complexe modellering wordt adsorptie beschreven door middel van Vanselow- of Gapon/Kerr-selectiviteits vergelijkingen. Deze modellen behoeven informatie over de volgende systeemp parameters:

- \* de capaciteit van het adsorptiecomplex
- \* waarden van selectiviteitsconstanten voor adsorpte van de adsorberende kationen t.o.v een bepaald referentie-ion (GROENENDIJK, 1987).

In de vereenvoudigde modellering wordt uitgegaan van lineaire adsorptie. Deze modellen behoeven informatie over de waarde van de verdeelingsverhouding over de vaste fase en de waterfase van een kation (ROEST en RIJTEMA, 1983).

In het Waterkwaliteits Laboratorium van het ICW zijn micro-kolomexperimenten uitgevoerd ter bepaling van een aantal adsorptieparameters van twee grondmonsters uit de Tondense heide. Het betreft een monster dat representatief wordt geacht voor het eerste watervoerende pakket en een monster dat representatief is voor de wortelzone van de beek- en broekeerdgronden. In deze gronden kan 's winters lokale kwel optreden. De calcium- en zuurhuishouding in de wortelzone kan worden beïnvloed door dit kwelwater.

De experimenten zijn uitgevoerd bij 2 zoutniveaus: aan de onderkant en de bovenkant van concentratietraject die in het veld wordt aangetroffen. De pH die in het veld wordt aangetroffen in de betreffende bodemhorizonten is in het influent en in de bodemkolommen gehandhaafd.

De kolomproeven zijn zodanig uitgevoerd dat steeds een macrokationsoort een ander kationsoort verdringt:  $\text{Na}^+$  t.o.v.  $\text{Ca}^{++}$  en  $\text{Mg}^{++}$  t.o.v.  $\text{Ca}^{++}$ . Vanuit de doorbraakcurven zijn waarden voor de verdelingsverhouding over de vaste fase en vloeistoffase bepaald en zijn adsorptieisothermen berekend.

Naast deze micro-kolomexperimenten is een experiment uitgevoerd met een, speciaal voor dit experiment vervaardigde kolom met een grotere lengte en inwendige diameter dan die van de micro-kolommen. Dit experiment is uitgevoerd met bodemmateriaal met een pH = ca. 5,5 uit de veldpodzolzone van de Tondense heide. Verwacht mag worden dat deze zone al gedurende lange tijd heeft blootgestaan aan uitloging en dat de calcietvoorraad klein zal zijn. Deze kolomproef is uitgevoerd ter verificatie van het chemische evenwichtsmodel EPIDIM (GROENENDIJK, 1987).

## 2. MATERIALEN EN METHODEN

### 2.1 Micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen

De micro-kolomexperimenten zijn uitgevoerd met behulp van een kolomtechniek, die is ontwikkeld op het ICW (EL GUINDY en HARMSSEN, 1985). Deze techniek maakt gebruik van HPLC (High Performance Liquid Chromatography)-apparatuur: micro-kolommen, die drukken van enige honderden atmosferen kunnen weerstaan en een pomp, die zelfs bij hoge drukken een constant debiet kan leveren. Met behulp van deze apparatuur is het mogelijk kolomexperimenten uit te voeren bij relatief hoge fluxen en kleine hoeveelheden grond, wat een aanzienlijke tijdsbesparing op kan leveren ten opzichte van experimenten met grote kolommen.

Tijdens dit onderzoek is een, voor uitwisselings-experimenten nieuwe detectietechniek toegepast. De specifieke condities van het onderzoek (lage kation-concentraties, in het traject 1 tot 6 meq/l) maakten het mogelijk uit het verloop in de tijd van het geleidingsvermogen van het effluent informatie te verkrijgen over het concentratieverloop van zowel een inerte stof als een geretardeerde stof. Hiertoe is het Elektrisch geleidingsvermogen (E.G.V.) van het effluent continue geregistreerd (zie verder 2.1.2).

#### 2.1.1 De kolom

De micro-kolom bestond uit een roestvrijstalen buis met een lengte van 250 mm. en een inwendige doorsnede van 4,6 mm. De kolom is gevuld met luchtdroge grond tot halverwege de tijdelijk aangebrachte vulkolom (zie fig. 2.1).

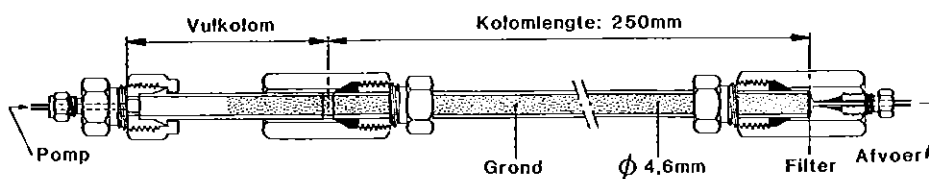


Fig. 2.1. De verbinding van de kolom met de vulkolom, gedurende het vullen en pakken

De gevulde kolom is gepakt door er ca. 24 uur lang een Ca-oplossing met een lage concentratie door te pompen bij een debiet van 0,10 ml/min. (= een flux van 6,0172 mm/min bij een diameter van 4,6 mm.).

Na het pakken is de vulkolom verwijderd en de kolom aangesloten op de pomp en de detectieapparatuur. Tijdens de experimenten is de kolom doorgespoeld met verschillende oplossingen bij een debiet van 0,10 ml/min.

#### 2.1.2. Toegepaste detectietechnieken

Er zijn twee verschillende detectietechnieken toegepast waarvan verwacht werd dat ze elkaar zouden kunnen aanvullen en verifiëren:

- A) bepaling van kation-concentraties in fracties van het effluent
- B) continue meting van het E.G.V. van het effluent.

ad A) Het effluent is tijdens elk experiment verzameld door middel van een fractieverzamelaar. Van elke fractie is het Ca- en het Na- of Mg-gehalte bepaald.

De grootte van de fracties van de relatief langzaam verlopende Mg/Ca-uitwisselingsexperimenten bedroeg 6,0 ml bij de lage kationconcentraties (ca. 1 meq/l) van het influent en 4,5 ml bij de hoge kation-concentraties (ca. 6 meq/l).

Het Ca- en het Mg-gehalte van deze fracties zijn bepaald met behulp van een Inductively Coupled Plasma emissie spectrofotometer (ICP).

De grootte van de fracties van de relatief snel verlopende Na/Ca-uitwisselingsexperimenten bedroeg 3,0 ml. Deze fracties zijn vijf keer verdund en het Ca- en het Na-gehalte van de verdunde fracties zijn bepaald met behulp van een Atomaire Adsorptie Spectrometer (AAS). Bepaling met behulp van de ICP was niet mogelijk omdat de concentratie van natrium als gevolg van verdunning te laag was voor betrouwbare meting, aangezien de detectiegrens van de ICP voor Na+ ca. 2 ppm bedraagt (HAMMINGA, 1985).

ad B) Deze detectietechniek berust op het verschil in specifiek geleidingsvermogen van de verschillende kationen (HARMSEN, mon.med.).

Tabel 2.1. Specifiek geleidingsvermogen van de kationen  
 Bron: SKOOG and WEST, 1973

Ion	$\lambda^0$ +	$\lambda^0/\lambda^0$ + Ca <sup>++</sup>
Na <sup>+</sup>	50,1	0,84
0,5 Mg <sup>++</sup>	53,1	0,89
0,5 Ca <sup>++</sup>	59,5	1,00

Het E.G.V. van het effluent is continue geregistreerd met behulp van een geleidbaarheidsdetector waarvan het signaal opgeslagen is op een computerfile. Het verloop in de tijd van het E.G.V. geeft de volgende informatie:

- 1) de doorbraak van een nieuwe vloeistof (inerte stof): het E.G.V. van de nieuwe vloeistof verschilt van dat van de oude vloeistof, als gevolg van een verschil in samenstelling tussen beide vloeistoffen. In figuur 2.2 is deze doorbraak weergegeven. Meting van een conservatieve (inerte) stof zoals Cl<sup>-</sup> of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is bij deze techniek niet nodig.
- 2) de doorbraak van een kation (geretardeerde stof). Aangezien er een verschil in specifiek geleidingsvermogen bestaat tussen Ca<sup>++</sup> enerzijds en Na<sup>+</sup> en Mg<sup>++</sup> anderzijds (zie tabel 2.1), is het verloop in de tijd van het E.G.V. na de inerte stof doorbraak te beschouwen als het verloop van de verhouding tussen het gehalte aan Ca<sup>++</sup> enerzijds en het gehalte aan Na<sup>+</sup> of Mg<sup>++</sup> anderzijds. Figuur 2.2 geeft deze doorbraak weer. In combinatie met de absolute waarden van de Ca-concentraties en de Na- of Mg-concentraties van de oude en de nieuwe vloeistof, kan uit dit relatieve verloop een absoluut concentratieverloop in de tijd worden samengesteld.

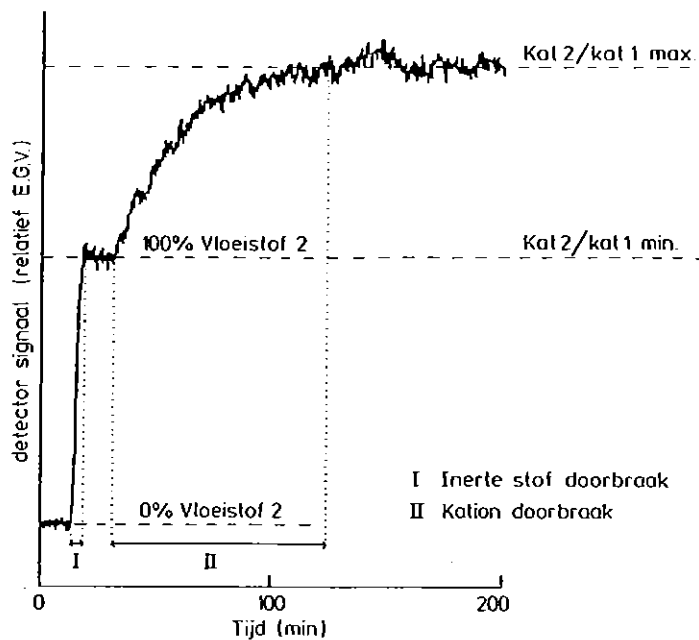


Fig. 2.2. De E.G.V.-curve als indicatie voor vloeistof- en kationdoorbraak

Vooraf voor de relatief snelle Na/Ca-uitwisselingsexperimenten kan deze detectietechniek van groot belang zijn. Effluentfracties kunnen om praktische redenen (verdamping, minimale hoeveelheid benodigd voor bepaling) niet voldoende klein worden genomen om een goed beeld van deze snelle doorbraak te geven; effluentfracties geven dan ook meestal maar 2 à 3 punten van de Na-doorbraakcurve. Deze punten kunnen dienen ter verificatie van de E.G.V.-curve, waaruit wel het doorbraakvolume kan worden berekend. In het geval van de relatief langzame Mg/Ca-uitwisselingsexperimenten is de situatie omgekeerd: hier wordt het doorbraakvolume bepaald aan de hand van effluentfracties en kan de E.G.V.-curve dienen ter ondersteuning en verificatie van deze informatie.

De gegevens van de geleidbaarheidsdetector zijn verwerkt met het NELSON chromatografie software pakket op een Olivetti p.c. De NELSON software is geschreven voor chromatografie maar is ook goed bruikbaar voor dit soort werkzaamheden. Met het pakket is het mogelijk de doorbraakvolumes te berekenen en de E.G.V.-curves puntsgewijs op te vragen. Bij het laatste heeft steeds een zekere interpretatie van de onderzoeker plaatsgevonden: de curves zijn ontdaan van ruis door middel van "smoothing" op het oog.



De bruikbaarheid van de hierboven beschreven techniek hangt af van een aantal voorwaarden, te weten:

- 1) de concentraties van de voedingsvloeistoffen dienen laag te zijn. Hoge concentraties aan ionen geven hoge waarden van het E.G.V. en daarmee samenhangend een grote ruis, waardoor de kleine verschillen waarvan hier sprake is, niet meer goed herkenbaar zijn. In dit onderzoek is aan deze voorwaarde voldaan (Ionensterkte van 0,0024 tot 0,01).
- 2) aangezien het geleidingsvermogen afhankelijk is van de temperatuur moet de temperatuur in de detectorcel constant worden gehouden. Dit is voor processen die zich binnen enkele uren afspelen goed te realiseren. Voor veranderingen die langzamer verlopen, is het signaal moeilijk te onderscheiden van de drift van de detector. Om deze reden zijn bij de Mg/Ca-uitwisseling steeds de gegevens van de opgevangen fracties gebruikt ter bepaling van het doorbraakvolume.
- 3) Om onderscheid te kunnen maken tussen sprong I en II (fig. 2.2) is het noodzakelijk dat er zich een horizontaal stuk bevindt tussen beide sprongen.

### 2.1.3. Opbouw van het meetsysteem

Het meetsysteem is opgebouwd uit twee HPLC-pompen (Kratus SF-400) welke via een zeswegkraan op de kolom zijn aangesloten.

Het gebruik van twee pompen maakt een continue doorstroming mogelijk. De ene pomp is gebruikt om de kolom te adsorberen met een Na- of Mg-oplossing, de andere om de kolom te desorberen met een Ca-oplossing. Het overschakelen van de ene op de andere pomp is op tijdsbasis te programmeren met een solventprogrammer (Kipp-Analytica, model 9224), welke tevens de debieten van de pompen en het starten van de interface regelt.

De afvoer van de kolom is aangesloten op een geleidbaarheidsdetector (Perkin-Elmer, LC-21), waarvan de meetcel is verpakt in een geïsoleerde holwandige doos. Door de holle wanden van de doos is water gepompt, dat door middel van een thermostaatbad (Tamson, TC-3) op een constante temperatuur van 25°C is gehouden. Temperatuursinvloeden zijn op deze wijze zo veel mogelijk geëlimineerd.

Het uitgaande signaal van de detector is eerst opgeslagen in een interface (Nelson Analytical, model 760), waarna het via de computer (Olivetti M-24) op disk is geschreven.

De meetcel is verbonden met de fractieverzamelaar (LKB, 2212 Hellrac) (zie fig. 2.3).

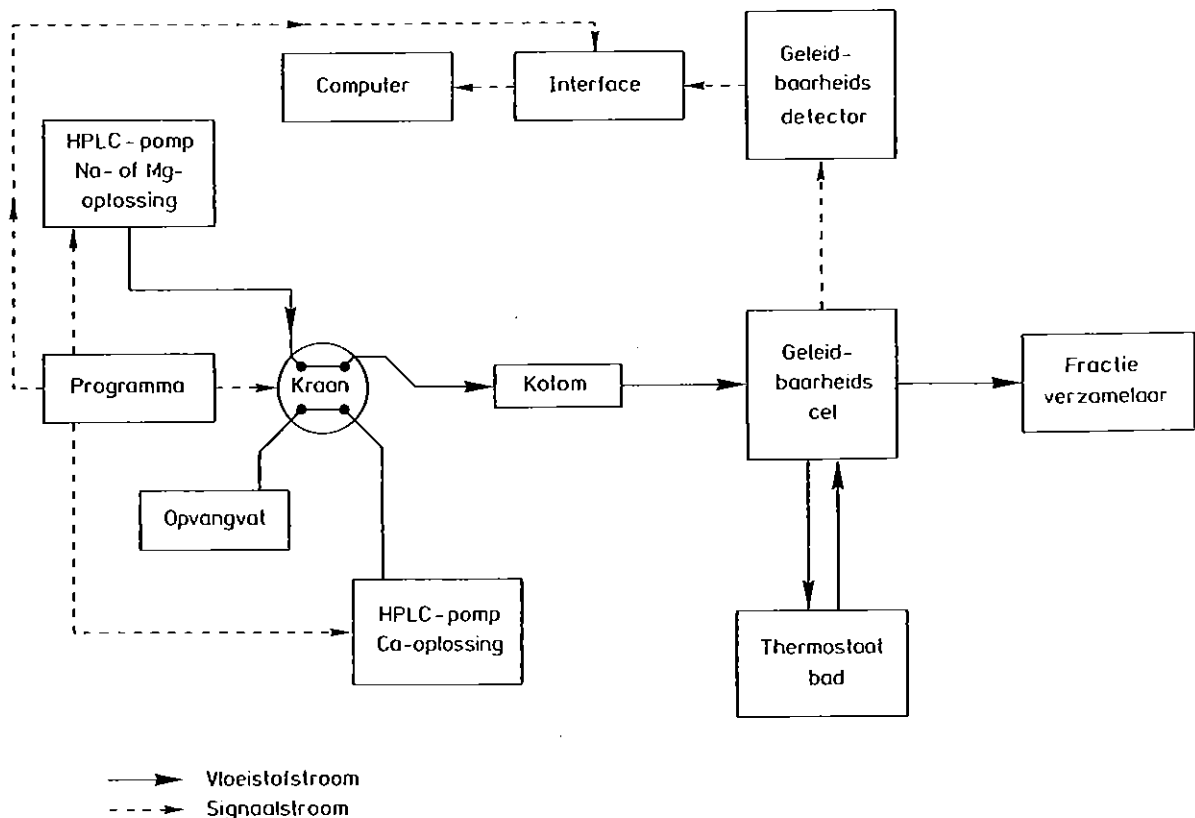


Fig. 2.3 Schematische weergave van het meetsysteem

#### 2.1.4. De grondmonsters

De micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen zijn uitgevoerd met twee grondmonsters uit het natuurterrein de Tondense heide. Het eerste monster wordt geacht representatief te zijn voor het eerste watervoerende pakket, het tweede voor de wortelzone van de beek- en broekeerdgronden.

Het eerste monster is verkregen door materiaal uit twee diepboringen, genomen op een diepte van respectievelijk 4,0 tot 7,5 m. en 2,0 tot 8,0 m. (mengmonster 3D2 resp. 13D2; HENDRIKS, 1986) intensief te

mengen. Het tweede monster is samengesteld uit bodemmateriaal gestoken tussen 0 en 30 cm. beneden maaiveld, langs de raai gevormd door peilbuizen 12 tot en met 17 (HENDRIKS, 1986).

Van de beide mengmonsters zijn het organische stofgehalte, de pH en de adsorptiecapaciteit en de samenstelling van het complex bepaald. Het organische stofgehalte is verkregen door het gloeiverlies van de monsters te bepalen na 5 uur gloeien bij 500°C. De pH is bepaald door 20 g grond te mengen met 50 g demi-water en de pH van de bovenstaande vloeistof te meten met een pH-meter nadat het bodemmateriaal is bezonken. De adsorptiecapaciteit en de bezetting van het adsorptiecomplex met macro-kationen zijn bepaald volgens de methode beschreven door BASCOMB (1964). Deze methode wordt uitgevoerd bij een gebufferde pH van 8,1.

## 2.2. Micro-kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater

Ten behoeve van de kolomproef met infiltratie van Rijnwater is een meetsysteem ontwikkeld dat gebaseerd is op de in hoofdstuk 2.1 beschreven kolomtechniek.

Bij dit experiment is echter een kolom gebruikt met een (ruim 13 keer) groter volume, wat een groter doorbraakvolume impliceert en daarmee samenhangend een langzamer verlopend proces. Door het grotere doorbraakvolume is het mogelijk geweest de doorbraak van de verschillende kationen ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  en  $\text{Na}^+$ ) meer gedetailleerd te meten dan bij de adsorptie-kolomexperimenten is gebeurd. Aangezien het slechts één experiment betrof, is de lange evenwichtsinsteltijd geen groot bezwaar geweest.

Naast boven genoemd voordeel is er nog een andere belangrijke reden geweest om een grotere kolom te gebruiken. Tijdens het experiment is continue de pH gemeten in een pH-cel met een dood volume van ca. 0,5 ml. Dit volume is groot t.o.v. het volume van de microkolommen (ca. 12%) en zou een niet acceptabele verbreding van de doorbraakcurve geven. Om het dode volume te kunnen verwaarlozen is een grotere kolom dan de micro-kolommen vereist.

### 2.2.1. De kolom

De kolom bestond uit een roestvrijstalen buis met een lengte van 309 mm en een inwendige doorsnede van 15 mm. Aan beide uiteinden van de buis bevond zich een roestvrijstalen pijpje (34 x 4,5 mm) waaraan de HPLC-leidingen waren gekoppeld. Het effectieve volume van de kolom bedroeg 55620 mm<sup>3</sup> en de effectieve lengte (effectieve volume/oppervlak inwendige doorsnede) was 315 mm (zie fig. 2.4).

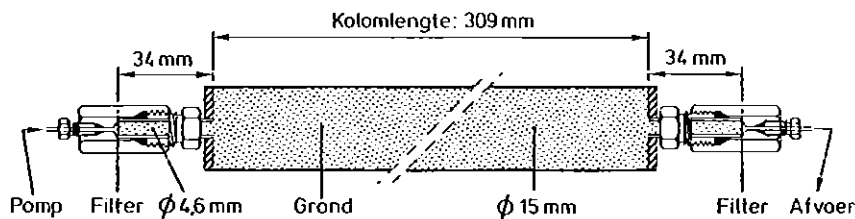


Fig. 2.4. In het experiment met infiltratie van Rijnwater gebruikte micro-kolom

De kolom is gevuld door er luchtdroge grond in te gieten en deze voorzichtig aan te kloppen. De gevulde kolom is gepakt door er ca. 24 uur lang een zure regenwaterachtige oplossing (1,5 ppm Na, 0,5 ppm Ca, pH=5,0) door te pompen bij een debiet van 0,10 ml/min. (= een flux van 0,566 mm/min. bij een diameter van 7,5 mm). Na het pakken is gecontroleerd of er geen loos volume was ontstaan als gevolg van het pakken. De hoeveelheid grond is aangevuld en de kolom is aangesloten op de pomp en de detectieapparatuur. Tijdens het experiment is de kolom eerst drie weken lang doorgespoeld met de zure regenwaterachtige oplossing om de aanwezige, gemakkelijk oplosbare kalk op te lossen en de kolom op een evenwichts-pH van 5,0 te brengen, waarna Rijnwater door de kolom is gepompt en de eigenlijke metingen zijn uitgevoerd. Er is hierbij steeds een debiet van 0,10 ml/min. (flux van 0,566 mm/min.) gehanteerd.

### 2.2.2. Toegepaste detectietechnieken

De volgende detectietechnieken zijn toegepast:

- A) continue meting van het nitraatgehalte van het effluent

B) continue meting van de pH van het effluent

C) bepaling van kation- en anionconcentraties in fracties van het effluent.

ad A) Tijdens de eerste fase (doorbraak van inerte stof) van het eigenlijke experiment (doorspoelen met Rijnwater) is continue het nitraatgehalte gemeten met behulp van een U.V.-meter bij een golflengte van 210 nm. De nitraatdoorbraakcurve is gebruikt ter bepaling van de kolomparameters.

ad B) Tijdens het gehele experiment is de pH van het effluent continue gemeten met een pH-meter. Hiertoe is een cel geconstrueerd waarin zich een pH-elektrode bevond. Het dode volume van deze cel is zo klein mogelijk gemaakt, maar groot genoeg om het effluent met het gehele meetoppervlak van de elektrode in contact te laten komen. Het dode volume bedroeg ca. 500 mm<sup>3</sup>.

ad C) Het effluent is tijdens het eigenlijke experiment verzameld door middel van een fractieverzamelaar. De grootte van de fracties bedroeg de eerste drie dagen 5,0 ml, daarna 9,0 ml. De frequentie waarmee de fracties zijn gemeten, nam in de loop van het experiment af van 1 op 1 gedurende de eerste 3 dagen tot 1 op 10 na 7 dagen. Van de fracties is het calcium-, magnesium- en natriumgehalte bepaald met behulp van een ICP (HAMMINGA, 1985). Tevens is van de fracties van de eerste 3 dagen het nitraat-, sulfaat-, chloride- en bicarbonaatgehalte bepaald. De eerste drie anionen met behulp van ionchromatografie (HARMSSEN, 1985) en bicarbonaat volgens HARMSSEN et.al. (1979).

Als gevolg van het dode volume van leidingen en de U.V.- en pH-cel heeft het effluent de pH-cel en de fractieverzamelaar met enige vertraging bereikt. Voor deze vertragingen zijn correcties berekend gebaseerd op het bepaalde dode volume en het debiet van de pomp. De correcties bedroegen:

\* 6,5 minuut voor de pH-meting

\* 11,5 minuut voor de influent fracties.

### 2.2.3. Opbouw van het meetsysteem

De voedingsoplossing is door de kolom gepompt met behulp van een HPLC-pomp (Varian, type 500).

De afvoer van de kolom is aangesloten op een U.V.-detector (Varian-VariChrom U.V.-VIS detector), waarvan het signaal tijdens de nitraat-doorbraak is doorgestuurd naar een recorder (Kipp BD12) en via een interface (Nelson Analytical, model 760) naar een computer (Olivetti M-24).

De pH-cel is in serie met de U.V.-detector aangesloten. Het uitgaande signaal van de pH-meter (Electrofact) is continue doorgezonden naar een recorder (Kipp BD12) en tijdens de eerste 24 uur tevens via een interface (Nelson Analytical, model 760) naar de computer (Olivetti M-24).

De afvoer van de pH-cel is aangesloten op de fractieverzamelaar (LKB, 2212 Helirac) (zie fig. 2.5).

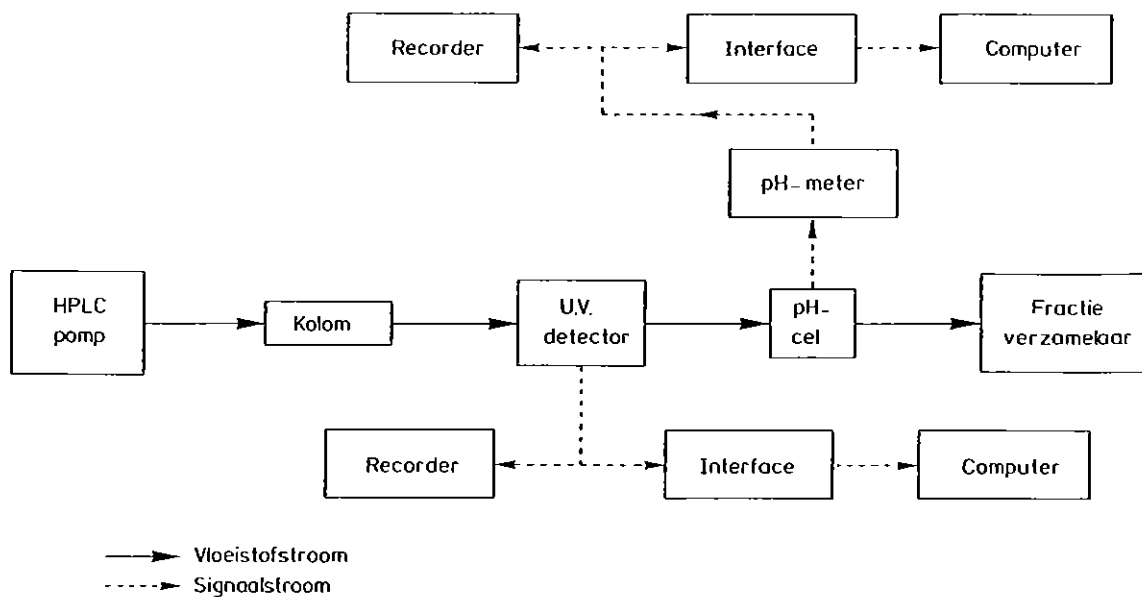


Fig. 2.5. Schematische weergave van het meetsysteem

#### 2.2.4. Het grondmonster

Het kolomexperiment is uitgevoerd met een grondmonster uit de Tondense heide. Er is gezocht naar een grond met een lage CEC en een pH van ca. 5. Daartoe is de pH van verscheidene monsters in het veld gemeten. Het betreffende monster is genomen op ca. 1 m diepte nabij peilbuis 5 (HENDRIKS, 1986).

