

BTO 2019.036 | aug 2019

BTO rapport

Uitloging geochemisch
buffervermogen onder-
grond

BTO

Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond

BTO 2019.036 | juni 2019

Opdrachtnummer

402045-026

Projectmanager

ir. M.L. (Martin) van der Schans

Opdrachtgever

BTO - Verkennend onderzoek

Kwaliteitsborger

Prof. dr. P.J. (Pieter) Stuyfzand

Auteurs

Dr. B. (Bas) van der Grift en Prof. dr. P.J. (Pieter) Stuyfzand

Begeleidingsgroep

Gertjan Zwolsman (Dunea), Jelle van Sijl (Brabant Water), Hugo van den Berg (Brabant Water), Joris Paap (PWN), Sjaak Rijk (Evidens), Frans Vaessen (WML)

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar.

Jaar van publicatie
2019

Meer informatie

dr. Bas van der Grift
T +31 30 606 9519
E Bas.Grift.van.der@kwrwater.nl

Keywords

geochemische uitloging, grondwaterkwaliteit, buffervermogen ondergrond

Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

BTO 2019.036 | 2019 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

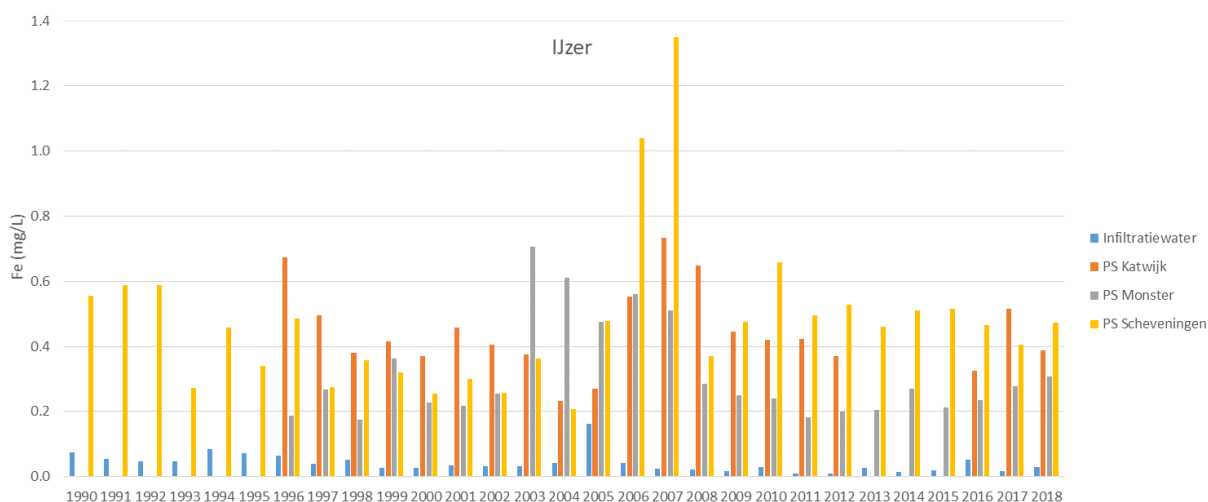
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

BTO Managementsamenvatting

Bufferend vermogen ondergrond langdurig afdoende, meer inzicht in effecten op grondwaterkwaliteit

Auteur(s) Dr. Bas van der Grift en Prof. dr. Pieter Stuyfzand

De hoeveelheid reactieve bodembestanddelen in de ondergrond van Nederland en Vlaanderen blijkt in veel gevallen genoeg om voor tientallen tot honderden jaren (enige tot volledige) bescherming te bieden tegen doorbraak van verzurende en oxiderende stoffen, sporenelementen en organische microverontreinigingen in pompputten. Dit geldt zowel voor regionale grondwatersystemen als voor kunstmatige infiltratiesystemen, ondanks de veel hogere stroomsnelheden in die laatste. Dat blijkt uit een deskstudie naar het geochemisch buffervermogen, dat ervoor zorgt dat bepaalde agrarische en industriële verontreinigingen zoals zwavelzuur, nitraat, gechlloreerde koolwaterstoffen en pesticiden door natuurlijke reacties worden tegengehouden of afgebroken. Dit buffervermogen kan verminderen door uitloging van de reactieve bodembestanddelen. Tijdens bufferreacties komen stoffen vrij met negatieve gevolgen voor de drinkwaterproductie, zoals een verslechterende waterkwaliteit, noodzaak voor meer geavanceerde zuiveringstechnieken en een toename van de ernst van en het aantal chemische putverstoppingen.



Jaargemiddelde ijzerconcentratie van het infiltratiewater en het onttrokken ruwwater van PS Katwijk, PS Monster en PS Scheveningen

Belang: inzicht in gevolgen geochemische uitloging voor drinkwaterproductie

De Nederlandse en Vlaamse ondergrond heeft op veel plaatsen een zeker geochemisch buffervermogen, dat ervoor zorgt dat bepaalde agrarische en industriële verontreinigingen zoals zwavelzuur, nitraat, gechlloreerde koolwaterstoffen en pesticiden door natuurlijke reacties worden tegengehouden of afgebroken. Tegelijkertijd

kunnen door deze bufferreacties ook problemen ontstaan, zoals een verslechterende waterkwaliteit; de noodzaak meer geavanceerde in plaats van eenvoudige zuiveringstechnieken in te zetten of een toename van de ernst en het aantal gevallen van chemische putverstopping. Omdat het buffervermogen bodembestanddelen verbruikt (uitloging) kan het geochemisch buffervermogen van de bodem verminderen door de

input van stoffen en door antropogene activiteiten. Deze uitloging is in principe irreversibel en kan aanzienlijke gevolgen hebben voor de drinkwatersector. De drinkwatersector wil daarom meer inzicht in de (uitloging van het) bufferend vermogen. De drinkwatersector is zelf ten dele (mede)verantwoordelijk voor de optredende uitloging door activiteiten zoals grondwaterwinning, kunstmatige infiltratie, oeverfiltratie, ondergrondse ontijzering en ASR.

Aanpak: literatuur, expertkennis en datareeksen

Op basis van literatuur, expertkennis en een aantal datareeksen van waterkwaliteit is een deskstudie uitgevoerd van het uitloogprobleem van de ondergrond en de effecten hiervan op de waterkwaliteit. Het onderzoek bestond uit:

1. Een inventarisatie van bodembestanddelen met geochemisch buffervermogen, hun voorkomen in ondergrondse geologische formaties en de belangrijkste bodemreacties met infiltratiewater die het buffervermogen aantasten.
2. Een inventarisatie van situaties waarbij de bodem oxideert, verzuurt, ontkalkt of sorptievermogen verliest, voor regionale grondwater- en kunstmatige infiltratie systemen.
3. Een algemene beschouwing van de potentiële impact van bodemuitloging op de kwaliteit van via putten gewonnen grondwater voor de Nederlandse drinkwatervoorziening.
4. Een presentatie van enkele typische tijdreeksen van de waterkwaliteit, waarin uitloging vermoedelijk een belangrijke rol speelt, inclusief indicatoren en diagnoseproblemen.
5. Een vertaling van deze inzichten naar assets (putten en transportleidingen) en waterzuivering.
6. Een inventarisatie van situaties waarbij de bodem juist geochemisch buffervermogen opbouwt.

Resultaten: langdurig geochemisch buffervermogen, maar reacties bedreigen ook kwaliteit

De hoeveelheid reactieve bodembestanddelen blijkt in veel gevallen genoeg om langdurig (voortientallen tot honderden jaren) (enige tot volledige) bescherming te geven tegen doorbraak van verzurende en oxiderende stoffen, sporenelementen en organische microverontreinigingen in pompputten. Dit geldt zowel voor regionale

grondwatersystemen als voor kunstmatige infiltratiesystemen, ondanks de veel hogere stroomsnelheden in die laatste.

Reactieproducten van geochemische bufferreacties (Ca, Fe, SO₄, sporenelementen zoals arseen) kunnen een groter probleem vormen voor de grondwaterkwaliteit dan het opraken van de buffer zelf. Een toename van de Ca- en Fe-concentraties kan leiden tot ongewenste effecten, zoals putverstopping en extra zuiveringsinspanning. Dit laatste geldt ook voor SO₄ en sporenelementen.

Enkele andere inzichten uit dit onderzoek:

- Goede geochemische data zijn nodig om de macro-chemische grondwatersamenstelling en het gedrag van sporenelementen en organisch microverontreinigingen in grondwater te voorspellen, met name data over gehalten en reactiviteit van SOM, pyriet, Fe-hydroxides, sideriet, kalk en kleimineralen. Drinkwaterbedrijven moeten toegang krijgen tot bestaande data over gehalten; naar de reactiviteit van bodembestanddelen is aanvullend onderzoek gewenst.
- Antropogeen geïnduceerde bufferreacties hebben effect op de Fe-concentratie in het grondwater. Pyrietoxidatie door nitraatuitspoeling uit landbouwgronden kan leiden tot fors hogere ijzerconcentraties, wat extra kosten kan meebrengen vanwege het verhoogde risico op putverstopping en extra zuiveringsinspanning. Dit proces is tot nog toe onderbelicht gebleven.
- Het geochemisch buffervermogen van de ondergrond kan in specifieke situaties worden vergroot, bijvoorbeeld bij ondergrondse zuivering van grondwater en beheer van sliblagen in infiltratiebekkens.

Toepassing: inzichten overwegen bij gebruik ondergrond, nader onderzoek

Het is belangrijk de verworven inzichten te gebruiken bij beslissingen over de ondergrond en de gevonden kennislacunes te dichten.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in rapport *Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond* (BTO 2019.036).

Meer informatie

dr. Bas van der Grift
T +31 30 606 9519
E bas.van.der.grift@kwrwater.nl

KWR

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands



Samenvatting

De Nederlandse en Vlaamse ondergrond heeft op veel plaatsen een zeker geochemisch buffervermogen, dat ervoor zorgt dat bepaalde agrarische en industriële verontreinigingen zoals zwavelzuur, nitraat, gechloreerde koolwaterstoffen en pesticiden door natuurlijke reacties worden tegengehouden / afgebroken. De ondergrond kan dus gezien worden als een reactievat maar deze werking duurt echter niet oneindig voort, omdat tegelijkertijd die bodembestanddelen langzaam verbruikt worden als ze met genoemde stoffen reageren. Daarnaast is het zo dat bij bufferreactie stoffen vrijkomen die ook een verslechtering van de waterkwaliteit kunnen betekenen. Tekenen van dergelijke uitloging zijn bijvoorbeeld de geleidelijke concentratietoenames van aluminium, nitraat, sulfaat, calcium en sporenelementen in het ruwe water van diverse puttenvelden (pompstations).

Belangrijke gevolgen van uitloging voor de drinkwaterproductie zijn vooral: (a) een verslechterende waterkwaliteit; (b) een verschuiving van eenvoudige naar geavanceerde zuiveringstechnieken, en (c) een toename van de ernst en het aantal gevallen van chemische putverstopping.

Op basis van literatuur, expertkennis en aantal datareeksen van waterkwaliteit beoogt dit rapport een stand van zaken weer te geven van de inzichten over de uitloging van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond en de effecten hiervan op de waterkwaliteit. De volgende onderdelen zijn geadresseerd:

1. inventarisatie van bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten, waar deze bodembestanddelen in ondergrondse geologische formaties voorkomen, en wat de belangrijkste bodemreacties met infiltratiewater zijn die het buffervermogen aantasten (hoofdstuk 2).
2. inventarisatie van situaties waarbij de bodem oxideert, verzuurt, ontkalkt of sorptievermogen verliest. Daarbij onderscheid tussen regionale grondwatersystemen (hoofdstuk 3) en kunstmatige infiltratie systemen (hoofdstuk 4).
3. algemene beschouwing van de potentiële impact van bodemuitloging op de kwaliteit van het door putten gewonnen grondwater voor de Nederlandse drinkwatervoorziening (hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4).
4. presentatie van een aantal typische tijdreeksen van de waterkwaliteit, waarin uitloging vermoedelijk een belangrijke rol speelt. Daarbij bespreking van indicatoren en diagnoseproblemen (hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4).
5. doorvertaling naar assets (putten en transportleidingen) en waterzuivering (hoofdstuk 5).
6. Inventarisatie van situaties waarbij de bodem juist geochemisch buffervermogen opbouwt (hoofdstuk 5).

Uit de uitgevoerde desk-studie kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. Voor het voorspellen in van de macro-chemische grondwatersamenstelling en het gedrag van sporenelementen en organisch microverontreiniging in grondwater is het van belang om beschikking te hebben tot goede geochemische data. Dit betreft vooral de aanwezigheid en reactiviteit van SOM (Sedimentair Organisch Materiaal),

- pyriet, Fe-hydroxides, kalk, sideriet en het uitwisselingsvermogen (CEC en AEC) kleimineralen.
2. In regionale grondwatersystem bepaalt de aanwezigheid van een bodembestanddeel met geochemische reactiviteit het buffervermogen van de ondergrond en niet het gehalte. De hoeveelheid is in veel gevallen genoeg om langdurig een bufferwerking te kunnen waarborgen.
 3. De reactieproducten van geochemische bufferreacties (Ca, Fe, SO₄, sporenelementen) zijn in sommige situaties een groter probleem voor de grondwaterkwaliteit dan het opraken van de buffer zelf. Een toename van de Ca en Fe concentratie kan leiden tot ongewenste effecten zoals putverstopping en extra zuiveringsinspanning. Dit laatste geldt ook voor SO₄ en sporenelementen.
 4. Ook in kunstmatige infiltratiesystemen is het effect van het opraken van het geochemisch buffervermogen beperkt, ondanks de veel hogere stroomsnelheden in vergelijking met regionale grondwatersystemen. Het duurt tientallen tot honderden jaren voordat een reactief bodembestanddeel in een dergelijk systeem is uitgeleegd.
 5. Bij ondergrondse waterbergingsystemen (ASR/A(S)TR) hoeft de uitloging van het geochemische buffervermogen geen probleem te zijn. Deze zijn immers gebaat bij een zo min mogelijke verandering van de chemische waterkwaliteit tijdens opslag in de ondergrond. Voor ASR/A(S)TR systemen bepalen de input en de reactiviteit van de aquifer voor een belangrijk deel de kwaliteit van het terug te winnen water.
 6. Het vergroten van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond kan in specifieke situatie bijdragen aan duurzaam water en bodembeheer. Hierbij kan gedacht worden aan ondergronds ontijzeren en het beheer van de sliblaag in infiltratiebekkens.

Op basis van de resultaten van deze studie wordt aanbevolen om nader onderzoek te doen naar:

- De ontwikkeling van de hardheid van onttrokken grondwater als gevolg van uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen.
- De (antropogene) herkomst van ijzer in grondwater als gevolg van nitraatuitspoeling en bodemslibafzetting in infiltrerende watergangen (zoals in het IJsselmeer en Haringvliet).
- De herkomst van arseen in grondwater en de rol van verwerking van glauconiet (of apatiet) hierbij
- De redoxreactiviteit van aquifer sediment en specifiek de reactiviteit van sedimentair organisch materiaal.
- De toename van het risico op putverstopping in kunstmatige infiltratiesystemen door afname reductie capaciteit.
- Het effect van afbraak van organisch materiaal op mobiliteit organisch microverontreinigingen.

Dit rapport is primair gericht op de drinkwatersector maar het beschrijft ook enkele voorbeelden van effecten van geochemische uitloging op de algemene waterkwaliteit.

Inhoud

Samenvatting	2
Inhoud	4
1 Inleiding	6
1.1 Aanleiding en doelen	6
1.2 Activiteiten	7
1.3 Enkele definities	7
2 Reactieve bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten	8
2.1 Sedimentair Organisch Materiaal	9
2.2 Calciumcarbonaat	12
2.3 IJzerhydroxides	14
2.4 IJzersulfides	15
2.5 IJzercarbonaat	17
2.6 Kation-uitwisselingscapaciteit gekoppeld aan kleimineralen	18
2.7 Glauconiet	18
3 Aantasting geochemisch buffervermogen in regionale grondwatersystemen	20
3.1 Pyrietoxidatie door nitraatuitspoeling in een freatische aquifer	20
3.2 Pyrietoxidatie door zuurstof als gevolg van verlaagde grondwaterstanden	24
3.3 Ontkalking en verzuring	25
3.4 Transport van sporenelementen in diffuus verontreinigd gebied	31
4 Aantasting geochemisch buffervermogen bij kunstmatige infiltratie	36
4.1 Duininfiltratie	37
4.2 Oeverinfiltratie	45
4.3 ASR	48
4.4 A(S)TR	51
5 Overige aspecten geochemisch buffervermogen	53
5.1 IJzerconcentraties en putverstopping	53
5.2 Toename geochemisch buffervermogen	53
6 Aanbevelingen voor nader onderzoek en advies	57
6.1 Ontwikkeling hardheid van onttrokken grondwater	57
6.2 Herkomst ijzer in grondwater	57
6.3 Herkomst arseen in grondwater	58
6.4 Redox reactiviteit	59

6.5	Gevolgen uitloging geochemisch buffervermogen voor organische microverontreinigingen	60
6.6	Toename risico putverstopping in kunstmatige infiltratiesystemen	60
6.7	Advies voor toegang tot geochemische data TNO	61
6.8	Advies voor geochemische analysepakket	61
7	Conclusies	63
7.1	Aanbevelingen voor nader onderzoek	63
8	Referenties	65
Bijlage I Landelijke karakterisatie en 3D parametrisatie geochemisch buffervermogen		69

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doelen

De Nederlandse en Vlaamse ondergrond heeft op veel plaatsen een zeker geochemisch buffervermogen, dat ervoor zorgt dat bepaalde agrarische en industriële verontreinigingen zoals zwavelzuur, nitraat, gechloreerde koolwaterstoffen en pesticiden door natuurlijke reacties worden tegengehouden / afgebroken. De ondergrond kan dus gezien worden als een reactievat maar deze werking duurt niet oneindig voort, omdat tegelijkertijd die bodembestanddelen langzaam verbruikt worden als ze met genoemde stoffen reageren. Daarnaast is het zo dat bij bufferreactie stoffen vrijkomen die ook een verslechtering van de waterkwaliteit betekenen. Tekenen van dergelijke uitloging zijn bijvoorbeeld de geleidelijke concentratietoenames van aluminium, nitraat, sulfaat, calcium en sporenelementen in het ruwe water van diverse puttenvelden (pompstations).

Belangrijke gevolgen van (volledige) uitloging voor de drinkwaterproductie zijn vooral: (a) een verslechterende waterkwaliteit; (b) een verschuiving van eenvoudige naar geavanceerde zuiveringstechnieken, en (c) een toename van de ernst en het aantal gevallen van chemische putverstopping.

Nu is het helaas zó, dat de bodem niet alleen uitloogt door de input van genoemde stoffen (waarvoor de drinkwatersector geen verantwoordelijkheid draagt), maar ook door diverse antropogene activiteiten waarvoor de drinkwatersector in enkele gevallen gedeeltelijk wel verantwoordelijk is. Om er enkele te noemen: verlaging van de grondwaterstand o.a. door grondwaterwinning, kunstmatige infiltratie, oeverfiltratie, ondergrondse ontijzering en ASR en diepinfiltratie van afgekoppeld regenwater.

Onderzoek naar de gevolgen van irreversibele bodemuitloging is van cruciaal belang voor de drinkwatersector. Daarbij bestaan duidelijke raakvlakken met lopend onderzoek naar (i) het gedrag van verschillende verontreinigingen tijdens bodempassage (BTO), (ii) putverstopping (BTO en TKi), en bodemontkalking en verzuring (DPWE).

Deze verkenning dient (i) de problematiek breed in kaart te brengen en aanzetten te geven voor vervolgonderzoek, en (ii) antwoord te geven op navolgende deelvragen:

1. waar verwachten we tekenen te zien van uitloging van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond, en waar treedt deze uitloging ook daadwerkelijk op?
2. welke impact heeft deze uitloging op de kwaliteit van het door putten gewonnen grondwater voor de Nederlandse drinkwatervoorziening? Daarbij beschouwing van hoofdbestanddelen (o.a. NO_3 , SO_4 , Fe, Mn, Ca), sporenelementen (o.a. Al, As, Ni) en organische microverontreinigingen (o.a. pesticiden en geneesmiddelen).
3. welke consequenties zijn er vervolgens voor de assets (putten en leidingen) en waterbehandeling?
4. Welke gegevens zijn er momenteel beschikbaar om het geochemisch buffervermogen van de ondergrond te kwantificeren.

5. Zijn er risico's van bodemuitloging en consequenties die nog niet eerder in beeld zijn geweest?

1.2 Activiteiten

Dit verkennend onderzoek is gebaseerd op een bureaustudie, expertkennis en enkele langjarige datareeksen van waterkwaliteit. De volgende onderdelen zijn geadresseerd:

1. Inventarisatie van bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten, waar deze bodembestanddelen in ondergrondse geologische formaties voorkomen, en wat de belangrijkste bodemreacties met infiltratiewater zijn die het buffervermogen aantasten (hoofdstuk 2).
2. Inventarisatie van situaties waarbij de bodem oxideert, verzuurt, ontkalkt of sorptievermogen verliest. Daarbij onderscheid tussen regionale grondwatersystemen (hoofdstuk 3) en kunstmatige infiltratie systemen (hoofdstuk 4).
3. Algemene beschouwing van de potentiële impact van bodemuitloging op de kwaliteit van het door putten gewonnen grondwater voor de Nederlandse drinkwatervoorziening (hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4).
4. Presentatie van een aantal typische tijdreeksen van de waterkwaliteit, waarin uitloging vermoedelijk een belangrijke rol speelt. Daarbij bespreking van indicatoren en diagnoseproblemen (hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4).
5. Doorvertaling naar assets (putten en transportleidingen) en waterzuivering (hoofdstuk 5).
6. Inventarisatie van situaties waarbij de bodem juist geochemisch buffervermogen opbouwt (hoofdstuk 5).
7. Aanbevelingen voor nader onderzoek (hoofdstuk 6).

1.3 Enkele definities

Uitloging: het in water oplossen van een vaste fase van het poreuze medium, door een in het water aanwezig zuur, base, complexvormer, oxidator of reductor.

Uitspoeling: het transport van stoffen tussen verschillende domeinen in de hydrologische kringloop bijvoorbeeld vanuit de bovengrond naar het bovenste grondwater of vanuit het grondwater naar het oppervlaktewater.

Reactiviteit: neiging van een chemisch verbinding (in dit rapport een bodembestanddeel) om een chemische reactie aan te gaan.

Buffervermogen: het vermogen van water of het poreuze medium om veranderingen in concentratie of gehalte tegen te gaan. Zo heeft bicarbonaatrijk water of een kalkrijke aquifer zuurbufferend vermogen, en een pyrietrijke bodem nitraatbufferend vermogen.

Buffercapaciteit: bijna identieke betekenis als buffervermogen, maar meer in kwantitatieve termen, d.w.z. ook de mate waarin / hoeveelheid / duurzaamheid telt.

Buffersequentie: het voorkomen van meerdere buffersystemen in serie. Bijvoorbeeld eerst pyriet dat nitraat reduceert waarbij zuur ontstaat, en vervolgens kalk op grotere diepte waar het zuur opgesoupeerd wordt door kalkoplossing.

Uitloogfactor: de benodigde tijd om b.v. kalk volledig op te lossen uit traject AB, gedeeld door de gemiddelde reistijd van het water in traject AB.

2 Reactieve bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten

De chemische samenstelling van grondwater wordt bepaald door input van stoffen in het grondwatersysteem, de stroming van water door de ondergrond en de chemische reacties die opgeloste stoffen tijdens dit transport ondergaan met de bodembestanddelen. Zo is het infiltrerende neerslagoverschot meestal oxidisch en ligt zuur terwijl als gevolg van geochemische reacties kwelwater anoxisch en pH neutraal tot licht basisch is. Grofweg valt een onderscheid te maken tussen redoxreacties, oplos-/neerslagreactie, kat-/anion uitwisseling in adsorptie/desorptie reacties.

Dit hoofdstuk beoogt een inventarisatie te geven van de bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten ofwel de reactiviteit van de ondergrond bepalen. Voor de afzonderlijke bodembestanddelen wordt de werking van het geochemisch buffervermogen inclusief de belangrijkste chemische reacties die het buffervermogen aantasten. Vervolgens wordt kort de herkomst en het voorkomen in de Nederlandse ondergrond beschreven. De belangrijkste reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond zijn weergegeven in Tabel 2.1

Tabel 2.1 Bodembestanddelen met geochemische reactiviteit en reacties van de bodembestanddelen.

BESTANDDEEL	Redox reacties	Oplos/neerslag	Kat- /anion uitwisseling	Adsorptie/desorptie
<i>Sedimentair organisch materiaal</i>	X		X	X
<i>Calciumcarbonaat</i>		X		X
<i>Ijzerhydroxides</i>	X	X		X
<i>Ijzersulfides (pyriet)</i>	X	X		
<i>Ijzercarbonaat (sideriet)</i>	X	X		
<i>Kation-uitwisselingscapaciteit gekoppeld aan kleimineralen</i>			X	
<i>Reactieve silicaten (glauconiet)</i>	x	X		
<i>Aluminiumhydroxides</i>		X		X

Naast de hierboven beschreven bodembestanddelen zijn er meer die een interactie kunnen hebben met grondwater en daarmee de grondwatersamenstelling (mede) kunnen

bepalen. Voorbeelden van goed oplosbare mineralen zijn calciumsulfaat (gips) natriumchloride (steenzout). Deze zijn echter niet relevant voor de Nederlandse zoet grondwater situatie. De verwerking van silicaten anders dan glauconiet wordt in dit rapport ook buiten beschouwing gelaten. De verwerkingssnelheid van deze mineralen is over het algemeen erg laag.

2.1 Sedimentair Organisch Materiaal

2.1.1 Werking geochemisch buffervermogen

Sedimentair organisch materiaal (SOM) bepaalt op verschillende manieren het geochemisch buffervermogen van de ondergrond: als reductor die uitspoeling van oxiderende stoffen buffert en als sorbent voor organische en anorganische microverontreinigingen. In zijn rol als reductor voor oxiderende stoffen is er dus sprake van de afbraak van organisch materiaal.

Tabel 2.2 geeft een overzicht van de reacties van organisch materiaal onder toenemende reducerende omstandigheden. Het organisch materiaal is hier als CH_2O weergegeven. Dit is de meest eenvoudige chemische weergave. De afbraak van SOM is gekoppeld aan reductie van aanwezige oxidatoren (zuurstof, nitraat, Mn en Fe-oxides, sulfaat). De volgorde in Tabel 2.2 is ook de volgorde van de processen zoals die in de ondergrond plaatsvindt. Dus eerst wordt zuurstof geconsumeerd, vervolgens nitraat, ect. Het reactieproduct is altijd anorganisch koolstof (opgelost CO_2 en/of bicarbonaat, in Tabel 2.2 aangeduid als H_2CO_3) en de gereduceerde oxidator: $\text{N}_{2(\text{g})}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- (of S^{2-}) en $\text{CH}_{4(\text{g})}$. Het vrijkomen van TIC kan leiden tot een hoge CO_2 spanning maar dit heeft in principe geen negatieve gevolgen voor de waterkwaliteit. Wel kan het invloed hebben op oplos/neerslagreacties van carbonaten. De gereduceerde oxidatoren hebben een verschillend effect op de grondwatersamenstelling. Productie van $\text{N}_{2(\text{g})}$ is in principe neutraal. Productie van Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- en $\text{CH}_{4(\text{g})}$ is in principe niet echt wenselijk. Daarnaast bevat SOM stikstof, zwavel en fosfor. Deze gaan bij afbraak van SOM oplossen en kunnen daardoor bijdragen aan de verslechtering van de waterkwaliteit. Algemeen wordt aangenomen dat afbraak van SOM in mariene sedimenten de bron is van de hoge ammonium- en fosfaatconcentraties in het grondwater in laag Nederland (Griffioen et al., 2013; Stuyfzand, 1993).

Tabel 2.2: Volgorde van redoxreacties bij mineralisatie van organisch materiaal onder neutrale pH condities

Aerobe respiratie	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
Denitrificatie	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{N}_{2(\text{g})} + 5\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Mn(IV) reductie	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Fe(III) reductie	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH}_{(\text{s})} + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
Sulfaatreductie	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{CO}_3$
Methanogenese	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{CO}_3$

Naast de hierboven beschreven reductor voor oxiderende stoffen is organisch materiaal ook een sorbent voor sporenelementen en organische microverontreinigingen. De sorptiecapaciteit van SOM is echter niet ongelimiteerd. Dit betekent dat buffering van het transport van verontreinigingen in principe eindig is. Daarnaast kan de afbraak van SOM leiden tot een verlies aan sorptieplekken en dit kan dus een vermindering van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond betekenen. Afbraak van SOM kan ook nog een indirect effect hebben op het geochemisch buffervermogen. Afhankelijk van

het type oxidator en de pH toestand van de bodem kan de afbraak van SOM leiden tot een pH verandering van de bodem en daarmee tot verlies aan sorptie intensiteit (Van der Grift et al., 2006a).

2.1.2 Herkomst aanwezigheid en reactiviteit

Het organisch materiaal in de ondergrond heeft een terrestrische of mariene herkomst en is afkomstig vanuit de overblijfselen van allerlei levende organismes: van algen tot de hogere planten soorten. Organisch materiaal komt dan ook voor in alle soorten sedimenten. In mariene formaties is het SOM gehalte vaak hoger dan in fluviatiele formaties. Daarnaast hebben holocene afzettingen meestal een hoger SOM gehalte dan pleistocene afzettingen. Een voorbeeld hiervan is de holocene Formatie van Echteld. Deze bestaat uit fluviatiele afzettingen van meanderende voorlopers van de huidige Rijn en Maas. De SOM gehalten in deze formatie zijn hoger dan in fluviatiele pleistocene formaties (Griffioen et al., 2016b). De leeftijd van een afzetting lijkt dus mede bepalend te zijn voor het SOM gehalte. Dit kan verklaart worden doordat er meer tijd is geweest voor afbraak van SOM.

Hartog et al. (2004) en Hartog et al. (2005) hebben opvallende waarnemingen gedaan dat SOM van terrestrische herkomst dominant lijkt te zijn in zowel mariene als fluviatiele zandige afzettingen. Algemeen wordt aangenomen dat SOM afkomstig van terrestrische planten beter bestand is tegen afbraak dan SOM afkomstig van mariene oorsprong. De dominantie van terrestrisch SOM in mariene aquifers kan dus verklaard worden door hogere afbraaksnelheden van marien SOM. De afbraak van dit marien SOM wordt ook verantwoordelijk gehouden voor de hoge concentraties nutriënten in de holocene gebieden in Nederland (Griffioen et al., 2013).

Uiteindelijk is niet alleen het gehalte maar vooral de reactiviteit van SOM bepalend voor het geochemisch buffervermogen van de ondergrond. Afbraak van SOM is een veel bestudeerd fenomeen en een groot bereik aan afbraakconstanten is geldig. Algemeen geldt dat SOM onder aerobe condities sneller afbreekt, dan onder anaerobe condities. Bij vers SOM kan de beschikbaarheid van oxidator limiterend zijn in de afbraak. Dit wil zeggen dat zodra er zuurstof of nitraat aanwezig zijn het SOM vrijwel direct wordt afgebroken. Zo gauw het SOM verouderd of verweerd raakt, wordt de reactiviteit van het SOM steeds minder en deze verminderde reactiviteit kan limiterend zijn voor de afbraaksnelheid en dus voor de verdwijningssnelheid van het zuurstof en/of nitraat uit het grondwater. Daarnaast geldt dat het organisch materiaal in aquifer sediment voor een belangrijk deel inert is (55-80%) (Griffioen et al., 2016b).

