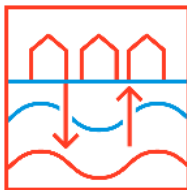
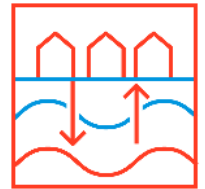


WINDOW *fase 1*



C3

Effecten van hoge temperatuur warmteopslag op grondwaterkwaliteit

3 december 2020

C3 – Effecten van hoge temperatuur warmteopslag op grondwaterkwaliteit



Dit rapport is opgesteld door KWR als onderdeel van WINDOW fase 1.

Auteurs

Gilian Schout
Niels Hartog

3 december 2020

Kwaliteitsborger(s)

Niels Hartog

Dit project is mede gefinancierd door TKI-Energie en TKI-Watertechnologie uit de Toeslag voor TopConsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken en Klimaat. WINDOW is een acroniem voor Warmtevoorziening In Nederland Duurzamer met Ondergrondse Warmteopslag. Doel van het WINDOW-programma is het wegnemen van technische, juridische en bedrijfseconomische belemmeringen en beter inzicht krijgen in de effecten voor het verantwoord toepassen van ondergrondse warmteopslag, zodat ondergrondse warmteopslag na 2025 als bewezen techniek kan worden toegepast en kan bijdragen aan kostenreductie van collectieve warmtesystemen op systeemniveau.

Projectnummer 402656
Rapportnummer KWR 2020.147

Keywords
Geohydrologie, geochemie, ondergrondse-warmteopslag

Jaar van publicatie
2020

Meer informatie
Gilian Schout
E gilian.schout@kwrwater.nl

December 2020 ©

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevens bestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.



KWR 2020.147 | December 2020

**Effecten van hoge
temperatuur
warmteopslag op
grondwaterkwaliteit**

Rapport

Effecten van hoge temperatuur warmteopslag op grondwaterkwaliteit

KWR 2020.147 | December 2020

Opdrachtnummer

402656

Projectmanager

Marette Zwamborn/Jan Willem Kooiman

Opdrachtgever

WINDOW consortium

Auteur(s)

Dr. Gilian Schout

Kwaliteitsborger(s)

Dr. Niels Hartog

Verzonden naar

WINDOW consortium

Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de opdrachtgevers van het adviesproject. KWR zal zich onthouden van verspreiding van dit rapport en het rapport derhalve niet verstrekken aan derden, tenzij partijen anders overeenkomen. Opdrachtgever is gerechtigd het rapport te verspreiden mits KWR daarvoor vooraf toestemming heeft verleend. Aan de toestemming voor de verspreiding van (onderdelen van) het rapport kan KWR voorwaarden verbinden.

Werkwijzen, rekenmodellen, technieken, ontwerpen van proefinstallaties, prototypen en door KWR gedane voorstellen en ideeën alsmede instrumenten, waaronder software, die in het onderzoeksresultaat zijn opgenomen, zijn en blijven het eigendom van KWR. Ook alle rechten die voortvloeien uit intellectuele- en industriële eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

Keywords

Geohydrologie, geochemie, ondergrondse-warmteopslag

Jaar van publicatie
2020

Meer informatie
Gilian Schout, Dr.
T +31 30 606 9598
E gilian.schout@kwarwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

The logo for KWR, consisting of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

December 2020 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Samenvatting

Aanleiding

Door de hogere opslagtemperaturen heeft hoge temperatuur opslag (HTO) een aantal belangrijke voordelen ten opzichte van reguliere open lage temperatuur bodemenergiesystemen (WKO) en kan het daarom mogelijk een belangrijke bijdrage leveren aan de verduurzaming van de gebouwde omgeving. Echter, er zijn ook zorgen om de effecten op de grondwatersamenstelling, welke zowel een risico kunnen vormen voor de grondwaterkwaliteit als voor het operationele functioneren van HTO systemen. Deze zorgen hebben er mede toe geleid dat HTO nog maar weinig is toegepast, zowel Nederland als wereldwijd. Bij de verdere uitrol van HTO is het dus van belang dat dit hand-in-hand gebeurt met gedegen onderzoek naar de effecten op de grondwatersamenstelling. In dat kader was het doel van het in dit rapport gepresenteerde literatuuronderzoek om op basis van beschikbare Nederlandse en internationale onderzoeksresultaten de 'state-of-the-art' inzichten in de effecten van ondergrondse warmteopslag op de grondwaterkwaliteit te beschrijven, en om resterende kennislacunes te benoemen en prioriteren. Hierbij lag de focus expliciet op de door de temperatuur veroorzaakte effecten (in tegenstelling tot andere effecten die ook bij reguliere WKO zouden kunnen optreden).

Effecten op de grondwaterchemie

Een toename van de temperatuur van grondwater kan verschuivingen in geochemische evenwichten veroorzaken en kinetisch gecontroleerde reacties versnellen. In theorie kan het daarom een veelvoud aan processen beïnvloeden, en de uiteindelijke netto impact op de grondwatersamenstelling wordt bepaald door een complexe interactie en balans tussen deze processen. Vanzelfsprekend hangt de mate waarin stoffen vanuit het sediment in het grondwater terecht kunnen komen af van of en in welke mate deze stoffen zich in het sediment bevinden. Uit de literatuurstudie komen echter wel een aantal processen naar voren die onder invloed van de temperatuur de grootste invloed op de grondwatersamenstelling uitoefenen:

- **Kalkneerslag.** In de in Nederland voor HTO beoogde lagen is kalkverzadiging van het grondwater aannemelijk. Aangezien hoge temperaturen de oplosbaarheid van kalk (carbonaten) verlagen kunnen deze gaan neerslaan. Enige oververzadiging van het grondwater met kalk leidt echter niet meteen tot neerslag, waardoor dit probleem in de praktijk pas lijkt op te treden tussen 40 - 60°C. Kalkneerslag is vooral een operationeel risico in de hete put.
- **Oplossing van silicaten.** De oplosbaarheid van silicaten is hoger bij hogere temperaturen, waardoor veldspaten in oplossing kunnen gaan, met potentieel hogere concentraties van de elementen Si, Ca, Na, en K tot gevolg. In tegenstelling tot carbonaten zou dit in de minder warme put van een HTO systeem voor verstoppingsrisico's door neerslag van deze silicaten kunnen zorgen.
- **Veranderende redox-omstandigheden.** Uit onderzoek blijkt dat redoxprocessen sneller verlopen bij hogere temperaturen. Oxidanten als O₂, NO₃, Fe(OH)₃ en SO₄ worden daardoor theoretisch sneller worden verbruikt. De in Nederland voor HTO beoogde watervoerende lagen zijn van nature vaak al sterk anoxisch, en bevatten dus geen O₂ of NO₃. In dergelijke omstandigheden, en tot temperaturen van zo'n 70°C tot 80°C, is versterkte sulfaatreductie waarschijnlijk (bij nog hogere T kunnen de bacteriën die deze reactie katalyseren schijnbaar niet overleven). In afwezigheid van sulfaat en bij temperaturen tussen grofweg 25 en 40°C lijkt methanogenese gestimuleerd te kunnen worden. Versterkte reductie van ijzeroxiden lijkt juist bij temperaturen onder de natuurlijk grondwatertemperatuur (~11°C), of in aanwezigheid van zeer reactieve, amorfe, ijzermineralen significant te worden. Pyriet lijkt niet in oplossing te gaan als gevolg van hogere temperaturen.

- **Versnelde afbraak van sedimentair organisch materiaal (SOM).** Verhoogde temperaturen leiden tot een snellere afbraak van sedimentair organisch materiaal (SOM) en vanaf ongeveer 40°C ook tot een toename in opgelost organisch koolstof (DOC). Het lijkt hierbij echter vooral om grotere, slecht afbreekbare moleculen te gaan, ook omdat er in de praktijk vaak maar beperkt eenvoudig afbreekbaar organisch materiaal aanwezig is in de diepere watervoerende pakketten. Er is dan ook geen duidelijk verband gevonden tussen deze toename en de microbiologische en redoxactiviteit.
- **Mobilisatie van sporenelementen als arseen door (met name) desorptie.** De hogere temperatuur kan er voor zorgen dat bepaalde stoffen sterker adsorberen, en andere juist minder sterk. Uit onderzoek lijkt vooral arseen naar voren te komen als een stof welke hierdoor relatief tot de temperatuurverandering sterk mobiliseert, wat in experimenteel onderzoek vaak leidde tot concentraties boven de grenswaarde in het drinkwaterbesluit (10 µg/l). De verschuivingen in de concentraties sporenelementen zijn niet alleen het gevolg van sorptieprocessen, maar kunnen bijvoorbeeld ook veroorzaakt worden door reductie van ijzerhydroxiden. Naast mobilisatie worden in sommige experimenten ook verlagingen van bepaalde sporenelementen waargenomen, zoals Ni en Co, doordat deze bij hogere temperaturen juist sterker adsorberen. De effecten op microchemie lijken voor een belangrijk deel reversibel te zijn, ofwel, bij afname van de temperatuur nemen de concentraties weer af. Het is daarom ook nog niet goed bekend in hoeverre deze effecten ook gevolg hebben op de grondwatersamenstelling buiten het direct thermisch beïnvloede gedeelte van een HTO systeem.

Effecten op de microbiologie

De micro-organismen die in het in Nederland voor HTO beoogde grondwater voorkomen (bacteriën en archaea) kunnen kinetische gecontroleerde reacties katalyseren, door het verlagen van de activeringsenergie. Ze kunnen daarmee zowel een positief als negatief effect hebben op de waterkwaliteit, bijvoorbeeld omdat ze verontreinigingen en nutriënten afbreken (positief), maar de microbiologische groei kan ook zowel putverstopping als corrosie kan veroorzaken (negatief).

Uit onderzoek blijkt dat bij lage temperaturen (<35°C) geen significant effect op de microbiologische activiteit en groei in zijn geheel verwacht mag worden. Bij te hoge temperaturen (>70-80°C) zal er waarschijnlijk ook geen groei en toename in activiteit plaatsvinden, en sterft de microbiologische populatie juist af. In het tussenliggende temperatuurinterval is de groei theoretisch het grootst, maar in de praktijk vaak beperkt doordat er niet voldoende eenvoudig afbreekbaar organisch materiaal (de energiebron voor micro-organismen) aanwezig is. Een verschuiving in de samenstelling van micro-organismen treedt waarschijnlijk wel al bij relatief kleine temperatuur verschillen op, en lijkt vooral afhankelijk van het redox-proces wat dominant wordt. Dit is naast de temperatuur weer afhankelijk van onder meer de initiële populatie micro-organismen, en de aanwezigheid van SOM en oxidanten in grondwater. De precieze verschuiving is daardoor sterk locatie specifiek en laat zich moeilijk voorspellen.

Alhoewel er dus wel degelijk sterke effecten op de microbiologische samenstelling en activiteit verwacht mogen worden, is het de vraag hoe groot de impact hiervan is op de chemische samenstelling van het grondwater, omdat belangrijke processen als kalkneerslag, silicaatoplossing, en ad- en desorptie niet microbiologisch gekatalyseerd zijn maar volledig chemisch verlopen. Ook is in de praktijk geen groei van pathogenen waargenomen. In laboratoriumonderzoek lijken de effecten op de microbiologie niet of slechts deels reversibel, maar in de praktijk zullen de effecten waarschijnlijk wel grotendeels reversibel zijn, omdat het systeem open is voor rekolonisatie na beëindiging.

Belangrijkste kennisleemtes en onderzoeksbehoeften

Zoals blijkt uit dit onderzoek zijn de theoretische effecten van HTO op de grondwaterkwaliteit goed bekend. Deze kennis komt echter voor een belangrijk deel uit laboratoriumonderzoek, en het is dus nog maar de vraag hoe en of deze te vertalen zijn naar de praktijk voor een gegeven HTO systeem, en bij een gegeven ondergrondse situatie. Omdat gegevens uit praktijk onderzoek bij actieve HTO systemen nog altijd zeer beperkt beschikbaar zijn, en omdat de effecten zeer sterk locatie-specifiek zijn, is het gedegen kunnen voorspellen van de te verwachten effecten dus nog een belangrijke kennisleemte. De focus van vervolgonderzoek binnen WINDOW fase 2 zal daarom hierop moeten liggen. Om deze kennisleemte in te kunnen vullen zijn aan het eind van dit rapport een aantal suggesties gedaan voor vervolgonderzoek.

Inhoud

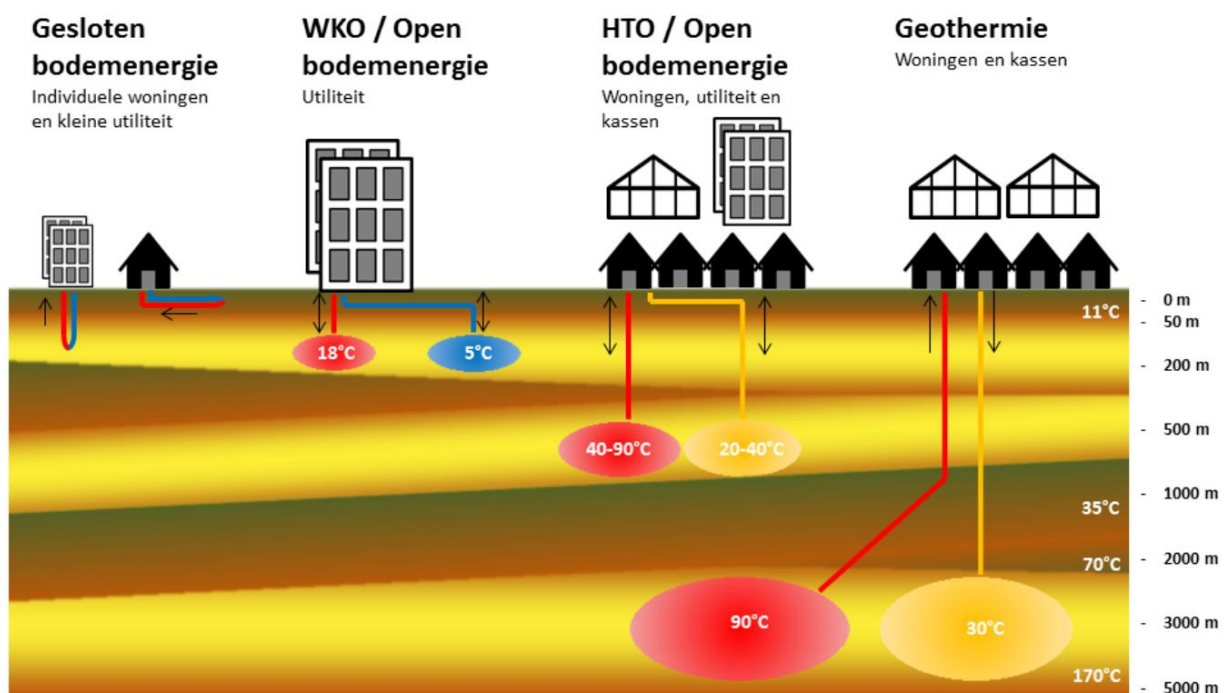
Rapport	2
Samenvatting	3
Inhoud	6
1 Introductie	7
1.1 Aanleiding en doel	7
1.2 Invulling en werkwijze literatuurstudie	8
2 Effecten temperatuur op grondwaterchemie	10
2.1 Theoretisch kader	10
2.1.1 Effect temperatuur op geochemische evenwichten	10
2.1.2 Effect temperatuur op geochemische reactiesnelheden (kinetiek)	11
2.2 Impact op kalkchemie en neerslag van carbonaten	12
2.2.1 CO ₂ ontgassing en dosering	13
2.3 Effect op in oplossing gaan en afbreken van sedimentair organisch materiaal	15
2.4 Impact of redoxchemie	15
2.5 Mobilisatie arseen en andere sporenelementen	18
2.5.1 Reversibiliteit en mobilisatie van sporenelementen in de praktijk	20
3 Effecten temperatuur op microbiologie	23
3.1 Theoretisch kader	23
3.2 Impact op activiteit en groei van biomassa	24
3.3 Effect op microbiologische samenstelling en uitgevoerde functies	25
3.4 Effect op groei pathogenen (ziekteverwekkers)	26
4 Niet temperatuur gerelateerde effecten	28
4.1 Menging van verschillende watertypen	28
4.2 Effecten van waterbehandeling	29
5 Conclusies	31
5.1 Effecten HTO op chemische samenstelling van grondwater	31
5.2 Effecten HTO op de microbiologie	32
5.3 Belangrijkste kennisleemtes en onderzoeksbehoeften	33
5.3.1 Focus vervolgonderzoek in WINDOW fase 2	34
Referenties	35

1 Introductie

1.1 Aanleiding en doel

Verduurzaming van de gebouwde omgeving speelt een belangrijke rol bij de energietransitie. Zo is in het klimaatakkoord afgesproken dat in 2030 1,5 miljoen bestaande woningen verduurzaamd moeten zijn, en in 2050 moeten 7 miljoen woningen en 1 miljoen gebouwen van het aardgas af zijn (<https://www.klimaatakkoord.nl/>). Bodemenergiesystemen kunnen hierbij een belangrijke bijdrage leveren. In de afgelopen twee decennia zijn lage temperatuur bodemenergiesystemen (<25-30 °C) daarom ook al grootschalig toegepast, met naar schatting zo'n 2500 open bodemenergiesystemen in gebruik (Fleuchaus et al., 2018).

