

Rol van droogte en vernatting bij mobiliteit metalen in het landelijk gebied

KWR 2023.018

Datum

17 februari 2023

Opdrachtgever

Provincie Overijssel/Deltares

Meer informatie

dr. Bas van der Grift

T +31 30 606 9519

E Bas.van.der.Grift@kwrwater.nl

Auteur

Dr. Bas van der Grift

Opdrachtnummer

404310

Kwaliteitsborger

Dr. Niels Hartog

Projectmanager

Dr. Ir. Arnaut van Loon

Pagina

1/24

Inhoud

1	Inleiding	3
1.1	Aanleiding en probleemschets	3
1.2	Doel en afbakening	3
1.3	Leeswijzer	4
2	Metalen in bodems als gevolg van landbouwkundig handelen	5
2.1	Metalen in mest en metaalbodembalansen	5
2.2	Mobilisatie van metalen in de ondergrond door uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen	7
2.2.1	Natuurlijke aanwezigheid van metalen in mineralen	7
2.2.2	Mobilisatie van metalen	8
3	Effecten van droogte en vernatting op metaal uitspoeling naar oppervlaktewater	10
3.1	Effect droogte en vernatting op metaal uitspoeling – hydrologisch effect	10
3.1.1	Metaal-uitspoeling uit bodems door veranderingen in grondwaterstanden	10
3.1.2	Water- en stoffluxen naar kwelgebieden door vernattingsmaatregelen	12
3.2	Effect verdroging en vernatting op metaal uitspoeling – bodemchemisch effect	12
3.2.1	Oplossen of neerslag mineralen door veranderingen in redoxcondities	13
3.2.2	Verandering speciatie redoxgevoelige metalen	17
4	Conclusies en aanbevelingen	19
4.1	Aanbevelingen	21
5	Referenties	23

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en probleemschets

Zware metalen kunnen een probleem zijn voor het halen van de waterkwaliteitsdoelen van de Kaderrichtlijn Water (KRW) in het oppervlaktewater. De bronnen van zware metalen in het landelijk gebied zijn divers. Zo zitten er metalen in dierlijke mest waardoor deze bij bemesting aan de bodem worden toegevoegd. Dit zijn vooral Zn en Cu, maar ook andere metalen die in de landbouwpraktijk vooral als voedseladditief worden gebruikt. Ook is de vraag relevant hoe de metaalbelasting van landbouwgronden onder de huidige en toekomstige landbouwpraktijk zich verhoudt tot de historische belasting veroorzaakt door jarenlange overbemesting.

In de offerte-aanvraag van de provincie Overijssel is beschreven dat Waterschap Rijn en IJssel aandacht vraagt voor de mogelijkheid dat zware metalen meer mobiel worden door bemesting (bodem-chemisch proces), en dat door droogte metalen eerder mobiel worden (aeroob versus anaerobe omstandigheden). Dit zou betekenen dat vernatting bij kan dragen aan het vasthouden of vastleggen van metalen in bodems, en daardoor de uitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater mogelijk zou kunnen verminderen. Het omgekeerde is echter ook mogelijk: vernatting kan de uitspoeling van metalen vanuit de bovengrond naar het oppervlaktewater juist vergroten, doordat de grondwaterstanden zich meer of langer in het ondiepe en met zware metalen opgeladen deel van het bodemprofiel bevinden. Hierdoor kunnen metalen sneller in oplossing gaan en mobiel worden. Ook kunnen zware metalen die van nature in de ondergrond aanwezig zijn door verzuring of oxidatie van de bodem als gevolg van mestgebruik gemobiliseerd worden. Deze processen kunnen leiden tot een verandering in de concentraties van zware metalen in het oppervlaktewater en zijn daarmee van invloed op het KRW-doelbereik voor de groep 'specifiek verontreinigende stoffen'.

1.2 Doel en afbakening

Dit rapport heeft tot doel om op basis van literatuur de volgende vragen te beantwoorden:

- In welke mate is (bemesting vanuit) de landbouw verantwoordelijk voor een toename van de verspreiding van metalen? Deze deelvraag richt zich op de directe en indirecte bronnen van metalen (mobilisatie als gevolg van pyrietoxidatie en verzuring) in bodems gerelateerd aan bemesting.
- Wat is de invloed van waterhuishoudkundige veranderingen (vernatting, droogte) op de verspreiding? Primair gaat het dan om de effecten van veranderingen in de grondwaterstand op de uitspoeling van metalen uit bodems naar het oppervlaktewater.

Om deze vragen te kunnen beantwoorden is inzicht nodig in de (landbouwkundige) bronnen en de verspreidingsroutes van zware metalen in de bodem onder verschillende omstandigheden. Deze literatuurstudie richt zich op uitspoeling van metalen vanuit de bodem naar het oppervlaktewater. Andere bronnen voor belasting van oppervlaktewater zoals emissie door waterzuiveringsinstallaties vallen buiten de scope van deze studie. Metalen die vanuit bodems naar het oppervlaktewater kunnen uitspoelen hebben zowel een natuurlijke als niet-natuurlijke herkomst. Onder niet-natuurlijke herkomst vallen bronnen die direct aan bemesting is gerelateerd (dierlijke mest en kunstmest, zowel actueel als historisch) en atmosferische depositie op bodem. Atmosferische depositie op bodems valt buiten de scope van de deskstudie. Mobilisatie van metalen in de ondergrond als gevolg van uitspoeling

verzurende en oxiderende stoffen kan ook als niet-natuurlijk worden beschouwd. Een belangrijk voorbeeld hiervan is pyrietoxidatie door nitraat waarbij metalen als Zn, As, Cr, Ni, Se vrij kunnen komen. De belangrijkste natuurlijke bron is kwel van grondwater met verhoogde natuurlijke concentraties metalen.

1.3 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 bevat een overzicht van informatie uit literatuur met betrekking tot deelvraag 1, en Hoofdstuk 3 met betrekking tot deelvraag 2. In hoofdstuk 4 zijn de conclusies samengevat en zijn aanbevelingen geformuleerd over wat voor de korte termijn en de langere termijn nuttig en haalbaar is om de problematiek beter in beeld te krijgen.

2 Metalen in bodems als gevolg van landbouwkundig handelen

Dit hoofdstuk betreft een synthese van een selectie van rapporten om informatie te verkrijgen voor beantwoording van de eerste deelvraag: welke invloed heeft bemesting op de metalengehaltes in bodem van waaruit de metalen kunnen uitspoelen naar het oppervlaktewater?

2.1 Metalen in mest en metaalbodembalansen

In de landelijke modelstudie van van der Bolt et al. (2022) zijn getallen opgenomen over de gehalten van metalen in mest gemeten in 1996, 2008 en 2017. Deze getallen zijn weergegeven in Tabel 2.1. Deze tabel geeft inzicht in de belangrijkste metalen in dierlijke mest en de veranderingen in metaalgehalten door de jaren heen.

Voor de gehalten aan zware metalen in dierlijke mest zijn door Van der Bolt et al. (2022) drie bronbestanden gebruikt die in de loop der jaren beschikbaar zijn gekomen. In 1996 is het eerste overzicht gepubliceerd door Driessen en Roos (1996). Deze studie bevat gegevens over een aantal organische mestsoorten (inclusief compost en slib) maar een beperkt aantal (6 tot 8) monsters per mestsoort. Omdat in de periode 1996 – 2008 een aantal wijzigingen in wetgeving heeft plaatsgevonden, o.a. over toegestane hoeveelheden aan metalen in diervoeders die van invloed kan zijn op de gehalten in dierlijke mest is in 2008 een nieuwe studie uitgevoerd (Römkens en Rietra, 2008). Daarbij zijn voor de drie belangrijkste mestsoorten de gehalten aan metalen (As, Cd, Cu, Pb, Mn en Zn) en nutriënten in mest gemeten waarbij onderscheid is gemaakt naar regio (Noord, Oost, Zuid, West) en type mestsoort (varkens-, runder- en kippenmest). In aanvulling daarop zijn in 2017 (Klein en Roskam, 2018) op vergelijkbare wijze monsters verzameld en zijn de gehalten aan metalen in mest bepaald. Daarbij zijn in 2017 meer metalen (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, Zn) gemeten dan in 2008 overeenkomstig de metalen waarvoor in deze studie de modellen zijn afgeleid. De data in Tabel 2.1 zijn overigens uitgedrukt per kilogram fosfaat. Dit is gedaan omdat daarmee de vracht aan metalen direct gekoppeld kan worden aan de (bekende) vracht aan fosfaat via dierlijke mest en kunstmest.

Uit de data in Tabel 2.1 blijkt dat met name de gehalten (uitgedrukt in mg metaal kg⁻¹ P) aan koper en zink in dierlijke mest hoog zijn. Dierlijke mest vormt daarom ook de dominante bron (> 95% van de totale aanvoer) voor de aanvoer van metalen naar de bodem. Vergelijken van de data uit 2008 en die uit 2017 toont aan dat voor de meeste metalen de verschillen klein zijn en waarschijnlijk meer het gevolg van de variatie door de aan- of afwezigheid van uitschieters dan van een systematische verandering. Tussen 1996 en 2017 is er ook geen sprake van een afname van het gehalte aan metalen in mest. Dit duidt erop dat maatregelen die in het verleden zijn genomen om het gebruik van metalen in de landbouwsector af te laten nemen geen effect hebben gehad.

