

Hardheid grondwater, oorzaak toename en handelingsperspectieven

Datum

12 maart 2024

Auteurs

Dr. B. (Bas) van der Grift
A. (Alex) Hockin MSc

Rapport nr.

BTO 2024.032

Opdrachtgever

BTO bedrijfsonderzoek
BTO Bronnen en Omgeving

Kwaliteitsborger

Dr. N. (Niels) Hartog

Project nr.

402045-282 & 402045-365

Project begeleiding

Joop Mentink (WMD), Janet Hoven (WMD),
Falco van Driel (WML), Birgitta Putters
(WML), Martin de Jonge (Vitens)

Project manager

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

Status

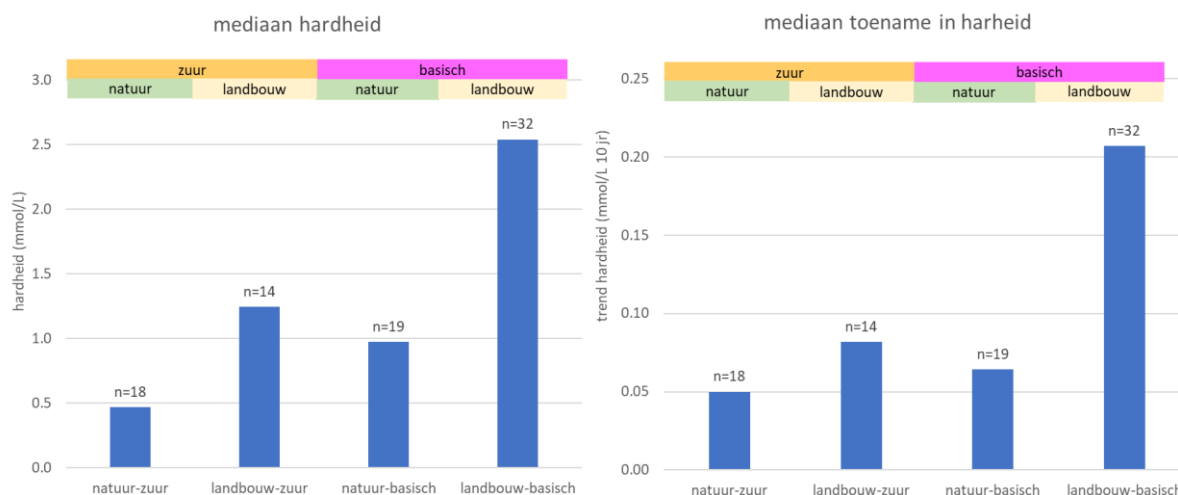
Dit rapport is openbaar

Samenvatting

Veel grondwaterwinning in Nederland hebben te maken met een toename van de hardheid van het grondwater. Het ontstaan van hardheid, de som van calcium- en magnesiumconcentraties, is in kalkhoudende systemen het gevolg van verschillende geochemische bufferreacties in de ondergrond waarbij kalk in oplossing gaat. Activiteiten aan maaiveld die resulteren in de verzuring van grondwater door sterk zuur of koolzuur (CO₂) en gebufferd worden door oplossing van kalk leiden tot een toename van de hardheid.

In dit onderzoek is voor zowel het ruwwater van freatische en semi-spanningswater grondwaterwinningen in Nederland en het grondwater in de ondiepe ondergrond tot circa 25 m-mv een analyse uitgevoerd naar de toestand en trends in hardheid en CO₂-spanning van grondwater in relatie met ruimtelijke kenmerken zoals landgebruik en bodemeigenschappen. Hiervoor is een gebiedstypebenadering toegepast waarbij steeds mediaanwaarden voor de karakteristieke gebieden zijn berekend. Er wordt er niet op individuele meetlocatie of winningen ingezoomd om lokaal specifiek hydrogeochemische processen te ontrafelen. Dit is gedaan om de factoren op te helderen die invloed hebben op het ontstaan van hardheid. De uiteindelijke doelstelling van dit onderzoek is om op basis van het verkregen inzicht handelingsperspectieven te genereren om op hardheid te kunnen sturen.

Uit het onderzoek is gebleken dat er een duidelijk invloed is van het landbouwkundig handelen in het grondwaterbeschermingsgebied op de hardheid van het ruwwater. De groep freatische en semi-spanningswater winningen met een dominant agrarisch landgebruik heeft gemiddeld genomen een 2,5x zo hoge hardheid in vergelijking met dezelfde type winningen met vooral natuurgebied in het grondwaterbeschermingsgebied. Daarnaast is ook de stijging van de hardheid in mg/L.jr zelfs tot bijna 3x groter in de landbouw-gedomineerde winningen ten opzichte van de natuur-gedomineerde winningen.



Mediane hardheid en mediane trend in hardheid van freatisch en semi-spanningswater winningen in Nederland ingedeeld in vier karakteristieke groepen (n = aantal winningen per groep).

Dit verschil tussen de natuur- en landbouw-gedomineerde winningen geldt voor zowel de groep winningen met een kalkrijke ondergrond als met een kalkarme ondergrond. Het ruwwater van de groep landbouw-gedomineerde winningen met een kalkrijke ondergrond is met een mediane hardheid van 2.6 mmol/L twee keer zo hard als de groep landbouw-gedomineerde winningen met een kalkarme ondergrond. In deze 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 (CO_2) afkomstig van wortelademhaling en mineralisatie van organisch materiaal. In kalkarme systemen leidt het gebruik van calcium- en magnesiumzouten aan maaiveld en toepassen van mest op landbouwgronden weliswaar tot een toename van de hardheid in het onttrokken grondwater maar niet tot een niveau waarop dit voor de drinkwaterproductie zorgelijk wordt.

Uit het onderzoek is verder gebleken dat in kalkrijke systemen iets minder helft van de hardheid in het ruwwater veroorzaakt door kalkverwerking met sterk zuur en iets meer dan de helft door kalkverwerking met CO_2 . In het ondiepe grondwater (8-10 m-mv) is een dalende trend van de hardheid gevonden, waarschijnlijk doordat de toevoer van sterk zuur de afgelopen decennia is afgenomen. De CO_2 -spanning in de ondergrond en de hiervan afhankelijke CO_2 -hardheid lijkt daarentegen wel toe te nemen, waarschijnlijk door intensivering van de landbouwproductie wat leidt tot een hogere wortelademhaling en permanente verlaging van de grondwaterstanden in organische stof rijke bodems waardoor er meer afbraak van het bodem organisch materiaal plaatsvindt. Een deel van het in de bodem geproduceerde CO_2 zal met het neerslagoverschot naar het grondwater uitspoelen. Hoeveel er naar de atmosfeer verdwijnt en naar het grondwater uitspoelt is niet duidelijk.

Handelingsperspectieven om hardheid te verminderen in kalkrijk systemen zullen zich moeten richten op het verder verlagen van de zuurbelasting van bodems en zuurproductie in bodems. Hierbij kan een onderscheid gemaakt worden tussen het verminderen van de toevoer of productie van sterk zuur zoals zure depositie, verzurende werking van meststoffen en pyrietoxidatie met nitraat of zuurstof (door verlaging van grondwaterstanden) en het zwakke zuur CO_2 . Toevoer van sterk zuur kan beperkt worden door vermindering van de stikstofdepositie en het gebruik van verzurende meststoffen zoals ammoniumsulfaat uit chemische luchtwassers. De CO_2 productie in bodems kan verminderd worden door extensivering van de landbouwproductie en het voorkomen van de verlaging van grondwaterstanden in bodems rijk aan organische stof.

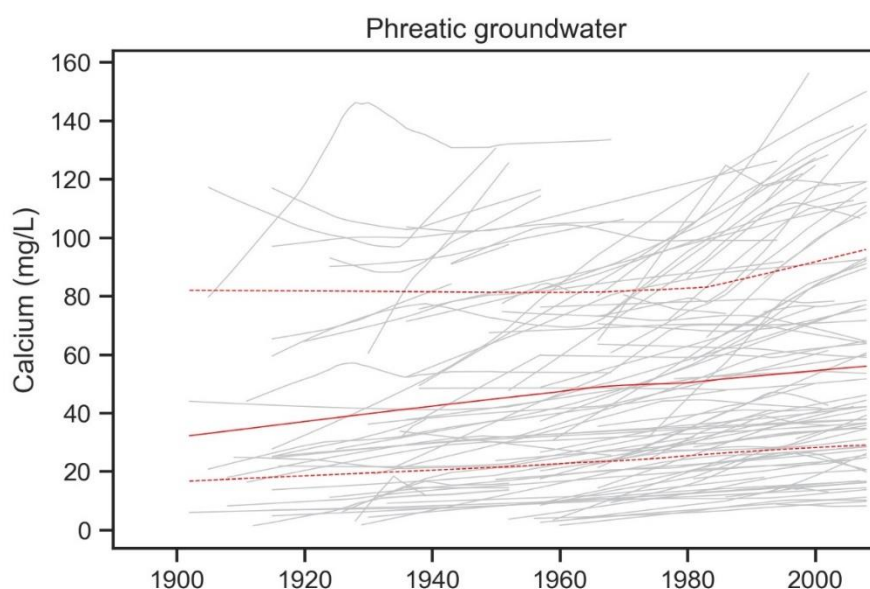
Inhoud

Inhoud	4
1 Inleiding	5
2 Data en methode	8
2.1 Grondwaterwinningen	8
2.2 Ondiep grondwater	9
3 Toestand en trend in ondiepe grondwaterwinningen	11
3.1 Hardheid	11
3.2 CO ₂ -spanning	14
4 Toestand en trend in ondiep grondwater	16
4.1 Hardheid	16
4.2 CO ₂ -spanning	18
4.3 Effect van CO ₂ -spanning op ontstaan van hardheid	21
5 Handelingsperspectieven	23
5.1 Bodemverzuring als bron van hardheid	23
5.2 CO ₂ -spanning en CO ₂ -hardheid	25
5.3 Prognose hardheid ontwikkeling ruwwater op basis van meetnetdata	26
I Groepering freatische semi-spanningswater winningen	29
II Toestand en trend hardheid	30

1 Inleiding

Diffuse belasting van het ondiepe grondwater als gevolg van uitspoeling van stoffen uit landbouwgronden heeft een negatieve invloed op de grondwaterkwaliteit. In de drinkwaterwereld ligt de focus van oudsher op stikstof (nitraat), gewasbeschermingsmiddelen en soms op sporenelementen (bijvoorbeeld als gevolg van pyrietoxidatie door nitraat). Voor deze parameters gelden strikte normen waaraan het drinkwater moet voldoen vanwege nadelige gezondheidtrisico's. Dankzij de geochemische bufferprocessen in de ondergrond wordt een heel groot deel van de nitraatvracht die uitspoelt naar het grondwater omgezet naar stikstofgas. Vaak leiden bufferprocessen in de ondergrond tot een toename van de hardheid (som van de calcium- en magnesiumconcentratie) van grondwater. Daarnaast worden landbouwgronden bekalkt waardoor er ook hardheid naar het grondwater uitspoelt. De toename van de hardheid als gevolg van landbouwkundig handelen is een probleem voor de drinkwaterproductie omdat bij een (te) hoge hardheid het ruwwater moet worden onthard, wat een grote kostenpost is voor de waterbedrijven.

