

GEOCHEMISCH BUFFERVERMOGEN VAN DE ONDERGROND:

- Beschikbare data, 3D modellen en trendanalyse -

▶▶ KIWK 2022-27



Kennisimpuls
WATERKWALITEIT

▶▶ KIWK IN HET KORT

Dit rapport is geschreven in het kader van het project **Goed Grondwater nu: schoon drinkwater straks** van de Kennisimpuls Waterkwaliteit.

In de Kennisimpuls werken Rijk, provincies, waterschappen, drinkwaterbedrijven en kennisinstituten aan meer inzicht in de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater en de factoren die deze kwaliteit beïnvloeden. Daarmee kunnen waterbeheerders en andere partijen de juiste maatregelen nemen om de waterkwaliteit te verbeteren en de biodiversiteit te vergroten.

In het programma brengen partijen bestaande en nieuwe kennis bijeen, en maken ze deze kennis (beter) toepasbaar voor de praktijk. Hiermee verstevigen ze de basis onder het waterkwaliteitsbeleid. Het programma is gestart in 2018 en duurt vier jaar. Het wordt gefinancierd door het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, STOWA, waterschappen, provincies en drinkwaterbedrijven.

Kennisimpuls Waterkwaliteit.

Beter weten wat er speelt en wat er kan.

▶▶ COLOFON

Opdrachtgever	Kennisimpuls waterkwaliteit (KIWK)
Auteurs	Bas van der Grift (KWR), Alex Hocking (KWR), Mariëlle van Vliet (TNO), Joris Dijkstra (TNO), Gijs Janssen (Deltares)
Contact	bas.van.der.grift@kwrwater.nl
Kwaliteitsborging	Niels Hartog (KWR), Jasper Griffioen (TNO)
Projectmanager	Martin van der Schans (KWR)

Gebruikerscommissie Kennisimpuls Waterkwaliteit Goed Grondwater nu: schoon drinkwater straks

Marian van Asten	Provincie Utrecht
Almer Bolman	Waterschap Vallei en Veluwe
Suzanne van den Bos	Provincie Gelderland
Eric Castenmiller	Provincie Limburg
Janco van Gelderen	Provincie Utrecht
Matthijs ten Harkel	Provincie Brabant
Martin de Jonge	Vitens
Dennis Kos	Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Fransisco Leus	ILenT
Mark van Lokven	Waterschap de Dommel
Juliaan Prast	lenW
Birgitta Putters	WML
Sandra Verheijden	Brabant Water

Vormgeving Shapeshifter.nl | Utrecht

STOWA-rapportnummer 2022-27
ISBN 978.90.5773.976.7

Copyright De informatie uit dit rapport mag worden overgenomen, mits met bronvermelding. De in het rapport ontwikkelde, dan wel verzamelde kennis is kosteloos verkrijgbaar.

Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteur(s) en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

▶▶ VOORWOORD

Het Kennisimpuls Waterkwaliteit-project 'Vergrijzing van grondwater door menselijke invloeden met nadruk op langetermijneffecten' richt zich op de kwaliteit van grondwater op de lange termijn. Een van de bedreigingen voor een duurzaam gebruik van het grondwater is de aanwezigheid van veel verschillende antropogene stoffen. Hoewel veel van deze stoffen net onder de norm blijven vormen ze toch een bedreiging voor toekomstig gebruik. Echt schoon grondwater wordt steeds schaarser.

De lange termijn effecten van vergrijzing worden bepaald door het samenspel tussen antropoge verontreinigingen en hoe de bodem hierop reageert. Hoewel er via informatiebronnen als DINO-loket veel bekend is over de geohydrologische opbouw van de ondergrond in Nederland, is er slechts zeer beperkte kennis en informatie beschikbaar met betrekking tot de reactiviteit. De aanwezigheid van reactiviteit bepaalt mede of antropogene verontreinigingen ook op lange termijn gebufferde worden of niet, en welke stoffen vrij komen door reactie van deze verontreinigingen in de ondergrond. Zo kan afbraak van nitraatverontreiniging bijvoorbeeld leiden tot een toename van de hardheid wat ook tot extra zuiveringsinspanningen leidt.