Hoge temperatuur opslag (HTO) is een bodemenergie techniek die nog niet veelvuldig is toegepast in Nederland (Drijver et al., 2019). Bij HTO worden warmteoverschotten uit een externe bron (bijv. zon, geothermie of restwarmte) in de bodem opgeslagen en bij energievraag weer teruggewonnen. Het verschil met een regulier open bodemenergiesysteem (WKO) is dat er veel hogere opslagtemperaturen worden gehanteerd en het systeem niet wordt gebruikt voor koeling in de zomer. Hierbij gaat het om temperaturen oplopend tot boven de 100 °C (Drijver, 2012). Bij temperaturen tussen de 25 – 30 °C en 50 °C wordt vaak van middelhoge temperatuur opslag gesproken. Er is bij HTO dus ook geen traditionele koude bron: naast de hete bron wordt alleen een warme bron gebruikt waarin het warme water na gebruik voor gebouwverwarming wordt opgeslagen bij middelhoge temperaturen. Dit betekent dat er bij HTO, in tegenstelling tot bij reguliere open bodemenergiesystemen (OBES), dus ook geen energiebalans kan worden gehandhaafd in de ondergrond.



Figuur 1. Overzicht van typen bodemenergiesystemen met meest voorkomende toepassingsgebieden en natuurlijke en brontemperaturen (Bron: Bloemendal et al., 2016).

HTO heeft een aantal belangrijke voordelen ten opzichte van lage temperatuur OBES. Ten eerste wordt het opgeslagen water met een dusdanig hoge temperatuur teruggewonnen dat het direct kan worden gebruikt voor verwarming, zonder dat hierbij een warmtepomp nodig is. De mogelijke energiebesparing bij HTO is daarom vele malen hoger. Een ander voordeel is dat er gebruikt gemaakt kan worden van grote bronnen restwarmte die anders

vaak verloren gaan. Als laatste is er voor een bepaalde hoeveelheid energieopslag een veel kleiner watervolume noodzakelijk is, en daardoor minder waterverplaatsing.

Ondanks deze voordelen is de toepassing van hoge temperatuuropslag dus nog beperkt gebleven, zowel vanwege juridische beperkingen maar ook doordat de in het verleden gerealiseerde systemen tegenvallende prestaties opleverden. Deze technisch en juridische beperkingen zijn voor een belangrijk deel gerelateerd aan de effecten van de hoge opslagtemperaturen op de grondwaterchemie. Zo zijn er bij in het verleden gerealiseerde systemen serieuze problemen geweest met putverstopping als gevolg van carbonaatneerslag veroorzaakt door de hoge temperaturen (Drijver, 2012). Daarnaast kunnen HTO systemen negatieve effecten hebben op de grondwaterkwaliteit, zoals bijvoorbeeld de mobilisatie van arseen (Bonte, 2013).

De zorgen om de effecten op grondwaterkwaliteit hebben er toe geleid dat er in Nederland een maximaal toelaatbare temperatuur van 25°C vastgelegd is (voor open systemen) in het Wijzigingsbesluit bodemenergiesystemen. Deze grens wordt gehandhaafd omdat uit eerder onderzoek bleek dat de effecten op de grondwaterkwaliteit beperkt zijn tot in ieder geval 25 - 30°C (Dinkla et al., 2012). Bij hogere temperaturen zijn deze effecten vermoedelijk groter, maar kan tot op heden nog geen gedegen inschatting gemaakt worden van de risico's voor de grondwaterkwaliteit. Met de toenemende wereldwijde aandacht voor de energietransitie, neemt naast de aandacht voor de toepassing van HTO ook de aandacht toe voor de mogelijke risico's voor grondwater.

Het doel van het in dit rapport gepresenteerde literatuuronderzoek was daarom om op basis van beschikbare Nederlandse en internationale onderzoeksresultaten de 'state-of-the-art' inzichten in de effecten van ondergrondse warmteopslag op de grondwaterkwaliteit te beschrijven, en om resterende kennislacunes te benoemen en prioriteren. Dit onderzoek maakt deel uit van het overkoepelende onderzoeksprogramma 'WINDOW' binnen WarmingUP (<https://www.warmingup.info/thema/5/ondergrondse-warmteopslag>). Dit heeft als breder doel het wegnemen van technische, juridische en bedrijfseconomische belemmeringen en beter inzicht te krijgen in de effecten voor het verantwoord kunnen toepassen van ondergrondse warmteopslag, zodat ondergrondse warmteopslag na 2025 als bewezen techniek kan worden toegepast. In de volgende fase van WINDOW zullen de resultaten uit dit onderzoek gebruikt worden om verder, praktijkgericht onderzoek naar de waterkwaliteitseffecten van HTO vorm te geven.

1.2 Invulling en werkwijze literatuurstudie

De mogelijke effecten van HTO systemen op de grondwaterkwaliteit kunnen in drie categorieën geschaard worden. Ten eerste kunnen de gebruikte materialen effecten veroorzaken. Dan kan gedacht worden aan bijvoorbeeld additieven in de boorspoeling of uitloging van materialen gebruikt voor de putconstructie. Ten tweede kan menging van verschillende watertypen optreden, wat lokaal tot een verandering in waterkwaliteit kan leiden als er sprake is van een verschil in bijvoorbeeld zoutgehalte of mate van verontreiniging. Als laatste zijn er de effecten die direct veroorzaakt worden door de temperatuursverandering zelf, wat invloed heeft op zowel de chemische als de microbiologische samenstelling van het grondwater.

De effecten binnen de eerste twee categorieën zijn in grote mate hetzelfde als bij lage temperatuur bodemenergiesystemen, en op aspecten bijvoorbeeld ook bij grondwaterwinning voor drinkwaterproductie. Deze maken namelijk veelal gebruik van dezelfde materialen en kunnen net als open bodemenergiesystemen door menging van verschillende 'typen' grondwater waterkwaliteitsveranderingen veroorzaken. De door temperatuur veroorzaakte effecten zijn echter grotendeels uniek aan HTO. In dit literatuuronderzoek ligt de nadruk daarom hoofdzakelijk op deze laatste categorie effecten. De door vermenging en door de gebruikte materialen veroorzaakte effecten worden kort omschreven in hoofdstuk 5. Omdat open bodemenergiesystemen al breed toegepast worden in Nederland is er over deze effecten ook al veel bekend, zowel theoretisch als vanuit de praktijk (bijvoorbeeld Dinkla et al., 2012).

De effecten veroorzaakt door hoge temperaturen kunnen weer verder ingedeeld worden op effecten op de grondwaterchemie en effecten op de grondwatermicrobiologie. Deze subcategorieën worden afzonderlijk behandeld in hoofdstuk 3 en 4. Voor het literatuur onderzoek is uitvoerig gebruik gemaakt van de resultaten aangaande de waterkwaliteitseffecten uit het in 2012 afgesloten onderzoeksprogramma Meer met Bodemenergie (Dinkla et al., 2012; Drijver, 2012; Lieten et al., 2012) en het PhD onderzoek van Matthijs Bonte (Bonte, 2013). De uitkomsten uit deze onderzoeken zijn aangevuld met recenter onderzoek naar hoge temperatuuropslag uit zowel binnen- als buitenland. De hoofdstukken beginnen met een theoretisch kader, waaruit aan aantal mogelijke effecten volgen. Voor elk van deze effecten is vervolgens geprobeerd om de volgende vragen zo veel als mogelijk te beantwoorden:

- 1. Wat zijn de in experimentele studies (lab en/of model) geobserveerde effecten?*
- 2. Hoe verhouden de verwachte effecten zich t.o.v. normen in het Drinkwaterbesluit?*
- 3. Wat is de mate van reversibiliteit van deze effecten?*
- 4. Worden de te verwachte effecten ondersteund door observaties uit de praktijk?*

Op basis van het huidige onderzoek is het lang niet altijd mogelijk elk van deze punten voor alle mogelijke effecten adequaat te beantwoorden, waardoor het literatuuronderzoek ook meteen een aantal belangrijke kennisleemtes aan het licht brengt die voor gerichte invulling van vervolgonderzoek kunnen worden gebruikt.

2 Effecten temperatuur op grondwaterchemie

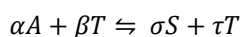
2.1 Theoretisch kader

De samenstelling van grondwater wordt bepaald door de interactie van het water met in het sediment aanwezige mineralen, welke in variërende mate oplosbaar zijn in water. Andersom kunnen opgeloste bestanddelen in het grondwater ook neerslaan en daarmee onderdeel gaan uitmaken van de bodemmatrix, en immobiliseren door adsorptie aan het sediment. Vanzelfsprekend hangt de mate waarin stoffen vanuit het sediment in het grondwater terecht kunnen af van of en in welke mate deze stoffen zich in het sediment bevinden. De temperatuur beïnvloedt deze processen doordat het (1) tot verschuiving van geochemische evenwichtssituaties leidt en (2) de snelheid (kinetiek) van reacties beïnvloedt die worden gedreven door een thermodynamische onbalans. De theorie achter deze 2 typen processen wordt hieronder kort beschreven.

De effecten op grondwater zijn ook vaak het gevolg van een complexe interactie tussen meerdere reacties. Voor sommige effecten zijn de dominante processen die eraan ten grondslag liggen nog niet bekend. Wel komen er uit eerder onderzoek een aantal samenhangende processen dan wel effecten naar voren die in dit hoofdstuk daarom afzonderlijk beschouwd kunnen worden, te weten: de impact op kalkchemie en neerslag van carbonaten, de versnelde afbraak van organisch materiaal, de effecten op de redoxchemie, en de mobilisatie van sporenelementen als arseen. De impact op de microbiologie wordt apart behandeld in het volgende hoofdstuk.

2.1.1 Effect temperatuur op geochemische evenwichten

Door HTO veroorzaakte effecten kunnen optreden als gevolg van het verschuiven van temperatuurafhankelijke chemische evenwichten. De resulterende evenwichtsreacties verlopen twee kanten op, waarbij de netto richting wordt bepaald door de evenwichtsconstante. Voor chemisch evenwicht tussen componenten A, B, S en T geldt (Lieten et al., 2012):



De evenwichtsconstante voor dit evenwicht kan gegeven worden door:

$$K = \frac{\{S\}^\sigma \{T\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$$

Waarbij $\{S\}$ de activiteit is voor chemische component S, en σ de stoichiometrische coëfficiënt is voor component S in de evenwichtsreactie. Zo kan de evenwichtsconstante voor calciet (CaCO_3 , "kalk"), gegeven worden door:

$$K = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}}{\{\text{CaCO}_3\}}$$

waarbij de activiteit voor de vaste stof CaCO_3 gelijk aan 1 gesteld is. Voor het beschouwen van het effect op het evenwicht van verschillende mineralen in sediment door de temperatuurverschillen kan gebruik worden gemaakt van de Van 't Hoff vergelijking:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Waarbij K_1 de evenwichtsconstante voor een mineraal is bij temperatuur T_1 en K_2 bij temperatuur T_2 . ΔH^\ominus is de standaard enthalpie verandering en R is de gas constante. Voor het in water oplossen van de meeste mineralen (zoals gips of kwarts) is energie nodig, en deze mineralen lossen dus beter op bij hogere temperaturen. Deze

reacties zijn dus endotherm en hebben dus een positieve enthalpieverandering. Voor mineralen zoals calcië, waarbij tijdens het oplossen in water energie vrijkomt (exotherm zijn) betekent een temperatuursverhoging juist een verlaging van de oplosbaarheid en deze reacties hebben dus een negatieve enthalpie verandering. Het oplossen en neerslaan van mineralen wordt niet alleen bepaald door de temperatuur, maar ook door de pH, het zoutgehalte (de "ionsterkte") en de druk. Hierbij heeft de (water)druk geen directe invloed op de oplosbaarheid van mineralen, maar wel op de oplosbaarheid van gassen en op die manier weer op de verzadiging van mineralen en de pH.

Opgeloste bestanddelen in het grondwater kunnen naast neerslaan ook adsorberen aan sedimentaire componenten zoals kleimineralen, oxiden en organisch materiaal. Behalve mineraaloplossing is ook adsorptie/desorptie een evenwichtsreactie, dat op een zelfde manier beïnvloedt wordt door temperatuur. De verhouding tussen de concentratie in grondwater en geadsorbeerd aan het sediment is dus temperatuur afhankelijk. In de praktijk heeft de bodem meestal een netto negatieve lading, waardoor het netto meer positief geladen deeltjes zal adsorberen (Drijver, 2012). Adsorptie reacties zijn vaak sterk exotherm dan wel endotherm. Het mag daarom worden verwacht dat dit type evenwichtsreacties in het bijzonder gevoelig zijn voor temperatuur toenames (Hartog et al., 2013).

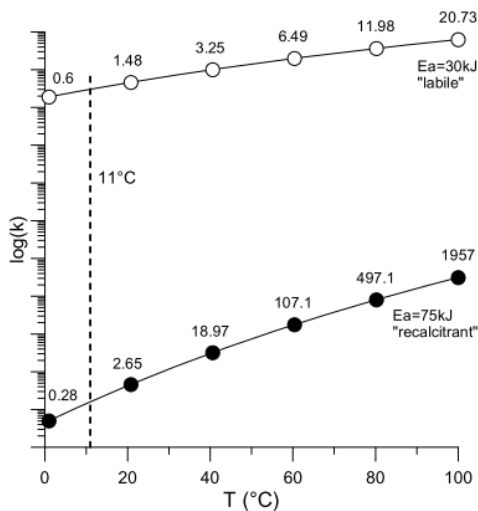
2.1.2 Effect temperatuur op geochemische reactiesnelheden (kinetiek)

Om een bepaalde reactie te laten plaatsvinden, moet de activeringsenergie van de reactie overwonnen worden. Doordat de kinetische energie van reactanten afhankelijk is van de temperatuur en omdat ze bij hogere temperaturen daardoor ook meer in botsing komen, wordt de activeringsenergie bij een hogere temperatuur vaker overschreden en kan de reactie sneller verlopen. Dit komt tot uitdrukking in de vergelijking van Arrhenius, waarin de snelheidsconstante k exponentieel gerelateerd wordt aan de activeringsenergie E_a en de temperatuur T :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

waar A de reactie afhankelijke prefactor is en R de gasconstante. Voorbeelden van kinetisch gecontroleerde reacties in grondwatersystemen zijn redox reacties (bv. denitrificatie) en verweringsreacties (bv. veldspaatverwerking). De Arrhenius vergelijking toont aan dat de k_2/k_1 verhouding voor temperaturen T_2 en T_1 afhangt van zowel E_a als de temperatuur zelf. De k_2/k_1 verhouding voor een temperatuur verschil van 10°C (ook wel 'Q10' genoemd) hangt daarom af van de activeringsenergie van een gegeven chemische of microbiologische reactie, en neemt af met een toenemende temperatuur (Hartog, 2011). Een Q10 van 2,5 betekent dus dat de reactiesnelheden bij 20°C bij benadering 2,5 keer hoger is dan bij 10°C (Drijver, 2012).

Uit de Arrhenius vergelijking volgt ook dat reacties met een hoge activeringsenergie (ofwel relatief trage, 'recalcitrante' reacties) sterker versneld wordend door een temperatuurtoename dan reacties met een lage activeringsenergie (ofwel relatief snelle, 'labiele reacties'), ook de 'Q10' varieert dus sterk. Echter, ondanks het feit dat zeer traag verlopende reacties sterker versneld worden blijft de reactiesnelheid vele malen lager dan voor de snel verlopende reacties (zie Figuur 2).



Figuur 2. Het effect van temperatuur op de kinetische snelheidsconstante k voor relatief snelle (labiele) en trage (recalcitrant) reacties. Snelheidsconstanten getoond op een logaritmische schaal. Bron: Hartog et al., 2013.

2.2 Impact op kalkchemie en neerslag van carbonaten

Carbonaten komen voor in allerlei sediment typen in de Nederlandse ondergrond (Griffioen et al., 2016). De aanwezigheid van kalkverzadigd grondwater is in de meeste watervoerende pakketten in Nederland dus aannemelijk (Drijver, 2012). Tabel 1 laat zien dat als gevolg van de hiervoor omschreven theorie de oplosbaarheid van calciet afneemt bij een temperatuuroename van 10 naar 75°C, terwijl dat van andere mineralen zoals bijvoorbeeld gips toeneemt. In kalkverzadigd grondwater kan carbonaatneerslag als gevolg van deze afname in oplosbaarheid dus voor putverstoppingsproblematiek zorgen. Van alle omschreven effecten op de grondwaterchemie is dit het meest onderzochte aspect, gezien de directe impact op het operationele functioneren van een aantal van de eerste proeven met HTO systemen.

Tabel 1. Effect van temperatuur op de oplosbaarheid van gips (CaSO_4) en calciet (CaCO_3). Bron: Deutsch, 1998.

EFFECT OF TEMPERATURE ON GYPSUM AND CALCITE SOLUBILITY (PH = 7.5)		
Temperature (Degrees C)	Gypsum solubility (mg/L)	Calcite solubility (mg/L)
10	1460	250
25	1570	190
50	1720	120
75	1920	76

Uit experimenteel onderzoek blijkt echter dat de aanwezigheid van magnesium een zekere oververzadiging van carbonaat in stand kan houden, omdat adsorptie van magnesium aan het kristaloppervlak de groei van calciet blokkeert. Bij een verder toenemende verzadigingsgraad wordt het magnesium echter in de kristalstructuur opgenomen en kan calciet ontstaan met gehalten tot 30% aan MgCO_3 (Drijver, 2012).