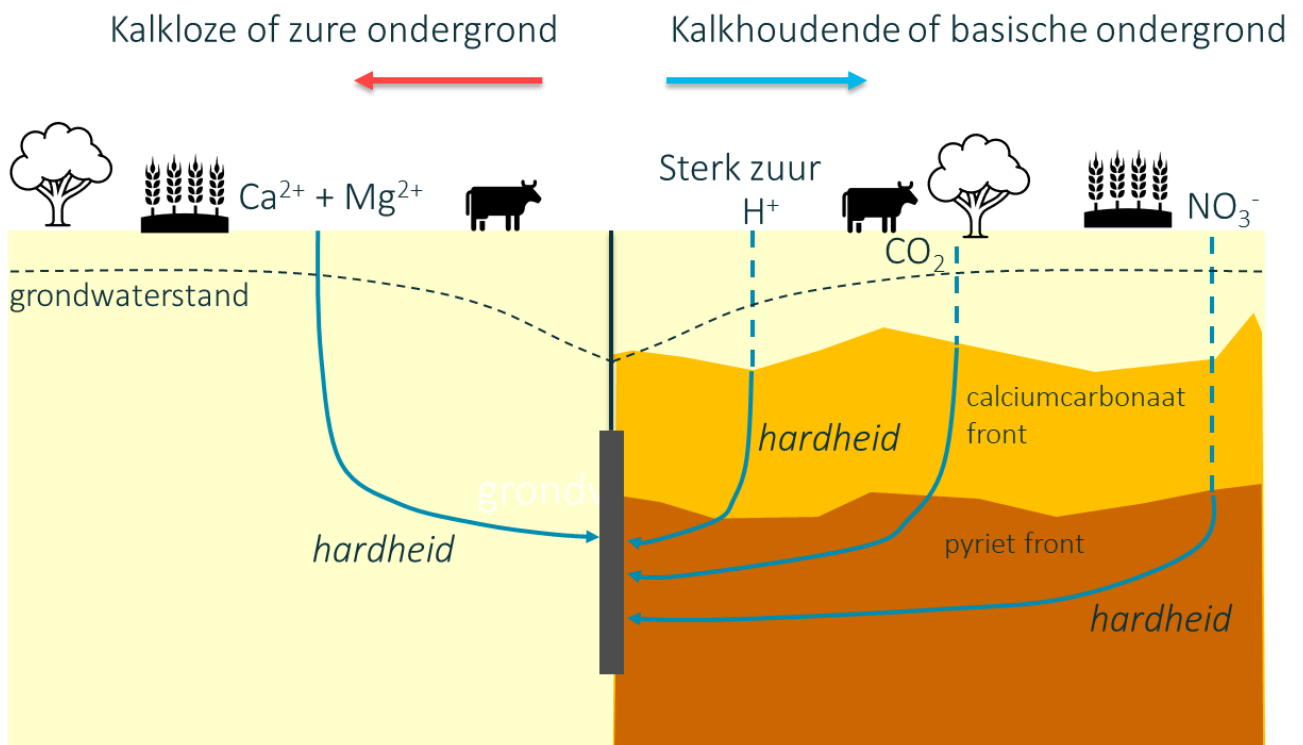
Beleidsmatig is er nauwelijks aandacht voor de relatie tussen landbouwkundig handelen op hoge zandgronden en de hardheid van grondwater terwijl in veel grondwaterwinningen de hardheid van het ruwwater toe blijft nemen. Recent uitgevoerd onderzoek toont aan dat de hardheid van het ruwwater bij veel pompstations toeneemt: bij 70% van de freatische grondwaterwinningen was er tot 2008 sprake van een significante trendmatige toename van de hardheid (Figuur 1.1).



Figuur 1.1. Langjarige tijdreeksen voor de hardheid van het gezamenlijk ruwwater van individuele freatische grondwaterwinningen met hierdoor getrokken (in rood) de mediane trendlijn en P25 en P75 trendlijn door middel van een Lowess smooth (bron: Van der Grift et al., 2022).

Eerder onderzoek uitgevoerd in de jaren '90 heeft inzichten opgeleverd in de processen die tot een toename van de hardheid van onttrokken grondwater kunnen leiden (Van der Grift en Van Beek, 1996, Van Beek, 1997). Bronnen van hardheid zijn de calcium en magnesiumbelasting aan maaiveld (als gevolg van bekalking of aanvoer van Ca en Mg zouten) en het oplossen van kalk als gevolg van verschillende verzuringsprocessen (Figuur 1.2). Hierbij kan een onderscheid gemaakt worden tussen verzuring als gevolg van sterk zuur belasting en CO₂ productie. Ruimtelijke

kenmerken zoals landgebruik, bodemtype en geochemische samenstelling van de ondergrond hebben invloed op het ontstaan van hardheid. Kwantitatief inzicht in de relatie tussen gebiedskenmerken en de hardheid ontwikkeling ontbreekt echter tot nu toe. We weten dus wel welke processen een rol spelen maar welke factoren het meest bepalend zijn voor hoe de hardheid zich ontwikkelt bij individuele grondwaterwinningen is nog niet duidelijk. Mogelijk is dit ook een reden waarom er beleidsmatig nog weinig aandacht voor is. Ook is het niet duidelijk tot welke concentratieniveaus de hardheid door kan stijgen bij een gelijkblijvende landbouwpraktijk of bij (autonome) ontwikkelingen zoals de gewenst overgang naar kringlooplandbouw en op welke termijn dit speelt.



Figuur 1.2. Bronnen van hardheid in grondwater met een onderscheid naar een kalkarm en een kalkrijk systeem.

Het Nederlandse landbouwbeleid staat momenteel voor een grote uitdaging om een transitie te maken naar een meer duurzame en minder op massaproductie gericht landbouwpraktijk. Een speerpunt hiervan is het landelijk beleid richting kringlooplandbouw. In het kader ontwikkelingen richting kringlooplandbouw zou het waardevol zijn naast richtlijnen voor betere benutting van nutriënten ook richtlijnen voor optimalisatie van de hardheid van grondwater te ontwikkelen. Voor het drinkwaterbedrijf kan dit de inspanning voor ontharding mogelijk op termijn verminderen.

In dit onderzoek is voor zowel het ruwwater van freatische en semi-spanningswater winningen in Nederland en het grondwater in de ondiepe ondergrond tot circa 25 m-mv een analyse uitgevoerd naar de toestand en trends in hardheid en CO₂-spanning van grondwater in relatie met ruimtelijke kenmerken zoals landgebruik en bodemeigenschappen met als doel om:

- Vast te stellen hoe de patronen tussen landgebruik en bodemtype enerzijds en hardheid en CO₂-spanning anderzijds in de ondiepere ondergrond liggen.
- De evolutie van hardheid en CO₂ spanning vanaf het bovenste grondwater naar het iets diepere grondwater en de grondwaterwinningen te duiden.

In peilbuizen in de ondiepere ondergrond is de relatie tussen landgebruik en grondwaterkwaliteit, in dit geval de hardheid en de CO₂-spanning, meer eenduidig dan in het gezamenlijk ruwwater. Grondwaterkwaliteit analyses in het bovenste en ondiepe grondwater kunnen daarom bijdragen leveren aan het inzicht in het ontstaan van hardheid in het (diepere) grondwater en daarmee aan het ontwikkelen van handelingsperspectieven er om de hardheid van het grondwater te beïnvloeden.

De gebruikte meetgegevens betreffen een dataset met langjarig meetreeksen van de chemische samenstelling van het gezamenlijk ruwwater van de pompstations in Nederland (KIDAP dataset aangevuld met data uit REWAP), de dataset van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit (LMG) waarin het ondiepe grondwater tussen 8 en 25 m-mv wordt bemonsterd en geanalyseerd, de dataset van het EWM (Early Warning Meetnet) van Vitens en de dataset OGOR (Optimaal Grond- en Oppervlaktewater Regime)-meetnet van de provincie Limburg. Dit laatste twee meetnetten betreffen het meest ondiepe grondwater. De meetpunten van het OGOR-meetnet liggen voornamelijk in natte natuurgebieden.

Het onderzoek naar hardheid en CO₂-spanning in het ondiepe grondwater is uitgevoerd door een master student van de Vrije Universiteit en uitgebreid gerapporteerd in Scherper (2023).

2 Data en methode

2.1 Grondwaterwinningen

Op basis van twee datasets is een analyse uitgevoerd naar de toestand en trends in hardheid en CO₂-spanning van grondwater dat onttrokken wordt voor de drinkwaterproductie. Dit betreft de KIDAP-database die gemiddelde jaarlijkse anorganische waterkwaliteitsgegevens van het ruwwater van alle drinkwaterwinning in Nederland tot 2008 bevat (Mendizabal et al., 2011). De drinkwaterwinningen in de KIDAP-database zijn ingedeeld in 5 groepen, namelijk: freatisch, freatisch/semi-spanningswater, spanningswater, duininfiltratie, oeverinfiltratie en kalksteenwinningen. Voor de analyse zijn alleen de freatische en freatisch/semi-spanningswaterwinningen gebruikt omdat in deze ondiepe winningen de duidelijkste relatie bestaat tussen activiteiten aan maaiveld en de kwaliteit van het onttrokken grondwater. Een semi-spanningswaterwinning betekent dat het gewonnen water afkomstig is uit een deels freatisch, deels afgesloten watervoerend pakket. Deze meetreeksen zijn vanaf 2008 aangevuld met data uit REWAB. REWAB is het systeem dat gebruikt wordt door de Nederlandse drinkwaterbedrijven om de drinkwaterkwaliteitsgegevens vast te leggen. De CO₂-spanning is met behulp van het hydrogeochemisch rekenmodel PHREEQC berekend uit de macrochemische grondwatersamenstelling (pH en alkaliniteit).

Vervolgens is een gebiedstype benadering gebruikt om de grondwaterwinningen te categoriseren in karakteristieke groepen. De groepsindeling is gebaseerd op criteria waarvan uit eerder onderzoek is gebleken dat deze van belang zijn voor de hardheid ontwikkeling van het grondwater (Van der Grift en Van Beek, 1996). Hierbij wordt een onderscheid gemaakt in het dominantie landgebruik in het grondwaterbeschermingsgebied, de kalktoestand van de ondergrond en de redoxcondities van het grondwater (Tabel 2.1). Op basis van deze criteria zijn alle ondiep grondwaterwinning in Nederland ingedeeld in 1 van de 8 groepen. Hierbij moet bedacht worden dat onttrokken grondwater altijd een mengsel is van water met een verschillende herkomst en het grondwaterbeschermingsgebied nooit één homogeen landgebruik heeft. De indeling in groepen is dus altijd gebaseerd op dominantie in selectiecriteria van de drie categorieën. Enkele winningen met te weinig data of een niet selectief landgebruik (zoals dominant bebouwd gebied) zijn uit de dataset verwijderd waardoor de analyse uiteindelijk is uitgevoerd met 83 grondwaterwinningen. Vervolgens is bekeken of er verschillen bestaan in de toestand en trends van de hardheid en de CO₂-spanning tussen deze groepen. Hiervoor is in dit rapport de mediaanwaarde per groep gepresenteerd. Het aantal winningen per groep varieert tussen 4 (natuur-anaeroob-zuur) en 19 (landbouw-anaeroob-basisch). De uiteindelijk groepsindeling is weergegeven in bijlage I.

Tabel 2.1 Categorisering van grondwaterwinning op basis van drie criteria.

Categorie	Criterium	Label
Landgebruik	Aandeel landbouw in grondwaterbeschermingsgebied	Landbouw-gedomineerd
	Aandeel natuur in grondwaterbeschermingsgebied	Natuur-gedomineerd
Kalktoestand	pH > 7 in ruwwater	Zuur (kalkarme ondergrond)
	pH < 7 in ruwwater	Basisch (kalkrijke ondergrond)
Redoxcondities	NO ₃ > 1.5 mg/L in ruwwater	Suboxisch grondwater
	NO ₃ < 1.5 mg/L in ruwwater	Anoxisch grondwater

De trend is bepaald door eerst een Thiel-Sen helling per winning te bepalen en vervolgens de mediaan van deze helling per groep te berekenen. Met de Theil-Sen-methode kan met een robuuste, niet-parametrische methode een rechte lijn door een dataset gepast worden om de helling ervan te bepalen. Een uitgebreidere beschrijving van deze methode is te vinden in Van der Grift et al. (2022).

2.2 Ondiep grondwater

Voor de analyse van de toestand en trends in hardheid en CO₂-spanning in ondiep grondwater is data gebruikt van drie meetnetten, namelijk het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) van het RIVM, het Early Waring Meetnet (EWM) van Vitens en het OGOR-meetnet van de provincie Limburg (Scherper, 2023).

- Het LMG heeft verspreid over Nederland 400 meetlocatie met filterdieptes op 8 tot 10 m-mv en 20 tot 25 m-mv. Dit meetnet is sinds begin jaren '80 operationeel. Omdat de freatische en semi-spanningswater winningen in Nederland voornamelijk in het zandgebied liggen is voor de data analyse alleen gebruik gemaakt van de LMG meetpunten in het zandgebied.
- Het EWM is een samenwerking van Vitens met verschillende provincies en bestaat uit bestaande peilbuizen hun grondwaterbeschermingsgebied waarmee het bovenste grondwater wordt bemonsterd. Tot nu toe is één meetronde uitgevoerd.
- Het OGOR meetnet van de provincie Limburg is tevens een bovenste grondwatermeetnet waarmee met tijdelijke peilbuizen het grondwater wordt bemonsterd. De OGOR locaties liggen voornamelijk in natte natuurgebieden en kwelgebieden. Figuur 2.1 geeft een overzicht van de locaties van de meetnetten.