Tabel 2.1. Gehalten aan metalen in de onderscheiden mestsoorten uitgedrukt in mg metaal kg⁻¹ P voor de drie perioden sinds 1996 (uit: Van der Bolt et al., 2022).

mesttype	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo
Rundvee (1996)	43	-	24	-	809	5062	-
Varken (1996)	30	-	22	-	743	21203	-
Pluimvee (1996)	32	-	12	-	455	5620	-
Rundveedrijfmest (2008)	199	-	31	-	801	17518	-
Varkendrijfmest (2008)	84	-	16	-	359	17935	-
Vleeskuikenmest (2008)	103	-	20	-	373	7244	-
Rundveedrijfmest (2017)	57	3091	24	383	2926	15074	757
Varkendrijfmest (2017)	31	1662	16	127	781	20194	300
Vleeskuikenmest (2017)	27	2005	15	68	613	10033	412
P kunstmest (lit)	0,84	-	79,2	3,7	1151	155	42,3
N kunstmest (lit)	1,3	-	0,19	-	3,3	5,4	-
mesttype	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Rundvee (1996)	1529	1485	-	-	-	-	18802
Varken (1996)	1071	806	-	-	-	-	35732
Pluimvee (1996)	831	860	-	-	-	-	22856
Rundveedrijfmest (2008)	588	611	-	-	-	-	27250
Varkendrijfmest (2008)	420	252	-	-	-	-	43783
Vleeskuikenmest (2008)	277	574	-	-	-	-	23975
Rundveedrijfmest (2017)	2040	386	15	92	15	205	25487
Varkendrijfmest (2017)	733	166	7	106	18	164	52943
Vleeskuikenmest (2017)	564	64	3	81	19	137	45702
P kunstmest (lit)	242	27,4	8,6	22,2	630	5,0	2858
N kunstmest (lit)	0,11	79	-	-	1,33	-	151

De aanvoer van metalen via mest bepaalt (op langere termijn) in hoge mate of voor deze metalen de gehalten in de bodem stijgen dan wel dalen. De mate van accumulatie van metalen in bodems is uiteraard ook afhankelijk van de afvoer van metalen via gewasafvoer en uitspoeling. De studie van Van der Bolt et al. (2022) bevat voor 14 metalen getallen voor de jaargemiddelde aan- en afvoer van metalen aan het maaiveld voor Nederland (Tabel 2.2). Voor vrijwel alle metalen accumuleert tussen de 56% (As) en 97% (U) van de aangevoerde vracht in de bovengrond. Daarbij is de aanvoer via dierlijke mest voor veel metalen dominant. De aanvoer via mest wordt deels gecompenseerd door de gewasafvoer, met name voor zink. Voor cadmium, molybdeen en antimoon blijkt aan- en afvoer ongeveer in evenwicht te zijn.

Tabel 2.2 Jaargemiddelde aan- en afvoer van metalen aan het maaiveld voor Nederland (ton/jr) voor de periode 1990 – 2019 uit: Van der Bolt et al., 2022).

Metaal	Depositie	Dierlijke mest	Kunst mest	Gewas afvoer	Oppervlakkige afspoeling	Toename bodemvoorraad	Accumulatie als % van de aanvoer
Arseen	7,2	7,5	0,4	-5,4	-1,2	8,4	56%
Barium	0,0	201,7	0,0	-8,8	-33,2	159,8	79%
Cadmium	2,7	1,8	1,7	-5,0	-0,9	0,4	6%
Kobalt	1,3	22,4	0,1	-3,9	-1,3	18,6	78%
Chroom	3,5	72,4	25,4	-5,7	-0,4	95,2	94%
Koper	53,7	1076,1	5,0	-195,3	-2,2	937,3	83%
Molybdeen	0,0	46,8	0,9	-40,2	-0,7	6,8	14%
Nikkel	11,9	78,0	5,1	-13,9	-3,2	78,0	82%
Lood	69,8	59,7	25,9	-40,1	-0,1	115,1	74%
Antimoon	0,0	0,9	0,2	-1,4	-0,1	-0,4	-34%
Seleen	0,8	7,3	0,5	-0,7	-0,4	7,4	87%
Uranium	0,0	1,2	13,7	-0,4	0,0	14,6	97%
Vanadium	18,1	14,5	0,1	-3,5	-1,6	27,6	84%
Zink	268,2	2177,5	108,7	-1549,7	-13,7	991,0	39%

2.2 Mobilisatie van metalen in de ondergrond door uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen

2.2.1 Natuurlijke aanwezigheid van metalen in mineralen

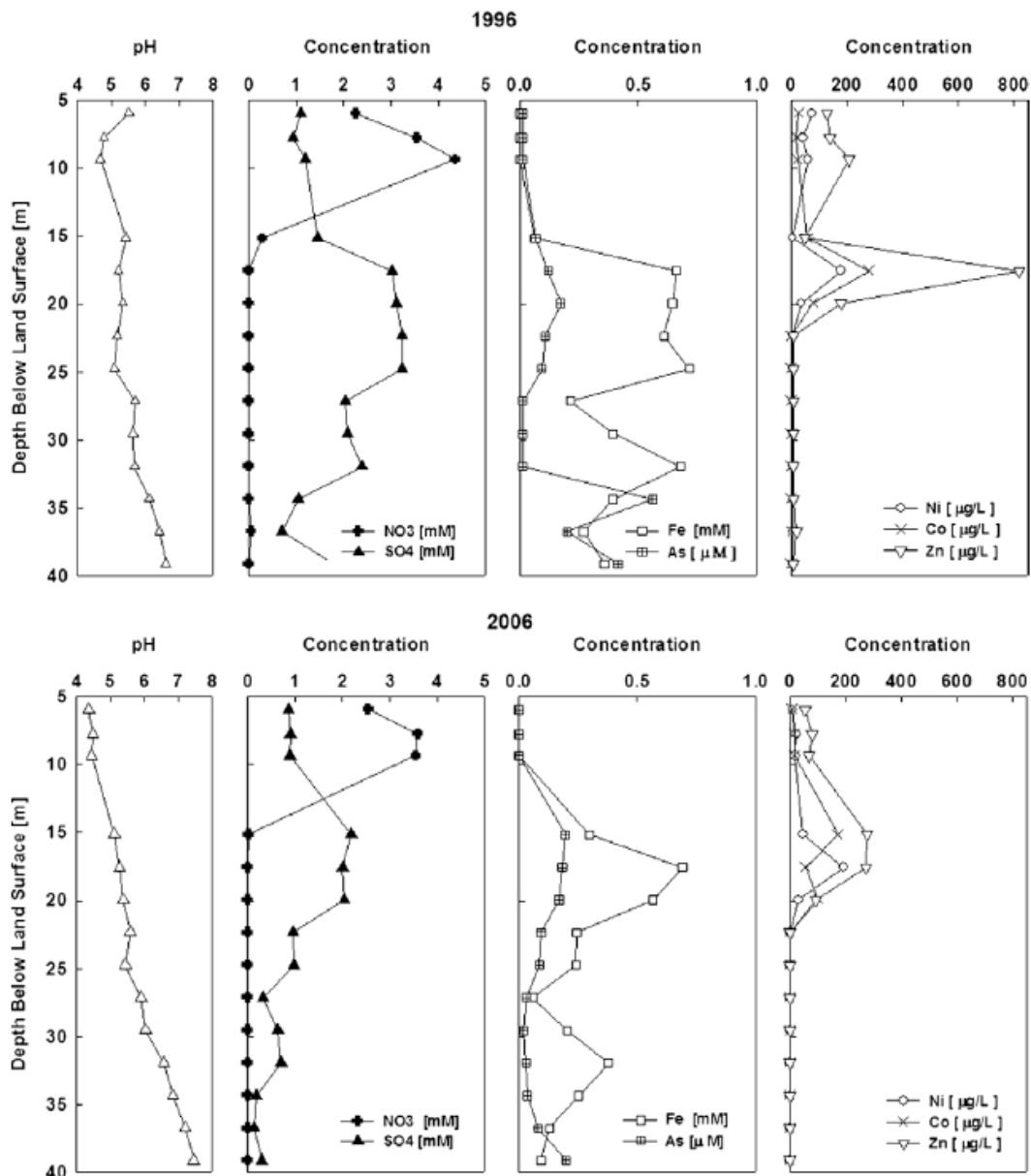
Metalen komen in de ondergrond van nature voor in mineralen, en komen van nature langzaam vrij in oplossing door het verweren van deze mineralen. Onder zure condities zijn opgeloste zware metalen mobieler doordat ze zich minder sterk hechten aan bodemdeeltjes. Dit leidt tot een natuurlijke achtergrondconcentratie in grondwater wat in kwelgebieden het oppervlaktewater kan belasten. Het gebruik van stikstof in de landbouw leidt tot verhoogde NO₃-concentraties en dat leidt weer tot extra oxidatiecapaciteit en verzuring in de ondergrond, waardoor sommige mineralen sneller oplossen en de metalen hierin vrijkomen. Het bekendste metaalhoudende mineraal is pyriet (FeS₂), maar ook kunnen sommige silicaten zoals glauconiet - (K,Na)(Fe,Al,Mg)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ – een bijdrage leveren.

Ijzersulfides zoals pyriet komen veelvuldig voor in de Nederlandse ondergrond (Griffioen et al., 2016). Pyriet ontstaat door neerslag van sulfides en Fe(II) die gevormd worden door reductie van respectievelijk sulfaat en Fe-hydroxides of door vertering van ijzerhoudende silicaten. Het komt dus alleen voor in het gereduceerde (zuurstofarme) deel van de ondergrond en de metaalgehalten kunnen sterk variëren. Een groot aantal metalen (waaronder As, Co, Mo, Ni, Pb, Se en Zn) kunnen gebonden worden in pyriet (Abraitis et al., 2004). Hierdoor is het oplossen en neerslaan van pyriet een 'source' of 'sink' voor deze metalen. Soms kunnen de concentraties van zware metalen in pyriet zelfs oplopen tot enkele procenten, met name arseen staat hierom bekend. Uit de studie Roskam and Griffioen (2011) 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 (veel atomen per ijzeratoom) voor arseen en het hoogst (weinig atomen per ijzeratoom) 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

pyriet verschillende gehalten aan sporenmatalen hebben, waarschijnlijk afhankelijk van de hydrologische en chemische omstandigheden tijdens de vorming. Huisman (1998) vermoedt dat de aanrijkingen in sporenelementen ontstaan in pyriet als Fe-oxides met geadsorbeerd As, Se, Co, Mo, Ni, Pb en Zn onder sulfaat-reducerende condities worden omgezet naar Fe-sulfides, waarbij de geadsorbeerde sporenelementen ook worden meegevangen.