In dit onderzoek is de beschikbare kennis over reactiviteit van de ondergrond in Nederland samengebracht in een set 3-dimensionale kaarten met gehalten van reactieve bestanddelen in de bodem. Deze kaarten bieden een overzicht van de reactiviteit van de ondergrond op regionale schaal. Ze geven daarmee een kwalitatief beeld van de geochemische kwetsbaarheid van de ondergrond voor vergrijzing en kunnen gebruikt worden voor studies waarvoor geochemisch informatie over de ondergrond nodig is.

Eric Castenmiller (Provincie Limburg)

Voorzitter gebruikerscommissie 'Goed Grondwater nu: schoon drinkwater straks'

▶▶ SAMENVATTING

Door antropogene activiteiten wordt het schone, traag stromende grondwater in Nederland tot steeds grotere diepten verontreinigd met veel verschillende stoffen. Deze ‘vergrijzing’ is een urgent probleem, bijvoorbeeld met het oog op de drinkwatervoorziening. De nadelige effecten van menselijk ingrepen op de grondwaterkwaliteit werken niet 1-op-1 door; daarom worden er in dit Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) project drie barrières onderzocht die ervoor zorgen dat deze effecten worden vertraagd en verminderd:

1. Geohydrologische bescherming door slecht doorlatende lagen waardoor de verspreiding van stoffen vooral in verticale richting wordt afgeremd.
2. Bodembioologische bescherming door organismen in de onverzadigde bodem en bouwvoor die in staat zijn om schadelijke stoffen af te breken.
3. Geochemische bescherming door de aanwezigheid van reactieve mineralen en sedimentair organisch materiaal (SOM) in de ondergrond waardoor verontreinigingen kunnen worden gebonden of (bio)chemisch afgebroken.

Het doel van dit rapport is om een state-of-the art overzicht te geven van de huidige kennis en informatiebronnen met betrekking tot de geochemische bescherming van de Nederlandse ondergrond. Het bevat een inventarisatie van de beschikbare kennis van reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond, de hieraan gerelateerde bufferreacties, de expressie ervan door verandering van calcium en ijzer concentraties en sediment-geochemische data om de ondergrond te karakteriseren op deze bestanddelen.

Calcium en ijzer zijn typische voorbeelden van stoffen die in de ondergrond gemobiliseerd worden door geochemische bufferreacties. Uit een trendanalyse op langjarige meetreeksen van calcium- en ijzerconcentratie blijkt dat bij 70% van de freatische grondwaterwinningen in Nederland er sprake is van een toename van de calciumconcentratie van het ruwwater en bij 37% ook een toename van de ijzerconcentratie. De toename van deze reactieproducten kan grotendeels verklaard worden door de uitspoeling van verzurende en vermistende stoffen gedurende de afgelopen decennia.

In dit onderzoek zijn bestaande 3D modellen samengebracht voor gehalten aan reactieve bodembestanddelen: sedimentair organische materiaal, pyriet, kalk, lutum, reactief ijzer en de kation uitwisselingscapaciteit (CEC). Deze modellen bieden een overzicht van de reactiviteit van de ondergrond op regionale schaal en daarmee een kwalitatief beeld van de risico's voor grondwaterkwaliteit. Ze kunnen tevens gebruikt worden ter parameterisatie van rekenmodellen die deze risico's kwantitatief benaderen. Tenslotte is de mogelijkheid verkend om op basis van het 3D-pyrietmodel kaartbeelden af te leiden van resterende buffertijden ten aanzien van nitraatdoorbraak. Deze “geochemische risicokaart” laat een sterke ruimtelijke variatie zien, waarbij wel duidelijk is dat voor grote delen van Nederland pyriet met toenemende diepte al snel honderden of duizenden jaren bescherming kan bieden tegen nitraatdoorbraak. Tegelijkertijd zijn er ook gebieden waar zelfs op grotere diepten (> 25 m) het beperkt aanwezige pyriet binnen afzienbare tijd (orde grootte tientallen jaren) verbruikt kan zijn.