Vergelijkbaar met drinkwaterwinningen zijn de waarnemingsputten van het LMG, EWM en OGOR meetnet ingedeeld in karakteristieke gebiedstypen. Hierbij is een onderscheid gemaakt in landgebruik, kalktoestand bodem/ondergrond en hydrologische situatie:

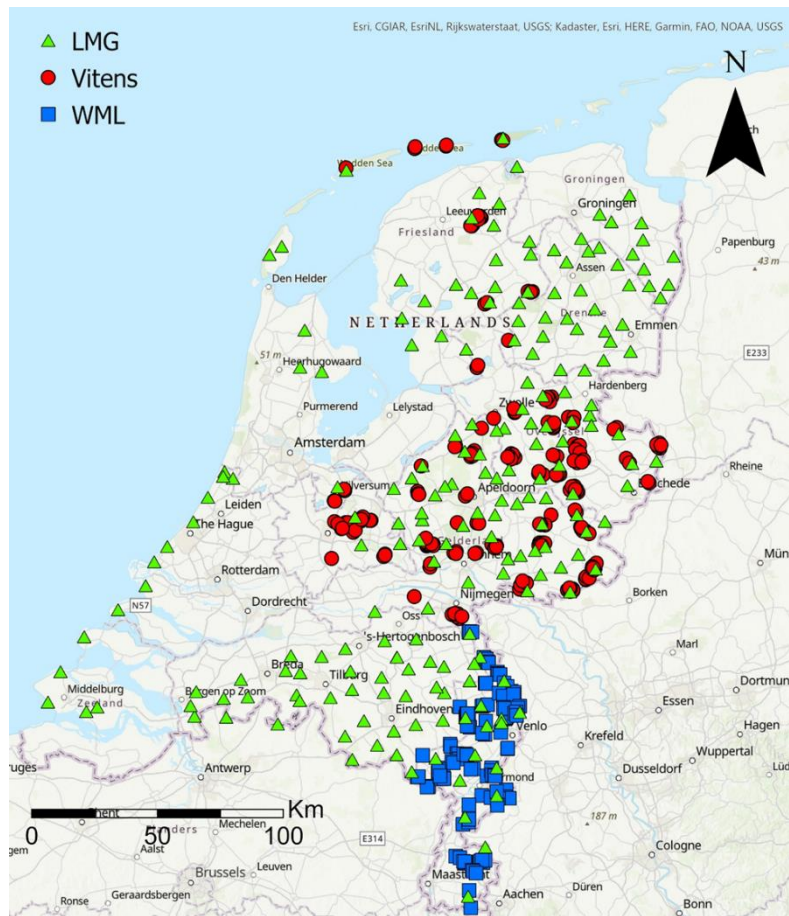
- landgebruik: natuur, grasland, akkerbouw
- kalktoestand: kalkarm, zuur (pH < 7) en kalkrijk, basisch (pH > 7)
- hydrologische situatie: droge- en natte gebieden

Het onderscheid in hydrologische situatie is gemaakt omdat dit een bepalende factor is voor de samenstelling van het grondwater. De achtergronden en uitgangspunten bij deze indeling zijn beschreven in Scheper (2023). Per gebiedstype de mediaanwaarde van de toestand en de Thiel-Sen trendhelling berekend (zie paragraaf **Error! Reference source not found.**).

De toestand en trendbepaling voor hardheid en CO₂ is op drie diepteniveaus uitgewerkt:

- bovenste grondwater, filters tot 5 m-mv (meetlocatie EWM en OGOR meetnet)
- ondiep grondwater, 1^{ste} filter LMG meetlocaties ongeveer tussen 8 en 10 m-mv
- diep grondwater, 3^{de} filter LMG meetlocaties ongeveer tussen 20 en 25 m-mv

De mediaan Thiel-Sen trendhelling is alleen bepaald voor het ondiepe en diepe grondwater.



Figuur 2.1. Locaties van het LMG (alleen de zandgebieden), groene driehoeken; het EWM, rode cirkels; het OGOR meetnet blauwe vierkanten (Scheper, 2023).

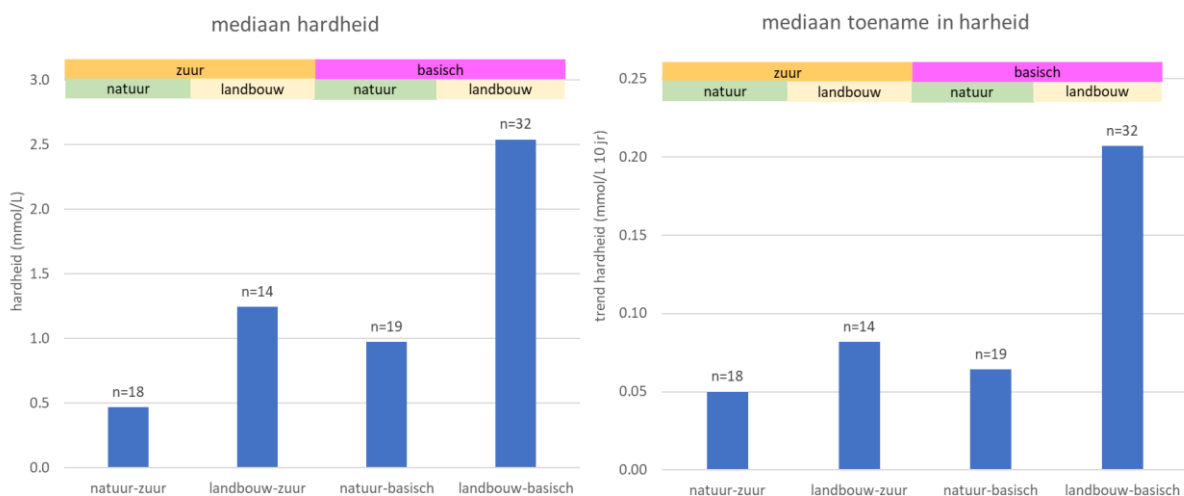
3 Toestand en trend in ondiepe grondwaterwinningen

3.1 Hardheid

Uit de analyse van de ruwwatergegevens blijkt dat er voor de ondiepe (freatische en semi-spanningswater) grondwaterwinningen in Nederland een duidelijk verband bestaat tussen de hardheid van het ruwwater met zowel de kalktoestand van de ondergrond als het landgebruik in het grondwaterbeschermingsgebied (Figuur 3.1). Uit de data-analyse is gebleken dat de redoxtoestand van de winning geen duidelijk effect heeft op de toestand en trend in hardheid (zie bijlage II). Daarom zijn in de onderstaande figuren de categorieën suboxisch en anoxisch samengevoegd.

Landbouwkundig handelen heeft een sterk effect op de hardheid van het ruwwater. De mediane hardheid van de groep basische grondwaterwinningen (met $\text{pH} > 7$) is ongeveer een 2 keer zo hoog dan van de zure winningen (met $\text{pH} < 7$). Dit duidt erop dat neutralisatie van grondwaterverzuring door kalkoplossen een belangrijke bron van hardheid is, belangrijker dan directe uitspoeling van calcium- en magnesiumzouten vanaf maaiveld. Vervolgens blijkt ook dat landbouw-gedomineerde winningen in vergelijking met natuur-gedomineerde winningen een 2,5 keer zo hoge mediane hardheid hebben. De groep kalkrijke landbouw-gedomineerde winningen heeft met een mediaanwaarde van iets meer dan 2.5 mmol/L de hoogste hardheid.

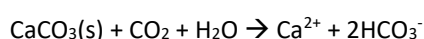
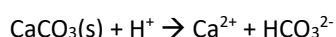
Een vergelijkbaar patroon is te zien in de toename van de hardheid. Ook deze is het grootst in de groep kalkrijke landbouw-gedomineerde winningen. In vergelijking met de groep natuur-gedomineerde winningen is de snelheid van toename van de hardheid meer dan 3 keer zo groot. Landbouwkundig handelen heeft dus een grote invloed op de hardheid van het ruwwater. In de kalkarme grondwaterwinningen is de toename van de hardheid ook sterker bij de landbouw-gedomineerde winningen in vergelijking met de natuur-gedomineerde winningen maar het verschil is minder groot dan in de kalkrijke gebieden.



Figuur 3.1. Mediaan hardheid en mediaan trend in hardheid van freatisch en semi-spanningswater winningen in Nederland ingedeeld in vier karakteristieke groepen (n = aantal winningen per groep).

3.1.1 Sterk zuur-hardheid en CO₂-hardheid

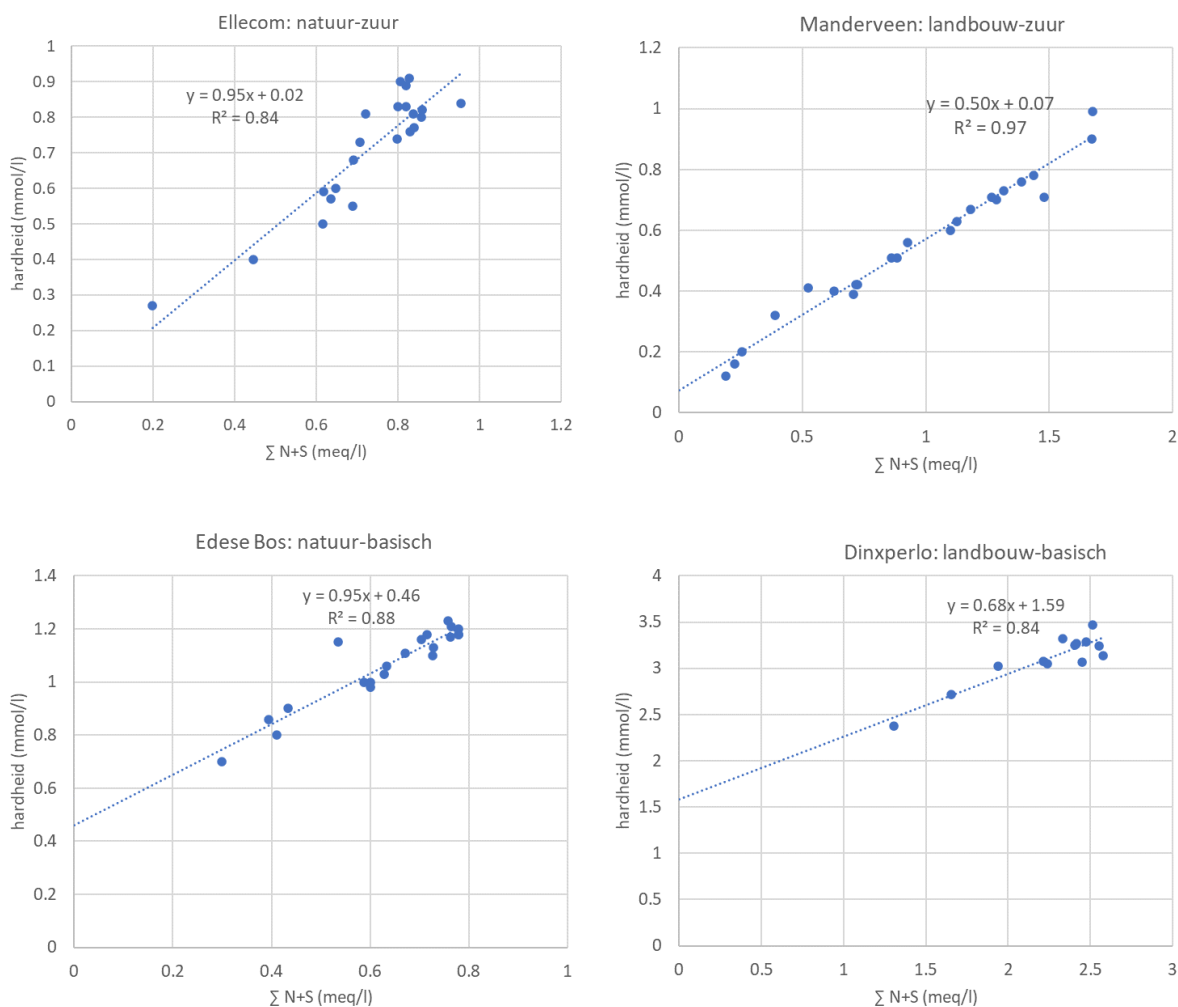
Zoals hierboven beschreven is de neutralisatie van zuurtoevoer door het oplossen van kalk in de ondergrond de belangrijkste bron van hardheid in grondwater. Hierbij kan een onderscheid gemaakt worden tussen hardheid dat ontstaat door neutralisatie van sterke zuren en door neutralisatie van CO₂. In het pH bereik van grondwatersystemen waarbij HCO₃⁻ de dominante carbonaatvorm is kunnen de reacties als volgt worden weergegeven:



Onder sterk zuur valt de bodemverzuring als gevolg van zure depositie en gebruik van verzurende meststoffen. CO₂ is een zwak zuur dat in de bodem wordt geproduceerd als gevolg van wortelademhaling en afbraak van organisch materiaal.