Van het monster zijn het organische stofgehalte, de pH en de adsorptiecapaciteit (CEC) en de samenstelling van het complex bepaald zoals beschreven in par. 2.1.4.

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1. Kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen

De kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen zijn uitgevoerd bij 2 concentratie niveaus.

In tabel 3.1 zijn de analyse resultaten samengevat van de kationenbepaling, van watermonsters die in 1986 zijn genomen uit dezelfde bodem-horizonten waaruit het materiaal komt dat is gebruikt in de kolomexperimenten. Ter vergelijking zijn ook de gemiddelde concentraties in Rijnwater bij Lobith over 1984 (RIWA,1986), de gemiddelde concentraties in regenwater bij Deelen en Epe over 1984 (KNMI/RIVM,1986) en de concentraties in watermonsters van het Apeldoorns kanaal bij Eerbeek over 1986 (VAN DEN TOORN & PANKOW,1987) weergegeven. Het concentratieniveau  $C_0$  wordt verkregen door een sommatie van de macrokationen.

Tabel 3.1. Concentraties van macro-kationen van een aantal watermonsters

	Na		K		Ca		Mg		$C_0$ meq/l
	meq/l	%	meq/l	%	meq/l	%	meq/l	%	
filters 3c/d, 13c/d	1.252	19	0.032	1	4.424	68	0.780	12	6.488
filters 12a,13a,14a	0.488	27	0.191	11	0.986	55	0.117	7	1.782
filters 15a, 16a	0.470	19	0.046	2	1.630	65	0.366	15	2.512
filters 17a,18a,19a	0.746	16	0.052	1	3.444	73	0.468	10	4.710
Apeldoorns 86-05-13	4.739	77	0.410	7	0.670	11	0.324	5	6.143
Kanaal 86-07-24	1.146	42	0.084	3	1.280	47	0.192	7	2.702
86-11-20	0.913	13	0.067	1	5.110	73	0.914	13	7.004
Rijnwater 1984	3.870	43	0.164	2	3.900	43	1.044	12	8.978
Regenwater 1984	0.066	63	0.004	4	0.019	18	0.016	15	0.105

De diepte van de genoemde 'a'-filters bedraagt ca. 0,8 m en de betreffende analyses worden representatief geacht voor de eerdgronden. De diepte van filter 3c/d en 13c/d bedraagt ca. 6 m. Deze analyses zijn representatief voor het eerste watervoerende pakket.



Op grond van de bovenstaande gegevens is besloten om de micro-kolom experimenten uit te voeren bij 2 concentratieniveaus:  $C_0 = 1,5$  meq/l en  $C_0 = 6$  meq/l. De niveaus liggen aan de onderzijde en bovenzijde van het aangetroffen en in de toekomst te verwachten  $C_0$ -bereik.

In de filterserie 12 t/m 19 is een toename in de concentraties waar te nemen. Dit hangt samen met de toenemende rijkdom van het bodemmateriaal. De filters 12-13-14 zijn gesitueerd in een beekkeerdgrond en de filters 17-18-19 in een broekeerdgrond.

Opvallend is de hoge natrium concentratie in het Apeldoorns kanaal op 13 mei 1986. Dit kan verband houden met het feit dat op de beide oevers van het kanaal wegen zijn gesitueerd en er in de eerste 3 maanden van 1986 veel wegzout is gestrooid. Het monster dat is genomen op 24 juli lijkt op verdund Rijnwater en het monster van 20 november toont voor wat betreft de macro-kationensamenstelling gelijkenis met diep kwelwater. In het winterhalfjaar bestaat een belangrijk gedeelte van de voeding van het Apeldoorns kanaal uit sprengenwater van de Veluwe.

In tabel 3.2 zijn een aantal algemene parameters weergegeven die betrekking hebben op de 2 grondkolommen.

Tabel 3.2. Chemische en fysische parameters van de 2 microkolommen

	mengmonster ondergrond	eerdgrond wortelzone	
CEC volgens BASCOMB	4,1	4,5	meq/100gr
bezetting met Na	0,2	0,6	meq/100gr
K	0,1	0,1	meq/100gr
Ca	2,2	2,0	meq/100gr
Mg	0,2	0,1	meq/100gr
tijdens de experimenten			
gehandhaafde pH	7,0-7,8	5,8-6,5	
organische stofgehalte	0,44	1,47	%
droge bulkdichtheid	1,63	1,51	
porositeit (bepaald)	0,39	?	
porositeit (berekend uit BTC)	0,39	0,42	
flux	6,02	6,02	mm/min
doorbraaktijd	16,14	17,64	min
aantal lagen	59	38	
dispersielengte	0,90	2,10	mm
dispersie coëfficiënt	13,89	30,09	mm <sup>2</sup> /min

De in tabel 3.1. vermelde waarden van de bezetting van het adsorptie-complex hebben betrekking op de bodemchemische toestand van de gronden onder veldomstandigheden.

De watermonsters die zijn genomen uit de ondergrond, waaruit het mengmonster afkomstig is, hebben een zuurgraad in het traject van pH = 5,7 - 7,0. In de watermonsters uit de wortelzone van de eerdgrond zijn pH waarden gevonden in het bereik van pH = 4,0 - 6,5.

Gepoogd is om de kolomproeven bij 2 pH niveaus uit te voeren: voor het mengmonster van de ondergrond bij pH = 7,0 en pH = 8,0 en voor het eerdgrondmonster bij pH = 4,0 en pH = 6,5, maar de hiervoor benodigde oplossingen waren voor wat de zuurgraad betreft niet stabiel.

De som van de bepaalde macro-kationen aan het adsorptiecomplex is niet gelijk aan de waarde voor de CEC zoals die is gevonden volgens de BASCOMB methode. Dit verschil kan worden verklaard uit het feit dat de bezetting van de andere kationen, zoals  $H^+$ ,  $Al^{+++}$  en  $Fe^{++}$  aan het complex niet is bepaald.

De waarden voor de basenverzadiging en de CEC van het mengmonster van de ondergrond zijn hoog, aangezien het organische stof gehalte laag is en het bodemmateriaal bestaat uit leemhoudend fijnzand (HENDRIKS, 1986). Het organische stofgehalte bedroeg resp. 0,44% en 1,47%. Volgens het verband dat is gevonden door KEMMERS (1983) zou dit resulteren in CEC waarden van resp. 2,8 en de eerdgrond komt de berekende waarde redelijk overeen met de gemeten waarde, maar voor de ondergrond wijkt deze waarde af. Dit kan worden verklaard uit het feit dat de regressielijn van KEMMERS (1983) is gebaseerd op monsters van gronden waarin een bodemontwikkeling heeft plaatsgevonden en het mengmonster van de ondergrond hiermee niet vergelijkbaar is.

In totaal zijn 11 kolomexperimenten uitgevoerd, waarvan 5 in duplo. De duplo's zijn verkregen door na de beëindiging van een verdringing van  $Ca^{++}$  door  $Na^+$  of  $Mg^{++}$ , het experiment in de omgekeerde richting uit te voeren. Hierbij is de Na of Mg oplossing waarmee de kolom oorspronkelijk in evenwicht is gebracht als voedingsoplossing genomen. In figuren 3.1 t/m 3.16, APPENDIX 1, zijn de relatieve concentratiecurven van

de genoemde experimenten weergegeven. Tevens zijn de curven van de verdelingsverhoudingen over de geadsorbeerde fase en opgeloste fase en de berekende adsorptie-isothermen weergegeven. De verdelingsverhoudingen en de adsorptie-isothermen zijn berekend met het computerprogramma PARDJUST. Het programma PARDJUST is een aangepaste en uitgebreide versie van het programma PARDET (BLÖMER, 1985).

Tabel 3.3a. Concentraties van de evenwichtsooplossing ( $C_{init}$ ) en voedingsoplossing ( $C_{feed}$ ) in de micro-kolomproeven met Na/Ca uitwisseling

Experiment no.	$C_{init}$ (mmol/l)		$C_{feed}$ (mmol/l)		$C_o$ (meq/l)
	Na	Ca	Na	Ca	
Ia mengmonster ondergrond; $C_o$ 'laag'	-	0,67	0,63	0,09	0,97
Ib mengmonster ondergrond; duplo	0,63	0,09	-	0,67	0,81
II mengmonster ondergrond; $C_o$ 'hoog'	-	2,85	5,46	0,21	5,88
III eerdgrond wortelzone; $C_o$ 'laag'	-	0,66	1,22	0,07	1,38
IV eerdgrond wortelzone; $C_o$ 'hoog'	-	2,92	5,28	0,29	5,96

Tabel 3.3b. Concentraties van de evenwichtsooplossing ( $C_{init}$ ) en voedingsoplossing ( $C_{feed}$ ) in de micro-kolomproeven met Mg/Ca uitwisseling

Experiment no.	$C_{init}$ (mmol/l)		$C_{feed}$ (mmol/l)		$C_o$ (meq/l)
	Mg	Ca	Mg	Ca	
V mengmonster ondergrond; $C_o$ 'laag'	-	0,67	0,61	0,09	1,69
VI mengmonster ondergrond; $C_o$ 'laag'	-	0,85	0,70	-	1,74
VIIa mengmonster; $C_o$ 'laag'; flow=1/4	-	0,68	0,71	-	1,82
VIIb duplo	0,71	-	-	0,68	1,82
VIIIa mengmonster ondergrond; $C_o$ 'hoog'	-	2,93	2,81	0,21	6,34
VIIIb duplo	2,81	0,21	-	2,93	6,31
IXa mengmonster ondergrond; $C_o$ 'hoog'	-	2,93	2,67	-	5,70
IXb duplo	2,67	-	-	2,93	5,70
Xa eerdgrond wortelzone; $C_o$ 'laag'	-	0,69	0,62	0,07	1,43
Xb duplo	0,62	0,07	-	0,69	1,43
XI eerdgrond wortelzone; $C_o$ 'hoog'	-	2,95	2,54	0,32	5,83

In tabel 3.3a en 3.3b zijn de concentraties van de oplossingen vermeld, waarmee de kolom is doorgespoeld voor de start van het betreffende kolomexperiment ( $C_{init}$ ), de concentraties van de voedingsoplossing die is gebruikt om het(de) betreffende kation(en) te verdringen ( $C_{feed}$ ) en het concentratieniveau ( $C_0$ ).

De in tabel 3.3 weergegeven concentratieniveaus komen niet geheel overeen met de som van de macro-kationen in de voedingsoplossing. Tijdens het doorspoelen met de voedingsoplossing loste er calciumcarbonaat op, hetgeen resulteerde in een verhoging van de  $Ca^{++}$  concentraties met 10% - 20%. Bij de berekening van het concentratieniveau van elke voedingsoplossing is de hoeveelheid opgeloste  $Ca^{++}$  bij de som van de macro-kationen opgeteld.

In de figuren 3.1 t/m 3.16 is voor het verdringende kation de curve relatief t.o.v. de voedingsconcentratie en voor het verdrongen kation de curve relatief t.o.v. initiële concentratie, zie APPENDIX 1.

Bij de indringing van een inerte en geretardeerde stof in een kolom zal het front zich langs een bepaalde gradiënt door de kolom verplaatsen. Deze verplaatsing wordt geïllustreerd in figuur 3.17.

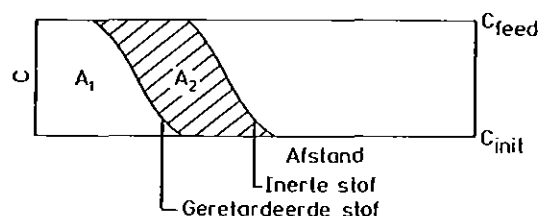


Fig. 3.17. Verplaatsing van een inerte en geretardeerde stof door een kolom

De berekening van de verdelingsverhouding  $R_d$  is afgeleid van de vergelijking voor de bepaling van de indringingsdiepte  $X_p$ , zoals die wordt gegeven door BOLT (1978).

$$X_p = \frac{V}{\theta} \frac{1}{(1 + \Delta q/\theta c)} = \frac{1}{(1 + R_d)} \quad (1)$$

met  $\Delta q = q_{\text{feed}} - q_{\text{init}}$ ;  $\Delta c = c_{\text{feed}} - c_{\text{init}}$   
 en  $R_d = \Delta q / \Delta c$

waarin:

$X_p$	indringingsdiepte van de geretardeerde stof (m)	
$V$	verplaatste volume	( $\text{m}^3/\text{m}^2$ )
$\theta$	vochtfractie	(-)
$q_{\text{feed}}$	geadsorbeerde hoeveelheid, nieuw evenwicht	( $\text{keq}/\text{m}^3$ )
$q_{\text{init}}$	geadsorbeerde hoeveelheid, oud evenwicht	( $\text{keq}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{feed}}$	concentratie voedingsvloeistof	( $\text{keq}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{init}}$	concentratie initiele vloeistof	( $\text{keq}/\text{m}^3$ )

De toepassing van deze vergelijking op het concept in figuur 3.17  
 levert de volgende uitdrukking:

$$A_1 = (A_1 + A_2) \frac{1}{1 + R_d} \quad (2)$$

$R_d$  kan worden afgeleid uit de verhouding tussen de vloeistofvolumes  
 van een niet-geretardeerde stof en een inerte stof:

$$R_d = \frac{A_1 + A_2}{A_1} - 1 \quad (3)$$

De tijdstippen waarop de geretardeerde en de inerte stof een bepaalde  
 relatieve concentratie hebben bereikt, worden resp.  $t_{\text{ret}}(c)$  en  $t_{\text{con}}(c)$   
 genoemd. Deze relatieve concentratie  $\langle c \rangle$  waarbij de initiele  
 concentratie 0 is en de concentratie van de voedingsoplossing 1  
 bedraagt, correspondeert met de vloeistofvolumes  $A_1$  en  $(A_1 + A_2)$ .  
 De distributieverhouding kan worden berekend volgens:

$$R_d(c) = \frac{t_{\text{ret}}(c)}{t_{\text{con}}(c)} - 1 \quad (4)$$

De distributieverhouding  $R_d(c)$  kan worden geformuleerd als de helling  
 langs curve van de  $q$ - $c$  relatie op een bepaald punt van de curve.

NOTA 1809

$$R_d(c) = \lim_{\Delta c \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\theta \Delta c} \quad (5)$$

De geadsorbeerde hoeveelheid kan worden berekend m.b.v. de volgende integraal:

$$q(c) = \int_{c_1}^{c_2} R_d(c) dc \quad (6)$$

De berekeningsmethode ter bepaling van de adsorptie-isothermen is geïllustreerd in fig. 3.17. Hierbij is gebruik gemaakt van het concept dat wordt gegeven in vgl.(7).

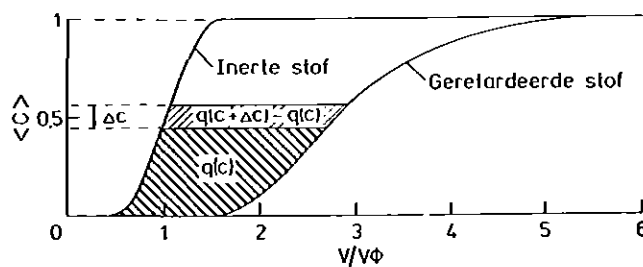


Fig. 3.18. Berekeningen van de geadsorbeerde hoeveelheid vanuit doorbraakcurven

De geadsorbeerde hoeveelheid stof aan het complex is berekend vanuit de concentratie-integraal tussen de curven van de geretardeerde stof en de inerte stof volgens:

$$q(c + \Delta c) = q(c) + \frac{1}{\langle T \rangle} * \int_c^{c+\Delta c} (t_{ret}(c) - t_{con}(c)) dc \quad (7)$$

$$Q(c) = val * (c_{feed} - c_{init}) \frac{100 \theta_v}{\rho_d} * q(c) \quad (8)$$

waarin

$q(c)$	: relatieve hoeveelheid geadsorbeerde stof bij een bepaald relatief concentratieniveau	(-)
$Q(c)$	: geadsorbeerde hoeveelheid stof bij een bepaald concentratieniveau	(meq/100gr)
val	: valentie van het kation	(eq/mol)
$\langle T \rangle$	: gemiddelde doorbraaktijd	(min)
$C_{feed}$	: concentratie van de voedingsoplossing	(mol/l)
$C_{init}$	: concentratie van de initiele oplossing	(mol/l)
	: volume vochtgehalte	(-)
$\rho_d$	: droge bulkdichtheid	(kg/l)
$c$	: relatieve concentratie	(mol/l)
$\Delta c$	: concentratie toename	(mol/l)
$t_{ret}(c)$	: tijdstip waarop de geretardeerde stof een bepaald niveau bereikt	(min)
$t_{con}(c)$	: tijdstip waarop de inerte stof een bepaald niveau bereikt	(min)

In de figuren waarin de geadsorbeerde hoeveelheid stof is uitgezet tegen de concentratie valt op dat slechts een geringe fractie van de CEC wordt bezet door het verdringende ion.

Twee redenen hiervoor kunnen zijn:

- \* het kationenaandeel van de voedingsoplossing bestond niet voor 100% uit het verdringende kation.
- \* tijdens de experimenten loste er  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$  op, waardoor het aandeel van het verdringende kation in het totaal van de kationen verminderde.

Toch kunnen deze 2 redenen niet een volledige verklaring zijn voor het waargenomen verschijnsel.

De gravimetrisch bepaalde porositeit komt overeen met de porositeit die is berekend uit de doorbraaktijd, kolomlengte en flux. Het volledige vloeistof-volume heeft aan het stoftransport deelgenomen en een eventuele stagnante fase, veroorzaakt door een 'dead end pore system' is te verwaarlozen.

De doorbraken met  $\text{Na}^+$  in de kolom zijn snel verlopen. Bij lage waarden van  $V/V_0$  heeft de  $\text{Na}^+$  concentratie van het effluent bijna de waarde van de voedingsconcentratie al bereikt. Het lange staartverloop,

waarbij de concentratie op het niveau van ca.  $0,95 \cdot c_{\text{feed}}$  blijft, kan worden verklaard uit het oplossen van  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$ .

Een andere mogelijke verklaring is de beschrijving van de kationen uitwisseling in kolomexperimenten als een diffusie proces. De experimenten VIIa en VIIb zijn uitgevoerd om te controleren of de stroomsnelheid in de bodemkolom van invloed is op de grootte van het deel van het adsorptiecomplex dat deelneemt aan de uitwisseling. Binnen het traject van stroomsnelheden waarmee is gewerkt blijkt deze factor geen invloed te hebben (zie fig.3.8, fig.3.9 en tabel 3.3b). Indien het genoemde adsorptiedeficiet wordt veroorzaakt door een diffusie proces, zou in het effluent het niveau van de voedingsconcentratie na meer dan 1000 maal doorspoelen worden bereikt. In de experimenten met Na/Ca uitwisseling werd dit niveau na ca. 20 maal doorspoelen bereikt. De meetfout van de AAS waarmee de Na bepalingen zijn uitgevoerd bedraagt ca. 3%.

Vanuit de bepaalde relaties tussen de geadsorbeerde stof en de concentraties is m.b.v. een optimaliseringsprocedure een schatting gemaakt van het deel van het adsorptiecomplex dat deelneemt aan kationenuitwisseling.

Voor de Na/Ca-uitwisseling is uitgegaan van een Gapon vergelijking en voor de Mg/Ca-uitwisseling is een Kerr vergelijking gebruikt.

$$\frac{\Gamma_{\text{Na}}}{\Gamma_{\text{Ca}}} = K_g \frac{c_{\text{Na}}}{\sqrt{c_{\text{Ca}}/2}} ; \frac{\Gamma_{\text{Na}}}{\text{CEC}-e - \Gamma_{\text{Na}}} = K_g \frac{c_{\text{Na}}}{\sqrt{(c_o - c_{\text{Na}})/2}} \quad (9a)$$

$$\frac{\Gamma_{\text{Mg}}}{\Gamma_{\text{Ca}}} = K_k \frac{c_{\text{Mg}}}{c_{\text{Ca}}} ; \frac{\Gamma_{\text{Mg}}}{\text{CEC}-e - \Gamma_{\text{Mg}}} = K_k \frac{c_{\text{Mg}}}{c_o - c_{\text{Mg}}} \quad (9b)$$

Deze vergelijkingen zijn herschreven naar een kleinste kwadraten fouten-functie.



NOTA 1809

$$M = \sum_{i=1}^n (\Gamma_{Na}(i) \sqrt{((c_o - c_{Na}(i))/2) - K_g c_{Na}(i) (CEC-e - \Gamma_{Na}(i))})^2 \quad (10a)$$

$$M = \sum_{i=1}^n (\Gamma_{Mg}(i) (c_o - c_{Mg}(i)) - K_k c_{Mg}(i) (CEC-e - \Gamma_{Mg}(i)))^2 \quad (10b)$$

waarin

M	:	foutenfunktie	
CNa	:	natrium concentratie	(eq/l)
CCa	:	calcium concentratie	(eq/l)
CMg	:	magnesium concentratie	(eq/l)
Na	:	geadsorbeerde hoeveelheid natrium	(meq/100gr)
Ca	:	geadsorbeerde hoeveelheid calcium	(meq/100gr)
Mg	:	geadsorbeerde hoeveelheid magnesium	(meq/100gr)
Kg	:	Gapon uitwisselingsconstante	(mol/l)**0,5
Kk	:	Kerr uitwisselingsconstante	(-)
CEC-e:		aandeel van de adsorptiecapaciteit dat deelneemt aan de kationenuitwisseling	(meq/100gr)

Door deze vergelijkingen uit te werken en naar de CEC-e en Kg of Kk te differentieren zijn vergelijkingen verkregen waaruit deze parameters kunnen worden opgelost.

Een bezwaar tegen deze procedure is dat van tevoren een bepaalde relatie wordt opgelegd aan het adsorptie-concentratie verband. De gevonden waarden voor de parameters staan vermeld in de tabellen 3.4a en 3.4b.

Met behulp van een gevoeligheidsanalyse is een indruk verkregen van de spreiding van de gevonden waarden. Hierbij is een variatie aangebracht in de waarden van Co, zoals die staan vermeld in tabel 3.3a en 3.3b in de range 0,9\*Co - 1,1\*Co. Ook is een variatie aangebracht in het concentratiebereik van de isotherm, die in de foutenfunktie is ingevoerd. Er is gevarieerd van 0-84% tot 0-96% van het concentratiebereik van het verdringende kation.

Als maat voor de variatie is de helft van het verschil tussen de extreme waarden, verkregen uit de bovengenoemde gevoeligheidsanalyse, genomen. De waarden voor de berekende variatie zijn tussen haakjes aangegeven.

Tabel 3.4a. Resultaten van de micro-kolomproeven met Na/Ca uitwisseling

no.	<T> (min)	R <sub>d</sub> (-)	Ret (-)	C <sub>o</sub> (meq/l)	Ads (meq/100gr)	CEC-e (meq/100gr)	K <sub>g</sub>
Ia	23,91	0,48	0,65	0,97	0,007	0,015 (0,001)	19,4 (0,5)
Ib	23,16	0,44	0,70	0,81	0,007	0,013 (0,002)	18,6 (2,7)
II	25,49	0,58	0,63	5,88	0,074	0,11 (0,01)	7,1 (0,6)
III	73,90	3,19	0,24	1,38	0,106	0,16 (0,03)	7,6 (1,4)
IV	59,44	2,37	0,30	5,96	0,331	1,8 (0,2)	0,5 (0,1)

Tabel 3.4b. Resultaten van de microkolomproeven met Mg/Ca uitwisseling

no.	<T> (min)	R <sub>d</sub> (-)	Ret (-)	C <sub>o</sub> (meq/l)	Ads (meq/100gr)	CEC-e (meq/100gr)	K <sub>k</sub>
V	279,85	16,34	0,057	1,69	0,480	0,71 (0,12)	0,77 (0,06)
VI	348,04	20,57	0,046	1,74	0,689	0,84 (0,17)	0,67 (0,09)
VIIa	1258,40	18,45	0,051	1,82	0,608	0,91 (0,17)	0,56 (0,07)
VIIb	1335,57	19,64	0,048	1,82	0,668	0,93 (0,13)	0,73 (0,06)
VIIIa	137,39	7,51	0,117	6,34	1,101	1,46 (0,30)	0,47 (0,07)
VIIIb	170,24	9,55	0,095	6,31	1,330	1,62 (0,35)	0,51 (0,08)
IXa	136,77	7,48	0,118	5,70	0,938	1,08 (0,22)	0,48 (0,07)
IXb	140,31	7,70	0,115	5,70	1,023	1,06 (0,16)	0,76 (0,09)
Xa	1065,72	59,42	0,017	1,43	1,936	2,62 (0,46)	0,50 (0,05)
Xb	1111,14	62,00	0,016	1,43	2,043	2,44 (0,26)	0,81 (0,03)
XI	272,28	14,44	0,065	5,83	1,946	2,54 (0,39)	0,55 (0,05)

waarin

$\langle T \rangle_{ret}$ : doorbraaktijd van de geretardeerde stof

$\langle T \rangle_{con}$ : doorbraaktijd van de inerte stof

$R_d$  : gemiddelde distributie coefficient; berekend volgens:

$$R_d = (\langle T \rangle_{ret} / \langle T \rangle_{con}) - 1$$

Ret : gemiddelde retardatie factor; berekend volgens:

$$Ret = 1 / (1 + R_d)$$

$C_0$  : electrolyt niveau; berekend als de som van de macro-kationen in equivalenten

Ads : tijdens de kolomproef geadsorbeerde hoeveelheid van de geretardeerde stof

Het gedeelte van het adsorptiecomplex dat deelneemt aan de kationuitwisseling (CEC-e) is in het algemeen kleiner bij  $Na^+$  dan bij  $Mg^{++}$ . De CEC-e in het mengmonster van de ondergrond is kleiner dan voor de wortelzone van de eerdgrond. De berekeningsresultaten voor de CEC-e van de experimenten Xa, Xb en XI benaderen de waarde van de basenverzadiging (ca. 2,7 meq/100gr), zoals die is gevonden m.b.v. de BASCOMB methode.