Uit de inventarisatie blijkt dat er een solide basis aan geochemische informatie is om de buffercapaciteit van de Nederlandse ondergrond op hoofdlijnen te karakteriseren. Echter, het aantal metingen is te beperkt om voor alle drinkwaterwinningen en strategische grondwatervoorraden in Nederland het lokale geochemisch buffervermogen van de ondergrond te bepalen. Deze bufferreacties zijn in principe irreversibel en kunnen aanzienlijke gevolgen hebben voor het grondwaterbeheer in Nederland in het algemeen en de drinkwatersector in het bijzonder. Niet alleen gaan door de bufferreacties de beschermende werking verloren van reactieve bestanddelen tegen bijvoorbeeld organische microverontreinigingen en nitraat. Maar ze veroorzaken ook negatieve bijeffecten zoals een hogere hardheid (waardoor extra zuiveringsstappen nodig zijn voor de bereiding van drink- en industriewater) of een toename van chemische putverstopping (resultierend in hogere onderhoudskosten en energieverbruik).

Het is daarom van belang om meer locatie specifiek inzicht te krijgen in het geochemisch buffervermogen, met name op het niveau van drinkwaterwinningen en strategische grondwaterreserves.

Om invulling te geven aan kennis- en informatielacunes wordt aanbevolen om meer gegevens in te winnen, de bestaande informatie beter te benutten en ontsluiten:

1. Toekomstig geochemisch onderzoek, naast gehalten, ook te richten op de snelheid waarmee van bodembestanddelen reageren (reactiviteit) zoals de reactiviteit van organisch materiaal voor afbraak en de sorptie-eigenschappen van organisch materiaal. Dit om de mate te bepalen waarin aanwezige reactieve componenten ook daadwerkelijk reageren.
2. De meetinspanning en 3D parameterisatie ten aanzien van geochemisch gehalten en reactiviteit te vergroten. Waterbedrijven kunnen bijvoorbeeld de aanleg van putten en peilbuizen combineren met het uitvoeren van metingen ten behoeve van het Geowetenschappelijk Informatie Programma (GIP) van TNO.
3. Een evaluatie uit te voeren op geochemische parameters die invloed hebben op de verspreidingsrisico's van opkomende stoffen zoals PFAS (door sorptie) en het gebruik van de ondergrond voor lage-temperatuur WKO en hoge-temperatuur warmte-opslag.
4. Een evaluatie uit te voeren hoe de dit onderzoek gepresenteerde 3D modellen met geochemische gehalten en de geochemische risicokaart in de praktijk kunnen worden toegepast. Dit is met name zinvol om verder richting te geven aan de toekomstige informatiebehoeften en ontwikkelingen in de geochemische karakterisatie en kartering van de Nederlandse ondergrond.
5. Te evalueren of de 3D-modellen daadwerkelijk in staat zijn om de toestand en trends van de grondwaterkwaliteit in voldoende mate na te bootsen. Hieraan kan bijvoorbeeld invulling worden gegeven door zowel op landelijke als regionale schaal onderzoek uit te voeren met grondwaterkwaliteitsmodellen om dit te toetsen. Of door 3D-kaarten te vergelijken met een hydrochemische karakterisatie van de ondergrond op basis van waterkwaliteitsmetingen.
6. De in dit rapport gepresenteerde 3D modellen publiekelijk beschikbaar te stellen via de website van het Nederlands Hydrologisch Instrumentarium (www.nhi.nu).