In kolomexperimenten met sedimenten uit de Formatie van Kreftenheye door Griffioen & Appelo (1993) is aangetoond dat neerslag van carbonaten inderdaad snel optrad na verwarming 90°C. Het ging hierbij niet om puur CaCO_3 carbonaten, maar in eerste instantie om Ca-Fe-carbonaat en vervolgens Ca-Mg-Fe-carbonaat. Vooral in aanwezigheid van opgelost ijzer trad dus snelle kalkneerslag op. Nadat bijna al het opgeloste ijzer neergeslagen was kwam de neerslag van carbonaten vrijwel tot stilstand, ondanks dat er sprake was van een zeer sterke oververzadiging van kalk t.o.v. de equilibrium situatie. In dit geval werd deze oververzadiging niet toegeschreven aan de aanwezigheid van magnesium, maar aan lage concentraties fosfaat en organische zuren. De oververzadiging werd vervolgens gedeeltelijk in stand gehouden en vergroot door een toename van de Ca en Mg concentraties als

gevolg van het in oplossing gaan van Ca-veldspaten (mineralen met een hogere oplosbaarheid bij hogere temperaturen).

In recente batchexperimenten (van Dooren et al., 2019) namen bij temperaturen door neerslag van carbonaten de concentraties Ca, Mg, Mn, Ba, Sr, en alkaliniteit zoals verwacht ook af met de tijd. Echter, bij een subset van de experimenten nam de concentratie Ca juist toe. Dit werd toegeschreven aan de indringing van lucht en door pyrietoxidatie veroorzaakte zuurvorming, wat kalk oplossing veroorzaakte. Dit illustreert de gevoeligheid van labexperimenten voor experimentele artefacten. Ook bij HTO onderzoek blijft het dus van belang om oog te houden voor mogelijk optreden van andere dan door temperatuuroename veroorzaakte processen bij netto impact op de grondwatersamenstelling. In dit geval bleek namelijk de temperatuurafhankelijkheid van kalkoplossing ondergeschikt te zijn aan de afhankelijkheid van de pH. Bij de experimenten van Dooren et al. (2019) is ook de reversibiliteit van kalkneerslag beschouwd, door de verschillende batches na toename van de temperatuur tot 85°C weer te laten afkoelen. Hierbij leek geen kalkoplossing op treden en was de kalkneerslag dus niet direct reversibel.

Doordat de aanwezigheid van stoffen als magnesium of fosfaat tot sterke oververzadiging van kalk leiden blijkt in de praktijk dat kalkneerslag pas optreedt vanaf zo'n 40 tot 60°C (Snijders, 1994), ondanks dat de oplosbaarheid van calciet zelfs bij 25°C nog maar 76% is van de oplosbaarheid bij 10°C (Tabel 1). Wereldwijd is er beperkt ervaring met de toepassing van warmteopslag boven deze temperatuur. In Nederland betreft het twee systemen: op de Uithof in Utrecht (90°C) en bij de zorginstelling Hooge Burch in Zwammerdam (88°C). Beide systemen zijn niet meer in bedrijf. Op de Uithof is om kalkneerslag tegen gegaan door waterbehandeling middels Ca/Na ionenwisseling. Deze vorm van waterbehandeling bleek erg arbeidsintensief, omdat een te lage intensiteit door te hoge Ca concentraties voor putverstopping kan zorgen, en een te hoge intensiteit door de hoge Na concentraties het risico op kweizwelling met zich meebrengt en daardoor eveneens putverstopping kan veroorzaken. De hete bron is in de loop der jaren dan ook ernstig verstopt geraakt. In Zwammerdam is mede op basis van de ervaringen in Utrecht gekozen voor waterbehandeling met zoutzuurdosering. Dit type waterbehandeling is vanuit operationeel oogpunt succesvoller gebleken en er zijn geen problemen met verstopping opgetreden (Drijver, 2012). Zoutzuurdosering heeft echter wel gevolgen voor de grondwaterkwaliteit, door een verlaging van de pH en toename in chloride concentraties. Deze gevolgen worden in meer detail in sectie 4.2 van dit rapport behandeld. Waterbehandeling om kalkneerslag tegen te gaan is echter niet in alle gevallen noodzakelijk. Bij een HTO systeem bij het Rijksdaggebouw in Berlijn (70°C) is bijvoorbeeld geen waterbehandeling toegepast en is voor zover bekend geen putverstoppingsproblematiek opgetreden (Drijver, 2012).

Met betrekking tot de waterkwaliteit kan de afname van hardheid en alkaliniteit minder gunstig zijn, aangezien alleen een minimale (en geen maximale) waarde gehanteerd in het Drinkwaterbesluit. Opharding van water is echter een relatief eenvoudig proces, waardoor dit niet als een groot probleem wordt beschouwd (van Dooren et al., 2019). Daarnaast zou het door de thermische effecten nu (zachte) grondwater bij afdrijving buiten de door HTO beïnvloedde zone ook van nature weer opharden door oplossing van carbonaten bij lagere temperaturen. De experimenten van Dooren et al. (2019) toonden verder aan dat neerslag van carbonaten ook positieve effecten op de grondwaterkwaliteit kan hebben: de concentratie Mn voldeed van nature niet aan de norm van het Drinkwaterbesluit, maar wel ná het experiment bij 85°C.

2.2.1 CO₂ ontgassing en dosering

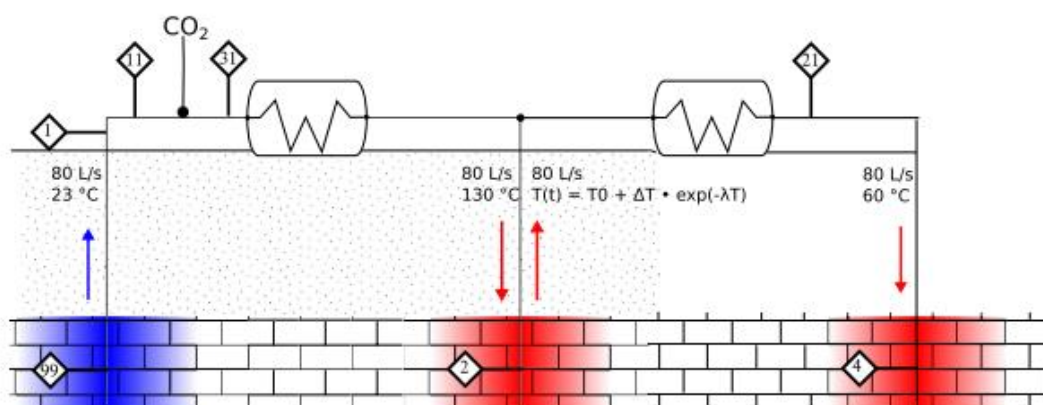
Neerslag van carbonaten kan theoretisch ook getriggerd worden ontgassing van CO₂. Omdat de oplosbaarheid van CO₂ temperatuurafhankelijk is en afneemt met toenemende temperatuur zou toepassing van HTO dus ook via CO₂ ontgassing kalkneerslag kunnen veroorzaken. Echter, voordat ontgassing kan optreden moet het grondwater dan eerst gasverzadigd zijn, en naast de afhankelijkheid van temperatuur is de oplosbaarheid van gassen ook sterk afhankelijk van de druk. Bij grotere dieptes kan dus een veel grotere hoeveelheid gas oplossen. Zo zou grondwater met een partiële gasdruk van 1 atm (ofwel in equilibrium met de atmosfeer) bij een toename in temperatuur tot

70°C slechts gaan ontgassen tot een diepte van de waterkolom van 12 of 13 m (Lüders et al., 2016). Er is dus eerst een natuurlijke toename nodig van opgeloste gassen t.o.v. atmosferische druk voordat de temperatuur toename op diepte van enkele tientallen tot honderden meters ontgassing zou gaan leiden.

Een dergelijke toename kan bijvoorbeeld veroorzaakt worden door de productie van N_2 bij denitrificatie en de afbraak van organisch materiaal naar CO_2 of CH_4 . Theoretisch kan de temperatuur toename zelf ook bijdragen aan een toename van de gasverzading, door het stimuleren van methanogenese en de afbraak van organisch materiaal (in meer detail omschreven in secties 2.3 en 2.3). In theorie is de impact van variaties in de CO_2 concentratie op het kalkevenwicht groter dan de door temperatuuroptoe name veroorzaakte verschuiving van het evenwicht (Hartog et al., 2013). Mocht een HTO systeem dus worden toegepast in (bijna) gasverzadigd grondwater met een substantiële CO_2 spanning dan kan ontgassing kalkneerslag veroorzaken met een operationeel risico tot gevolg.

Naast de kalkneerslag kan ook de vorming van de gasfase zelf een operationeel probleem vormen, omdat het de permeabiliteit drastisch kan verlagen en daardoor op zichzelf ook voor putverstopping kan zorgen (Snijders, 1994). Dergelijke ontgassing zal vooral optreden tijdens productie, door de verlaging van de hydrostatische druk en de daaraan verbonden verlaging van de oplosbaarheid van gassen. In theorie is ontgassing een volledig reversibel proces: als de temperatuur weer afneemt zal de gasfase weer in oplossing gaan. Echter, bij voldoende accumulatie van gas in de aquifer kan de gasfase mobiel worden en naar boven migreren, waar het opnieuw kan oplossen boven de thermisch beïnvloede zone, kan accumuleren onder een scheidende lagen, of de atmosfeer kan bereiken.

Andersom hebben recente veldproeven in Duitsland aangetoond dat dosering van CO_2 juist kalkneerslag kan voorkomen (Ueckert & Baumann, 2019). In Nederland zijn ook veldpilots met CO_2 dosering uitgevoerd ter voorkoming van carbonaatneerslagen bij concentraatinjectie (Raaijmakers & van de Wetering, 2013). De dosering van CO_2 lijkt dus een milieuvriendelijker alternatief voor waterbehandeling dan het gebruik van zoutzuur of andere zuren (zie voor mogelijke effecten van zoutzuurdosering op waterkwaliteit sectie 4.2). In de Duitse veldproef betrof het een HTO systeem in een watervoerende laag van kalksteen. Na neerslag van $CaCO_3$ in de hete bron trad namelijk weer significante mobilisatie op in de warme bron, dat vervolgens weer onttrokken werd en tot extra neerslag leidde in de hete bron. Hierdoor werd in opeenvolgende cycli de hoeveelheid CO_2 die nodig was om kalkneerslag tegen te gaan te steeds groter. Om die reden is door Ueckert & Baumann (2019) een triplet HTO systeem voorgesteld (Figuur 3), waarbij het onttrokken water uit de hete bron wordt geherinfiltreerd in een derde bron stroomopwaarts van de bron waaruit het water onttrokken wordt. Een dergelijk systeem zal daardoor wel een lagere energie-efficiëntie hebben, omdat het verschil in temperatuur groter is dan bij een doublet systeem.



Figuur 3. Conceptueel model van HTO triplet in combinatie met CO_2 dosering om putverstopping door kalkneerslag te voorkomen. Bron: (Ueckert & Baumann, 2019).

2.3 Effect op in oplossing gaan en afbreken van sedimentair organisch materiaal

Verhoging van de temperatuur van grondwater kan leiden tot het versneld afbreken en in oplossing gaan van sedimentair organisch materiaal (SOM, Brons et al., 1991). De aanwezigheid van SOM draagt bij aan de natuurlijke buffercapaciteit van sedimenten (Griffioen et al., 2012) en is belangrijk voor het afbreken of adsorberen van bijvoorbeeld nitraat en organische microverontreinigingen in infiltrerend grondwater (van der Grift, Stuyfzand, 2019). Hierbij moet wel vermeld worden dat deze bufferende werking van SOM vooral van belang is de bovenste grondwater lagen (0 tot 50 m-mv), aangezien dit soort antropogene verontreinigingen veelal beperkt zijn tot dit diepte interval. Hoge concentraties opgelost organisch koolstof (DOC) kunnen verder tot een ongewenste verkleuring van het grondwater leiden (Bonte, 2013). Er is echter geen strenge eis voor DOC in het Drinkwaterbesluit. Buiten deze twee factoren is de beschikbaarheid van (assimileerbaar) DOC als elektron donor een vereiste voor het optreden van microbiologisch gekatalyseerde redox reacties, welke op hun beurt weer een grote invloed op de grondwaterkwaliteit kunnen uitoefenen (zoals beschreven in secties 2.4 en 2.5).

De afbraak van SOM omvat meerdere stappen, waaronder hydrolyse, fermentatie, en uiteindelijk oxidatie. Deze laatste stap kan bijvoorbeeld gekoppeld zijn aan het reduceren van sulfaat door bacteriën. De intermediaire reactieproducten die bijdragen aan DOC worden doorgaans op lage concentraties gehouden; alleen als de snelheid van de eerste twee stappen (hydrolyse en fermentatie) groter is dan de snelheid van oxidatie mag een toename in DOC worden verwacht (Bonte, Röling, et al., 2013). Dit verklaart waarom er in kolomexperimenten tot 25°C van Bonte, Röling, et al. (2013) wel sulfaatreductie optrad maar geen gelijktijdige toename in DOC is geobserveerd (Figuur 5). In deze experimenten is significante mobilisatie van DOC waargenomen vanaf temperaturen van 25°C ofwel 40°C, afhankelijk van het sedimenttype.

Dit komt goed overeen de analyse van batchexperimenten door Brons et al. (1991), waarin ook pas een significante toename in DOC vanaf ongeveer 40°C werd waargenomen. In batchexperimenten door Jesušek, Grandel, et al. (2013) en van Dooren et al. (2019) lijkt de mobilisatie van DOC pas bij temperaturen van respectievelijk 70 en 60° significant te worden. In de laatste studie worden ook nog twee andere mogelijke verklaringen gegeven voor de toename in DOC, te weten desorptie van DOC vanaf ijzeroxiden, of sterfte van micro-organismen.

Een belangrijke kanttekening bij deze resultaten is dat het erop lijkt dat het bij hogere temperaturen gemobiliseerde DOC in voor een groot deel bestaat uit grotere, meer recalcitrante organische stoffen. Een verklaring hiervoor kan zijn deze bij lagere temperaturen geadsorbeerd blijven aan het sediment. Dit blijkt onder meer uit de experimenten van Brons et al. (1991), waarbij werd vastgesteld dat het chemisch zuurstof verbruik van het grondwater relatief minder snel toenam dan de DOC bij toenemende temperatuur. De productie van relatief recalcitrant DOC betekent dat fermenterende bacteriën hier niet gemakkelijk gebruik van kunnen maken, en daardoor dat de toename in DOC niet per se tot een toename in microbiologische en redox activiteit hoeft te leiden (Bonte, Röling, et al., 2013). Van Dooren et al. (2019) hebben verder ook aangetoond dat de mobilisatie van DOC bij afkoeling ook weer deels reversibel is.

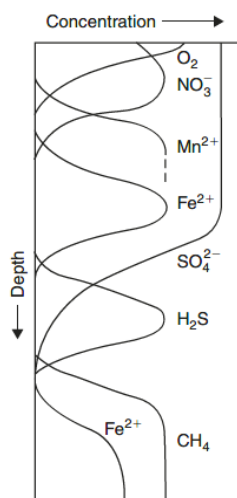
Waarnemingen in het veld zijn voor wat betreft de mobilisatie en afbraak van DOC bij HTO systemen niet of nauwelijks bekend, en bij het HTO systeem op de Uithof in Utrecht is geen toename van DOC gemeten. In Zwammerdam is DOC niet geanalyseerd (Drijver, 2012).

2.4 Impact of redoxchemie

De ondergrond vertoont vaak een natuurlijke redoxgradiënt welke het gevolg is van een aaneenschakeling aan reacties tussen organisch materiaal en oxiderende opgeloste stoffen als O₂, NO₃, SO₄ en vaste stoffen als ijzer- en mangaanoxiden (Appelo & Postma, 2004). Deze reacties leiden over het algemeen tot een karakteristieke verdeling van de concentraties van de betrokken stoffen met toenemende diepte, zoals weergegeven in Figuur 4. Voor dieptes boven de 50 m-mv geldt in Nederland vrijwel altijd dat O₂ en NO₃ volledig weggereageerd zijn, en dus dat

anoxische omstandigheden heersen. In de meest sterk reducerende omstandigheden wanneer ook al het SO_4 is weggereageerd ontstaan methanogene omstandigheden, waarbij organisch materiaal kan worden omgezet wordt tot CH_4 .

De snelheid van de betrokken redox reacties is onder andere afhankelijk van de temperatuur (zoals omschreven onder 2.1.2), maar ook de beschikbaarheid van afbreekbaar organisch materiaal, de eerder genoemde oxiderende stoffen, en de aanwezigheid van een microbiologische populatie die bij veel van deze reacties een belangrijke katalyserende rol speelt. Een verschuiving van de heersende redoxcondities veroorzaakt door een temperatuurstijging kan dus theoretisch wel een grote invloed hebben op de grondwatersamenstelling. Zo kan de oplossing van ijzerhydroxiden bijvoorbeeld de mobilisatie van sporenelementen als arseen tot gevolg hebben, en wordt bij sulfaatreductie H_2S geproduceerd, wat giftig is en kan leiden tot putcorrosie.