Algemeen wordt aangenomen dat er een relatie bestaat tussen de afbraaksnelheid en de ouderdom van het SOM. Van der Grift et al. (2006a) hebben geprobeerd om inzicht te krijgen in de bandbreedte in afbraakconstanten en de relatie met de ouderdom van het materiaal. Dit is later uitgebreid door Groenendijk et al. (2008). Hiervoor is een groot aantal in de internationale literatuur gerapporteerde afbraaksnelheden verzameld en samengevat. In Figuur 2.1 is de afbraaksnelheid uitgezet tegen de ouderdom van het SOM. De snelheid is uitgedrukt in milliequivalent electronen. Dit is gedaan om verschillen in reactiostoichiometrie van de afbraakprocessen met verschillende oxidatoren zoals weergegeven in Tabel 2.2, aan elkaar gelijk te stellen. Het betreft organisch materiaal uit verschillende milieus: zoetwater sedimenten, bodems, estuaria, zeebodems en aquifers. De leeftijd van het SOM was in verschillende studies bekend (zoals bijvoorbeeld pleistoceen sediment). Van andere studies is deze geschat. Zo is de ouderdom van SOM in zoet water sedimenten geschat op 100 jaar en van veenafzettingen op 1000 jaar.

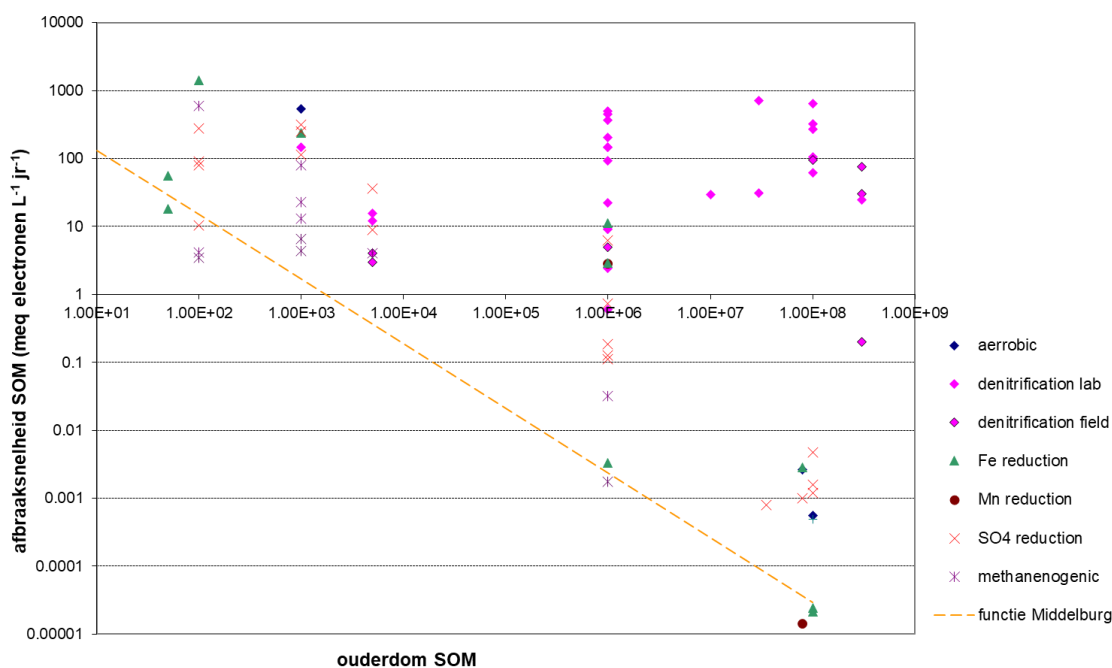
In Figuur 2.1 is tevens het redoxmilieu waarin afbraak van SOM plaatsvond weergegeven en is ook de relatie tussen de afbraaksnelheid van SOM en leeftijd zoals afgeleid voor mariene sedimenten door Middelburg (1989) geplot. De functie van Middelburg (1989) beschrijft de afbraak van SOM mathematisch als een 1^{ste}-orde proces, waarbij de reactiesnelheid coëfficiënt afhangt van de leeftijd van het sediment volgens:

$$\log(k) = -0.95 \log(t) - 0.81$$

waarbij k de 1^{ste}-orde reactiesnelheid coëfficiënt is en t de leeftijd van het sediment in jaar.

Groenendijk et al. (2008) en Van der Grift et al. (2006) trekken uit Figuur 2.1 de volgende conclusies:

- Het verwachte verband tussen de afbraaksnelheid en de ouderdom van het organisch materiaal komt duidelijk naar voren.
- De functie van Middelburg volgt de minimumwaarden van de geobserveerde afbraaksnelheden.
- Ook binnen eenzelfde ouderdomsgroep is een grote spreiding in afbraaksnelheid
- Naarmate de ouderdom van organisch materiaal toeneemt, is er geen verschil te zien in afbraaksnelheid tussen de verschillende anaerobe electronenacceptoren (Fe, SO₄, Mn, CH₂O). Hieruit kan geconcludeerd worden dat de reactiviteit van het SOM bepalend is voor de afbraaksnelheid.

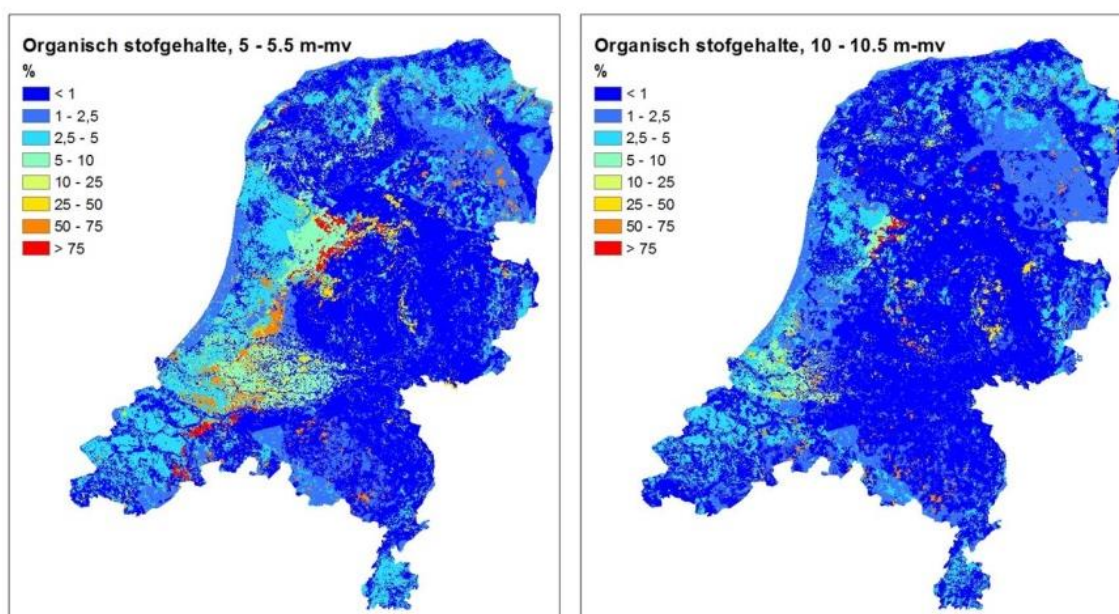


Figuur 2.1 Afbraaksnelheid organisch materiaal (uitgedrukt in meq electronen per liter poriewater per jaar) uitgezet tegen de ouderdom van het organisch materiaal (naar: Van der Grift et al. (2006), Groenendijk et al. (2008) en Renaud et al. (2017)).

Naast het hierboven beschreven verband tussen de ouderdom van het sediment en de reactiviteit zijn er aanwijzingen dat ook de tijd waarin het sediment is blootgesteld aan

zuurstof belangrijk lijkt te zijn voor de mate van degradatie van SOM (Hartog et al., 2005; Hartog et al., 2004). We kunnen dus stellen dat het niet eenvoudig is om de reactiviteit van SOM te duiden. Dit is niet onlogisch, SOM kent immers een grote verscheidenheid aan moleculaire samenstelling en functionele groepen. In het algemeen kunnen we stellen dat meer inzicht in de functionele en moleculaire samenstelling van SOM zinvol is om de reactiviteit te verduidelijken. Toekomstig onderzoek zal zich dus moeten richten op een verder karakterisatie van de reactiviteit van SOM.

Ten behoeve van de eerst toepassing van het landelijk waterkwaliteitsmodel voor nutriënten (NHI waterkwaliteit) is door TNO en Deltares een 3D voxel model ontwikkeld met SOM gehalten in de Nederlandse ondergrond, zie ook Bijlage I. Figuur 2.2 geeft een voorbeeld van de SOM gehalten op twee diepteniveaus.



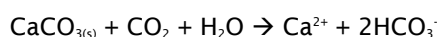
Figuur 2.2. Sedimentair organisch materiaal gehalten in het geochemisch voxelmodel van de Nederlands ondergrond op twee diepteniveaus (naar Renaud et al., 2017)

2.2 Calciumcarbonaat

2.2.1 Werking geochemisch buffervermogen

Calciumcarbonaat ofwel kalk (calciet of aragoniet, CaCO_3) is een buffer tegen verzuring. Bij de zuurneutralisatie reactie hierbij gaan calcium (Ca^{2+}) en bicarbonaat (HCO_3^-) in oplossing. Er zijn verschillende bronnen van zuur in de bodem aan te wijzen: 1) koolzuur gas ($\text{CO}_{2(g)}$), 2) directe bronnen van zuur en 3) verzuring als gevolg van andere geochemische bufferreacties.

$\text{CO}_{2(g)}$ is in een zwak zuur dat Ca-carbonaat op kan lossen volgens de volgende reactie:



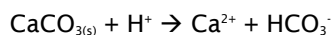
Aan maaiveld is de CO_2 -spanning gelijk aan de atmosferische CO_2 -spanning: $10^{-3.5}$ atm. In de onverzadigde zone hebben wortels voor hun groei energie nodig. Deze energie

wordt verkregen door wortelademhaling (verbranding van bovengrond gevormd organisch materiaal). Ook de oxidatie van organisch materiaal, zoals wortelresten, levert CO₂. Als gevolg van deze processen is de CO₂-spanning in de ondergrond meestal hoger dan de atmosferische CO₂-spanning. In de onverzadigde zone ontstaat een verdeling van de CO₂-spanning die bepaald wordt door enerzijds de productie van CO₂ en anderzijds de afvoer naar de luchtatmosfeer door gas diffusie en gas transport ten gevolge van temperatuurverschillen aan maaiveld. Een representatieve waarde voor de maximale CO₂-spanning bedraagt 10⁻² atm. (Appelo & Postma, 2004).

De waarde van de maximale CO₂-spanning wordt bepaald door (Van Beek, 1997):

1. het seizoen. Plantengroei vindt alleen plaats in de zomer. De CO₂-spanning zal daarom in de zomer hoger zijn dan in de winter;
2. de gewasproductie. Onder een weelderige vegetatie zal de ademhaling hoger zijn dan onder een spaarzame vegetatie. Verwacht mag worden dat toenemende landbouwoogsten tot hogere CO₂-spanning hebben geleid; en
3. de diepte van de grondwaterspiegel. Bij zeer diepe grondwaterspiegels blijkt de CO₂-spanning onder de zone van maximale wortelgroei tot een lager constant niveau af te nemen.

Directe bronnen van sterk zuur in de bodem zijn atmosferische depositie (droog en nat) en het gebruik van meststoffen (kunstmest en drijfmest). Het gaat hier met name om de belasting van de bodem met stikstof en zwavelverbindingen (Van der Grift & Van Beek, 1996). Bij bodemverzuring als gevolg van geochemisch bufferreactie gaat het bijvoorbeeld om oxidatie van pyriet door zuurstof of nitraat. Hierbij ontstaat zuur gebufferd wordt door Ca-carbonaat.



Naast een buffer tegen verzuring is Ca-carbonaat ook een pH-afhankelijke sorbent voor divalente kationen en oxyanionen zoals fosfaat (Appelo & Postma, 2004). Tijdens oplossen van Ca-carbonaat kunnen deze sorptieplekken verloren gaan.

2.2.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

De herkomst van Ca-carbonaat in de Nederlandse ondergrond is divers. Griffioen et al. (2016a) maken een onderscheid tussen:

- Biogeen Ca-carbonaat: schelpen, eencellige organisme (foraminiferen).
- Autigeen Ca-carbonaat: neerslagen gevormd doordat een oplossing oververzadiging raakt ten opzicht van Ca-carbonaat. Dit gebeurt bijvoorbeeld bij ontgassing van grondwater na kwel in oppervlaktewater. Grondwater heeft over het algemeen een hoger CO₂-spanning dan de atmosfeer. Na kwel zal een deel van dit opgeloste CO₂ naar de atmosfeer ontsnappen. Dit heeft het gevolg dat de pH van de oplossing toeneemt waardoor er oververzadiging ten opzicht van Ca-carbonaat ontstaat.
- Erosie en transport van Ca-carbonaten uit kalksteenformaties (bijvoorbeeld de kliffen van Dover).
- Erosie en transport van Ca-carbonaten uit bovenstrooms gelegen kalkhoudende bodems.

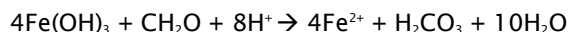
Griffioen et al. (2016a) geeft een overzicht van de Ca-carbonaat gehalte van verschillende geologische formaties in de Nederlandse ondergrond. Fluviaatiele afzettingen zijn carbonaat-arm tot kalkrijk. Marien afzettingen zijn vrijwel altijd kalkrijk. Naast Ca-carbonaat kan in de Nederlandse ondergrond ook dolomiet (Mg-carbonaat) aanwezig zijn.

Het oplossen en neerslaan van Ca-carbonaat kan op de tijdschalen waarop geochemische bufferreacties in de ondergrond spelen beschouwd worden als een evenwicht proces. Dolomiet is minder gevoelig voor uitspoeling dan calciet en/of aragoniet door verschillen in oploskinetiek. Er zijn dan ook aanwijzingen bodems relatief steeds rijker worden aan dolomiet in vergelijking met pure Ca-carbonaten (Griffioen et al., 2016a).

2.3 IJzerhydroxides

2.3.1 Werking geochemisch buffervermogen

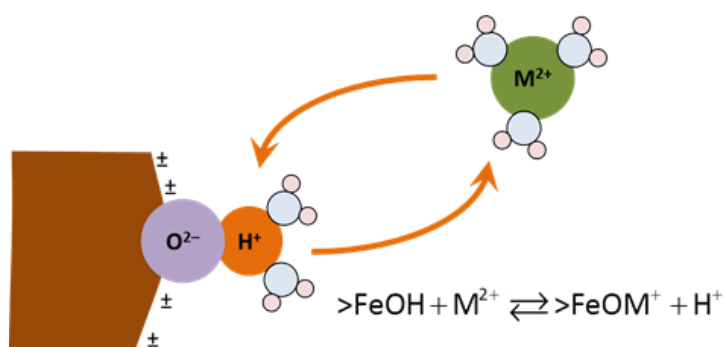
IJzer(hydr)oxides zijn een buffer van sedimenten en bodems tegen reductie. Organische stoffen kunnen worden afgebroken door reductief oplossen van Fe-hydroxides. Een voorbeeld hiervan is de uitloging van organische verbindingen vanuit vuilstortplaatsen of bodemverontreinigingslocaties. Ook de uitspoeling van opgelost organisch materiaal, bijvoorbeeld uit mest, naar het grondwater kan leiden tot reductief oplossen van Fe-hydroxides.



Hoewel bovenstaand vergelijking thermodynamisch kan plaatsvinden wordt dit proces microbiologische activiteit versnelt. Uit bovenstaande vergelijking blijkt dat bij deze reactie zuur wordt geconsumeerd en gereduceerd Fe(II) in oplossing gaat. Dit kan leiden tot oververzadiging en dus neerslag van ijzersulfide (pyriet) of ijzercarbonaat (sideriet). Deze neerslagreacties zijn wel kinetische gelimiteerd. Grondwater kan dus een langere periode oververzadigd blijven voordat de vorming van deze mineralen fases plaatsvindt. In een later stadium van de watercyclus, bijvoorbeeld na mengen met zuurstof of nitraat houdend grondwater, kan het opgeloste Fe(II) ook weer neerslaan als Fe-hydroxide.

Fe-hydroxides kunnen ook onder oxische/sub-oxische omstandigheden in zure milieus in oplossing gaan. De pH waarden waarbij een relevante hoeveelheid Fe-hydroxides oplossen zijn echter lager dan normaal gesproken in aquifers wordt aangetroffen.

Naast een buffer tegen reductie zijn Fe-hydroxides ook een pH afhankelijke sorbent voor sporenelementen (anionen onder zure condities, kationen onder pH neutrale tot basische condities). Afbraak van organisch materiaal in samenhang met reducerend oplossen van Fe-hydroxides leidt tot mobilisatie van sporenelement. De mobilisatie kan worden gebufferd door sorptie aan resterende sorptieplaatsen (zoals kleimineralen) of gecompenseerd worden door pH-verhoging en navenant toenemende sorptie-affiniteit van de grond. Het reducerend oplossen van Fe-hydroxides in samenhang met de afbraak van organische verbindingen is een zuur consumerend proces en leidt dus tot een pH-verhoging. Re-adsorptie van sporenelementen aan de resterende sorptieplaatsen kan de mobilisatie van zware metalen door het verdwijnen van een deel van de sorptieplaatsen dan opheffen.



Figuur 2.3 Sorptie van metalen aan het oppervlak van ijzerhydroxides.

2.3.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

Fe-hydroxides worden vaak aangetroffen in gehalten kleiner dan 1 % in bodems en sedimenten, vaak als coating op zandkorrels. Fe-hydroxides hebben vooral een diagenetische oorsprong, ze ontstaan door neerslag vanuit een oververzadigde oplossing. De bron van ijzer is de verwerking op geologische tijdschalen van ijzerhoudende silicaten zoals kleimineralen en glauconiet. Daarnaast kan ook oxidatie van Fe(II) houdende mineralen zoals pyriet en sideriet en bron zijn van ijzer in het grondwater. De aanwezigheid van detritisch Fe-hydroxides, afkomstig van mechanische verwerking van Fe-hydroxide afzettingen elders, in Nederlands sedimenten is mogelijk maar tot nu toe onbekend (Griffioen et al., 2016a).

Fe-hydroxides worden ook aangetroffen in sedimenten onder sulfaatreducerende of zelf methanogene omstandigheden (Griffioen et al., 2016a). Dit toont aan dat niet alle Fe-hydroxides worden gereduceerd onder anoxische omstandigheden binnen de gegeven tijdschalen. Hiervoor zijn twee verklaringen: 1) de Fe-hydroxides worden beschermd tegen reductief oplossen door coatings van organisch materiaal, 2) de Fe-hydroxides zijn zodanig kristallijn dat oplossen langzaam of niet verloopt.

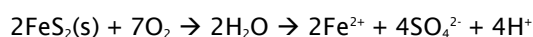
Onder de reactiviteit van Fe-hydroxides verstaan we zowel de oplosbaarheid onder reducerende omstandigheden als de sorptiecapaciteit voor sporenelementen, dit laatste is gerelateerd aan het specifiek oppervlak. Beide kenmerken zijn sterk afhankelijk van de kristalstructuur van de Fe-hydroxide. De reactiviteit varieert ordes van grootte waarbij amorf Fe-hydroxides het meest reactief zijn en kristallijne fases zoals goethiet en hematiet het minst reactief.

2.4 Ijzersulfides

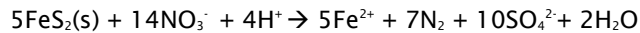
2.4.1 Werking geochemisch buffervermogen

Ijzersulfides zijn een belangrijke buffer in de ondergrond tegen oxidatie. Er bestaan verschillende vormen van ijzersulfides. Met een toename in de kristalstructuur onderscheiden we slecht gekristalliseerde ijzermonosulfides, stabielere vormen als FeS (mackinawiet), Fe₃S₄ (greigiet) en uiteindelijk FeS₂ (pyriet). Het kristallijne pyriet is de meest voorkomende ijzersulfide in de Nederlandse ondergrond. Oxidatoren zoals zuurstof en nitraat worden door pyriet afgebroken en bij deze reactie komen sulfaat, ijzer en soms ook sporenelementen vrij.

Pyrietoxidatie met zuurstof:



Pyrietoxidatie met nitraat:

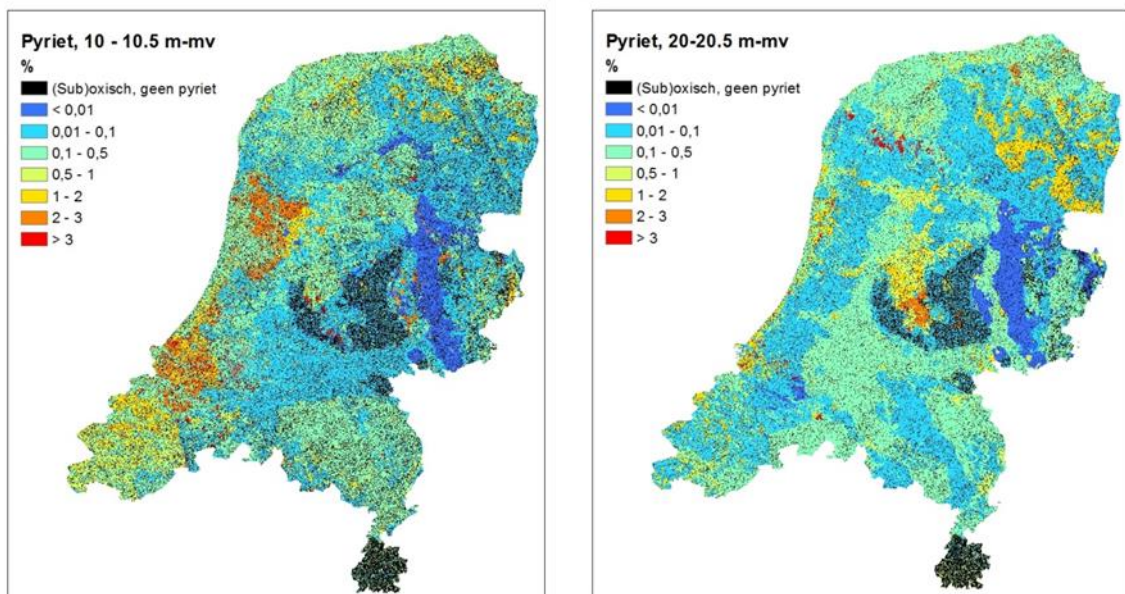


De zuurproductie is afhankelijk van het lot van het vrijgekomen Fe^{2+} . Bij verdere oxidatie van het geproduceerde Fe^{2+} en hydrolyse tot Fe-hydroxide komt er bij oxidatie van pyriet met nitraat een significante hoeveelheid zuur vrij.

2.4.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

Pyriet komt veelvuldig voor in de Nederlandse geologische formaties (Griffioen et al., 2016a). Mariene afzettingen hebben over het algemeen hogere pyrietgehalten dan fluviatiele afzettingen. Daarnaast variëren de waargenomen pyrietgehalten in fluviatiele afzettingen sterk. Pyriet ontstaat diagenetisch door neerslag van sulfides en Fe(II) die gevormd worden door reductie van respectievelijk sulfaat en Fe-hydroxides of vertering van ijzerhoudende silicaten. In mariene sedimenten en niet mariene sedimenten die in contact hebben gestaan met zeewater is zeewater de bron van sulfaat dat nodig is voor diagenetische vorming van pyrieten. Voor fluviatiele afzettingen die gedurende lange periodes niet in contact zijn geweest met zeewater is de sulfaatbron minder duidelijk. Griffioen et al. (2016b) veronderstellen dat het sulfaat afkomstig is uit rivierwater. Onder natuurlijke condities heeft het Rijnwater een sulfaatconcentratie heeft van ongeveer 35 mg/L (Griffioen et al., 2008). Langdurige oeverinfiltratie kan voldoende sulfaat aanvoeren en de lokale schaal van oeverinfiltratie kan de oorzaak zijn dat het pyrietgehalte in fluviatiele afzetting zo sterk varieert.

Ten behoeve van de eerst toepassing van het landelijk waterkwaliteitsmodel voor nutriënten (NHI waterkwaliteit) is door TNO en Deltares een 3D voxel model ontwikkeld met pyrietgehalten in de Nederlandse ondergrond, zie ook Bijlage I. Figuur 2.4 geeft een voorbeeld van de pyrietgehalten op twee diepteniveaus.



Figuur 2.4 Pyrietgehalten in het geochemisch voxelmodel van de Nederlands ondergrond op twee diepteniveaus (naar Renaud et al., 2017)

Roskam & Griffioen (2011) hebben een studie uitgevoerd naar het gehalte van sporenelementen in pyriet in Nederlandse geologische afzettingen. Uit deze studie is gebleken dat de verhouding tussen Fe en individuele sporenelementen in pyriet varieert tussen de Nederlandse geologische afzettingen rondom een factor 100. De verhouding is meestal het laagst voor arseen en het hoogst voor cadmium, mogelijk gevolgd door koper of lood. Als er sprake is van meerdere stadia van pyrietvorming, kan dit er ook toe leiden dat de gevormde pyrieten verschillende gehalten aan sporenelementen hebben, waarschijnlijk afhankelijk van de paleohydrologische en diagenetische condities. Huisman (1998) vermoedt dat de sporenelement-aanrijkingen ontstaan in pyriet als Fe-oxides met geadsorbeerd As, Co, Mo, Ni, Pb en Zn onder sulfaat-reducerende condities worden omgezet naar Fe-sulfides, waarbij de geadsorbeerde sporenelementen ook worden meegevangen. Als bij pyrietvorming ijzer daarentegen als opgelost Fe(II) van buiten komt middels grondwaterstroming, dan geeft dit vorming van sporenelement-arme pyriet.

De kinetiek van pyrietoxidatie is relatief veel bestudeerd en er is een generiek vergelijking die de snelheid van pyrietoxidatie beschrijft als functie van de zuurstof- en nitraatconcentratie, pH, de verandering in specifiek oppervlak van pyriet als gevolg van oplossen en de ratio tussen het specifiek oppervlak van het pyriet en de volume oplossing (e.g. Prommer & Stuyfzand, 2005; Wallis et al., 2010; Williamson & Rimstidt, 1994; Zhang et al., 2013):

$$r_{pyr} = \left[(C_{O_2}^{0.5} + f C_{NO_3}^{0.5}) C_{H^+}^{-0.11} \left(10^{-10.19} \frac{A_{pyr}}{V} \right) \left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}^{0.67} \right]$$

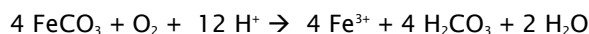
Waarin r_{pyr} is de reactie snelheid, C is de concentratie van respectievelijk O_2 , NO_3^- en H^+ , (C/C_0) is de verandering in de oppervlakte van het pyriet als gevolg van het oplossen, A_{pyr}/V is de ratio van het initiële oppervlak van pyriet en het volume oplossing en f is een constant.

2.5 Ijzercarbonaat

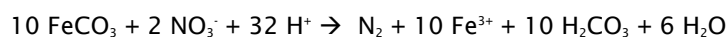
2.5.1 Werking geochemisch buffervermogen

Ijzercarbonaat (sideriet, $FeCO_3$) is net zoals pyriet buffer tegen zuurstof en nitraat maar daardoor ook een bron van ijzer en (bi)carbonaat. Waar in geval van pyrietoxidatie zowel het ijzer als de sulfide wordt geoxideerd is dit bij sideriet alleen het ijzer.

Sideriet oxidatie met zuurstof:



Sideriet oxidatie met nitraat:



Net als bij pyriet wordt het uiteindelijke effect van de oxidatiereactie bepaald door de hydrolyse en precipitatie van Fe hydroxides. Oxidatie van sideriet kan tot oververzadiging van en neerslag van Ca-carbonaat leiden.

2.5.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

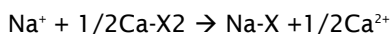
Sideriet wordt regelmatig aangetroffen in fluviatiele afzettingen onder verschillende sedimentologische omstandigheden (Griffioen et al., 2016a). De vorming van sideriet kan bijvoorbeeld zowel plaatsvinden snel na afzetting als ook laat-diagenetisch op grote diepte in het sediment. Sideriet wordt diagenetisch gevormd door neerslag vanuit een oplossing die zowel Fe(II) als carbonaat bevat. Het carbonaat kan afkomstig zijn van afbraak van organisch materiaal of oplossen van Ca-carbonaat. Fe(II) is afkomstig van het reducerend oplossen van Fe-hydroxides of verwerking van ijzerhoudende silicaten.

Oplossen van sideriet is een kinetisch gecontroleerd proces. Incubatie experimenten op een gering aantal aquifer monsters hebben laten zien dat sideriet trager reageert op oxiderende omstandigheden dan pyriet en organisch materiaal (Antoniou et al., 2012; Descourvières et al., 2010a).

2.6 Kation-uitwisselingscapaciteit gekoppeld aan kleimineralen

2.6.1 Werking geochemisch buffervermogen

De geochemisch buffercapaciteit van de ondergrond gerelateerd aan kleimineralen wordt in tegenstelling tot componenten zoals beschreven in de voorgaande paragrafen niet bepaald door oplos- of neerslagreactie maar door kationuitwisseling. Het oppervlak van kleimineralen is van nature negatief geladen. Hierdoor hebben kleimineralen een capaciteit om kationen aan het oppervlak te binden. Deze binding is reversibele waardoor we ook wel spreken van een kation uitwisselcapaciteit



2.6.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

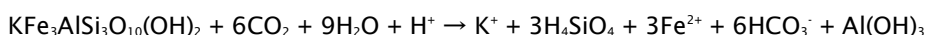
Kleimineralen zijn alom vertegenwoordigd in de Nederlandse ondergrond, zowel in fluviatiele als in mariene afzettingen. Klei bestaat uit deeltjes die overblijven na chemische verwerking en erosie van gesteenten in berggebieden. Deze worden meegevoerd met de rivieren en vervolgens in deltagebieden op kustnabije zones afgezet.

Kleimineralen hebben een grote range in kation uitwisselingscapaciteit vanwege de grote verscheidenheid van soorten kleimineralen (minerale structuur, chemische substituties). Het proces van kationuitwisseling kan beschouwd worden als een evenwichtsproces.

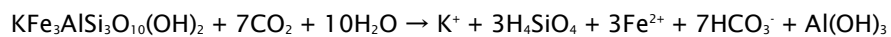
2.7 Glauconiet

2.7.1 Werking geochemisch buffervermogen

Glauconiet is een ijzerrijk silicaatmineraal met een herkenbare groene kleur, dat makkelijk splijt door zijn platige kristalstructuur. Dit mineraal behoort tot de groep mica's. De samenstelling van glauconiet is variabel en bevat zowel Fe³⁺ als Fe²⁺ (K,Na)(Fe³⁺,Al,Mg,Fe²⁺)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂. Glauconiet is een relatief gemakkelijk verweerbaar mineraal waarbij zuur (H⁺, CO₂) wordt geconsumeerd. De verweringsreactie van glauconiet met een sterk zuur in de afwezigheid van zuurstof op basis van anniet (KFe₃AlSi₃O₁₀(OH)₂) als simpelere en volledige Fe²⁺ variant voor glauconiet wordt dan als volgt (Descourvières et al., 2010a):



En met alleen CO₂ als zwak zuur:



Verwerking van glauconiet is een belangrijke bron van ijzer in het grondwater.