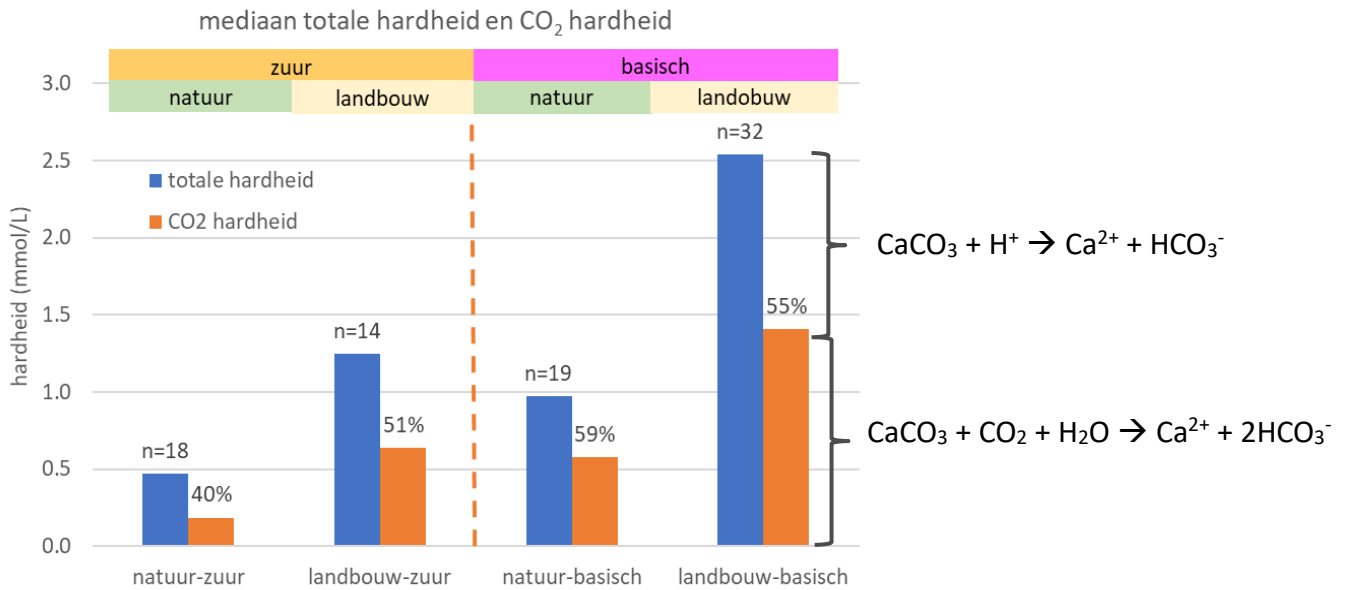
Als we de bijdrage van sterk zuur en CO₂ aan de hardheid kunnen onderschreden geeft dit een beter inzicht de bronnen van hardheid en daarmee in handelingsperspectieven om op hardheid te sturen. Uit eerder onderzoek is gebleken dat de bijdrage van de CO₂-hardheid aan de totale-hardheid kan worden afgeleid de macrochemische samenstelling van het grondwater. Van der Grift en Van Beek, 1996 hebben voor een aantal grondwaterwinningen in Nederland laten zien voor dat er een opvallend sterke correlatie relatie bestaat tussen de hardheid en de som van de stikstof- en zwavelverbindingen (in meq/L). De parameter ΣN+S is eerder al aangeduid als een indicatie van de mate waarin grondwater is beïnvloed door verzurende processen (Van Bennekom en Kruithof, 1988). In de gevonden verbanden tussen de hardheid en de ΣN+S kan zowel het as-afsnede van de y-as als de helling variëren. Van der Grift en Van Beek (1996) hebben afgeleid dat de as-afsnede van de y-as een maat is voor de hardheid van het grondwater als er geen sprake zou zijn van sterke zuur input. Deze hardheid kan geïnterpreteerd worden als de CO₂-hardheid van grondwater. Een verklaring voor het verschil in helling is volgens deze auteurs de mate waarin nitraat en sulfaat afkomstig zijn van een zout of van een zuurrest-ion, in feite betreft dit de verzurende werking van de N + S input. Bij een maximaal verzurende werking van de N + S input is de helling gelijk aan 1. Vaak is de helling in natuur gedomineerde winningen groter dan in landbouw gedomineerde winningen, de N + S input via meststoffen is niet altijd verzurend. Er zijn echter ook winningen met een helling groter dan 1, dit is mogelijk het gevolg van sulfaatreductie processen.

Figuur 3.2 geeft voorbeelden van dit verband voor vier grondwaterwinningen in Nederland die ieder representatief zijn voor een groep winningen zoals weergegeven in Figuur 3.1. In Figuur 3.2 is te zien dat de as-afsnede voor de zure winningen kleiner is dan voor de basische winningen, wat duidt op een hoger CO₂-hardheid in kalkrijke systemen.



Figuur 3.2. Enkele voorbeelden van de relatie tussen ΣN+S en de hardheid van grondwater voor vier freatische winningen. Elk punt geeft een jaargemiddelde concentratie van het ruwwater uit de KIDAP database.

Voor de vier types winning is uit de mediaan van de as-afsnedes de CO₂-hardheid per groep berekend en deze is samen met de totale-hardheid weergegeven in Figuur 3.3. Net zoals voor de totale-hardheid is er voor CO₂-hardheid een relatie met het dominante landgebruik en kalktoestand gevonden. In basische (kalkrijke) landbouw-gedomineerde winning wordt iets meer dan de helft van de hardheid veroorzaakt door kalkoplossen als gevolg van CO₂, bij de natuur-gedomineerde basische winningen is dit bijna 60%. In de zure (kalkarme) winning is ongeveer de helft van de hardheid het gevolg van CO₂ verzuring. Figuur 3.3 maakt duidelijk dat CO₂ een belangrijke bijdrage levert aan de totale-hardheid. Zowel in de kalkrijke als kalkarme groep is de CO₂-hardheid in de landbouw-gedomineerde winningen hoger dan in de natuur-gedomineerde winningen. Dit suggereert een invloed van het landgebruik op de CO₂ concentratie in het grondwater en daarmee op het ontstaan van hardheid.

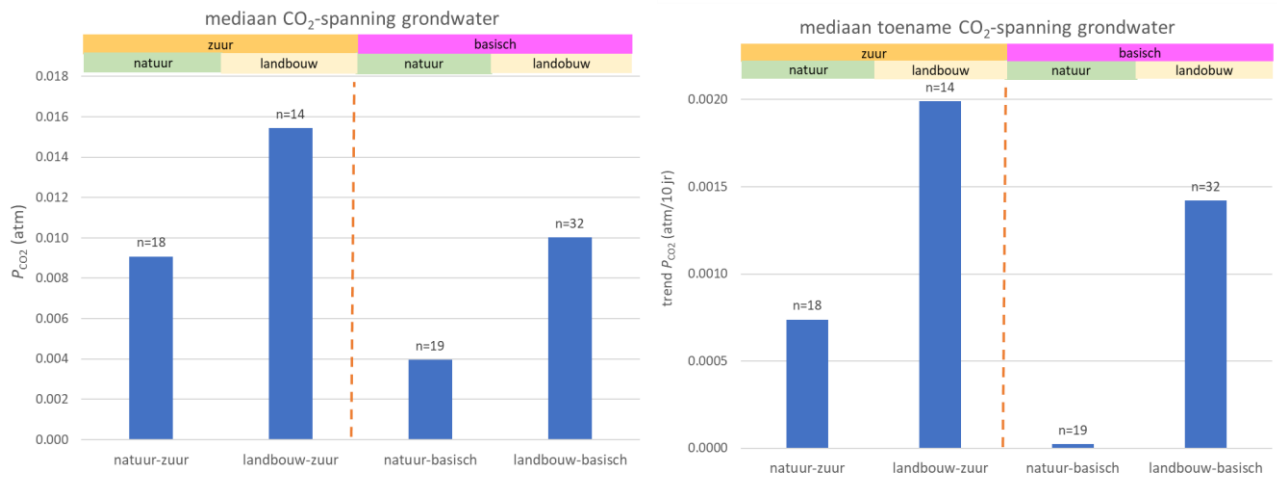


Figuur 3.3. Gemiddelde totale-hardheid en CO₂-hardheid van freatisch en semi-spanningswater winningen in Nederland ingedeeld in vier karakteristieke groepen (n = aantal winningen per groep; % = bijdrage CO₂-hardheid aan totale-hardheid).

3.2 CO₂-spanning

Uit voorgaande paragraaf blijkt dat CO₂ een belangrijke bijdrage kan leveren aan de hardheid van grondwater. Daarom is het van belang om een beeld te krijgen van de toestand en trend van CO₂ in grondwater. Voor alle analyses in de KIDAP database is met het hydrogeochemische rekenmodel PHREEQC de CO₂-spanning berekend uit de chemische samenstelling van het grondwater. Vervolgens is op eenzelfde manier als voor hardheid per groep grondwaterwinningen de mediane CO₂-spanning en de mediane trend in de CO₂-spanning berekend. De resultaten hiervan zijn gepresenteerd in Figuur 3.4.

De mediaan CO₂-spanning van het ruwwater in de freatische winningen varieert tussen de 0.004 voor de kalkrijke natuur gedomineerde winningen tot en 0.015 atm. voor de kalkarme landbouw gedomineerde winningen. Ter vergelijking: de atmosferische CO₂-spanning is 0.00042 atm., een factor 10 lager dan in het ruwwater van de kalkrijke natuur gedomineerde winningen. Een opvallend resultaat is dat bij veel grondwaterwinning de CO₂-spanning in het ruwwater de afgelopen decennia is toegenomen. Zowel het niveau CO₂-spanning als de toename in CO₂-spanning is in landbouw-gedomineerde winningen hoger dan in natuur-gedomineerde winningen. Dit duidt op de invloed van landgebruik op de CO₂-spanning van het grondwater en daarmee op de hardheid van het ruwwater. Opvallend is dat ook in de kalkarme natuur gedomineerde winningen de CO₂-spanning toeneemt. Dit kan het gevolg zijn van een toename van de primaire productie in natuurgebieden als gevolg van de stikstofdepositie maar het is ook mogelijk dat dit het gevolg is van de aanwezigheid van landbouwgebieden in de natuur gedomineerde winningen.



Figuur 3.4. Gemiddelde CO₂-spanning grondwater en gemiddelde toename CO₂-spanning grondwater van freatisch grondwaterwinningen ingedeeld in vier karakteristieke groepen (n = aantal winningen per groep).