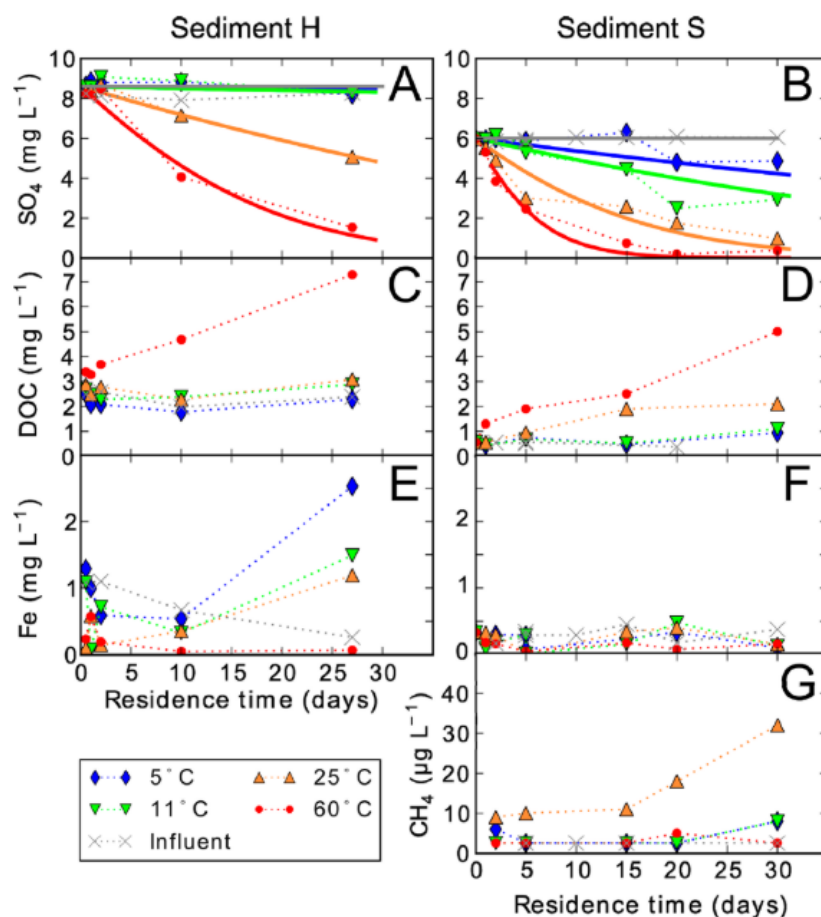
*Figuur 4. Schematische weergave van de ontwikkeling van de watersamenstelling in de diepte als het water steeds verder gereduceerd wordt
Bron: Appelo & Postma, 2004.*

Dat de dominante redoxreacties niet alleen worden bepaald door de temperatuur wordt geïllustreerd door de resultaten van verschillende studies met kolomexperimenten. In Bonte, Røling, et al. (2013, Figuur 5) werden significante toename van ijzerconcentraties door de reductie van ijzeroxiden bijvoorbeeld alleen bij relatief lage temperaturen waargenomen (<25°C, afhankelijk van het sedimenttype). Sulfaatreducerende omstandigheden ontstonden hier echter bij vrijwel alle temperaturen. In vergelijkbare kolomexperimenten door Jesušek, Grandel, et al. (2013) werd gestart met oxisch (zuurstof en nitraat houdend) grondwater als influent. Bij 10°C doorstroomde het aanwezige zuurstof en nitraat de hele kolom zonder volledig weg te reageren – de andere redoxprocessen konden daardoor niet optreden. Toename van ijzerconcentraties door reductie van ijzeroxiden werd hier in tegenstelling tot de resultaten van Bonte, Røling, et al. (2013) waargenomen bij zowel 25, 40 als 70 graden. Sulfaatreductie trad in deze experimenten daarentegen alleen op bij 70°C. Naast het opvallende verschil tussen de twee studies tonen de resultaten van Jesušek, Grandel, et al. (2013) ook de grote impact van temperatuur op de kinetiek van redoxreacties aan.

Een belangrijke verklaring voor de verschillende respons in ijzerconcentraties bij deze twee studies is waarschijnlijk niet alleen de aanwezigheid van, maar ook het type ijzeroxide: de afbraak van reactieve ijzermineralen als lepidocrocite kan bij lage temperaturen al thermodynamisch gunstig zijn, in tegenstelling tot meer recalcitrante ijzermineralen zoals goethite (Bonte, Røling, et al., 2013). Ook in anoxische batchexperimenten met synthetisch zout grondwater (25 g/L NaCl) in ijzeroxide- en pyriethoudend sediment trad sterke oplossing van ijzeroxiden op bij 90°C (Müller & Regenspurg, 2017). De toename van ijzerconcentraties correleerde in deze experimenten met een toename in Mn en Si. Vermoed wordt dus dat ijzer- en mangaanoxide hier samen met silicaten voorkwamen in

gemixte amorphe lagen die makkelijk in oplossing kunnen gaan. Oxidatie van pyriet (ijzersulfide) werd daarentegen alleen bij de oxische experimenten geobserveerd.

Methanogenese werd in de experimenten door Bonte, Roling, et al. (2013) alleen bij relatief lage temperaturen van 25°C aangetroffen (Figuur 5). Dit komt overeen met kolomexperimenten in Jesušek, Köber, et al. (2013). Hier spelen vermoedelijk twee factoren een rol. Ten eerste dat methanogenese thermodynamisch minder gunstig is dan sulfaatreductie, waardoor de methaan producerende bacteriën de concurrentie om het beschikbare H₂ verliezen (een intermediair bij de afraak van organische stof, Bonte, Roling, et al., 2013). Ten tweede lijken de methaan producerende bacteriën niet bestand tegen temperaturen van 60°C. Het afsterven van methaan producerende bacteriën kan er dus voor gezorgd hebben dat er op die temperatuur geen methanogenese optrad, ondanks de uitputting van sulfaat. In de experimenten door van Dooren et al. (2019) werd bij geen van de experimentele temperaturen methaan aangetroffen boven de detectielimiet. In literatuur uit de olie en gas wereld wordt gesproken van een maximum temperatuur voor microbiologische methanogenese van zo'n 80°C, met een optimum qua snelheid tussen de 30-50°C (o.a. Verweij et al., 2018 en refs daarin), wat niet geheel overeenkomt met de resultaten uit de verschillende experimentele studies. Voor sulfaatreductie vonden Jesušek, Köber, et al. (2013) een optimum bij 40°C, in experimenten waar het influent verrijkt was met acetaat, zodat de hoeveelheid afbreekbaar DOC niet beperkend was.



Figuur 5. Concentratieverloop van verschillende redox-gevoelige parameters in de experimenten van Bonte et al. (2013).

Op basis van eerdere praktijkervaring met HTO is weinig bekend over de impact op de redox-chemie. De resultaten van de genoemde labstudies tonen aan dat deze impact onder meer sterk afhankelijk zal zijn van de initiële redox omstandigheden en de toegepaste opslagtemperatuur. Op de dieptes die in Nederland beoogd worden voor HTO heersen normaliter al anoxische omstandigheden, die grotendeels ijzerreducerend danwel sulfaatreducerend of metanogeen. Zolang voldoende eenvoudig afbreekbaar DOC beschikbaar is zal de snelheid van deze reacties

aanzienlijk gestimuleerd worden door de temperatuur, maar hoge temperaturen kunnen ook beperkend werken. Een toename in methaanconcentraties door microbiologische afbraak is vooral in het gedeelte van de opslag met de hoogste temperaturen onwaarschijnlijk, maar kan wel een rol spelen in de warme bron of langs de randen van de hete bel waar temperaturen lager zijn. Het versneld reduceren van sulfaat lijkt tot op hogere temperaturen mogelijk.

Gezien vanuit de eisen in het Drinkwaterbesluit is de afbraak van sulfaat gewenst (max 150 mg/l, Tabel 2). Theoretisch kan het gevormde H₂S een negatief effect hebben op de waterkwaliteit en daarnaast kan leiden tot putcorrosie (afhankelijk van de materiaalkeuze). In de praktijk zal de aanwezigheid van gereduceerd ijzer er veelal voor zorgen dat deze weer wordt vastgelegd als ijzersulfide. De mobilisatie van opgelost ijzer in de experimentele studies (orde grootte 1 a 2 mg/l, Bonte, Röling, et al., 2013; Jesušek, Grandel, et al., 2013; Lüders et al., 2020) lijkt beperkt ten opzichte van de natuurlijke variatie in ijzerconcentraties in Nederlands grondwater. De resulterende ijzerconcentraties zijn wel hoger dan in het Drinkwaterbesluit (0.2 mg/l, Tabel 2) maar lager dan veel natuurlijke ijzerconcentraties in Nederlands grondwater (Griffioen et al., 2013). Hierbij speelt waarschijnlijk een rol dat een deel van het gemobiliseerde ijzer weer neerslaat bij de vorming van bijv. kalk, zoals omschreven in (2.2). Alhoewel dus in principe geldt dat de redoxreacties irreversibel zijn, neemt dit niet weg dat de reactieproducten via andere mechanismen weer geïmmobiliseerd kunnen worden. Het vrijkomen van sporenelementen bij de reductie van ijzeroxides is vanuit waterkwaliteitsoogpunt waarschijnlijk relevanter. Er is geen eis in de Drinkwaterbesluit met betrekking tot methaanconcentraties, maar een hoge concentratie methaan kan de algehele zuivering van drinkwater veel moeilijker maken (Reijnen, 1994). Bij voldoende methaan productie kan uiteindelijke ontgassing optreden met mogelijk putverstopping tot gevolg. Dit lijkt echter onwaarschijnlijk doordat de hoogst gemeten concentraties in experimenten van Bonte, Roling, et al. (2013) al een factor duizend lager zijn dan de oplosbaarheid van methaan bij atmosferische druk (~30 mg/l).

Tabel 2. Wettelijke kwaliteitseisen in het Drinkwaterbesluit (2018) voor een aantal relevante grondwaterbestandsdelen.

Parameter	Macrochemie			Sporenelementen							
	Cl	SO ₄	Fe	Al	As	B	Cd	Cr	Mn	Ni	Se
eenheid	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
grenswaarde	150	150	0.2	200	10	500	5	50	50	20	50

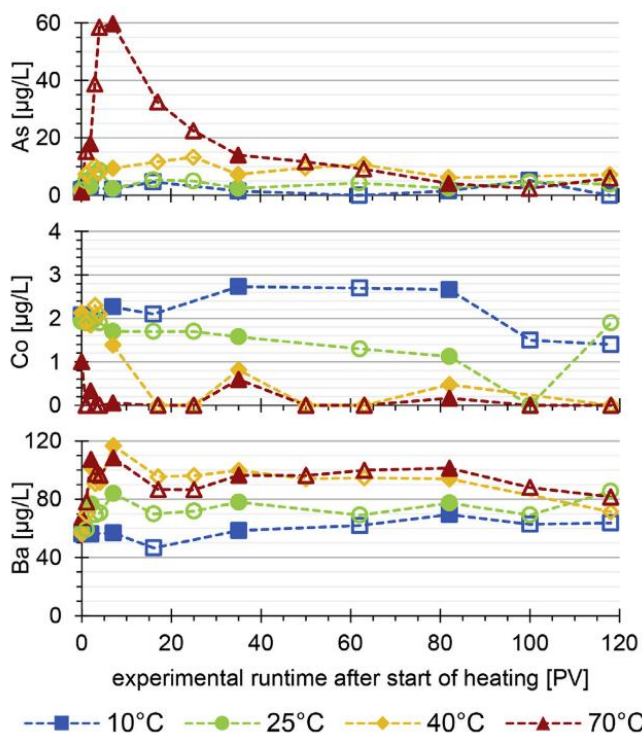
2.5 Mobilisatie arseen en andere sporenelementen

De (im)mobilisatie van sporenelementen in grondwater kan direct of indirect door een temperatuuroename worden veroorzaakt. Voor het geval van arseen, het meest uitgebreid bestudeerde sporenelement in deze context, worden als bron van arseen vaak de oxidatie van pyriet, reductie van ijzer- en mangaanoxiden en desorptie van geladen bodemdeeltjes genoemd (Smedley & Kinniburgh, 2002). In sulfaatreducerende omstandigheden kan de productie van H₂S juist weer tot immobilisatie leiden, omdat arseen dan kan neerslaan met gevormde ijzersulfides (Van Breukelen & Bonte, 2016). Zowel voor veld- als voor lab observaties geldt dan ook dat waargenomen veranderingen in concentraties sporenelementen niet eenduidig te interpreteren zijn maar het gevolg zijn van een complexe interactie tussen en aaneenschakeling aan verschillende processen. De snelheid van deze processen kunnen sterk verschillen (zoals omschreven in sectie 2.1). De snelheid van het vrijkomen van sporenelementen hangt samen met de snelheid van de mobiliserende processen (Lieten et al., 2012).

Het eerste duidelijk bewijs voor significante mobilisatie van arseen in grondwater door temperatuur kwam voort uit onderzoek met kolomexperimenten van Bonte, van Breukelen, et al. (2013). Bij deze experimenten zijn drie verschillende zandige sedimenten tot temperaturen van 5, 11, 25 en 60°C gebracht. Bij 60°C trad er bij alle drie de sedimenttype significante mobilisatie van arseen op, met behaalde maximum concentraties variërend van 15 tot 120 µg/l. Dit is hoger dan de grens in het Drinkwaterbesluit (10 µg/l, Tabel 2). In twee van de drie sedimenten werd arseen mobilisatie al waargenomen bij 25°C. Deze resultaten komen overeen met kolomexperimenten door Lüders

et al. (2020), waar twee van vier gebruikte sedimenten bij 70°C leidde tot arseen concentraties in effluent van boven de 10 µg/l (Figuur 6).

Beide studies laten een piek zien in arseen concentraties aan het begin van experiment, gevolg door licht verhoogde concentraties gedurende het verdere verloop (Figuur 6). Volgens Lüders et al. (2020) komt de sterke piek in arseen concentraties doordat het in het grondwater voorkomt als negatief geladen oxoanionen. De verhoogde temperatuur veroorzaakt vervolgens een afname in de 'point of zero charge (PZC)' van de bodem (de pH waarbij de effectieve lading van de bodem ongeveer nul is). Doordat deze afneemt kunnen minder anionen adsorberen aan de bodemmatrix. Dit verklaart eveneens waarom in zowel de experimenten van Lüders et al. (2020) en Bonte, van Breukelen, et al. (2013) de elementen V, Cr en Mo een vergelijkbaar gedrag vertoonden, aangezien deze ook als oxoanionen voorkomen. Deze elementen (en arseen) worden tevens gemobiliseerd in de batchexperimenten door van Dooren et al. (2019).



Figuur 6. Concentratie van arseen, cobalt en barium in het effluent van de kolomexperimenten van Lüders et al. (2020) als functie van het aantal doorstromingen ('PV' of porievolumes), bij 4 verschillende experimentele temperaturen.

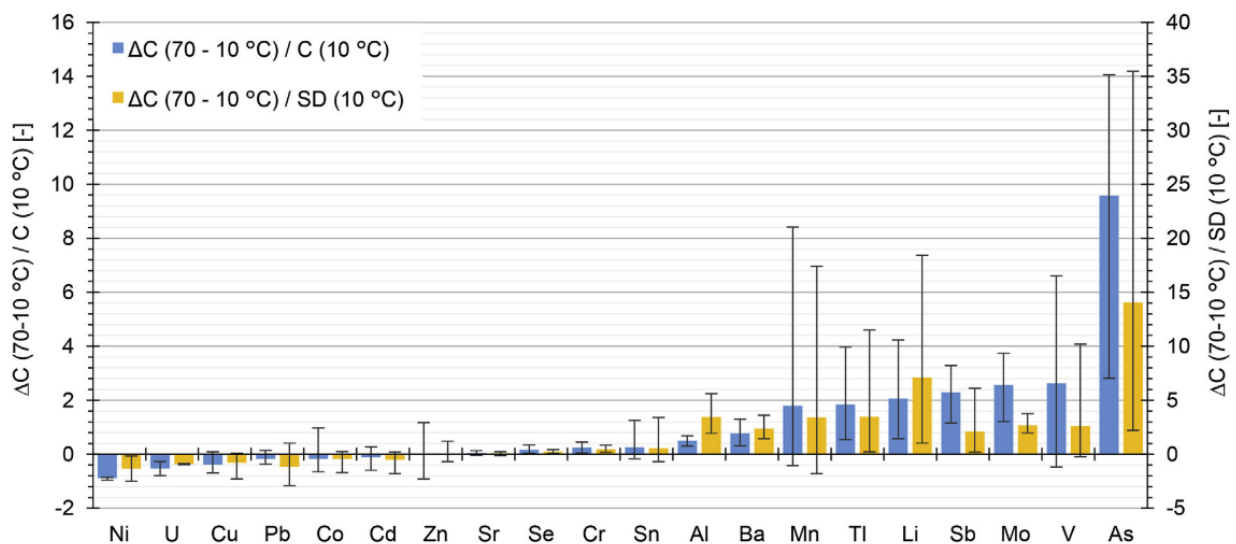
Na de initiële piek is een lagere, schijnbaar constante verhoging van arseen t.o.v. de achtergrondsituatie te zien in zowel de resultaten van Lüders et al. (2020, Figuur 6) als die van Bonte, van Breukelen, et al. (2013). De verklaring hiervoor is reductie van ijzeroxide, wat een meer geleidelijk proces is. De concentraties kwamen hierbij echter niet boven de 10 µg/l uit. Alleen bij Lüders et al. (2020) werden echter ook gelijktijdige toenames in ijzerconcentraties waargenomen, duidelijk bewijs voor het oplossen van ijzeroxiden. Bij Bonte, van Breukelen, et al. (2013) werd dit niet waargenomen, mogelijk door neerslag als ijzersulfiden of ijzercarbonaten. Lüders et al. (2020) wijden eveneens de min of meer constante toename in bariumconcentraties (Figuur 6) aan de reductie van ijzer- en mangaanoxiden. Opvallend genoeg namen barium concentraties bij van Dooren et al. (2019) juist af door neerslag van carbonaten, en werd bij Bonte, van Breukelen, et al. (2013) geen significante af- of toename in barium waargenomen.