Voor de  $Mg^{++}$  adsorptie-isothermbepalingen in het bodemmonster van de ondergrond (V t/m IXb) is de CEC-e bij 'lage'  $C_0$ -waarden kleiner dan bij 'hoge'  $C_0$ -waarden. Het aantal waarnemingen per bodemmonster en per kationsoort is te klein om een verband tussen het concentratieniveau  $C_0$  en de CEC-e te schatten.

De waarden van de Gapon-constante vertonen in de gevoeligheidsanalyse een grotere variatie dan de waarden van de Kerr-constante. Voor de waarden van CEC-e is een tegenovergestelde tendens waarneembaar. De variaties in de bovengenoemde parameters worden met name veroorzaakt door de variatie van het concentratieniveau.

### 3.2. Kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater

Vanuit de doorbraakcurven van een inerte stof zijn enkele fysische parameters berekend met het programma PARDJUST. De waarden van deze

parameters en enkele andere systeemgrootheden zijn samengevat in tabel 3.5. Voor de lengte van de kolom is 1 lengte genomen. De lengtes van de verlengstukken zijn verrekend met de werkelijke kolomlengte op basis van volumina.

Tabel 3.5. Enkele fysische en chemische grootheden van de kolom en het bodemmateriaal in het kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater

CEC (BASCOMB)	5,18	(meq/100gr)
bezetting met Na	0,36	(meq/100gr)
K	0,23	(meq/100gr)
Ca	1,56	(meq/100gr)
Mg	0,36	(meq/100gr)
organische stof gehalte	1,7 <sup>2,5</sup>	(%)
kolomlengte	315,0	(mm)
flux	0,566	(mm/min)
porositeit	0,293	(-)
droge bulkdichtheid	1,593	(kg/l)
doorbraaktijd	162,78	(min)
aantal lagen	74	(-)
laagdikte	4,257	(mm)
dispersielengte	2,123	(mm)
dispersie coëfficiënt	4,108	(mm**2/min)

Opgemerkt dient te worden dat het gaat om optimale parameters waarmee het convectieve en dispersieve stoftransport kan worden beschreven. De waarden die worden gegeven voor de complexbezetting met macrokationen in tabel 3.5 hebben betrekking op een monster dat werd genomen uit dezelfde bulkvoorraad waaruit ook het bodemonmonster van de micro-kolom afkomstig is.

De kolom is enkele weken doorgespoeld met een regenwaterachtige oplossing, om een voor het computermodel EPIDIM goed gedefinieerde uitgangssituatie te verkrijgen (initialisatie). In tabel 3.6 zijn enkele analysegegevens vermeld van regenwater. Deze gegevens hebben als basis gediend voor de keuze van de samenstelling van de initiële oplossing.

Tabel 3.6. Concentraties van enkele componenten in regenwater

	1	2	3	
pH	5,62	3,08	5,2	
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	0,21	0,219	0,109	(mmol/l)
Ca <sup>++</sup>	0,12	0,027	0,020	(mmol/l)
Mg <sup>++</sup>	0,09	0,012	0,004	(mmol/l)
Cl <sup>-</sup>	0,27	0,255	0,141	(mmol/l)
Alk	0,002	-	0,010	(mmol/l)
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0,135	0,213	0,060	(mmol/l)

1: 3 \* ingedikt regenwater voor 1940 (APPELO, 1985)

2: 3 \* ingedikt regenwater 1978-1983 (APPELO, 1985)

3: regenwater nabij Amersfoort (KEMMERS, mon.med.)

Bij het samenstellen van de initiële oplossing is gelet op de verhouding tussen (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>) en (Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>) en is om praktische redenen gekozen voor een groot aandeel van Cl<sup>-</sup> in de anionensamenstelling.

Ten tijde van het initialiseren, zoals is beschreven in par.2.2, is de kolom niet helemaal in evenwicht gekomen met de regenwaterachtige oplossing. Door de lage concentraties vond er oplossing/verwerking van Ca<sup>++</sup> en Mg<sup>++</sup> zouten plaats. In tabel 3.7 zijn de concentraties (C<sub>init</sub>) gegeven van de vloeistof waarmee de bodemkolom in evenwicht wordt verondersteld voordat de infiltrate van Rijnwater plaats vond. De concentraties zijn berekend als het gemiddelde van de influent- en effluentconcentraties van monsters die enkele uren voor de start van de Rijnwaterinfiltratie zijn genomen. De concentraties in het Rijnwater (C<sub>feed</sub>) zijn eveneens enkele uren voor de start van de Rijnwaterinfiltratie genomen.

De gemiddelde temperatuur bedroeg 20°C. De druk in de kolom liep op tot ca. 9 atmosfeer.

Het Rijnwater is ca. 15% oververzadigd met CaCO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O). Tijdens het experiment is gepoogd om de pH van de voedingsoplossing zo veel mogelijk constant te houden door het afsluiten van het voorraad-vat. Tijdens het experiment dat ruim 20 dagen heeft geduurd is de pH van het Rijnwater ca. 0,2 eenheden gestegen.

Tabel 3.7. Concentraties van initieel water en Rijnwater

	$C_{init}$	$C_{feed}$	
pH	5,86	7,60	
Na <sup>+</sup>	0,115	3,02	(mmol/l)
Ca <sup>++</sup>	0,058	1,65	(mmol/l)
Mg <sup>++</sup>	0,010	0,44	(mmol/l)
Cl <sup>-</sup>	0,122	3,46	(mmol/l)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,110	2,74	(mmol/l)
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0,010	0,69	(mmol/l)

In tabel 3.8 wordt een balans gegeven van de beschouwde kationen na 161,2 kolomverversingen. Het is niet zinvol om een balans te geven van de anionen, aangezien HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> niet goed kon worden bepaald en de Cl<sup>-</sup> concentratie in de effluent monsters werd beïnvloed door een geringe lekkage van KCl uit de pH-meetcel.

Tabel 3.8. Balans van de kationen in het micro-kolomexperiment met infiltratie van Rijnwater

	(1)	(2)	(3)	
Na <sup>+</sup>	7,906	7,920	-0,014	(meq)
Ca <sup>++</sup>	8,639	6,773	1,866	(meq)
Mg <sup>++</sup>	2,304	1,876	0,427	(meq)
H <sup>+</sup>	0,074	2,367	-2,292	(meq)
Totaal	18,923	18,936	-0,013	(meq)

(1):  $V_0 * C_{init} + (161,2 - 1) * V_0 * C_{feed}$

(2): gemeten hoeveelheid

(3) = (1) - (2)

De balans volgens tabel 3.8 is niet sluitend. Volgens deze tabel is er een extra hoeveelheid van 0,013 meq kationen extra uit de kolom gekomen t.o.v. de berekende hoeveelheid. De balans is opgesteld na

161 kolomverversingen. Dit komt overeen met ruim 2,6 liter oplossing. Een gemiddelde afwijking van 0,005 meq/l door meetafwijkingen is klein te noemen.

Voor het verschil zijn de volgende verklaringen te geven:

- \* de genoemde meet-afwijkingen. De meetfout van de ICP bedraagt ca. 2 %;
- \* het effluent wordt na het verlaten van de kolom langs een van glas vervaardigde pH-meetcel geleid. Er zou extra natrium vanuit het glas in de oplossing terecht gekomen kunnen zijn;
- \* het oplossen/verweren van  $\text{Ca}^{++}$  en  $\text{Mg}^{++}$  mineralen.

In de figuren 3.19 t/m 3.24 in APPENDIX 2 zijn de concentratiecurven van  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , pH,  $\text{SO}_4^{--}$  en een inerte stof tegen het aantal kolomverversingen uitgezet.

geadsorbeerd.  $\text{Ca}^{++}$  1.866

$\text{Mg}^{++}$  0.427

$$\frac{0.427}{1.866} = k_k \frac{0.44 - 0.06}{1.65 - 0.06}$$

$$k_k = \frac{1.65 - 0.06}{0.44 - 0.06} \cdot \frac{0.427}{1.866} = 0.85$$

$$K_G = \frac{\Gamma_{\text{Mg}}}{\Gamma_{\text{Ca}}} \cdot \frac{\Gamma_{\text{Ca}}}{\Gamma_{\text{Mg}}} =$$

van uit veld gegevens:  $\left. \begin{array}{l} K_G = 10.5 \\ K_k = 0.3 \end{array} \right\}$

#### 4. MODELSIMULATIES MET HET MODEL EPIDIM

De gemeten concentratie curven hebben gediend ter calibratie en verificatie van het chemisch evenwichtsmodel EPIDIM.

Indien een transportschema wordt gebruikt dat uitgaat van een volledig achterwaartse, expliciete numerieke benadering, wordt de tijdstap berekend volgens (GROENENDIJK, 1985):

$$\Delta t = (\Delta z - 2\lambda)/u \quad (11)$$

waarin

$\Delta t$ :	tijdstapgrootte	(min)
$\Delta z$ :	laagdikte	(mm)
$\lambda$ :	dispersielengte	(mm)
$u$ :	werkelijke snelheid	(mm/min)

Het invullen van de waarden uit tabel 3.5 levert een tijdstapgrootte van  $5,56E-03$  min. Het experiment heeft  $2,93E+04$  minuten geduurd, zodat volgens dit schema  $3,9E+08$  evenwichtsberekeningen zouden moeten worden uitgevoerd om het experiment te simuleren.

Het aantal benodigde lagen is groot, omdat er een geringe dispersie optrad. Het bodemmateriaal bestond uit homogeen fijnzandig materiaal.

Er is gezocht naar een transportschema waarbij grotere tijdstappen kunnen worden gebruikt en er minder lagen nodig zijn. Bij gebruik van een transportschema waarbij de convectieterm volledig achterwaarts wordt gediscretiseerd, maar waarbij de dispersieterm gedeeltelijk voorwaarts en achterwaarts wordt uitgewerkt (GROENENDIJK, 1985), worden resultaten verkregen met voldoende nauwkeurigheid. De berekening geschiedt volgens het volgende schema:

$$C(i,j+1) = a_1 * C(i+1,j) + a_2 * C(i,j) + a_3 * C(i-1,j) \quad (12)$$



$$\text{met } a_1 = \frac{D^* \Delta t}{(\Delta z)^2} \quad (12a)$$

$$a_2 = 1 - \frac{u \Delta t}{\Delta z} - 2 \frac{D^* \Delta t}{(\Delta z)^2} \quad (12b)$$

$$a_3 = \frac{u \Delta t}{\Delta z} + \frac{D^* \Delta t}{(\Delta z)^2} \quad (12c)$$

Het stabiliteitscriterium hierbij is:

$$\frac{u \Delta t}{\Delta z} + 2 \frac{D \Delta t}{(\Delta z)^2} \leq 1 \quad (13)$$

De gebruikte waarden zijn:

laagaantal = 15;

$u$  = 1,9 mm/min;

$\lambda$  = 2,0 mm;

$D^*$  = 0,308 mm<sup>2</sup>/min;

$\Delta t$  = 8,9474 min en

$\Delta z$  = 21 mm,

zodat  $a_1$  = 0,00625,

$a_2$  = 0,17797 en

$a_3$  = 0,81578.

In figuur 4.1 zijn de gemeten curve en 3 berekende curven van de inerte stof doorbraak gegeven.

Er is van uitgegaan dat gedurende de eerste 20 kolomverseringen het effect van calciëverwerking gering is in vergelijking met het kationen uitwisselingsproces. De verhoudingen die zijn gevonden tussen de Na/Ca en Mg/Ca adsorptie-selectiviteitsconstanten (tabel 3.4a en 3.4b) zijn in eerste instantie gehandhaafd.

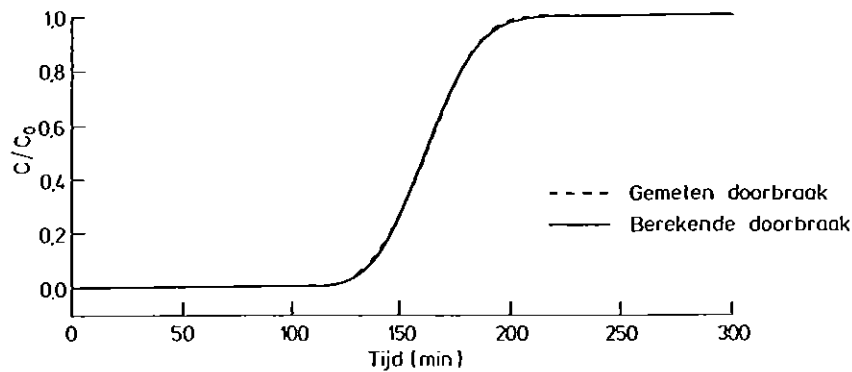


Fig.4.1a. Gemeten en berekende doorbraak van een inerte stof bij een laag aantal van 74

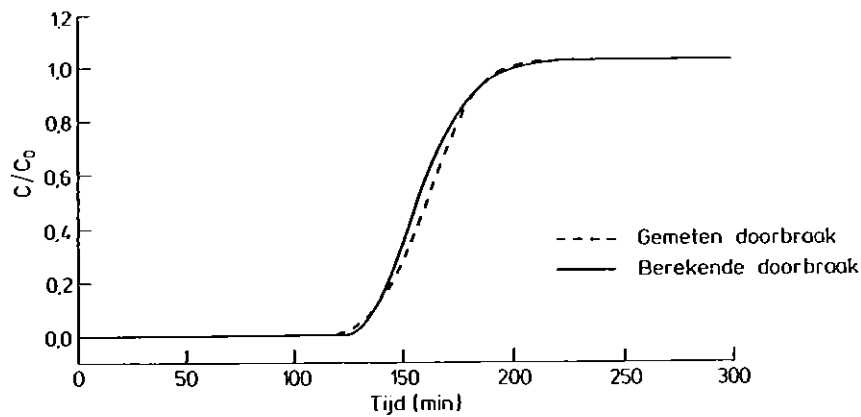


Fig. 4.1b. Gemeten en berekende doorbraak van een inerte stof bij een laag aantal van 15

Bij de berekening van de selectiviteitsconstanten t.o.v.  $H^+$  is er van uitgegaan dat het verschil tussen de CEC en de basenverzadiging zoals die in het veld is aangetroffen, is toe te schrijven aan  $H^+$  adsorptie. De verhouding in  $Ca^{++}/(H^+)^{**2}$  tussen de vloeistof fase en de geadsorbeerde fase heeft een beginschatting opgeleverd voor de  $K<Ca/H>$  waarde.

De K-waarden zijn zodanig bijgesteld dat het concentratieverloop gedurende de eerste 10 kolomverversingen zo goed mogelijk wordt beschreven. Met deze waarden zijn de simulaties voortgezet tot en met ruim 160 kolomverversingen en is door het bijstellen van de waarden voor de neerslag en verweringsreactiesnelheid voor calciet een zo goed mogelijke 'fit' verkregen.

De simulaties zijn uitgevoerd met 2 verschillende kation-uitwisselings beschrijvingen:

- \* Subroutine EPIADS3: 3 Vanselow vergelijkingen en een massabalans
- \* Subroutine EPIADS4: 2 Gapon vergelijkingen, een Kerr vergelijking en een massabalans.

Tabel 4.1. Selectiviteitsconstanten en reactiesnelheden voor calciet oplossen/neerslaan, gebruikt in de modelsimulaties

Parameter	Waarde	Eenheid	Formule
$K_v <1>$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	(-)	$K_v <1> = \frac{(F_{Na}) (M_{Na}) (H^+)}{(F_H) (M_H) (Na^+)}$
$K_v <2>$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	(mol/l)	$K_v <2> = \frac{(F_{Ca}) (M_{Ca}) (H^+)^2}{(F_H)^2 (M_H)^2 (Ca^{++})}$
$K_v <3>$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	(mol/l)	$K_v <3> = \frac{(F_{Mg}) (M_{Mg}) (H^+)^2}{(F_H)^2 (M_H)^2 (Mg^{++})}$
$K_g <1>$	3200,0	$(l^{1/2}/mol^{1/2})$	$K_g <1> = \frac{\Gamma_H \sqrt{(Ca^{++})}}{\Gamma_{Ca} (H^+)}$
$K_g <2>$	0,3	$(l^{1/2}/mol^{1/2})$	$K_g <2> = \frac{\Gamma_{Na} \sqrt{(Ca^{++})}}{\Gamma_{Ca} (Na^+)}$
$K_k$	0,6	(-)	$K_k = \frac{\Gamma_{Mg} (Ca^{++})}{\Gamma_{Ca} (Mg^{++})}$
$k_1 <neerslaan>$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	(min) <sup>-1</sup>	$k_1 = \frac{d (Ca^{++}) (CO_3^{--})}{dt} = -k_1 ((Ca^{++}) (CO_3^{--}) - K_{So})$
$k_1 <oplossen>$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	(min) <sup>-1</sup>	$k_1 =$

De waarden voor de reactiesnelheid voor het oplossen of neerslaan van calciëet was gelijk voor de beide simulaties. In tabel 4.1. is een overzicht gegeven van de in de simulaties gebruikte waarden.

De berekende hoeveelheid opgeloste calciëet gedurende de simulatie bedraagt 6,1 m mol/l. Dit komt overeen met 0,2 meq.

In de figuren 4.2 t/m 4.5 in APPENDIX 3 zijn de gemeten en de berekende concentratie curven tegen het aantal kolomverversingen weergegeven.

Het verloop van  $\text{Na}^+$  en  $\text{Mg}^{++}$  wordt goed gesimuleerd. De berekende  $\text{Ca}^{++}$  en pH curven wijken enigszins af van de gemeten curven. Hiervoor kunnen verschillende verklaringen worden gegeven:

\* De simulaties zijn uitgevoerd met 1 constante CEC van 5,18 meq/100gr.

Het bodemonmonster bevatte 1,7% organische stof. Het verschil tussen de minimum en maximum zuurgraad bedroeg 2,3 pH eenheden. Volgens HELLING et.al.(1964) neemt de CEC van pure organische stof 30 meq/100gr af per eenheid van pH daling. Voor het bodemonmonster dat is gebruikt in de kolomproef komt dit neer op ca. 1,2 meq/100gr. In de micro-kolomexperimenten ter bepaling van adsorptie-isothermen werd geconcludeerd dat het concentratie-niveau mogelijk van invloed is op de grootte van de adsorptiecapaciteit. Bij het initialiseren is de kolom min of meer in evenwicht gebracht met een regenwaterachtige oplossing met lage concentraties.

\* De beschrijving van het uitwisselingsproces met 1 waarde voor de adsorptie-selectiviteit, eventueel gecorrigeerd met activiteitscoëfficiënten, voldoet niet geheel. Met behulp van activiteitscoëfficiënten kan een proces als 'preferente adsorptie' worden gesimuleerd. Voor een betere beschrijving van de activiteitscorrectie in afhankelijkheid van de concentratie in de oplossing en aan het complex ontbreken de gegevens.

\* Tijdens de kolomproef kan er sprake van biologische activiteit in de kolom zijn geweest, met een directe invloed op de zuurhuishouding en daarmee een indirecte invloed op de huishouding van de andere kationen. Een aanwijzing hiervoor is het dag- en nachtritme van de pH-variatie van het effluent. Dit wijst op een temperatuurseffect die slechts voor een klein gedeelte kan worden verklaard uit een temperatuursinvloed van de pH-meetcel en de andere registratie-apparatuur.

Bij de weergave van de pH in fig. 3.22 is voor dit effect gecorrigeerd naar de gemiddelde temperatuur.

Aangezien de balans van de kationen (tabel 3.8) bijna sluitend is, kan dit proces geen grote rol hebben gespeeld.

- \* De formulering voor de verwering en neerslag van  $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})$  voldoet niet geheel. In de simulaties is gerekend met een constant oplosbaarheidsprodukt ( $\text{pK}_{\text{SO}} = 8,4$ ). Verwacht mag worden dat voor de verwering van 'vers'  $\text{CaCO}_3$  een groter oplosbaarheidsprodukt geldt dan voor 'oud'  $\text{CaCO}_3$ .

## 5. LITERATUUR

- APPELO, C.A.J., 1985. CAC, Computer Aided Chemistry, of de samenstelling van grondwater verklaard met een geochemisch rekenmodel, H<sub>2</sub>O (18), 1985, nr.26.
- BASCOMB, C.L., 1964. Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous soils.
- BLÖMER, F., 1985. PARDET, A computer programme for calculation parameters and exchange isotherms from breakthrough curves, ICW note 1644, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- BOLT, G.H., 1978. Transport and Accumulation of Soluble Soil Components, in: BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT, 1978. Soil Chemistry, A. Basic Elements, Developments in Soil Science 5A, Elsevier, Amsterdam.
- EL GUINDY, S. AND J. HARMSSEN, 1985. Rapid column experiments to study replacement of exchangeable cations in soil samples. In voorbereiding, aangeboden aan Geoderma.
- GROENENDIJK, P., 1985. A Mixing Cell Solute Transport Model with Exchange of Cations in Soils. Modelling and parameter estimation of transport and exchange of Na, Ca and Mg ions in soils applied to micro-column experiments and to the reuse of drainage water in Egypt. ICW nota 1578, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- GROENENDIJK, P., 1987. Onderzoek naar de effecten van wateraanvoer en peilveranderingen in agrarische gebieden op de waterkwaliteit in natuurgebieden; deel 3: EPIDIM, een chemisch evenwichtsmodel met adsorptie, verwerking en neerslag van calcië, ICW nota 1774, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- HAMMINGA, W., 1985. Het inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer (ICP/AES). ICW nota 1621, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- HARMSSEN, J., 1985. Optimalisatie van kolomkeus, eluenssamenstelling en detectie bij ionchromatografie van anorganische anionen. ICW nota 1699, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.

- HARMSSEN, J., H. van DRUMPT en J.M. MUYLEAERT, 1979. Een snelle methode voor de bepaling van bicarbonaat in grond-, oppervlakte- en afvalwater. *H<sub>2</sub>O* 12, 25, 585-586. Verspreide overdrukken 244.
- HELLING, C.S., G. CHESTERS and R.B. COREY, 1964. Contribution of Organic Matter and Clay to Soil Cation Exchange Capacity as Affected by the pH of the Saturating Solution, *Soil Science Proceedings*, Vol.28, No.4.
- HENDRIKS, R.F.A., 1986. Onderzoek naar de effecten van wateraanvoer en peilveranderingen in agrarische gebieden op de waterkwaliteit in natuurgebieden. Deel 4, Enkele hydrologische, bodemfysische en bodemchemische parameters uit twee SWNBL proefgebieden. ICW nota 1743, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- KEMMERS, R.H., 1983. De kalkpotentiaal als relevante parameter voor het natuurbeheer, ICW nota 1482, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- KNMI/RIVM, 1986. Chemische samenstelling van de neerslag in Nederland, Jaarrapport 1984, Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut, De Bilt en Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven.
- RIWA, 1986. De samenstelling van het Rijnwater in 1984 en 1985, Rapport van de werkgroep waterkwaliteit, Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven, Amsterdam.
- ROEST, C.W.J. and P.E. RIJTEMA, 1983. Analysis of a model for transport, adsorption and decomposition of solutes in the soil, ICW note 1404, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- SKOOG, D.A. and D.M. WEST, 1973. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Second Edition.
- VAN DEN TOORN, A. en J. PANKOW, Onderzoek naar de effecten van wateraanvoer en peilveranderingen in agrarische gebieden op de waterkwaliteit in natuurgebieden. deel 6: In 1986 bepaalde waterkwantiteits- en waterkwaliteits parameters in de 2 SWNBL-proefgebieden. ICW nota 1787, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.

APPENDIX 1.

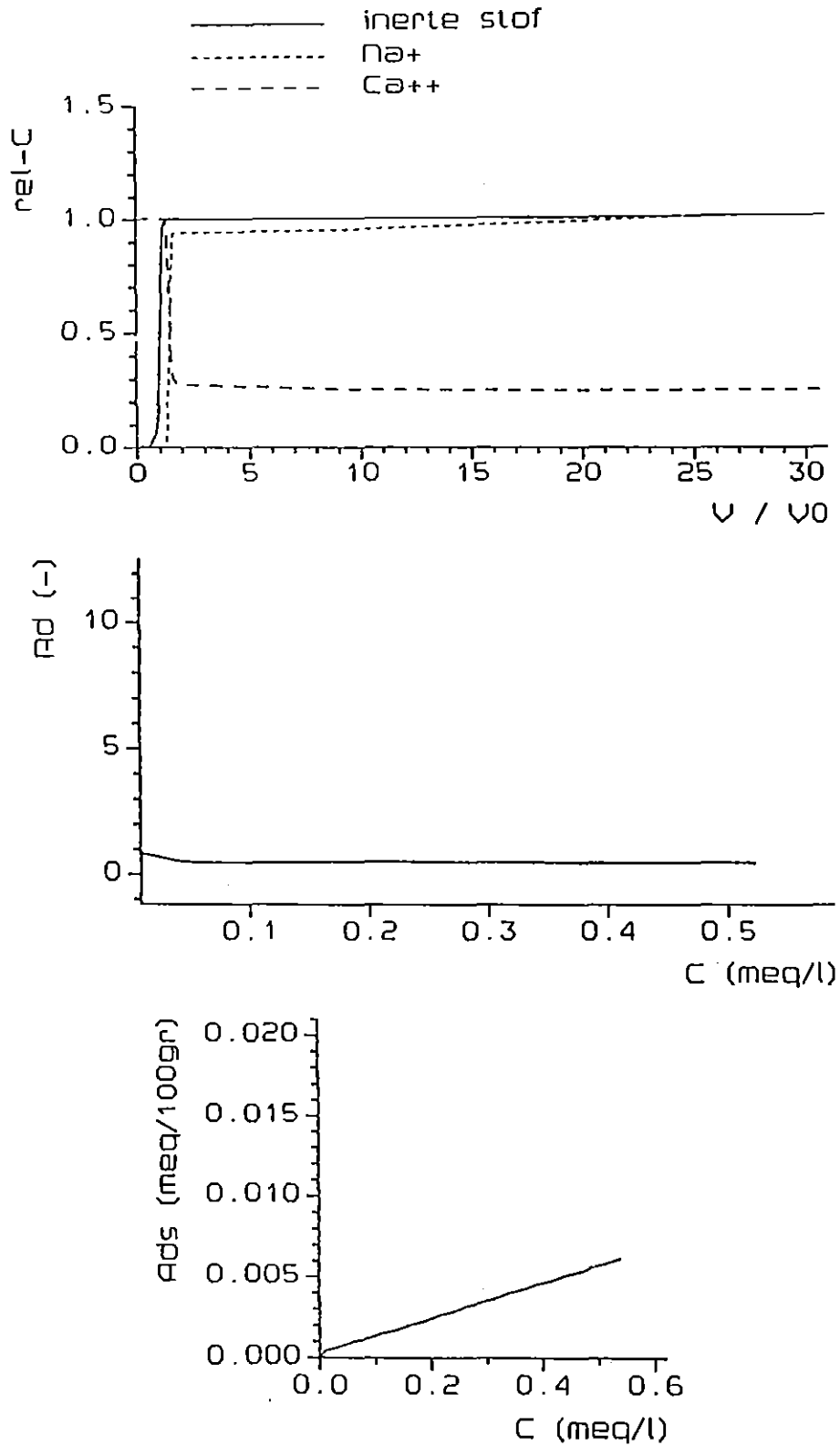


Fig. 3.1 Experiment no. Ia; Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; C<sub>0</sub> 'laag'.