2.7.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

Glauconiet wordt diagenetisch gevormd, voornamelijk door verwerking van biotiet in ondiep zeewater. Het vormt zich alleen in de nabijheid van een kust in warm zeewater van geringe diepte en wordt afgezet in bepaalde sedimentaire milieus bij gereduceerde condities. In Nederland komt glauconiet vooral voor in neogeen mariene Formatie van Breda maar ook in lagere gehalten in de neogeen mariene Formatie van Oosterhout en in de vroeg pleistoceen marien Formatie van Maassluis (Griffioen et al., 2016a).

Glauconiet is een bekende bron van arseen (Barringer & Reilly, 2013), waarbij de mate van inbouw van arseen in het kristalrooster bij de vorming van het mineraal afhangt van de mate waarin arseen beschikbaar is. Ook titanium, calcium, en fosfor komen voor als onzuiverheden in het mineraal.

3 Aantasting geochemisch buffervermogen in regionale grondwatersystemen

3.1 Pyrietoxidatie door nitraatuitspoeling in een freatische aquifer

Pyrietoxidatie door uitspoeling van nitraat is een voorbeeld van de aantasting van het geochemisch buffervermogen in regionale grondwatersystemen. Vanuit bemeste percelen spoelt nitraat uit naar het grondwater. Vooral zandgronden met diepe grondwaterstanden en een laag organisch stofgehalte zijn kwetsbaar voor nitraatuitspoeling. Tijdens de bemestingspiek in de jaren '80 en begin jaren '90 waren dit hoge concentraties, tot enkele honderden mg/L. Het mestbeleid heeft duidelijk zijn werk gedaan en van extreem hoge nitraatconcentraties in het uitspoelwater is momenteel dan ook geen sprake meer. Toch kunnen in het zandgebied nog steeds hoge concentraties uitspoelen. Het Landelijk Meetnet Effecten Mestbeleid (LMM) monitort sinds begin jaren '90 de nitraatconcentratie in het bovenste grondwater op landbouwbedrijven. In 2015 bedroeg de gemiddelde nitraatconcentratie op akkerbouwbedrijven in het zandgebied 84 mg/L en de 90 percentielwaarde was 168 mg/L (Imm.rivm.nl).

In de ondergrond wordt dit nitraat afgebroken door een reactie met organisch materiaal of pyriet. Vanuit thermodynamisch oogpunt is de reductie van nitraat door organische stof geprefereerd boven reductie door pyriet. Echter, als pyriet aanwezig is in de aquifer, wordt denitrificatie vooral gecontroleerd door pyrietoxidatie. Pyrietoxidatie verloopt namelijk sneller, waarschijnlijk doordat pyriet beter beschikbaar is voor de betrokken bacteriën dan organische stof (Postma et al., 1991; Wriedt & Rode, 2006).

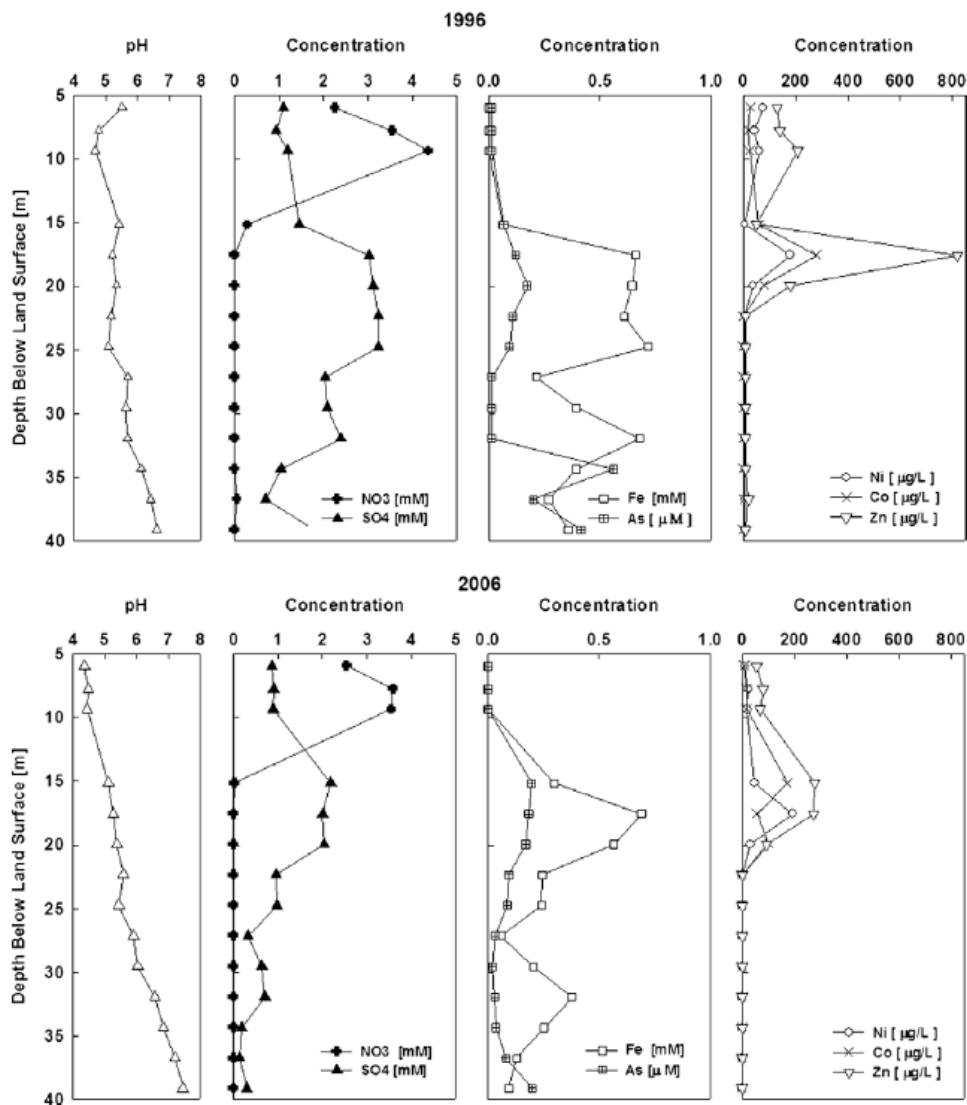
3.1.1 Effecten

Vanuit het oogpunt van het geochemisch buffervermogen speelt enerzijds het verlies aan denitrificatie capaciteit en anderzijds de negatieve effecten van nitraatafbraak onder invloed van pyriet op de waterkwaliteit. Dit betreft de pH-ontwikkeling en bij pyrietoxidatie vrijgekomen ijzer, sulfaat en sporenelementen. Dit tweede aspect is belangrijker dan het eerste. Ter illustratie, Zhang et al. (2009) geven, in een studie naar denitrificatie onder invloed van pyrietoxidatie in een zandige aquifer bij Oostrum, door middel van multilevel bemonsteringsputten en grondwaterleeftijdsoepaling het voorbeeld van een locatie waarin nitraat binnen een diepte-interval van 5 meter volledig verdwijnt. Met inachtneming van een "startconcentratie" van 0.003 mol L^{-1} (186 mg L^{-1}) en een grondwaterleeftijdstoename over dit traject van 5 jaar kon een ogenschijnlijke denitrificatiesnelheid van $0.0006 \text{ mol L}^{-1}\text{jr}^{-1}$ afgeleid worden. Op basis van deze snelheid en in combinatie met een pyrietgehalte van 0.5% in de aquifer is voorspeld dat de reactiezone jaarlijks met 2.5 cm naar beneden zou opschuiven. Er is dus voldoende pyriet aanwezig nog tientallen tot honderden jaren om het grondwater te denitrificeren.

In veel situaties is het effect van pyrietoxidatie op de grondwaterkwaliteit van groter belang dan het opraken van het pyriet zelf. Hiervoor is een aantal voorbeelden te geven. De studie van Zhang et al. (2009) heeft aangetoond dat pyrietoxidatie leidt tot verhoogde concentraties ijzer, sulfaat en sporenelementen in het grondwater. Figuur 3.1

toont aan dat de ijzer, arseen, nikkel en zinkconcentraties in het grondwater sterk toenemen op het diepteniveau waar nitraat uit het grondwater verdwijnt (Zhang et al., 2009). Vergelijkbare patronen zijn ook waargenomen in concentratie-diepteprofielen bij de winning Tilburg (Hartog & Van Dooren, 2018), zie ook paragraaf 6.3. Mede als gevolg van dergelijke indirecte effecten van nitraatuitspoeling zijn al meerder freatische grondwaterwinningen gesloten of naar de diepte verplaatst (Oostrum, Boxmeer, Vierlingsbeek).

Pyrietoxidatie door nitraat kan ook leiden tot een toename van de hardheid van het grondwater (Van der Grift & Van Beek, 1996). In een kalkrijke omgeving zal de verzuring die gepaard gaat met pyrietoxidatie gebufferd worden door het oplossen van kalk. Bij een groot aantal grondwaterwinningen in Nederland is sprake van een normoverschrijding van de hardheid van het onttrokken grondwater (van Loon, 2012), zie ook paragraaf 3.3.2.

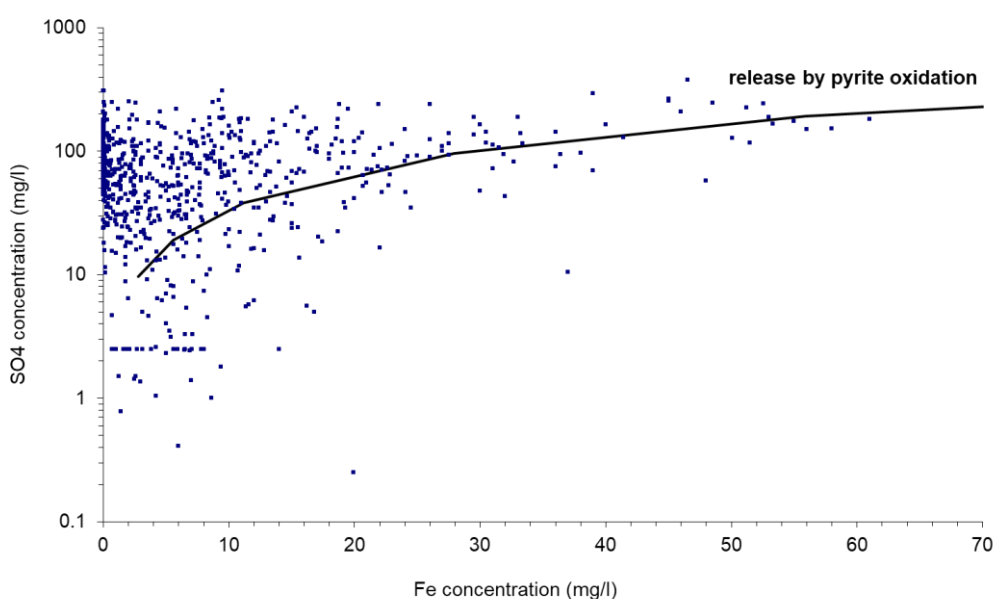


Figuur 3.1 Concentratie diepteprofielen van pH, NO_3^- , SO_4^{2-} and Fe^{2+} (in mM) en vier sporenelementen (As in μM , Ni, Co and Zn, in $\mu\text{g/L}$) in grondwater in 1996 en 2006 (naar Zhang et al., 2009).

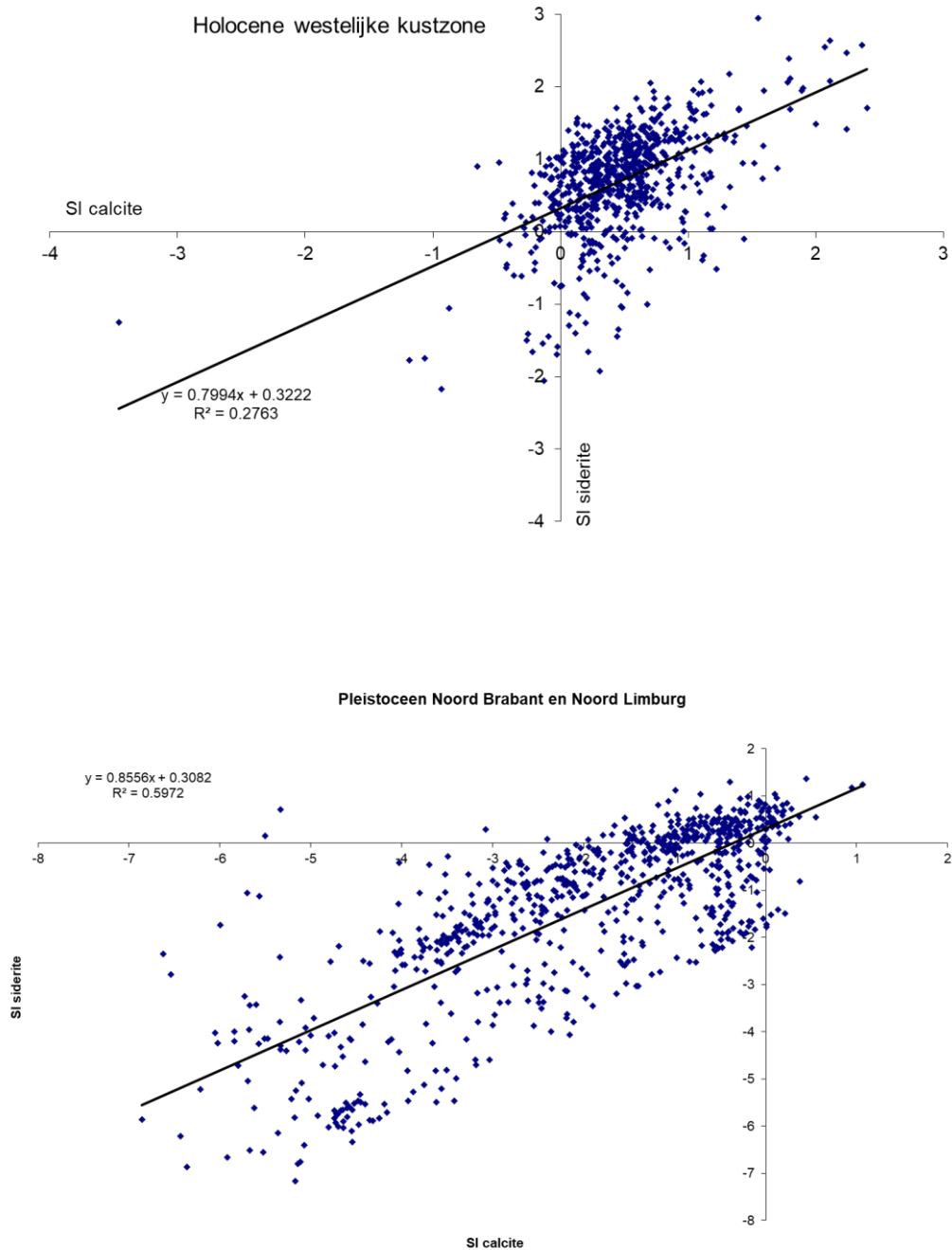
3.1.2 Toename Fe concentratie grondwater

Pyrietoxidatie leiden tot een toename van de ijzerconcentratie van het grondwater. Een verhoging van de ijzerconcentraties in het grondwater kan ertoe leiden dat de zuiveringsinspanning groter wordt en daarnaast kan dit tot ongewenste effecten zoals putverstopping leiden (zie ook paragraaf 5.1). Figuur 3.2 toont aan dat de hoogste Fe concentraties zoals waargenomen in ondiep grondwater in het zandgebied van Noord Brabant en Limburg gepaard gaan met hoge SO_4 concentraties. Dit is een aanwijzing dat pyrietoxidatie een bijdrage levert aan de Fe concentratie van het grondwater. Denitrificatie met pyriet van 120 mg NO_3^-/L leidt stoichiometrisch tot productie van 137 mg SO_4/L en 40 mg $\text{Fe(II)}/\text{L}$. Nitraatconcentraties in het uitspoelwater onder landbouwpercelen in het zandgebied in Nederland hoger dan 120 mg NO_3^-/L waren in het verleden eerder normaal dan uitzondering. Tegenwoordig komen dergelijke concentraties nog steeds voor. Grondwater met een ijzerconcentratie hoger dan 40 mg/L komt echter vrij weinig voor. Er zijn twee geochemische buffermechanismes die een bovengrens aan de Fe concentratie veroorzaken: oververzadiging en neerslag van Fe(II)-carbonaat (sideriet) en kationuitwisseling.

In Figuur 3.3 is voor de grondwatermonsters uit de nationale database van TNO de verzadigingsindex ten opzichte van calciet uitgezet tegen de verzadigingsindex ten opzichte van sideriet. Deze figuur laat zien dat het grondwater in de Holocene westelijke kustzone voornamelijk oververzadigd is ten opzicht van sideriet. Pyrietoxidatie zal hier waarschijnlijk niet tot een belangrijke toename van de ijzerconcentratie leiden. Dit is niet het geval voor Pleistoceen Noord Brabant en Limburg. In deze gebieden kan pyrietoxidatie dus tot een relevante toename van de ijzerconcentratie leiden. De mate waarin de ijzerconcentraties in het grondwater beïnvloed zijn door antropogene processen in de ondergrond is op dit moment nog niet duidelijk.



Figuur 3.2 Sulfaat- tegen ijzerconcentratie van grondwatermonsters uit het zandgebied (pleistoceen) in Noord Brabant en Limburg, de zwarte lijn geeft de ratio als gevolg van pyrietoxidatie (naar Griffioen et al., 2013).



Figuur 3.3 Verzadigingsindex voor calciet en sideriet in grondwatermonsters uit de Holocene westelijke kustzone (boven) en Pleistoceen Noord Brabant en Limburg (beneden) (naar Griffioen et al., 2013).

3.2 Pyrietoxidatie door zuurstof als gevolg van verlaagde grondwaterstanden

Pyrietoxidatie door zuurstof in regionale grondwatersystemen kan plaatsvinden in de verzadigde zone door opgelost zuurstof in het infiltrerende neerslagwater. De hoeveelheid zuur, ijzer, sulfaat en sporenelementen die hierdoor vrij komt is echter gelimiteerd door de beperkte hoeveelheid zuurstof die in water op kan lossen. Pyrietoxidatie door zuurstof wordt echter relevant in de oververzadigde zone bij een verlaging van grondwaterstanden. De hoeveelheid zuurstof is in een dergelijk systeem immers onbeperkt, waardoor de oxidatiereactie in principe door kan gaan totdat het pyriet op is. De aantasting van dit geochemisch buffervermogen heeft een negatief effect op de kwaliteit van het grondwater maar ook op de oppervlaktewaterkwaliteit en zelf op de bodemvruchtbaarheid. Dit proces speelt met name in klei- en veengebieden en in mindere mate in zandgebieden omdat dit van nature een lager gehalte pyriet bevat.

3.2.1 Kattekleigronden

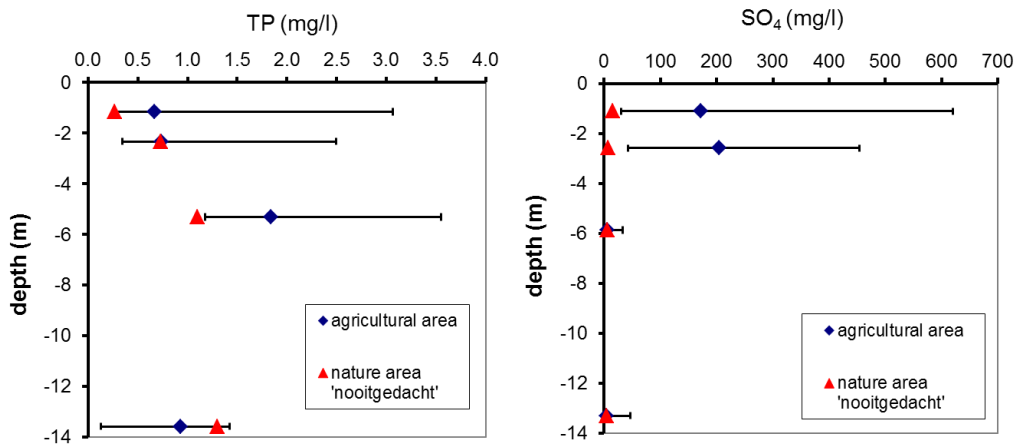
Een voorbeeld van het effect van pyrietoxidatie in de onverzadigde zone is de vorming van kattekleigronden. Deze gronden komen vooral voor in de diepe droogmakerijen in laag Nederland. Katteklei ontstaat in kleibodems als de zuurproductie door de pyrietoxidatie niet meer gebufferd wordt door het van nature aanwezige kalk. De pH daalt dan sterk waardoor de kleimineralen hun structuur verliezen. Uit het vrijgekomen ijzer en sulfaat ontstaat het mineraal jarosiet ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) dat verantwoordelijk is voor de typische gele vlekken die vaak worden waargenomen in kattekleigronden, maar ook Fe hydroxide vlekken komen veelvuldig voor. Uitspoeling van elementen zoals arseen en aluminium uit deze zure bodem kan leiden tot verontreiniging van grond- en oppervlaktewater. Er kan ook schade ontstaan aan de civieltechnische infrastructuur en bruggen door corrosie van beton en staal.

3.2.2 Interne eutrofiering van oppervlaktewater

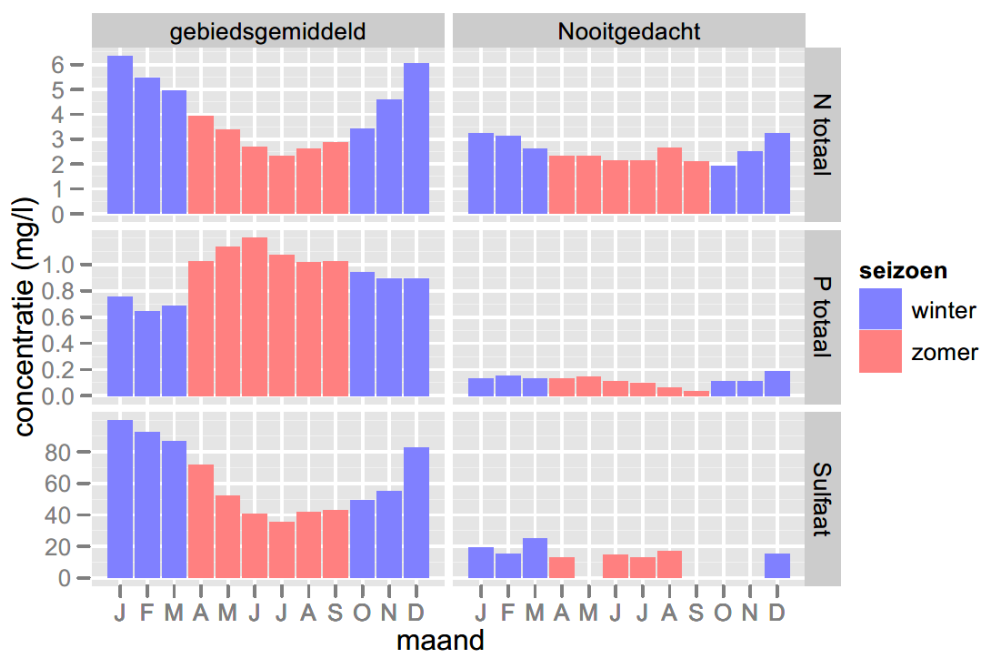
Ook in het veengebied leidt pyrietoxidatie als gevolg van kunstmatige verlaging van grondwaterstanden tot negatieve effecten voor met name de oppervlaktewaterkwaliteit. Pyriet is namelijk een bron van sulfaat dat uitspoelt richting het oppervlaktewater. Een verhoogde sulfaataanvoer kan in dergelijke systemen aanleiding zijn tot mobilisatie van fosfaat. Dit proces wordt aangeduid als interne eutrofiering (zie bijvoorbeeld Loeb et al., 2008). In een onderzoek naar de nutriëntenstromen in een veenweidegebied is de relatie tussen de grondwaterstand, sulfaatconcentraties in het grondwater en fosfaatconcentraties in het oppervlaktewater aangetoond (Van Gerven et al., 2011).

Dit onderzoek vond plaats in veenpolder de Krimpenerwaard. In een groot deel van de Krimpenerwaard wordt dus de grondwaterstand laag gehouden om landbouw mogelijk te maken. Middenin de Krimpenerwaard ligt het natuurgebiedje 'Nooitgedacht' waar sinds het midden van de jaren '80 geen mest meer wordt toegepast en de grondwaterstanden hoger zijn dan in de omgeving. Het niet meer bemesten van het natuurgebiedje heeft nauwelijks effect gehad op de fosfaatconcentraties in het grondwater (Figuur 3.4). De fosfaatconcentraties in het grondwater zijn immers nauwelijks lager dan in het landbouwgebied. De sulfaatconcentraties in het grondwater zijn echter wel veel lager dan in de rest van de polder. Het is aannemelijk dat dit het gevolg is van de hogere grondwaterstanden.

Figuur 3.5 laat duidelijk zien dat de fosfaat- en sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater in het natuurgebied veel lager zijn dan in het landbouwgebied. Dit kan eigenlijk alleen maar verklaard worden door beperking van de interne eutrofiering: als gevolg van de verminderde sulfaatbron (beperking pyrietoxidatie) is de fosfaatconcentratie in het natuurgebied veel lager dan in het landbouwgebied van de Krimpenerwaard.



Figuur 3.4. Concentraties-diepteprofielen van totaal-fosfaat (links) en sulfaat (rechts) in het landbouwgebied van de Krimpenerwaard en het natuurgebiedje 'Nooitgedacht'. Voor het landbouwgebied is de mediaan en range van 11 monitoringslocaties weergegevens (naar Van Gerven et al., 2011).



Figuur 3.5 Gemeten maandgemiddelde stikstof-, fosfor- en sulfaatconcentratie in het oppervlaktewater in het landbouwgebied van de Krimpenerwaard en het natuurgebied Nooitgedacht over de periode 2004-2010 (naar Van Gerven et al., 2011).

3.3 Ontkalking en verzuring

Onkalking is het proces waarbij carbonaten in oplossing gaan als gevolg van verzuring. In de bodem vindt dit onder natuurlijke omstandigheden plaats tijdens pedogenese, bij infiltratie van regenwater dat van nature licht zuur is. Onder verhoogde CO₂ spanningen in de bodem of atmosferische depositie van sterk zuur kan dit proces worden versneld. Veel arme zandgronden in pleistoceen Nederland zijn hierdoor kalkloos geworden.

Als gevolg van antropogene invloeden wordt het proces van kalkoplossen versneld. Dit betreft zowel directe aanvoer van zuur door atmosferische depositie en gebruik van (kunst)meststoffen maar ook verzuring als gevolg van pyrietoxidatie. Het resultaat van de bufferprocessen is een toename van de hardheid (calcium- en magnesiumconcentratie) van het grondwater. De toename van de hardheid is in principe een nadelig effect voor de grondwaterkwaliteit. Het vraagt op een steeds grotere schaal om inzet van onthardingsinstallaties. Ook neemt het risico op putverstopping als gevolg van neerslag van Ca-carbonaten bij ontgassing van grondwater toe. Naast de toename van de hardheid hebben ontkalking en verzuring meer effecten op de grondwaterkwaliteit, hierbij moet gedacht worden aan:

- afname sorptie intensiteit van sporenelementen door verlaging van de bodem pH en daardoor een netto mobilisatie van deze sporenelementen.
- oplossen van aluminium nadat de kalk volledig is uitgeloozd. Verhoogde Al concentraties worden dan ook aangetroffen onder zure zandbodem in Nederland (Fest et al., 2007; Stuyfzand & Reiniers, 1990).
- effecten op de terrestrische ecologie

Regionale ontkalking van aquifers is een proces dat alleen speelt op geologische tijdschalen. Ter illustratie: als we uitgaan van een typische Ca concentratie van het grondwater van 80 mg/L en hierbij aannemen dat dit volledig afkomstig is uit het oplossen van CaCO_3 kunnen we berekenen dat ontkalking van 1 meter sediment met 1% CaCO_3 250 jaar duurt als de porositeit gelijk is aan 0.33 en de grondwateraanvulling 360 mm/jaar bedraagt. Effecten van regionale ontkalking worden in Nederland dan ook vooral aangetroffen in fluviatiele afzettingen die al lange tijd aan het oppervlak liggen. Een voorbeeld hiervan zijn de vroeg pleistocene afzettingen in westelijk Noord Brabant. Het ondiepe grondwater heeft hier lage pH waardes en hoge aluminiumconcentraties (Griffioen et al., 2013).

3.3.1 Ontkalking kustduinen

Ontkalking van de kustduinen is al een lange tijd een onderwerp waarop relatief veel onderzoek is uitgevoerd (Stuyfzand, 1993; Stuyfzand et al., 2019). Dit heeft te maken met de belangrijke functies van het duingebied voor natuur en drinkwater. Kalkgehalten van de bodem zijn namelijk sterk bepalend voor de vegetatie en grondwaterkwaliteit. De aanwezigheid van kalk of kalkrijk grondwater is essentieel voor de stabiele ontwikkeling van veel voedselarme vegetaties in het Nederlandse duingebied. Zo zijn er aanwijzingen dat ontkalking en verzuring een bedreiging is voor de soortensamenstelling in het duingebied, en leidt ontkalking in droge duinen tot verhoogde fosfaatbeschikbaarheid en daardoor eutrofiëring (Stuyfzand et al., 2019).

De grondwaterkwaliteit verandert sterk zodra de bodem ontkalkt raakt in duinen met regenwatervoeding (Stuyfzand, 1993; Stuyfzand, 2010). De gevolgen voor de grondwaterkwaliteit bestaan daar vooral uit een daling van de pH en totale hardheid, een vermindering van de biodegradatie van organische microverontreinigingen, en een toename van Al, PO_4 en zware metalen. Ondiepe duinwaterwinningen en duinrellen zijn het meest kwetsbaar waar de ontkalking al diep voortgeschreden is en waar het primaire kalkgehalte laag is, zoals in het Waddendistrict.