2.2.2 Mobilisatie van metalen

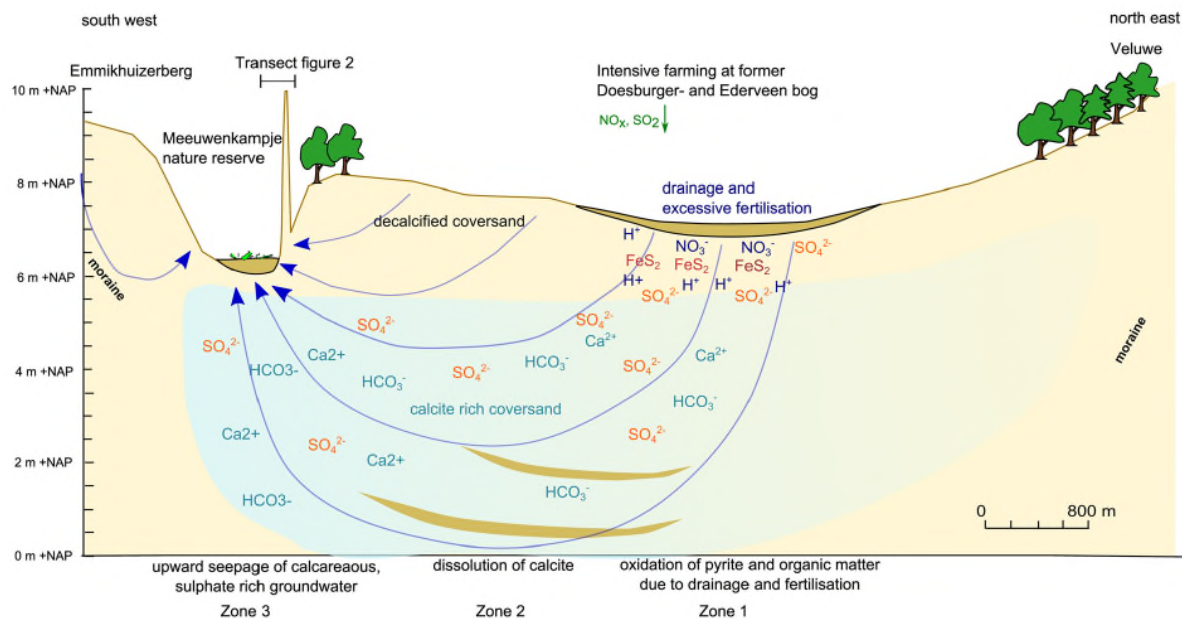
Waar pyriet onder invloed van nitraat oxideert, verdwijnt nitraat en komen Fe^{2+} en SO_4^{2-} vrij. Dat maakt het mogelijk om de door pyrietoxidatie beïnvloede locaties te herkennen en de concentraties zware metalen in deze monsters te beoordelen. Figuur 2.1 geeft een voorbeeld uit een studie van Zhang et al. (2009) waarin is aangetoond dat de Fe, As, Ni, Co en Zn concentraties in het grondwater sterk toenemen op het diepteniveau waar nitraat uit het grondwater verdwijnt (circa 15 m-mv).



Figuur 2.1 Concentratie diepteprofielen van pH, NO_3^- , SO_4^{2-} en Fe^{2+} (in mM) en vier sporenelementen (As in μM , Ni, Co en Zn, in $\mu\text{g/L}$) in grondwater in 1996 en 2006 nabij grondwaterwinning Boxmeer (uit Zhang et al., 2009).

De dwarsdoorsnede in Figuur 2.2 illustreert hoe een verhoogde nitraatinput onderaan een stuwwal doorwerkt in de kwaliteit van het kwelwater in het lager gelegen kwelgebied (Cirkel et al., 2014). In de ondergrond wordt nitraat afgebroken door een reactie met organisch materiaal of pyriet. Pyrietoxidatie leidt tot een toename van de sulfaatconcentratie en kan leiden tot een toename van de metaalconcentratie. Bij deze reactie wordt ook zuur gevormd en kan de ijzerconcentratie van het grondwater toenemen. Het gevormde zuur wordt vervolgens gebufferd door het oplossen van kalk (CaCO_3) dat in de ondergrond aanwezig is. Dit resulteert in een toename van de calciumconcentratie en de alkaliniteit van het grondwater. De toename van de calciumconcentratie kan vervolgens weer leiden tot desorptie van zware metalen die gebonden zijn aan kleimineralen. Kationuitwisseling door verhoogde concentraties aan macro-kationen zoals calcium en kalium is hierbij het belangrijkste desorptieproces (Schipper et al., 2000). Een verhoogde input van nitraat op de hoger gelegen delen van een gebied resulteert aldus in verhoogde concentraties sulfaat, alkaliniteit en calcium en mogelijk ijzer en zware metalen in het kwelwater. Pyrietoxidatie en kationuitwisseling kunnen op deze wijze dus een bron zijn voor de zware metalen belasting van het oppervlaktewater. In de recente studies van van Dijk et al. (2022) en Oste and Postma (2022) wordt hier ook aandacht aan besteed. Van Dijk et al. (2022) concluderen dat het moeilijk is om de bijdrage van pyrietoxidatie ten opzichte van andere landbouwbronnen te kwantificeren.

In de studie van Oste and Postma (2022) is een (beperkte) data analyse uitgevoerd om na te gaan of verhoogde arseenconcentraties in het oppervlaktewater correleren met verhoogde concentraties van allerlei andere metalen. Een dergelijke correlatie is namelijk een aanwijzing dat (natuurlijke) achtergrondbelasting via grondwaterkwel een bron is van deze metalen. Voor As is namelijk bekend dat grondwater een belangrijk bron is voor de belasting van het oppervlaktewater. Voor de gezamenlijke data van de waterschappen Rijn & IJssel, Vechtstromen, Drents Overijsselse Delta en Vallei & Veluwe zijn relaties met As gevonden voor Ni, Se, U, Co, Mn en in mindere mate voor V. Voor deze metalen kan grondwaterkwel dus een bron zijn.



Figuur 2.2 Conceptueel model van het effect van hoge nitraatinput op de kwaliteit van het kwelwater in beekdalen (uit: Cirkel, 2014).

3 Effecten van droogte en vernatting op metaal uitspoeling naar oppervlaktewater

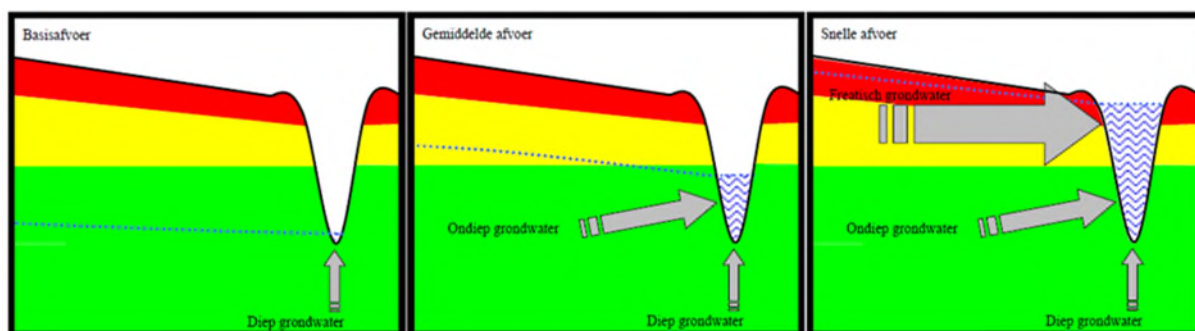
Dit hoofdstuk betreft een synthese van een selectie van rapporten om informatie te verkrijgen voor beantwoording van de tweede deelvraag: wat is de invloed van waterhuishoudkundige veranderingen (droogte en vernatting) op de uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewater? Het gaat dan om zowel hydrologische als bodemchemische processen. Voor wat betreft de hydrologische processen is er een onderscheid te maken tussen de invloed van (permanente) veranderingen in grondwaterstanden in bodemprofielen op de uitspoeling van metalen vanuit bodems naar het oppervlaktewater en de toename van kwelfluxen richting beekdalen als gevolg van vernattingsmaatregelen in natte natuurgebieden.

Bodemchemische processen betreffen het oplossen en neerslaan van (minerale)fases als gevolg van veranderingen in redoxcondities (zuurstofrijk of zuurstofarm), veranderingen in pH en veranderingen in bindingsvormen (chemische speciatie) van redoxgevoelige zware metalen. In de volgende paragrafen is het hydrologisch effect en bodemchemisch effect nader uitgewerkt.

3.1 Effect droogte en vernatting op metaal uitspoeling – hydrologisch effect

3.1.1 Metaal-uitspoeling uit bodems door veranderingen in grondwaterstanden

Grond- en oppervlaktewater maken deel uit van hetzelfde hydrologische systeem. Een verandering in grondwaterstand als gevolg van droogte of vernatting zal dus effect hebben op de afvoer naar het oppervlaktewater (Figuur 3-1). Onder droge omstandigheden wordt alleen diep grondwater afgevoerd en naarmate de grondwaterstand stijgt zal steeds ondieper grondwater worden afgevoerd. Uiteindelijk zal onder hele natte omstandigheden ook de afvoer via de bovengrond meedoen in de belasting van het oppervlaktewater. Zoals in het voorgaande hoofdstuk is beschreven hebben veel metalen een hoger gehalte in de bovengrond in vergelijking met de ondergrond. Dit is meestal gerelateerd aan bemesting van het maaiveld. Bij een (permanente) verhoging van de grondwaterstand zal er dus meer afvoer van metalen vanuit de ‘verrijkte’ bovengrond naar het oppervlaktewater plaatsvinden,



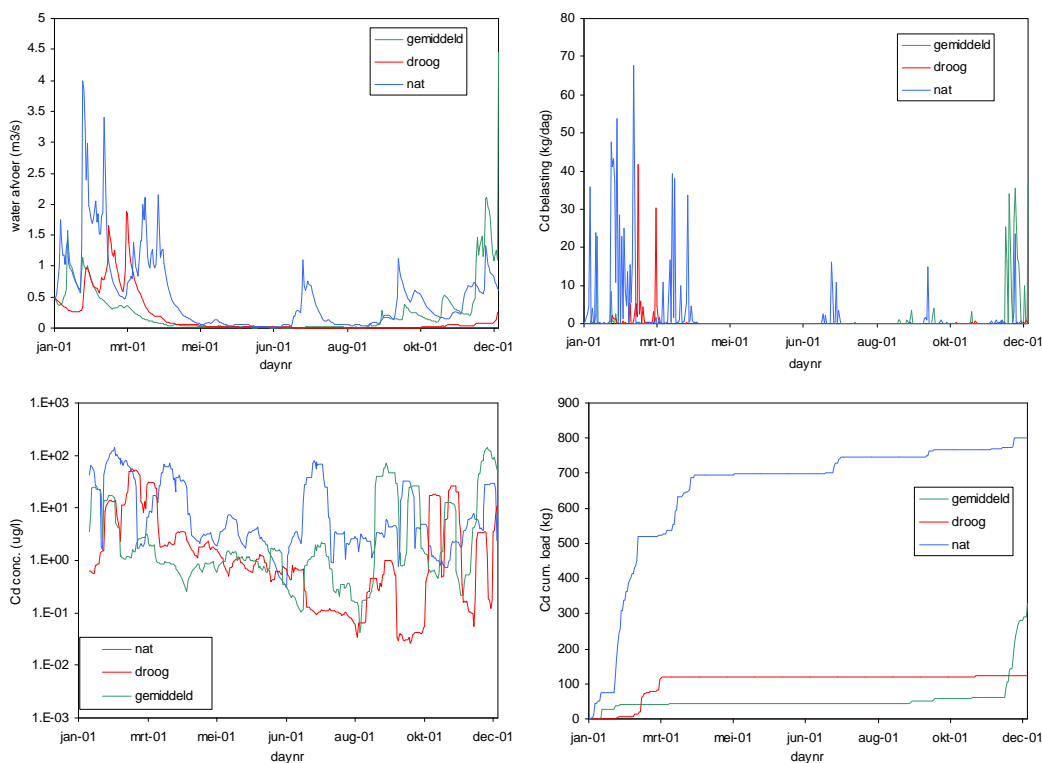
Figuur 3-1. Schematische visualisatie van relatie tussen de grondwaterstand, de waterafvoer naar oppervlaktewater en het gehalte aan stoffen in de bodem (bron: Deltares)