▶▶ INHOUD

	Kennisimpuls Waterkwaliteit in het kort	2
	Voorwoord	4
	Samenvatting	5
1	INLEIDING	8
2	REACTIEVE BODEMBESTANDELEN EN GEOCHEMISCHE BUFFERPROCESSEN	10
2.1	Sedimentair Organisch Materiaal	10
2.2	Calciumcarbonaat	12
2.3	IJzerhydroxides	14
2.4	Ijzersulfides	16
2.5	Ijzercarbonaat	17
2.6	Kleimineralen	17
2.7	Glauconiet	17
3	TRENDANALYSE CALCIUM- EN IJZERCONCENTRATIES IN GRONDWATER	19
3.1	Trendanalyse op ruwwater drinkwaterwinningen	19
3.2	Trendanalyse KRW-Maas meetnet	26
3.3	Synthese/conclusie	34
4	GEOCHEMISCHE DATA EN 3D MODELLEN GEHALTES REACTIEVE BODEMBESTANDELEN	36
4.1	Inleiding	36
4.2	Beschikbaarheid geochemische data bij TNO	36
4.3	Beschrijving 3D-modellen gehalten reactieve bodembestanddelen	38
4.4	Discussie	45
5	GEOCHEMISCHE RISICOKAART	46
5.1	Inleiding	46
5.2	Beschouwde buffercomponenten en aannames over reactiviteit	46
5.3	Berekening resterende buffertijden	47
5.4	Resultaten	48
5.5	Discussie	50
6	CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN	52
6.1	Conclusies	52
6.2	Aanbevelingen	52
7	REFERENTIES	55
BIJLAGE 1	Inventarisatie van geochemische data van sedimenten en bodems binnen TNO	58

▶▶ 1 INLEIDING

ACHTERGROND

Door antropogene activiteiten wordt het schone, traag stromende grondwater tot steeds grotere diepten verontreinigd met veel verschillende stoffen. Deze ‘vergrijzing’ is een urgent probleem, bijvoorbeeld met het oog op de drinkwatervoorziening. Om het grondwater hier beter tegen te beschermen is meer aandacht en kennis nodig voor de factor ‘tijd’ bij het grondwaterbeheer. Het KennisImpuls Waterkwaliteit (KIWK) project “Vergrijzing van grondwater door menselijke invloeden met nadruk op langetermijneffecten”, richt zich daarom op de langetermijneffecten van menselijke ingrepen op de grondwaterkwaliteit.

De nadelige effecten van menselijk ingrepen op de grondwaterkwaliteit werken niet 1-op-1 door; er zijn drie barrières die ervoor zorgen dat deze effecten worden vertraagd en verminderd:

1. Geohydrologische bescherming bestaat bijvoorbeeld uit slecht doorlatende lagen. Daardoor wordt de verspreiding van stoffen tegen gegaan (vooral verticaal). Door fysieke ingrepen in de bodem staat deze barrière onder druk.
2. Bodembioïologische bescherming wordt geboden door organismen in de onverzadigde bodem en bouwvoor die stoffen afbreken. Daardoor verdwijnen schadelijke stoffen. Deze barrière staat onder druk door stoffen die in en op de bodem worden gebracht zoals nitraat, bestrijdingsmiddelen en hulpstoffen zoals EDTA daarin, geneesmiddelen, etc.
3. Geochemische bescherming bestaat door de aanwezigheid van reactieve mineralen en sedimentair organisch materiaal (SOM) in de ondergrond. Hierdoor kunnen verontreinigingen gebonden en (bio)chemisch afgebroken worden, maar de mate waarin wordt zowel bepaald door de aanwezige hoeveelheid als de reactiviteit van de mineralen en SOM.

GEOCHEMISCHE BESCHERMING

De chemische samenstelling van grondwater wordt bepaald door input van stoffen in het grondwatersysteem, de stroming van water door de ondergrond en de chemische reacties die opgeloste stoffen tijdens dit transport ondergaan met de bodembestanddelen. Met bodembestanddelen worden de vaste organische en mineralen delen van de sedimentmatrix bedoeld. Zo is het infiltrerende neerslagoverschot meestal oxidisch en licht zuur terwijl als gevolg van geochemische reacties kwelwater anoxisch en -neutraal tot licht basisch is. Reactieve bestanddelen in de bodem en ondergrond zorgen voor afbraak, omzetting en sorptie van diverse verontreinigingen. Grofweg valt een onderscheid te maken tussen redoxreacties, oplos-/neerslagreactie, kat-/anion uitwisseling en adsorptie/desorptie reacties.