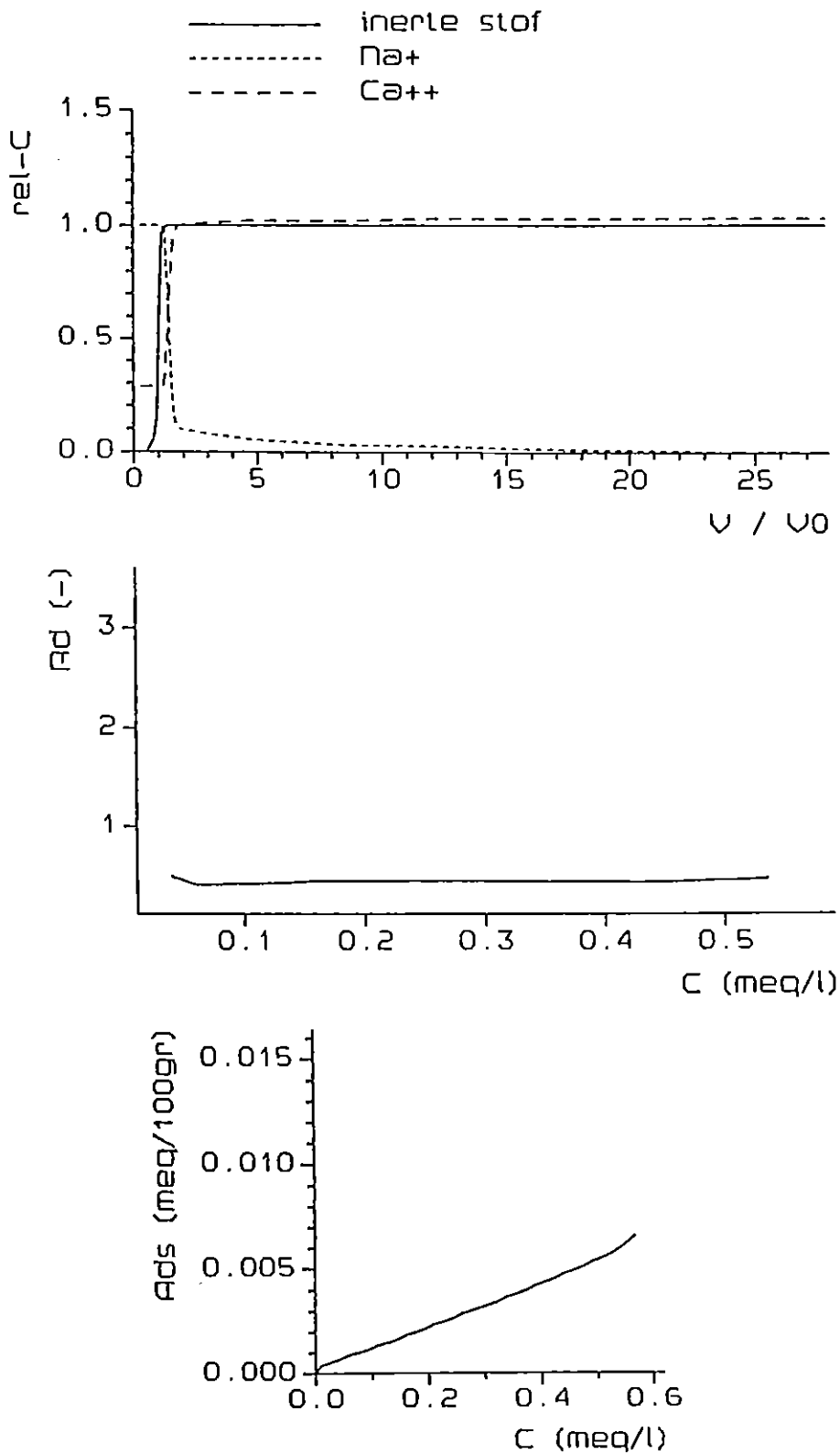


Fig. 3.2. Experiment no. Ib; Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; duplo

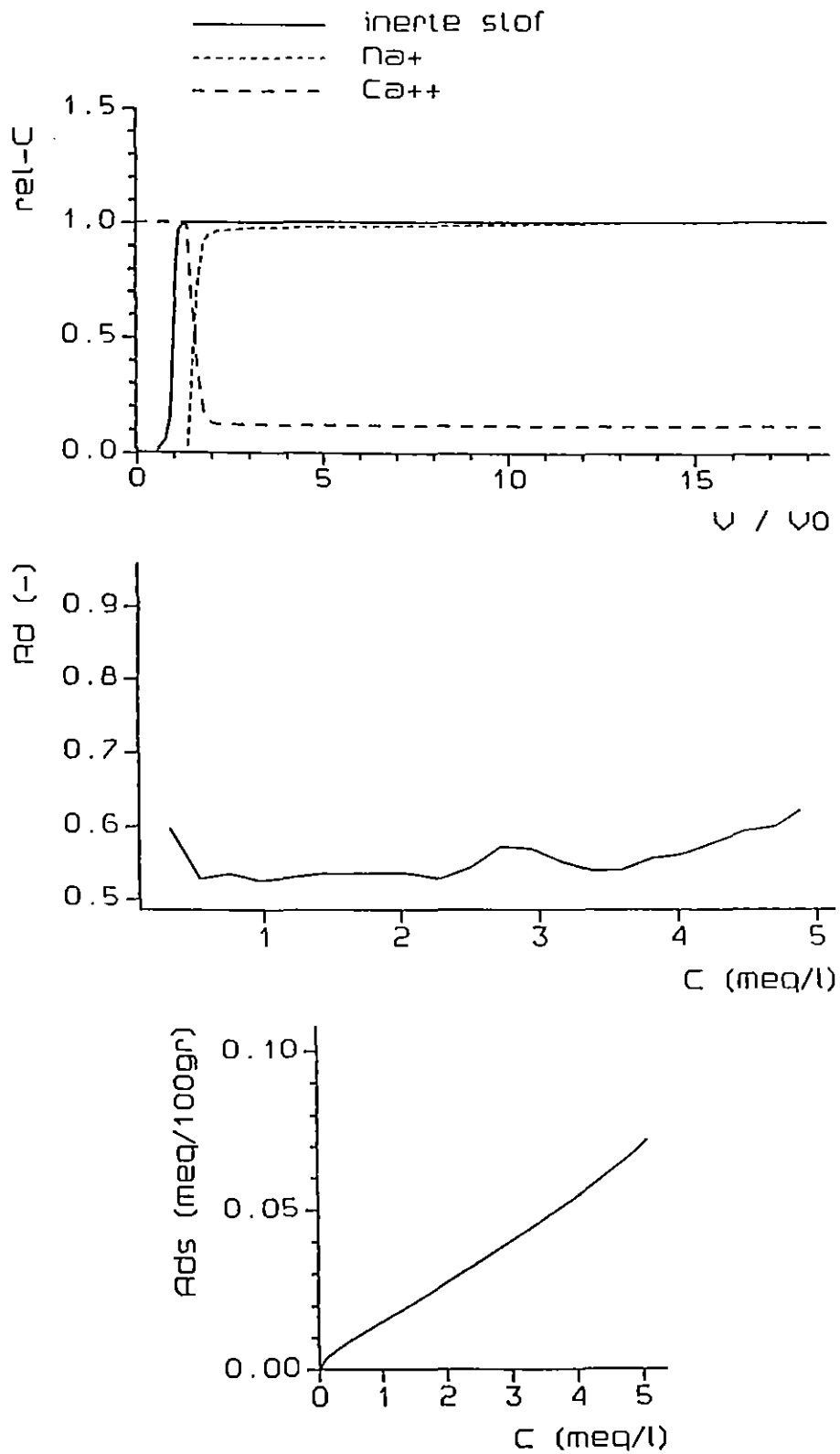


Fig. 3.3. Experiment no. II; Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; C<sub>0</sub> 'hoog'

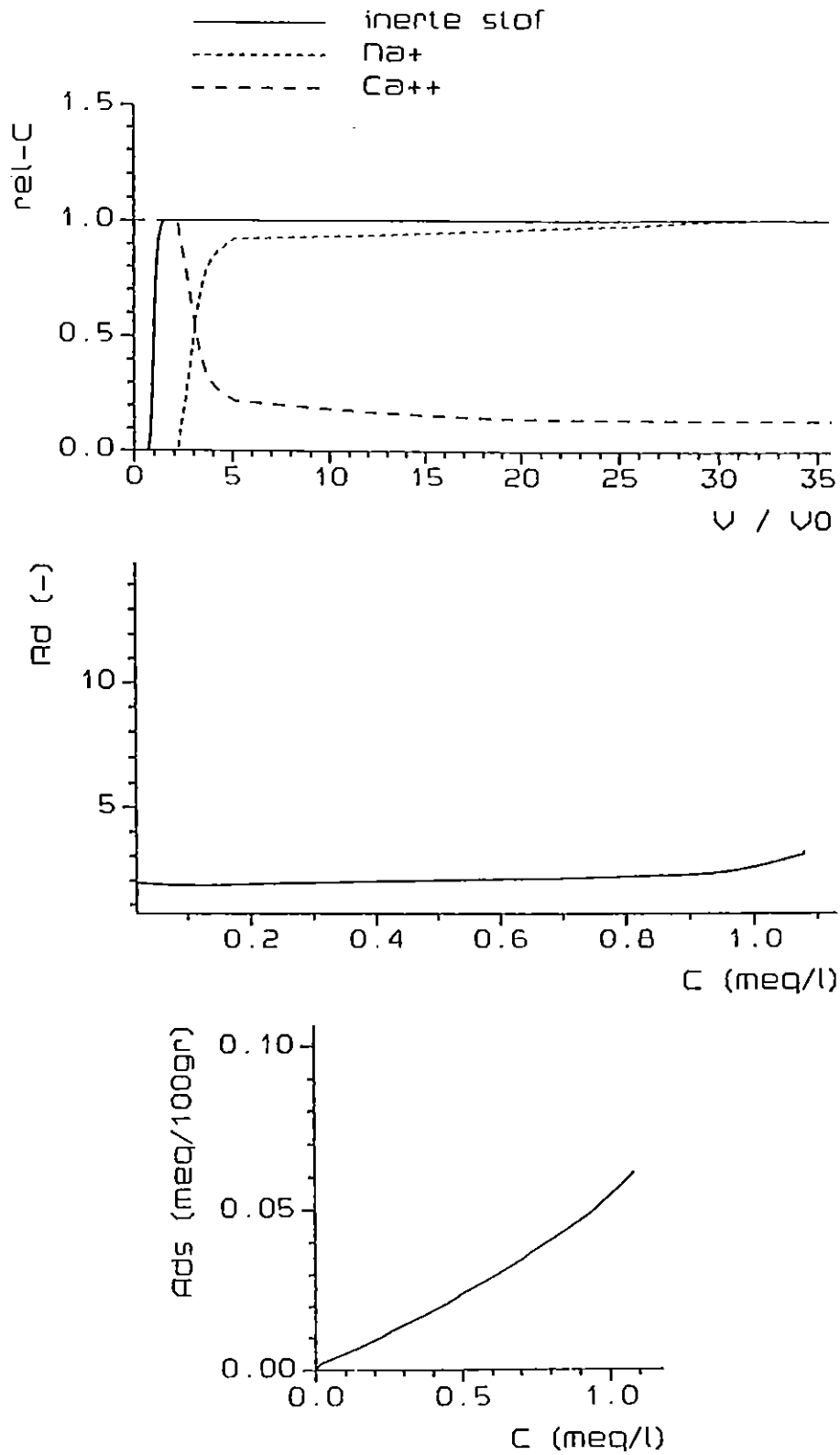


Fig. 3.4. Experiment no. III; Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in monster van eerdgrond wortelzone; C<sub>0</sub> 'laag'

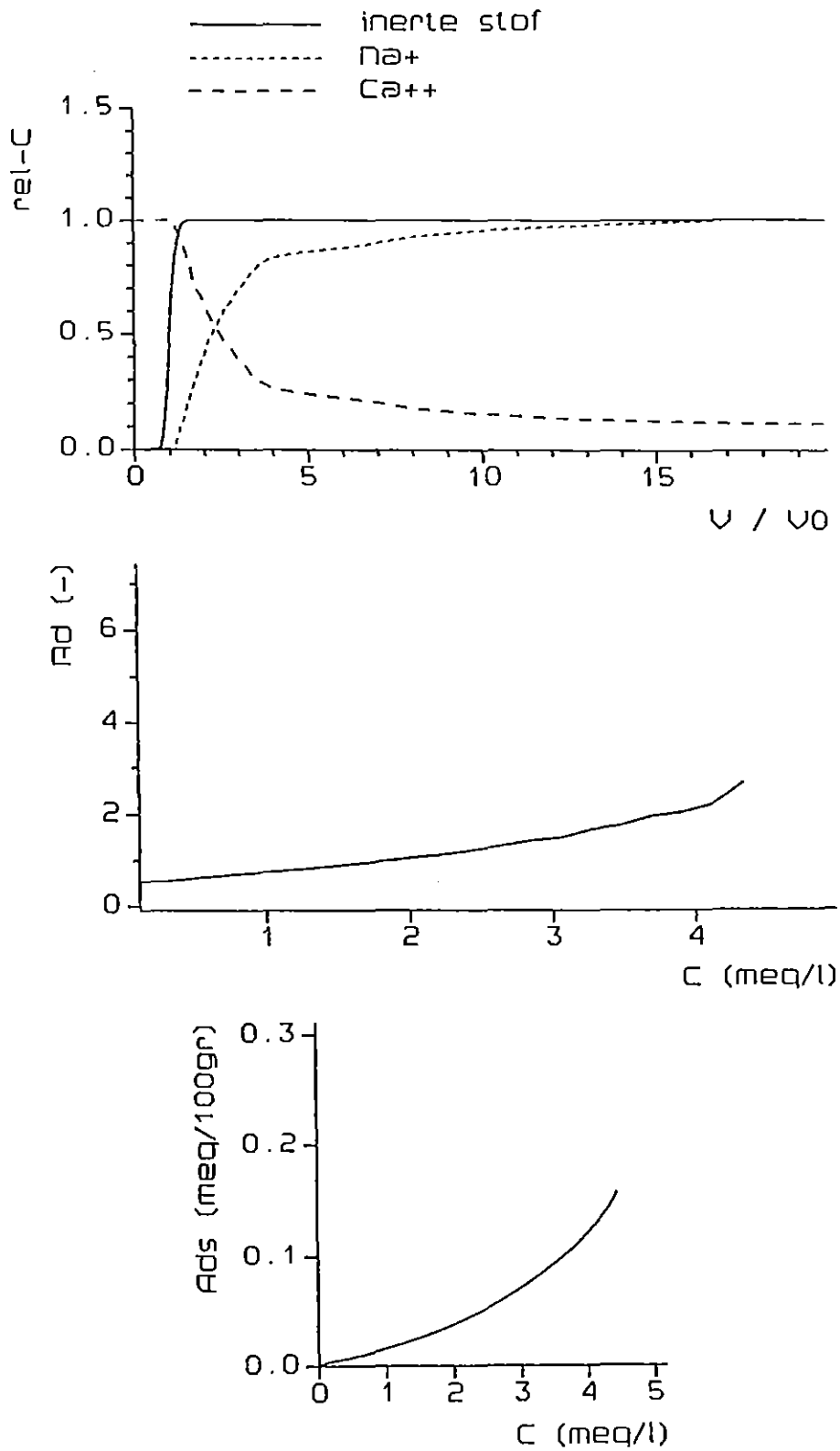


Fig. 3.5. Experiment no. IV; Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in monster van eerdgrond wortelzone; C<sub>0</sub> 'hoog'

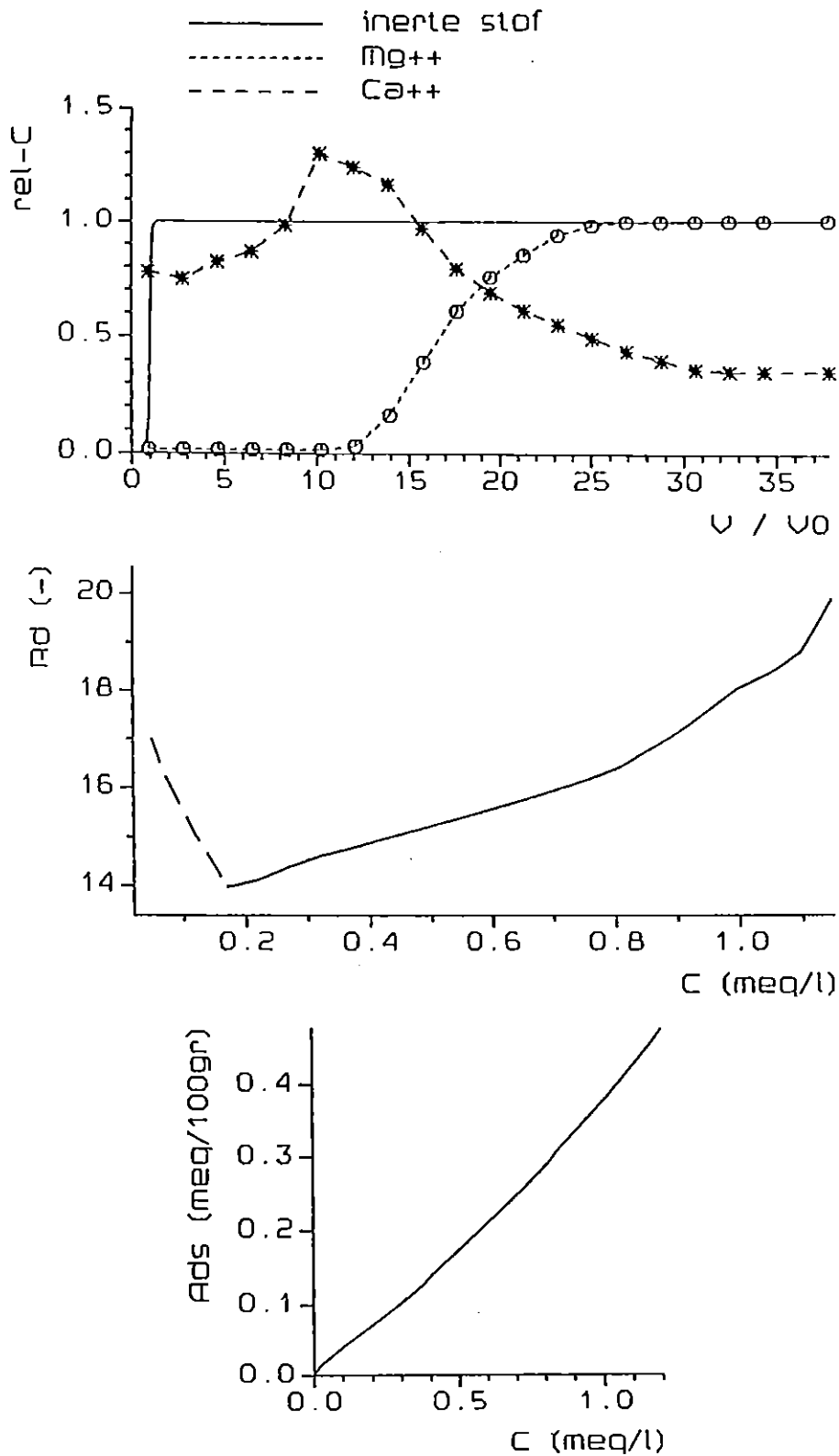


Fig. 3.6. Experiment no. V; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; Co 'laag'

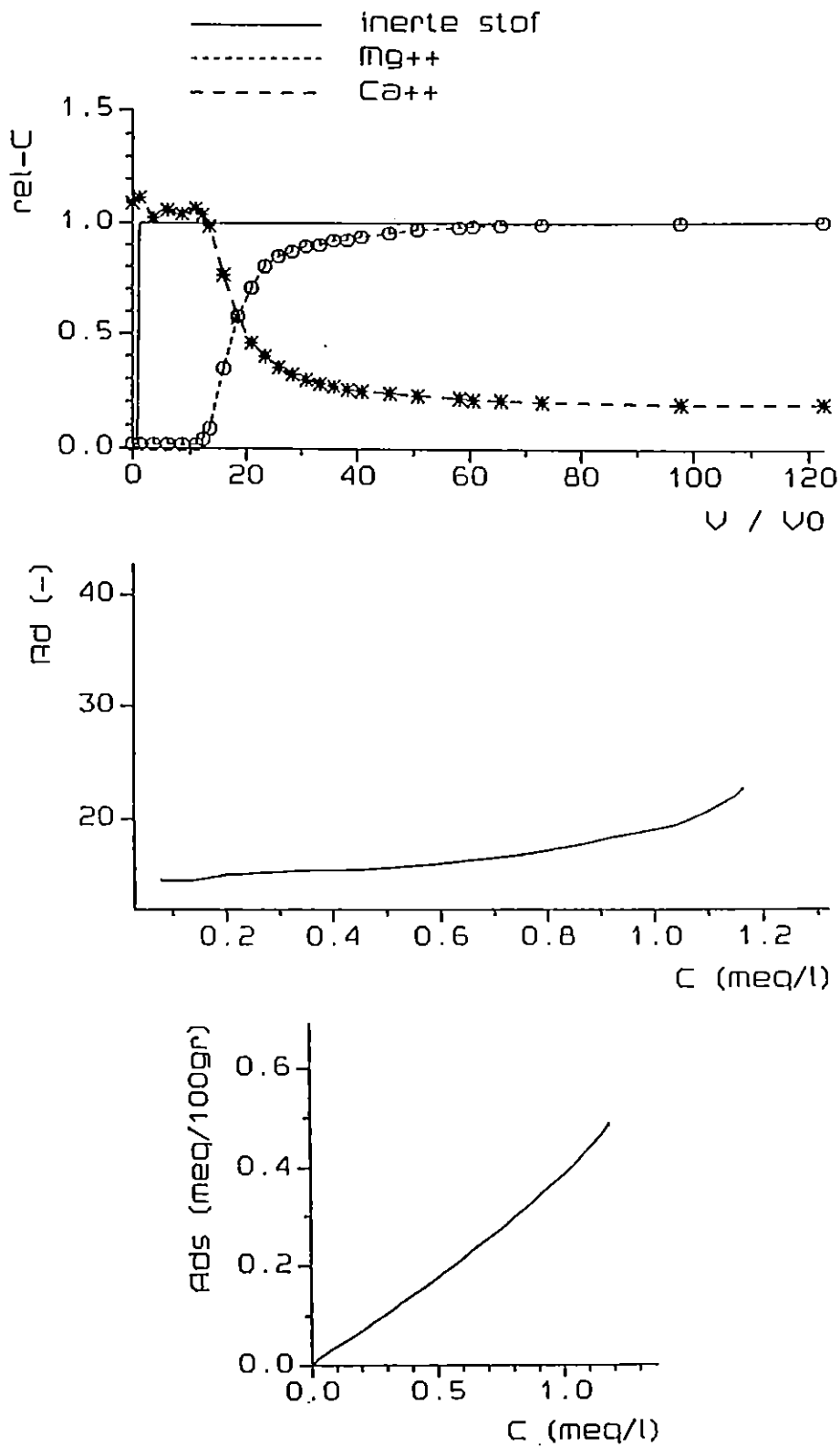


Fig. 3.7. Experiment no. VI;  $Mg^{++}/Ca^{++}$  uitwisseling in mengmonster van de ondergrond;  $C_0$  'laag'

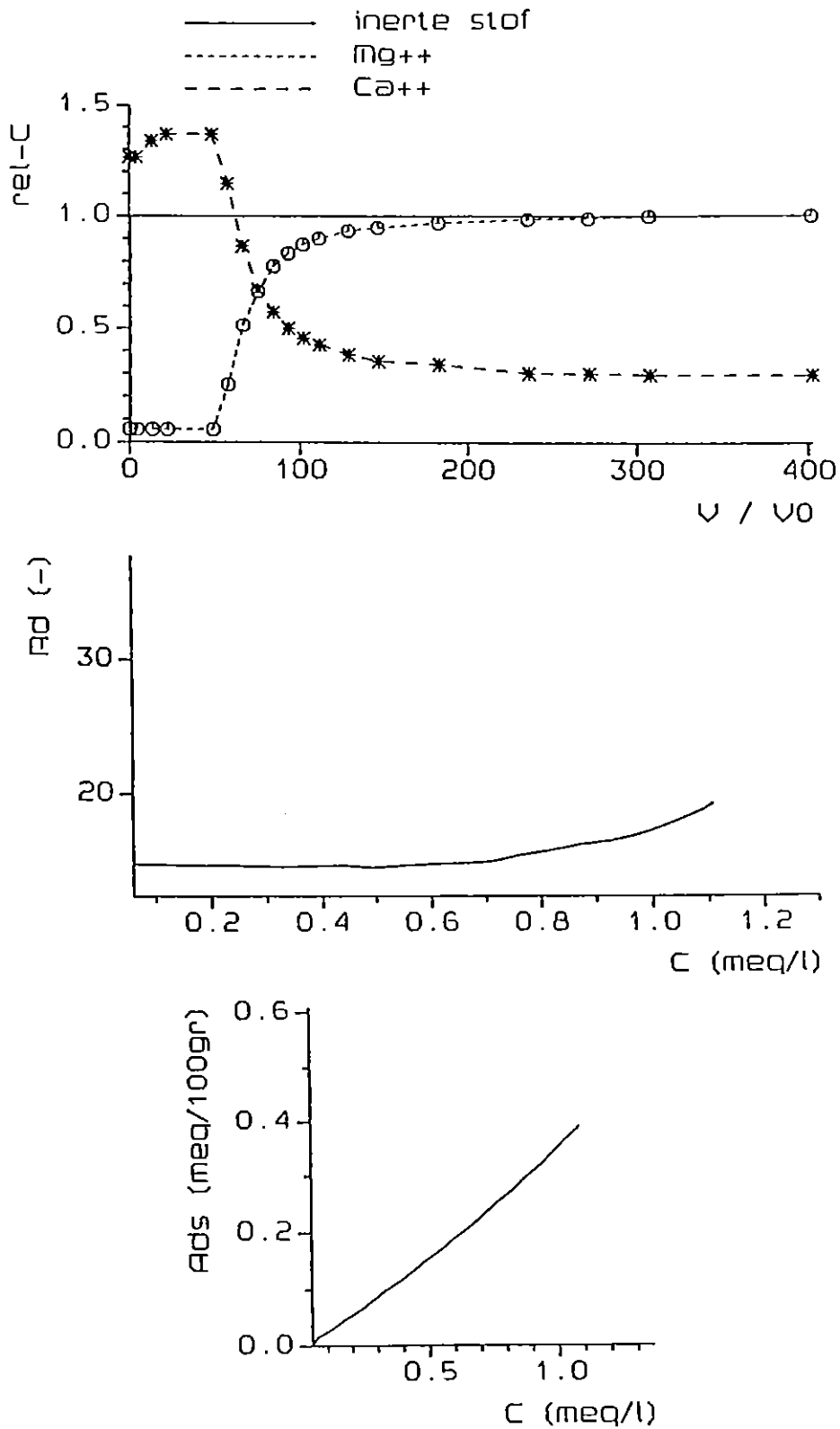


Fig. 3.8. Experiment no. VIIa; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; C<sub>0</sub> 'laag'; flow = 0,025 ml/min