In meerdere studies is het effect van klimaatverandering (vernatting/verdroging) op de zware metalen uitspoeling vanuit diffuus belaste bodems naar het oppervlaktewatersysteem onderzocht (van der Grift et al., 2008; Visser et al., 2012; Wijngaard et al., 2017). Een aantal studies is uitgevoerd in het Kempen gebied in zuid Nederland waar

door de atmosferische uitstoot vanuit zinkfabrieken de bodem diffuus belast is met vooral Cd en Zn. Deze studies laten zien dat vernatting leidt tot een verhoogde uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewatersysteem.

Als voorbeeld is hieronder het resultaat uit Van der Grift, et al. (2008) weergegeven voor het stroomgebied van de Keersop in Noord-Brabant. Door aanwezigheid van de zinkfabrieken maar ook door belasting vanuit de landbouw is de bodem belast met zware metalen die vanaf de bovengrond langzaam uitspoelen naar het grondwater en het oppervlaktewater. Een groot deel van de metalenvracht bevindt zich nog in het ondiepe deel (bovenste circa 50 cm) van de bodem. Voor dit stroomgebied is het effect van een 'gemiddeld', 'droog' en 'nat' weerjaar op de waterafvoer en metalenbelasting van het oppervlaktewater berekend (Figuur 3.2).

De afvoer van water en de belasting met zware metalen vertoont een dynamiek die sterk door de weersomstandigheden wordt bepaald. Waterafvoer vanuit de bovengrond naar het oppervlaktewater vindt voornamelijk plaats in het vroege voorjaar en in het najaar. De patronen van stofvrachten aan Cd en Zn zijn overeenkomstig en sterk gerelateerd aan de waterafvoer.



Figuur 3.2 Waterafvoer (linksboven), Cd-concentraties oppervlaktewater (10 daags-voortschrijdend gemiddelde, linksonder), Cd-belasting vanuit de bodem naar oppervlaktewater (rechtsboven) en cumulatieve Cd-belasting (rechtsonder) vanuit de bodem naar het oppervlaktewater voor een gemiddeld (754 mm/jr), droog (602 mm/jr) en nat (943 mm/jr) (uit Van der Grift, et al., 2008).

Bovenstaande figuren illustreren dat een toename van de waterafvoer tevens leidt tot een toename van de belasting van het oppervlaktewater en een toename van de concentratie van Cd (en Zn) in de beek. Deze toename wordt veroorzaakt doordat een hoge waterafvoer optreedt in geval van hoge grondwaterstanden, waarbij Cd en Zn uit de bovenste en meest verontreinigde bodemlagen worden afgevoerd, ofwel de bijdrage van ondiepe routes met hogere concentraties neemt toe. De relatie tussen waterafvoer en de belasting met Cd en Zn is hierdoor niet lineair.

Dit wordt verder geïllustreerd in Tabel 3.1, waarin de procentuele waterafvoer en stofvrachten voor de historische en toekomstige situatie voor een droog, gemiddeld en nat jaar zijn weergegeven. Uit de tabel blijkt dat de

waterafvoer in een nat jaar 3 maal hoger is dan de afvoer in een droog jaar. In de huidige situatie echter zijn de Cd- en Zn-vrachten in een nat jaar respectievelijk 6,5 en 6,0 maal zo hoog als de afvoer in een droog jaar. In de toekomstige situatie is dit respectievelijk 5,3 en 4,6. De kleinere verschillen tussen natte en droge jaren voor de toekomstige situatie worden veroorzaakt doordat de Cd en Zn-verontreinigingen steeds dieper in de bodem zakken, waardoor in de toekomstige situatie ook in droge jaren uitspoeling uit de verontreinigde lagen optreedt.

Tabel 3.1 Relatieve waterafvoeren, Cd- en Zn-vrachten in de historisch en toekomstige situatie (jaren 2001 en 2061); waarden in % van de waarden van het jaar met gemiddelde weer

Type weer	Huidige situatie			Toekomstige situatie	
	Waterafvoer (% van gem.)	Cd-vracht (% van gem.)	Zn- vracht (% van gem.)	Cd- vracht (% van gem.)	Zn- vracht (% van gem.)
droog	68	38	40	44	52
gemiddeld	100	100	100	100	109
nat	201	244	232	232	243

3.1.2 Water- en stoffluxen naar kwelgebieden door vernattingsmaatregelen

Voor het verhelpen van de structurele verdroging van al dan niet nieuwe natte natuurgebieden worden vaak vernattingsmaatregelen ingezet. Vergroting van de toestroming van calcium- en bicarbonaatrijk grondwater is namelijk vaak nodig voor een duurzame zuurgraadbuffering van basenminnende ecosystemen. Het helpt om regenwaterinfiltratie, verzuring en veenoxidatie in beekdalbodem te verminderen. Bestrijding van verdroging en verzuring door vernattingsmaatregelen in het beekdal zelf of in de hoger gelegen infiltratiegebieden leidt tot een toename van de kwelflux. Dit kan daarmee ook leiden tot een hogere belasting van het beekdal met vooral sulfaat maar ook met nitraat en zware metalen, vooral als het toestromende grondwater afkomstig is uit hoger gelegen landbouwgebieden waardoor als gevolg van jarenlange overbemesting het grondwater verontreinigd is met deze stoffen (zie ook Figuur 2.2). Een hogere kwelflux leidt dan tot een hogere stofflux en dit heeft potentieel nadelige gevolgen voor het beekdal zelf en/of voor de belasting van het oppervlaktewater. De stoffluxen van nitraat naar beekdalen via kwelwater kunnen die van atmosferische stikstofdepositie vele malen overschrijden en de stoffluxen van sulfaat kunnen vele malen hoger zijn dan de vroegere piek van de zwaveldepositie (Aggenbach et al., 2020) en bijdragen aan accumulatie van ijzersulfiden en de hierin gebonden zware metalen in de bodem in kwelzones (zie ook paragraaf 3.2.1.2).

Bij een hogere kwelflux is het mogelijk dat een deel van de meekomende stofflux bijdraagt aan (nadelige) biochemische reacties in de bodem en de rest onveranderd wordt afgevoerd naar het oppervlaktewater door oppervlakkig afstromend kwelwater. Zo kan een deel van de aangevoerde sulfaat door de trage reactiesnelheid van de omzetting van sulfaat in sulfides bij een hogere kwelflux door de bodem heen spoelen. Bij een hoge kwelflux kunnen ook (gemobiliseerde) nutriënten en zware metalen worden afgevoerd met de afstroming van kwelwater, zoals bijvoorbeeld afvoer van in de bodem gemobiliseerd arseen/fosfaat. Door zulke effecten is het verband tussen een hogere stofflux en effecten op ecosystemen niet eenduidig.

3.2 Effect verdroging en vernatting op metaal uitspoeling – bodemchemisch effect

In de bovenstaande paragraaf is het fysische effect van veranderingen in hydrologische condities op de metalen uitspoeling naar het oppervlaktewater beschreven. Naast dit fysische effect speelt ook een bodemchemisch effect dat vooral het gevolg is van wisselingen in redoxcondities. Bij droogte en de hiermee gepaard gaande verlaging van grondwaterstanden kan een anoxische ondergrond met atmosferisch zuurstof in aanraking komen en treden er

oxidatieprocessen op. Het omgekeerde gebeurt bij vernatting. Dan kan de bodem anoxisch worden waardoor er reductieprocessen optreden. Verandering van redoxcondities heeft vooral effect op het oplossen of neerslaan van mineralen die metalen kunnen binden maar ook op de chemische speciatie van een aantal redox gevoelige metalen.

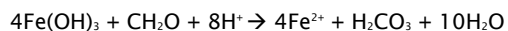
3.2.1 Oplossen of neerslag mineralen door veranderingen in redoxcondities

Metalen in de bodem zijn vaak geassocieerd met redox gevoelige reactieve bodembestanddelen. Dit zijn (minerale)fases die kunnen oplossen of juist gevormd worden bij een verandering in redoxtoestand. IJzerhydroxides en ijzersulfides zijn hiervan de belangrijkste voorbeelden. Zowel ijzerhydroxides als ijzersulfides hebben een hoge affiniteit voor binding van zware metalen die gemobiliseerd kunnen worden (en dus uitspoelen naar het oppervlaktewater) als deze fase in oplossing gaat. IJzerhydroxides zijn stabiel onder oxidische (zuurstofrijke) condities en kunnen in oplossing bij vernatting als de bodemcondities anoxisch (zuurstofloos) wordt. Voor ijzersulfides geldt het omgekeerde, deze zijn stabiel onder anoxische condities en kunnen als bodemcondities als gevolg van verdroging oxidisch worden in oplossing gaan. Algemeen kan gesteld worden dat het risico op mobilisatie van zware metalen uit de bodem het kleinst is als er geen veranderingen in redoxtoestand plaatsvindt. Zowel verdroging als vernatting kan dus een risico voor mobilisatie van zware metalen met zich meebrengen door bodemchemische processen die het gevolg zijn van veranderingen in redoxcondities. In de volgende twee paragrafen wordt nader ingegaan op de vorming en oplossen van beide (minerale)fases en de hieraan geassocieerde zware metalen.