In duinen doorspoeld met basisch, geïnfiltreerd oppervlaktewater treedt ook ontkalking op, maar met mildere gevolgen (Stuyfzand, 1986), mede omdat er veel kalk in zich vormend bodemslib neerslaat (Stuyfzand & Lüers, 2000). Zuur grondwater zal in infiltratiegebieden niet voorkomen, waar het doorspoeld wordt door het van zich zelf kalkrijke rivierwater. Waar in infiltratiegebieden regenwater inzigt zal in de verre toekomst de

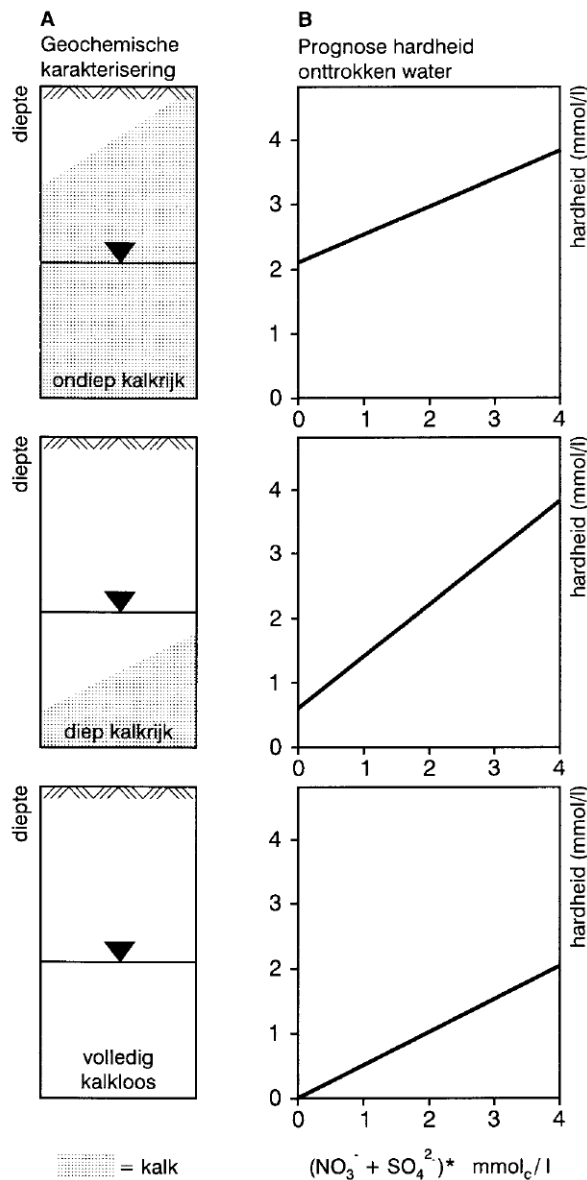
ontkalking in de kalkrijke duininfiltratiegebieden wel verder doorzetten en zal de kalkbuffer in de bovenlaag ook opraken. De vraag is wanneer dit gebeurt en wat de gevolgen zijn. Menging van zuur ondiep duingrondwater met basisch geïnfiltreerd oppervlaktewater in pompputten kan in de toekomst tot een nieuwe vorm van chemische putverstopping leiden (naast de oude), namelijk door aluminiumhydroxiden (naast Fe-hydroxiden; Stuyfzand et al. (2016)). Tijdens en na innamestops kunnen kwaliteitsvariëaties rond infiltratiepanden en kwelplassen optreden die niet meer kalkgebufferd zijn (Stuyfzand & van der Schans, 2018).

Op langere termijn (enkele decennia en meer) vormt ontkalking dus een belangrijke bedreiging voor kalkrijke duinecosystemen en duinwaterwinningen, en in beperkte mate ook voor kunstmatige infiltratiesystemen (Stuyfzand et al., 2019).

3.3.2 Verzuring en toename hardheid van het grondwater

Oplossen van kalk heeft tot gevolg dat de hardheid van het grondwater toeneemt. Gedurende de periode 2000-2012 is bij 31 grondwaterwinningen in Nederland dan ook sprake van een normoverschrijding van de totale hardheid (Ca+Mg; <2.5 mmol/L) in één of meerdere pompputten (van Loon, 2012). In de jaren '90 is vrij uitgebreid onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van de hardheid van onttrokken grondwater (Van Beek, 1997; Van der Grift & Van Beek, 1996). Uit dit onderzoek is een aantal conclusies getrokken. De belangrijkste zijn:

- Om inzicht te krijgen in de ontwikkeling van de hardheid van onttrokken grondwater is het van groot belang onderscheid te maken in verschillende systemen (Figuur 3.6). In een kalkloos systeem, waar de bodem tussen maaiveld en productieput geen van nature voorkomende kalk bevat, wordt de hardheid van het onttrokken grondwater bepaald door de grootte van de landbouwkundige bekalking.
- In kalkrijke systemen, waar de bodem tussen maaiveld en productieput van nature kalk bevat, kunnen vele subsystemen worden onderscheiden. Voor de voorspelling van de hardheid is het herkennen van het juiste subsysteem van groot belang.
- In kalkrijke systemen wordt de hardheid van het onttrokken grondwater bepaald door de toevoer van zuur: door sterk zuur afkomstig van atmosferische depositie en van landbouwkundige activiteiten zoals bemesting en oogstafvoer, en door zwak zuur afkomstig van wortelademhaling en mineralisatie van organisch materiaal.
- De hardheid van het onttrokken grondwater is toegenomen door de toenemende atmosferische (zure) depositie, en door toenemende landbouwoogsten.
- De hardheid van het onttrokken grondwater kan worden voorspeld met behulp van de zuurproducerende en zuurconsumerende processen. Hoe nauwkeuriger deze processen bekend zijn, des te nauwkeuriger zal de voorspelling zijn.



Figuur 3.6 Weergave onderscheiden systemen voor ontwikkeling van de hardheid van grondwater. A: Geochemische karakterisering en B: relatie tussen hardheid en verzuring uitgedrukt als somparameter van de equivalentconcentraties van nitraat en sulfaat (in Van Beek, 1997)

Van der Grift & Van Beek (1996) hebben door middel van regressieanalyse op tijdreeksen van ruwwatersamenstelling van diverse winningen een inventarisatie gemaakt van de ontwikkeling van de hardheid van onttrokken grondwater op basis van kenmerken van intrekgebieden (Tabel 3.1). Drie aspecten bleken van belang:

- 1) landgebruik (landbouw versus natuur),
- 2) zuurbasereacties gerelateerd aan de aanwezigheid van Ca-carbonaat
- 3) redoxprocessen gerelateerd aan de aanwezigheid van pyriet.

Het hoogste niveau en de sterkste stijging van de hardheid van het onttrokken grondwater werd aangetroffen in winningen die kalk en pyriet bevatten en waarvan het intrekgebied voornamelijk voor landbouw wordt gebruikt. Het laagste niveau en de geringste

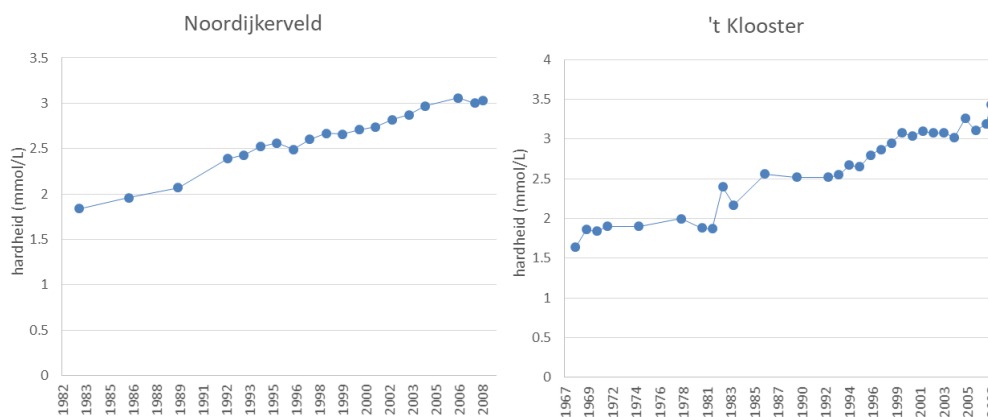
stijging van de hardheid van het onttrokken grondwater werd aangetroffen in kalk- en pyrietloze winningen waarvan het intrekgebied voornamelijk uit natuurgebied bestaat.

Tabel 3.1 Toename van de totale hardheid van onttrokken grondwater van verschillende karakteristieke winningen in $\text{mmol L}^{-1} \text{jr}^{-1}$ (gemiddelde van alle pompputten per winning) (in Van der Grift & Van Beek, 1996).

type winning	winning	type winning	helling bepaald door ¹⁾	verandering hardheid (mmol/L.jr)
<i>landbouw aerobisch zuur</i>	Holten	A1	p	0,030
	Vierlingsbeek	A1		0,027
	Manderveen	B1		0,011
<i>landbouw aerobisch basisch</i>	Herikerberg	A1	p+q	0,053
	de Pol	A1		0,042
<i>landbouw anaerobisch zuur</i>	Helden	A1	p	0,016
<i>landbouw anaerobisch basisch</i>	Lichtenvoorde	A1	p+q+r	0,105
	Noordijkerveld	B2		0,072
	Boerhaar	B1		
<i>natuur aerobisch zuur</i>	Ellecom	A1	-	0,014
<i>natuur aerobisch basisch</i>	Edese bos	A1	q	0,024
<i>natuur anaerobisch basisch</i>	Gorssel	A1	q+r	0,046
	't Klooster	A1		0,062

- ¹⁾ p = helling t.g.v. landbouw
q = helling t.g.v. zuur/base reacties
r = helling t.g.v. oxydatie processen

De winningen Noordijkerveld en 't Klooster waren in het onderzoek van Van der Grift & Van Beek (1996) een voorbeeld van een winning waarvan het ruwwater in de jaren '90 gekenmerkt werd door een hoge hardheid (respectievelijk 2.5 en 2.6 mmol/L in 1994) en waar tot halverwege de jaren '90 een sterke stijging van de hardheid is waargenomen (respectievelijk 0,07 en 0,06 mmol/L.jr). Figuur 3.7 laat zien dat in beide winningen de hardheid na 1994 verder is toegenomen tot boven de 3 mmol/L na het jaar 2000. De hardheidontwikkeling van het onttrokken grondwater is sinds de jaren '90 niet meer goed onderzocht. De tijdreeksen met toenemende de hardheidconcentraties zoals weergegeven in Figuur 3.7 vormen een aanleiding om dit op te pakken.



Figuur 3.7 Ontwikkeling hardheid van het gezamenlijke ruwwater van de winningen Noordijkerveld en 't Klooster tot 2008

3.3.3 Verzuring en toename Al concentratie in grondwater

In afwezigheid van kalk zijn Al-hydroxides de buffer tegen verder verzuring van de bodem. Oplossen van Al-hydroxides vindt dus plaats na volledige ontkalking van de ondergrond. Omdat landbouwgronden bemest en vaak ook bekalkt worden zijn natuurgebieden gevoeliger voor verzuring dan landbouwgebieden. In het bovenste grondwater in natuurgebieden op zandgronden worden dan ook verhoogde aluminiumconcentraties worden gevonden (Fest et al., 2007). Met het toenemen van de diepte neemt de aluminiumconcentratie meestal weer snel af als gevolg van zuurneutralisatieprocessen waardoor de pH toeneemt en Al-hydroxides vanzelf weer neerslaan

Een studie naar de regionale samenstelling van het ondiepe grondwater in Nederland toont aan dat de gemiddeld hoogste aluminiumconcentratie (2.06 mg/L) worden aangetroffen in het ondiepe grondwater van het pleistocene gebied in westelijk Noord Brabant (Griffioen et al., 2013). De fluviatiele afzettingen uit het vroeg pleistoceen die hier aan het oppervlak liggen zijn al ongeveer 800.000 jaar onderhevig aan uitloging, het langste van alle fluviatiele afzettingen in Nederland. Dit heeft als gevolg gehad dat in grote delen van dit gebied het Ca-carbonaat volledig is uitgelooft, de pH laag is en als gevolg hiervan de aluminium in oplossing gaat.

Uit recent uitgevoerd onderzoek is gebleken dat het oplossen en neerslaan van aluminiumhydroxides kan bijdrage aan putverstoppingsproblemen. Stuyfzand et al. (2016) hebben onderzoek gedaan naar de oorzaken van neerslagvorming in de ondiepe winningen van pompstation Bergen op Zoom van Brabant Water (Figuur 3.8). Uit chemische analyses blijkt dat de neerslagen bestaan uit Al-hydroxide samen met organische stof en enig Fe-hydroxide. De belangrijkste oorzaak is het mengen van ondiep, zuur en enig O₂ bevattend grondwater met basisch, anoxisch grondwater van wat grotere diepte. Onderzoek uit de jaren '80 heeft aangetoond dat het bovenste grondwater bij het puttenveld in die periode reeds sterk verhoogde Al concentraties bevat tot 12700 µg/L bij een pH waarden van 4-4.5 (Stuyfzand et al., 2016). De winning Bergen op Zoom ligt in het gebied waar door Griffioen et al. (2013) regionaal beschouwd de hoogste Al concentraties in het ondiepe grondwater in Nederland zijn gevonden.

Het is duidelijk dat de putverstopping veroorzaakt wordt door instroom van zuur, Al-rijk grondwater aan de bovenzijde van de ondiepe pompputten, maar onbekend is of dit nu geschiedt via zandbanen in een slecht-doorlatende pakket tussen boven de

pompputten, of via gebrekkige of afwezige kleiafdichtingen in de boorgaten van de pompputten (Stuyfzand et al., 2016).

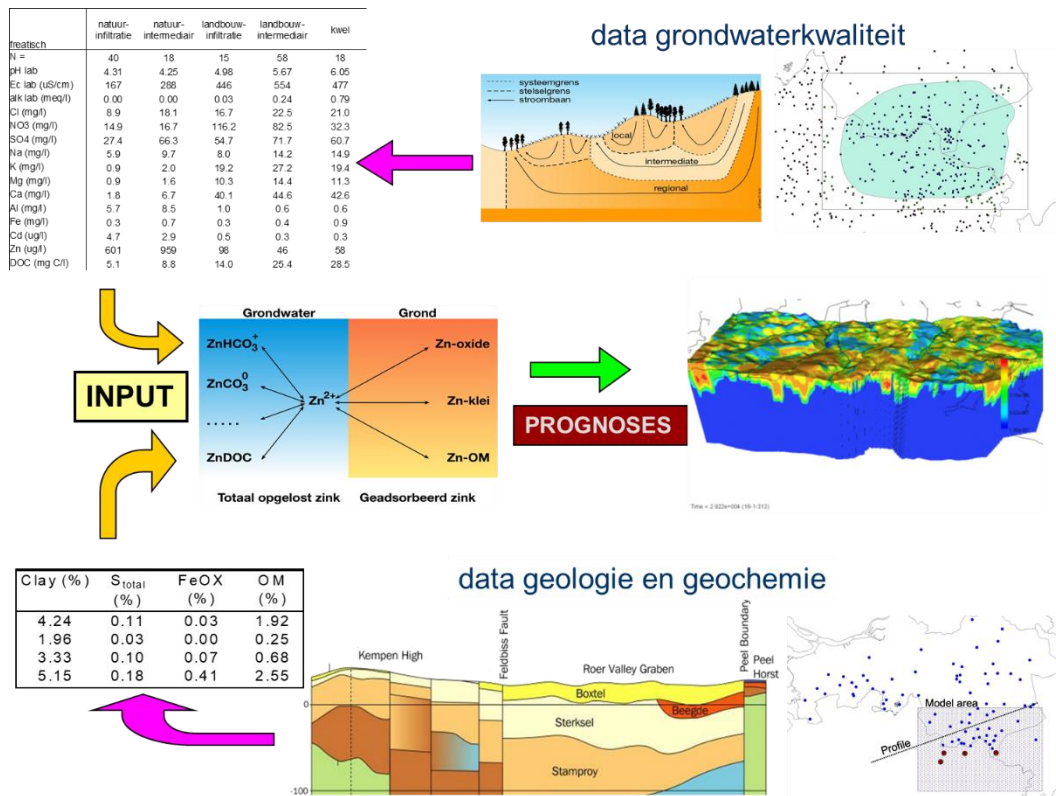


Figuur 3.8 Neerslagen in pompput 2A van winning Bergen op Zoom. Foto's uit Stuyfzand et al. (2016).

3.4 Transport van sporenelementen in diffuus verontreinigd gebied

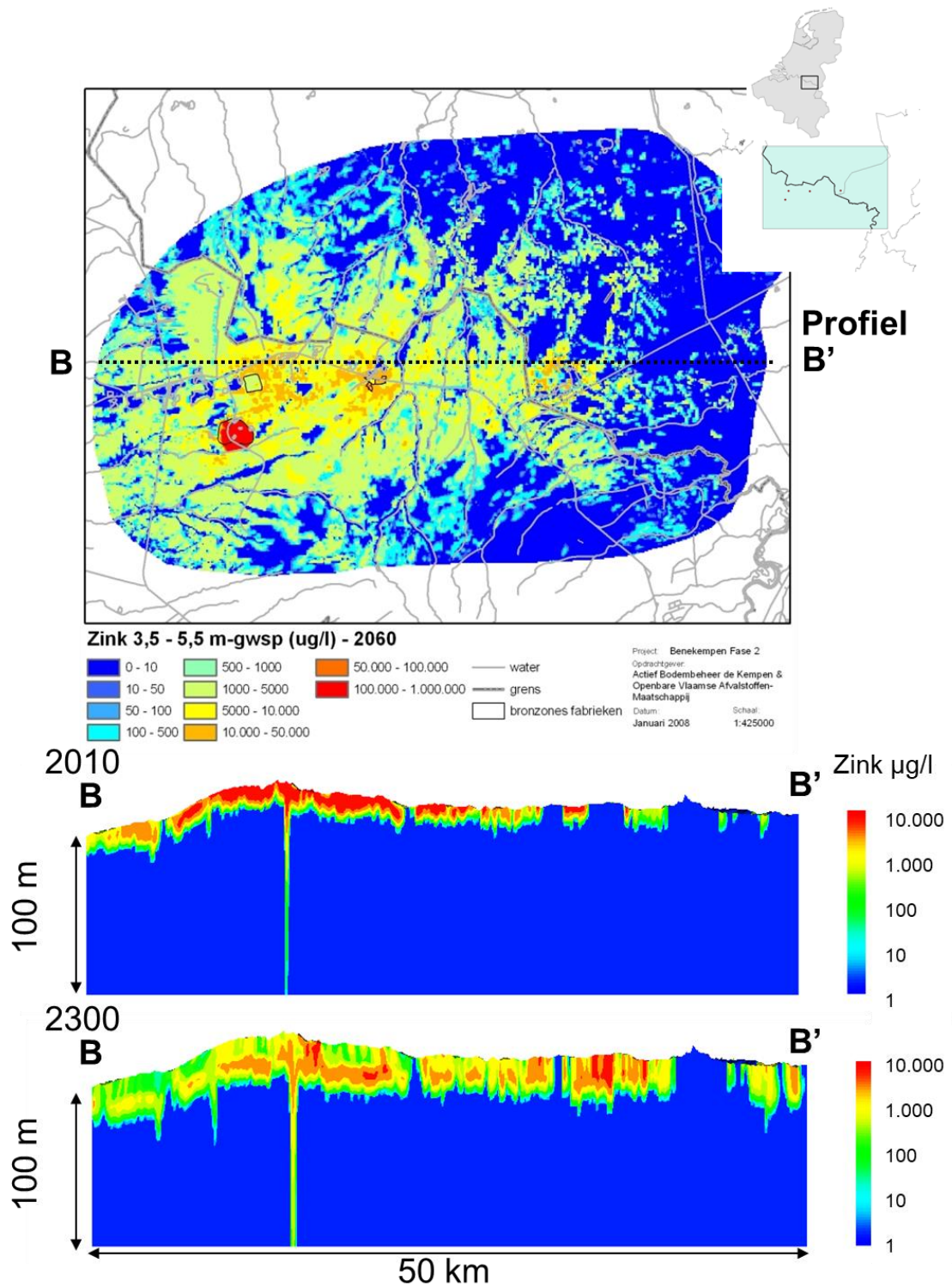
De bodem in het Vlaamse en Nederlandse gebied van de Kempen is diffuus verontreinigd geraakt door de uitstoot van zink en cadmium van enkele lokale zinkverwerkende industrieën. In de periode vanaf circa 1880 tot 1975 hebben vier zinkfabrieken grote hoeveelheden cadmium en zink via hun schoorstenen in de atmosfeer gebracht. Als gevolg van atmosferische depositie zijn deze elementen op de bodem terecht gekomen. Vanuit de zandige bodem (de bovenste decimeters) logen de metalen uit naar het ondiepe grondwater en verspreidt de verontreiniging zich via het grondwater langzaam naar het diepere grondwater en drainerende oppervlaktewateren. Daar waar intensieve ontwateringsmiddelen aanwezig zijn (drains, sloten) wordt de verspreiding naar het oppervlaktewater vergroot en versneld.

De geochemische processen die de verspreiding van zware metalen in de ondergrond controleren worden onderverdeeld in sorptie, en oplos- en neerslagreacties. Bij sorptie kunnen we een onderscheid maken tussen kationuitwisseling aan kleimineralen, en sorptie aan organisch stof en Fe- en Al-oxiden. Voor oplos/neerslagreacties zijn met name het oplossen en neerslaan van ijzersulfides (pyriet) van belang. Deze mineralen kunnen namelijk hoge gehalten aan zware metalen bevatten. Uitgebreid onderzoek naar de verspreiding van zware metalen in het grondwater heeft aangetoond dat het transport van cadmium en zink sterk bepaald wordt door de sorptie processen aan de bodembestanddelen organisch materiaal, klei en Fe-hydroxides (Van der Grift et al., 2006b), zie Figuur 3.9. Vastlegging van cadmium en zink door neerslag van ijzersulfides treedt nauwelijks op.



Figuur 3.9 Modelconcepten voor berekening reactief transport van zink in een diffuus verontreinigd gebied

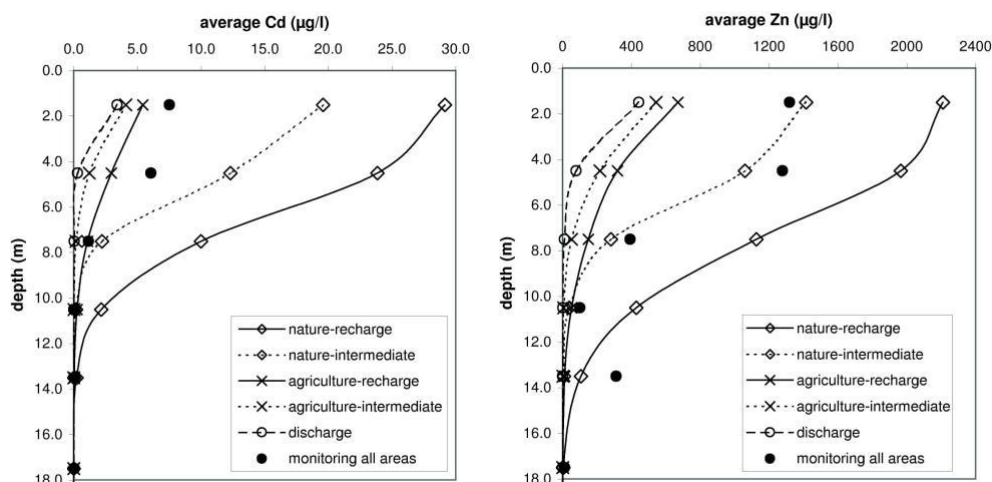
Uit modelberekeningen is gebleken dat de verontreiniging van het grondwater, ook op een langere termijn van enkele honderden jaren, relatief beperkt blijft tot de bovenste 20 tot 30 meter van de ondergrond (van der Grift & Griffioen, 2008), zie Figuur 3.10. De regionale verontreiniging van het bovenste grondwater bleek geen risico op te leveren voor de diepere grondwatervoorraden. Hieruit kan de conclusie worden getrokken dat ondanks dat de sorptiecapaciteit van zandige afzettingen voor sporenelementen in principe eindig is, deze voldoende is om de verspreiding naar grotere dieptes te beperken.



Figuur 3.10 Zinkconcentratie in het grondwater in de Belgische en Nederlandse Kempen

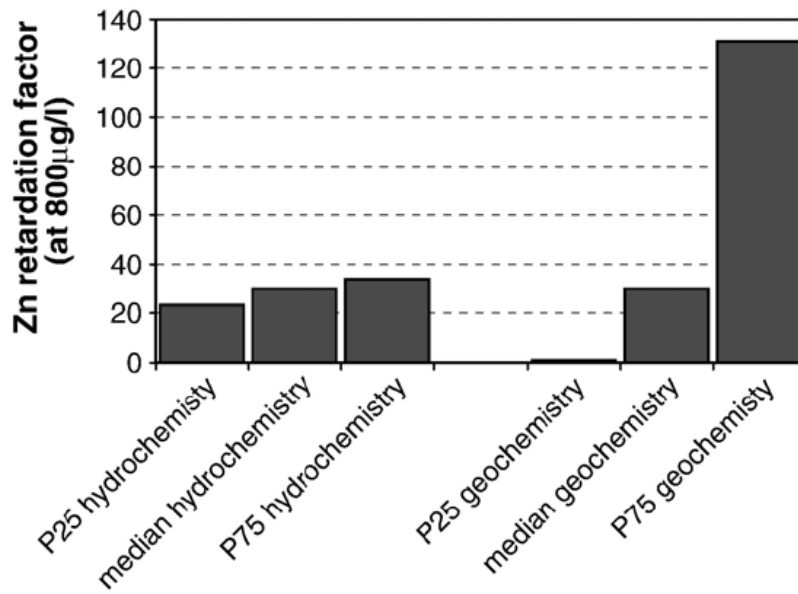
De mate van sorptie van deze zware metalen is sterk afhankelijk van de hydrogeochemische samenstelling van het grondwater en de gehalten van de reactieve bodembestanddelen in de ondergrond. Dit leidt ertoe dat het verontreinigingsfront het diepste is doorgedrongen in natuurgebieden met diepe grondwaterstanden. Dit zijn de infiltratie-

gebieden met van nature al lage pH waarden. Figuur 3.11 geeft diepteprofielen van gemiddelde modelberekende cadmium- en zinkconcentraties in verschillende gebiedstypes in de Kempen en het gemiddelde van de gemeten concentratie. De gebiedstypes zijn een combinatie van het landgebruik (landbouw en natuur) en de hydrologische situatie (infiltratie, intermediair, kwel). Het aantal concentratiemetingen was te klein om dit uit te splitsen naar de verschillende gebiedstypes. Het verschil in diepte waarop het verontreinigingsfront is doorgedrongen is duidelijk zichtbaar in Figuur 3.11. Natuurgebieden met infiltratie hebben de laagste pH en de hoogste verticale grondwaterstroomsnelheid waardoor de zware metalen verontreinigingen hier het diepste zijn doorgedrongen. Met het toenemen van de diepte neemt de pH van het grondwater toe wat een groot effect heeft op de sorptie intensiteit waardoor de transportsnelheid van cadmium en zink sterk wordt vertraagd.



Figuur 3.11 Concentratie-diepteprofielen van de gemiddelde modelberekende cadmium- en zinkconcentratie in verschillende gebiedstypes in de Kempen en de gemiddelde gemeten concentratie op verschillende diepteniveaus in het grondwater (in van der Grift & Griffioen, 2008).

De studie van van der Grift & Griffioen (2008) heeft inzicht gegeven in de onzekerheden in de grondwatersamenstelling (inclusief pH) en de sedimentsamenstelling (gehalten reactieve bodembestanddelen) op de transportsnelheid van zware metalen in de ondergrond. Het reactieve transportmodel is namelijk geparametriseerd op basis van een dataset met grondwater analyses (macrochemie en pH) en gehalten bodembestanddelen met geochemische reactiviteit (organisch materiaal, lutum, en Fe-hydroxides) (Figuur 3.9). De sorptie van sporenelementen is berekend op basis van mediaan waarden van deze parameters. Een gevoeligheidsanalyse heeft duidelijk gemaakt dat de retardatie van zink (vertraging van transportsnelheid ten opzicht van chloride als gevolg van sorptiereacties) veel gevoeliger is voor onzekerheden in de gehalten van bodembestanddelen met geochemische reactiviteit dan in onzekerheden in de grondwatersamenstelling (Figuur 3.12). De retardatie op basis van de 25 en 75 percentielwaarde van de grondwatersamenstelling varieert tussen 23 en 34. Op basis van de 25 en 75 percentielwaarde van de gehalten van bodembestanddelen varieert de retardatie tussen 1 en 134. Uit deze gevoeligheidsanalyse blijkt het belang van geochemische data en een goede parameterisering van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond.



Figuur 3.12 Berekende retardatie van zink in het bovenste grondwater in landbouwgebieden als resultaat van een gevoeligheidsanalyse van grondwatersamenstelling (hydrochemie) en sedimentsamenstelling (geochemie). De retardatie werd gemodelleerd met behulp van mediaan, 25 en 75 percentielwaarden van individuele macro-chemische grondwaterparameters (inclusief pH) en gehalten bodembestandsdelen met geochemische reactiviteit (lutum, organisch materiaal en Fe-hydroxiden) (in van der Grift & Griffioen, 2008).

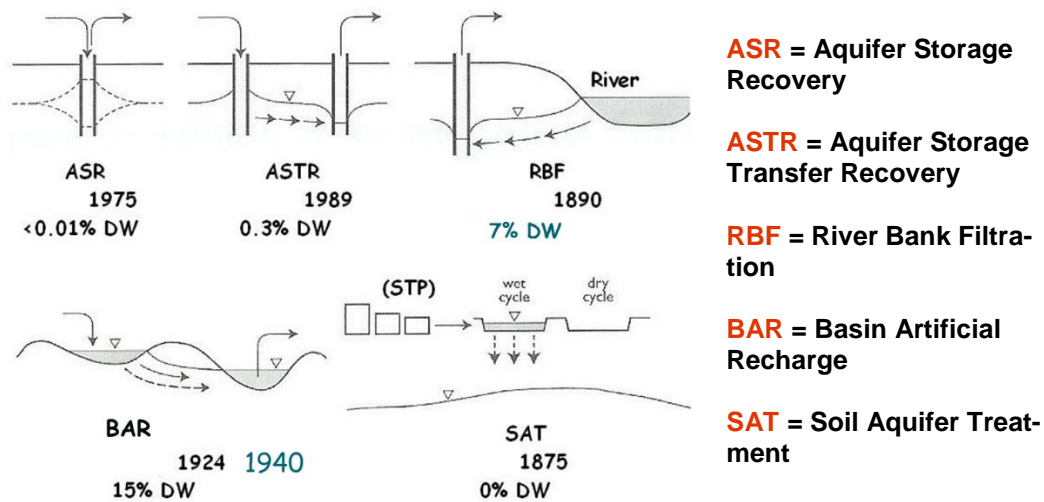
4 Aantasting geochemisch buffervermogen bij kunstmatige infiltratie

Uit de voorbeelden in het voorgaande hoofdstuk blijkt dat de uitloging van het geochemisch buffervermogen in regionale natuurlijke grondwatersystemen meestal geen probleem is. De uitloogsnelheden zijn dermate laag dat dit fenomeen alleen op geologische tijdschalen speelt. Problemen zitten veel meer in de reactieproducten van geochemische bufferreacties wat in veel gevallen leidt tot een toename van de hardheid, en concentraties ijzer, aluminium, sulfaat en sporenelementen in het grondwater. Een duidelijke uitzondering hierop zijn de situaties waarin grondwaterstanden langdurig zijn verlaagd en er oxidatie van de van nature anoxisch bodem optreedt. Het ontstaan van kattekleigronden in diepe droogmakerijen is hiervan een voorbeeld.

Lokaal kan geochemische uitloging mogelijk wel tot problemen leiden. Dit geldt dan vooral in situaties waar kunstmatig veel water wordt geïnfiltriseerd zoals bij duininfiltratie, oeverinfiltratie of bij ondergrondse waterbergingsystemen zoals Aquifer Storage Recovery (ASR) of Aquifer (Storage) Transfer Recovery (A(S)TR) (Figuur 4.1). Belangrijke geochemische processen bij kunstmatige infiltratie in het duingebied zijn: oxidatie van organische materiaal en pyriet, oplossen van carbonaten, kationuitwisseling en het reductief oplossen van Fe-hydroxides en Mn-oxides.

De hoge infiltratie-intensiteiten en de resulterende stroomsnelheden door de ondergrond kunnen met een factor 1000 worden versneld in vergelijking met natuurlijke grondwatersystemen (Stuyfzand et al., 2007; Stuyfzand, 2011). Na een lange tijd van kunstmatige infiltratie kunnen reactieve bodembestanddelen, zoals carbonaten die aquifers beschermen tegen verzuring, en pyriet en organische stof die aquifers beschermen tegen oxidatie uitloggen. Het uitloggen van organisch materiaal en de afname van de pH als gevolg van carbonaat uitloging kunnen leiden tot een significante vermindering van de sorptiecapaciteit van de watervoerende laag voor zware metalen en organische microverontreinigingen (Stuyfzand, 2011).