4 Toestand en trend in ondiep grondwater

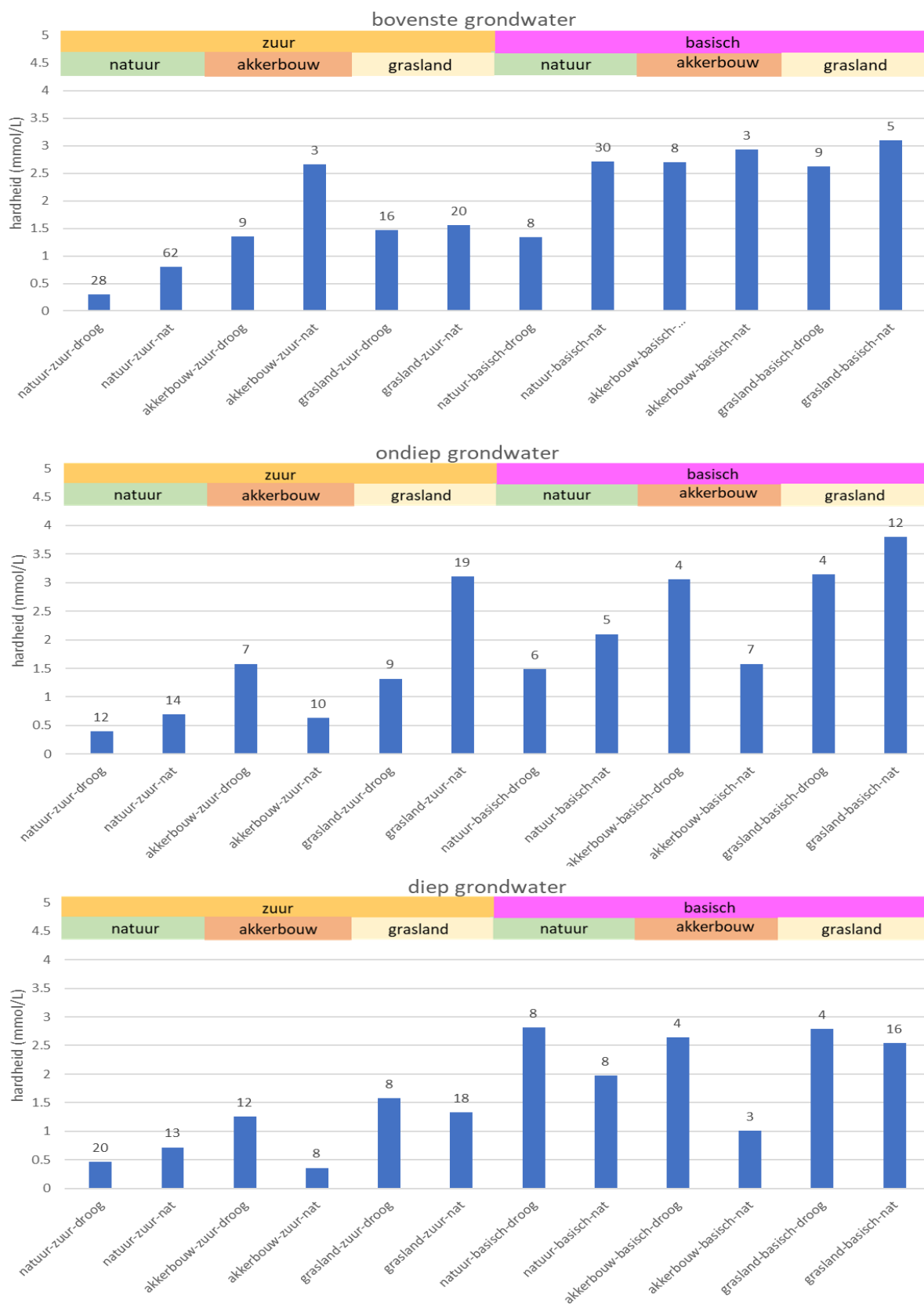
In het voorgaande hoofdstuk is aangetoond dat de hardheid en CO₂-spanning van het ruwwater van freatische en semi-spanningswater winningen afhankelijk is van het landgebruik en de kalktoestand van de ondergrond in het grondwaterbeschermingsgebied. Dit hoofdstuk betreft een analyse van de toestand en trends in hardheid en CO₂-spanning ondiepe grondwater tot circa 25 m-mv in relatie met ruimtelijke kenmerken zoals landgebruik en bodemeigenschappen

4.1 Hardheid

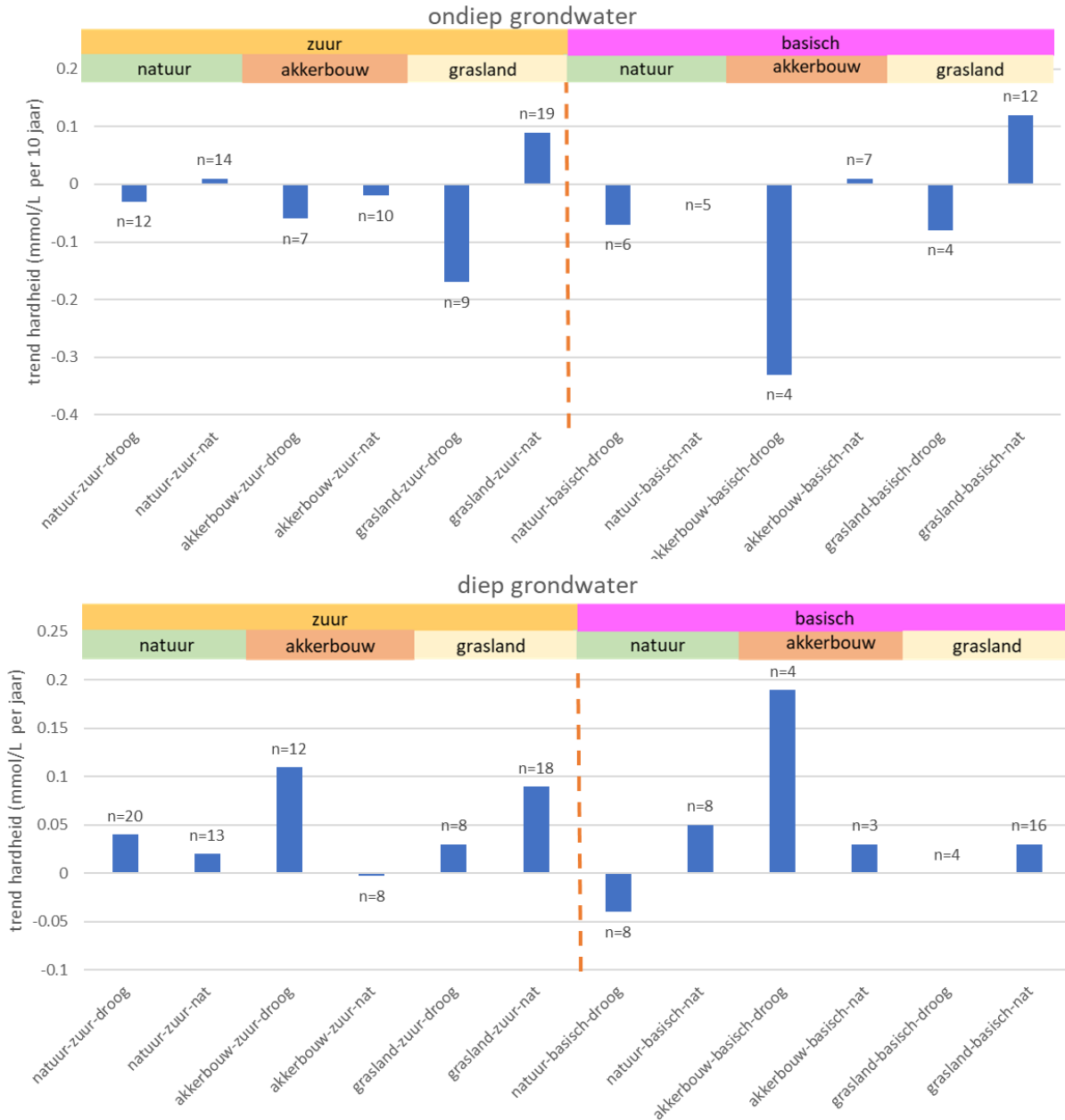
Het algemene beeld op de drie diepteniveaus is dat het basische grondwater een hogere hardheid heeft dan het zure grondwater, de landbouwgebieden een hogere hardheid dan de natuurgebieden en de natte gebieden een hogere hardheid hebben dan de droge gebieden (Figuur 4.1). De hoogste mediane hardheid wordt gemeten in basisch ondiep grondwater onder grasland, waar zowel in de natte als droge gebieden de mediane hardheid hoger is dan 3 mmol/L. Dit is conform de verwachting dat deze gebiedstypes een hoge sterk zuur belasting hebben via bemesting en CO₂ productie in de bodem in combinatie met de alom aanwezigheid van kalk om deze verzuring te bufferen. Een mediaan hardheid hoger dan 3 mmol/L is ook gevonden in het ondiepe zure grondwater in de natte grasland gebieden wat erop duidt dat deze gebieden toch redelijk kalkgebufferd zijn. De laagste mediane hardheid wordt, eveneens conform de verwachting, gemeten in de droge zure natuurgebieden (0,3, 0,4 en 0,5 mmol/L in respectievelijk het bovenste, ondiep en diepe grondwater). Deze kalkarme gebieden hebben weinig buffercapaciteit en een geringe Ca en Mg belasting aan maaiveld. De natte zure natuurgebieden hebben een iets hogere hardheid dan de droge zure natuurgebieden. Dit duidt op iets meer aanwezigheid van buffercapaciteit in deze gebieden

Het onderscheid in hardheid tussen de verschillende basische gebiedstypes is niet erg sterk en het verloop met de diepte is niet overal verklaarbaar. Het is bijvoorbeeld opvallend dat de hardheid van het diepe basische grondwater in natuurgebieden niet meer onderscheidend zijn van de landbouwgebieden terwijl er in het ondiepe grondwater nog wel een onderscheid was. Mogelijk is het bovenste en ondiepe grondwater in deze natuur gebiedstypes toch wat minder kalkgebufferd dan in de landbouwgebiedstypes waardoor er op diepte meer hardheid vrijkomt als gevolg van bufferreacties.

Figuur 4.2. geeft Thiel-Sen trendhelling van de hardheid per gebiedstype voor het ondiep en diepe grondwater. In het ondiepe grondwater is er trend over het algemeen afnemend of is er geen trend. Uitzondering hierop zijn de natte graslandgebieden waar de trend in hardheid stijgend is in zowel het zure als basische grondwater. In het diepere grondwater is er in de meeste gebiedstypen sprake van een stijgende trend van elke honderdsten tot 0,1 mmol/L per 10 jaar met als uitschieter het droge basische akkerbouwgebied met een mediane trendhelling van bijna 0,2 mmol/L per 10 jaar. Dit gebiedstype heeft slechts 4 meetpunten waarmee de mediaanwaarde een grote onzekerheid heeft. Wanneer we de mediane trendhelling van de hardheid in het diepe grondwater in zowel de zure als basische gebiedstype vergelijken met de grondwaterwinningen lijken die over de verschillende gebiedstypen heen (dus zonder onderscheid tussen droge en natte gebieden en akkerbouw en grasland) wat lager te liggen in het diepe grondwater.



Figuur 4.1. Mediane hardheid per gebiedstype in bovenste grondwater (tot 5 m-mv), ondiep grondwater (8-10 m-mv) en diep grondwater (20-25 m-mv), (n = aantal meetlocaties per groep).



Figuur 4.2. Mediane Theil-Sen trendhelling voor hardheid in ondiep grondwater (8-10 m-mv) en diep grondwater (20-25 m-mv), (n = aantal meetlocaties per groep).