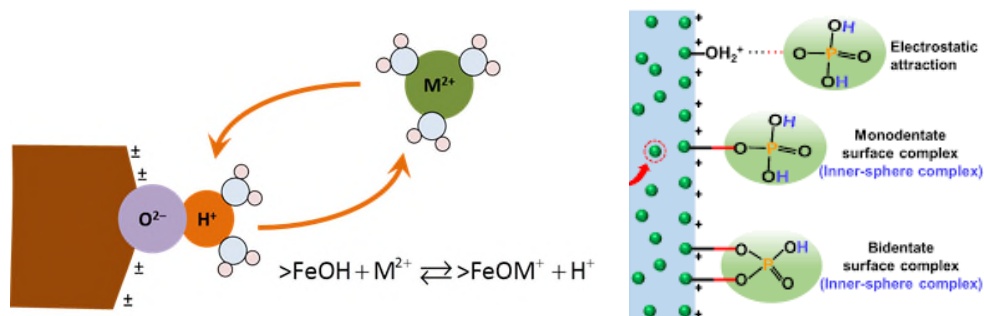
3.2.1.1 IJzerhydroxides

IJzerhydroxides komen veelvuldig en in allerlei vormen voor in gehalten kleiner dan 1% in bodems en sedimenten, vaak als coating op zandkorrels (van der Grift et al., 2022). Ook kunnen Fe-hydroxides voorkomen als ijzeroer dat bestaat uit grotere, verharde ijzeroxide-ijzerhydroxide-concreties. Oerbanken worden bijvoorbeeld vaak aangetroffen in de beekdal- en dekzandgebieden van Oost-Nederland. Fe-hydroxides hebben vooral een diagenetische oorsprong; ze ontstaan door neerslag vanuit een oververzadigde oplossing. Dit ontstaat bijvoorbeeld in kwelgebieden wanneer anoxisch ijzerhoudend grondwater in de onverzadigde zone terecht komt.

Wanneer een bodem, bijvoorbeeld als gevolg van vernatting, anoxisch wordt, kunnen Fe-hydroxides reduceren en in oplossing gaan. Hiervoor is dan ook een electronendonor nodig, meestal gaat het dan om organisch materiaal. Het reductief oplossen van ijzerhydroxides kan met de volgende reactievergelijking worden weergegeven:



Omdat het oppervlak van Fe-hydroxides geladen is, hebben veel metalen een affiniteit voor binding aan deze bodembestanddelen. De oppervlaktelading van Fe-hydroxides is pH afhankelijk, simpel gesteld positief geladen onder zure tot neutrale condities en pH-negatief onder basische condities. Hierdoor adsorberen anionen onder zure tot pH-neutrale condities en kationen onder basische condities (Figuur 3.3).



Figuur 3-2 sorptie van kation (links) en anionen (in dit geval fosfaat rechts) aan het oppervlak van ijzerhydroxides

Een aantal zware metalen komen in natuurlijke waterige oplossingen vooral als oxyanion voor. Denk hierbij aan arsenaat (AsO_4^{3-}), molybdaat (MoO_4^{2-}), selenaat (SeO_4^{2-}), chromaat (CrO_4^{2-}). Strikt genomen zijn arseen en seleen ook geen metalen. Deze verbindingen hebben een grote affiniteit voor binding als het oppervlak van Fe-hydroxides positief geladen is. Dit is vooral bij licht zure condities het geval. Er is algemeen bewijs dat arseen vrijkomt bij de reductie van sedimenten met het reducerend oplossen van Fe-hydroxides (Smedley and Kinniburgh, 2002). Daarnaast kan er ook gekeken worden naar het gedrag van fosfaat in bodems als gevolg van vernattingsmaatregelen. Dit is ook een oxyanion met een vergelijkbaar chemisch gedrag. De relatie tussen veranderingen in waterverzadiging en de mobilisatie van fosfaat in bodems is meer uitgebreid onderzocht dan dat van de hierboven genoemde anionen. Zo is het bekend dat bij herstel van de verdroogde hoogvenen na vernatting ijzer gebonden fosfaat in oplossing gaan doordat ijzerhydroxides en het hieraan gebonden fosfaat oplossen onder gereduceerde omstandigheden. Na reductie kan het opgeloste Fe(II) ook weer neerslaan als Fe-hydroxide als het water weer in contact komt met zuurstof. De opgeloste metalen kunnen dan weer aan de Fe-hydroxides worden gebonden. Dit oxidatieproces kan zowel in de bodem (bijvoorbeeld rond drainagebuizen of in de waterbodem onder drainerende watergangen) of in het oppervlaktewater zelf plaatsvinden. De uiteindelijke vracht van metalen die door het, als gevolg van vernatting, reducerend oplossen van Fe-hydroxides naar het oppervlaktewater uitspoelt zal ook van dit re-oxidatieproces afhangen.

Een voorbeeld van een studie naar effecten van vernatting op het oplossen en weer neerslaan van Fe-hydroxides en de mobilisatie van fosfaat als gevolg van dit proces is het werk van Zak et al. (2017) in Duitsland. In deze studie is onderzoek gedaan naar het effect van verwijdering van de toplaag op de fosfaatconcentratie in het poriewater van vernatte hoogvenen. Hiervoor zijn metingen gedaan van het poriewater in een plot waar de bovenlaag was afgeplagd en een referentieplot dat niet was afgeplagd nadat het waterpeil is opgezet. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 3.2. In deze tabel zijn de direct gemeten ijzer en fosfaatconcentraties in het poriewater weergegeven in drie opeenvolgende seizoenen nadat het waterpeil is opgezet en de concentraties nadat dit poriewater weer is belucht. H10 is het plot waar de toplaag niet is afgeplagd en H5 is het plot waarbij de bovenlaag (0-40 cm-mv) is geplagd. De tabel laat duidelijk zien dat de fosfaatconcentraties (als SRP = soluble reactive phosphorus = ortho-fosfaat) in het poriewater een factor 15 tot 60 hoger zijn in het niet geplagde H10 gebied ten opzichte van het geplagde H5 gebied. De molaire Fe:P ratio van gedegradieerd veen bepaalt vervolgens de P concentratie van het poriewater na beluchting (SRPaerated PW) en daarmee het risico op de uitspoeling van P naar nabijgelegen oppervlaktewater. De bodemonsters genomen in de herfst 2006 uit het H10-area zijn als gevolg van een lage Fe:P ratio (gemiddeld 0.8) gevoelig voor P uitspoeling naar het oppervlaktewater. Dit bodemonster bevat te weinig ijzer om na de beluchting het eerder vrijgekomen fosfaat weer vast te leggen. Voor de monsters uit de hierop volgende twee seizoenen is geen duidelijk verschil in SRPaerated PW tussen de monsters uit het H10-area en H5-area.

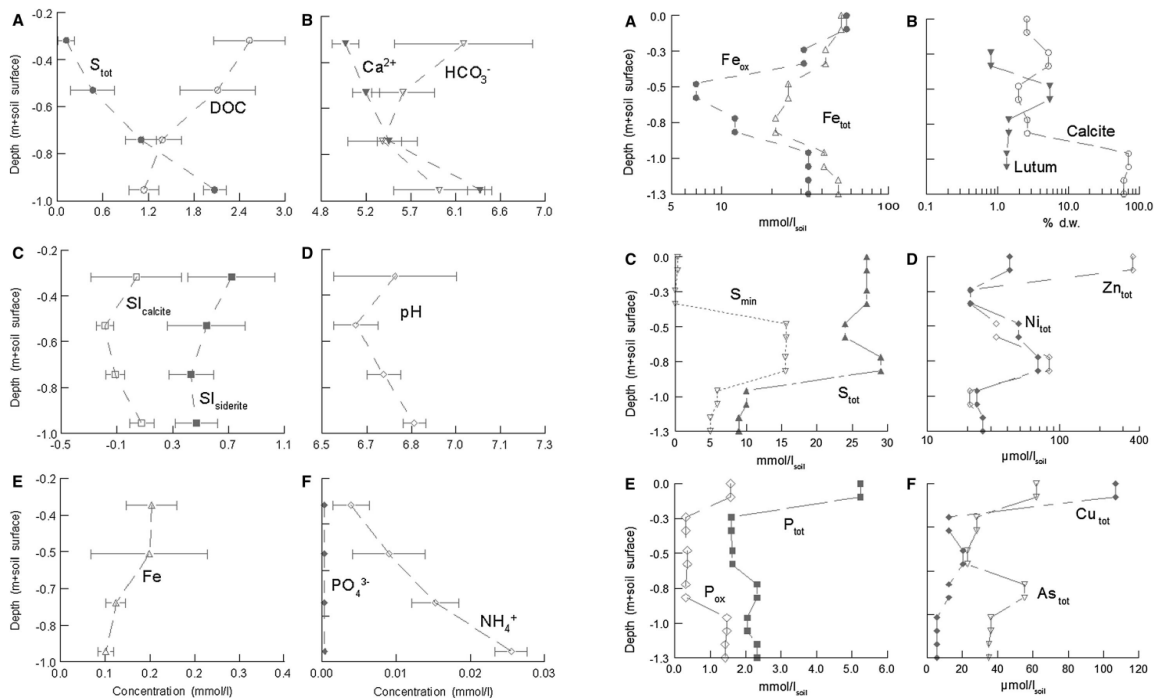
Tabel 3.2. Poriewaterconcentraties en molaire verhouding van ijzer (Fe) en fosfaat (SRP) alsmede de SRP- en Fe-concentraties na beluchting van het poriewater en de resulterende retentie van SRP en Fe. H10-area is gebied zonder verwijdering van de toplaag, H5-area is gebied waar de toplaag is verwijderd (Zak et al., 2017)

	Fall 2006 (n=3)		Winter 2006 (n=9)		Summer 2007 (n=9)	
	H10-area	H5-area	H10-area	H5-area	H10-area	H5-area
el. Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	550	497	576	543	706	481
	496–565	493–546	467–1260	458–609	429–1306	440–514
pH	7.2	7.3	7.0	6.9	6.6	7.3
	6.8–7.2	7.3–7.4	6.7–7.3	6.6–7.2	6.5–7.0	7.1–7.5
SRP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1219	20	950	60	1894	40
	1048–3680	19–28	555–3355	17–174	620–6962	8–124
Fe (mg L^{-1})	1.7	0.6	31	1.1	38	0.8
	0.6–5	0.6–0.9	9.9–118	0.5–2.9	12–181	0.3–4.5
Molar Fe:P ratio	0.8	18	17	8	9	19
	0.3–0.9	16–18	3–37	1–47	2–23	3–128
Fe retention (%)	53	48	93	64	97	24
	45–96	42–70	61–99	4–98	16–100	0–97
SRP retention (%)	49	50	99	48	99	53
	5–61	50–74	60–100	17–96	18–100	0–87
Fe _{aerated} PW (mg L^{-1})	0.3	0.6	3.2	0.2	1	0.4
	0.2–0.8	0.6–0.9	0.2–9.2	0.1–1.4	0.310	0.1–1.4
SRP _{aerated} PW ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1153	10	11	21	27	11
	533–1429	5–14	1–453	1–141	4–506	6–112

Voor metalen die als kationen voorkomen heeft het oplossen van ijzerhydroxides geen direct gevolg. Deze adsorberen vooral aan kleideeltjes en organische materiaal. Bij vernatting (en extra kwel) gaat de pH omhoog, wat gunstig is voor de binding aan bodemdeeltjes.