De ondergrond kan dus gezien worden als een reactievat maar deze werking duurt niet oneindig voort, omdat die bodembestanddelen langzaam verbruikt kunnen worden als ze met genoemde stoffen reageren afhankelijk van de optredende reactie. Daarnaast is het zo dat bij sommige bufferreacties ook stoffen vrijkomen die een verslechtering van de waterkwaliteit betekenen. Een bekend voorbeeld van een geochemische bufferreactie in de ondergrond is de afbraak van nitraat wanneer dit in aanraking komt met pyriethoudende lagen. Hierdoor wordt nitraat gereduceerd tot schadeloos stikstofgas en komen sulfaat, calcium, ijzer en sporemetalen vrij in het gereduceerde grondwater en daarna mogelijk in het oppervlaktewater. Deze vrijkomende stoffen kunnen een bedreiging vormen voor de drinkwatervoorziening in bepaalde gebieden, afhankelijk van het landgebruik en de samenstelling van bodem en ondergrond. Een toename van de ijzerconcentratie is voor agrariërs ook ongunstig. Dit kan namelijk leiden tot verstoppingsproblemen van beregeningsputten en beregening met ijzerhoudend grondwater kan negatieve consequenties hebben voor het gewas.

De Nederlandse ondergrond heeft overal wel een zeker geochemisch buffervermogen, maar dit buffervermogen varieert sterk van plek tot plek als gevolg van de herkomst en ouderdom van de verschillende sedimentaire afzettingen. Vanuit het oogpunt van vergrijzing van het grondwater is er een behoefte om het inzicht in de werking en capaciteit van het geochemisch buffervermogen en de effecten van geochemische reacties op de grondwaterkwaliteit in de Nederlandse ondergrond te vergroten.

PROJECTDOEL

Dit rapport gaat breed in op het geochemisch buffervermogen van de Nederlandse ondergrond en het effect van bufferreacties op de grondwaterkwaliteit. Het beschrijft de resultaten van verschillende onderdelen uit Werkpakket 4 van het KIWK project 'Geochemische Bescherming'. Uit praktische overwegingen zijn deze onderdelen in dit rapport samengevat. Het beoogt een 'state of the art' overzicht te geven van de huidige kennis en informatiebronnen met betrekking tot het geochemische buffervermogen van de Nederlandse ondergrond. De informatie in dit rapport is relevant voor medewerkers van provincies, waterschappen en waterbedrijven die inzicht willen hebben in de langetermijnontwikkeling van de grondwaterkwaliteit, voor medewerkers van adviesbureaus die deze instanties ondersteunen maar ook voor de kennisinstellingen zelf omdat het kan helpen richting te geven aan toekomstige onderzoeksprogramma's/onderzoeklijnen.

LEESWIJZER

Dit rapport bevat de volgende onderwerpen:

- Een inventarisatie van bodembestanddelen die een geochemisch buffervermogen bezitten, waar deze bodembestanddelen in ondergrondse geologische formaties voorkomen, en wat de belangrijkste bodemreacties met infiltratiewater zijn die het buffervermogen aantasten ([hoofdstuk 2](#))
- Een trendanalyse op de calcium- en ijzerconcentratie in het grondwater in Nederland. Calcium en ijzer zijn kenmerkende stoffen die als gevolg van geochemische bufferreacties in de ondergrond worden gemobiliseerd en daardoor indicatief zijn voor antropogene invloeden op de grondwaterkwaliteit ([hoofdstuk 3](#)).
- Een overzicht van beschikbare informatie over de gehalten aan reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond, en beschrijving en presentatie van een serie landsdekkende 3D-parameterisaties van deze gehalten ([hoofdstuk 4](#)).
- Een beschrijving en presentatie van een geochemische risicokaart die een indicatief inzicht geeft in het buffervermogen van de Nederlandse ondergrond tegen nitraatuitspoeling ([hoofdstuk 5](#))

▶▶ 2 REACTIEVE BODEMBESTANDDELEN EN GEOCHEMISCHE BUFFERPROCESSEN

Dit hoofdstuk beoogt een inventarisatie te geven van de bodembestanddelen die geochemisch buffervermogen bezitten ofwel de reactiviteit van de ondergrond bepalen. Voor een belangrijk deel is dit hoofdstuk gebaseerd op onderzoek dat door KWR in opdracht van de drinkwaterbedrijven is uitgevoerd (van der Grift and Stuyfzand, 2019).