In de experimenten van Lüders et al. (2020) zijn ook een aantal sporenelementen waargenomen welke juiste afnemen in concentratie met toenemende temperatuur, zoals te zien is voor cobalt in Figuur 6, maar ook werd geobserveerd voor nikkel. De verklaring is dat met toenemende temperatuur tweewaardige ionen (zoals Ni^{2+} en Co^{2+}) preferentieel adsorberen t.o.v. eenwaardige ionen. De toename in temperatuur veroorzaakt dus een

uitwisseling tussen deze kationen welke, naast carbonaatneerslag, ook gedeeltelijk de afname in concentraties van calcium en magnesium kan verklaren. Aan de andere kant komen eenwaardige ionen zoals Na^+ en K^+ sterker in oplossing, maar ook sporenelementen als Li^+ and Tl^+ . Toenemende concentraties van deze elementen zijn inderdaad ook door van Dooren et al. (2019) waargenomen.

Een andere mogelijke verklaring voor waargenomen toenames in concentraties in o.a. kalium is de verhoging van de oplosbaarheid van silicaten bij hogere temperaturen. Oplopende calcium concentraties werden door Griffioen & Appelo (1993) al toegeschreven vertering van Ca-veldspaten. In Bonte, van Breukelen, et al. (2013) werd een sterke correlatie waargenomen tussen K en Si bij hogere temperaturen bij zowel 25 en 60°C, wat aangeeft dat er oplossing van K-veldspaten optrad. Eenzelfde verband tussen K, Na en Si is ook gevonden in de batchexperimenten door van Dooren et al. (2019) en de kolomexperimenten van Jesušek, Grandel, et al. (2013). Lüders et al. (2020) stellen dat toenemende K en Na concentraties bij temperaturen van 40°C vooral veroorzaakt werden door kationuitwisseling, en bij 70°C door oplossing van silicaten.

Gezamenlijk tonen deze experimenten dan ook aan dat temperatuursveranderingen in potentie via vele processen de micro-chemische samenstelling van grondwater sterk kunnen beïnvloeden. Op basis van hun experimenten hebben Lüders et al. (2020) gekeken voor welke elementen de grootste veranderingen in concentraties mogen worden verwacht bij een gelijke verschuiving in temperatuur (Figuur 7). Gezien over de vier gebruikte sedimenttypen komt arseen hierbij als ruime koploper naar voren, met een maximale stijging t.o.v. de (gemiddelde) natuurlijke concentratie van een factor 14, een gemiddelde stijging van 9 keer, en een minimale stijging van ruim 2 keer. De eerder genoemde V, Mo, Sb en Li volgen op arseen met gemiddelde stijgingen in concentratie van ruim twee keer. Voor het sedimenttype waar bij de experimenten van Lüders et al. (2020) de grootste mobilisatie van arseen optrad is berekend dat uiteindelijk ongeveer 10% van de totale hoeveelheid in het sediment aanwezige arseen in oplossing is gegaan. Verder blijkt inderdaad dat de meeste tweewaardige kationen ofwel afnemen in concentratie ofwel gelijk blijven (bijv. Ni, Pb, Co, Cd, Zn). Voor Ba en Mn geldt dit niet – de mobilisatie van deze elementen wordt schijnbaar niet dominant door sorptieprocessen bepaald.

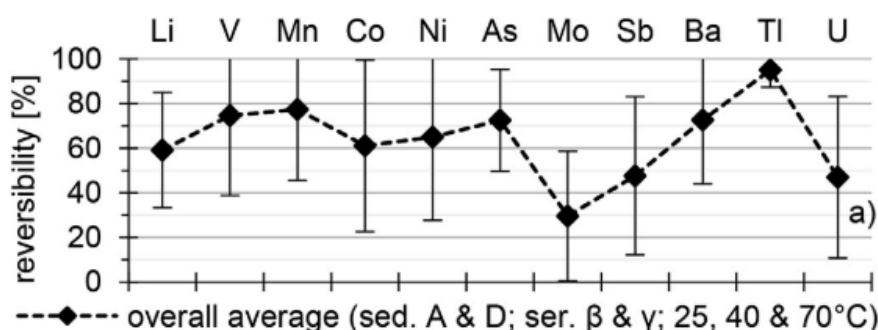


Figuur 7. Gemiddelde (blauwe staven) toename in concentratie van 10 naar 70 °C in de kolom experiment van Lüders et al. (2020) voor de 4 verschillende gebruikte sedimenttypen. Gele balken tonen de standaardafwijking over de 4 experimenten, en whiskers de minimale en maximale toename.

2.5.1 Reversibiliteit en mobilisatie van sporenelementen in de praktijk

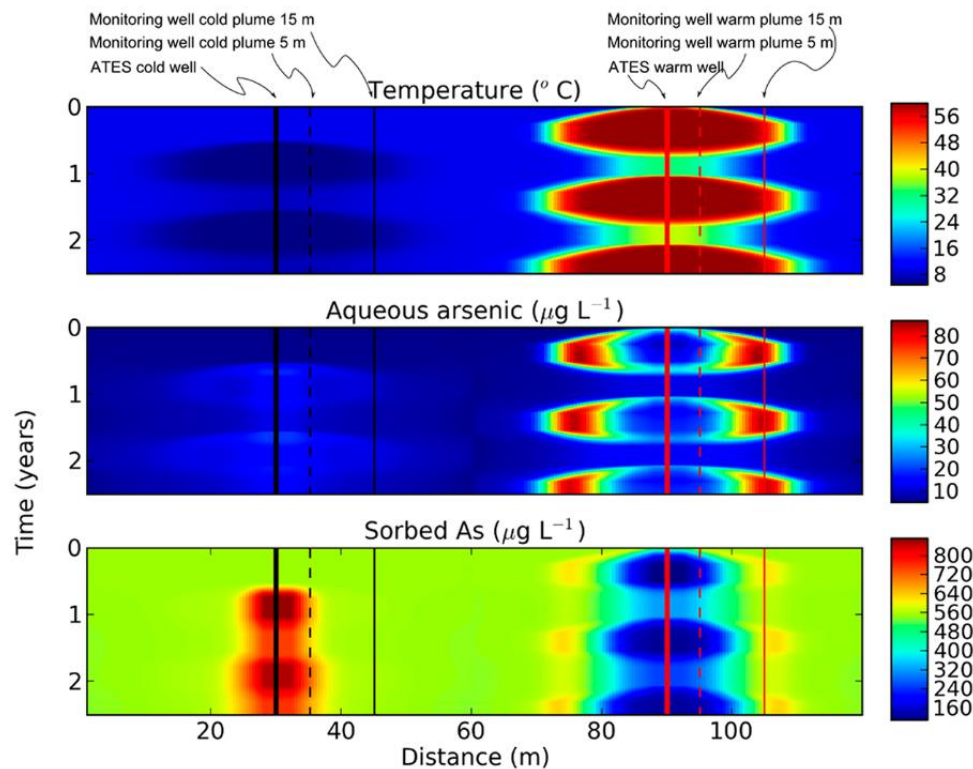
Het is de vraag of de mobilisatie van deze sporenelementen stand houdt wanneer de temperatuur weer afneemt naar het natuurlijke niveau, bijvoorbeeld na beëindiging van het HTO systeem, of stroomafwaarts van het HTO systeem in grondwater dat is afgedreven. In Lüders et al. (2020) is dit onderzocht door alle kolommen na

beeindiging van de temperatuurverhoging nog een week door te laten stromen bij een temperatuur van 10°C. Hierbij is geconstateerd dat de mobilisatie van sporenelementen inderdaad grotendeels reversibel is, bijvoorbeeld voor arseen gemiddeld voor 70% (Figuur 8). De auteurs stellen bovendien dat het niet reversibele gedeelte voornamelijk komt doordat sorptie/desorptie reacties langzamer plaatsvinden bij lagere temperaturen, en dat een week doorlooptijd na afkoeling daarom niet lang genoeg was. Vrijwel volledige reversibiliteit is wel geconstateerd voor het grote meerendeel van onderzochte elementen in de batchexperimenten door van Dooren et al. (2019), twee weken na beëindiging van de temperatuurverhoging. Voor een aantal specifieke elementen werd hier echter geen reversibiliteit geconstateerd (Li, Mo, Cu, Cs, Rb) of slechts ten dele (W, Zr). Hier is geen eenduidige verklaring voor gegeven. Verwerking van het glas waarin de batchexperimenten zijn uitgevoerd is een mogelijke verklaring (ofwel een artefact). Een andere mogelijke verklaring voor incomplete reversibiliteit bij HTO is een blijvende afname in de sorptiecapaciteit van de bodemmatrix door temperatuurtoepassing, omdat amorfe reactieve oppervlakken door de hoge temperaturen kunnen veranderen in thermodynamisch meer stabiele vormen (Van Breukelen & Bonte, 2016).



Figuur 8. Gemiddeld waargenomen reversibiliteit van de mobilisatie van sporenelementen in de verschillende kolomexperimenten van Lüders et al. (2020) na 1 week terug te zijn gebracht naar 10 °C.

Het is bovendien de vraag invloed van achtergrondstroming en het heen en weer pompen van water tussen de hete en warme bron is op de reversibiliteit en verspreiding van sporenelementen. Lüders et al. (2020) hebben op basis van een versimpelde analytische berekening gekeken naar de verspreiding buiten het direct thermisch beïnvloede gedeelte van een enkel HTO systeem, bij 70°C en een achtergrond stroomsnelheid van 10 m/jaar. Voor het sedimenttype waar het meeste mobilisatie optrad schatten zij dat arseen concentraties boven de 10 µg/l tot op maximaal 300 m afstand zouden voorkomen. Daarbij ging het nadrukkelijk om de maximale verspreiding ten tijde van de mobilisatie van de initiële, door desorptie veroorzaakte piek in arseen. Met de tijd zou deze verspreiding dus aanzienlijk minder moeten worden, zoals ook in de kolomexperimenten het geval was. Bonte et al. (2014) voerden geochemisch veel complexere modelsimulaties uit van een HTO doublet met PHREEQC (zonder achtergrondstroming). Hieruit bleek dat arseen waarschijnlijk vooral naar de rand van de hete bel zal worden getransporteerd, en daar weer grotendeels adsorbeert (Figuur 9). Opgeloste en geabsorbeerde concentraties arseen in het hart van het opslagen hete bel worden daardoor juist lager. In het hart van de warme bel is de verwachting dat de arseen concentraties juist toenemen, omdat in de hete bron gemobiliseerd arseen deels hiernaartoe vervoerd wordt.



Figuur 9. Verwachte verspreiding van door een HTO doublet gemobiliseerd arseen gedurende 2.5 jaar (y-as), op basis reactief transport simulaties. Bron: Bonte et al. (2014).

Hoe de bevindingen uit lab- en modelstudies zich vertalen naar de praktijk blijft echter nog een belangrijke onbekende, omdat de mobilisatie van sporenelementen nog slechts beperkt in het veld is onderzocht. In Zwammerdam zijn acht jaar na beëindiging van het HTO systeem (80°C) nog wel monsters genomen waarin ook sporenelementen geanalyseerd zijn. De temperatuur van het grondwater op dat moment was ongeveer 28°C . Er werden verhoogde concentraties As, Ni, en Zn aangetroffen. Deze verhoging is hoogstwaarschijnlijk alleen niet door de temperatuur veroorzaakt, maar door pyrietoplossing, wat weer veroorzaakt werd door de toepassing van zoutzuur als waterbehandelingsmethode. In buitenlands onderzoek is wel enig bewijs gevonden voor de mobilisatie van sporenelementen, alleen ging het hier wel om relatief lage temperaturen. Zo werd een negatieve correlatie gevonden tussen temperatuurstijgingen en de concentraties B, Cd en Ni en een positieve correlatie met Ba in een onderzoek naar de effecten van bodemenergiesystemen tot zo'n 35°C in Zaragoza, Spanje (García-Gil et al., 2016). Deze correlaties werden ook toegeschreven aan veranderingen in sorptieprocessen. Saito et al. (2016) vonden een significante (reversibele) toename in Li en B in een monitoringsput op 1 m afstand van een bodemwarmtewisselaar (ΔT van $^{\circ}\text{C}$).

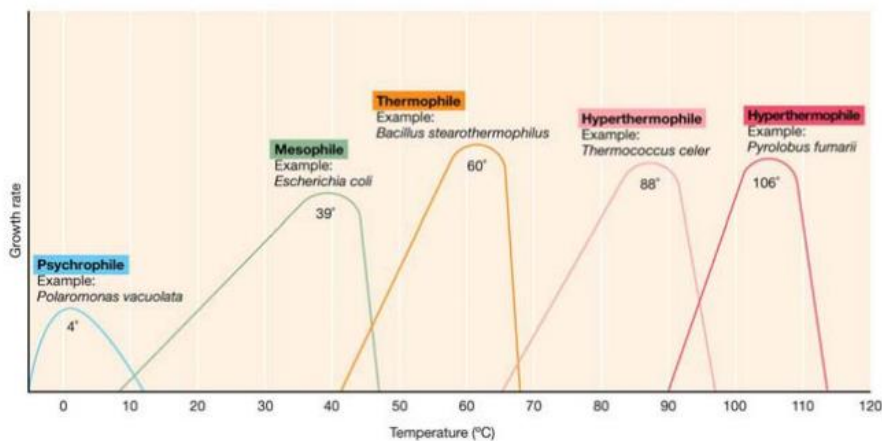
Op basis van laboratoriumstudies mag dus verwacht worden dat significante mobilisatie van sporenelementen zal optreden bij toepassing van HTO, met name in het geval van arseen, mits hiervan een bron in het sediment aanwezig is. Grotendeels is deze mobilisatie toe te schrijven aan sorptieprocessen, en de effecten lijken dan ook reversibel te zijn, en beperkt in tijd en ruimte tot de directe invloedssfeer van het HTO systeem. Wel kan de mobilisatie ook deels veroorzaakt worden door mineraaloplossing, van vooral ijzer- en mangaanoxiden. Dit geeft een langdurigere maar veel lagere verhoging in concentraties. Het is nog wel de vraag hoe deze laboratoriumstudies zich vertalen naar de praktijk. Zo is gesuggereerd dat roering van monsters bij monsternamen mogelijk tot vergrootte mobilisatie kan leiden in het labexperimenten (Lüders et al., 2020). Bewijs voor de mobilisatie van sporenelementen uit de praktijk ontbreekt ook nog grotendeels, vooral omdat hier nog geen gedegen onderzoek naar is uitgevoerd bij actieve hoge temperatuur opslag.

3 Effecten temperatuur op microbiologie

3.1 Theoretisch kader

Grondwater is geen steriel milieu, maar een ecosysteem dat allerlei verschillende micro-organismen bevat. In ondiep, oxisch grondwater kunnen zelfs minuscule ongewervelde diersoorten voorkomen (Goldscheider et al., 2006). In de diepere watervoerende lagen welke in Nederland voor HTO worden beoogd heersen echter anoxische omstandigheden, waarin alleen bacteriën en archaea voorkomen (een groep eencellige micro-organismen welke voorheen onder de bacteriën geschaard werden, Griebler & Lueders, 2009). Deze micro-organismen bezitten enzymen waarmee ze kinetische gecontroleerde reacties katalyseren, door het verlagen van de activeringsenergie (volgens theorie in sectie 2.1). Zolang de hoeveelheid substraat niet limiterend is en de optimale temperatuur voor een micro-organisme nog niet overschreden is volgen ook microbiologisch gekatalyseerde reacties Arrhenius kinetiek (Hartog, 2011). Uit deze reacties behalen ze de energie en de bouwstoffen om te kunnen groeien.

Elk type micro-organisme heeft een temperatuurbereik van veelal zo'n 30 à 40 °C waarbinnen het kan groeien. Enkele graden onder de maximum temperatuur is de groeisnelheid maximaal (Figuur 10). Als de maximale temperatuur overschreden wordt treedt denaturatie van de enzymen in het micro-organisme op (afbraak van de ruimtelijke structuur), waardoor het op den duur afsterft. Grofweg kunnen micro-organismen ingedeeld worden in psychrofielen (groeioptimum bij 10-15°C), mesofielen (groeioptimum bij 20-40°C) en thermofielen (groeioptimum >50°C) (Lieten et al., 2012). Een toename in de temperatuur van grondwater zou dus zowel een verschuiving in samenstelling als groei van de microbiologie kunnen veroorzaken. In hoeverre bacteriën kunnen groeien is echter lang niet alleen van de temperatuur afhankelijk. In belangrijke mate wordt dit ook bepaald door de aanwezigheid van biologisch afbreekbaar organisch koolstof.