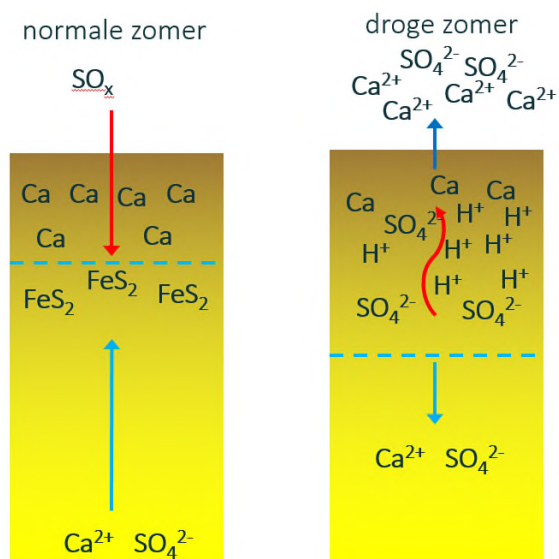
3.2.1.2 Ijzersulfides

In paragraaf 2.2 is al beschreven dat pyrietoxidatie een bron kan zijn van metalenbelasting van het oppervlaktewater. In het kader van de vraagstelling uit dit onderzoek kunnen we wel een onderscheid maken tussen pyrietoxidatie door uitspoeling van nitraat en als gevolg van verlaging van grondwaterpeilen. Dit laatste is immers veel meer gerelateerd aan droogte. In paragraaf 3.1.2 is al beschreven dat oxidatie van pyriet door nitraat in hoger gelegen landbouwgebieden kan leiden tot aanvoer van ijzer, sulfaat en zware metalen naar de kwelgebieden. Dit kan direct uitspoelen naar het oppervlaktewater maar kwelgebieden zijn biogeochemisch reactieve zones waardoor deze stoffen hier ook kunnen accumuleren. In deze kwelgebieden is de bodem vaak organisch stof rijk waardoor het sulfaat weer gereduceerd raakt en met Fe(II) kan neerslaan. De al eerder genoemde studie van Cirkel et al. (2014) geeft in een bodemprofiel de concentratie van een aantal (redoxgevoelige) elementen in het poriewater en in de bodem zelf (Figuur 3-3). Voor het poriewater is vooral de afname van diep naar ondiep van de S_{tot} (sulfaat) concentratie en toename van DOC van belang. Dit duidt op de vorming van ijzersulfides door reactie van sulfaat met organisch materiaal. In het bodemprofiel is er tussen -1 en -0.4 m een duidelijke toename van het S_{min} gehalte (pyriet). Dit deel van het bodemprofiel bevat ook hogere gehalten aan As, Ni en Zn. Het diepste deel van pyrietrijke laag bevat de hoogste gehalten aan zware metalen. Dit is een aanwijzing dat bij pyrietvorming in aanwezigheid van zware metalen in het poriewater deze preferent worden vastgelegd in het gevormde pyriet. In dit geval zal de extra aanvoer van zware metalen via kwel na vernatting worden vastgelegd in de ondergrond (en niet het oppervlaktewater bereiken) totdat er later eventueel weer verdroging optreedt en het pyriet kan oxideren.



Figuur 3-3. Concentratie-diepte profielen van poriewatersamenstelling (links) en bodemgehalten (rechts) in kwelgebied gevoed door sulfaatrijk grondwater (Cirkel et al., 2014).

Het effect van pyrietoxidatie door droogte speelt vooral wanneer pyriet in contact komt met zuurstof. Wanneer de bodem (ondiepe) pyriet bevat kan er bij verlaging van de grondwaterstand snel en veel pyrietoxidatie optreden. De hoeveelheid zuurstof is dan immers onbeperkt. De vorming van zure katekleigronden is een voorbeeld van het effect van pyrietoxidatie in onverzadigde zones. Kateklei 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 katekleigronden, maar ook de karakteristieke roestbruine Fe hydroxide vlekken komen veelvuldig voor. Uitspoeling van metalen zoals arseen, nikkel en zink uit deze verzuurde kleibodems kan leiden tot verontreiniging van grond- en oppervlaktewater. Kateklegonden komen vooral voor in de diepe droogmakerijen in laag Nederland maar het is niet ondenkbaar dat vergelijkbare bodemchemische processen ook optreden in beekdalen die lange tijd gevoed zijn met sulfaatrijk grondwater en veel ijzersulfides hebben opgebouwd en waar tijdens (extreem) droge omstandigheden de grondwaterstand daalt (Aggenbach et al. 2020). Sulfaatbelaste kwelzones bouwen hierdoor een 'zuurbom' op die in een droge zomer afgaat en kan leiden tot sterke bodemverzuring en mobilisatie van zware metalen (Figuur 3-4). In het geval van de bodem in het kwelgebied van Figuur 3-3 zal het wegzakken van een grondwaterstand dieper dan 40 cm-mv voorkomen moeten worden.



Figuur 3-4. Schematische weergave van accumulatie van ijzersulfiden in de bodem door aanvoer van sulfaat door grondwater en interne bodemverzuring door oxidatie van geaccumuleerde sulfiden in een extreem droge periode. In perioden met een normale waterstand accumuleren ijzersulfiden op enige diepte onder maaiveld waar langdurig gereduceerde omstandigheden heersen. In een extreem droge periode kan de sulfidenrijke laag in contact komen met zuurstof. De ijzersulfiden oxideren waardoor zware metalen vrij kunnen komen en vormen zwavelzuur dat kalk oplost en calcium en zware metalen van het adsorptiecomplex desorbeert.

3.2.2 Verandering speciatie redoxgevoelige metalen

Voor de metalen kan een onderscheid gemaakt worden tussen redoxgevoelige en niet redoxgevoelig elementen. As, Cr, Se zijn voorbeelden van redoxgevoelige elementen in water. Deze elementen zijn redoxgevoelig omdat ze verschillende oxidatietoestanden kennen en komen vaak als een verbinding met zuurstofatomen voor (oxyanionen). De speciatie van deze elementen kan veranderen bij veranderingen in redoxcondities. Omdat het chemische gedrag van het element afhankelijk is van de speciatie kan de redoxtoestand effect hebben op de mobiliteit van de redoxgevoelige elementen in de bodem. Hieronder wordt voor enkele elementen kort de redoxafhankelijke speciatie en het mogelijke effect van verdroging en vernatting op de speciatie en het hieraan gerelateerde risico op uitspoeling naar het oppervlaktewater beschreven. Arseen is het meest bestudeerde element.

De belangrijkste redoxvormen van arseen in natuurlijk water zijn arsenaat (As(V)O_4^{3-}) en arseniet (As(III)O_3^{3-}). Daarnaast kan arseen ook voorkomen als As^{3-} en As^0 , maar dan is het in vaste fasen gebonden. Zoals in de voorgaande paragraaf al is beschreven, is er algemeen bewijs dat arseen vrijkomt met het reducerend oplossen van Fe-hydroxides. Het is hierbij niet altijd duidelijk of arseen eerst vrijkomt als arsenaat en dan in oplossing gereduceerd wordt naar arseniet of dat geadsorbeerd arseen een redoxtransformatie ondergaat van arsenaat naar arseniet en desorbeert als Fe-hydroxide reducerend oplost (Cherry et al. 1979). Het is daarnaast wel duidelijk dat arsenaat sterker aan Fe-oxide adsorbeert dan arseniet bij gelijke condities in pH en As-concentratie. Dit betekent dat arseen onder anoxische condities mobieler is dan onder oxische condities. Vernatting heeft dan een dubbel effect: naast mobilisatie van geadsorbeerd arseen heeft dit ook het gevolg dat arseen mobieler wordt in de bodem doordat arseniet het dominante species is.

Voor chroom zijn de belangrijkste redoxvormen chromaat (Cr(VI)O_4^{2-}) en Cr^{3+} . Cr(VI) is giftiger en over het algemeen mobieler dan Cr(III). Onder oxische omstandigheden is chromaat stabiel en onder anoxische omstandigheden Cr(III). Omdat onder lichtzure tot basische omstandigheden Cr(VI)-verbindingen, d.w.z. CrO_4^{2-} , HCrO_4^- en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, niet sterk worden opgenomen door veel bodems, kunnen ze zeer mobiel zijn. Anderzijds slaat Cr(III) onder deze

omstandigheden gemakkelijk neer als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ of kan als kation gebonden worden aan negatief geladen oppervlaktes van kleimineralen. Reductie van chromaat door Fe^{2+} is zeer snel: tijdsintervallen in de orde van minuten zijn waargenomen (Richard and Bourg, 1991). Chromaat kan ook goed door organisch materiaal gereduceerd worden (Kožuh et al., 2000). De oxidatie van Cr^{3+} naar CrO_4^{2-} verloopt niet heel erg gemakkelijk met alleen zuurstof. Hiervoor zijn ook oppervlaktes van MnO_x -mineralen nodig (Liang et al., 2021). Bij vernatting wordt het giftige Cr(VI) omgezet in Cr(III) dat onder pH neutrale condities zal neerslaan als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ of kan als kation geadsorbeerd worden. De mobiliteit van chroom neemt dus af bij vernatting.