In de volgende paragrafen wordt op basis van een aantal praktijkvoorbeelden de aantasting van het geochemisch buffervermogen bij kunstmatige infiltratiesystemen nader geanalyseerd.



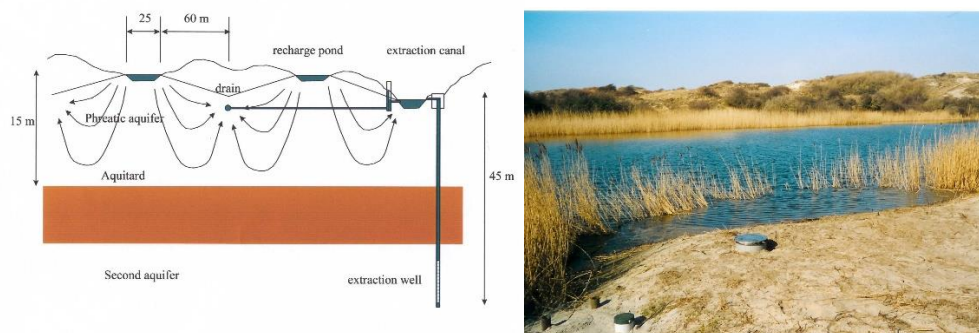
Figuur 4.1 Schematisch overzicht van kunstmatige infiltratiesystemen in Nederland.

4.1 Duininfiltratie

Bij duininfiltratiewinningen wordt water uit de grote rivieren (Rijn en Maas) ingenomen, voorgezuiverd naar de duinen getransporteerd en hier door middel van infiltratiebekkens in de ondergrond geïnfilteerd (Figuur 4.2). Nadat het duinzand zijn filterende werking heeft verricht, wordt het water met behulp van een wat verderop gelegen put weer opgepompt. Vervolgens wordt het water nagezuiverd en is het geschikt voor consumptie.

Stuyfzand et al. (2007) hebben aangetoond dat de uitloogsnelheid van Ca-carbonaat en Mn-oxide in een duingebied met kunstmatige infiltratie ongeveer 65 keer sneller gaat dan in duinen zonder kunstmatige infiltratie. Tegelijk wordt in deze studie aannemelijk gemaakt dat het duizenden jaren duurt voordat alle reactieve componenten zijn uitgeloozd en dat kunstmatige infiltratie in het duingebied vanuit geochemisch oogpunt als duurzaam kan worden beschouwd.

Op basis van een recent uitgevoerd studie bij PS Katwijk en langjarige meetreeksen waterkwaliteit van duinwaterbedrijf Dunea wordt in de volgende paragrafen het optreden van geochemische bufferreacties en duur van de uitloging nader onder de loep genomen.

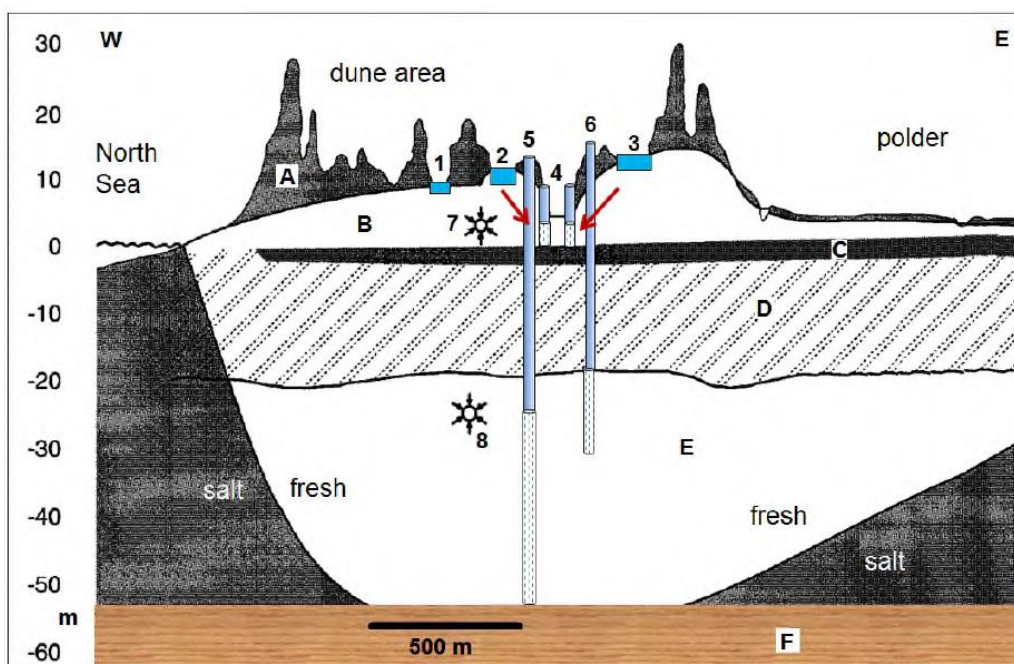


Figuur 4.2 Schematisch overzicht duininfiltratiesysteem en foto infiltratieplas

4.1.1 Bodemuitloging PS Katwijk

Het infiltratiesysteem Berkheide is één van de drie gebieden waar Dunea voorgezuiverd water uit de afgedamde Maas infiltreert en weer oppompt. De hydrogeologische opbouw van de ondergrond is schematisch weergegeven in Figuur 4.3 door middel van een profiel loodrecht op de kust over infiltratiegebied Berkheide. In het kader van een onderzoek naar de effecten van een verandering in voorzuivering van het te infiltreren water op de omzetting van microverontreinigingen tijdens duinpassage en de samenstelling van de microbiologische gemeenschap in het duinwater is recentelijk gekeken naar het watersysteem en de hydrologie, de macro-chemische waterkwaliteit inclusief redox condities van het infiltratiesysteem (Heijnen et al., 2018).

Een onderdeel van dit onderzoek was een meetprogramma op systeemniveau bestaande uit bemonstering en chemische analyse van het ingenomen water uit de Afgedamde Maas (PBL-Inf), het voorgezuiverde Maaswater bij aankomst duingebied (WME-Inf), het gemengde ruwe water onttrokken aan het duin (VOW) en het drinkwater van Katwijk (DW) in de periode januari 2016 t/m december 2017. De gemiddelde waarden van de meetresultaten van dit meetprogramma zijn weergegeven in Tabel 4.1. Uit de verandering in waterkwaliteit tussen WME-INF en VOW kan een grove inschatting worden gemaakt van de uitloging van bodembestanddelen met geochemische reactiviteit.



Figuur 4.3 Dwarsprofiel over het infiltratiegebied Berkheide met de positie van de infiltratieplassen (1-3), ondiepe terugwinputten (4), inactieve diepinfiltratieputten (5), diepe terugwinputten (6), ondiepe drains (7), en horizontale terugwinputten (HOBO's; 8). Hydrogeologische eenheden: A = duinzand (boven grondwaterspiegel); B = duinzand op strandzand (onder grondwaterspiegel); C = Oude Rijn Klei (vrijwel ondoorlatend); D = Holocene, slibhoudende, fijnkorrelige zanden; E = Pleistocene, grofkorrelige zanden; F = matig doorlatende Pleistoceen leem (Formatie van Waalre) (in Heijnen et al., 2018).

Het verschil tussen WME-Inf en VOW in Tabel 4.1 houdt vooral verband met de kwaliteitsveranderingen in de infiltratiepanden en tijdens transport door de ondergrond. De

gemiddeld afstand van deze bodempassage bedraagt 65 m. De modale verblijftijd in de infiltratiepanden wordt geschat op 8 dagen en die in de bodem op 47 dagen. Er is echter sprake van een zeer aanzienlijke verblijftijd spreiding, in zowel de infiltratieplassen (geschat bereik 0 – 45 dagen) als de bodem (20-7300 dagen) (in Heijnen et al., 2018). Die verblijftijd spreiding draagt in belangrijke mate bij aan de sterke afvlakking van kwaliteitsfluctuaties, zoals te zien is aan de dalende standaarddeviatie voor de meeste hoofdcomponenten.

Nitraat laat een duidelijke afname zien tijdens duinpassage. Helaas zijn er geen zuurstofmeting van de systeem-meetpunten maar uit analyse van peilbuizen blijkt dat het grondwater onder de infiltratieplassen lage zuurstofconcentraties vertoont. Van het infiltratiewater kan worden aangenomen dat dit wel zuurstof bevat. Er is dus sprake van het optreden van redox reacties waarbij zuurstof en nitraat worden geconsumeerd. De SO_4 concentratie neemt niet toe waardoor pyrietoxidatie kan worden uitgesloten. De toename van de NH_4 en PO_4 concentratie duidt op afbraak van organisch materiaal. Dit kan ook de toenames van de HCO_3 concentratie verklaren. Oplossen van Ca-carbonaat kan ook niet worden uitgesloten omdat de Ca concentratie ook licht toeneemt. De Fe concentratie laat de grootste toename zien wat het gevolg is van reductieve oplossing van Fe-hydroxiden.

4.1.1.1 Schatting uitloging bodembestanddelen PS Katwijk

Afbraak van sedimentair organisch materiaal (SOM) en reductief oplossen van Fe-hydroxiden lijken op basis van de verandering in grondwaterkwaliteit de belangrijkste geochemische processen tijdens duinpassage. Op basis van de getallen in Tabel 4.1 en de algemene kenmerken van het infiltratiesysteem Berkheide kan een schatting worden gemaakt hoe lang het duurt voordat SOM en Fe-hydroxides zijn uitgeloozd. De getallen voor deze berekening zijn weergegeven in Tabel 4.2 en worden in de volgende alinea's toegelicht.

Uit Tabel 4.1 kan worden afgeleid dat er per liter onttrokken grondwater ongeveer 0.43 mg/L Fe in oplossing gaat. Omgerekend naar Fe-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) is dit ongeveer 0.85 mg/L. Uitgaande van een totale onttrekking van 22.3 Mm^3 in 2016 betekent dit dat er op jaarbasis bijna 19.000 kg Fe-hydroxides in oplossing gaat. Dit getal kunnen we vergelijken met de hoeveelheid Fe-hydroxides die initieel in het infiltratiesysteem aanwezig zijn.

Voor deze berekening wordt ervan uitgegaan dat het duinzand een Fe-hydroxide gehalte van 0.34% d.w. bevat (Stuyfzand, 1993). Het volume duinzand in het infiltratiesysteem Berkheide wordt geschat op ongeveer 8.8 Mm^3 (oppervlakte infiltratieplassen = 44 ha, oppervlakte doorstroomde gebied omgeving infiltratieplassen is gelijk aan het oppervlak van de infiltratieplassen en de dikte van het doorstroomde pakket is 10 m). Op basis van deze getallen berekenen we dat er ongeveer 48 Mkg Fe-hydroxides initieel in het systeem aanwezig is (hiervoor gaan we uit van een bulkdichtheid van het duinzand van 1600 kg/m^3). In dit geval duurt het ongeveer 2500 jaar voordat de Fe-hydroxides volledig zijn uitgeloozd. Belangrijkste kanttekening hierbij is, dat er grote ruimtelijke verschillen in uitloogsnelheid zijn t.g.v. verschillen in (i) bodemslibaccumulatie in infiltratiepanden, (ii) het voorkomen van veenlagen en (iii) snelheid van grondwaterstroming.

Hydrochemisch onderzoek in de jaren 1980-2000 toont aan dat duininfiltratie moet leiden tot de uitloging van kalk, SOM, pyriet, mangaan, ijzer en silicium (Stuyfzand, 1986; Stuyfzand & Lüers 2000; Stuyfzand et al. 2007). Dit wordt bevestigd door geochemische onderzoeksresultaten. In 2002 bleken kalk en mangaanoxides voor 40-80% uitgelogd in de pandoever (waar het meeste water infiltreert), over een afstand van 1,5-3 meter. Daarvoorbij lossen beide fasen nog wel iets op, maar veel minder snel en onvolledig.

Berekeningen met het expertmodel Easy-Leacher leverden bovendien de volgende conclusies op voor de duininfiltratiesystemen Zandvoort (Leiduin) en Scheveningen (Meijendel):

- De volledige uitloging van kalk uit elke met rivierwater doorspoelde bodemlaag (ook onder duinzand) zou enkele tot tientallen duizenden jaren vergen. Pyrietuitloging speelt in duinzand alleen lokaal een rol (want doorgaans afwezig). In de onderliggende Noordzeezanden zou de uitloging thans halverwege kunnen zijn, en daaronder (>5 m-NAP) kan het (tien) duizenden jaren vergen.
- De uitloging van labiele SOM en mangaan vereist waarschijnlijk enkele honderden tot duizenden jaren.
- De overschakeling rond 1974, van relatief verontreinigd maar kalkagressief infiltratiewater naar minder verontreinigd en minder kalkagressief tot kalkafzettend infiltratiewater heeft geleid tot een drastische afname van de ontkalkingssnelheid (met een 10) en een versnelde uitloging (1.5-2 maal) voor oxideerbare fasen als SOM en pyriet.

Tabel 4.1 Gemiddelde analysesresultaten van de 4 systeem-meetpunten in de periode 2016-2016, samen met de bijbehorende standaarddeviatie (in Heijnen et al., 2018).

Par.	Unit	O.R.G.	PBL-INF		WME-Inf		VOW		DW	
			mean	stdev	mean	stdev	mean	stdev	mean	stdev
Monsters	n		23-93	23-93	10-28	10-28	8-52	8-52	8-52	8-52
temp	°C	0	13.7	6.5	13.3	6.0	12.7	2.5	13.1	2.4
EGV 20oC	mS/m	1	49.9	4.3	50.9	4.7	52.1	2.8	48.8	2.7
pH		0	8.24	0.15	7.99	0.11	7.67	0.05	8.51	0.09
pH t veld		4	8.20	0.1	7.95	0.1	7.64	0.1	8.48	0.1
TOC	mg/L	0.2	4.5	0.5	3.7	0.5	2.9	0.6	2.3	0.1
DOC	mg/L	0.2	4.5	0.6	3.7	0.4	2.7	0.2	2.3	0.2
UV-Ext.	ext/m	0.8	11.7	1.4	10.1	1.4	8.5	0.6	6.5	0.4
Cl	mg/L	2	49.4	10.0	53.5	13.1			51.3	6.6
SO4	mg/L	2	54.8	8.9	55.5	8.9	47.2	6.7	47.5	4.8
HCO3	mg/L	5	177	16.1	174	15.0	205	6.2	173	7.1
NO3	mg/L	0.89	9.5	2.9	10.4	3.0	4.3	2.1	5.0	2.4
NO2	mg/L	0.007	0.08	0.03	0.01	0.01	0.06	0.02	0.00	0.00
PO4-ortho	mg/L	0.05	0.11	0.07	0.11	0.06	0.52	0.32	0.15	0.02
PO4-tot	mg/L	0.05	0.16	0.09	0.13	0.05	1.40	1.46	0.15	0.01
Na	mg/L	1	36.3	7.9	38.0	9.2	34.7	3.7	54.5	5.3
K	mg/L	0.2	6.9	1.2	6.9	2.0	5.3	0.6	5.5	0.6
Ca	mg/L	0.2	60.5	5.3	60.7	6.6	68.4	3.7	44.4	2.1
Mg	mg/L	0.3	8.8	0.4	8.8	0.4	8.5	0.4	8.5	0.4
Fe	µg/L	50	95	74	23	33	455	559		
Mn	µg/L	10	43	32	1	1	78	67		
NH4	mg/L	0.02	0.09	0.07	0.01	0.01	0.18	0.14	0.01	0.00
SiO2	mg/L	0.5	5.2	1.9	5.3	1.7			6.9	1.1
Al	µg/L	1	2.2	2.9	1.4	1.2	1.0	0.3	2.0	0.8
As	µg/L	0.5	1.1	0.3	1.0	0.4	7.2	8.9	2.9	0.3
B	µg/L	20	48.3	7.5	45.9	9.1	43.6	5.2	44.6	5.9
Ba	µg/L	5	32.9	5.3	35.0	7.5	23.5	7.3	11.4	1.3
Be	µg/L	0.01			0.00	0.02				
Br	µg/L	10	121	27.2	120	32.0				
Cd	µg/L	0.02/0.05	0.06	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00
Co	µg/L	0.2			0.3	0.1				
Cr	µg/L	0.5/1	1.0	1.1	0.4	0.3	0.4	0.3	0.1	0.03
Cu	µg/L	0.5/3	2.9	0.6	2.4	0.8	2.9	4.7	0.3	0.3
Fe	µg/L	10/50	95	74	23	33	455	559	2	1
Hg	µg/L	0.02	0.003	0.005	0.002	0.005	0.000	0.005	0.001	0.003
Mn	µg/L	10	43.4	31.6	1.3	0.8	78.0	67.5	0.01	0.04
Mo	µg/L	1	2.2	0.5	2.2	0.5	1.4	0.2	1.6	0.2
Ni	µg/L	2	3.9	1.0	3.1	1.0	2.3	0.4	1.9	0.3
Pb	µg/L	1	0.39	0.34	0.08	0.05	0.19	0.27	0.01	0.04
Se	µg/L	0.5/1	0.09	0.26	0.00	0.24	0.00	0.19	0.04	0.19
Sn	µg/L	1			0.0	0.2				
Sr	µg/L	0.3	214.1	8.1	216.0	8.1	285.3	7.3	219.6	12.9
V	µg/L	0.1			0.64	0.14				
Zn	µg/L	2.5/5	9.3	9.7	4.0	1.5	1.6	1.6	0.3	0.1

Tabel 4.2 Berekening uitloging Fe-hydroxides en sedimentair organisch materiaal op basis van kentallen uit 2016.

Systeemeigenschappen Berkheide		Uitloging ijzerhydroxides	
jaardebiet (Mm ³)	22.3	toename Fe (mg/L)	0.43
		jaarvracht oplossen Fe(OH) ₃ (kg/jr)	18956
opp. infiltratiebekkens (ha)	44	initieel gehalte Fe(OH) ₃ (% d.s.)	0.34
vermenigvuldiging opp. systeem	2	initiele massa Fe(OH) ₃ in systeem (Mkg)	48
doorstroomd pakket (m)	10	duur uitloging Fe(OH) ₃ (jr)	2525
volume systeem (m ³)	8800000		
bulkdichtheid duinzand (kg/m ³)	1600		
massa duinzand in systeem (1000 kg)	14080000		

4.1.2 Langjarige trends waterkwaliteit

Ten behoeve van dit BTO onderzoek naar geochemische uitloging heeft Dunea een langjarige datareeks beschikbaar gesteld met waterkwaliteitsgegevens van het infiltratiewater en het onttrokken duinwater van PS Monster, PS Katwijk en PS Scheveningen. De jaargemiddelde concentraties van de parameters O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, NH₄⁺, en Fe²⁺ over de periode 1990 – 2018 zijn weergegeven in Figuur 4.4. Uit de patronen is het een en ander af te leiden over het optreden van geochemische bufferreacties tijdens duininfiltratie en de verschillen tussen de drie infiltratiesystemen van Dunea. De veranderingen in waterkwaliteit van het onttrokken duinwater over de jaren heen kunnen gerelateerd zijn aan veranderingen in de kwaliteit van het infiltratiewater maar ook aan renovaties aan de infiltratiesystemen. Dit laatste is in dit korte onderzoek niet geanalyseerd.

Zuurstof en nitraat nemen af tijdens infiltratie in de duinen. Dit duidt op afbraak van organisch materiaal of pyrietoxidatie. Pyrietoxidatie kan worden uitgesloten omdat de SO₄²⁻ concentratie tijdens de duinpassage niet toeneemt. Ook neemt de Cl⁻ concentratie nauwelijks toe of af. De bijmenging van grondwater met andere chemische samenstelling is dus minimaal. De afname kan dus voornamelijk worden toegeschreven aan afbraak van OM. De O₂ concentratie neemt af van ongeveer 8 mg/L naar 2-3 mg/L. Voor de jaren 2002 en 2003 laten de O₂ concentraties van het onttrokken duinwater van PS Monster en PS Scheveningen wat hogere waardes zien. De oorzaak hiervan is niet duidelijk. Er lijken geen structurele verschillen te bestaan in O₂ concentratie tussen de drie infiltratiesystemen.

De NO₃-N concentratie van het infiltratiewater is in de periode 1990 – 2018 afgenomen van waardes rond de 3.5 mg/L in de jaren '90 tot 2 – 2.5 mg/L gedurende de laatste vijf jaar. Dit is een gevolg van verbetering van de kwaliteit van het oppervlaktewater. Daarnaast speelt verdieping van de freatische winning een rol. De NO₃-N concentratie van het onttrokken duinwater ligt rond de 1 mg/L. In de meeste jaren heeft PS Katwijk een iets hogere NO₃-N concentratie terwijl PS Monster in de eerst helft van de jaren '00 lagere concentraties heeft. In deze periode is ook de SO₄ concentratie van het onttrokken duinwater wat lager. Dit kan duiden op sulfaatreductie. Mogelijk speelt hier ook de renovatie van het pompstation een rol.

De Cl⁻ concentratie van het infiltratiewater laat in de jaren '90 een afname zien. Vanaf circa 1998 is deze ongeveer stabiel. De Cl⁻ concentratie van het onttrokken duinwater is meestal iets hoger dan van het infiltratiewater. Dit duidt op een geringe bijmenging van

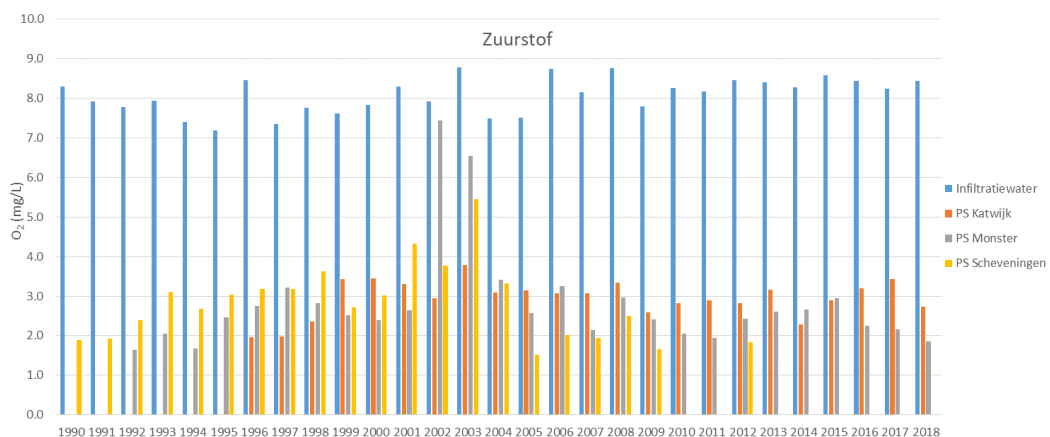
grondwater, oud infiltratiewater (uit Lek) of opgegeld Noordzeewater met Maasinfiltreat.

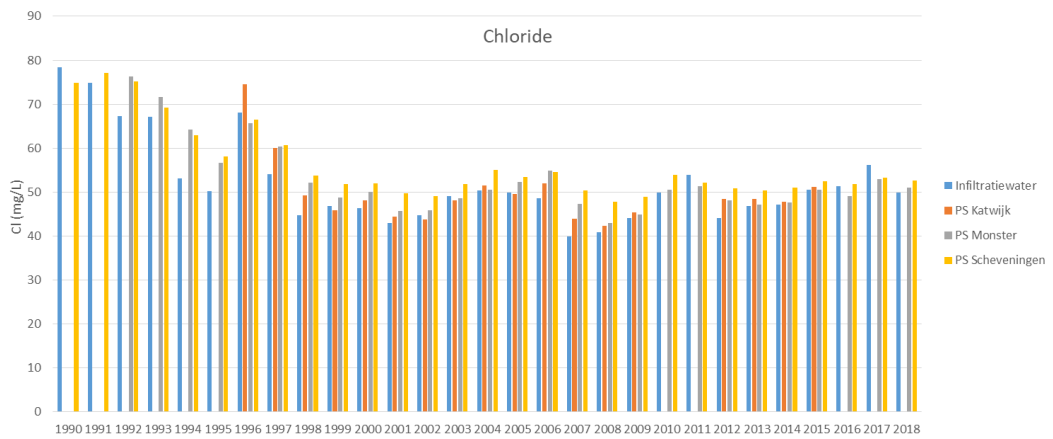
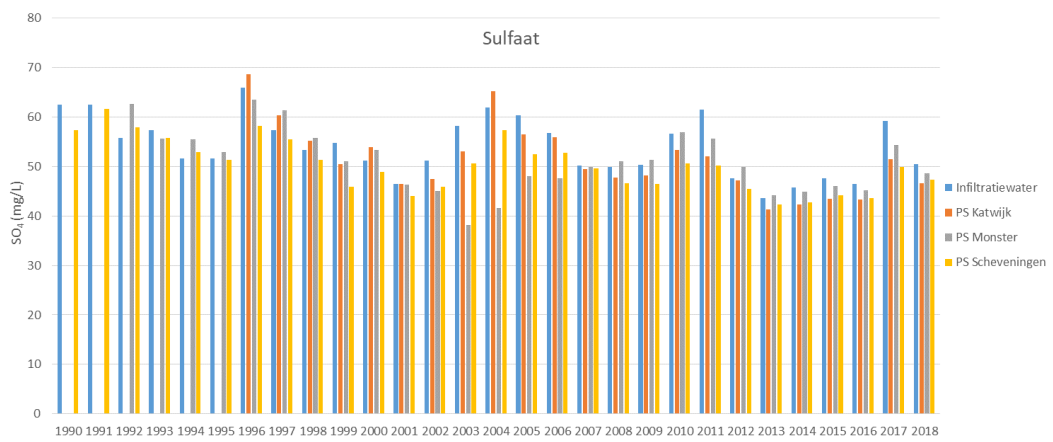
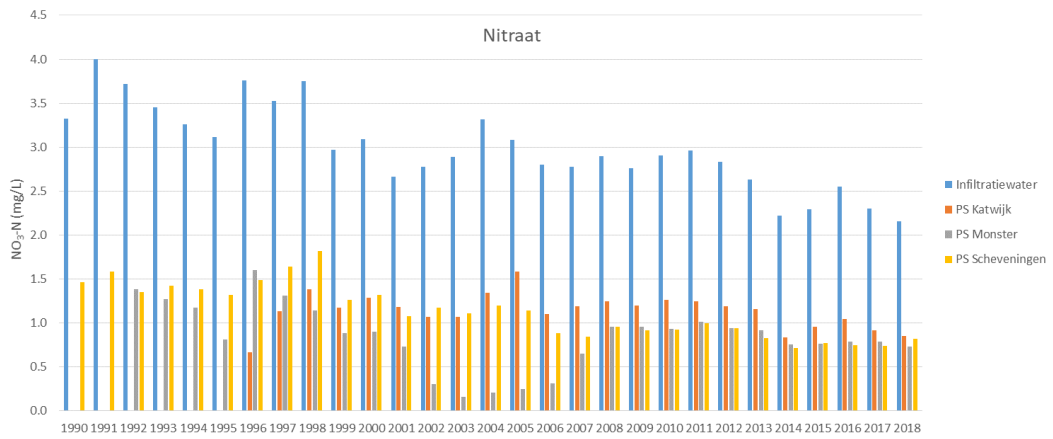
De Ca concentratie van het infiltratiewater lijkt licht af te nemen in de periode 1990 – 2018. De Ca concentratie van het onttrokken duinwater is iets (maximaal 10 mg/L) hoger dan van het infiltratiewater. Waarschijnlijk is dit het gevolg van het oplossen van Ca carbonaat. De toename is bij PS Monster wat kleiner dan bij PS Katwijk en PS Scheveningen.

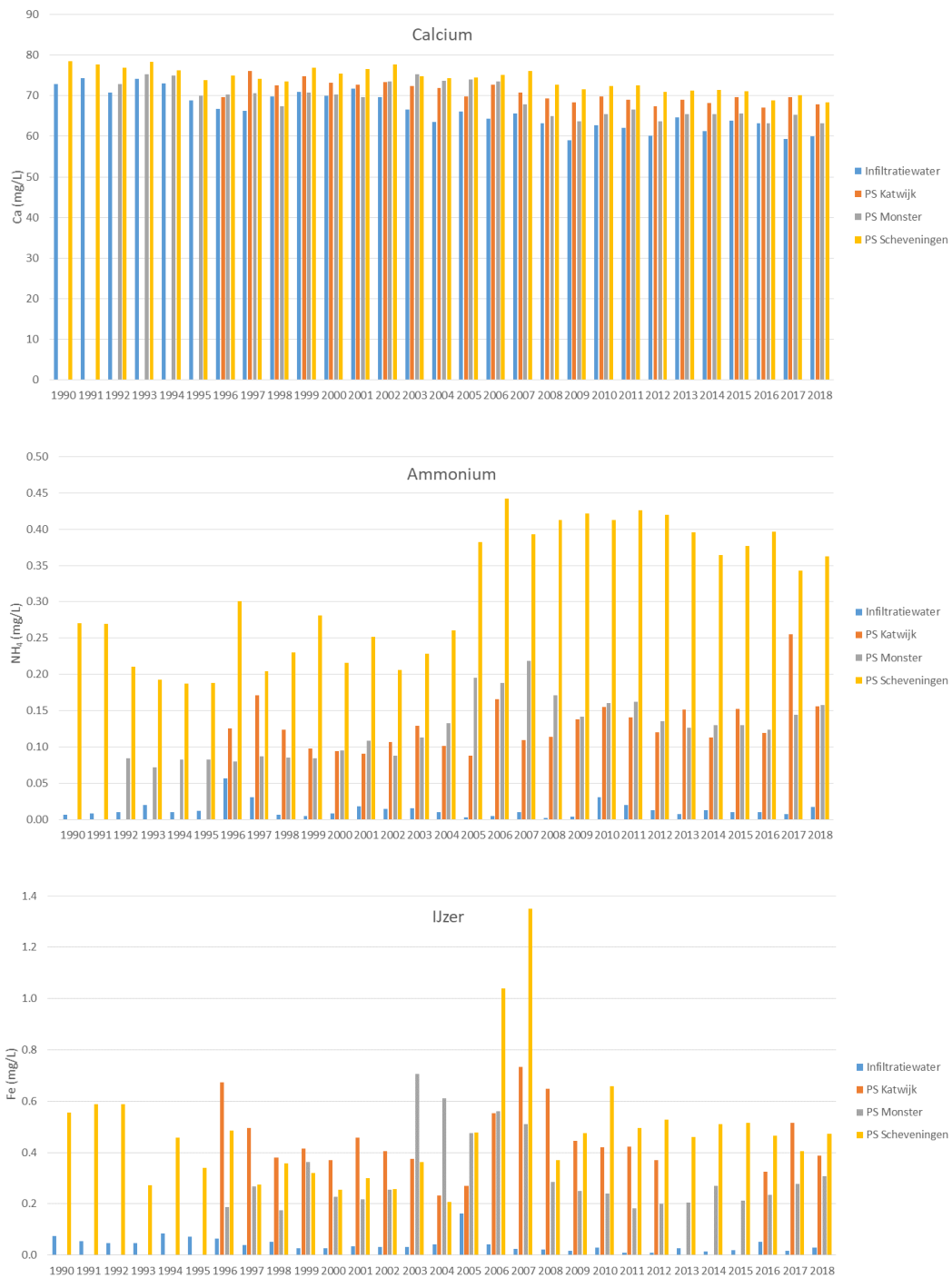
De NH_4^+ concentratie van het infiltratiewater is gedurende de gehele periode erg laag. Tijdens duininfiltreat neemt de concentratie toe. Deze toename is het gevolg van de afbraak van SOM. Het is opvallend dat PS Scheveningen over de gehele periode een ongeveer twee keer hoger jaargemiddelde NH_4^+ concentratie heeft dan PS Monster en PS Katwijk, waarschijnlijk door een hoger aandeel diep duingrondwater.