Figuur 10. Relatie tussen de groeisnelheden en verschillende groepen micro-organismen. Voor elke groep is de optimale groeitemperatuur van een voorbeeld organisme weergegeven. Bron: Madigan et al., 2015.

De microbiologische samenstelling van het grondwater is van waarde omdat micro-organismen het redoxpotential in het grondwater verlagen door oxidanten als zuurstof, nitraat en sulfaat te verbruiken. Gelijktijdig met deze reacties kunnen bij verhoging van temperaturen reacties worden gekatalyseerd die de grondwaterkwaliteit ten goede komen, zoals de verwijdering van nutriënten (wat ook de groei van pathogenen in het grondwater tegengaat, Bonte, 2013) en de afbraak van organische microverontreinigingen. Er zijn echter ook nadelige effecten denkbaar aan de groei van micro-organismen, zoals putverstopping, putcorrosie, en de groei en verspreiding van pathogenen.

3.2 Impact op activiteit en groei van biomassa

Uit de theorie blijkt dus dat de snelheid van microbiologisch gekatalyseerde reacties toeneemt met toenemende temperatuur. Daarnaast blijkt uit onderzoek dat de concentratie opgelost organisch materiaal toeneemt bij hogere temperaturen (zie sectie 2.3). Als gevolg van deze twee factoren kan de groei van micro-organismen dus door een temperatuurstijging gestimuleerd worden. Er zijn echter ook nog andere factoren die de microbiologische activiteit kunnen beïnvloeden, zoals pH, zoutgehalte, en bijvoorbeeld sulfide en ammonium concentraties (Westphal et al., 2017).

In van Dooren et al. (2019) zijn metingen van ATP (adenosine trifosfaat) gedaan tijdens batchexperimenten met verschillende temperaturen. ATP is de belangrijkste energiedrager voor cellulaire functies in alle organismen en geeft een beeld van de hoeveelheid actieve biomassa in een watermonster (Heijnen, 2016). Bij deze experimenten had het verwarmen van de monsters tot 40°C een positief effect op de hoeveelheid ATP. Bij temperaturen van 60 en 85°C was deze sterk verlaagd en de activiteit dus sterk afgenomen. Dezelfde conclusie volgde ook uit de concentratie aan SSRC (sporen van sulfietreducerende Clostridia), welke ook sterk afgenomen waren bij 60 en 85°C. Bij 85°C was er vrijwel geen microbiëel leven meer aanwezig (van Dooren et al., 2019). Uit de kolomexperimenten van Jesužek, Köber, et al. (2013), waarbij het influent verrijkt was met eenvoudig afbreekbaar DOC (acetaat), volgde een zelfde conclusie. De microbiologische activiteit, bepaald aan de hand van de snelheid van sulfaatreductie, was het hoogst bij temperaturen van 40°C en het laagst bij 70 °C (lager dan bij 10 en 25°C). In een zelfde soort experiment door Westphal et al. (2017) zijn ook DNA concentraties gemeten. Deze bleken inderdaad het hoogst bij 40°C, gevolgd door 10, 25 en 70°C (Tabel 3).

Tabel 3. Gemiddelde totale DNA concentraties en gene copies (gc) van eubacterien (EUB), sulfaatreducerende bacteriën (SRB) en *Methanosaeta* (methanogeen) in het effluent bij de kolomexperimenten van Westphal et al. (2017).

Temperature [°C]	DNA [ng/L]	SD	EUB [gc/L]	SD	SRB [gc/L]	SD	<i>Methanosaeta</i> [gc/L]	SD
10	9×10^3		3×10^8		2×10^5		6×10^2	
25	9×10^3	3×10^3	4×10^8	2×10^8	4×10^6	2×10^6	1×10^7	5×10^6
40	2×10^4	1×10^4	2×10^9	1×10^9	6×10^7	3×10^7	2×10^4	5×10^3
70	3×10^3	3×10^2	3×10^7	1×10^7	4×10^5	3×10^4	2×10^3	2×10^3

Toch komen er uit andere labexperimenten ook resultaten die niet geheel met dit beeld overeenkomen. Zo veranderde de redox-omstandigheden in kolomexperimenten van Jesužek, Grandel, et al. (2013) alleen bij temperaturen van 70°C volledig van zuurstofhoudend tot sulfaatreducerend. Bij 25 en 40°C werd sulfaatreductie niet bereikt en vond alleen nitraatreductie en ijzeroxide-reductie plaats, en bij 10°C alleen nitraatreductie. De auteurs schreven deze verschillen toe aan een door temperatuur veroorzaakte toename in microbiologische activiteit (waardoor de oxidanten sneller verbruikt werden), in combinatie met een toename in de concentratie DOC.

Praktijk gegevens op dit vlak beperkt zich grotendeels tot lage temperatuur toepassingen (<40°C). Bij een bodemwarmtewisselaar systeem in Stockton (VS), resulterend in een ΔT van 11°C en max 23°C, is in 2004 juist een lagere hoeveelheid biomassa gemeten dan in 1996. Opvallend is dat er in 2004 tussen de monitoringspunten onderling geen verschil in totale hoeveelheid biomassa is waargenomen maar wel verschil in temperatuur (Sowers et al., 2006). Briemann et al. (2009) toonden geen significante effecten aan in de totale hoeveelheid aanwezige bacteriën bij een ΔT van 10°C en max 21°C. Ook bij inventarisaties van een groot aantal Nederlandse open bodemenergiesystemen tot 35°C zijn geen duidelijke effecten op de aantallen en activiteit van micro-organismen gevonden (Dinkla et al., 2012; NVOE/IFtechnology, 2004). De gemeten hoeveelheden en samenstelling van de bacteriën vielen binnen de totale natuurlijke variatie in de Nederlandse ondergrond, zowel binnen als buiten de bodemenergiesystemen. Als belangrijkste reden voor het uitblijven van biologische groei wordt het gebrek aan assimileerbaar organisch koolstof gegeven, dat in het diepere grondwater in Nederland niet of nauwelijks aanwezig

is. Wel is op verschillende locaties in Nederland bij lage temperatuursystemen een tijdelijke groei van bacteriën geobserveerd direct na het plaatsen van een bodemenergiesysteem. Deze kortstondige groei werd echter niet door de temperatuur veroorzaakt, maar door verstoringen in de bodemmatrix tijdens het plaatsen van de bronnen, en het gebruik van boorspoelmiddelen (Lieten et al., 2012).

In Duitsland is recent een verkenningsput geboord voor een mogelijk HTO systeem (Regenspurig et al., 2020). Hierbij zijn twee achtereenvolgende push-pull testen uitgevoerd waarbij water is geïnjecteerd met een maximale temperatuur van 73.5°C. Tijdens de productie ('pull') fase is geen significant verband gevonden tussen de temperatuur en de hoeveelheid bacteriën. De auteurs wijten dit aan het kleine opslagvolume, waardoor het opgeslagen water zeer snel afkoelde en bij productie de temperatuur nog maar 17°C was. Hierdoor was er maar beperkt gelegenheid voor significante groei in biomassa. Bij het inmiddels afgesloten hoge temperatuursysteem in Zwammerdam zijn in 2011 ook nog microbiologische metingen uitgevoerd, toen de temperatuur alweer was teruggezakt van de opslagtemperatuur (80 à 90°C) tot 30°C. De aantallen micro-organismen in zowel de hete als warme put weken hierbij niet significant af van de aantallen in de referentie. Dit suggereert dat het systeem zich heeft hersteld, waarschijnlijk door middel van aanvoer van nieuwe organismen vanuit het toestromende grondwater (Drijver, 2012).

Al met al tonen deze onderzoeken dus aan dat er bij lage temperaturen (<35°C) geen significant effect op de microbiologische activiteit en groei verwacht mag worden. Bij te hoge temperaturen (>70-80°C) zal er waarschijnlijk ook geen groei en toename in activiteit plaatsvinden, of sterft de microbiologische populatie zelfs af. In het tussenliggende temperatuursinterval is dit wel theoretisch mogelijk, en ook geobserveerd in meerdere laboratoriumstudies. De sterkste groei lijkt hierbij op te treden rond de 40°C. Het is maar zeer de vraag of dat in de praktijk ook tot daadwerkelijke groei zal leiden, omdat de lage hoeveelheid assimileerbaar organische stof in de in Nederland voor HTO beschouwde lagen beperkend is. Mocht het wel zo zijn, dan zal dat dit bij HTO systemen met temperaturen van 90°C dus niet in kern van de hete bel zijn, maar bijvoorbeeld langs de randen van het opslagvolume in de hete bron, of in de warme bron, waar middelhoge temperaturen heersen.

3.3 Effect op microbiologische samenstelling en uitgevoerde functies

Op basis van de theorie mag worden verwacht dat een temperatuurtoename een verschuiving veroorzaakt in de microbiologische samenstelling van het grondwater, omdat verschillende soorten zowel een maximum temperatuur hebben en een temperatuur optimum, waarin zij het effectiefst groeien. In kolomexperimenten door Bonte, Roling, et al. (2013) is dan ook een sterke verschuiving in de microbiologische samenstelling geobserveerd tussen het influent en effluent water bij een temperatuur van 60°C. Deze verschuiving had een duidelijke weerslag op de uitgevoerde functies. Zo trad er alleen methanogenese op bij temperaturen tussen de 25 en 40°C, vond ijzerreductie alleen plaats bij verlaagde temperaturen, en sulfaatreductie over de hele bandbreedte aan experimentele temperaturen (5 – 80°C). Voor sulfaatreductie zijn wel twee duidelijke temperatuuroptima gevonden, bij 40 en bij 70°C. DNA onderzoek toonde aan dat deze twee optima correspondeerden met de verhoogde aanwezigheid van twee verschillende typen sulfaatreducerende micro-organismen: Desulfotomaculum (Firmicutes) bij 70°C en een grote verscheidenheid aan sulfaatreducerende proteobacteriën in het lagere temperatuur interval.

Ook in de kolomexperimenten door Westphal et al. (2017) vond sulfaatreductie plaats, zolang voldoende sulfaat in het grondwater aanwezig was. Hierbij is wel acetaat toegevoegd aan het influent, als eenvoudig afbreekbare bron van DOC. De hoogste concentratie aan erfelijk materiaal van sulfaatreducerende bacteriën werd bij 40°C aangetroffen, gevolgd door 25°. Bij 10 en 70°C was de concentratie ruim 2 orde grote lager (Tabel 3). De piek in sulfaatreductie bij 70°C in de experimenten van Bonte, Roling, et al. (2013) is hier dus niet waargenomen. Ook werd significante methanogenese alleen tot 25°C waargenomen (en niet bij 40°C), en wanneer het beschikbare sulfaat nagenoeg was uitgeput. In het effluent van dit experiment bevond zich dan ook alleen bij 25°C een sterk verhoogde

concentratie aan *Methanosaeta concilii*-achtige archaea (Tabel 3). In zijn algemeenheid toonden deze experimenten aan dat de microbiologische samenstelling grotendeels afhangt van het dominante redox proces wat plaatsvindt in het grondwater. Dit is vervolgens weer afhankelijk van de temperatuur, maar ook de aanwezigheid van oxidanten en organisch materiaal. Ongeacht de temperatuur werden dezelfde processen microbiologisch gekatalyseerd, zij het soms door verschillende soorten met andere temperatuur optima.

In de batchexperimenten door van Dooren et al. (2019) leidde het verhogen van de temperatuur naar 23 en 40°C tot een verlaging van de microbiële diversiteit en in groei en dominantie van specifieke micro-organismen. Deels was dit te verklaren door zuurstoflekkage door de gebruikte flessen. Bij 60°C bestond de populatie voor 40% uit *Caldinitratiruptor microaerophilus*, een facultatief microaerofil/anaeroob thermofiel dat alleen nitraat kan reduceren. Aangezien nitraat onder de detectielimiet was gebleven kan deze soort dus alleen dominant geworden zijn omdat het sporen kan vormen en andere organismen afsterven. In het algemeen zijn er weinig tot geen methaanproduceerders (Archaea) gevonden, en zijn methaanconcentraties tijdens de experimenten onder de detectiegrens gebleven. In de experimenten was de verschuiving bij 60°C niet reversibel. In de praktijk zal de bacteriële populatie, in tegenstelling tot de proeven in de schottflessen, bij afkoeling op termijn wel reversibel zijn omdat het systeem open is voor herkolonisatie.

Ook in het veld zijn verschuivingen in de microbiologische samenstelling waargenomen, ook al bij relatief lage temperaturen zijn waargenomen, zoals bij een ΔT van 10°C (Sowers et al., 2006). Een toename van 7°C leidde in een veldsituatie in Duitsland tot een toename in diversiteit (Briemann et al., 2009). Een verandering in samenstelling is ook waargenomen in Beijum (Nederland) als gevolg van een gesloten bodemenergiesysteem bij temperaturen van 39°C (Dinkla et al., 2012). Bij het HTO systeem in Zwammerdam is in na het buiten gebruik stellen en afkoeling tot 28°C ook een nog altijd veranderde microbiologische samenstelling gevonden in de hete bron t.o.v. de warme bron (Drijver, 2012). Een veranderde microbiologische populatie is eveneens vastgesteld bij de push-pull testen met water van maximaal 73.5°C in een HTO verkenningsput in Duitsland (Regenspurg et al., 2020).

Geconcludeerd kan worden dat door de toepassing van HTO een verschuiving in de microbiologische samenstelling van het grondwater zal plaatsvinden, met thermofielen in kern van de warme bron en mesofielen langs de randen en in de koude bron. De precieze verschuiving lijkt sterk locatie specifiek, en afhankelijk van onder meer de initiële populatie micro-organismen, en de samenstelling van de bodem en het grondwater. Labexperimenten tonen aan dat de uitgevoerde functies (reductie van nitraat, ijzeroxiden en sulfaat) tot temperaturen van zo'n 70°C echter grotendeels bewaard blijven, omdat micro-organismen met verschillende temperatuur optima deze functies van elkaar over kunnen nemen. Bij te hoge temperaturen (>70-80°C) lijkt het grootste deel van de microbiologie niet te kunnen overleven, en zal de diversiteit dus ook sterk afnemen en de functies niet langer worden uitgevoerd. Deels kunnen deze dan nog wel puur chemisch verlopen.

3.4 Effect op groei pathogenen (ziekteverwekkers)

Micro-organismen die ziektes kunnen veroorzaken (pathogenen) kunnen theoretisch ook gestimuleerd worden in hun groei door een toename in temperatuur. Pathogenen die niet van nature in de bodem voorkomen hebben echter weinig kans op overleving, en worden weg geconcurrerd door de van nature aanwezige bacteriën (Lietsen et al., 2012). Groei van *Legionella* wordt bijvoorbeeld verwacht bij 37°C. Toch was bij een experiment in Zwitserland waar *Legionella* was toegevoegd aan WKO water het aantal *Legionella* binnen twee weken met een factor 10 afgenomen. *Legionella* blijkt dus niet te kunnen concurreren met micro-organismen die in het natuurlijke grondwater voorkomen (NVOE/IFtechnology, 2004)

In praktijk bij Nederlandse bodemenergiesystemen blijkt dan ook nergens een toename in de pathogene bacteriën waargenomen te zijn (NVOE/IFtechnology, 2004). Hierbij is onder andere onderzoek gedaan naar legionella,

colibacteriën, thermotolerante bacteriën en faecale streptokokken. Op slechts enkele locaties zeer lage aantallen pathogenen (waaronder Clostridium) aangetroffen. Deze aantallen blijven ver onder de toegestane normen voor bijvoorbeeld oppervlaktewater en vormen dus geen aanvullend risico (Dinkla et al., 2012). Incidenteel zijn verontreinigingen met humaan fecaal materiaal gevonden, mogelijk doordat bij monsternamen contact met niet-steriele huid is opgetreden. Ook in buitenlands praktijkonderzoek is geen toename in pathogenen gevonden veroorzaakt door de temperatuur (bijv. Briemann et al., 2009).

Mocht er toch sprake zijn van een groei aan pathogenen binnen het thermisch beïnvloede gebied van een HTO-systeem dan is dit ook nog niet meteen een groot risico, omdat een verblijftijd van pathogenen in de ondergrond van 2 jaar zelfs onder de meest ongunstige omstandigheden voldoende is om ze onschadelijk te maken (Drijver, 2012). In Nederland worden bodemenergiesystemen in principe niet toegestaan binnen de beschermingsgebieden, met een minimale reistijd van 25 jaar.