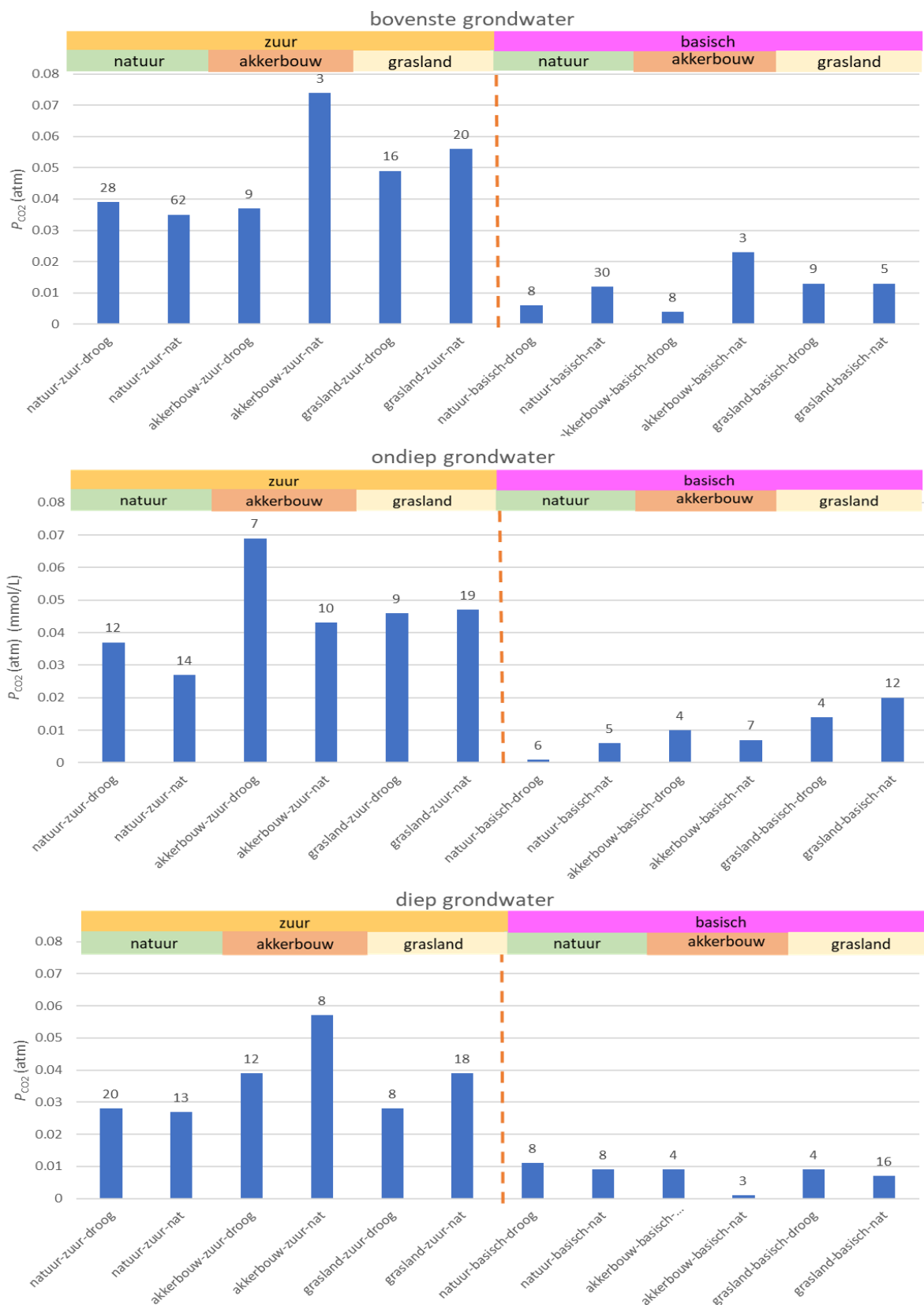
4.2 CO₂-spanning

Figuur 4.3 geeft de mediane CO₂-spanning op drie diepteniveaus in het grondwater voor de verschillende gebiedstypen. Uit dit figuur komt duidelijk naar voren dat het zure grondwater een hogere CO₂-spanning heeft dan het basische grondwater. Een logische verklaring hiervoor is dat in het basische grondwater een belangrijk deel van het CO₂ dat in de onverzadigde zone wordt geproduceerd en met het neerslagoverschot naar het grondwater uitspoelt in het bovenste grondwater al geneutraliseerd is door reactie met kalk waardoor de CO₂-spanning daalt en de pH en HCO₃⁻ concentratie toenemen. Als gevolg van deze bufferreacties met kalk is er in de zure gebiedstypes de

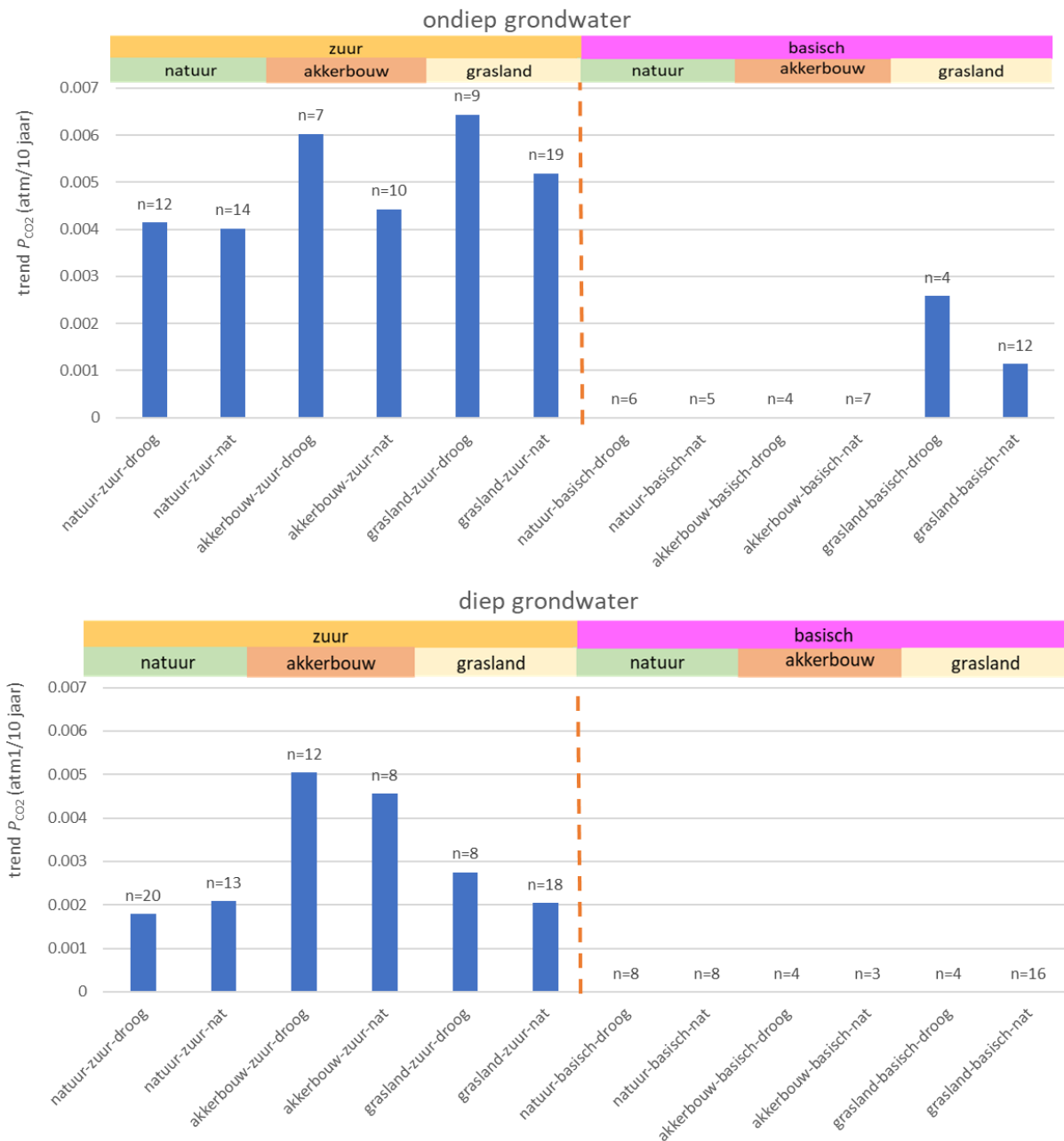
meest directe relaties tussen landgebruik en CO₂-spanning. Vanaf het bovenste grondwater naar het ondiepe grondwater en diepe grondwater is in de zure gebiedstypes een afname van de CO₂-spanning. De meest waarschijnlijke verklaring hiervoor is ook weer de reactie van CO₂ met kalk. De kans dat in deze gebieden in de ondergrond toch (sporen van) kalk aanwezig zijn neemt toe met de diepte. Mogelijk spelen ook ander bodemchemische reactie die zuur consumeren een rol. Hierbij kan gedacht worden aan anaerobe afbraak reacties zoals het reductief oplossen van ijzerhydroxides met organisch materiaal.

In de landbouwgebieden is de mediane CO₂-spanning meestal hoger dan in de natuurgebieden. Dit is het meest duidelijk in het ondiep grondwater in de zure gebiedstypes: in de zure landbouwgebieden liggen de mediaanwaarden tussen de 0,04 en 0,07 atm. En in de zure natuurgebieden tot ruim onder de 0,04 atm. In het bovenste grondwater hebben drie van de vier landbouw gebiedstypes een duidelijk hogere CO₂-spanning dan de natuur gebiedstpes.

Figuur 4.4 toont de mediane Thiel-Snel hellingen voor de CO₂-spanning per gebiedstype. Hier is een duidelijk verschil tussen de zure en basische gebieden. In de basische gebieden is er nauwelijks sprake van toename van de CO₂-spanning terwijl dit in de zure gebieden wel het geval is. Ook dit verschil kan verklaard worden door het reageren van CO₂ met kalk in de basische gebieden. Daarnaast zien we in het zure diepe grondwater een verschil in trendhelling tussen de landbouwgebieden en natuurgebieden waarbij de CO₂-spanning in de landbouwgebieden sterker toeneemt dan in de natuurgebieden. Dit duidt op de invloed van landbouwintensivering gedurende de afgelopen decennia op de CO₂-spanning in de ondergrond. De toename van de CO₂-spanning in de natuurgebied is mogelijk het gevolg van de stikstofdepositie van de afgelopen decennia. Dit kan tot een toename van de primaire productie hebben geleid.



Figuur 4.3. Mediane CO₂-spanning per gebiedstype in bovenste grondwater (tot 5 m-mv), ondiep grondwater (8-10 m-mv) en diep grondwater (20-25 m-mv), (n = aantal meetlocaties per groep).



Figuur 4.4. Mediane Theil-Sen trendhelling voor CO₂-spanning in ondiep grondwater (8-10 m-mv) en diep grondwater (20-25 m-mv), (n = aantal meetlocaties per groep)..

4.3 Effect van CO₂-spanning op ontstaan van hardheid

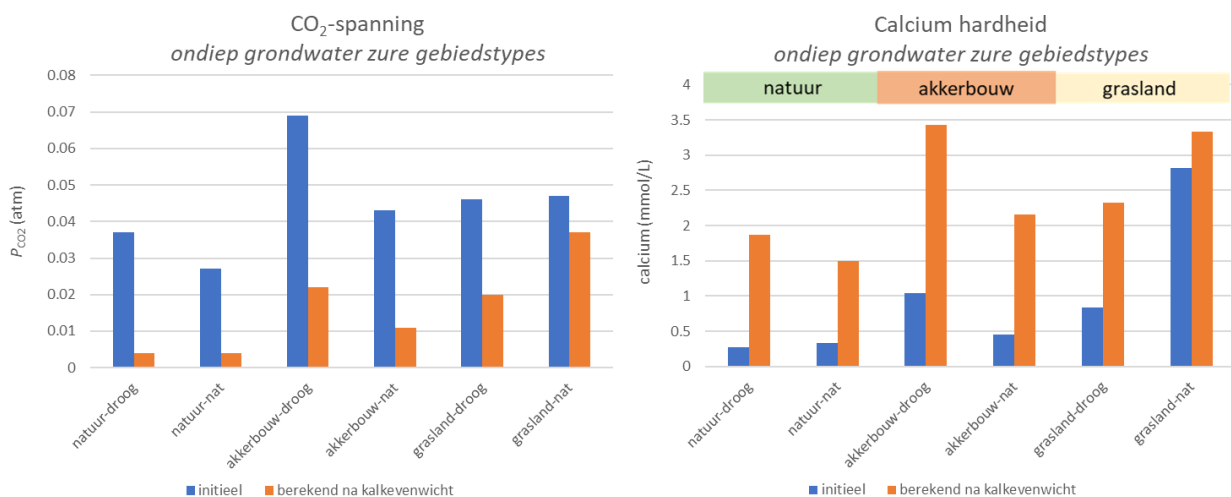
Uit de voorgaande paragrafen wordt duidelijk dat de CO₂ productie in bodems een effect heeft op de hardheid van het grondwater. In basische (kalkrijke) systemen wordt het in de bodem geproduceerde CO₂ (deels) geneutraliseerd door oplossen van kalk, waarbij hardheid ontstaat. Om een beeld te krijgen van de hoeveelheid hardheid die vrijkomt als gevolg van de reactie van kalk met CO₂ zijn met het hydrogeochemisch rekenmodel PHREEQC berekeningen uitgevoerd. Hierbij wordt uitgegaan van de gemeten samenstelling van het zure (en kalk onderverzadigde) grondwater dat vervolgens met PHREEQC in evenwicht gebracht met calciumcarbonaat (calciet) waardoor CO₂-

spanning afneemt, de pH toeneemt en Ca^{2+} wordt geproduceerd. Uitgangspunt voor deze berekeningen zijn de mediane CO_2 -spanning (uit Figuur 4.14) en mediane calciumconcentraties (op basis van de getallen in Figuur 4.14 maar dan zonder de magnesiumconcentratie) van het ondiepe grondwater in de zure gebiedstypes. Deze zijn als blauwe bars in Figuur 4.5 weergegeven. PHREEQC berekend dan de finale (evenwicht) CO_2 -spanning en calciumconcentratie na kalkevenwicht. Deze zijn als oranje bars in Figuur 4.5 weergegeven.