Voor seleen zijn de belangrijkste redoxvormen selenaat ($\text{Se}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}$) en seleniet ($\text{Se}(\text{III})\text{O}_3^{2-}$) en selenide ($\text{Se}(-\text{II})$). Onder gereduceerde omstandigheden is selenide stabiel. In bodems en sedimenten komt het dan als een ijzer-selenide (FeSe) fase voor, meestal als vervanger van zwavel in ijzersulfiden. Dit is de meest onoplosbare vorm van seleen (Masscheleyn et al., 1990). De oxidatie van selenide tot seleniet is snel en vindt direct plaats na de oxidatie van ijzer. Onder oxische omstandigheden oxideert seleniet langzaam tot selenaat. Selenaat is meer mobiel in bodems dan seleniet en de mobiliteit van seleniet neemt af onder meer zure omstandigheid (Ahlrichs and Hossner, 1987).

4 Conclusies en aanbevelingen

Uitspoeling van metalen vanuit de bodem in het landelijk gebied is een belangrijke bron voor de belasting van oppervlaktewater. Belangrijke bronnen van deze metalen is de aanvoer naar de bodem die direct aan bemesting is gerelateerd en oxidatie van pyriet door uitspoeling van nitraat. De bijdrage van verschillende bronnen is moeilijk te kwantificeren en zal ook per metaal verschillen. Voor veel metalen geldt dat er onder de huidige bemestingspraktijk nog sprake is van een accumulatie in de bodem. Dit geldt met name voor koper en zink dat in hoge gehalten in dierlijke mest voorkomt. Voor deze en andere zware metalen geldt dat er tussen 1996 en 2017 geen sprake was van een afname van de gehalten in mest. Dit duidt erop dat maatregelen die in het verleden zijn genomen om het gebruik van metalen in de landbouwsector af te laten nemen geen zichtbaar effect hebben gehad op de belasting van het watersysteem met metalen. Vanuit de waterkwaliteit bezien betreffen vooral seleen, kobalt en barium de probleemstoffen (aantal normoverschrijdingen). Belasting van het oppervlaktewater via het grondwater lijkt van belang te zijn, maar er zijn nog grote onzekerheden over de herkomst van metalen die in het oppervlaktewater worden aangetroffen, en kwantificering van de bronnen is nog niet mogelijk.

Naast directe bemesting, kan uitspoeling van nitraat in hoger gelegen delen van stroomgebieden leiden tot ophoping van zware metalen in bodems in de lager gelegen kwelzones. De uitspoeling van nitraat zet namelijk pyrietoxidatie en desorptieprocessen in gang, waardoor sulfaat ontstaat en zware metalen in oplossing gaan. Deze stoffen stromen met het grondwater mee naar de kwelzones die gekenmerkt worden door een ondiep gereduceerd milieu. Hierdoor wordt het sulfaat (weer) omgezet in sulfides en neemt de mobiliteit van zware metalen weer af waardoor ze in de kwelzone accumuleren. Ophoping van zware metalen en sulfides in kwelgebieden (vaak natuurgebieden) is ongewenst vanwege toxische effecten op bodemleven, en daarmee de hele voedselketen. Daarnaast kunnen de metalen en sulfides weer vrijkomen indien de grondwaterstand structureel of tijdelijk daalt, als gevolg van droogte of waterhuishoudkundige ingrepen. Oxidatie van deze sulfides (ook pyrietachtige neerslagen) kan leiden tot sterke bodemverzuring, sulfaatpiek en mobilisatie van zware metalen.

Droogte en vernatting kan een effect hebben op de uitspoeling van metalen vanuit de bodem naar het oppervlaktewater. Dit kan direct het gevolg zijn van een verandering in waterhuishouding en hiermee samengaande waterfluxen richting het oppervlaktewater (hydrologisch proces). Ook kan dit het gevolg zijn van chemische processen door veranderingen in redoxtoestand die leiden tot het oplossen of neerslaan van minerale fasen met een hoge affiniteit voor binding van zware metalen en een veranderingen in speciatie van redoxgevoelig zware metalen waardoor deze meer of minder mobiel worden (bodemchemische proces). Tabel 4.1 geeft een samenvatting van de belangrijkste processen.

Hydrologische processen spelen vooral bij vernatting als de grondwaterstand zich hoger of langduriger in het bodemprofiel bevindt. Hierdoor kan de uitspoeling naar het oppervlaktewater toenemen omdat het grondwater in contact komt met ondiepere bodemlagen die over het algemeen hogere gehalten aan metalen bevatten en de reistijden naar het oppervlaktewater korter zijn (verhoogde connectiviteit). Vernattingsmaatregelen in het beekdal zelf of in de hoger gelegen infiltratiegebieden helpen om regenwaterinfiltratie, verzuring en veenoxidatie in beekdalbodem te verminderen. Bij toename van de kwelflux door vernattingmaatregelen kan dit (oud) schoon en kalkrijk grondwater zijn maar het kan, afhankelijk van de geohydrologische situatie, ook landbouw beïnvloed grondwater zijn. In dit geval kan een toename van de kwelflux naar het beekdal ook leiden tot een hogere belasting van het beekdal met sulfaat en zware metalen. Dit kan potentieel nadelige gevolgen hebben voor het beekdal zelf en/of voor de belasting van het oppervlaktewater.

Het belang van bodemchemische processen speelt zowel bij droogte als bij vernatting en is vooral het gevolg van veranderingen in redoxcondities in de bodem. Hierbij kunnen we verschillende effecten onderscheiden:

- Bij vernatting speelt vooral het risico van reductief oplossen van ijzerhydroxides in de bodem. Ijzerhydroxides zijn stabiel onder oxidische condities en kunnen oplossen onder anoxische condities. Indien ijzerhydroxides oplossen als gevolg van een verandering in redoxcondities zullen de metalen die hiermee geassocieerd zijn in oplossing gaan. Dit geldt vooral metalen die als oxyanion voorkomen (As, Cr, Se, Mo) omdat deze (net zoals fosfaat) een hoge affiniteit hebben voor adsorptie aan ijzerhydroxides. Ook van een aantal andere metalen is bekend dat deze kunnen co-precipiteren met ijzerhydroxides (Co, U, V en Ni). De uiteindelijke belasting van het oppervlaktewater als redoxcondities in de bodem veranderen door vernatting is wel afhankelijk van secundair optredende bodemchemische reacties, zoals neerslag van ijzersulfides in systemen waar voldoende organische materiaal en sulfaat aanwezig is en neerslag van ijzerhydroxides als dit water weer wordt belucht. Beluchting kan plaatvinden voordat het water in het oppervlaktewater terecht komt, bijvoorbeeld in de overgangzone tussen grond- en oppervlaktewater.
- Bij (kortdurende en extreme) droogte kunnen ijzersulfides die in het bodemprofiel zijn geaccumuleerd oxideren wanneer deze in contact komen met atmosferisch zuurstof. Als deze sulfides verhoogde gehalten aan metalen bevatten zullen deze gemobiliseerd worden. Daarnaast speelt dat de oxidatie van ijzersulfides een sterk verzurend effect heeft. Als gevolg van deze verzuring kunnen metalen die in het bodemprofiel zijn geadsorbeerd aan bodemdeeltjes in oplossing gaan. Dit speelt vooral in kwelgebieden (organisch stof rijke beekdalen) waar door aanvoer van sulfaatrijk grondwater er opbouw van sulfide in het bodemprofiel heeft kunnen plaatsvinden.
- Voor een aantal metalen geldt dat deze zelf ook redoxgevoelig zijn waardoor deze bij een verandering in redoxtoestand andere stoffeïenschappen krijgen die hun mobiliteit in de bodem verandert. Dit geldt vooral voor metalen die als anion voorkomen (As, Cr, Se, Mo, U).

Wisselende redoxcondities in de bodem kunnen dus tot mobilisatie van zware metalen leiden en daarmee een risico vormen voor uitspoeling naar het oppervlaktewater. Mobilisatie als gevolg van bodemchemische reacties kan worden voorkomen door anoxische systemen zoveel mogelijk anoxisch te houden en oxidische systemen zoveel mogelijk oxidisch te houden. Uiteraard is dit in de praktijk niet altijd haalbaar. Er zijn (goede) argumenten te bedenken om vernattingsmaatregelen door te voeren en (extreme) droogte kan ook niet altijd worden voorkomen. In dat geval moet rekening worden gehouden met een risico op toename van de zware metalen uitspoeling naar het oppervlaktewater. Door het complex aan hydrologische en bodemchemische processen die invloed hebben is het verband tussen een waterhuishoudkundige maatregelen en effecten op mobiliteit van zware metalen niet eenduidig te beschrijven. Het uiteindelijke effect van vernatting en/of droogte op de mobilisatie van zware metalen zal locatie-specifiek zijn. Vooral de bodemchemische eigenschappen, (historische) belasting van het gebied en de geohydrologische setting zullen hierbij bepalende factoren zijn.

Op basis van deze literatuurstudie kan de conclusie worden getrokken dat generieke maatregelen die (op termijn) in het landelijk gebied de uitspoeling van metalen uit bodem naar het oppervlaktewater kunnen beperken zijn: 1) reductie van het metaalgehalte in mest en 2) beperking van de nitraatuitspoeling in stroomgebieden waar de ondergrond pyriethoudend is.

Tabel 4.1. Samenvatting van processen die een rol kunnen spelen bij de mobiliteit van zware metalen richting het oppervlaktewater bij vernatting en (extreme) droogte.