4 Niet temperatuur gerelateerde effecten

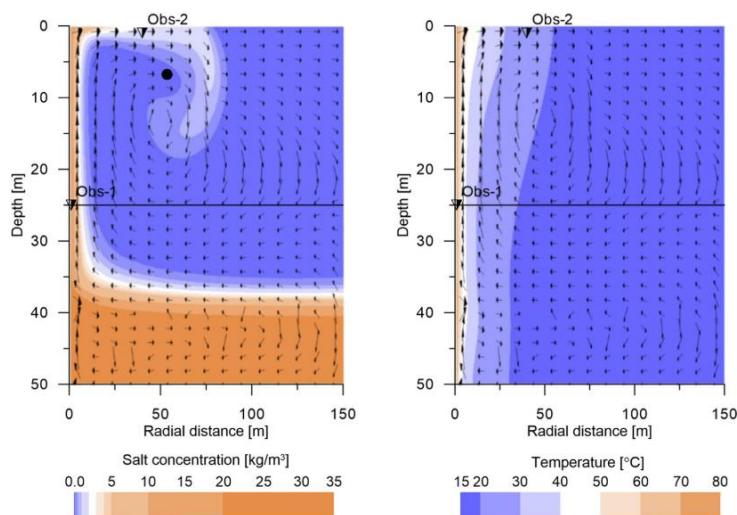
Veel van de in voorgaande secties beschreven inzichten in temperatuureffecten komen voort uit labexperimenten waarvoor het in principe beter mogelijk is om niet-temperatuur gerelateerde effecten te voorkomen. Bij veldexperimenten of bij de monitoring van actieve HTO systemen is het van belang te realiseren dat ook andere factoren tot grondwaterkwaliteitsveranderingen kunnen leiden. De belangrijkste daarvan worden daarom hieronder kort besproken.

4.1 Menging van verschillende watertypen

De chemische samenstelling van grondwater kan sterke ruimtelijke variatie vertonen. Deze variatie komt onder meer omdat geïnfiltreerd regenwater gedurende de bodempassage in aanraking komt met reactieve bestanddelen in het sediment, zoals carbonaten, pyriet en organisch materiaal. In veel gevallen resulteert dit in een verticale gradiënt in grondwater van oxisch, nitraatrijk ondiep grondwater tot gereduceerd ijzerrijk dieper grondwater (Figuur 5) en een variabele hardheid. Ook het zoutgehalte is sterk variabel, en is afhankelijk van de nabijheid tot de zee in combinatie met paleohydrologische omstandigheden. In Nederland is over het algemeen sprake van ondiep zoet grondwater dat bovenop brak tot zout dieper grondwater ligt (Dufour, 1998). Als laatste bestaat er zowel in stedelijk als agrarisch gebied de kans dat verontreinigingen aanwezig zijn in ondiep grondwater.

De aanleg en exploitatie open bodemenergiesystemen kan via verschillende mechanismes leiden tot menging van deze verschillende typen, waardoor er uiteindelijk sprake kan zijn van een netto een vermindering van de waterkwaliteit (bijvoorbeeld door verzilting) en verspreiding van ondiepe verontreinigingen naar dieper grondwater kan optreden. Hierbij gaat het om (1) de initiële menging die optreedt over de lengte van de onttrekking en injectie filters, (2) menging door instroming van natuurlijk grondwater en (3) menging door dispersie langs de randen van het opslagvolume. Deze mechanisme gelden dus net zo goed voor reguliere WKO systemen, en zijn niet uniek aan HTO. In Nederland is bij WKO systemen (<25°C) gebleken dat verschuivingen in de grondwatersamenstelling vrijwel altijd door dergelijke vermenging veroorzaakt waren (Dinkla et al., 2012). Naast waterkwaliteitseffecten heeft dit ook mogelijke gevolgen voor putverstopping. Dit kan bijvoorbeeld veroorzaakt worden door mening van zuurstof- of nitraatrijk met ijzerhoudend grondwater (van Beek et al., 1998). Gezien de grote diepte van HTO systemen is het voorkomen van nitraat en zuurstof in het grondwater echter zeer onwaarschijnlijk. Verzilting van zoetwater is wel een mogelijk effect waar bij toepassing van HTO rekening mee gehouden dient te worden.

Bij HTO systemen kan menging ook nog optreden door dichtheidsgedreven-stroming rond de hete bron, veroorzaakt door de hoge temperaturen t.o.v. het natuurlijke grondwater. Dit kan ook plaatsvinden boven de diepte waarin het hete water daadwerkelijk wordt opgeslagen door warmteuitstraling vanuit de put. In numeriek onderzoek is aangetoond dat dit effect tot opwaartse stroming van zout grondwater kan leiden, waardoor bovenliggend zoetwater gaat verzilten (zie Figuur 11, Van Lopik et al., 2015). In de praktijk is dit effect ook duidelijk waargenomen bij het gesloten bodemenergiesysteem in Beijum (opslag van 60°C), waar in de eerste jaren een toename van het zoutgehalte in het grondwater is gemeten.



Figuur 11. Mogelijke vermenging van diep, zout grondwater met ondiep, zoet grondwater veroorzaakt door opwaartse stroming als gevolg van warmte verliezen rond een bodemenergieput. Bron: Van Lopik et al., 2015.

Als laatste kan ook inadequate afdichting van scheidende lagen bij het plaatsen van de bron kan leiden tot menging van verschillende watertypen, mits er sprake is van een drukverschil tussen het grondwater boven en onder de scheidende laag. In dergelijke gevallen kan namelijk kortsluitstroming ontstaan. Langs deze weg kunnen ook ondiepe verontreinigingen verspreid worden naar diepere lagen. Het risico op kortsluitstroming is wel hoger bij gesloten dan bij open bodemenergiesystemen, omdat daarvoor veelal gebruik gemaakt wordt van spoelboringen en omdat het aantal boringen per eenheid warmte vele male groter is. Voor open bodemenergiesysteem (inclusief HTO) is dit risico lager, omdat hier over het algemeen gebruik wordt gemaakt van zuigboringen waarmee een tamelijk goede boorbeschrijving gemaakt kan worden. Ook is de ruimte tussen de boorgatwand en de daarin geplaatste buis doorgaans groter, waardoor het slecht doorlatende aanvulmateriaal beter kan worden toegepast.

4.2 Effecten van waterbehandeling

Het gebruik van chemicaliën om putverstopping tegen te gaan kan effect hebben op de grondwaterkwaliteit. Voor HTO-systemen is vaak continue waterbehandeling noodzakelijk om carbonaatneerslag te voorkomen. Dit heeft operationele voordelen, en draagt ook bij aan het mitigeren van risico's voor grondwater doordat bij putverstopping verhoogde injectiedrukken noodzakelijk zijn (resultierend in een grotere kans op lekkage) en de inzet van chemicaliën vaak noodzakelijk is voor putregeneratie.

In het verleden is hiervoor onder andere zoutzuurdosering (HCl) toegepast. De toepassing van zoutzuur bij het HTO systeem in Zwammerdam heeft geleid tot een toename in chloride concentraties van 3.900 naar 4.100 mg/l (Drijver, 2012). Vanwege de reeds hoge natuurlijke concentratie aan chloride is het een relatief beperkte toename in concentratie, wat een bijkomend voordeel is van de toepassing van HTO in zoute aquifers. De stijging is onomkeerbaar, maar zou na beëindiging van het systeem na verloop van tijd door menging weer terugkeren naar het natuurlijke niveau. Zoals omschreven in sectie 2.5 heeft de toepassing van zoutzuur ook geleid tot een afname in de pH. Hierdoor is waarschijnlijk pyriet in oplossing gegaan, en zijn de concentraties arseen, nikkel en zink in de hete bron verhoogd ten opzichte van de koude bron en de referentieput. Deze waarden kwamen echter niet boven de grenswaarden in uit in het Drinkwaterbesluit.

Er zijn echter ook alternatieven beschikbaar voor zoutzuurdosering, zoals Ca/Na ionenwisseling en CO₂ dosering (sectie 2.2.1). Ca/Na ionenwisseling is bij het HTO systeem op de Uithof in Utrecht toegepast. Het bleek echter een erg gevoelige vorm van waterbehandeling, omdat een te lage intensiteit door te hoge Ca concentraties voor putverstopping kan zorgen, en een te hoge intensiteit door de hoge Na concentraties het risico op kweizwelling met zich meebrengt (en daardoor eveneens putverstopping kan veroorzaken). Een pilot studie met CO₂-dosering in

Duitsland lijkt ook positief te hebben uitgepakt, maar daarbij is wel vastgesteld dat een HTO triplet noodzakelijk is, om te voorkomen dat de noodzakelijke hoeveelheid CO₂ elke cyclus verder toeneemt (Ueckert & Baumann, 2019). Daarnaast veroorzaakt ook de toepassing van CO₂ een verlaging van de pH, met mogelijke secundaire effecten op grondwater als gevolg.

5 Conclusies

5.1 Effecten HTO op chemische samenstelling van grondwater

Een complexe interactie tussen een veelvoud aan processen bepaald de uiteindelijke invloed van hoge temperatuur warmteopslag op de grondwaterkwaliteit. In grote lijnen kunnen deze veroorzaakt worden doordat de temperatuur verschuivingen in geochemische evenwichten veroorzaakt, waardoor bijvoorbeeld mineraaloplossing en desorptie of adsorptie getriggerd kan worden, en het de snelheid van kinetische reacties beïnvloedt. Uit de literatuurstudie komen een aantal processen naar voren die onder invloed van deze factoren de grootste invloed op de grondwatersamenstelling uitoefenen, te weten:

- Bij hoge temperaturen is de oplosbaarheid van carbonaten (kalk) lager. Doordat grondwater in Nederland vaak kalkverzadigd is zal dit vanaf zo'n 40 tot 60°C leiden tot neerslag van carbonaten, resulterend in afnemende concentraties Ca en HCO_3 , en potentieel ook Fe en Mn. Aan de andere kant is de oplosbaarheid van silicaten hoger bij hogere temperaturen. Uit zowel praktijk als labonderzoek blijkt dat daardoor veldspaten in oplossing gaan, met potentieel hogere concentraties Si, Ca, Na, en K. In tegenstelling tot carbonaten, zou dit juist voor verstoppingsrisico's door deze neerslag van deze silicaten in de minder warme put van een HTO systeem zorgen.

Buiten de effecten op waterkwaliteit heeft carbonaatneerslag vooral sterke operationele gevolgen, vanwege het risico op putverstopping. Om dit te voorkomen is de waterbehandeling noodzakelijk, wat ook effect op de waterkwaliteit kan hebben. Zo is zoutzuur dosering nadelig voor de grondwaterkwaliteit doordat het chloride concentraties verhoogd. In reeds zout grondwater zal deze toename echter beperkt zijn t.o.v. de natuurlijke concentratie. Ook kan de verzuring van het grondwater mineraaloplossing veroorzaken, met mobilisatie van sporenelementen als gevolg. CO_2 dosering lijkt een veelbelovend en milieuvriendelijker alternatief, maar moet zich nog bewijzen op de lange termijn.

- De verhoogde temperaturen leiden tot een snellere afbraak van sedimentair organisch materiaal (SOM). Dit is relevant omdat de aanwezigheid van SOM voor een belangrijk deel het geochemisch buffervermogen van de ondergrond bepaald, en daarmee de verspreiding van verontreinigingen kan beperken. Uit onderzoek blijkt dat bij temperaturen vanaf ongeveer 40°C de afbraak dusdanig sterk is dat de concentraties opgelost organisch stof (DOC) sterk toe kunnen nemen, en is maar deels reversibel. Het lijkt hierbij echter vooral om grotere, slecht afbreekbare moleculen te gaan. Er is dan ook geen duidelijk verband gevonden tussen deze toename en de microbiologische en redoxactiviteit.
- Bij hogere temperaturen verlopen redox reacties sneller. In onderzoek is dan ook gebleken dat de primaire in het grondwater aanwezige oxidanten als O_2 , NO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en SO_4 inderdaad sneller worden verbruikt. De in Nederland voor HTO beoogde watervoerende lagen zijn van nature vaak al sterk anoxisch, en bevatten dus geen O_2 of NO_3 . Uit laboratoriumonderzoek blijkt dat in dergelijke omstandigheden versterkte sulfaatreductie het meest waarschijnlijk is, zolang sulfaat voorradig is, en tot temperaturen van zo'n 70°C tot 80°C. Hierboven kunnen de sulfaatreducerende bacteriën die deze reactie katalyseren schijnbaar niet overleven. In afwezigheid van sulfaat en bij temperaturen tussen grofweg 25 en 40°C lijkt methanogenese gestimuleerd te kunnen worden. Versterkte reductie van ijzeroxiden lijkt alleen bij lagere temperaturen, of in aanwezigheid van zeer reactieve, amorfe, ijzermineralen dominant te kunnen worden.

Pyriet lijkt niet in oplossing als gevolg van hogere temperaturen, maar kan wel als secundair effect gemobiliseerd worden als door toepassing van HTO de pH daalt, waar veroorzaakt kan worden door bijv. waterbehandeling of indringing van zuurstof in de putten. Als zowel sulfaatreductie als reductie van

ijzeroxides tegelijkertijd plaatsvindt, of in aanwezigheid van opgelost ijzer, kan dit juist leiden tot neerslag van ijzersulfiden.

- De hogere temperatuur kan er voor zorgen dat bepaalde stoffen sterker adsorberen, en andere juist minder sterk. De vermoedelijke oorzaken zijn (1) een verlaagde sorptiecapaciteit van oxoanionen, zoals arseen, en (2) sterkere sorptie van tweewaardige t.o.v. eenwaardige kationen, waardoor de concentratie van de een in grondwater juist toeneemt en de ander afneemt.
- Al de genoemde effecten samen leiden ook tot verschuivingen in de concentraties sporenelementen in het grondwater. In labexperimenten zijn vooral sterke toenames in de concentraties arseen waargenomen, tot meer dan 10 keer t.o.v. de natuurlijke concentratie in het grondwater, en tot ruim boven de 10 µg/l grenswaarde in het Drinkwaterbesluit. In de experimenten kan deze toename al plaatsvinden vanaf 25°C. De mobilisatie is wel sterk afhankelijk van de aanwezigheid van arseen in het sediment: zonder bron van arseen in het sediment treedt ook geen mobilisatie op.

Het grootste deel van het in het sediment aanwezige, mobiliseerbaar arseen lijkt met een initiële piek vrij te komen (ofwel bij de eerste doorspoelingen). Vermoedelijk is deze verhoging dus vooral gelinkt aan sterke desorptie, doordat arseen als oxoanion in het grondwater voorkomt. De concentratie van andere oxoanionen zoals Mo nam in de meeste experimenten namelijk op een zelfde manier toe, maar minder significant. Na deze eerste piek wordt bij sommige experimenten ook een kleinere, constantere verhoging in arseen concentraties waargenomen, welke gelinkt wordt aan het relatief langzamere proces van oplossing van ijzeroxiden. Tegelijkertijd wordt in sommige experimenten ook een verlaging van bepaalde sporenelementen waargenomen, zoals Ni en Co, vermoedelijk veroorzaakt door de preferentiële sorptie van tweewaardige kationen.

Hoe de mobilisatie van sporenelementen zich vertaalt naar de praktijk is nog een grote vraag, omdat er weinig tot geen betrouwbare velddata beschikbaar is van HTO projecten waar ze geanalyseerd zijn. Uit experimenten blijkt dat de mobilisatie echter grotendeels reversibel is. De impact is dus waarschijnlijk beperkt in tijd en ruimte tot het thermisch beïnvloedde gedeelte van het HTO systeem, en na beëindiging van het systeem is de verwachting dat de concentraties daardoor weer afnemen.

Naast de direct door temperatuur veroorzaakte effecten zijn ook andere effecten mogelijk welke niet door de hoge temperaturen veroorzaakt zijn, zo blijkt uit onderzoek naar bodemenergiesystemen bij temperaturen tot 25 °C. Bij deze systemen werden waargenomen waterkwaliteitseffecten bijna altijd veroorzaakt door vermenging van verschillende watertypen, en niet door de temperatuur. Dit kan bijvoorbeeld verzilting tot gevolg hebben, en kan tot putverstopping leiden doordat door neerslag van ijzermineralen of biologische groei. Dit type effecten kan eveneens bij HTO systemen optreden, en er zal dus rekening mee gehouden moeten worden in de ontwerpfase.

5.2 Effecten HTO op de microbiologie

Micro-organismen kunnen een positief effect hebben op de waterkwaliteit doordat ze potentiële verontreinigingen en nutriënten kunnen afbreken. Een negatieve impact is ook denkbaar, doordat er ook ziekteverwekkers tussen kunnen zitten en microbiologische groei zowel putverstopping als corrosie kan veroorzaken. Doordat micro-organismen in grondwater hun energie halen uit het katalyseren van kinetische reacties kunnen ze theoretisch ook sneller groeien bij hogere temperaturen. Daarnaast hebben ze over het algemeen een temperatuurbereik van vaak zo'n 30 a 40°C waarbinnen ze kunnen overleven, en een temperatuuroptimum een aantal graden onder hun maximale temperatuur. Hierdoor zal een verhoging van de temperatuur er ook voor zorgen dat bepaalde

organismen in concentratie afnemen of zelfs afsterven, en andere juist sterker kunnen groeien en het katalyseren van hetzelfde of een andere proces overnemen.