Net zoals NH_4^+ neemt de Fe concentratie tijdens duininfiltreat toe. PS Scheveningen heeft over de gehele periode gezien wat hogere Fe concentraties dan PS Monster en PS Katwijk. De jaargemiddelde Fe concentratie van het onttrokken duinwater varieert met een factor 2 tot 3. Een voorbeeld hiervan zijn de hogere Fe concentraties in 2006 en 2007 van PS Scheveningen. Ditzelfde geldt voor de periode 2003 t/m 2007 bij PS Monster. Er is dus een dynamiek in de ontwikkeling van de redoxtoestand van het duinwater over de jaren heen. Mogelijk is deze dynamiek gerelateerd aan ophoping en verwijdering van slib in de infiltreatiebekkens. Ook spelen veranderingen in bijmenging van diep duinwater een rol

Op basis van NH_4^+ en Fe lijkt de ondergrond van PS Scheveningen wat reactiever dan die van PS Katwijk en PS Monster. Op basis van de berekeningen in de voorgaande paragraaf kunnen we echter concluderen dat het minstens honderden jaren duurt voordat organisch materiaal en Fe-hydroxides volledig zijn uitgelogd. Reductief oplossen van Fe-hydroxides kan theoretisch ook tot een toename van As concentraties leiden.







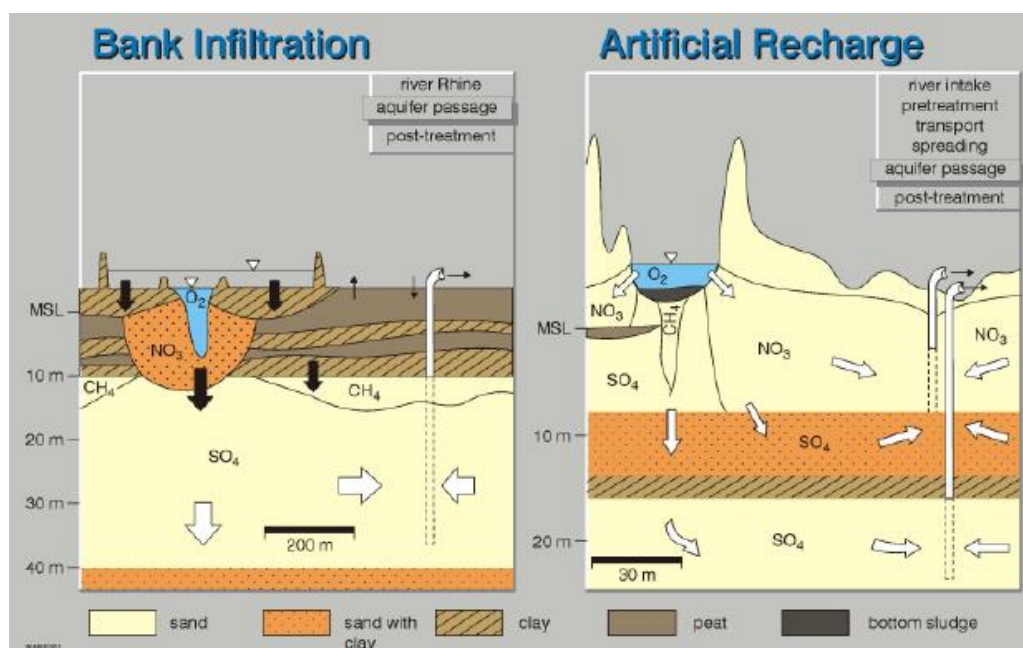
Figuur 4.4 Jaargemiddelde concentratie van het infiltratiewater en het onttrokken ruwwater van PS Katwijk, PS Monster en PS Scheveningen

4.2 Oeverinfiltratie

Oeverinfiltratie is een methode voor drinkwaterproductie waarbij oppervlaktewater via een bodempassage een natuurlijke zuivering ondergaat. Tijdens de bodempassage vinden er veranderingen in waterkwaliteit plaats die afhankelijk zijn van de samenstelling van het infiltratiewater en de reactiviteit van de ondergrond. Figuur 4.5 geeft een typisch waargenomen ruimtelijk patroon van redoxcondities bij een oeverinfiltratie winning in laag Nederland. Het rivierwater infiltreert via de zandige stroomrug van de rivier

die in veel gevallen de holocene deklaag (klei en veen) doorsnijdt. Het (sub)oxische rivierwater wordt snel anoxisch zodra het in de pleistocene aquifer terecht komt. Dit is voor een groot deel het gevolg van de reactiviteit van het aquifer sediment. Anderzijds speelt het relatief hoge zuurstofverbruik van de rivierwater als gevolg van hoge DOC en NH_4 concentraties een rol in het snel anoxisch raken tijdens infiltratie (Stuyfzand, 2011). Dit is echter de laatste decennia afgenomen dankzij vele saneringen, meer en betere RWZIs in het stroomgebied van Rijn en Maas. Het water in de holocene deklaag is voornamelijk diep anoxisch met hoge nutriëntenconcentratie en bevat vaak ook methaan. Infiltratie van dit water in de pleistocene aquifer zal geen verandering in de redoxtoestand veroorzaken.

De kwaliteit van het rivierwater in termen van chemisch zuurstofverbruik is de laatste decennia sterk verbeterd. Dit, tezamen met het afnemen van de buffercapaciteit van de aquifer door jarenlange infiltratie van rivierwater, kan tot gevolg hebben dat de reistijd door de ondergrond te kort wordt om al het zuurstof (en eventueel nitraat) te reduceren. Dit zijn namelijk kinetisch gelimiteerde processen. Het doordringen van zuurstof tot de onttrekkingsput gaat dan mogelijk een risico vormen voor het optreden van putverstopping door menging met anoxisch ijzerhoudend grondwater. Voor zover bekend zijn hiervan nog geen meldingen van geweest.



Figuur 4.5 Schematisch profiel van een oeverinfiltratiesysteem (links) en een duininfiltratiesysteem (rechts) in Nederland, met hierin aangegeven de ligging van de waterscheidende lagen, de grondwaterstromingsrichting en de redoxcondities: O_2 = oxisch; NO_3 = suboxisch (ofwel nitraatreducerend); SO_4 = anoxisch; CH_4 = diep anoxisch. (naar Stuyfzand, 2011).

Stuyfzand et al. (2006) hebben met behulp van een voorloper van het programma RE-ACTIONS+ (Stuyfzand, 2011) voor drie oeverinfiltratiewinningen in Nederland de uitloging van reactieve bodembestanddelen berekend. RE-ACTIONS+ is een rekenprogramma in EXCEL waarmee hydrogeochemische massabalansen kunnen worden geïdentificeerd en gekwantificeerd door het berekenen van de massa-overdracht die nodig is voor het veranderen van de gemeten invoer (initieel water) in de uitvoer (uiteindelijk water) tijdens verblijf of transport van water in een aquifer. Dit rekenprogramma is in principe

vergelijkbaar met de berekeningen die in paragraaf 4.1.1.1 zijn gepresenteerd maar dan (veel) geavanceerder. Het betrof de winningen Roosteren, Opperduit en Hollandsch Diep. Deze winningen onderscheiden zich in het type infiltratiewater (Maas, Rijn of een mix van beide) en hydrogeochemische setting variërend van (sub)oxisch tot diep anoxisch. Voor Hollandsch Diep zijn er drie hydrogeochemische situaties doorgerekend die verschillen in de aanwezigheid en dikte van de sliblaag die tijdens infiltratie van het rivierwater moet worden gepasseerd.

De modelberekeningen zijn gebaseerd op de waargenomen samenstelling van het infiltratiewater en het grondwater in een onttrekkingsput aan het einde van de stroombaan of een monitoringsput. Door middel van inverse modellering is gekwantificeerd welke hydrogeochemische processen hebben plaatsgevonden tussen infiltratie en onttrekking. Hierbij is met name de afbraak of vorming van een vaste fase van belang. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in Tabel 4.3. Uit deze tabel kan de volgorde van de belangrijkste hydrogeochemische processen worden afgeleid: oxidatie van organisch materiaal > kation uitwisseling \approx calciet oplossen > reductief oplossen van Fe-hydroxides \approx anion uitwisseling > pyriet vorming > oplossen van silicaten > reductief oplossen van mangaanoxides.

Wanneer de oplos- of afbraaksnelheid van een vaste fase bekend is kan de uitloogsnelheid van de aquifer worden berekend. Hiervoor moeten ook het gehalte van de vaste fase in de aquifer en de reistijd van het water tussen infiltratie en onttrekking bekend zijn. Als we bijvoorbeeld voor de oeverinfiltratiewinning Opperduit uitgaan van een organisch stofgehalte van 0.4% d.w. en een Fe-hydroxide gehalte van 0.1% d.w. en een reistijd van het water van 900 dagen kunnen we berekenen dat het ongeveer 2700 jaar duurt voordat de organische stof is uitgelooft en 1650 jaar voordat de Fe-hydroxides volledig zijn gereduceerd.

Tabel 4.3 Hydrogeochemisch processen bij vijf oeverinfiltratiewinningen (+ = afbraak van de fase; - = vorming van de fase). De afbraak dan wel vorming van de fase is uitgedrukt in mmol/L poriewater (naar Stuyfzand et al., 2006).

Locatie	Unit	Roosteren	Opperduit	Hollandsch Diep		
		Maas	Rijn	Maas en Rijn		
Well code		WP.41-f2	292-b	Type A	Type B	Type C
Redox	-	(sub)oxisch	anoxisch	diep anoxisch	diep anoxisch	
Onverzadigde zone	-	yes	no	no	no	no
sliblaag [m]	M	0	0	0.2-0.5	1-2.5	3.5
CH ₂ O	mmol/L	0.14	0.61	1.25	22.88	58.74
FeS ₂	mmol/L	0.04	-0.04	-0.19	-0.31	-0.50
CaCO ₃	mmol/L	0.22	0.02	0.37	5.40	13.69
Fe(OH) ₃	mmol/L	-0.04	0.07	0.23	1.02	1.17
Cation Exchange	mmol/L	0.05	0.39	0.13	3.07	13.04
Anion Exchange	mmol/L	0.01	0.00	0.10	0.22	0.56
SiO ₂ -minerals	mmol/L	0.04	0.05	0.37	0.22	0.19

MnO ₂	mmol/L	-0.001	0.015	0.009	0.053	0.007
------------------	--------	--------	-------	-------	-------	-------

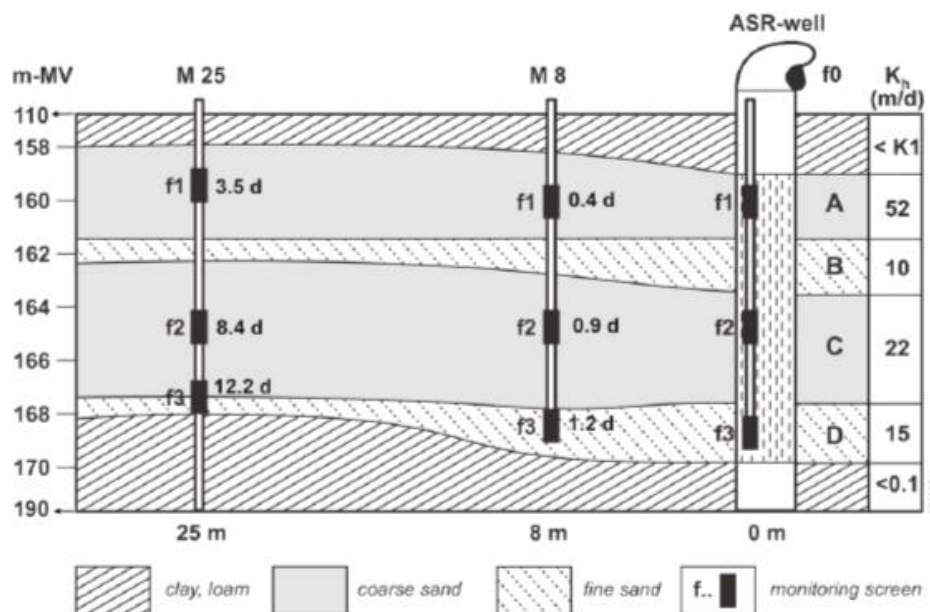
4.3 ASR

Aquifer Storage & Recovery (ASR) is een watermanagementtechniek waarbij men water in de ondergrond opslaat voor gebruik in tijden van watertekort (Antoniou, 2015; Stuyfzand, 2011). Kenmerkend daarbij is dat het infiltreren of injecteren en het terugwinnen met dezelfde put geschiedt, en dat ASR doorgaans 3 fasen kent: een infiltratie-, bergings- en terugwinfase. De bodem vervult de rol van een ondergronds reservoir, beschermd tegen o.a. radioactieve fall-out, algenbloei en verdampingsverliezen, maar met risico op ongewenste kwaliteitsveranderingen door bodemreacties, putverstopping, watterverliezen door het af- of opdrijven van het geïnfilterde watervolume, en menging met oorspronkelijk grondwater van (soms) slechte kwaliteit (Stuyfzand, 2011). Een algemeen kenmerk van ASR is dat zuurstofverzadigd drinkwater in een zuurstofloze watervoerende laag wordt gebracht en tijdens piekbehoefte wordt teruggewonnen.

In Nederland is in de jaren 2000 – 2009 een grote drinkwater ASR proef uitgevoerd in Herten. Deze proef is door Antoniou (2015) verregaand uitgewerkt naar de uitloging van bodembestanddelen en daarom in de volgende paragrafen wat uitgebreider beschreven.

4.3.1.1 ASR proef Herten

De site bij Herten bestaat uit een ASR-put en twee monitoringsputten, M8 en M25 op respectievelijk 8 en 25 m afstand (Figuur 4.6). De aquifer bestaat uit 4 lagen met ieder een verschillende doorlatendheid en geochemische eigenschappen. In totaal zijn er 14 ASR cycli uitgevoerd met verschillende watertypes die in enkele cycli ook zijn verrijkt met zuurstof en nitraat. Tijdens deze 14 ASR cycli zijn de waterkwaliteitsveranderingen geïdentificeerd en gekwantificeerd, inclusief de uitloging van geochemische bodembestanddelen met buffercapaciteit tegen oxidatie en verzuring (Antoniou et al., 2012).



Figuur 4.6 Dwarsdoorsnede van de watervoerende laag met de ASR-put en monitorputten M8 en M25. K_h = horizontale hydraulische geleidbaarheid. Berekende reistijden van injectiewater naar monitoringsputten in dagen (naar Antoniou et al., 2012).

Antoniou et al. (2012) hebben op basis van veranderingen in de chemische samenstelling van het infiltratiewater tijdens ondergrondse opslag en met behulp van het programma REACTIONS+ (Stuyfzand, 2011) de uitloging van verschillende reactieve bodembestanddelen berekend. REACTIONS+ is een rekenprogramma in EXCEL waarmee hydrogeochemische massabalansen kunnen worden geïdentificeerd en gekwantificeerd door het berekenen van de massa-overdracht die nodig is voor het veranderen van de gemeten invoer (initieel water) in de uitvoer (uiteindelijk water) tijdens verblijf of transport van water in een aquifer.

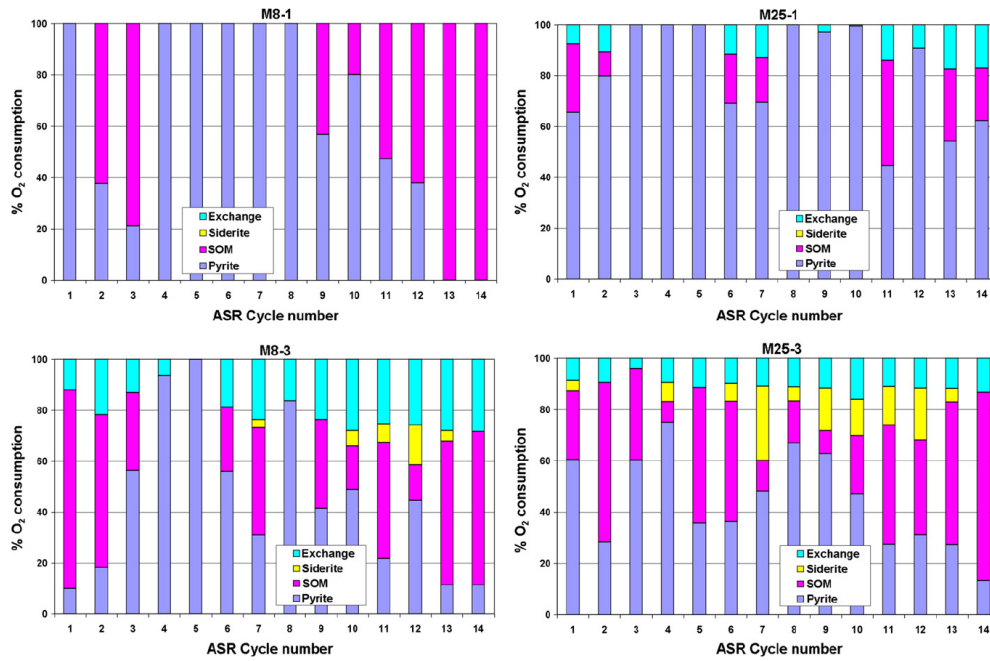
De injectie van drinkwater veroorzaakte oxidatiereacties met de meest reactieve aquifer bestanddelen, namelijk pyriet, organisch materiaal en geadsorbeerd ijzer en mangaan. Figuur 4.7 geeft voor de 14 ASR cycli die tussen 2000 en 2009 bij Herten zijn uitgevoerd de verdeling van het zuurstofverbruik over de verschillende van nature aanwezige reductoren in het aquifer sediment. De metingen zijn gedaan in twee monitoringsputten op een afstand van 8 en 25 m van de ASR put (m8 en m25). Beide monitoringsputten hebben filters op twee dieptes in afzonderlijke watervoerende lagen: laag A en laag D die respectievelijk geen sideriet en wel sideriet bevat.

Het bij de oxidatiereactie vrijkomende zuur werd gebufferd door omzetting van in het drinkwater overvloedig aanwezige bicarbonaat in koolzuur en door langzame oplossing van carbonaatmineralen, voornamelijk bestaande uit Ca-carbonaat en mangaanhoudende sideriet. De berekende uitloging van de reactieve bodembestanddelen pyriet, calcium (voor Ca-carbonaat) en sideriet tussen de ASR put en de twee monitoringsputten (m8 en m25 met filters in watervoerende laag A en D) uitgezet tegen het porievolume aan geïnfiltrerd drinkwater is weergegeven in Figuur 4.8. Te zien is dat aan het eind van de ASR proef (cyclus 14) het pyriet tussen de ASR put en monitoringsput m8-1 is uitgelooft. Als gevolg van de verzuring door deze reactie is het calcium al na cyclus 4 uitgelooft. Tussen de ASR put en monitoringsput m25-1 is nog wel pyriet aanwezig aan het einde van de proef. Het calcium is dan al wel bijna op. De uitloofsnelheden geven aan dat de uitloging sneller verliep in (1) laag A vanwege lagere initiële gehalten reactieve bodembestanddelen, en (2) in de afgelegen putten (M25-1, M25-3) in vergelijking met de dichtbij gelegen putten, vanwege veranderingen in stroomsnelheden rondom de ASR put die het verloop van de geochemische reactie voor deze verder afgelegen putten bevordert. Of de uitloging in een observatieput praktisch voltooid was, hing natuurlijk ook af van het aantal poriënvolumes geïnfiltrerd drinkwater, dat aan het einde van cyclus 14 als volgt was: 1600 (M8-1), 462 (M8-3), 164 (M25) -1) en 47 (M25-3).

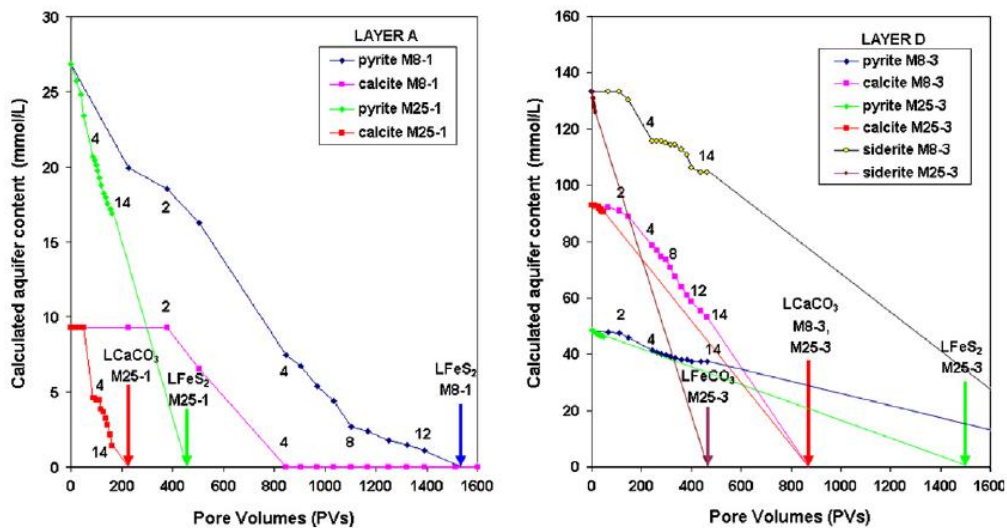
Er zijn ook berekeningen uitgevoerd voor organisch materiaal. Aan het einde van cyclus 14 is het organisch materiaal in laag A uitgelooft met 33% in M8-1 en 5% in M25-1 en in laag D met 1,3% in M8-3 en 0,2% in M25-3.

De oxidatiereacties leidden tot de mobilisatie van vooral sulfaat, anorganische koolstof, ijzer en mangaan in het teruggewonnen drinkwater. Ook losten er sporenelementen (Al, Co en Ni) op door pyrietoxidatie, maar deze werden tijdens de bergings- en terugwinfase weer in de bodem vastgelegd in vers gevormde Fe-hydroxiden. Vooral de oplossing van mangaan vormde een probleem, omdat dit de drinkwaternorm van het teruggewon-

nen drinkwater (0,05 mg/L) iets deed overschrijden. Dit in combinatie met een afgenomen drinkwaterbehoefte leidde ertoe dat Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) destijds afzag van ASR toepassing (Antoniou, 2015).



Figuur 4.7 Aandeel van de verschillende reductoren die O₂ verbruiken tijdens opeenvolgende injectiefasen van de ASR cycli (14-21 dagen na start van de injectie) in twee watervoerende lagen van de ASR Herten: laag A bevat geen sideriet (monitoringsputten M8-1, M25-1) en laag D die wel sideriet bevat (M8-3, M25-3). Exchange duidt de oxidatie van uitwisselbaar Fe²⁺ + Mn²⁺ en NH₄⁺ (naar Antoniou et al., 2015).

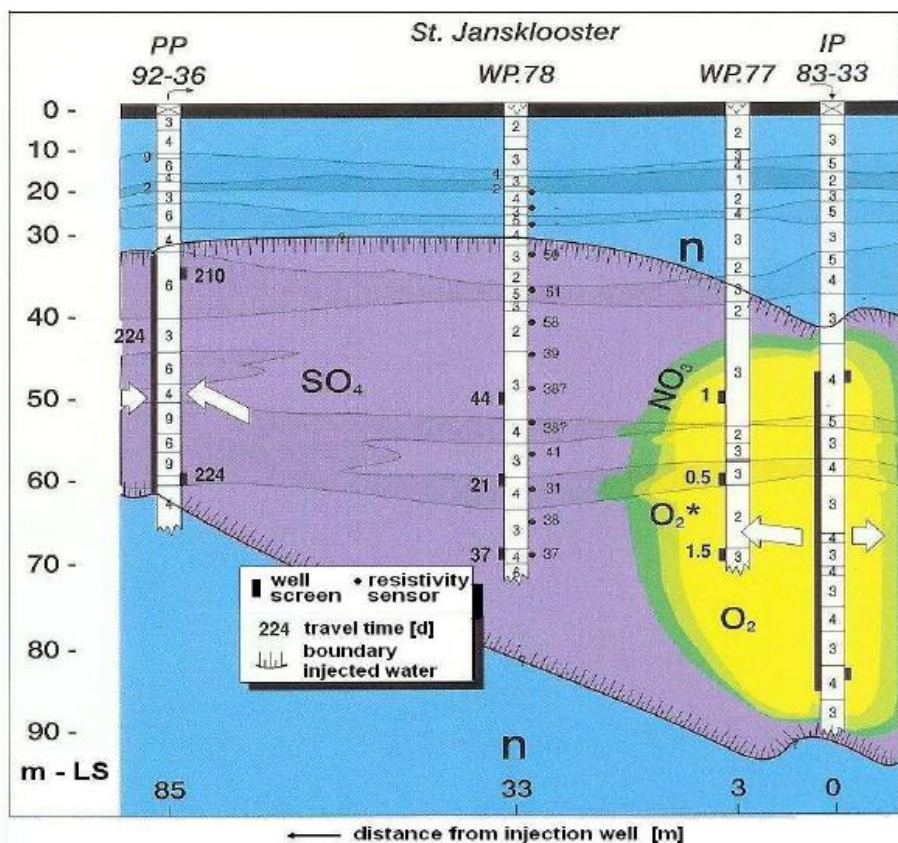


Figuur 4.8 Berekende uitloging van de aquiferlaag A (links, geen sideriet) en aquiferlaag D (rechts, wel sideriet) gedurende de 14 ASR cycli in Hertem. Het getal geeft het nummer van de ASR cyclus (naar Antoniou et al., 2015)

4.4 A(S)TR

A(S)TR staat voor Aquifer (Storage) Transfer Recovery, een systeem van aparte infiltratie- en terugwinputten waarbij in geval van Storage de terugwinning enige tijd na het stoppen met infiltreren plaatsvindt. Net zoals bij ASR is de afbraak van natuurlijke reductoren in het aquifer sediment door infiltratie van zuurstofhoudend water het belangrijkste uitlogingsproces bij A(S)TR systemen. Figuur 4.9. geeft een typisch verspreidingspatroon van redoxzones in een diepinfiltratie systeem met een op afstand gelegen onttrekkingsput (ATR). Dit patroon is waargenomen na twee jaar van voortdurende infiltratie (en onttrekking) in een oorspronkelijk diep anoxische aquifer. Nabij de infiltratieput heersen oxidische tot suboxidische (nitraatreducerende) omstandigheden, terwijl op grotere afstand in de aquifer de redoxomstandigheden anoxisch zijn door oxidatie van pyriet en organisch materiaal.

Met de tijd wordt waargenomen dat de (sub)oxidische zone langzaam groeit ten koste van de anoxische zone, terwijl het infiltraat het gebiedseigen grondwater blijft vervangen op grotere afstanden van de infiltratieput en in de waterscheidende lagen. Een typisch redox en uitlogingspatroon met de tijd gebaseerd op een aantal A(S)TR proeven wordt getoond in Figuur 4.10 (Stuyfzand, 2011). De oxidatie van pyriet en organisch materiaal is een langzaam proces, dat bijdraagt aan de langzaam afnemende zuurstof- en nitraatconcentraties met de afstand tot de injectieput. Het volledig verwijderen van zuurstof en nitraat kan 10 - 100 dagen reistijd vergen in een pyriethoudende zandige aquifer (Stuyfzand, 2011). De redoxreacties leiden vaak tot mobilisatie van metalen die aan de bodemmatrix zijn gebonden wat een verslechtering van de waterkwaliteit betekent.



Figuur 4.9 Doorsnede over de ATR-pilot in St. Jans klooster, met de hydrogeologische schematisering, ruimtelijke verdeling van het geïnjecteerde water en de redoxcondities, na 2 jaar voortdurende injectie en terugwinning. Redoxcondities: O₂ en O₂* = oxisch; NO₃ = suboxisch; SO₄ = anoxisch. n = natuurlijk grondwater (diep anoxisch). De getallen in de boorprofielen geven de gemiddelde korrelgrootte aan (1 = 100, 9 = 900 µm); nummers naast de boorprofielen geven de reistijd aan in dagen (naar Stuyfzand & de Ruiter, 1999).

Phase	in quality evolution upon intrusion	Pore Flushes	Redox system			
			Water	FeS ₂	SOM	CaCO ₃
0	Native groundwater	0 - 0.5	deep an			
1	Displacement native water	0.5 - 1.5	anoxic			
2	Ion exchange	1.5 - 7				
3	Redox reactions at max	7 - 20	suboxic			
4	NO ₃ - breaking through	20 - 60				
5	O ₂ breaking through	60 - 400	(sub)oxic			
6	Pyrite leached, calcite still present	400 - 4000				
7	Calcite leached (>4000), SOM present	4000-10000				
8	SOM partly leached, redox inactive, still sorbing but less	>10000				

↑ distance from injection well ↓ time

Figuur 4.10 Gegeneraliseerd verloop van hydrogeochemische processen in een A(S)TR-systeem, met continue injectie van oxisch infiltratiewater in een diep anoxische, pyriethoudende, kalkhoudende aquifer (naar Stuyfzand, 2011). Diep an = diep anoxisch; SOM = sedimentair-organisch materiaal; Pore flush ≈ bedvolume.

5 Overige aspecten geochemisch buffervermogen

Naast de in hoofdstuk 3 en 4 beschreven bufferreacties als gevolg van input van stoffen in de ondergrond en de effecten hiervan op de grondwaterkwaliteit, in respectievelijk natuurlijke regionale grondwatersystemen en kunstmatige infiltratiesystemen, is er nog een aantal andere aspecten van geochemische uitloging die voor de drinkwatersector van belang zijn. Deze aspecten worden in de volgende paragrafen kort beschreven.

5.1 IJzerconcentraties en putverstopping

Zoals in paragraaf 3.1 is beschreven kan pyrietoxidatie door nitraat leiden tot een verhoging van de ijzerconcentratie van het grondwater. Ditzelfde geldt voor het reductief oplossen van Fe-hydroxides bij kunstmatige infiltratie zoals aangeduid in paragraaf 4.1. Een verhoging van ijzerconcentraties van het grondwater kan leiden tot een groter risico op ongewenste effecten zoals putverstopping. Daarnaast kan een verhoogde ijzerconcentratie een negatief effect hebben op het rendement van de zuivering van andere stoffen en hierdoor voor hoge zuiveringskosten zorgen. Mangaan is een voorbeeld van een stof die slechter verwijderd wordt bij hogere ijzerconcentraties. Meer ijzer kan evenwel ook gunstig uitpakken b.v. bij de verwijdering van arseen en fosfaat na beluchting en tijdens snelfiltratie.

Ijzer komt van nature ook in het grondwater voor door verwering van ijzerhoudende mineralen. Het is niet duidelijk wat de invloed is van antropogeen geïnduceerde bufferreacties op de ijzerconcentratie in het regionale grondwater ten opzicht van de natuurlijke ijzerconcentratie. Theoretisch kan het effect van pyrietoxidatie met nitraat aanzienlijk zijn. Denitrificatie met pyriet van 120 mg NO₃/L leidt stoichiometrisch tot productie van 40 mg Fe(II)/L.

In kunstmatige infiltratiesystemen is de afbraak van SOM een potentieel risico voor putverstopping. Het is namelijk mogelijk dat er, als gevolg van afnemende reactieve SOM gehalten, zuurstof- of nitraathoudend water doorslaat naar de onttrekkingsputten waar dan menging met ijzerhoudend grondwater op kan treden. Dit kan tot putverstopping leiden. De terugwinmiddelen van duinfiltratiesystemen behoren tot de meest kwetsbare winmiddelen voor ijzerverstopping.