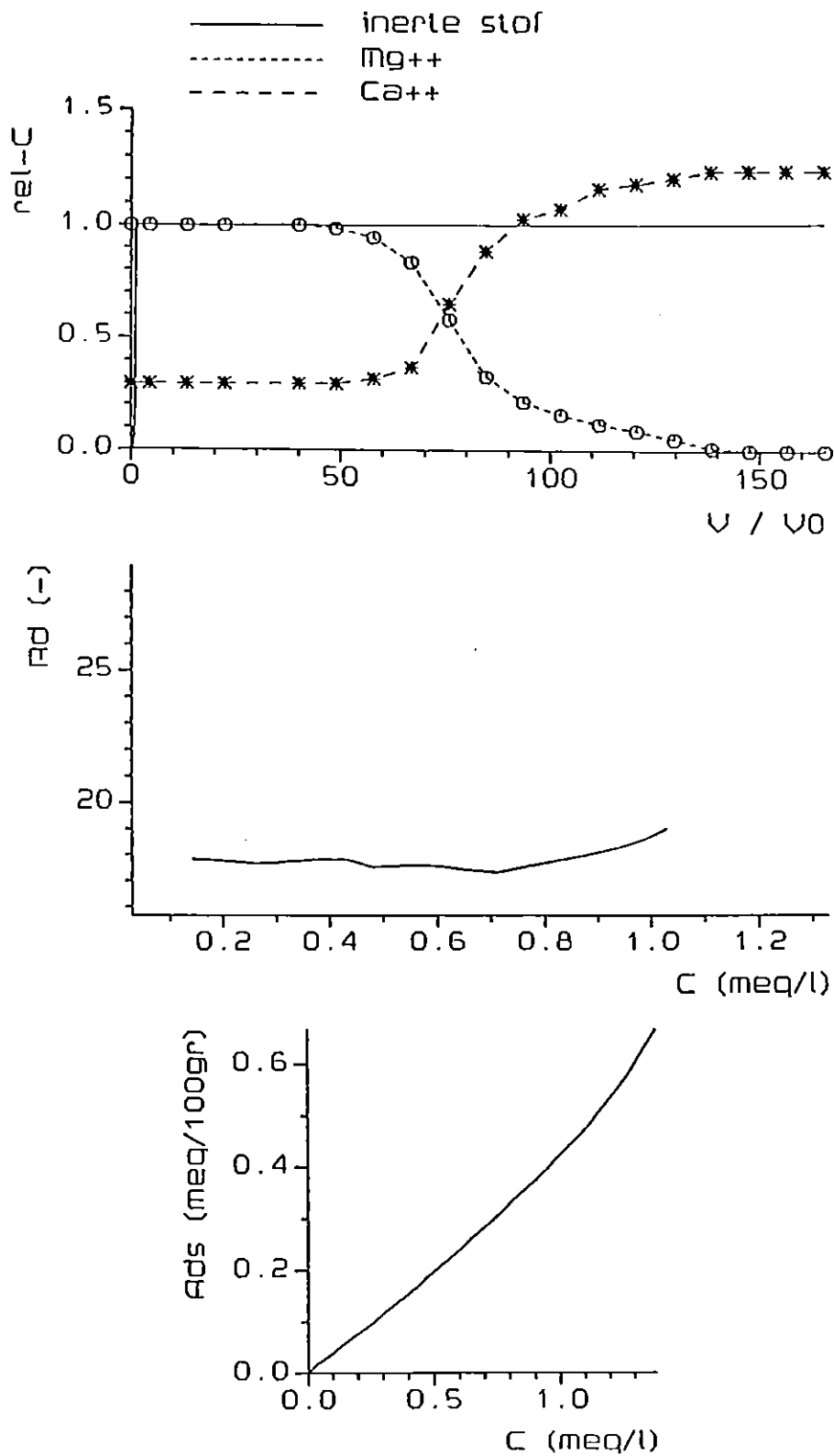


Fig. 3.9. Experiment no. VIIb; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; duplo



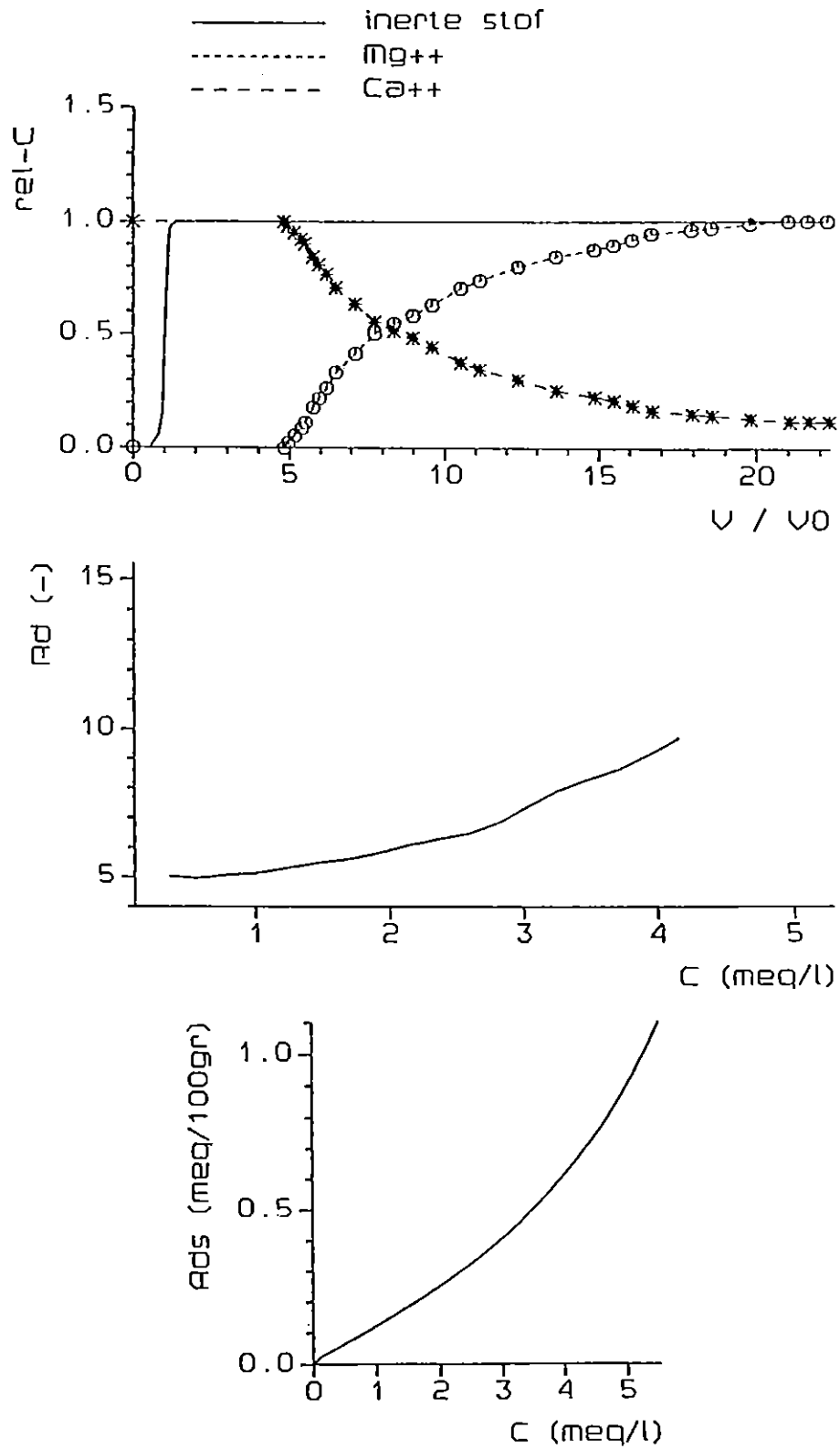


Fig. 3.10. Experiment no. VIIla; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; C<sub>0</sub> 'hoog'

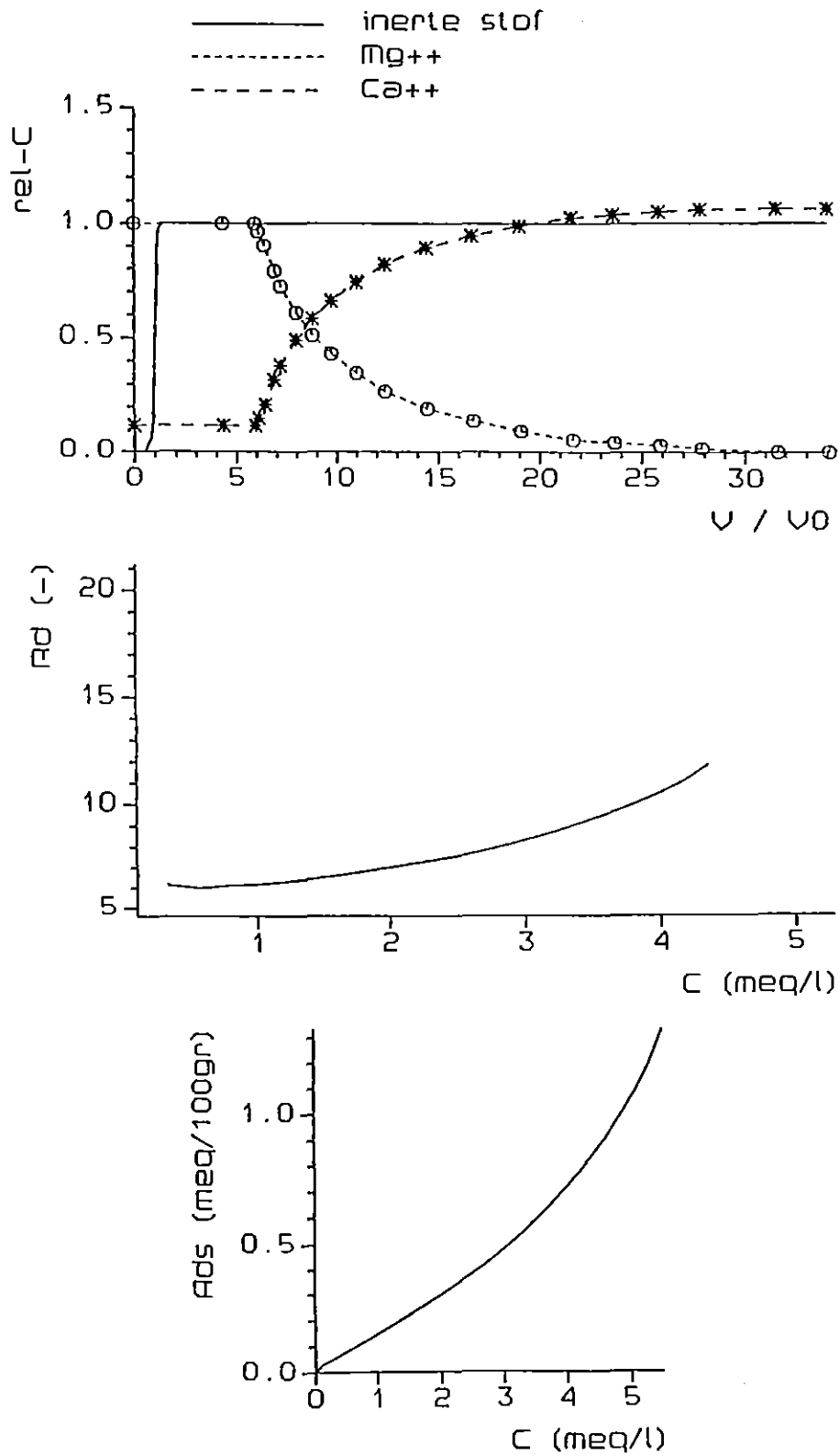


Fig. 3.11. Experiment no. VIIIb; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; duplo

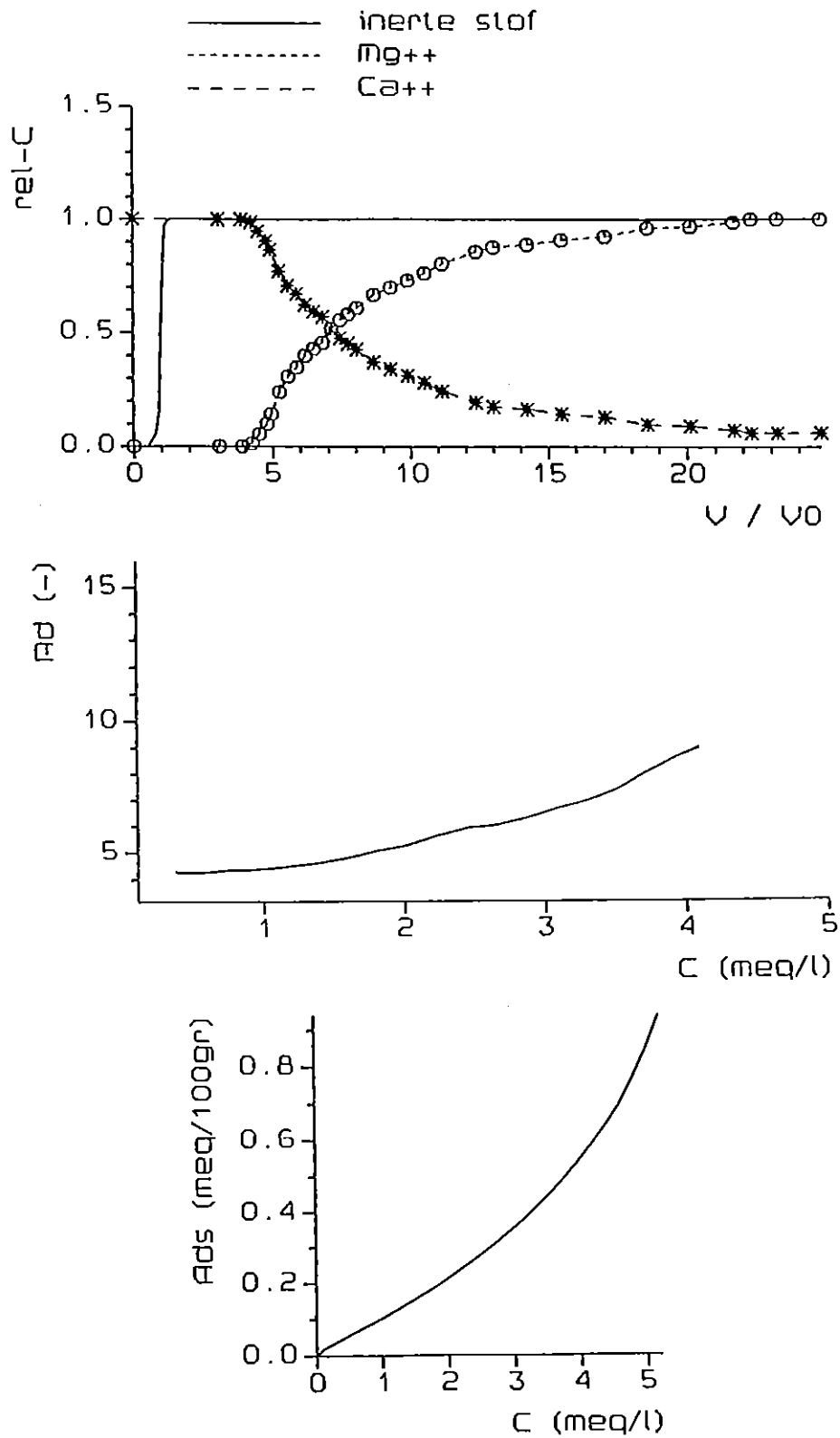


Fig. 3.12. Experiment no. IXa; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; C<sub>0</sub> 'hoog'

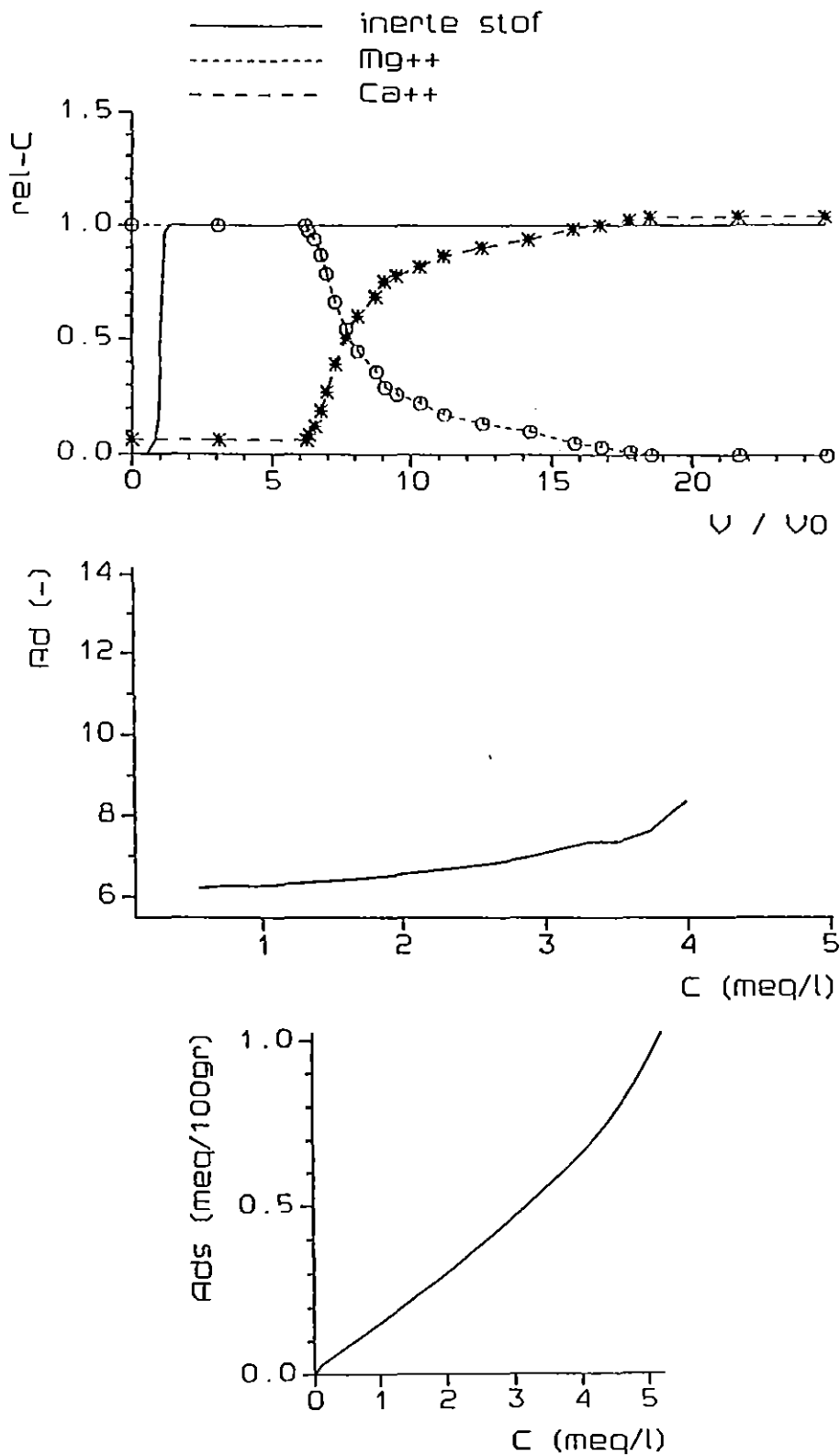


Fig. 3.13. Experiment no. IXb; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in mengmonster van de ondergrond; duplo

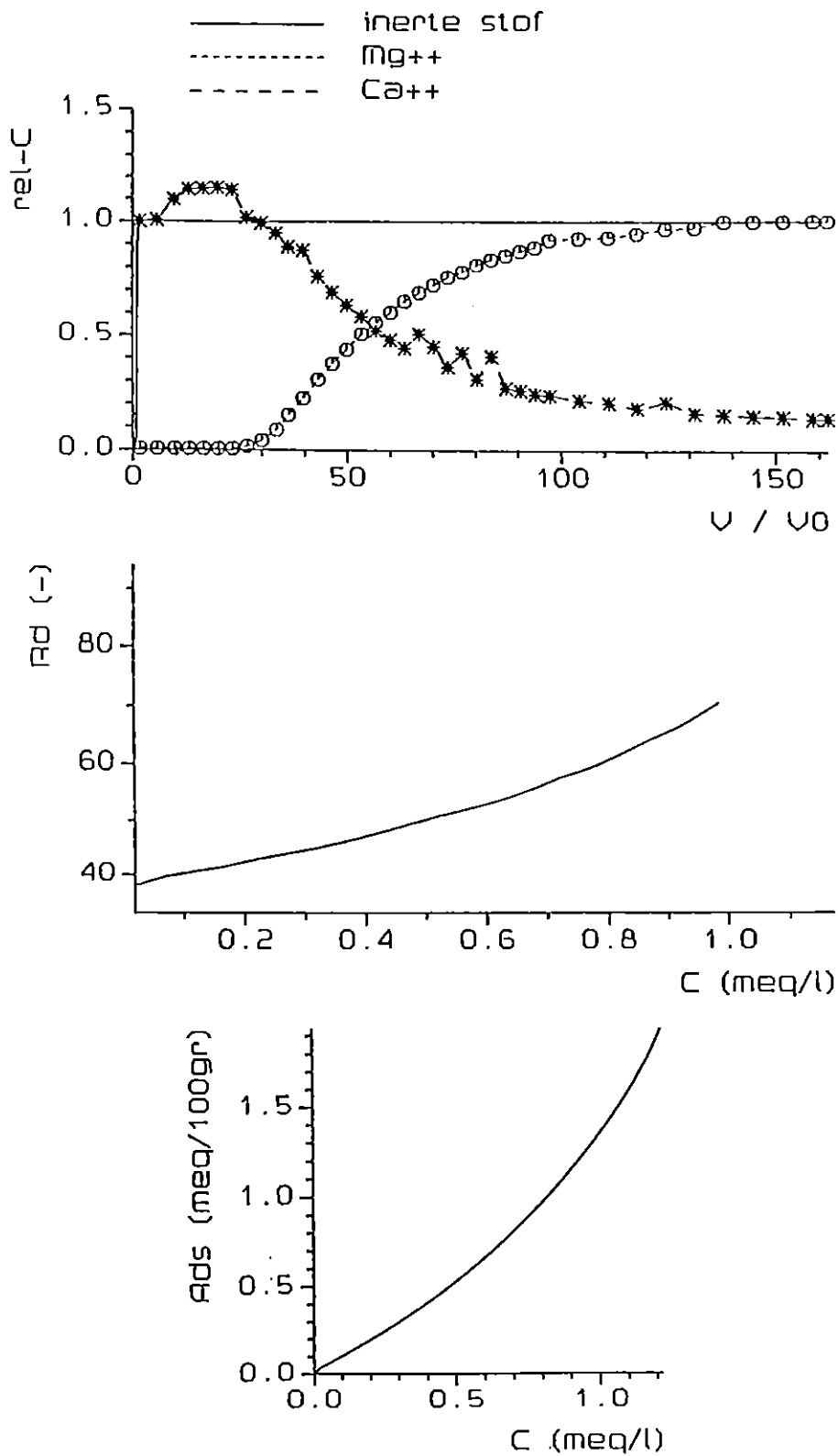


Fig. 3.14. Experiment no. Xa; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in monster  
 eerdgrond wortelzone; C<sub>0</sub> 'laag'

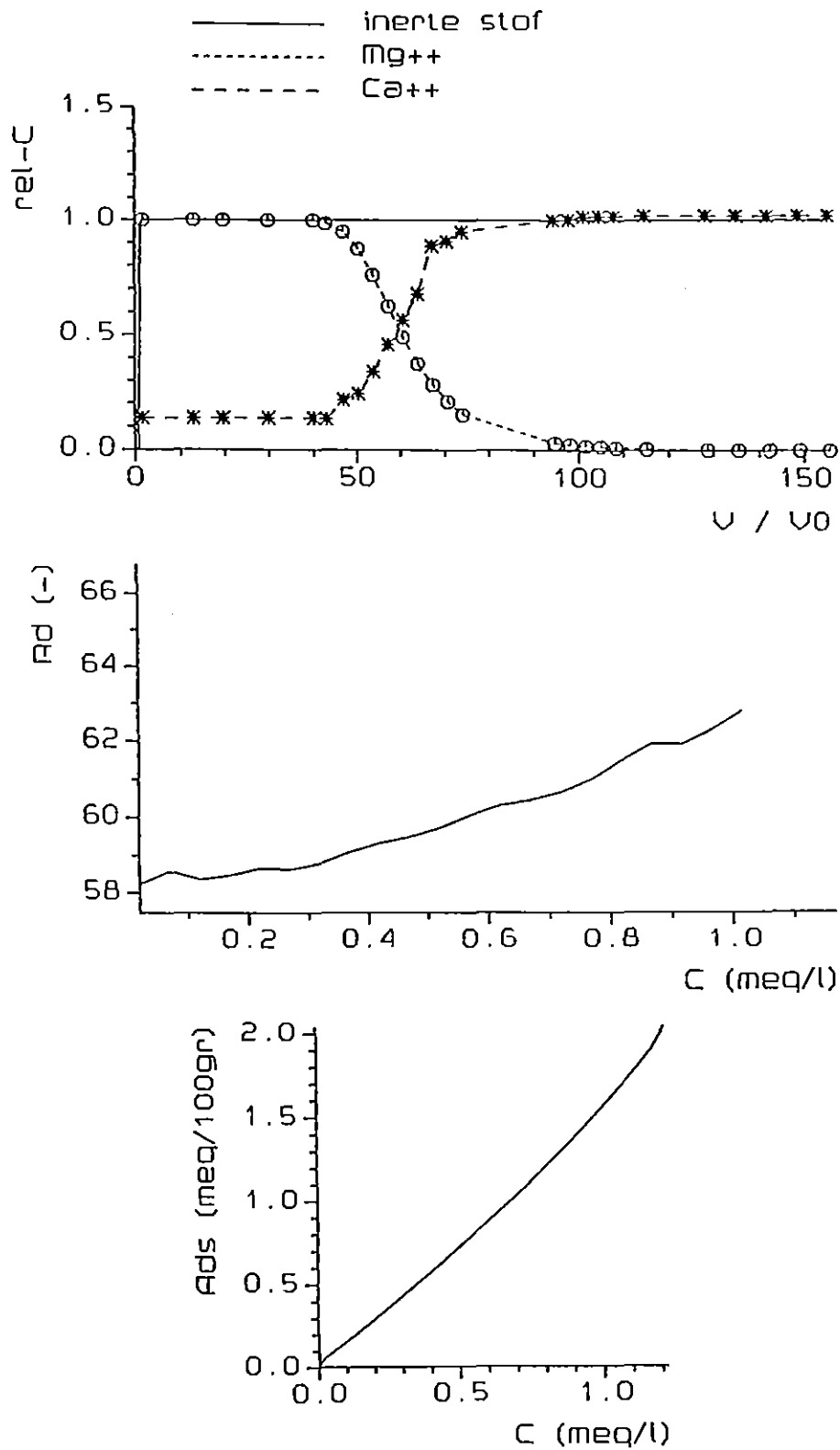


Fig. 3.15. Experiment no. Xb; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in monster eerdgrond wortelzone; duplo