- Op basis van veld en labwerk kan gesteld worden dat bij lage temperaturen (<35°C) geen significant effect op de microbiologische activiteit en groei in zijn geheel verwacht mag worden. Bij te hoge temperaturen (>70-80°C) zal er waarschijnlijk ook geen groei en toename in activiteit plaatsvinden, of sterft de microbiologische populatie zelfs af. In het tussenliggende temperatuurinterval is de groei theoretisch het grootst. In de praktijk is dit echter nog niet echt aangetoond, en zal deze meestal beperkt zijn doordat er niet voldoende eenvoudig afbreekbaar DOC (de energiebron voor micro-organismen in het grondwater) in het diepere grondwater aanwezig is.
- Uit zowel veld als labwerk blijkt dat een verschuiving in de samenstelling van micro-organismen waarschijnlijk is, zelfs al bij relatief kleine temperatuur toenames van 10°C. De precieze verschuiving lijkt vooral afhankelijk van het redox-proces wat dominant wordt. Dit is naast de temperatuur weer afhankelijk van onder meer de initiële populatie micro-organismen, en de aanwezigheid van SOM en oxidanten in grondwater. De precieze verschuiving is daardoor sterk locatie specifiek en laat zich moeilijk voorspellen. Ondanks de verandering lijkt op basis van veld- en labwerk dat de uitgevoerde functie grotendeels in tact blijven. Boven de 70 a 80°C zal naar verwachting de microbiologie grotendeels afsterven, waarna deze functies dus ook niet meer uitgevoerd worden. De verschuiving in samenstelling zal waarschijnlijk grotendeels reversibel zijn, omdat het systeem open is voor rekolonisatie na beëindiging.
- Er is geen bewijs voor een door temperatuur veroorzaakte toename in pathogenen in het grondwater.

5.3 Belangrijkste kennisleemtes en onderzoeksbehoeften

Bij in het verleden toegepaste HTO systemen is vooral aandacht geweest voor de mogelijke operationele risico's, zoals carbonaatneerslag. Over de algemene effecten van HTO op waterkwaliteit, met name met betrekking tot de mobilisatie van sporenelementen en de microbiologie, is vooral veel bekend uit laboratoriumonderzoek. Dit onderzoek toont in ieder geval aan dat de effecten sterk afhangen van de sedimentaire samenstelling, waarbij voornamelijk gedacht moeten worden aan de hoeveelheid afbreekbaar organisch materiaal, carbonaten, silicaten en ijzer- en mangaanoxiden. Echter, in hoeverre de resultaten van deze experimenten te vertalen zijn naar de praktijk is nog minder goed bekend. Zo kan de verstoring van sediment bij het opboren er mogelijk toe leiden dat er versterkte mobilisatie optreedt in experimenten (Lüders et al., 2020), en doen de labexperimenten geen recht aan de natuurlijke heterogeniteit in de bodem.

Voor verdere ontwikkeling van de kennis omtrent HTO is gedegen veldonderzoek dus noodzakelijk, zodat experimenteel en modelmatig werk geïkht kan worden op basis van veldmetingen. Hierbij is het van belang om niet alleen in het geproduceerde/geïnjecteerde water te meten maar ook in monitoringsputten nabij de injectie. Voor een aantal effecten geldt namelijk ze mogelijk op afstand langs de rand van de hete bel wel optreden maar in de kern bij de hoogste temperaturen niet. Zo mag worden verwacht dat de microbiologische activiteit en diversiteit afneemt vanaf zo'n 70°C (in de kern van de hete bel) maar juist toeneemt bij 40°C. Voor arseen en anderen oxoanionen kan ook mobilisatie naar de rand van de warme bel optreden, waardoor concentraties in de kern van de hete bel juist afnemen. Uiteindelijk moet dergelijk onderzoek bijdragen aan een methodiek om gedegen, a priori inschattingen te kunnen maken van de effecten van een potentieel HTO systeem voor een gegeven hydrogeochemische situatie, zodat de techniek op een veilige manier verder kan worden uitgerold.

5.3.1 Focus vervolgonderzoek in WINDOW fase 2

Op basis van de evaluatie van de bestaande inzichten over de effecten van HTO op grondwaterkwaliteit, zoals gepresenteerd in deze rapportage, komen een aantal aspecten naar voren welke in aanmerking komen ter overweging voor de invulling van het vervolgonderzoek binnen WINDOW fase 2.

- *Een onderbouwde indicatie van de te verwachten grondwaterkwaliteitseffecten op basis van sedimentanalyse.* De labexperimenten zoals besproken in deze rapportage focussen zich grotendeels op een beperkt aantal door temperatuur beïnvloede processen en parameters, deels onder condities die duidelijk afwijken van het veld. Daarbij worden hooguit een paar sedimenten beschouwd en wordt maar zeer beperkt de relatie tussen de waargenomen effecten en de sedimentsamenstelling gelegd. Door geïntegreerd de relatie te leggen tussen gedegen sedimentkarakterisatie en systematisch uitgevoerde labexperimenten bij een range aan temperatuurcondities kan voor een groot deel van de voor HTO relevant processen en parameters op basis van sedimentkarakterisatie een indicatie verkregen worden van de te verwachten waterkwaliteitseffecten. Dit kan het ook mogelijk maken in een vroeg stadium een vergelijking te maken tussen de te verwachten effecten voor verschillende voor HTO beschouwde lagen.
- *Verbinding van de in labexperimenten verkregen waterkwaliteitsveranderingen met de observaties uit een uitgebreide veldmonitoring van de verschillende HTO systemen.* Tot nu toe is er slechts zeer beperkt gemonitord op de waterkwaliteitseffecten bij HTO systemen in de praktijk, met name voor opslag bij hogere temperaturen. Gedegen uitgebreide praktijkmonitoring zal het mogelijk maken een vergelijking te maken tussen de waargenomen waterkwaliteitsveranderingen in labexperimenten, en daarmee de mate van voorspellende waarde daarvan te verifiëren.
- *Het bepalen van de ruimtelijke impact van grondwaterkwaliteitsveranderingen.* Een HTO systeem heeft een temporele dynamiek en de temperatuurveranderingen vinden plaats gedurende de opslagcycli en er treden zowel temperatuurverschillen op binnen de opslag als in de door de HTO thermisch beïnvloede ondergrond buiten de opslag. In hoeverre deze temperatuurveranderingen, die binnen WINDOW fase 1 al gedetailleerd gemodelleerd zijn, doorwerken in de temporele en ruimtelijke veranderingen in de te verwachten grondwaterkwaliteit kan middels het integreren van reactief transport modellen verkend worden.

Samen met de projectpartners zal over deze en andere aspecten zal het nader opzetten van het vervolgonderzoek tijdens het opstarten van WINDOW fase 2 nader vorm gegeven worden.

Referenties

- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution, second edition*. (C. A. J. Appelo & D. Postma, Eds.), *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- van Beek, C. G. E. M., Vasak, L., Nieuwaal, A., Stefess, G. C., & Bakker, L. M. M. (1998). *Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen (NOBIS 96-3-06)*. Gouda.
- Bloemendal, M., Hoogendoorn, J., & Rijk, S. (2016). Bodemenergie & Drinkwaterwinningen. *H2O*, (november), 1–8.
- Bonte, M. (2013). *Impacts of shallow geothermal energy on groundwater quality - A hydrochemical and geomicrobial study of the effects of ground source heat pumps and aquifer thermal energy storage*. VU University Amsterdam.
- Bonte, M., Röling, W. F. M., Zaura, E., van der Wielen, P. W. J. J., Stuyfzand, P. J., & van Breukelen, B. M. (2013). Impacts of Shallow Geothermal Energy Production on Redox Processes and Microbial Communities. *Environmental Science & Technology*, 47(24), 14476–14484. <https://doi.org/10.1021/es4030244>
- Bonte, M., van Breukelen, B. M., & Stuyfzand, P. J. (2013). Temperature-induced impacts on groundwater quality and arsenic mobility in anoxic aquifer sediments used for both drinking water and shallow geothermal energy production. *Water Research*, 47(14), 5088–5100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.049>
- Bonte, M., Stuyfzand, P. J., & Breukelen, B. M. V. (2014). Reactive transport modeling of thermal column experiments to investigate the impacts of aquifer thermal energy storage on groundwater quality. *Environmental Science and Technology*, 48(20), 12099–12107. <https://doi.org/10.1021/es502477m>
- Van Breukelen, B. M., & Bonte, M. (2016). Comment on “thermally Released Arsenic in Porewater from Sediments in the Cold Lake Area of Alberta, Canada.” *Environmental Science and Technology*, 50(13), 7263–7264. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02106>
- Brielmann, H., Griebler, C., Schmidt, S. I., Michel, R., & Lueders, T. (2009). Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. *FEMS Microbial Ecology*, 68, 273–286. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00674.x>
- Brons, H. J., Griffioen, J., Appelo, C. A. J., & Zehnder, A. J. B. (1991). (Bio)geochemical reactions in aquifer material from a thermal energy storage site. *Water Research*, 25(6), 729–736. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90048-U](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90048-U)
- Deutsch, W. (1998). Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. *Choice Reviews Online*, 35(07), 35-3883-35-3883. <https://doi.org/10.5860/choice.35-3883>
- Dinkla, I., Lieten, S., Hartog, N., & Drijver. Meer met bodemenergie: Rapport 3 & 4 - Effecten op de ondergrond (2012). Retrieved from [https://soilpedia.nl/Bikiviki/documenten/Meer met Bodemenergie/](https://soilpedia.nl/Bikiviki/documenten/Meer%20met%20Bodemenergie/)
- van Dooren, T., Beernink, S., Timmers, P., & Bloemendal, M. (2019). *Prestaties en effecten van ondergrondse warmteopslag - Een verkenning voor het P2X project*. Nieuwegein. Retrieved from <https://library.kwrwater.nl/publication/60827901/>
- Drijver, B. (2012). *Meer met bodemenergie: Rapport 6 – Hogetemperatuuropslag*. Retrieved from [https://soilpedia.nl/Bikiviki/documenten/Meer met Bodemenergie/](https://soilpedia.nl/Bikiviki/documenten/Meer%20met%20Bodemenergie/)
- Drijver, B., Bakema, G., & Oerlemans, P. (2019). State of the art of HT-ATES in The Netherlands. *Paper Presented at the COST-Meeting, European G(11-14 June 2019)*, 11–14.
- Dufour, F. C. (1998). *Groundwater in the Netherlands: invisible water on which we walk*. Delft: TNO Geological Survey of the Netherlands. Retrieved from <https://repository.tudelft.nl/view/tno/uuid:d6b7add5-7b50-4949-8a78-ef42b8fc549f>
- Fleuchaus, P., Godschalk, B., Stober, I., & Blum, P. (2018). Worldwide application of aquifer thermal energy storage – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94(June), 861–876. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.057>
- García-Gil, A., Epting, J., Garrido, E., Vázquez-Suñé, E., Lázaro, J. M., Sánchez Navarro, J. Á., et al. (2016). A city scale study on the effects of intensive groundwater heat pump systems on heavy metal contents in groundwater. *Science of the Total Environment*, 572, 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.010>
- Goldscheider, N., Hunkeler, D., & Rossi, P. (2006). Review: Microbial biocenoses in pristine aquifers and an assessment of investigative methods. *Hydrogeology Journal*, 14(6), 926–941. <https://doi.org/10.1007/s10040-005-0009-9>
- Griebler, C., & Lueders, T. (2009). Microbial biodiversity in groundwater ecosystems. *Freshwater Biology*, 54(4), 649–677. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2008.02013.x>
- Griffioen, J., & Appelo, C. A. J. (1993). Nature and extent of carbonate precipitation during aquifer thermal energy

- storage. *Applied Geochemistry*, 8(2), 161–176. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90032-C](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90032-C)
- Griffioen, J., Klein, J., & Van Gaans, P. F. M. (2012). Reaction capacity characterization of shallow sedimentary deposits in geologically different regions of the Netherlands. *Journal of Contaminant Hydrology*, 127(1–4), 30–46. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.04.001>
- Griffioen, J., Vermooten, S., & Janssen, G. (2013). Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands. *Applied Geochemistry*, 39, 129–149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.005>
- Griffioen, J., Klaver, G., & Westerhoff, W. E. (2016). The mineralogy of suspended matter, fresh and Cenozoic sediments in the fluvio-deltaic Rhine–Meuse–Scheldt–Ems area, the Netherlands: An overview and review. *Netherlands Journal of Geosciences*, 95(1), 23–107. <https://doi.org/10.1017/njg.2015.32>
- van der Grift, B., & Stuyfzand, P. J. (2019). *Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond. BTO Rapport 2019.036*. Nieuwegein. Retrieved from <https://library.kwrwater.nl/publication/59953526/>
- Hartog, N. (2011). Anticipated temperature effects on biogeochemical reaction rates in seasonal Aquifer Thermal Energy Storage (ATES) systems: an evaluation using the Arrhenius equation. In *1e Nationaal Congres Bodemenergie - Utrecht, Nederland, 13 - 14 Oktober 2011* (p. 5). Utrecht.
- Hartog, N., Drijver, B., Dinkla, I., & Bonte, M. (2013). Field assessment of the impacts of Aquifer Thermal Energy Storage (ATES) systems on chemical and microbial groundwater composition. *European Geothermal Congress 2013*, 8.
- Heijnen, L. (2016). *Meetprogramma voor het bepalen van het effect van toepassing van AOP op de (micro)biologie in de duinen. BTO-2016.201(s)*. Nieuwegein. Retrieved from <https://library.kwrwater.nl/publication/53933290/>
- Jesušek, A., Köber, R., Grandel, S., & Dahmke, A. (2013). Aquifer heat storage: Sulphate reduction with acetate at increased temperatures. *Environmental Earth Sciences*, 69(5), 1763–1771. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2009-0>
- Jesušek, A., Grandel, S., & Dahmke, A. (2013). Impacts of subsurface heat storage on aquifer hydrogeochemistry. *Environmental Earth Sciences*, 69(6), 1999–2012. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2037-9>
- Lieten, S., de Vries, E., van Baaren, E., Bakr, M., Oude Essink, G., Hartog, N., et al. (2012). *Meer met bodemenergie: Rapport 2 – Literatuuronderzoek*. Retrieved from [https://soilpedia.nl/Bikiwiki_documenten/Meer met Bodemenergie/](https://soilpedia.nl/Bikiwiki_documenten/Meer_met_Bodemenergie/)
- Van Lopik, J. H., Hartog, N., Zaadnoordijk, W. J., Cirkel, D. G., & Raoof, A. (2015). Salinization in a stratified aquifer induced by heat transfer from well casings. *Advances in Water Resources*, 86, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.09.025>
- Lüders, K., Firmbach, L., Ebert, M., Dahmke, A., Dietrich, P., & Köber, R. (2016). Gas-phase formation during thermal energy storage in near-surface aquifers: experimental and modelling results. *Environmental Earth Sciences*, 75(21). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6181-5>
- Lüders, K., Dahmke, A., Fiedler, M., & Köber, R. (2020). Temperature influence on mobilisation and (re)fixation of trace elements and heavy metals in column tests with aquifer sediments from 10 to 70 °C. *Water Research*, 169, 115266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115266>
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., & Parker, J. (2015). *Brock biology of micro-organisms*. (Madigan, Ed.).
- Müller, D. R., & Regenspurg, S. (2017). The element-release mechanisms of two pyrite-bearing siliciclastic rocks from the North German Basin at temperatures up to 90 °C under oxic and anoxic conditions. *Geothermal Energy*, 5(1), 1–21. <https://doi.org/10.1186/s40517-017-0080-1>
- NVOE/IFtechnology. (2004). *Temperatuureffecten op grondwater kwaliteit*.
- Raat, K., & van de Wetering, S. (2013). *Memo ervaringen CO2 dosering ter voorkomen van putverstopping*. Nieuwegein.
- Regenspurg, S., Alawi, M., Norden, B., Vieth-Hillebrand, A., Blöcher, G., Kranz, S., et al. (2020). Effect of cold and hot water injection on the chemical and microbial composition of an aquifer and implication for its use as an aquifer thermal energy storage. *Geothermics*, 84(November 2019), 101747. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101747>
- Reijnen, G. K. (1994). *Behandeling van methaanhoudend grondwater: effecten van het voorkomen en de verwijdering van methaan op de fysisch- chemische en biologische kwaliteit van het drinkwater. KIWA mededeling nummer 123*. Nieuwegein.
- Saito, T., Hamamoto, S., Ueki, T., Ohkubo, S., Moldrup, P., Kawamoto, K., & Komatsu, T. (2016). Temperature change affected groundwater quality in a confined marine aquifer during long-term heating and cooling. *Water Research*, 94(2016), 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.043>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural

- waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Snijders, A. L. (1994). ATEs: Water treatment and environmental impacts. In *Proceedings Calorstock '94*. Espoo, Finland.
- Sowers, L., York, K. P., & Stiles, L. (2006). Impact of thermal buildup on groundwater chemistry and aquifer microbes. *10th International Conference on Thermal Storage-Ecostock 2006: Thermal Energy Storage Here and Now*. Stockton, USA., 1–7.
- Ueckert, M., & Baumann, T. (2019). Hydrochemical aspects of high-temperature aquifer storage in carbonaceous aquifers: evaluation of a field study. *Geothermal Energy*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/s40517-019-0120-0>
- Verweij, J. M., Nelskamp, S. N., Ten Veen, J. H., De Bruin, G., Geel, K., & Donders, T. H. (2018). Generation, migration, entrapment and leakage of microbial gas in the Dutch part of the Southern North Sea Delta. *Marine and Petroleum Geology*, 97(July), 493–516. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.07.034>
- Westphal, A., Kleyböcker, A., Jesušek, A., Lienen, T., Köber, R., & Würdemann, H. (2017). Aquifer heat storage: abundance and diversity of the microbial community with acetate at increased temperatures. *Environmental Earth Sciences*, 76(2). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6356-0>