Ook buiten de drinkwatersector zijn er grondwatergebruikers die problemen ondervinden bij het oppompen van ijzerhoudend grondwater. Hierbij moet gedacht worden aan de energie-, agrarische- of bouwsector die grondwater oppompt voor respectievelijk Warmte- Koude Opslag systemen (WKO), ondergrondse waterberging en bronbemalingen. Ook deze grondwatergebruikers kunnen last hebben van verhoogde ijzerconcentraties door pyrietoxidatie.

5.2 Toename geochemisch buffervermogen

Naast situaties waar de bodem uitloopt als gevolg geochemische bufferreacties door input van stoffen in de ondergrond zijn er ook situaties waarin het geochemisch buffer-

vermogen toeneemt. Voorbeelden hiervan zijn ondergrondse ontijzering rond winputten voor drinkwaterproductie en de opbouw van sliblagen in infiltratiebekkens voor duinfiltratie of bij oeverinfiltratiewinningen.

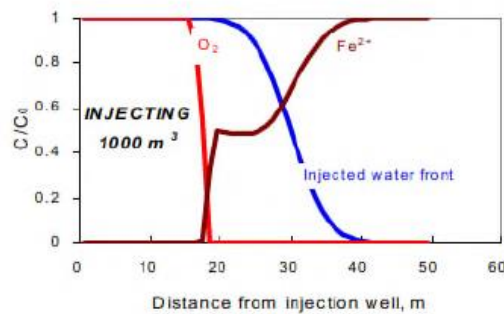
5.2.1 Ondergrondse ontijzering

Ondergronds ontijzering wordt sinds decennia door waterleidingbedrijven toegepast om grondwater van opgelost ijzer te ontdoen voordat het wordt opgepompt. In de zandlagen met ijzerhoudend grondwater wordt periodiek zuurstofrijk water geïnjecteerd waardoor er in-situ Fe-hydroxide neerslagen worden gevormd (Figuur 5.1). Vervolgens kan er een veelvoud aan ijzer vrij grondwater onttrokken worden doordat de gevormde ijzernelagen een sorbent voor het opgeloste ijzer (Fe(II)) zijn. Hierdoor kan er gedurende een periode grondwater worden onttrokken voordat er ‘doorslag’ van Fe(II) naar de put plaatsvindt. Wanneer deze doorslag dreigt plaats te vinden wordt er weer zuurstofrijk water geïnjecteerd waarbij opnieuw Fe-hydroxides worden gevormd door oxidatie van het in het grondwater opgelost Fe(II) en aan de aan de Fe-hydroxides geadsorbeerde Fe(II). Praktijkervaring leert dat putten waarin ondergronds ontijzeren wordt toegepast ook minder last hebben van putverstopping en de nitrificatie van NH₄ bovengronds beter verloopt.

Water with oxygen is injected in a reduced aquifer.

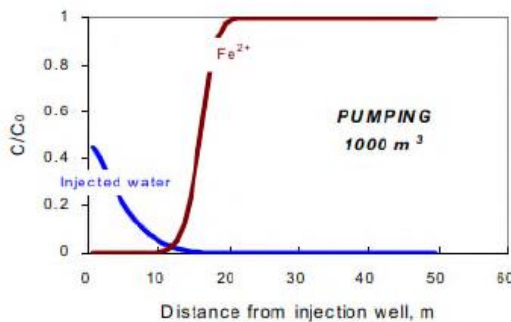
Fe²⁺ is exchanged from exchange complex and dissolves in injected water.

Oxygen lags behind injection front as it reacts with Fe²⁺. Oxidized Fe³⁺ precipitates.



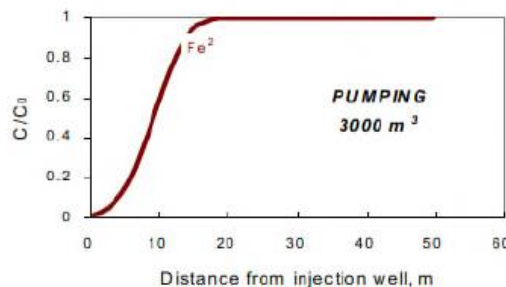
Injected water is withdrawn.

Solute Fe²⁺ is sorbed on exchanger when groundwater is pumped.



GROUNDWATER WITHOUT IRON CAN BE PUMPED

Efficiency depends on local conditions: oxidant amount in injected water and exchange capacity of the aquifer.



Figuur 5.1 Zuurstof- en ijzerconcentratiepatronen tijdens drie fases van ondergrondse ontijzering (naar de la Loma Gonzales & Hartog, 2016).

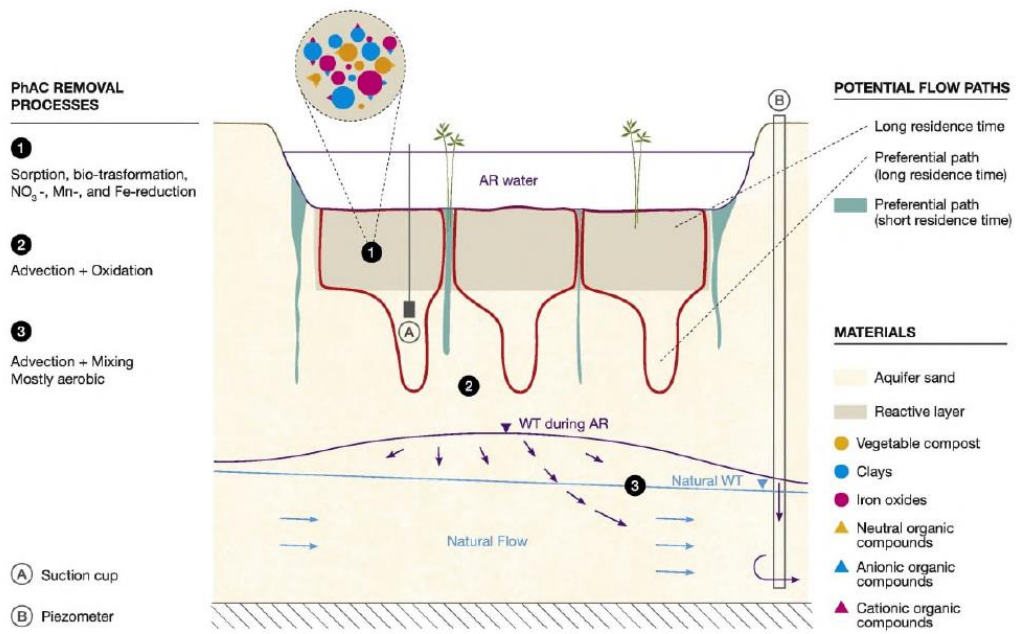
Ook in andere infiltratiesystemen waar zuurstofhoudend water wordt geïnjecteerd in een anoxische aquifer kunnen Fe-hydroxides worden gevormd. Dit is bijvoorbeeld waargenomen bij ASR systemen (Antoniu, 2015). De vorming van Fe-hydroxides is in principe gunstig voor de werking van dergelijke systemen tenzij dit tot putverstopping leidt.

5.2.2 Aangroei slib in bodempassagesystemen

Veel Nederlandse drinkwaterbedrijven gebruiken enige vorm van bodempassage (bijv. oeverfiltratie of duinpassage) als onderdeel van de zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater. Bodempassagesystemen zijn ontwikkeld voor de verwijdering van vooral zwevende stof, smaakstoffen, pathogenen, bacteriën, protozoa, en natuurlijk organisch materiaal, en voor het afvlakken van een aantal macroparameters (zoals temperatuur en chloride) (Stuyfzand, 2011). Verschillende wetenschappelijke studies laten zien dat bodempassagesystemen ook in staat zijn een verscheidenheid aan organische microverontreinigingen te verwijderen (zie bijvoorbeeld Bertelkamp et al., 2018). Deze capaciteit wordt toegeschreven aan veranderingen in redoxcondities en verblijftijden. De sliblaag in een dergelijk infiltratiesysteem heeft grote invloed op zowel de redoxcondities als de verblijftijd (Figuur 5.2).

Het bodemslib bevat over het algemeen veel organische stof; dit resulteert in enerzijds meer gereduceerde redox condities, maar anderzijds ook meer sorptiecapaciteit voor bepaalde organische microverontreinigingen. Het verwijderen van de sliblaag kan daarom resulteren in een betere verwijdering van organische microverontreinigingen die onder zuurstofrijke condities worden afgebroken, maar mogelijk ook in minder sorptie van bepaalde organische microverontreinigingen.

De aanwezigheid van de sliblaag kan leiden tot sulfaatreductie en mogelijk tot de vorming van Fe-sulfides in de sliblaag of in het zand hieronder (Stuyfzand, 1986). De mineralisatie van het organisch materiaal in het slib is de motor achter sulfaatreductie. De mineralisatie en daarmee de sulfidevorming is sterk temperatuurafhankelijk. Tijdens de wintermaanden wordt er weinig organisch materiaal gemineraliseerd dat er zelf O_2 en/of NO_3 overblijft voor oxidatie van Fe-sulfides. Tijdens de zomermaanden kan als gevolg van de hoge mineralisatiesnelheid SO_4 worden gereduceerd. Tijdens de vorming van deze minerale fase kunnen sporenelementen worden geadsorbeerd of ingesloten en daarmee uit het water worden verwijderd.



Figuur 5.2 Schematische weergave van een reactieve laag in een infiltratiebasin (Valhondo et al., 2015).

6 Aanbevelingen voor nader onderzoek en advies

Op basis van het uitgevoerde onderzoek naar de aantasting van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond en de gevolgen hiervan voor de grondwaterkwaliteit is een aantal aanbevelingen te formuleren voor nader onderzoek en advies.

6.1 Ontwikkeling hardheid van onttrokken grondwater

De hardheid van het water is een belangrijke parameter die het effect van geochemische uitloging weergeeft. Het is bekend dat een groot aantal grondwaterwinningen te maken heeft met een normoverschrijding van de hardheid als gevolg van vermisting en verzuring van het intrekgebied. In onderzoek naar de gevolgen van vermisting voor drinkwaterwinning uit 2012 is een trendanalyse uitgevoerd van de chemische samenstelling van het ruwwater over de periode 2000-2012 (van Loon, 2012). Uit dit onderzoek is gebleken dat gedurende de periode 2000-2010 in een of meer pompputten van 31 grondwaterwinningen normoverschrijdingen voor totale hardheid (2.5 mmol/l) zijn waargenomen. Hier is alleen het aantal normoverschrijdingen beschouwd. Hardheid was de parameter met de meeste normoverschrijdingen. Veranderingen in de absolute concentratie zijn niet geanalyseerd.

Na 1995 is er echter geen structureel onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van de hardheidconcentratie van onttrokken grondwater. Het wordt aanbevolen om een dergelijk onderzoek naar veranderingen in concentraties opnieuw uit te voeren. Naast gegevens van de drinkwaterbedrijven (REWAB databank) kunnen hiervoor ook de gegevens van het landelijke en de regionale meetnetten grondwaterkwaliteit worden gebruikt.

6.2 Herkomst ijzer in grondwater

Tot op heden is er nauwelijks aandacht geweest voor de oorsprong van ijzer in grondwater. De invloed van antropogene processen op de ijzerconcentratie in grondwater is dus niet bekend. Het is wel duidelijk dat pyrietoxidatie door nitraat een grote invloed kan hebben op de ijzerconcentratie. Ook kan productie van methaan vanuit bijvoorbeeld bodemslib een trigger zijn voor het reductief oplossen van Fe-hydroxides. Verhoogde ijzerconcentraties in grondwater zijn nadelig voor de drinkwatersector omdat dit meer kosten met zich meebrengt in de zuivering en bovendien tot putverstopping kan leiden.

Ook kunnen verhoogde ijzerconcentraties in het grondwater een effect hebben op de kwaliteit van het oppervlaktewater. Dit effect is enerzijds gunstig omdat bij de oxidatie en neerslag van Fe(II) naar Fe-hydroxides opgelost fosfaat en arseen worden geïmmobiliseerd wat een positief effect heeft op de oppervlaktewaterkwaliteit. Kwelsloten met een hoge ijzerbelasting kleuren echter vaak roodbruin door vorming van de kleine Fe-hydroxides deeltjes. Dit wordt vaak als visueel onaantrekkelijk ervaren. In het recente verleden is er ook melding geweest van fatale ijzervergiftiging van paarden die langdurig uit sloten met ijzerhoudend water drinken. Voor 2014 zijn dergelijke vergiftigingen niet aangetroffen terwijl de diagnostiek niet is aangepast. De oorzaak van dit plotselinge ziekteverschijnsel, en of dit gerelateerd is aan een eventuele toename van de ijzerconcentratie in het grondwater, is niet duidelijk.

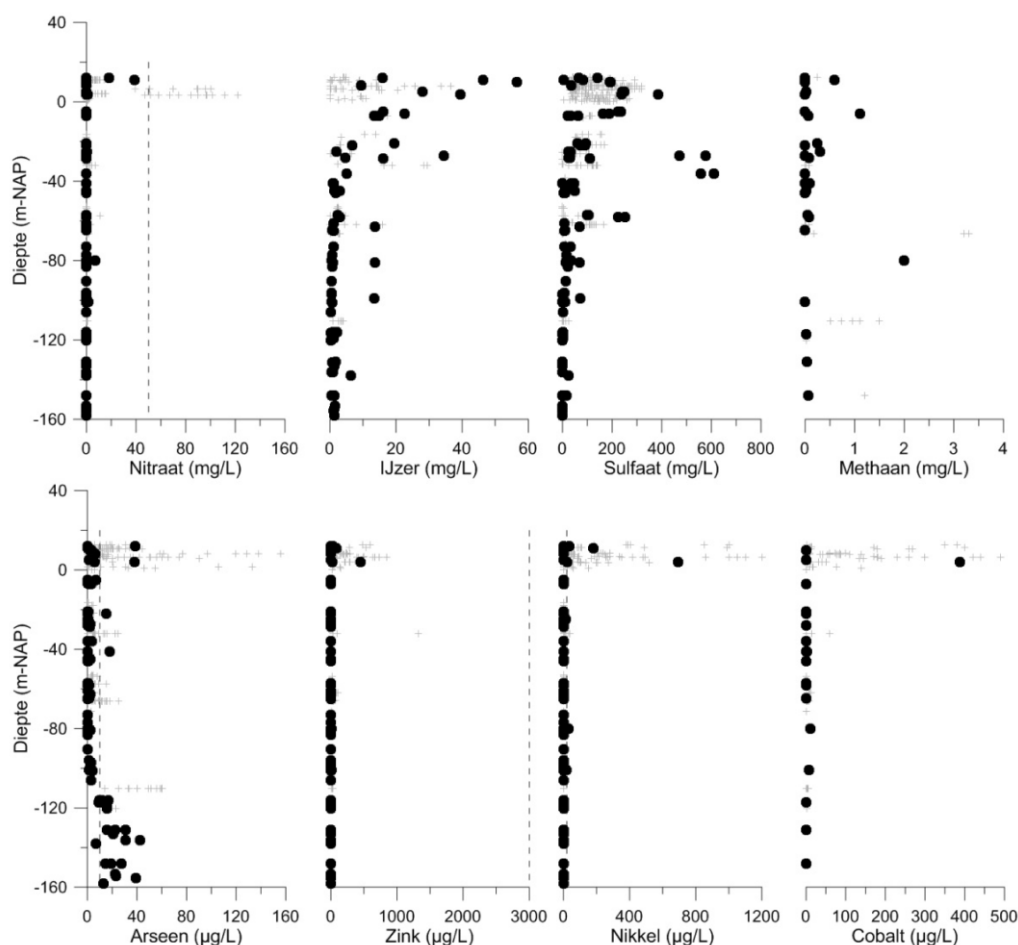
Geadviseerd wordt om onderzoek te doen naar de herkomst van ijzer in grondwater met name gericht op de invloed van pyrietoxidatie door nitraatuitspoeling in landbouwgebieden. Zo'n onderzoek kan worden gestart met een trendanalyse van ijzerconcentraties in grondwater.

6.3 Herkomst arseen in grondwater

Verhoogde arseenconcentraties kunnen een probleem zijn voor de grondwaterkwaliteit. Arseen in grondwater kan afkomstig zijn van pyrietoxidatie of van het reductief oplossen van Fe-hydroxides. Het probleem van verhoogde arseenconcentraties speelt zowel in regionale grondwatersystemen als bij kunstmatige infiltratiesystemen zoals duininfiltratie en ASR (Stuijzand et al., 2008).

Het oplossen van glauconiet kan ook een bron zijn van arseen in grondwater (Flink, 1985; Stuijzand et al., 2008). Een voorbeeld hiervan is de winning Tilburg van Brabant water (Figuur 6.1). Diverse pompputten laten een stijgende sulfaatconcentraties zien en zijn met name in de diepere pompputten de arseenconcentraties hoog (tot 40 µg/L) (Hartog & Van Dooren, 2018). Pyrietoxidatie is de oorzaak van de stijgende sulfaatconcentraties in het ondiepe grondwater van deze winning. Dit mechanisme is ook verantwoordelijk voor de mobilisatie van arseen en zware metalen (nikkel, zink en kobalt) in het ondiepe grondwater (zie ook paragraaf 3.1). De verwerking van glauconiet in de diepere zanden (125-165 m-mv) is echter de meest waarschijnlijke bron voor de hoge arseenconcentraties. Glauconiet wordt gevormd na sedimentafzetting in ondiepe zeecondities, met name in suboxische of anoxische milieus. Dit komt overeen met de condities waaronder de op deze diepte aanwezige geologische formaties (Maassluis, Oosterhout) zijn afgezet. De aanwezigheid van glauconiet in deze afzettingen bij de winning Tilburg is tevens in een eerdere studie reeds aangegeven (Hartog & Van Dooren, 2018). Op basis van de grondwatersamenstelling lijkt de verwerking van glauconiet een waarschijnlijker verklaring dan ijzerreductie voor de verhoogde arseenconcentraties in het diepste grondwater.

Een grote onzekerheid in dit onderzoek is dat er weinig bekend is over het arseengehalte van het glauconiet. Het is bekend dat glauconiet arseen kan bevatten (Barringer & Reilly, 2013) maar het is onduidelijk in hoeverre dit ook het geval is in de Nederlandse en Vlaamse ondergrond. Aanvullend onderzoek naar het arseengehalte van glauconiet en het effect van de verwerking van glauconiet op de grondwaterkwaliteit is dus wenselijk. Het is overigens ook goed mogelijk dat niet de glauconiet maar paragenetisch afgezet apatiet (een arseenhoudend calcium hydroxyfosfaat) de arseendonor is. Een reden te meer om uitloogproeven te doen met en SEM-analyses van glauconiet houdend zand.



Figuur 6.1 Concentratie-diepte-profiel van verschillende parameters gemeten in grondwater bij alle monitoringsfilters van de winning Tilburg met metingen in 2016-2017 (zwarte cirkels), inclusief alle beschikbare historische data ter referentie (grijze plussen). Voor parameters die zijn opgenomen in het drinkwaterbesluit geven de gearceerde lijnen de daarin vastgestelde norm aan. Indicatorwaarden voor ijzer en sulfaat zijn respectievelijk 0,2 mg/l en 150 mg/l (in Hartog & Van Dooren, 2018).

6.4 Redox reactiviteit

De afgelopen jaren zijn er behoorlijke stappen gezet op gebied van de kartering van reactieve bodembestanden die reageren met oxiderende stoffen zoals zuurstof en nitraat (Griffioen et al., 2016a). Het gaat dan met name om organisch materiaal, pyriet en sideriet. Tezamen bepalen deze componenten de potentiële reductie capaciteit van sedimenten. Tevens zijn er methodes ontwikkeld om deze gehalten af te leiden uit gangbare geochemische analyse methodes zoals XRF, CS-analyse en TGA (Griffioen et al., 2012).

De potentiële reductie capaciteit zegt echter niet alles over het optreden van redoxreacties bij doorstroming van een anoxische aquifer met (sub)oxisch grondwater. De processen die dan optreden zijn namelijk afhankelijk van de reactiviteit van de verschillende bodembestanden.

Incubatie experimenten op kleine aantallen monsters hebben informatie opgeleverd over de redoxreactiviteit van verschillende soorten Nederlandse sedimenten. Deze experimenten hebben laten zien dat de oxidatie van SOM en reactieve Fe (II) mineralen gelijktijdig kan plaatsvinden bij blootstelling aan zuurstof (Antoniou et al., 2012; Hartog et al., 2005; Hartog et al., 2002; van Helvoort et al., 2007). De preferente oxidatie tijdens de experimenten toonde aan dat het pyriet in vergelijking met SOM reactiever was, maar sideriet trager reageerde.

Experimentele gegevens over de reactiviteit van SOM versus pyriet en sideriet bij blootstelling aan zuurstof en nitraat zijn schaars. Mede op basis van deze experimentele gegevens is een reactie netwerk ontwikkeld dat gebruikt wordt voor kinetische modellering van redoxreacties in anoxische aquifers (Antoniou et al., 2013; Descourvières et al., 2010b; Prommer & Stuyfzand, 2005; Zhang et al., 2013). Het is zinvol om meer experimentele gegevens over deze redoxreactiviteit te genereren. Momenteel is er in Nederland geen experimentele faciliteit om gemakkelijk reactiviteit experimenten uit te kunnen voeren. Daarom wordt aanbevolen om te investeren in een Micro-Oxymax Respirometer. Dit apparaat meet zeer nauwkeurig in de tijd de productie en consumptie van verschillende gassen (O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S , NO_2 , N_2O) van monsters die bloot worden gesteld aan veranderende redoxcondities. Na afloop van het experiment kan ook de chemische samenstelling van de oplossing worden bepaald wat additioneel inzicht geeft in de chemisch processen.

De reactiviteit van pyriet en sideriet is eenvoudiger te duiden dan dat van SOM. SOM kent immers een grote verscheidenheid aan moleculaire samenstelling en functionele groepen. Om de redoxreacties in de ondergrond nog beter te voorspellen zal vervolgonderzoek zich moeten richten op een verdere karakterisatie van de reactiviteit van SOM in combinatie met het verkrijgen van meer experimentele gegevens over de redoxreactiviteit van aquifer sediment bij blootstelling aan zuurstof en nitraat. In het algemeen kunnen we stellen dat meer inzicht in de functionele en moleculaire samenstelling van SOM zinvol zal zijn om de reactiviteit te verduidelijken.

6.5 Gevolgen uitloging geochemisch buffervermogen voor organische microverontreinigingen

Bij de afbraak van SOM gaat mogelijk adsorptievermogen verloren. Mogelijk, omdat de hoeveelheid vermindert maar het sorberende vermogen van verder gehumificeerde SOM dikwijls toeneemt (zie bijvoorbeeld Huang et al., 2003). Daarnaast kan deze afbraak een effect hebben op de redoxcondities in de ondergrond. Dit kan weer effect hebben op de afbraaksnelheid van organische microverontreinigingen. Er is nog relatief weinig bekend wat het gevolg is van deze afbraak voor de verspreidingsrisico's van organische microverontreinigingen in de ondergrond. De grootste effecten worden verwacht bij kunstmatige infiltratiesystemen zoals duininfiltratie en oeverinfiltratie waar een risico kan ontstaan voor doorslag van deze probleemstoffen naar de onttrekkingsputten. Aanbevolen wordt om dit risico nader te analyseren.

6.6 Toename risico putverstopping in kunstmatige infiltratiesystemen

In kunstmatige infiltratiesystemen zoals oeverinfiltratie en duininfiltratie kan het afnemen van de buffercapaciteit van de aquifer door jarenlange infiltratie van rivierwater tot gevolg hebben dat de reistijd door de ondergrond te kort wordt om al het zuurstof (en eventueel nitraat) te reduceren. Dit zijn namelijk kinetisch gelimiteerde processen. Het doordringen van zuurstof tot de onttrekkingsput gaat dan mogelijk een risico vormen

voor het optreden van putverstopping door menging met anoxisch ijzerhoudend grondwater. Dit effect wordt versterkt doordat de kwaliteit van het rivierwater in termen van chemisch zuurstofverbruik de laatste decennia sterk verbeterd is.

Het is op dit moment nog onduidelijk of dit een werkelijk of alleen maar een theoretisch risico is. Aanbevolen wordt om dit risico eens nader onder de loep te nemen.

6.7 Advies voor toegang tot geochemische data TNO

De Geologische Dienst Nederland TNO beschikt, in het kader van haar taak van de geowetenschappelijke informatievoorziening, over een grote hoeveelheid sedimentgeochemische analyses waarvan, buiten de analyses die samenhangen met bodemkwaliteitsmetnetten, een groot deel ook was uitgevoerd door TNO (of diens voorloper de Rijksgeologische Dienst). De Geologische Dienst Nederland TNO is namelijk verantwoordelijk voor het verzamelen en beschikbaar stellen van ondergrondinformatie. Deze zogenaamde geo-informatietaak voert TNO uit in opdracht van de Nederlandse overheid (zie ook bijlage 1).

Naast deze door TNO zelf geanalyseerde geochemische data heeft TNO ruim 10.000 sedimentgeochemische analyses digitaal ontsloten uit enkele tientallen datasets. Een aantal van deze datasets is door KWR aangeleverd. Alle analyses zijn in een grote database samengebracht door Van Kempen & Griffioen (2016), die een voorlopige nationale interpretatie hebben opgesteld.

TNO voert momenteel kwaliteitscontroles uit op beide datasets: de betrouwbaarheid en consistentie worden getest. De analysegegevens zijn daarom nog niet officieel vrijgegeven via DINOloket voor gebruik door derden. Het is onduidelijk hoe lang de kwaliteitscontroles nog gaan duren. Echter, ook zonder een volledig afgeronde kwaliteitscontrole zijn de datasets waardevol voor de drinkwaterbedrijven. Daarom wordt aanbevolen om bij TNO een aanvraag te doen om deze datasets beschikbaar te stellen voor de drinkwaterbedrijven.

6.8 Advies voor geochemische analysepakket

In paragraaf 3.4 is een voorbeeld beschreven waarin het belang van goede geochemisch data inzichtelijk wordt gemaakt. Dit belang geldt in feite voor alle in de voorgaande hoofdstukken beschreven voorbeelden waarin het geochemische buffervermogen van de ondergrond een effect heeft op de grondwaterkwaliteit. Voor een karakterisatie van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond zijn de navolgende analyses zinvol:

1. Korrelgrootteverdeling via laserdiffractie.
2. Thermogravimetrische analyse (TGA) ter bepaling van drooggewicht (105°C), gloei-rest (bulk organische stof (BOM) bij 330 en 550 °C) en verbrandingsrest (1000 °C, totaal carbonaten uitgedrukt als kalk);
3. Totaal koolstof (C_{TOT}) en totaal zwavel (S_{TOT}) via CS-analyse;
4. Totaal elementgehalte van (hoofd)elementen via XRF;
5. Totaal elementgehalte via totaalontsluiting en ICP-MS / ICP-AES analyse en/of;
6. Bijna totaalgehalten van makkelijker oplosbare elementen via koningswaterextractie en ICP-MS / ICP-AES analyse.
7. Totaal anorganisch koolstof

Naast bovenstaande standaard geochemische analyses wordt geadviseerd om meer experimentele gegevens te genereren over de redoxreactiviteit van aquifer sediment (zie ook paragraaf 6.4).

7 Conclusies

Uit de uitgevoerde desk-studie kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. Voor het voorspellen van de macro-chemische grondwatersamenstelling en het gedrag van sporenelementen en organisch microverontreinigingen in grondwater is het van belang om beschikking te hebben over goede geochemische data. Dit betreft vooral de aanwezigheid en reactiviteit van SOM, pyriet, Fe hydroxides, sideriet, kalk en kleimineralen.
2. In regionale grondwatersystemen bepaalt de aanwezigheid van een bodembestanddeel met geochemische reactiviteit het buffervermogen van de ondergrond en niet zozeer het gehalte. De hoeveelheid is in veel gevallen genoeg om langdurig (tientallen tot honderden jaren) een bufferwerking te kunnen waarborgen. Op geologische tijdschalen speelt een afname van het gehalte wel een rol.
3. De reactieproducten van geochemisch bufferreacties (Ca, Fe, SO₄, sporenelementen) zijn meestal een groter probleem voor de grondwaterkwaliteit dan het opraken van de buffer zelf. Een toename van de Ca en Fe concentratie kan leiden tot ongewenste effecten zoals putverstopping en extra zuiveringsinspanning. Dit laatste geldt ook voor SO₄ en sporenelementen.
4. Ook in kunstmatige infiltratiesystemen is het effect van het opraken van het geochemisch buffervermogen beperkt, ondanks de veel hogere stroomsnelheden in vergelijking met regionale grondwatersystemen. Het duurt tientallen tot honderden jaren voordat een reactief bodembestanddeel in een dergelijk systeem is uitgeleegd. Toch is uitloging van duinzand op bepaalde dieptes inmiddels al ver gevorderd en wordt het merkbaar (b.v. t.a.v. mangaan).
5. Bij ondergrondse waterbergingssystemen (ASR/A(S)TR) hoeft de uitloging van het geochemische buffervermogen geen probleem te zijn. Deze zijn immers gebaat bij een zo min mogelijke verandering van de chemische waterkwaliteit tijdens opslag in de ondergrond. Voor ASR/A(S)TR systemen bepaalt de reactiviteit van de aquifer voor een belangrijk deel de kwaliteit van het terug te winnen water.
6. Het vergroten van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond kan in specifieke situaties bijdragen aan duurzaam water- en bodembeheer. Hierbij kan gedacht worden aan ondergronds ontijzeren en het beheer van de sliblaag in infiltratiebekkens. Bekalking en bemesting van landbouwgronden vormen een andere vorm van (tijdelijke/periodieke) vergroting van het buffervermogen.

7.1 Aanbevelingen voor nader onderzoek

In hoofdstuk 6 is een aantal aanbevelingen voor nader onderzoek beschreven die relevant worden geacht voor de drinkwatersector. Deze aanbevelingen betreffen onderzoek naar:

- De ontwikkeling van de hardheid van onttrokken grondwater als gevolg van uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen.
- De (antropogene) herkomst van ijzer in grondwater als gevolg van nitraatuitspoeling en bodemslibafzetting in infiltrerende watergangen (zoals in het IJsselmeer en Haringvliet).
- De herkomst van arseen in grondwater en de rol van vertering van glauconiet (of apatiet) hierbij

- De redoxreactiviteit van aquifer sediment en specifiek de reactiviteit van sedimentair organisch materiaal.
- De toename van het risico op putverstopping in kunstmatige infiltratiesystemen door afname reductie capaciteit.
- Het effect van afbraak van organisch materiaal op mobiliteit organisch microverontreinigingen.