	Hydrologische processen	Chemische processen
Vernatting	<ul style="list-style-type: none"> toename belasting oppervlaktewater door verhoging grondwaterstanden i.r.t verontreinigde ondiepe bodemhorizonten toename kwelflux naar beekdalen met landbouw beïnvloed grondwater (ophoping en tijdbom) 	<ul style="list-style-type: none"> oplossen ijzerhydroxides onder zuurstofloze omstandigheden en mobilisatie van zware metalen die hieraan zijn gebonden toename pH door meer toestroom kalkrijk grondwater en verminderde mobilisatie positief geladen metalen versnelde accumulatie zware metalen in beekdalen door neerslag van sulfiden als gevolg van verhoogde aanvoer sulfaatrijk grondwater verandering speciatie redoxgevoelige zware metalen en hierdoor een veranderingen in mobiliteit
Droogte	<ul style="list-style-type: none"> tijdelijke verlaging van de grondwaterstand 	<ul style="list-style-type: none"> pyrietoxidatie in (beekdal)bodems en mobilisatie zware metalen die hiermee zijn geassocieerd en (sterke) verzuring als zuurstofloze bodem in contact komt met atmosferisch zuurstof toename mobiliteit metalen door afname pH vorming ijzerhydroxides en immobilisatie zware metalen versnelde afbraak bodem organisch materiaal en hierdoor een verlies aan adsorptieplekken voor zware metalen verandering speciatie redoxgevoelige zware metalen en hierdoor een veranderingen in mobiliteit

4.1 Aanbevelingen

In dit rapport zijn de belangrijkste bronnen van zware metalen die kunnen leiden tot een toename van de gehalten in bodems (en daarmee een risico vormen voor de belasting van het oppervlaktewater) en processen die een rol kunnen spelen in de verspreiding van zware metalen in het bodem-watersysteem als gevolg van vernattingsmaatregelen en droogte op een rij gezet en beschreven. Dit is een belangrijke basis om het risico op een eventuele toename van de belasting van het oppervlaktewater als gevolg van maatregelen die in het kader van het PPLG ten aanzien van een klimaatrobuuste inrichting (water vasthouden, vernatten) voor de situatie/omstandigheden in de provincie Overijssel nader te kunnen duiden. Om maatregelen af te wegen en effecten te duiden is het immers van belang om eerst te weten waarna gekeken moet worden. De vraag “in welke mate bemesting vanuit de landbouw verantwoordelijk is voor een toename van de verspreiding van metalen en wat de invloed is van waterhuishoudkundige veranderingen (vernatting, droogte) op de verspreiding” is, mede door de complexiteit van de mogelijke gevolgen, in dit rapport (nog) niet beantwoord.

Er zijn aanbevelingen te formuleren om de bovenstaande vraag meer specifiek te kunnen beantwoorden.

Er is voor Overijssel nog geen bronnenanalyse die aangeeft wat de bijdrage is van landbouw, rioolwaterzuivering, natuurlijke processen etc. aan de zware metalen belasting van het oppervlaktewater, zoals dat voor nutriënten al wel gedaan is. Een dergelijke bronnenanalyse waarbij tenminste de bijdrage van landbouw en van natuurlijke processen worden onderscheiden zal zeker helpen om de bovenstaande vraag te kunnen beantwoorden.

Om op korte termijn het mogelijke effect van vernatting en (extreme) droogte op het risico van metalenuitspoeling naar het oppervlaktewater beter in beeld te brengen wordt geadviseerd om de in dit rapport beschreven processen nader in beeld te brengen voor de specifieke situatie in de provincie Overijssel. Hiervoor wordt geadviseerd om een regionale (data)analyse kan gericht worden op de metalen die nu als probleemstof (meeste normoverschrijdingen) voor de oppervlaktewaterkwaliteit worden gesignaleerd. Zijn er specifieke gebieden aan te wijzen waar deze metalen een probleem vormen? Wat weten we over de herkomst van deze metalen en de concentraties in het grondwater? Zijn deze metalen redoxgevoelig? En hoe verandert de mobiliteit van deze metalen onder wisselende redoxcondities. Een dergelijke (data)analyse is een regionale verdieping van het landelijk onderzoek naar de aanpak van normoverschrijdende metalen dat door Deltares wordt uitgevoerd.

Vervolgens wordt aanbevolen om op basis van beschikbare data en informatiebronnen het effect van waterhuishoudkundige maatregelen op de zware metalen-belasting van het oppervlaktewater in te schatten of door te rekenen. Dit zal resulteren in een kaart met kenmerkende deelgebieden waarop het risico op een toename in mobiliteit als gevolg van vernatting en droogte wordt weergegeven. Hierbij kan gedacht worden aan een regionale analyse gericht op de vergelijking van (verwachte) grondwaterstanden na vernattingmaatregelen met dieptes van verontreinigde bodemhorizonten waarbij tevens rekening wordt gehouden met de bodemtype afhankelijke chemische samenstelling (m.n. gehalten aan ijzerhydroxides in ondiepe bodemhorizonten). Tevens wordt aanbevolen om een regionale verkenning uit te voeren op het voorkomen van pyrietlagen in bodemhorizonten die bij (extreme) droogte boven de grondwaterspiegel komen te liggen.

In de veronderstelling dat modellen geen eenduidig antwoord kunnen geven is het voor de langere termijn zinvol om aanvullend veld/pilot onderzoeken uit te voeren naar effecten van inrichtingsmaatregelen op de mobilisatie van zware metalen. Dergelijk onderzoek moet uitwijzen of er gebieden en/of situaties denkbaar zijn waar het risico op mobilisatie van zware metalen dermate groot is dat aanvullende of mitigerende maatregelen nodig zijn. Hierbij kan in eerste instantie gedacht worden aan het uitvoeren van vernattingsexperimenten voor specifieke veldsituatie. Daarnaast kan het bijvoorbeeld zinvol zijn om landelijke cijfers over zware metalen in mest te regionaliseren, lokale kartering van pyrietlagen in ondiepe bodemhorizonten in beekdalen uit te voeren en metaalgehalten van pyrieten te analyseren. Ook wordt aanbevolen om locatie-specifiek onderzoek uit te voeren naar de herkomst van (extra) toestromend kwelwater naar beekdalen bij vernattingmaatregelen: wat is de bijdrage van het landbouw beïnvloed kwelwater ten opzichte van (oud) schoon en kalkrijk kwelwater.

Er zijn aanwijzingen dat EDTA afkomstig uit landbouwactiviteiten (mineralen, bestrijdingsmiddelen) metalen uit de vaste fase van de bodem kan mobiliseren. De vraag is of dat een post/proces is om ook rekening mee te houden. Er wordt aanbevolen om op basis van (provinciale) data hiervan een schatting te maken.

5 Referenties

- Abraitis, P.K., Patrick, R.A.D. and Vaughan, D.J. (2004) Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing* 74, 41-59.
- Aggenbach, C.J.S., J.J., N., Huyghe, P. and van, D.R. (2020) Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen. VBEN, Driebergen.
- Ahrlrichs, J.S. and Hossner, L.R. (1987) Selenate and Selenite Mobility in Overburden by Saturated Flow. *Journal of Environmental Quality* 16, 95-98.
- Cirkel, D., Van Beek, C., Witte, J.P.M. and Van der Zee, S. (2014) Sulphate reduction and calcite precipitation in relation to internal eutrophication of groundwater fed alkaline fens. *Biogeochemistry* 117, 375-393.
- Driessen JJM, Roos AH. (1996). Zware metalen, organische microverontreinigingen en nutriënten in dierlijke mest, compost, zuiveringsslib, grond en kunstmeststoffen. Wageningen, RIKILT, Rapport 96.14.
- Griffioen, J., Klaver, G. and Westerhoff, W.E. (2016) The mineralogy of suspended matter, fresh and Cenozoic sediments in the fluvio-deltaic Rhine-Meuse-Scheldt-Ems area, the Netherlands: An overview and review. *Netherlands Journal of Geosciences* 95, 23-107.
- Huisman, D.J. (1998) Geochemical characterization of subsurface sediments in the Netherlands. Huisman, S.I.
- Klein en Roskam (2018). Zware metalen in dierlijke mest in 2017 Deltares rapport. 11202236-002-BGS-0001
- Kožuh, N., Štupar, J. and Gorenc, B. (2000) Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. *Environmental Science & Technology* 34, 112-119.
- Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J. and Wei, Y. (2021) A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment* 774, 145762.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick Jr, W.H. (1990) Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environmental Science & Technology* 24, 91-96.
- Oste, L. and Postma, J.F. (2022) Advies aanpak normoverschrijdende metalen (concept). Deltares, Utrecht.
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research* 25, 807-816.
- Römkens PFAM, Rietra RPJJ. (2008). Zware metalen en nutriënten in dierlijke mest in 2008. Alterra. Wageningen, Alterra-rapport 1729.
- Roskam, G. and Griffioen, J. (2011) Een verkennende studie naar sporenelementen in pyriet in Nederlandse geologische afzettingen. TNO, Utrecht, p. 24.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- van der Bolt, F., Römkens, P., Renaud, L., Bootsma, H., Brussée, T., Janssen, G. and Qu, J. (2022) LWKM zware metalen: Emissieberekeningen voor de EmissieRegistratie 1990-2019.
- van der Grift, B., Hockin, A.E., van Vliet, M., Dijkstra, J. and Janssen, G. (2022) Kennisimpuls Waterkwaliteit - Geochemisch bufervermogen ondergrond: Beschikbare data, 3D modellen en trendanalyse, p. 77.

van der Grift, B., Joris, I., Janssen, G., Bronders, J., Kroes, J., Bonten, L., Groenendijk, P., De Smedt, F. and Seuntjens, P. (2008) Een grondwatermodel voor de Vlaamse en Nederlandse Kempen: fase 2: modellering. TNO Bodem en Water.

van Dijk, G., Koks, A.H.W., Postma, J. and Smolders, A. (2022) Zware metalen in het oppervlaktewater. Een studie naar concentraties van zware metalen in oppervlakte-, grond- en drainagewater, de (water)bodem, normoverschrijdingen en potentiële bronnen in het beheergebied van waterschap Hollandse Delta.

Visser, A., Kroes, J., T.H. van Vliet, M., Blenkinsop, S., Fowler, H.J. and Broers, H.P. (2012) Climate change impacts on the leaching of a heavy metal contamination in a small lowland catchment. Journal of Contaminant Hydrology 127, 47-64.

Wijngaard, R.R., van der Perk, M., van der Grift, B., de Nijs, T.C.M. and Bierkens, M.F.P. (2017) The Impact of Climate Change on Metal Transport in a Lowland Catchment. Water, Air, & Soil Pollution 228, 107.

Zak, D., Meyer, N., Cabezas, A., Gelbrecht, J., Mauersberger, R., Tiemeyer, B., Wagner, C. and McInnes, R. (2017) Topsoil removal to minimize internal eutrophication in rewetted peatlands and to protect downstream systems against phosphorus pollution: A case study from NE Germany. Ecological Engineering 103, 488-496.

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, 6716-6726.

Jaar van publicatie
2023

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

Groninghaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

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

KWR 2023.018 | 17 februari 2023 ©KWR

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

Keywords

metalen, bodems, uitspoeling oppervlaktewater, droogte, vernatting