Bij beschouwing van de initiële calciumconcentraties valt vooral de hoge concentratie van 2.8 mmol/L in de natte graslanden op. Deze initiële oplossing is een stuk minder oververzadigd ten opzichte van calciëet dan in de andere gebiedstypes. Het valt daarom niet uit te sluiten dat de initiële CO_2 -spanning en calciumconcentratie in dit gebiedstype wat beïnvloed zijn door de reactie van CO_2 met kalk.

Figuur 4.5 maakt duidelijk dat de CO_2 -spanning afneemt en hardheid toeneemt als gevolg van kalkoplossen door CO_2 . De uiteindelijke calciumconcentratie berekend na kalkevenwicht varieert in de landbouwgebieden tussen 2,2 en 3,4 mmol/L en in de natuurgebieden is dit 1,5 en 1,9 mmol/L. In landbouwgebieden is de berekende calciumconcentratie na kalkevenwicht gemiddeld genomen 1,1 mmol/L hoger dan in natuurgebieden. Dit is zowel het gevolg van een hogere initiële calciumconcentratie en als een hogere CO_2 -spanning in de landbouwgebieden dan in de natuurgebieden (blauwe bars in Figuur 4.5).

De range van de berekende calciumconcentraties na kalkevenwicht van 2,2 tot 3,4 mmol/L in landbouwgebieden en 1,5 tot 1,9 mmol/L in natuurgebieden is vergelijkbaar met de mediane hardheid van het ondiepe grondwater in de basisch gebieden: 1.6 – 3.8 mmol/L in landbouwgebieden en 1,5 – 2,1 mmol/L in natuurgebieden (zie Figuur 4.52). Dit bevestigt de conclusie dat de CO_2 -productie in bodems een belangrijk bijdrage levert aan de hardheid van het grondwater en dat het landgebruik hier een invloed op heeft. Het is opvallend dat binnen de groep landbouwgebieden de natte akkerbouwgebieden zowel de laagste berekende calciumconcentraties na kalkevenwicht (2,1 mmol/L) als gemeten hardheid (1,6 mmol/L) hardheid. De oorzaak hiervan is niet duidelijk.



Figuur 4.5. Initiële mediane CO_2 -spanning en calciumconcentraties in zure gebiedstypes en berekende CO_2 -spanning en calciumconcentraties na kalkevenwicht

5 Handelingsperspectieven

Dit onderzoek richt zich op de dominante processen die een rol spelen bij het ontstaan van hardheid in grondwater. Inzicht in deze processen geeft namelijk handvaten voor handelingsperspectieven om een toename van de hardheid af te remmen of de hardheid te verlagen: zijn er kansrijke maatregelen om dit te bereiken en zo ja, hoe zien die er dan uit. Om de toestand en trend van de hardheid te duiden is een vooropgezette indeling van freatische en semi-spanningswater winningen in Nederland gemaakt op basis van een gebiedstypebenadering gebruik. De grondwaterwinningen zijn de ingedeeld in karakteristieke groepen met een onderscheid in dominant landgebruik en kalktoestand van de ondergrond in het grondwaterbeschermingsgebied. Uit eerder onderzoek is gebleken dat deze gebiedskenmerken een invloed hebben op de hardheid van het grondwater. Vervolgens is mediaanwaarde van de hardheid en de trendhelling van de hardheid per groep bepaald.

Uit het onderzoek is gebleken dat er een duidelijk invloed is van het landbouwkundig handelen op de hardheid van het ruwwater. De freatische en semi-spanningswater winningen met een dominant agrarisch landgebruik hebben gemiddeld genomen een 2,5x zo hoge hardheid hebben in vergelijking met dezelfde type winningen met vooral natuurgebied in het grondwaterbeschermingsgebied. De toename van de hardheid is tot bijna 3x zo groot in de landbouw-gedomineerde winningen ten opzicht van de natuur-gedomineerde winningen.

Dit verschil tussen de natuur- en landbouw-gedomineerde winningen geldt voor zowel winningen met een kalkrijke ondergrond als met een kalkarme ondergrond. Het ruwwater van landbouw-gedomineerde winningen met een kalkrijke ondergrond is met een mediane hardheid van 2,6 mmol/L twee keer zo hard als landbouw-gedomineerde winningen met een kalkarme ondergrond (1,25 mmol/L). Oplossen van kalk als gevolg van verzuring van het grondwater is de belangrijkste bron van hardheid en de verzuring van de ondergrond is sterk afhankelijk van het landgebruik. Bekalking, het gebruik van calcium- en magnesiumzoute en toepassen van mest op landbouwgronden leidt weliswaar tot een toename van de hardheid in het grondwater in kalkarme systemen maar niet tot een niveau waarop dit voor de drinkwaterproductie van belang wordt. De drinkwater norm van 2,5 mmol/L of bedrijfsnormen van 1,5-2 mmol/L zullen als gevolg van de hardheid belasting aan maaiveld nauwelijks of niet worden overschreden.

5.1 Bodemverzuring als bron van hardheid

Handelingsperspectieven om hardheid te verminderen zullen zich moeten richten de zuurbelasting van bodems en zuurproductie in bodems. Hierbij kan een onderscheid gemaakt worden tussen de input van sterk zuur (zure depositie, verzurende werking van meststoffen en pyrietoxidatie met zuurstof of nitraat) en het zwakke zuur CO₂. In kalkrijke winningen wordt iets minder dan de helft van de hardheid in het ruwwater veroorzaakt door kalkverwerking met sterk zuur en iets meer dan de helft door kalkverwerking met CO₂. Voor beide types verweringsreacties is er een effect van het landbouwkundig handelen. Maatregelen om de input van sterk zuur te reguleren zijn mogelijk makkelijker te realiseren dan de CO₂ productie in bodems.

Voor vermindering van sterk zuur belasting van grondwatersystemen kan gedacht worden aan:

1. Vermindering van de stikstofdepositie (generiek stikstofbeleid)
2. Beperken nitraatuitspoeling (i.v.m. het risico op pyrietoxidatie) door verminderen stikstofbemesting op landbouwpercelen of stimuleren denitrificatie met organisch materiaal in de onverzadigde zone (zie tekstbox hieronder)

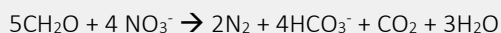
3. Beperking van gebruik reststoffen (ammoniumsulfaat) uit luchtwasser in stallen als meststof (zie tekstbox hieronder)

Effect van denitrificatie in bodems op zuurbelasting grondwater

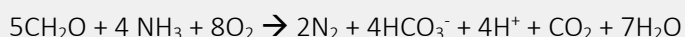
De verzuring van het grondwater als gevolg van uitspoeling van stikstofverbindingen is afhankelijk van het types stikstofverbinding in de (kunst)mest en de nitrificatie en denitrificatie processen. De verzurende werking is maximaal als alle ammonium wordt genitrificeerd:



Denitrificatie met organisch materiaal heeft een stijging van de HCO_3^- concentratie tot gevolg en is dus een zuurconsumerend ofwel (alkaliserend) proces:



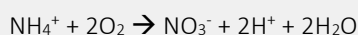
Als het nitrificatie en denitrificatieproces met organisch materiaal in één vergelijking wordt gesommeerd resulteert dat in de volgende reactie:



Hieruit blijkt dat het geheel van nitrificatie en denitrificatie met organisch materiaal door de vorming van gelijke hoeveelheden HCO_3^- en H^+ een neutraal proces is voor de zuurbelasting van het grondwater

ammoniumsulfaat van chemische luchtwassers

In de Veehouderij worden steeds meer luchtwassers gebruikt om de uitstoot van ammoniak, geur en fijnstof te beperken. Dit soort maatregelen is één van de actieve pijlers van de stikstofreductieplannen van de overheid. Om de uitstoot van stikstof uit stallen te verminderen zijn er drie manieren om de lucht te wassen waarvan chemische luchtwassing er één is. In een chemisch luchtwassysteem wordt water als wasvloeistof gebruikt. Aan dit water wordt een zwavelzuur toegevoegd, waardoor de pH van de wasvloeistof daalt. Hierdoor wordt ammoniak gebonden en ammoniumsulfaat (zout) gevormd. Het spuiwater dat hierbij wordt geproduceerd bevat hoofdzakelijk ammoniumsulfaat en verder nog een restant zwavelzuur. Dit mag volgens de meststoffenwet als meststof worden gebruikt. Naast het feit dat als gevolg van het restant zwavelzuur de pH het spuiwater kan variëren tussen 1,5 en 6 (Nutricycle Vlaanderen, 2020) geldt ook dat ammoniumsulfaat een sterk verzurende meststof is. Indien al het ammonium in de bodem nitrificeert wordt er per mol ammonium twee mol zuur geproduceerd.



Naast het risico op verbranding van het gewas bij een verkeerde toepassing van deze meststof, verzuring van de bovengrond en uitspoeling van het sulfaat naar het grondwater, leidt het gebruik van spuiwater met ammoniumsulfaat uit chemisch luchtwassers een tot toename van de hardheid van het grondwater. Het sterke zuur wordt immers in de ondergrond geneutraliseerd door het van nature aanwezig kalk of door een extra kalkgift aan de bodem waarbij calcium en magnesium vrijkomen. Vanuit dit perspectief zou het gebruik van spuiwater uit chemische luchtwassers als meststof zoveel mogelijk moeten worden voorkomen.

5.2 CO₂-spanning en CO₂-hardheid

Dit onderzoek heeft de rol van CO₂ als zwak zuur als in niveau en de toename van de hardheid in het Nederlandse grondwater aan het licht gebracht. Hierbij moet wel bedacht worden dat hardheid die door CO₂-spanning ontstaat makkelijker verwijderd wordt tijdens de waterbehandeling van het grondwater dan hardheid die ontstaat door sterk zuur. Bij de beluchting van het grondwater zal de CO₂-spanning als gevolg van ontgassing dalen waardoor de pH van het water toeneemt en CaCO₃ neer kan slaan. De mate waarin dit gebeurt is afhankelijk van de uiteindelijke CO₂-spanning na beluchting. De CO₂-spanning van het Nederlands drinkwater is vaak nog 5-10 keer zo hoog dan de atmosferische CO₂-spanning. Ondanks dit aspect dat de ontharding van de CO₂-hardheid makkelijk gaat dan de sterk zuur hardheid zal het calciumcarbonaat dat tijdens de waterbehandeling ontstaat sowieso door het waterbedrijf moeten worden verwerkt en afgevoerd.

Om handelingsperspectieven voor de CO₂-hardheid te duiden is het belangrijk inzicht hebben in bronnen van CO₂ in grondwater. De gebiedstypenbenadering van de grondwaterkwaliteitsmeetnetten helpt hierbij. In de ondiepe grondwater (8-10 m-mv) in kalkarme gebieden ligt de mediane CO₂-spanning in landbouwgebieden tussen de 0,04 en 0,07 atm. en in natuurgebieden ligt deze met waardes tussen 0,027 en 0,037 atm. duidelijk lager. Ter vergelijking: de atmosferische CO₂-spanning is tegenwoordig iets meer 0,0004 atm, dus twee ordergroottes lager. Als het grondwater onder de landbouwgebieden in evenwicht wordt gebracht met kalk kan er met gemak meer dan 1,5 mmol/L hardheid ontstaan. In de droge akkerbouwgebieden komen we zelf tot een CO₂-hardheid van 2,4 mmol/L. De mediane CO₂-hardheid die afgeleid is uit de ruwwatersamenstelling van de groep landbouw-gedomineerde grondwaterwinningen met een kalkrijke ondergrond ligt op ongeveer 1,4 mmol/L en is dus lager dan de CO₂-hardheid die we nu voor de ondiepe ondergrond afleiden.