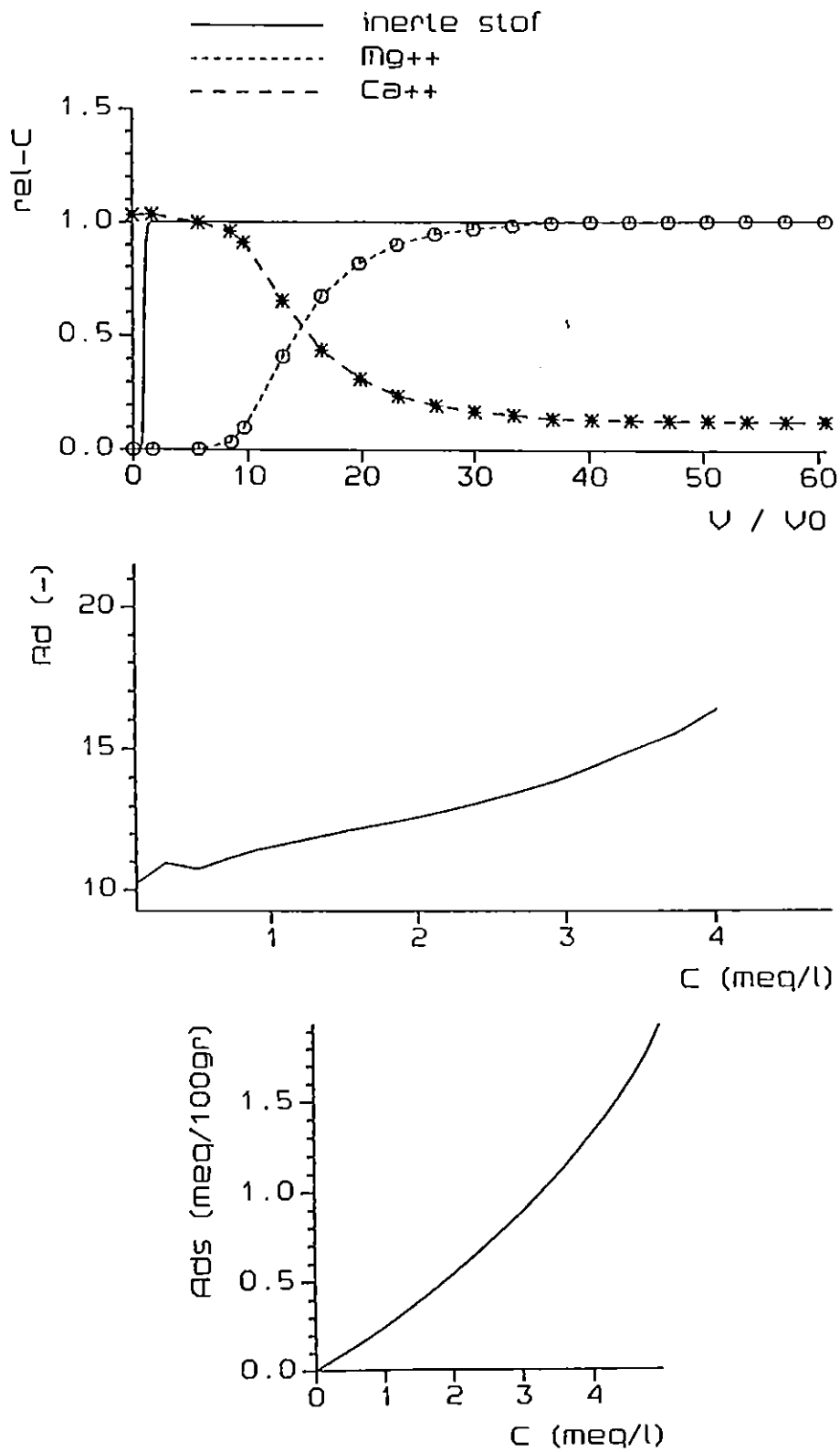


Fig. 3.16. Experiment no. XI; Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup> uitwisseling in monster eerdgrond wortelzone; C<sub>0</sub> 'hoog'

APPENDIX 2

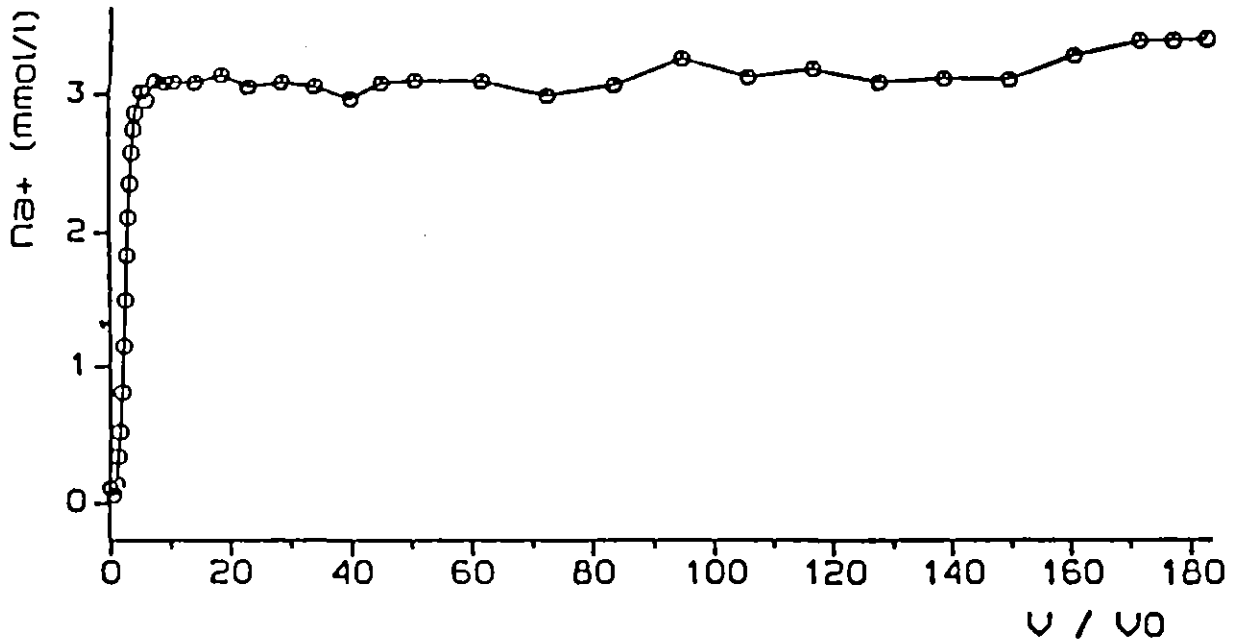


Fig. 3.19a.  $\text{Na}^+$  concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

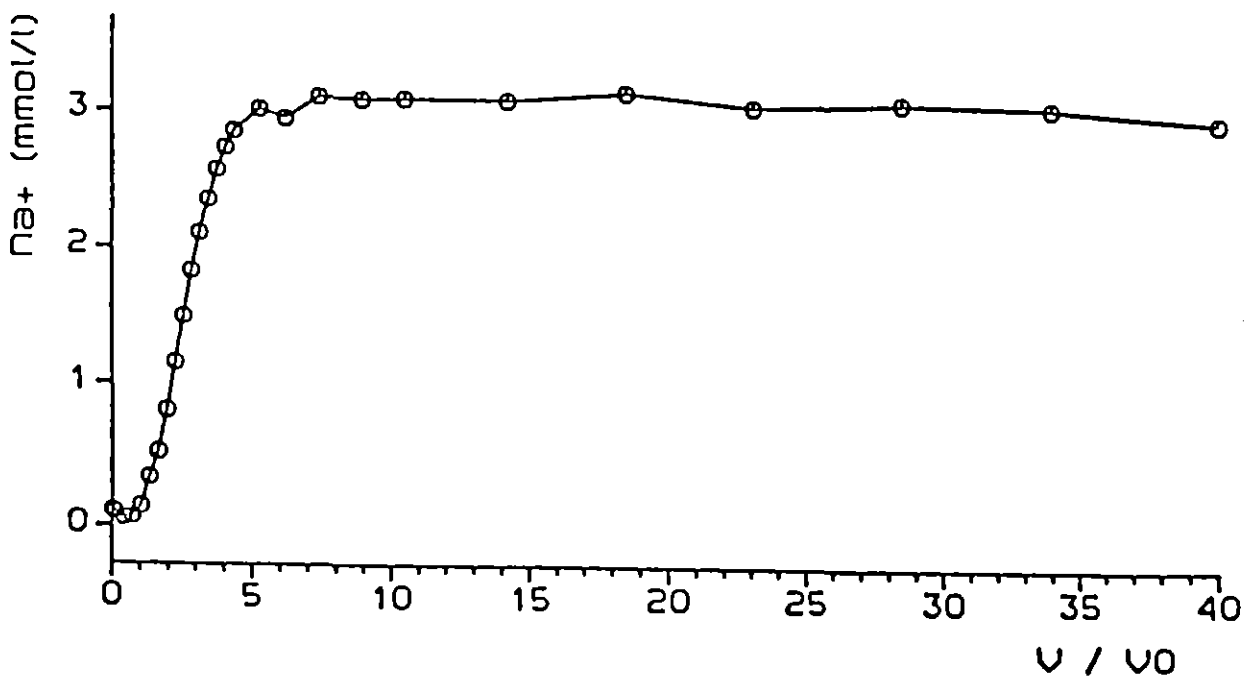


Fig. 3.19b.  $\text{Na}^+$  concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater



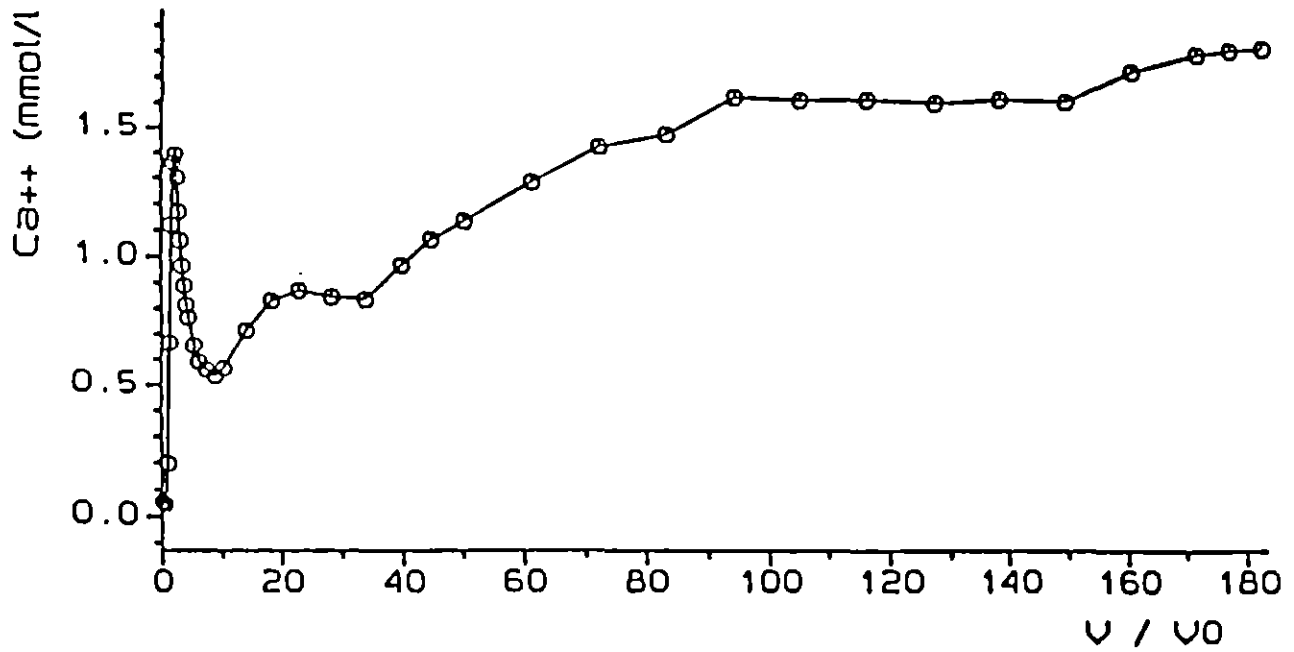


Fig. 3.20a. Ca<sup>++</sup> concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

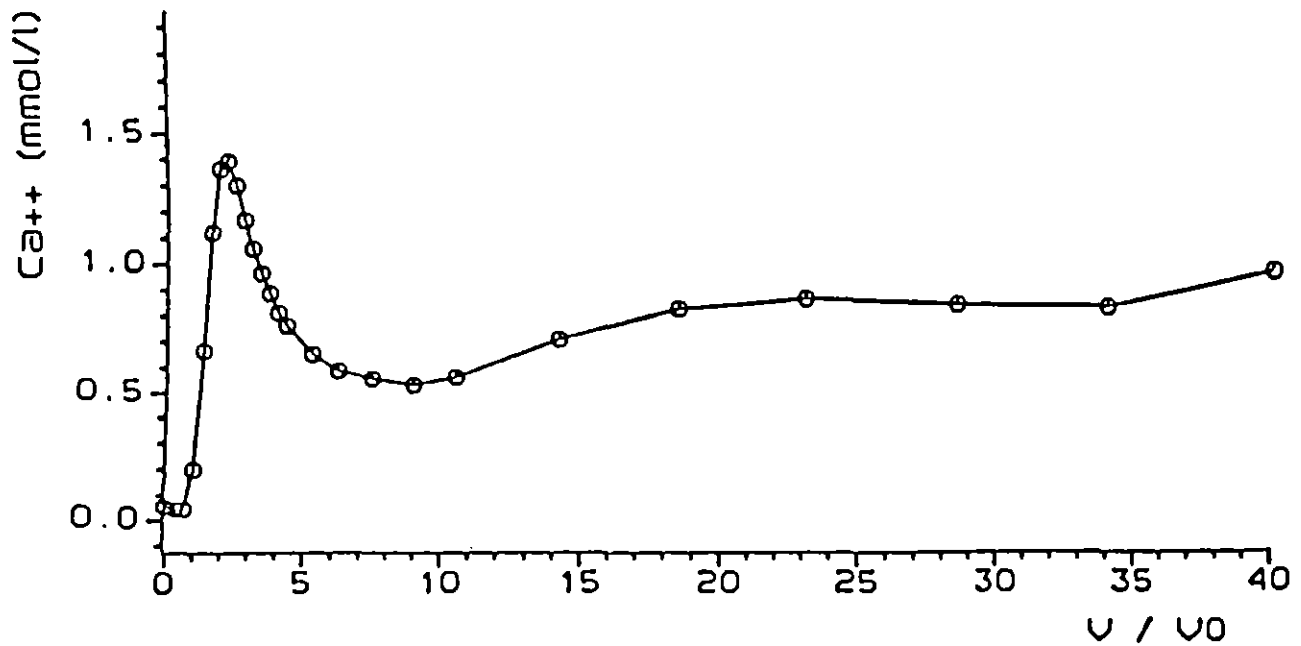


Fig. 3.20b. Ca<sup>++</sup> concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

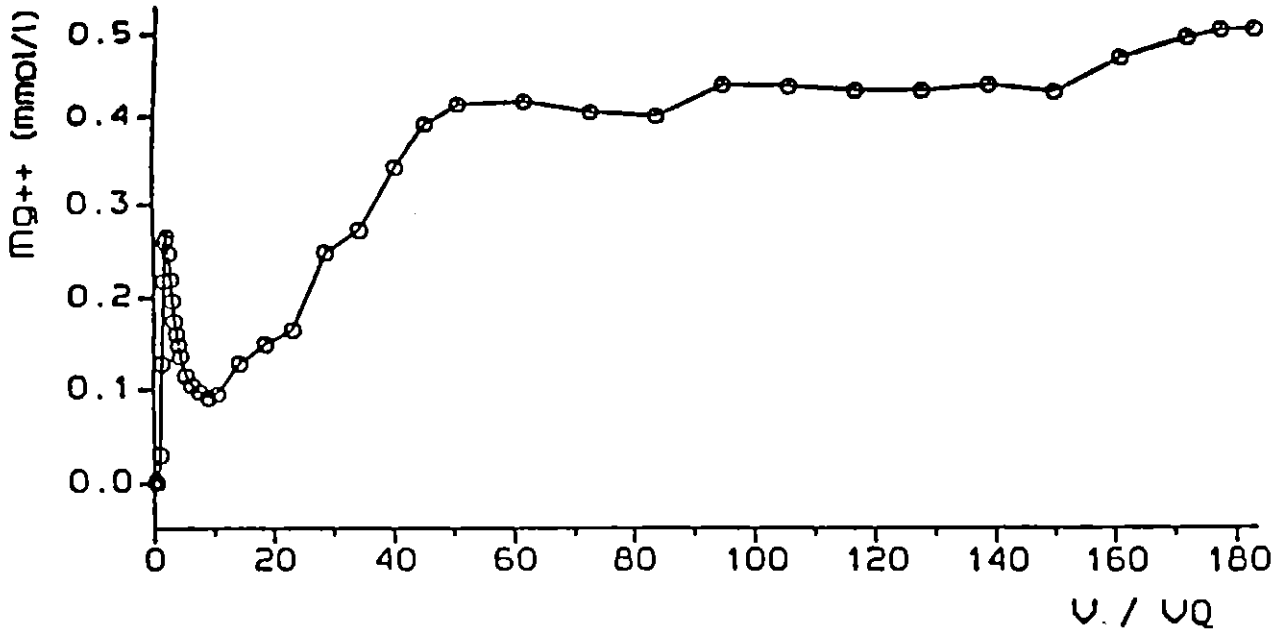


Fig. 3.21a. Mg<sup>++</sup> concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

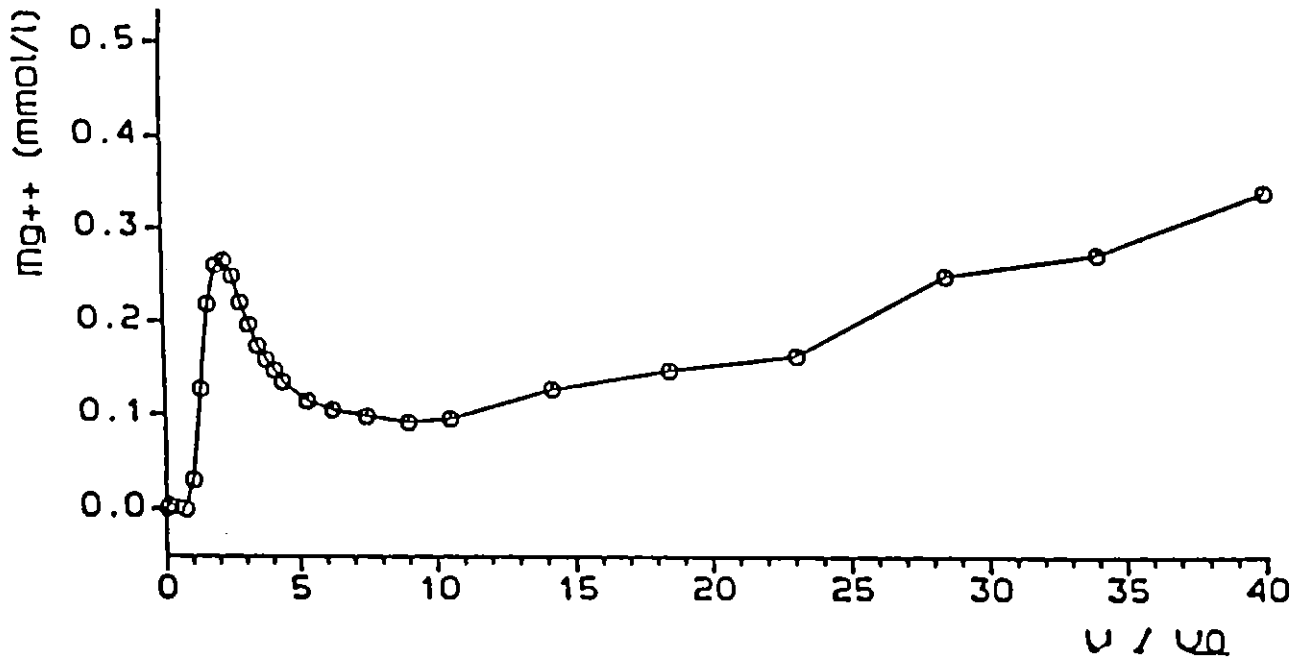


Fig. 3.21b. Mg<sup>++</sup> concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

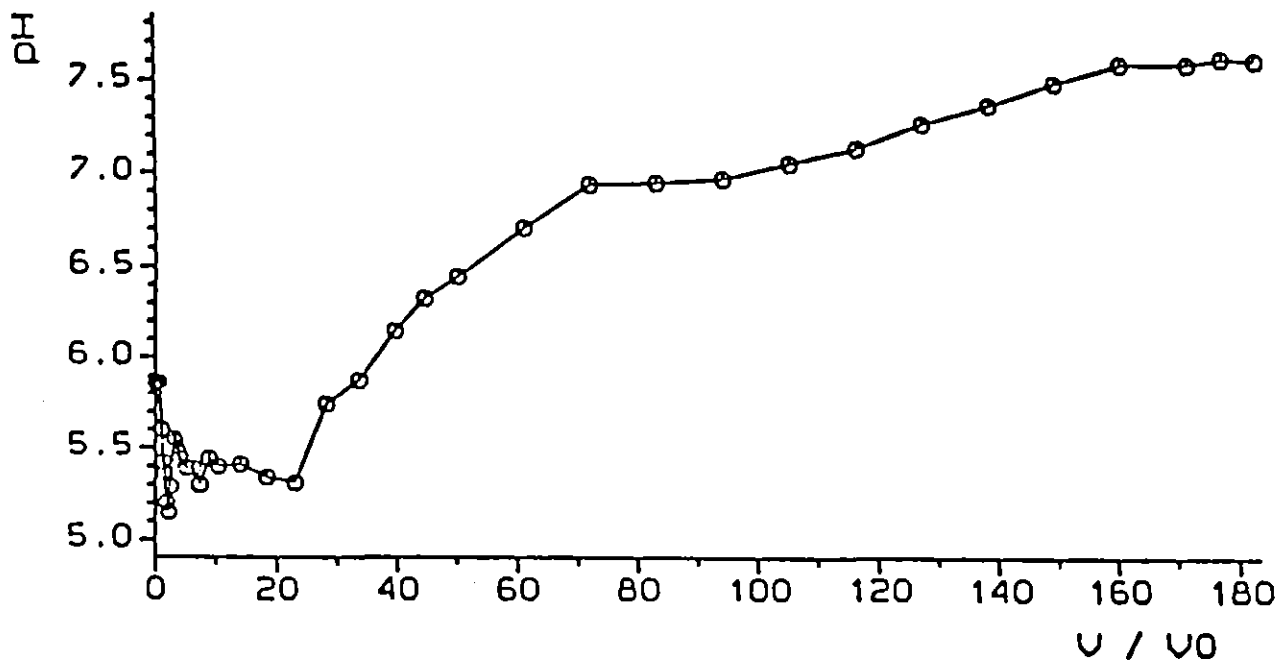


Fig. 3.22a. pH verloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

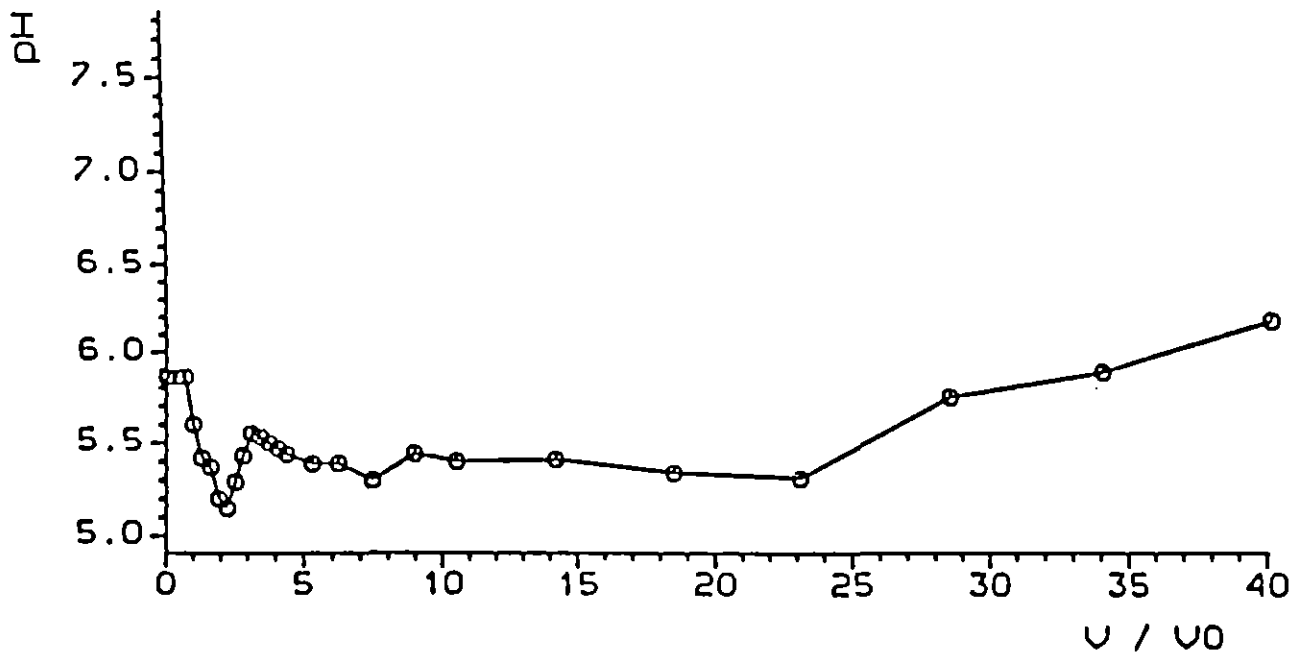


Fig. 3.22b. pH verloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

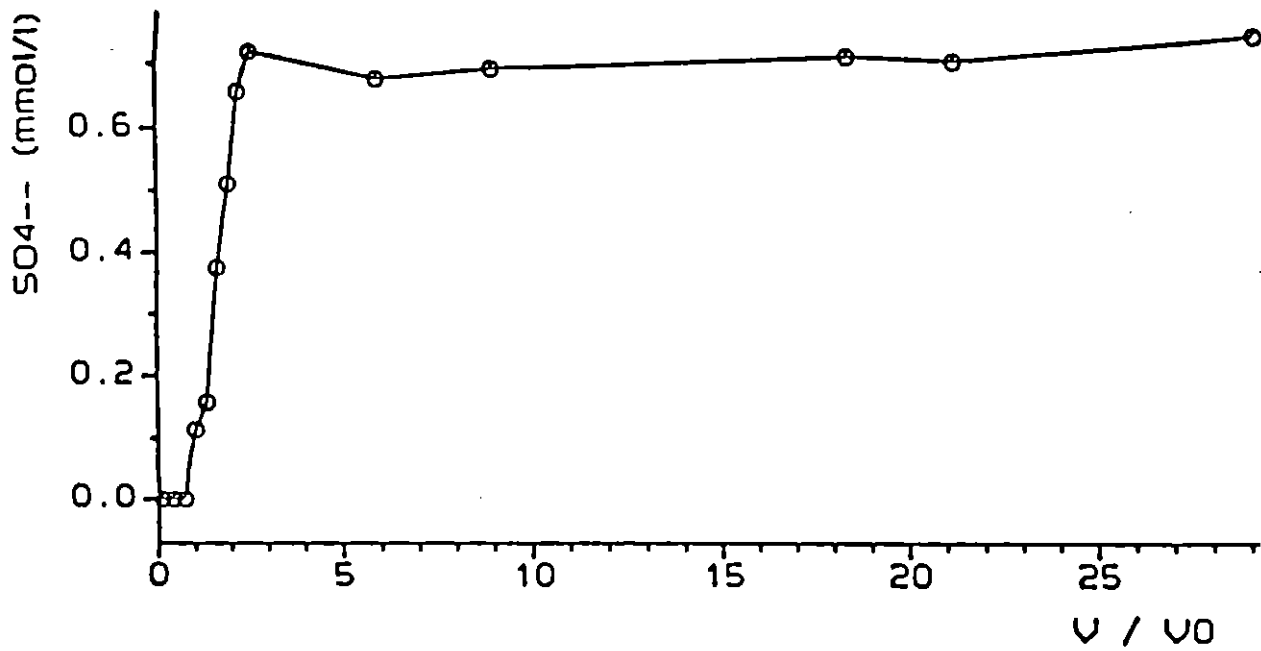


Fig. 3.23.  $\text{SO}_4^{--}$  concentratieverloop uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