8 Referenties

- Antoniou, E.A., 2015. Addressing quality issues during potable water ASR. Optimizing aquifer storage recovery through hydrogeochemical analysis of a pilot project, column tests and modeling, Vrije Universiteit Amsterdam, 80 pp.
- Antoniou, E.A., Stuyfzand, P.J. and van Breukelen, B.M., 2013. Reactive transport modeling of an aquifer storage and recovery (ASR) pilot to assess long-term water quality improvements and potential solutions. *Applied Geochemistry*, 35: 173-186.
- Antoniou, E.A., van Breukelen, B.M., Putters, B. and Stuyfzand, P.J., 2012. Hydrogeochemical patterns, processes and mass transfers during aquifer storage and recovery (ASR) in an anoxic sandy aquifer. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2435-2452.
- Antoniou, E.A., van Breukelen, B.M. and Stuyfzand, P.J., 2015. Optimizing aquifer storage and recovery performance through reactive transport modeling. *Applied Geochemistry*, 61: 29-40.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2004. *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Barringer, J.L. and Reilly, P.A., 2013. Arsenic in groundwater: A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility, Current perspectives in contaminant hydrology and water resources sustainability. IntechOpen.
- Bertelkamp, C., Hartog, N. and Stuyfzand, P.J., 2018. Bodempassage Nieuwe Stijl (BoNuS) - Verkenning van actievere mogelijkheden voor inzet van bodempassage ter verlaging waterzuiveringsinspanning. BTO 2018.063, KWR, Nieuwegein.
- de la Loma Gonzales, B. and Hartog, N., 2016. Subsurface Iron removal in historical pilots: Modelling tools. BTO 2016.104, KWR, Nieuwegein.
- Descourvières, C., Hartog, N., Patterson, B.M., Oldham, C. and Prommer, H., 2010a. Geochemical controls on sediment reactivity and buffering processes in a heterogeneous aquifer. *Applied Geochemistry*, 25(2): 261-275.
- Descourvières, C., Prommer, H., Oldham, C., Greskowiak, J. and Hartog, N., 2010b. Kinetic Reaction Modeling Framework for Identifying and Quantifying Reductant Reactivity in Heterogeneous Aquifer Sediments. *Environmental Science & Technology*, 44(17): 6698-6705.
- Fest, E.P.M.J., Temminghoff, E.J.M., Griffioen, J., Van Der Grift, B. and Van Riemsdijk, W.H., 2007. Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: Effects of land use and depth. *Applied Geochemistry*, 22(7): 1427-1438.
- Flink, J., 1985. De verspreiding van arseen in het grondwater in zuidelijk Noord-Brabant. RIVM-report 840348004, RIVM.
- Griffioen, J., Klaver, G. and Westerhoff, W.E., 2016a. 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.
- Griffioen, J., Klein, J. and 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): 30-46.
- Griffioen, J., Passier, H.F. and Klein, J., 2008. Comparison of Selection Methods To Deduce Natural Background Levels for Groundwater Units. *Environmental Science & Technology*, 42(13): 4863-4869.

- Griffioen, J., Vermooten, S. and Janssen, G., 2013. Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands. *Applied Geochemistry*, 39(0): 129-149.
- Griffioen, J., Verweij, H. and Stuurman, R., 2016b. The composition of groundwater in Palaeogene and older formations in the Netherlands. A synthesis. *Netherlands Journal of Geosciences*, 95(3): 349-372.
- Groenendijk, P., Renaud, L., Roelsma, J., Janssen, G., Jansen, S., Heerdink, R., Griffioen, J. and van der Grift, B., 2008. A new compliance checking level for nitrate in groundwater: modelling nitrate leaching and the fate of nitrogen in the upper 5 meter of the groundwater system. 1566-7197, Alterra.
- Hartog, N., Griffioen, J. and van Bergen, P.F., 2005. Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. *Chemical Geology*, 216(1): 113-131.
- Hartog, N., Griffioen, J. and van der Weijden, C.H., 2002. Distribution and Reactivity of O₂-Reducing Components in Sediments from a Layered Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 36(11): 2338-2344.
- Hartog, N., van Bergen, P.F., de Leeuw, J.W. and Griffioen, J., 2004. Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls 11 Associate editor: P. A. Maurice. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1281-1292.
- Hartog, N. and Van Dooren, T., 2018. Grondwaterkwaliteit bij de winning Tilburg: Analyse van de bepalende hydrogeochemische processen. KWR 2018.084 KWR, Nieuwegein.
- Heijnen, L., Stuyfzand, P.J., Zandvliet, L., Houtman, C., Knezev, A., van den Bogert, T., El Majjaoui, J., Knol, T., Bacon, P., Lekkerkerker-Teunissen, K., van der Wielen, P. and Hofman-Caris, R., 2018. Microbial profiling en metagenomics analyses voor detailkarakterisering microbiologische processen bij duininfiltratie. KWR 2018.049, KWR, Nieuwegein.
- Huang, W., Peng, P.a., Yu, Z. and Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18(7): 955-972.
- Huisman, D.J., 1998. Geochemical characterization of subsurface sediments in the Netherlands, Huisman, S.I.
- Huisman, H., Van Vliet, M., Goldberg, T. and Griffioen, J., 2016. Statistische karakterisering van de reactiecapaciteit van de Nederlandse ondergrond ten behoeve van de parameterisering van het modelinstrument NHI-Kwaliteit. , TNO.
- Loeb, R., Lamers, L.P.M. and Roelofs, J.G.M., 2008. Prediction of phosphorus mobilisation in inundated floodplain soils. *Environmental Pollution*, 156(2): 325-331.
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(7): 1577-1581.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. and Larsen, F., 1991. Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Resources Research*, 27(8): 2027-2045.
- Prommer, H. and Stuyfzand, P.J., 2005. Identification of Temperature-Dependent Water Quality Changes during a Deep Well Injection Experiment in a Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 39(7): 2200-2209.
- Renaud, L.V., Janssen, G.M.C.M., Groenendijk, P., Cleij, P., van Walsum, P.E.V., Hoogewoud, J.C., van Boekel, E., van de Roovaart, J., van der Bolt, F.J.E. and Kroon, T., 2017. Landelijke Waterkwaliteitsmodel; landelijke toepassing voor nutriënten, Deltares.
- Roskam, G. and Griffioen, J., 2011. Een verkennende studie naar sporenelementen in pyriet in Nederlandse geologische afzettingen. TNO-060-UT-2011-02229, TNO, Utrecht.

- Stuyfzand, P., Van Rossum, P. and Mendizabal, I., 2008. Does arsenic, in groundwaters of the compound Rhine-Meuse-Scheldt-Ems delta, menace drinking water supply in the Netherlands?
- Stuyfzand, P., 1986. Macroparameters bij duininfiltratie: tevens basisrapport: kwaliteitsveranderingen van oppervlaktewater bij kunstmatige infiltratie in de Nederlandse kustduinen, Mededeling van het KIWA. KIWA, Hoofdafdeling Speurwerk.
- Stuyfzand, P., Kortleve, M., Olsthoorn, T. and Rolf, H., 2007. Accumulation of pollutants and aquifer leaching during artificial recharge compared to a natural recharge system, in the Netherlands. Management of aquifer recharge for sustainability, Proc. ISMAR-6, 28: 174-184.
- Stuyfzand, P.J., 1993. Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands.
- Stuyfzand, P.J., 2010. Modelling kwaliteit ondiep (duin)grondwater en ontkalking, inclusief effecten van atmosferische depositie, klimaatverandering en kustuitbreiding: DUVELCHEM. BTO 2010.031(s), KWR, Nieuwegein.
- Stuyfzand, P.J., 2011. Hydrogeochemical processes during Riverbank filtration and artificial recharge of polluted surface waters: Zonation, identification, and quantification, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, pp. 97-128.
- Stuyfzand, P.J., Aggenbach, C.J.S. and Fujita, Y., 2019. Ontkalking en verzuring van de Nederlandse kustduinen: status quo, toekomst en maatregelen, KWR, Nieuwegein.
- Stuyfzand, P.J. and de Rooter, J.C., 1999. Kwaliteitsveranderingen van drinkwater bij diep-infiltratie te St. Jans klooster. KOA 99.001, KIWA O&A.
- Stuyfzand, P.J., Juhász-Holterman, M.H.A. and de Lange, W.J., 2006. Riverbank Filtration in the Netherlands: Well Fields, Clogging and Geochemical Reactions. Riverbank Filtration Hydrology. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 119-153.
- Stuyfzand, P.J. and Lüers, F., 2000. Balans van milieugevaarlijke stoffen: in natuurterreinen met en zonder kunstmatige infiltratie. 9074741819, KIWA, Onderzoek en Advies, Nieuwegein.
- Stuyfzand, P.J. and Reiniers, L., 1990. Verzuring van grondwater in kalkarme duinen bij Schoorl met gevolgen voor sporenelementen. H₂O, 23: 24-29 en 41.
- Stuyfzand, P.J., van der Schans, M., Wullings, B., Lemmens, W., van Rosmalen, C. and van Sijl, J., 2016. Oorzaken van neerslagvorming in pompputten van puttenveld Bergen op Zoom van Brabant Water (Niet Openbaar). KWR 2016.102, KWR, Nieuwegein.
- Stuyfzand, P.J. and van der Schans, M.L., 2018. Effects of intake interruptions on dune infiltration systems in the Netherlands, their quantification and mitigation. Science of The Total Environment, 630: 757-773.
- Valhondo, C., Carrera, J., Ayora, C., Tubau, I., Martinez-Landa, L., Nödler, K. and Licha, T., 2015. Characterizing redox conditions and monitoring attenuation of selected pharmaceuticals during artificial recharge through a reactive layer. Science of The Total Environment, 512-513: 240-250.
- Van Beek, C.G.E.M., 1997. Hardheid van onttrokken grondwater; Stand van uitgevoerd onderzoek, KIWA, Nieuwegein.
- van der Grift, B. and Griffioen, J., 2008. Modelling assessment of regional groundwater contamination due to historic smelter emissions of heavy metals. Journal of Contaminant Hydrology, 96(1): 48-68.
- Van der Grift, B., Griffioen, J., Leijnse, T. and Vernes, R., 2006a. Aanzet tot leidraad geologische en geochemische modellering dekongdeposits. 2006-U-R0149/A, TNO, Utrecht.
- Van der Grift, B., Klaver, G. and Passier, H.F., 2006b. Karakterisatie geochemische immobilisatie zware metalen in de Kempische ondergrond. , TNO.

- Van der Grift, B. and Van Beek, C.G.E.M., 1996. Hardheid van onttrokken grondwater - 2 procestoetsing. SWI 96.206, KIWA, Nieuwegein.
- van Gaans, P.F.M., Griffioen, J., Mol, G. and Klaver, G., 2011. Geochemical reactivity of subsurface sediments as potential buffer to anthropogenic inputs: a strategy for regional characterization in the Netherlands. *Journal of Soils and Sediments*, 11(2): 336-351.
- Van Gerven, L.P.A., Van der Grift, B., Hendriks, R.F.A., Mulder, H.M. and Tol-Leenders, T.P., 2011. Nutrient balance in the soil and surface of the Krimpenerwaard: sources, pathways and control options (in Dutch) (in Dutch), Alterra, Wageningen, the Netherlands.
- van Helvoort, P.-J., Griffioen, J. and Hartog, N., 2007. Characterization of the reactivity of riverine heterogeneous sediments using a facies-based approach; the Rhine-Meuse delta (The Netherlands). *Applied Geochemistry*, 22(12): 2735-2757.
- Van Kempen, C. and Griffioen, J., 2016. Preliminary characterisation of the reactivity of the Dutch subsurface at intermediate depth (30-400 m). . Deltares, rapport no. 1207573-000, Deltares.
- van Loon, A., 2012. De gevolgen van vermessing voor drinkwaterwinning in beeld. BTO 2012.221(s), KWR, Nieuwegein.
- Vermooten, J.S.A., Vasak, L., Griffioen, J., Klaver, G.T., Vernes, R.W. and Weerts, H.J.T., 2005. afbakening van het topsysteem voor kartering van de reactiviteit van de Nederlandse ondergrond. . TNO-rapport, NITG 05-121-A., TNO.
- Wallis, I., Prommer, H., Simmons, C.T., Post, V. and Stuyfzand, P.J., 2010. Evaluation of Conceptual and Numerical Models for Arsenic Mobilization and Attenuation during Managed Aquifer Recharge. *Environmental Science & Technology*, 44(13): 5035-5041.
- Williamson, M.A. and Rimstidt, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5443-5454.
- Wriedt, G. and Rode, M., 2006. Modelling nitrate transport and turnover in a lowland catchment system. *Journal of Hydrology*, 328(1): 157-176.
- Zhang, Y.-C., Prommer, H., Broers, H.P., Slomp, C.P., Greskowiak, J., van der Grift, B. and Van Cappellen, P., 2013. Model-Based Integration and Analysis of Biogeochemical and Isotopic Dynamics in a Nitrate-Polluted Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10415-10422.
- Zhang, Y.-C., Slomp, C.P., Broers, H.P., Passier, H.F. and Cappellen, P.V., 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6716-6726.

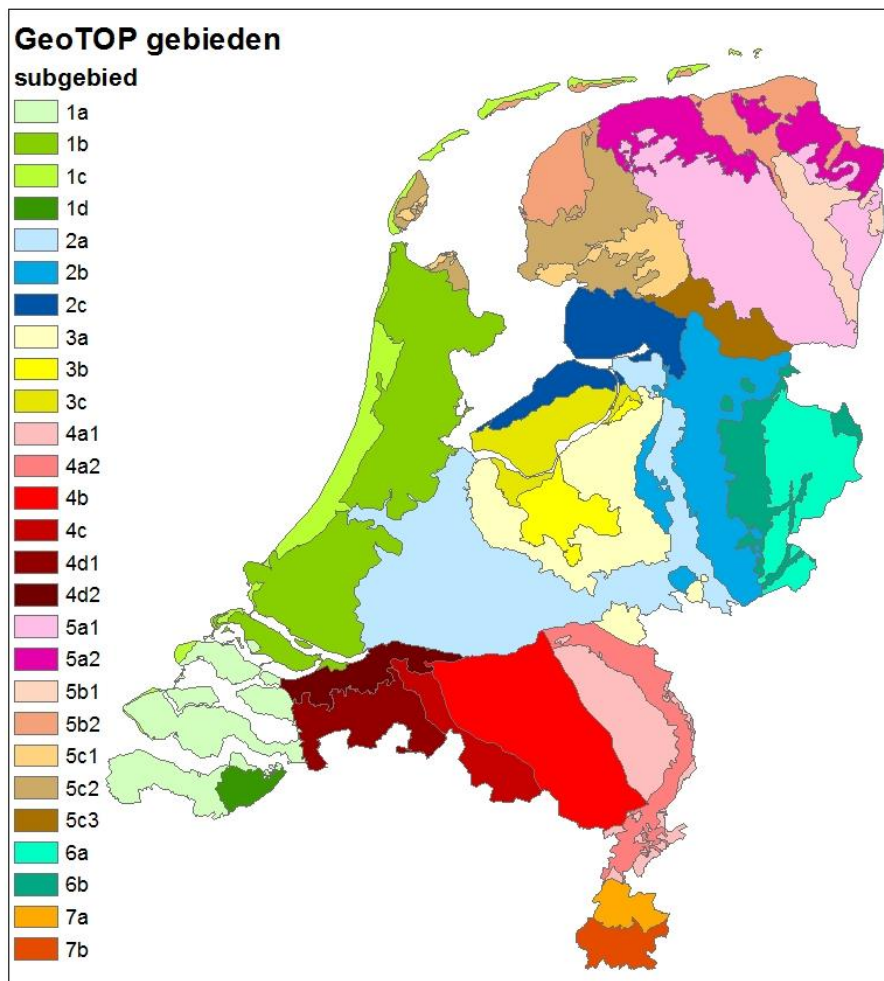
Bijlage I Landelijke karakterisatie en 3D parametrisatie geochemisch buffervermogen

I.1 Landelijke karakterisatie geochemie ondergrond

TNO werkt in het kader van haar taak van de geowetenschappelijke informatievoorziening aan een geochemische en fysische karakterisering van de eerste meters tot tientallen meters van de ondergrond. Het betreft het deel van de ondergrond dat met geotop wordt aangeduid (Vermooten et al., 2005). Volgens de definitie van TNO omvat de geotop het bovenste deel van de ondergrond dat zich bevindt vanaf het maaiveld tot 15-30 meter diep, afhankelijk van de geologische opbouw, de hydrologie en de geochemie van een gebied. Dit deel van de ondergrond is het meest dynamisch en ondervindt nog veel invloed van antropogene veranderingen. Nederland is ingedeeld in 7 hoofdgebieden en 27 zogeheten geotopgebieden met elk een karakteristieke (hydro)geologische opbouw van de ondiepe ondergrond.

TNO beschikt over een grote hoeveelheid sedimentgeochemische analyses waarvan, buiten de analyses die samenhangen met bodemkwaliteitsmeetnetten, een groot deel ook was uitgevoerd door TNO (of diens voorloper de Rijksgeologische Dienst). De Geologische Dienst Nederland TNO is namelijk verantwoordelijk voor het verzamelen en beschikbaar stellen van ondergrondinformatie. Deze zogenaamde geo-informatietaak voert TNO uit in opdracht van de Nederlandse overheid. Enkele jaren geleden heeft TNO een statistische, regionale methodiek opgesteld waarmee variabelen als kalkgehalte en organisch stofgehalte en Fe-hydroxidegehalte afgeleid worden aan de hand van een beperkt aantal, robuust uit te voeren analyses (Griffioen et al., 2012; van Gaans et al., 2011). Deze methodiek wordt momenteel toegepast binnen de taakstelling van de Geologische Dienst in een karakterisering & parameterisering programma dat zich richt op de eerste tientallen meters van de ondergrond.

Middels data-mining van enkele tientallen datasets, heeft TNO hiernaast ruim 10.000 sedimentgeochemische analyses digitaal ontsloten. Deze analyses zijn in een grote database samengebracht door Van Kempen & Griffioen (2016), die een voorlopige nationale interpretatie hadden opgesteld. TNO voert momenteel kwaliteitscontroles uit op de beschikbare datasets: de betrouwbaarheid en consistentie worden getest. De analysegegevens zijn daarom nog niet officieel vrijgegeven via DINOLoket voor gebruik door derden. De elementen van de methodiek die zich richten op de verwerking van de analyses kunnen tevens toegepast worden op deze database (of delen ervan) om op nationale of regionale schaal kengetallen op te stellen over de reactiecapaciteit van de ondergrond. TNO beheert dus twee databestanden waarin duizenden geochemische analyses aanwezig zijn van sediment of grond dieper dan 1 m.



Figuur 8.1 Indeling Nederland in 7 GeoTOP Hoofdgebieden (nrs 1-7) en 27 GeoTOP subgebieden (Vermooten et al., 2005).

Ten behoeve van de eerst toepassing van het landelijk waterkwaliteitsmodel voor nutriënten (NHI waterkwaliteit) zijn deze databestanden gebruikt om de reactiviteit van de Nederlandse ondergrond te karakteriseren (Huisman et al., 2016). Deze reactiviteit wordt gekenschetst aan de hand van vijf primaire en drie secundaire reactieparameters, te weten:

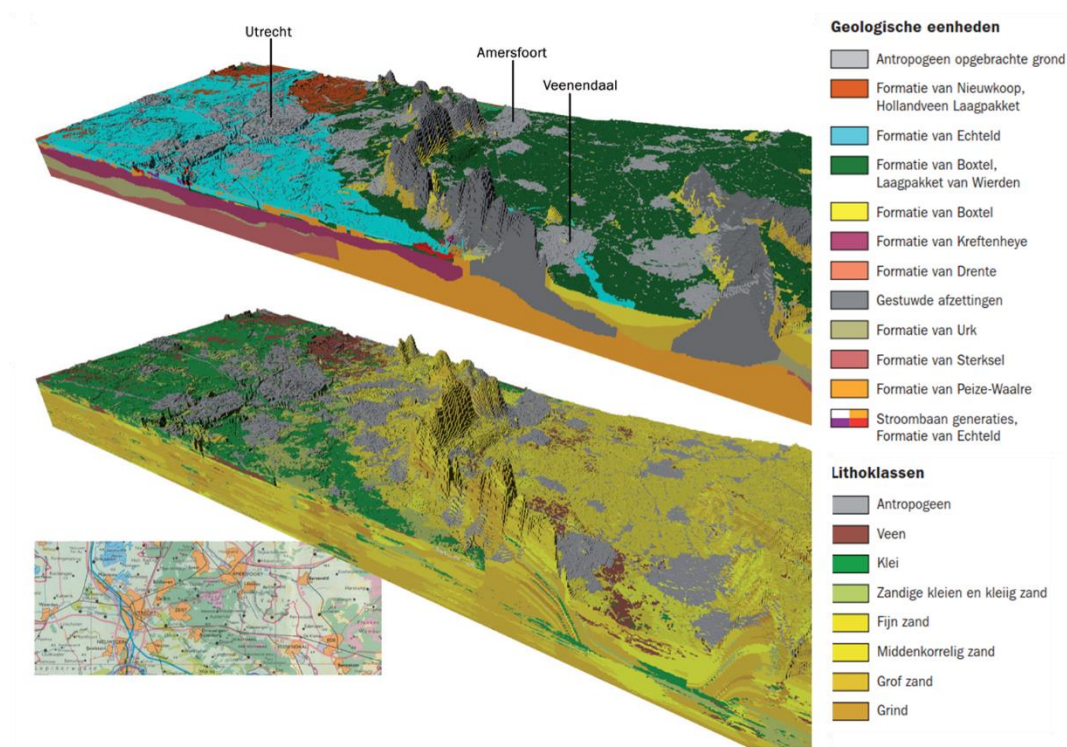
1. Kleigehalte - gemeten of geschat op basis van Al_2O_3 gehalte
2. Pyriet- en gedegen zwavelgehalten - berekend uit CS-element- en XRF analyse
3. Sedimentair organisch materiaalgehalte - berekend uit CS-element- of TGA analyse
4. Reactief Fe gehalte anders dan pyriet - berekend uit XRF-analyse
5. Kalkgehalte - berekend uit CS-element- of TGA-analyse of eventueel XRF-analyse
6. CEC ofwel kationuitwisselingscapaciteit - berekend uit 1 en 3
7. Totale reductiecapaciteit - berekend uit 2 en 3
8. Kalkbuffering bij pyrietoxidatie - berekend uit 2 en 5

De dataset bestaat uit de losse metingen/analyses alsmede opgestelde statistieken per combinatie van geotopgebied (

Figuur 8.1), lithoklasse (met zand, klei en veen als hoofdindeling) en stratigrafische (ofwel geologische) eenheid. De statistieken betreffen de gemiddelden, medianen en verschillende percentielwaarden.

1.2 3D parametrisatie

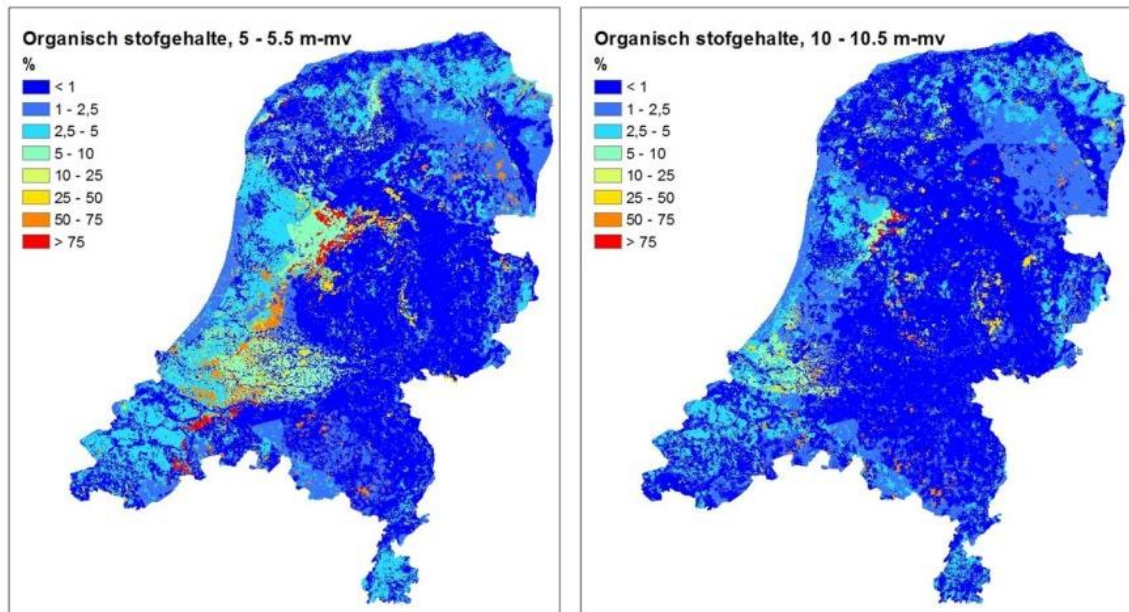
Voor de ontwikkeling van het NHI waterkwaliteit zijn de gemiddelde waarden van het organisch materiaalgehalte en het pyrietgehalte per combinatie van geotopgebied, stratigrafische eenheid en lithologie vergrid naar een 3D voxelmodel (Renaud et al., 2017). Voor de vergridding van deze data moeten stratigrafische eenheid en lithoklasse dus ook als landsdekkende grids beschikbaar zijn. Twee modellen, gemaakt door TNO, leveren deze informatie: NL3D en GeoTOP. GeoTOP (Figuur 8.2) is de meest gedetailleerde van de twee, maar is nog niet landsdekkend beschikbaar. Daar waar GeoTOP wel beschikbaar is, wordt de vergridding van de reactiviteitsparameters gebaseerd op de informatie over stratigrafie en lithoklasse in GeoTOP. Daar waar GeoTOP nog niet beschikbaar is, wordt uitgegaan van NL3D. Voor diepere modellagen waar zowel GeoTOP als NL3D niet beschikbaar zijn, wordt voor de stratigrafische eenheden uitgegaan van REGIS-II.



Figuur 8.2 Voorbeeld van 3D GeoTOP model van de Gelderse Vallei met lithostratigrafie (boven) en lithoklasse indeling (onder) (naar GEOTOP, DE BOVENSTE 30 METER VAN DE NEDERLANDSE ONDERGROND IN BEELD. Productblad van TNO Geologische Dienst.

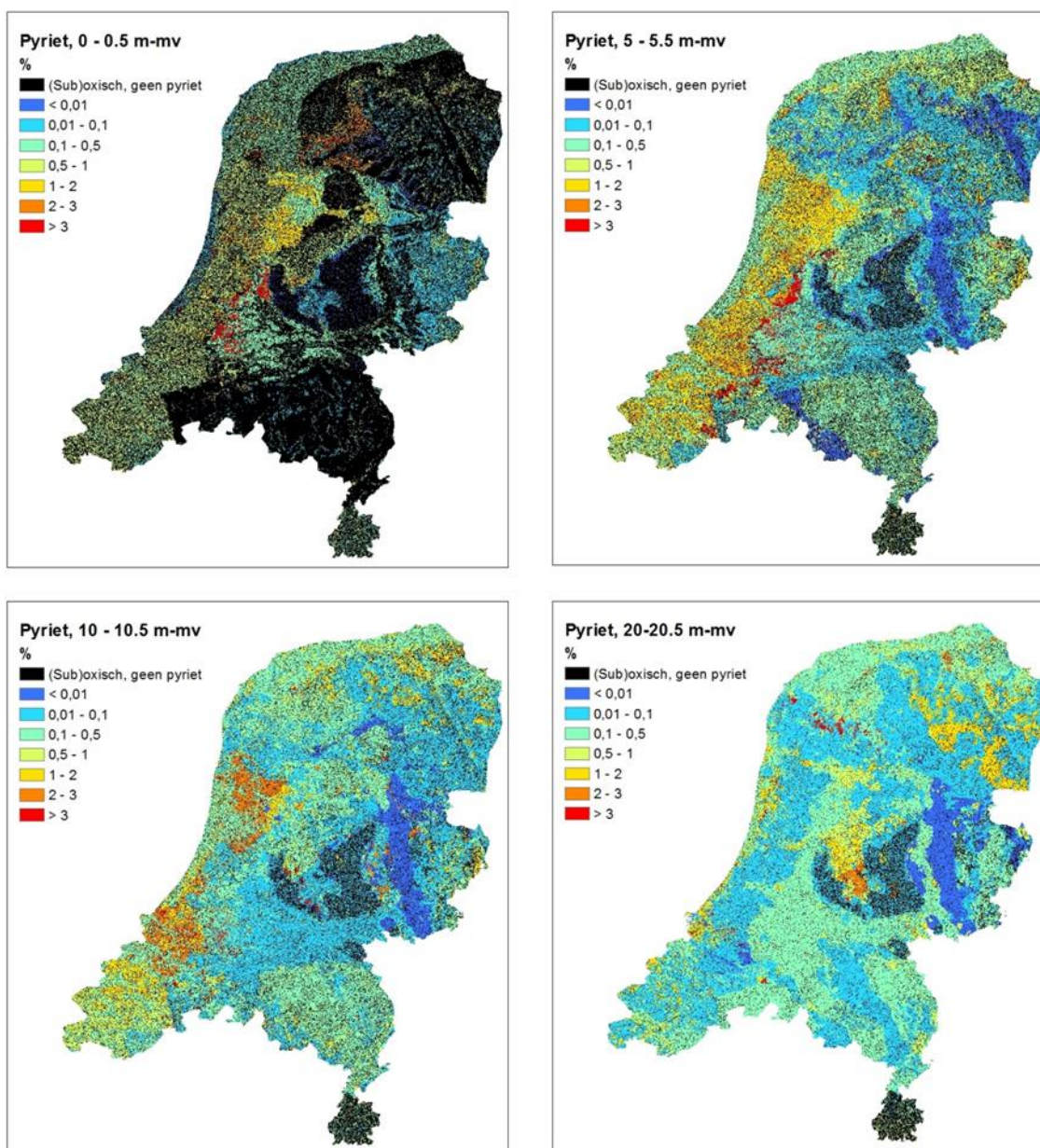
http://www2.dinoloket.nl/nl/about/modellen/08-12_GeoTOP_%203DModel.pdf.

Uiteindelijk is een 140-laags 3D landsdekkend model op 100x100m resolutie ontwikkeld met het organische stofgehalte en het pyrietgehalte. Figuur 8.3 geeft als voorbeeld het organische stofgehaltes van dit 3D voxelmodel op twee diepteniveaus in de ondergrond.



Figuur 8.3. Sedimentair organisch materiaal gehalten in het geochemisch voxelmodel op twee diepteniveaus (naar Renaud et al., 2017)

Voor pyriet is op een vergelijkbare wijze als de SOM gehalten een 3D voxelmodel ontwikkeld (Renaud et al., 2017). Een belangrijk verschil met organische stof is echter dat in geval van pyriet er rekening mee gehouden moet worden dat het alleen voorkomt in anoxische milieus. Door het beperkte aantal meetlocaties in de TNO-database komt dit gegeven niet tot uiting bij analyse van deze database. Er dient daarom van aanvullende informatie gebruik gemaakt te worden om de zone af te bakenen waar pyriet kan voorkomen. Dit is gedaan door gebruik te maken van de grondwaterkwaliteit database die tevens voor de ontwikkeling van het NHI waterkwaliteit is opgesteld. De grondwatermonsters werden op basis van concentraties aan Fe, NO₃, SO₄ en Cl ingedeeld in de klassen (sub)oxisch, Fe-anoxisch, SO₄-reducerend/gereduceerd. Op basis van deze indeling is binnen de GeoTop gebieden per droogteklasse en diepte-interval de kans op het voorkomen van (sub)oxisch, anoxisch en gemengde grondwater berekend. Vervolgens is hard aan het model opgelegd dat in (sub)oxisch grondwater geen pyriet voor kan komen. Figuur 8.4 geeft pyrietgehalten van dit 3D voxelmodel op 4 diepteniveaus in de ondergrond.



Figuur 8.4 Pyrietgehalten in de ondergrond zoals geparameteriseerd voor laag 1 (0-0.5m-mv), laag 11 (5-5.5m-mv), laag 21 (10-10.5m-mv) en laag 41 (20-20.5m-mv) van het geochemisch voxelmodel (naar Renaud et al., 2017)