Voor de natuurgebieden berekenen we een CO₂-hardheid na kalkevenwicht tussen de 1,2 en 1,6 mmol/L. Dit is hoger dan de mediaan van totale-hardheid (1,0 mmol/L) en de CO₂-hardheid (0,6 mmol/L) van de natuur-gedomineerde grondwaterwinningen met een kalkrijke ondergrond. Dit kan betekenen dat ook in deze groep winningen de hardheid in de toekomst verder toe kan nemen.

Bronnen CO₂

De belangrijkste bron van CO₂ in grondwater is CO₂ dat in de bodems wordt geproduceerd en met het infiltrerende neerslagoverschot uitspoelt naar het grondwater. In de bodem wordt CO₂ geproduceerd door wortelademhaling en (microbiële) afbraak van organisch materiaal. Wortelademhaling is het proces waarbij planten O₂ gebruiken om suikers om te zetten in energie, waarbij CO₂ vrijkomt. Bij microbiële afbraak van organisch materiaal komt eveneens CO₂ vrij. Veel factoren beïnvloeden de CO₂-spanning in bodems, waaronder het vochtgehalte, de temperatuur en landbouwkundig handelen. Bij verlaging van grondwaterstanden in organisch stof rijke bodems kan er veel organisch materiaal worden afgebroken waardoor er veel CO₂ wordt geproduceerd (zie tekstbox hieronder). Naast de natuurlijke factoren zoals temperatuur en vochtgehalte die de groeisnelheid van planten bepaald is de wortelademhaling is vooral afhankelijk van het landbouwkundig handelen. Hierbij geldt dat hoe intensiever de landbouwproducties des te hoger de wortelademhaling. Gebruik van meststoffen leidt dus indirect tot hogere CO₂-concentraties in de bodem.

Handelingsperspectieven voor vermindering CO₂ productie in bodems zijn:

1. Extensiever gebruik landbouwgronden.
2. Vermindering afbraak organisch materiaal door tegengaan (kortdurende) verlaging van grondwaterstanden.

Drooglegging organisch stof rijke bodems

Een opvallende waarneming uit de analyse van de LMG data is dat de hoogste hardheid en sterkste toename van hardheid wordt gevonden in de natte grasland gebieden. In het ondiepe grondwater wordt bijvoorbeeld alleen in dit gebiedstype een stijgende trend gevonden. Deze natte gronden liggen in de lager gelegen delen van het Pleistocene landschap in Nederland, zoals beekdalen, en hebben vaak een wat hoger organisch stogehalte. Als gevolg van de intensieve ontwatering van deze vaak moerige gronden zal er relatief veel organische stof afbraak hebben plaatsgevonden en is er dus veel CO₂ geproduceerd. Dit laatste komt niet duidelijk uit de berekende CO₂-spanning naar voren (Figuur 4.5), waarschijnlijk omdat deze gronden ook wat meer kalkgebufferd zijn in vergelijking met de droge gebieden. In het ondiepe grondwater is waarschijnlijk al een deel van het CO₂ gebufferd door kalk, hetgeen zich uit in de hoge initiële hardheid. Ontwatering van gronden met een hoog organisch stofgehalte heeft waarschijnlijk een belangrijke invloed op het ontstaan van hardheid.

Een data-analyse en/of monitoringscampagne specifiek gericht op de ontwikkeling van de CO₂-spanning en hardheid onder drooggelegde (voormalige) venige en moerige gronden in het zandgebied in Nederland kan inzicht geven in het effect van de organisch materiaalafbraak op de grondwatersamenstelling.

5.3 Prognose hardheid ontwikkeling ruwwater op basis van meetnetdata

Het was geen doelstelling van deze studie om voorspellingen te maken over de hardheidontwikkeling van ruwwater een specifieke (type) grondwaterwinning. Hiervoor zullen gedetailleerde berekeningen moeten worden gemaakt. Op basis van de data analyse kunnen wel een aantal aspecten worden benoemd die voorzichtig inzicht kunnen geven in de ontwikkeling van de hardheid voor de verschillende typen freatische grondwaterwinningen:

- Het niveau van de mediane hardheid in de groep landbouw-gedomineerde winningen met een kalkrijke ondergrond (2,5 mmol/L) is vergelijkbaar met de mediaanwaardes in het diepere grondwater (LMG meetpunten 20-25 m-mv) van de verschillende basische landbouw gebiedstypes (2,5-2,8 mmol/L en 1 mmol/L voor akkerbouw-basisch-nat). Op basis van deze waarneming lijkt een (sterke) toename van de hardheid in dit type winning niet waarschijnlijk.
- Voor de groep natuur-gedomineerde winningen met een kalkrijke ondergrond is mediane hardheid lager (1,2 mmol/L) lager dan in de diepere grondwater (2-2,8 mmol/L). Voor deze winningen kan mogelijk dus wel een toename worden verwacht.
- De hardheid in het ondiepe grondwater (8-10 m-mv) laat voor alle gebiedstypes m.u.v. de natte grasland gebieden geen trend of een dalende mediane trend zien. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de afname van de zure depositie en het mestgebruik op landbouwgronden sinds circa 1990.
- In het diepere grondwater (20-25 m-mv) is er in de meerderheid van de gebiedstypen wel sprake van een stijgende mediane trend. Het effect van het emissiereductiebeleid en mestbeleid is hier dus nog niet zichtbaar. Mogelijk gaat op termijn de hardheid op dit diepteniveau dalen.
- In alle kalkarme gebiedstypes, dus inclusief de natuurgebieden, is er zowel in het ondiep als diepe grondwater sprake van een stijgende mediane trend in CO₂-spanning. De toename in de natuurgebieden kan mogelijk verklaard worden door de primaire productie die als gevolg van de stikstofdepositie is toegenomen. Het is dus mogelijk dat de afname van sterk zuur belasting (deels) wordt gecompenseerd door een toename van de CO₂-spanning in de ondergrond.
- De mediane CO₂-spanning die nu in het ondiepe grondwater in natuurgebieden wordt gevonden kan na kalk-evenwicht leiden tot een hardheid die hoger is dan in het ruwwater van natuur-gedomineerde winningen

wordt gemeten. Dit zou kunnen betekenen dat de hardheid in van kalkrijke natuur-gedomineerde winning toe kan gaan nemen.

- Op basis van deze bevindingen lijkt het erop dat de sterk-zuur hardheid van ruwwater gemiddeld genomen niet (sterk) meer zal toenemen terwijl dit voor de CO₂-hardheid mogelijk wel het geval is. In hoeverre deze ontwikkelingen zich tot elkaar verhouden en wat het uiteindelijke effect is op de hardheid van het ruwwater valt op basis van de huidige data analyse niet te zeggen.

Referenties

Mendizabal, I., Stuijzand, P. J., & Wiersma, A. (2011). Hydrochemical system analysis of public supply well fields, to reveal water-quality patterns and define groundwater bodies: The Netherlands. *Hydrogeology Journal*, 19, 83-100. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0614-0>.

Nutricycle Vlaanderen (2020) Brochure Ammoniumsulfaat.

Scherper, D.F. (2023) CO₂ pressure and hardness of groundwater; Relationship between land use, subsurface characteristics and groundwater quality. MSc thesis Vrije Universiteit Amsterdam.

Van Beek, C.G.E.M., 1997. Hardheid van onttrokken grondwater; Stand van uitgevoerd onderzoek, KIWA, Nieuwegein.

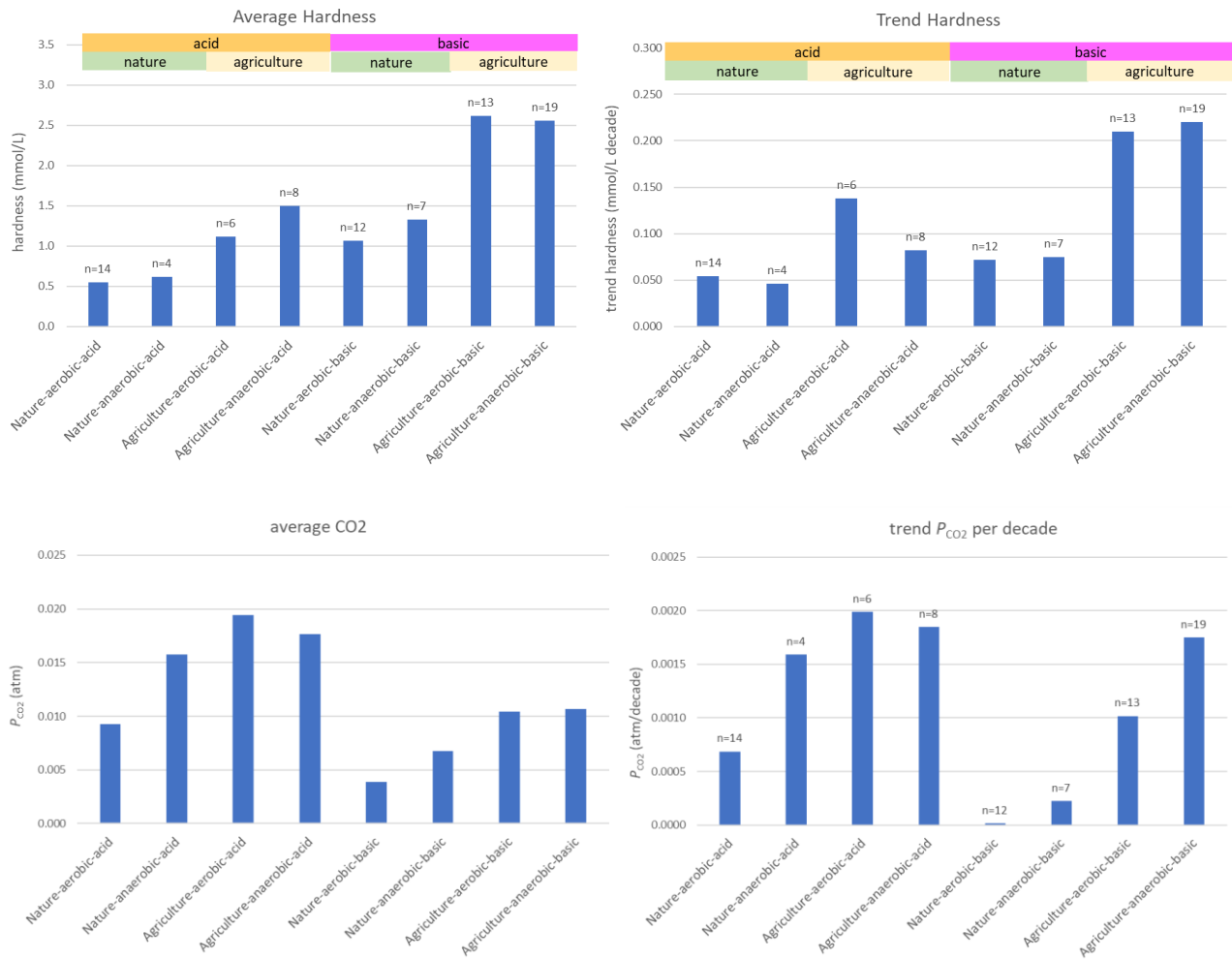
van Bennekom, C.A. en Kruithof, J.C. (1988): Kwantificering van verzuren de processen in grondwater, H2O 21 (10) 252-257.

Van der Grift, B., A. Hockin, M, van Vliet, J. Dijkstra, G. Janssen (2022) Geochemisch buffervermogen van de ondergrond: beschikbare data, 3D modellen en trendanalyse. KIWK grondwater. STOWA-rapportnummer 2022-27.

Van der Grift, B. en Van Beek, C.G.E.M., (1996) Hardheid van onttrokken grondwater - 2 procestoetsing. SWI 96.206, KIWA, Nieuwegein.

Scherper, D. (2023) CO₂ pressure and hardness of groundwater; Relationship between land use, subsurface characteristics and groundwater quality, MSc thesis, Vrije Universiteit Amsterdam.

II Toestand en trend hardheid



Jaar van publicatie
2024

Meer informatie

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

Keywords

hardheid, CO2, grondwater

Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

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

Maart 2024 ©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.