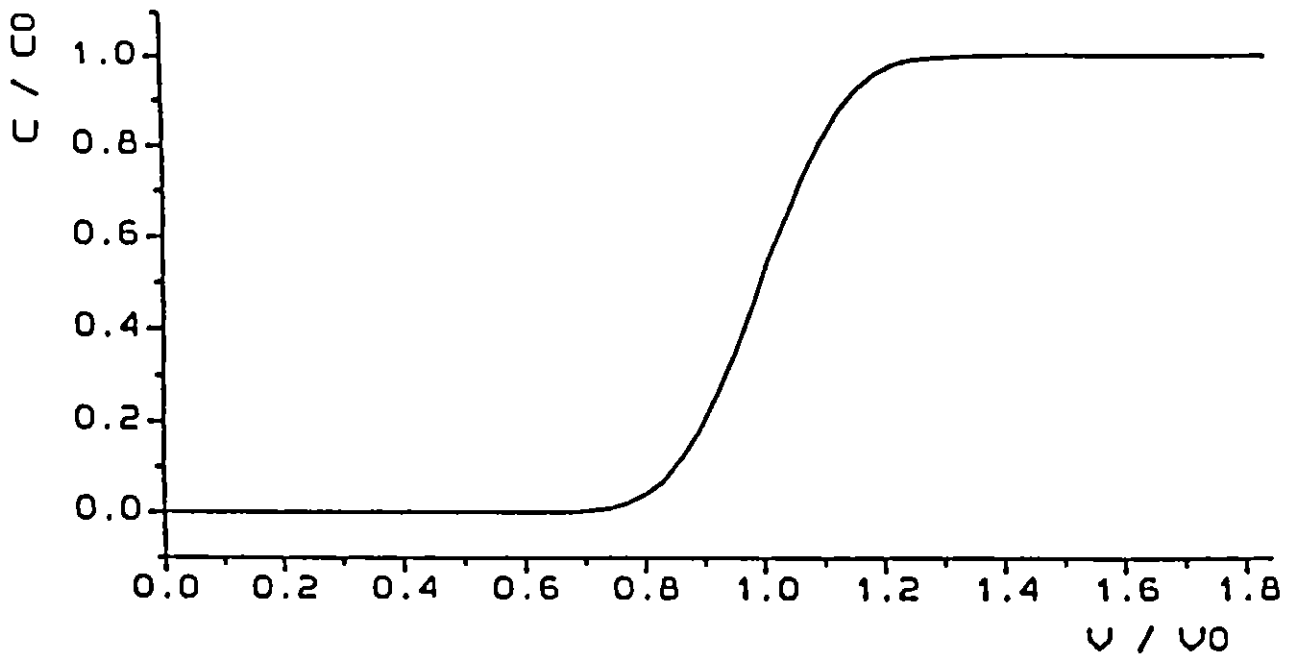


Fig. 3.24. Relatief concentratieverloop van een inerte stof uitgezet tegen de tijd bij infiltratie van Rijnwater

APPENDIX 3

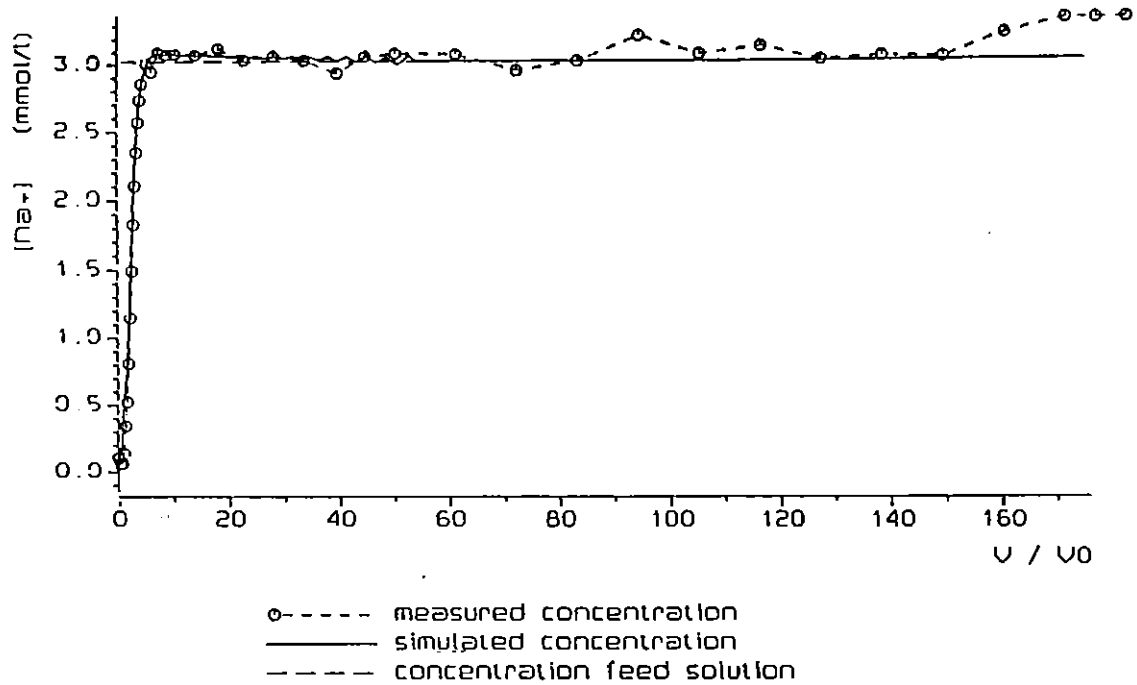


Fig. 4.2a. Na<sup>+</sup> concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3.

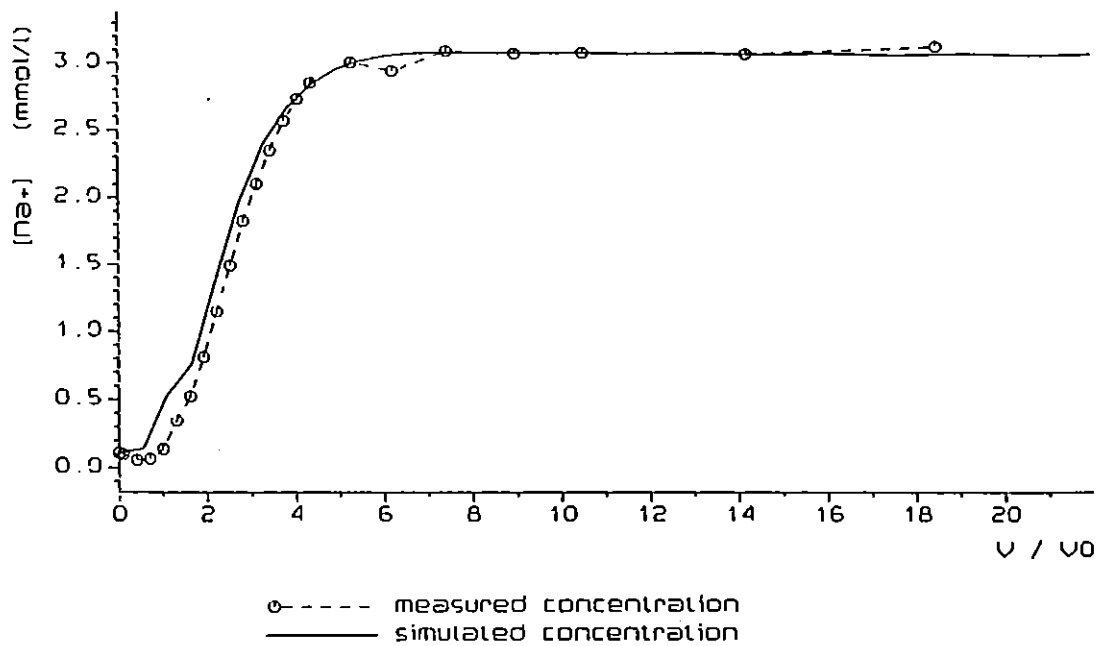


Fig. 4.2b. Na<sup>+</sup> concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met

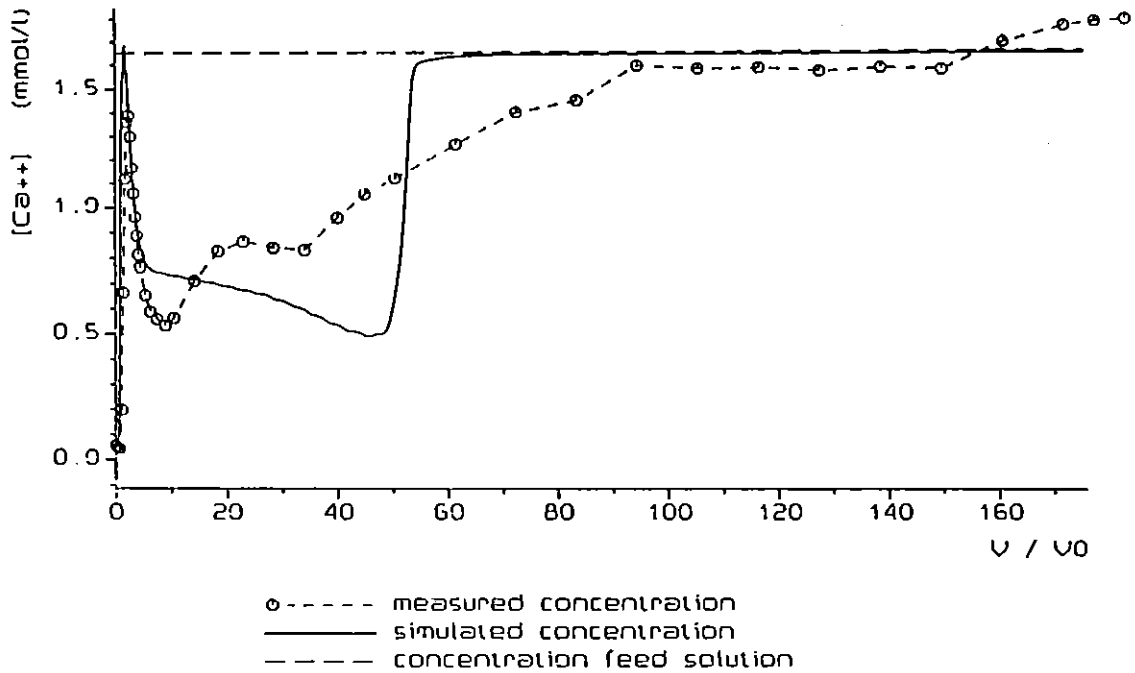


Fig. 4.3a.  $Ca^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

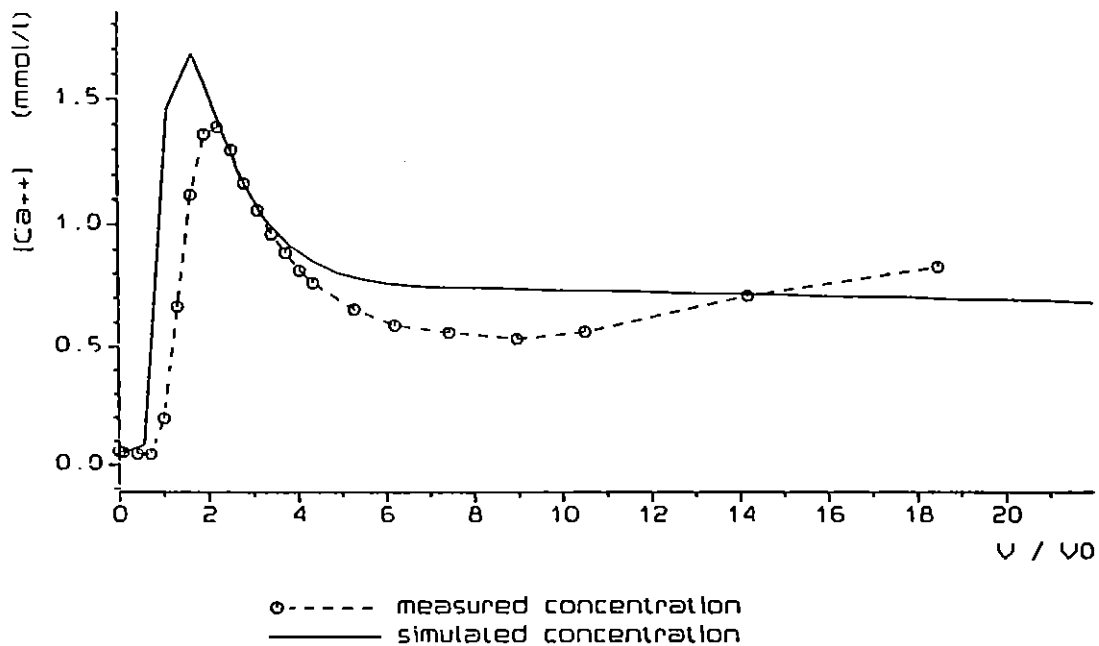


Fig. 4.3b.  $Ca^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

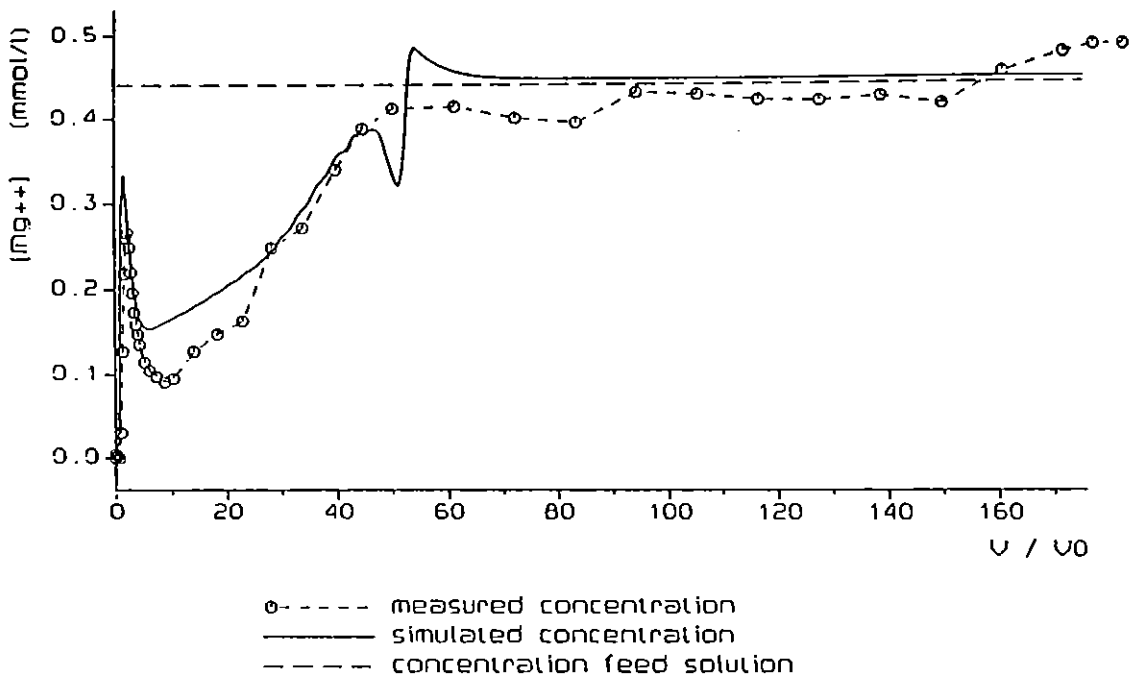


Fig. 4.4a. Mg<sup>++</sup> concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

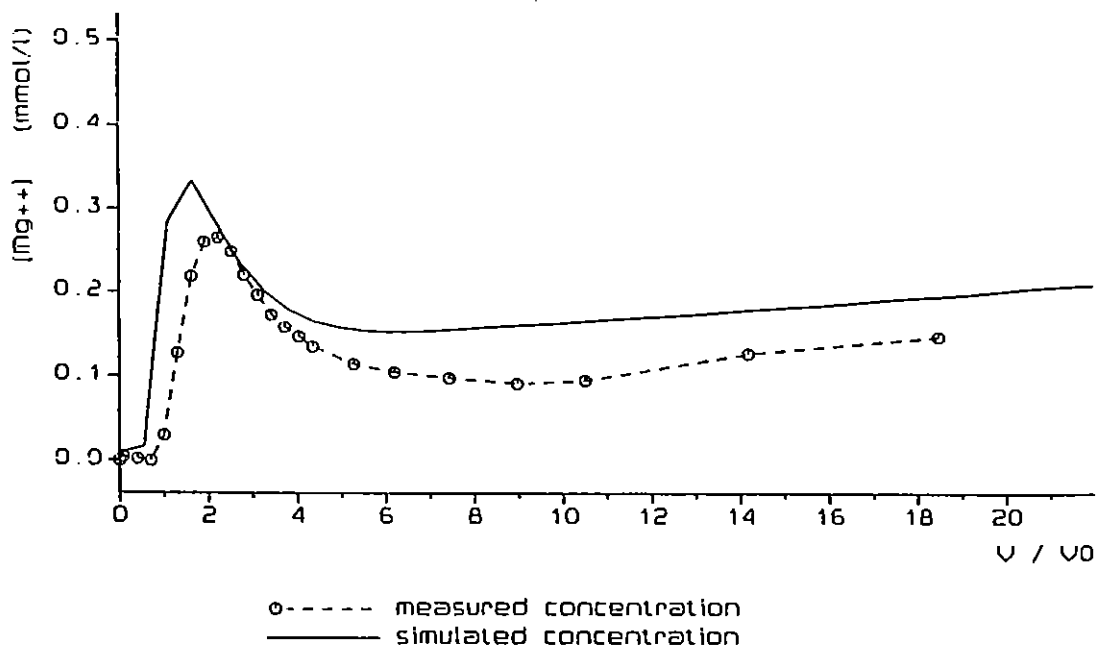


Fig. 4.4b. Mg<sup>++</sup> concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

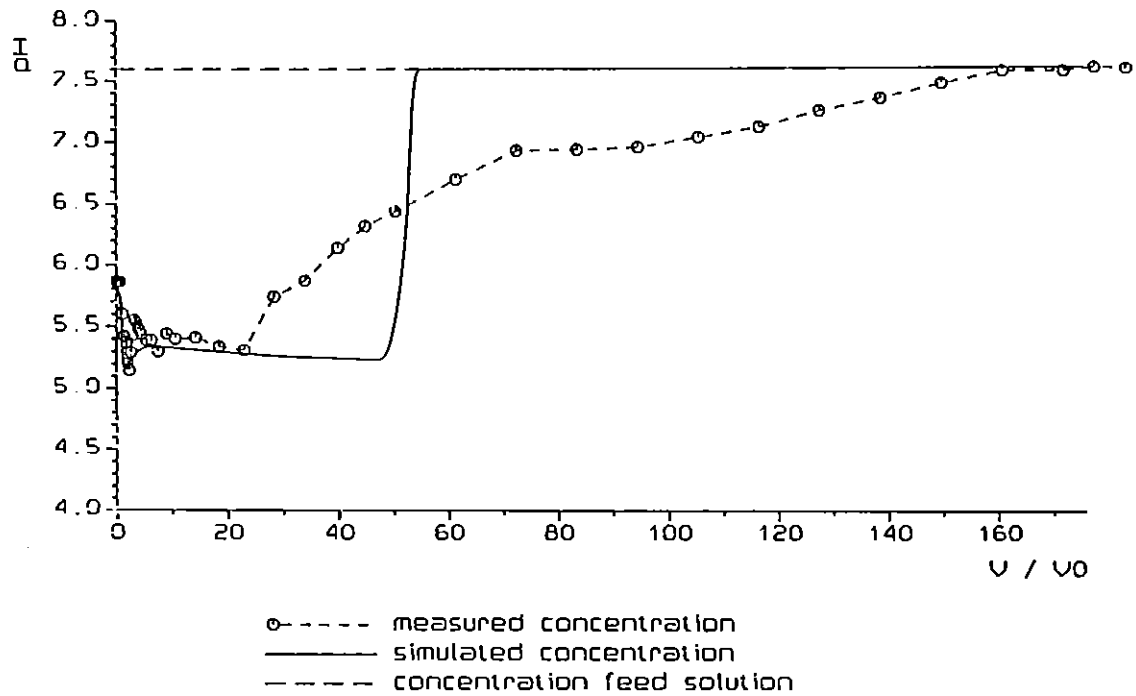


Fig. 4.5a. pH-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

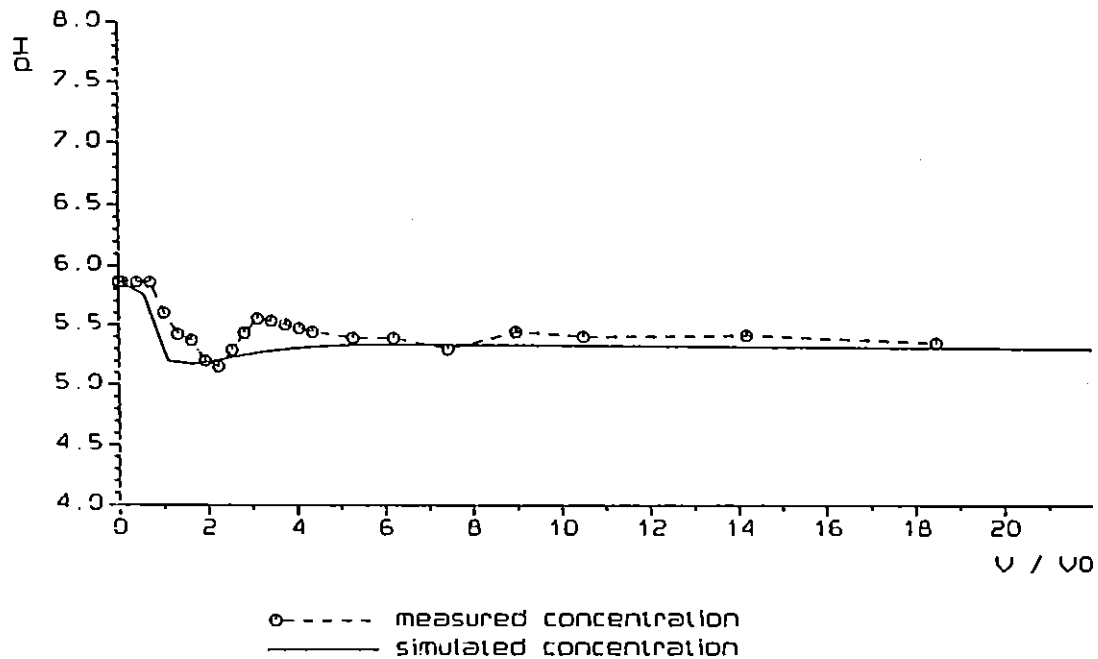


Fig. 4.5b. pH-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3



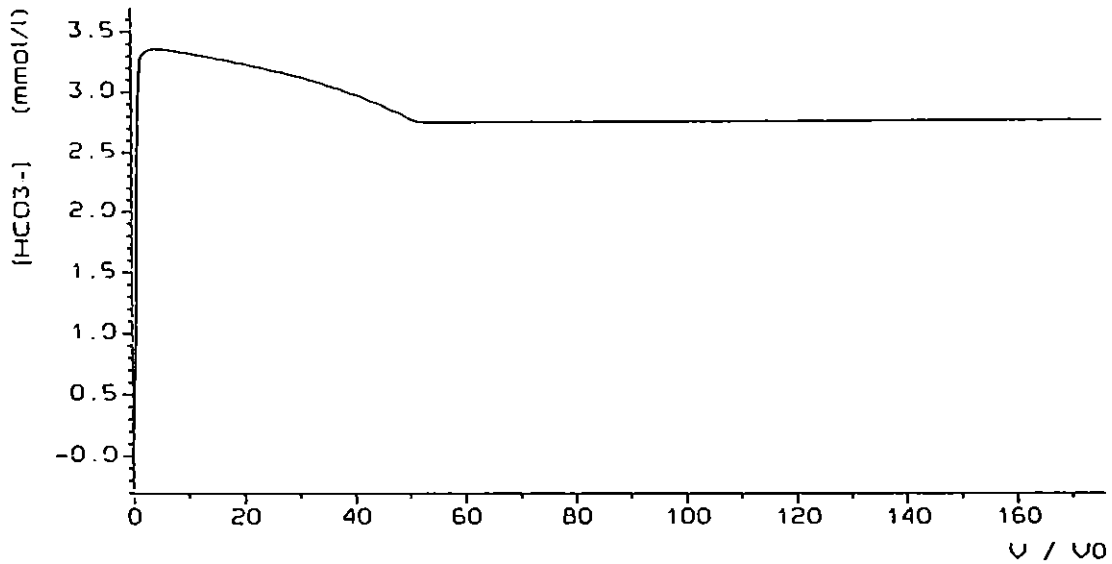


Fig. 4.6a.  $HCO_3^-$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

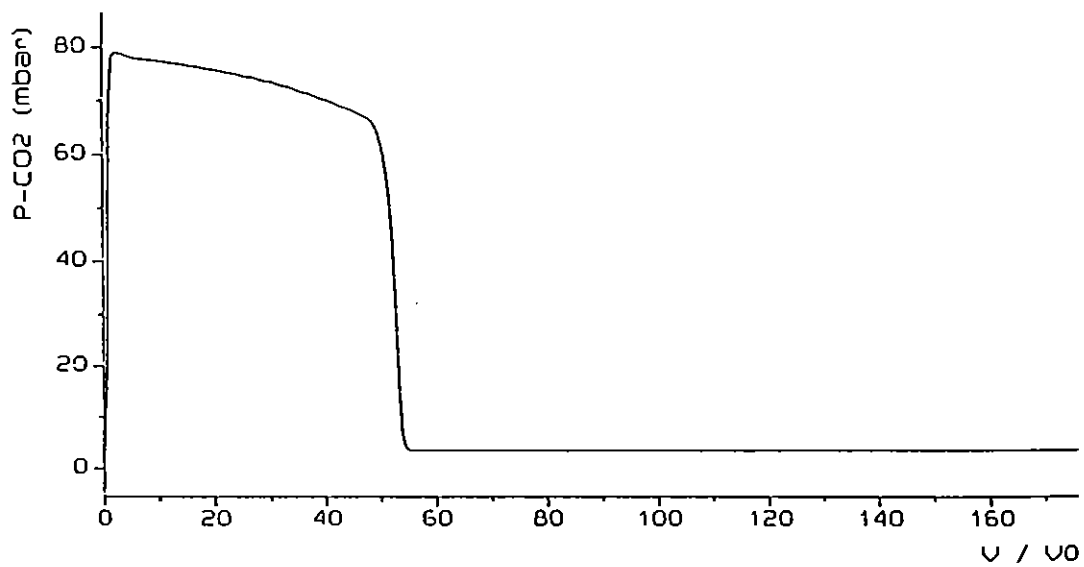


Fig. 4.6b.  $P-CO_2$  verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS3

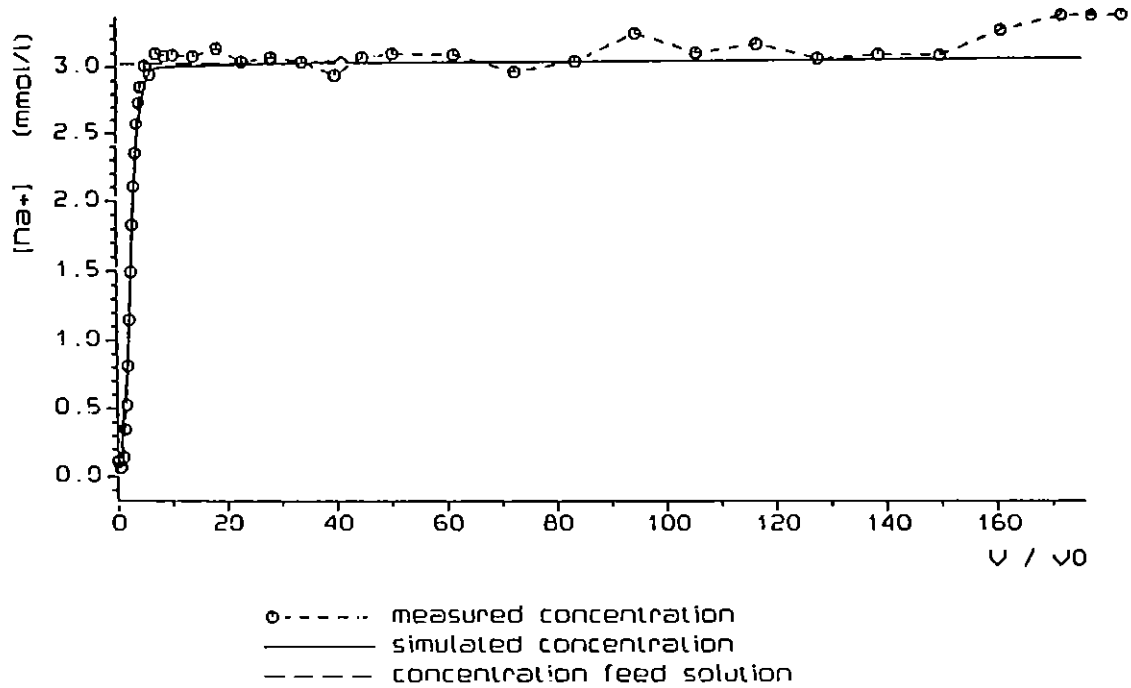


Fig. 4.7a.  $\text{Na}^+$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

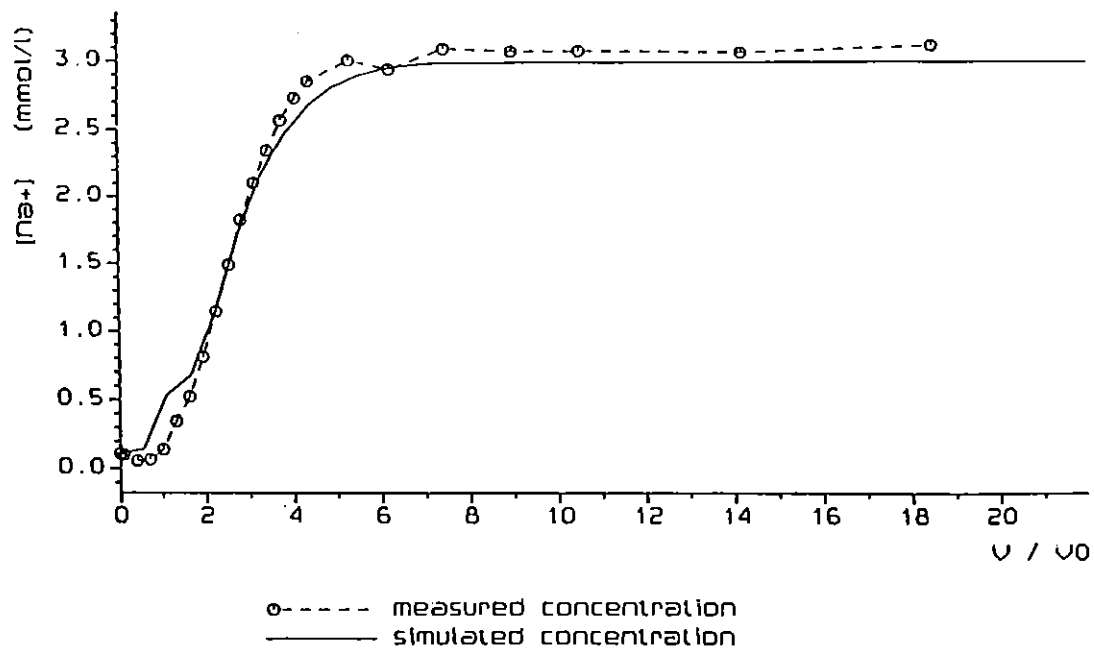


Fig. 4.7b.  $\text{Na}^+$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

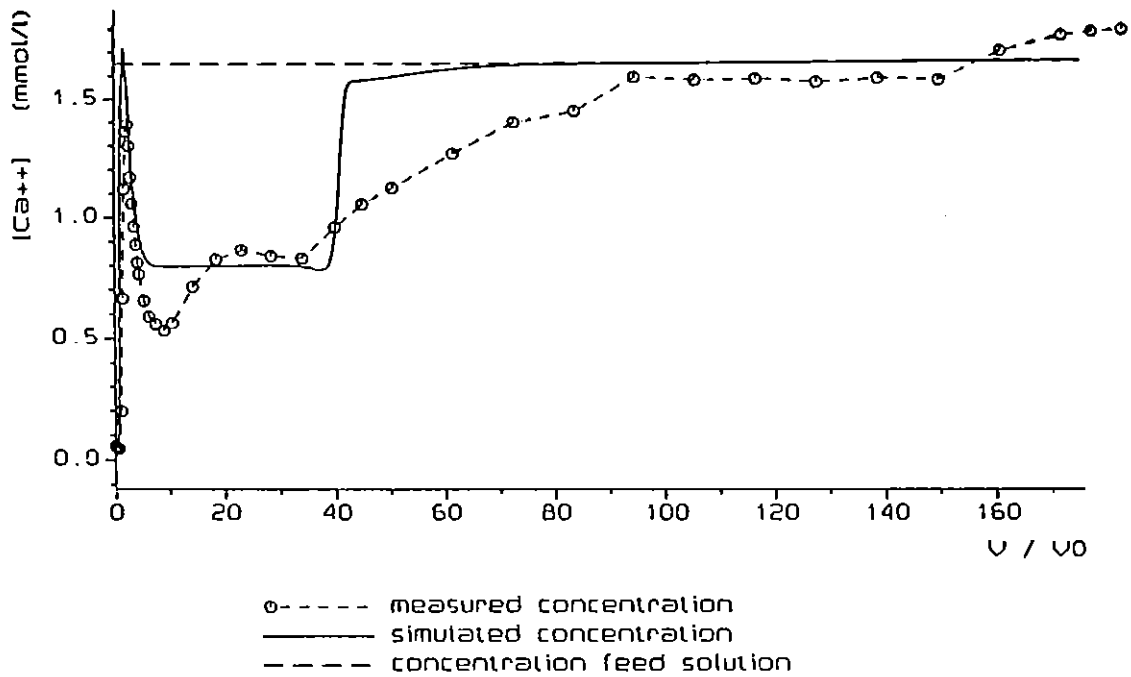


Fig. 4.8a.  $Ca^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

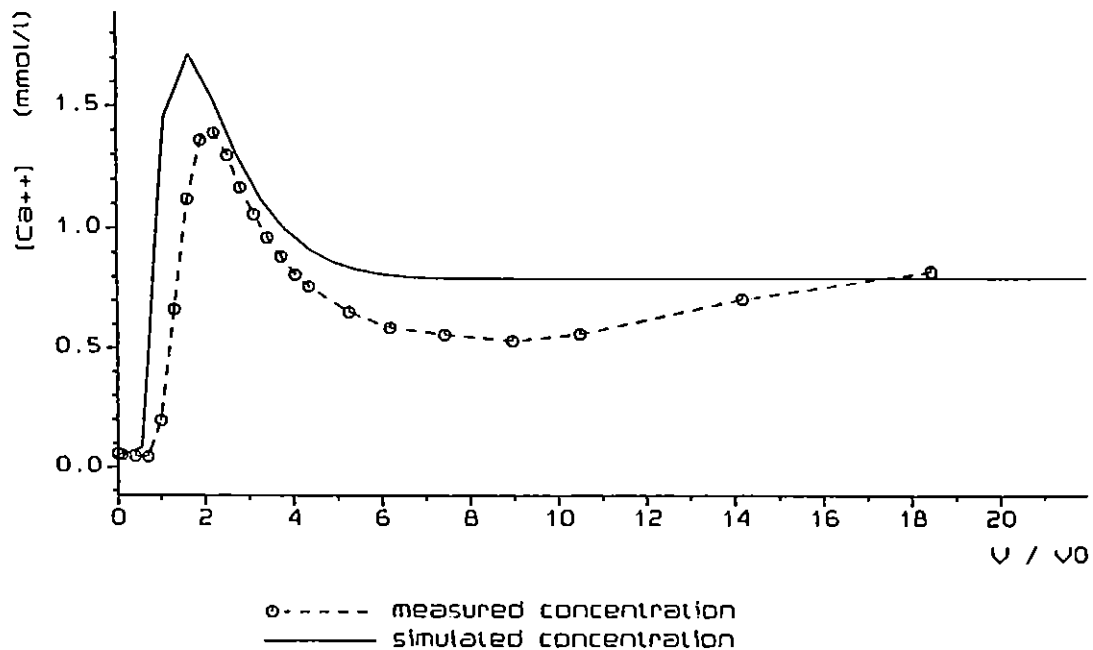


Fig. 4.8b.  $Ca^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

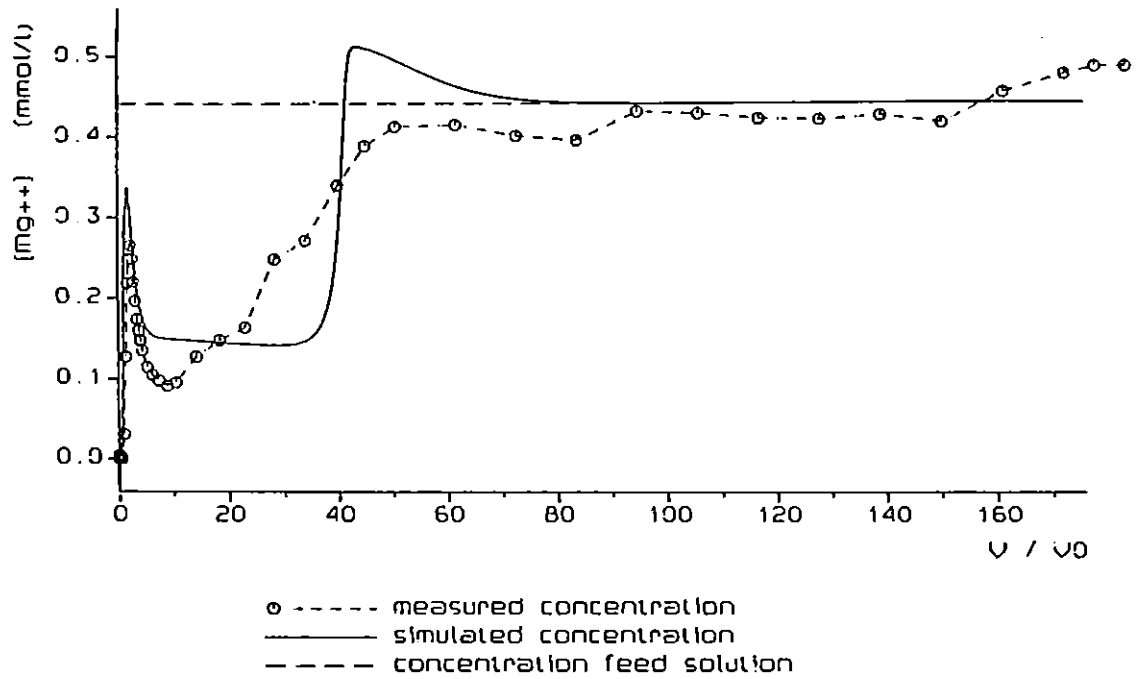


Fig. 4.9a.  $Mg^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

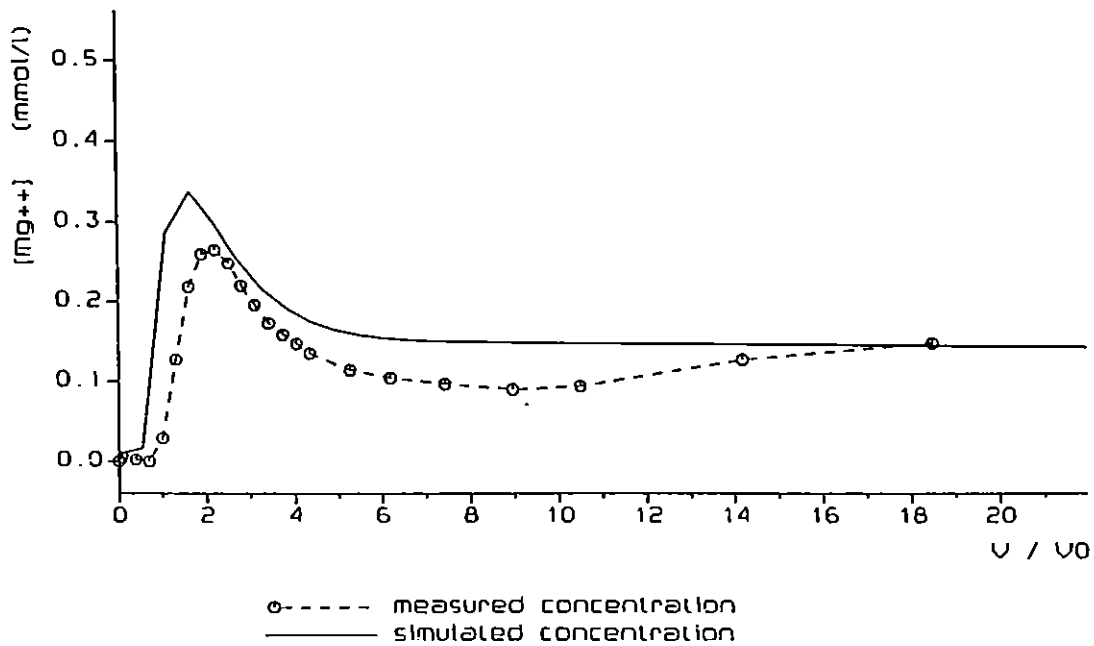


Fig. 4.9b.  $Mg^{++}$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

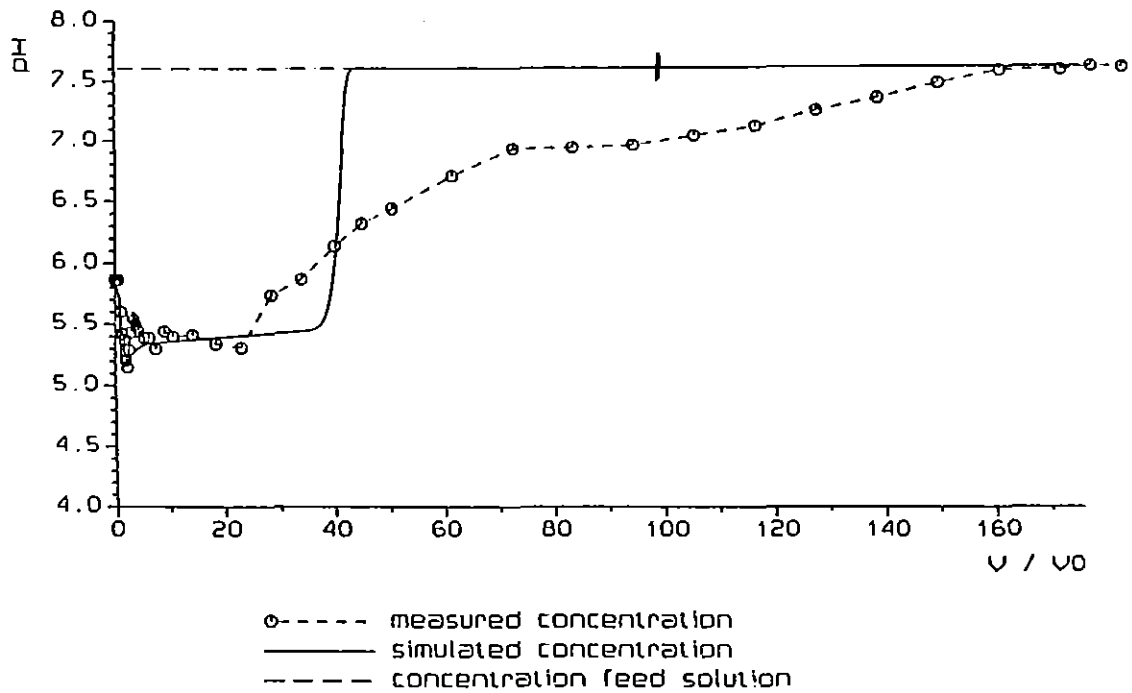


Fig. 4.10a. pH-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

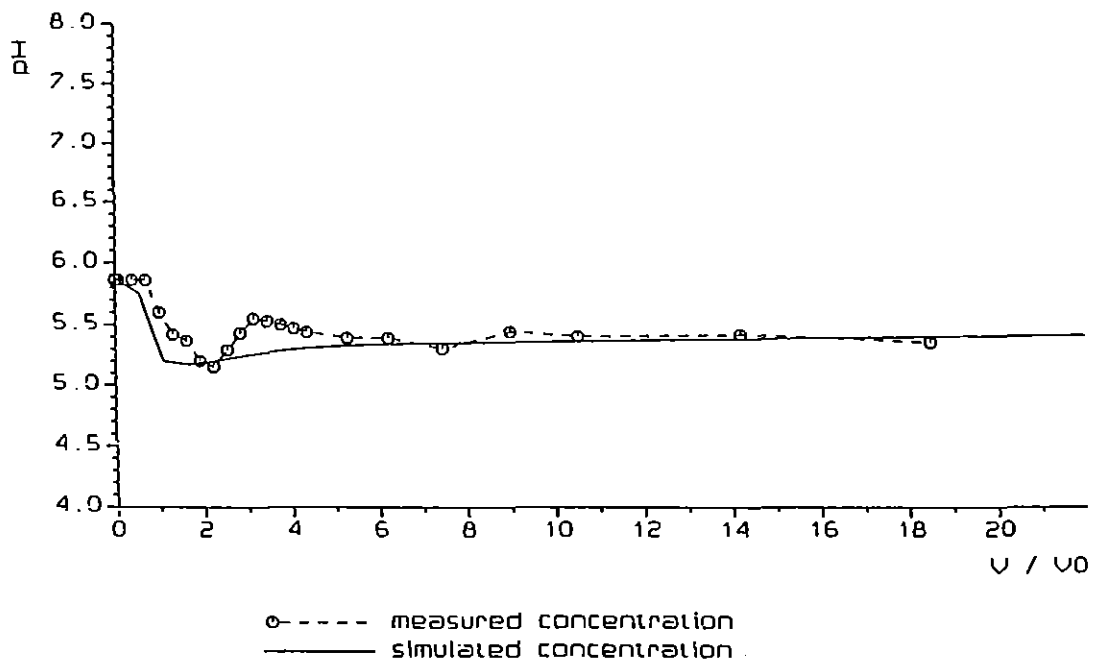


Fig. 4.10b. pH-verloop van het effluent gedurende ca. 35 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

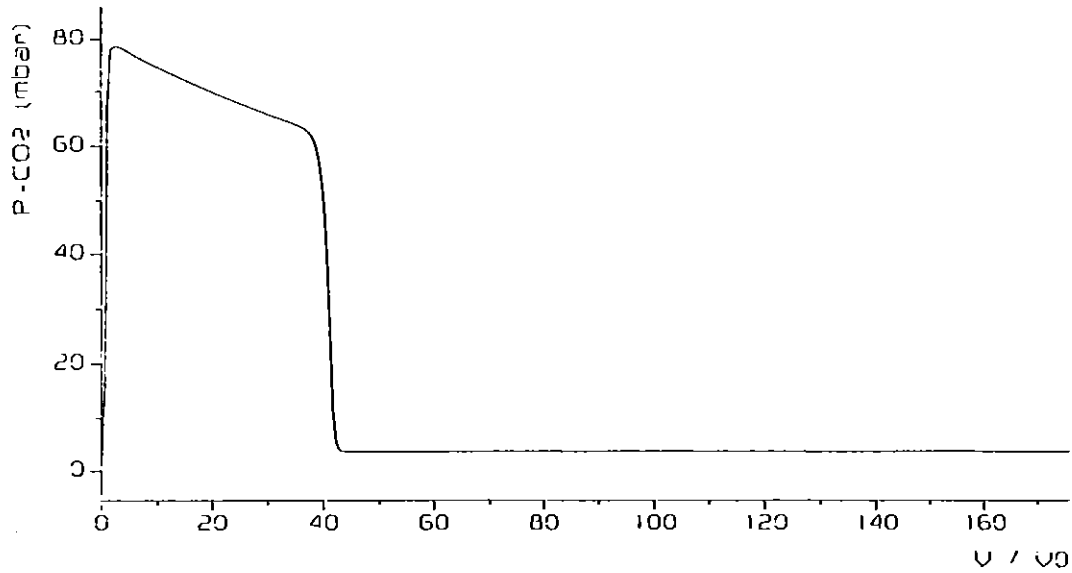


Fig. 4.11a.  $\text{HCO}_3^-$  concentratie-verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4

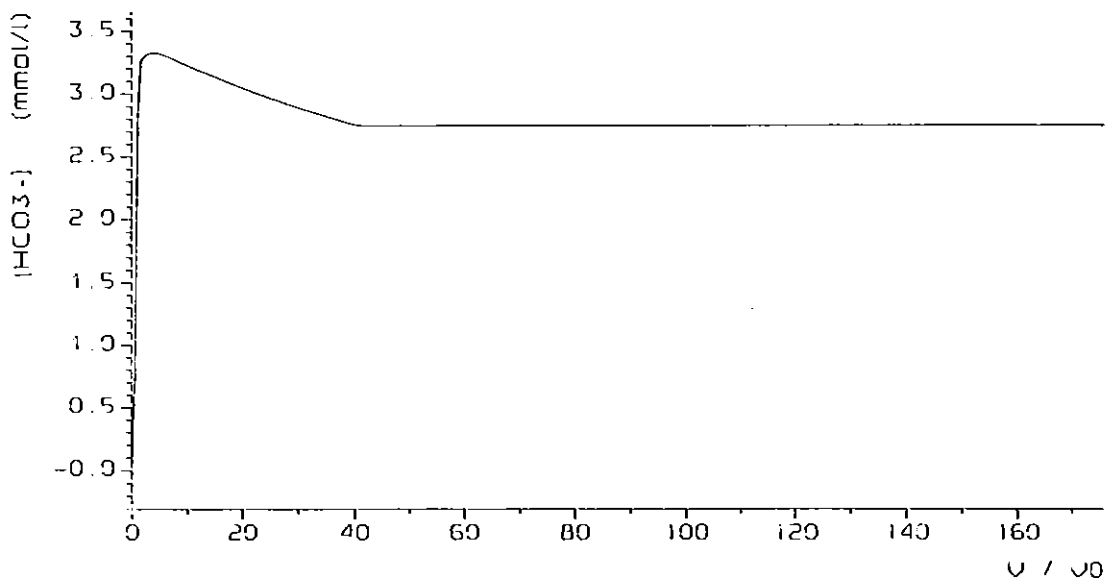


Fig. 4.11b.  $\text{P-CO}_2$ -verloop van het effluent gedurende ca. 175 kolomverversingen; gemeten en berekend met subroutine EPIADS4