Voor de afzonderlijke bodembestanddelen wordt de werking van het geochemisch buffervermogen toegelicht, inclusief de belangrijkste chemische reacties die het buffervermogen aantasten. Vervolgens wordt kort de herkomst en het voorkomen in de Nederlandse ondergrond beschreven. De belangrijkste reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond zijn weergegeven in [Tabel 2.1](#).

TABEL 2.1

Bodembestanddelen met geochemische reactiviteit en belangrijkste reacties van de bodembestanddelen

BESTANDEEL	Redox reacties	Oplos/neerslag	Kat- /anion uitwisseling	Ad- en desorptie
Sedimentair organisch materiaal (SOM)	X		X	X
Calciumcarbonaat		X		X
IJzerhydroxides	X	X		X
IJzersulfides (pyriet)	X	X		
IJzercarbonaat (sideriet)	X	X		
Kleimineralen			X	
Reactieve silicaten (glauconiet)	x	X		
Aluminiumhydroxides		X		X

Naast de hierboven beschreven bodembestanddelen zijn er meer die een interactie kunnen hebben met grondwater en daarmee de grondwatersamenstelling (mede) kunnen bepalen. Voorbeelden van goed oplosbare mineralen zijn calciumsulfaat (gips) en natriumchloride (steen-zout). Deze zijn echter niet relevant voor de Nederlandse zoet grondwater situatie. De verwerking van silicaten anders dan glauconiet wordt in dit rapport ook buiten beschouwing gelaten. De verwerkingssnelheid van deze mineralen is over het algemeen erg laag. Dit kan wel een rol spelen bij verzuurde milieus in bijvoorbeeld West Brabant (Griffioen *et al.*, 2013)

2.1 SEDIMENTAIR ORGANISCH MATERIAAL

2.1.1 Werking geochemisch buffervermogen

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

[Tabel 2.2](#) geeft een overzicht van de reacties van organisch materiaal onder toenemende reducerende omstandigheden. Het organisch materiaal is hier als CH_2O weergegeven. Dit is de meest eenvoudige chemische weergave. De afbraak van SOM is gekoppeld aan reductie van aanwezige oxidatoren (zuurstof, nitraat, Mn en Fe-oxides, sulfaat). De volgorde in [Tabel 2.2](#) is ook de volgorde van de processen zoals die in de ondergrond plaatsvindt. Dus eerst wordt zuurstof geconsumeerd, vervolgens nitraat, etcetera. Het reactieproduct is altijd anorganisch koolstof (opgelost CO_2 en/of bicarbonaat, in [Tabel 2.2](#) aangeduid als H_2CO_3) en de gereduceerde oxidator: $\text{N}_{2(\text{g})}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- (of S^{2-}) en $\text{CH}_{4(\text{g})}$. Het vrijkomen van TIC kan leiden

tot een hoge CO₂ spanning dit geeft meet kalkoplossing en dus een hogere hardheid. De gereduceerde oxidatoren hebben een verschillend effect op de grondwatersamenstelling. Productie van N_{2(g)} is in principe neutraal. Productie van Mn²⁺, Fe²⁺, HS⁻ en CH_{4(g)} is in principe niet wenselijk. Daarnaast bevat SOM aminogroepen, zwavel en fosfaat. Deze worden bij afbraak van SOM gemobiliseerd en kunnen daardoor bijdragen aan de verslechtering van de waterkwaliteit. Algemeen wordt aangenomen dat afbraak van SOM in mariene sedimenten de bron is van de hoge ammonium- en fosfaatconcentraties in het grondwater in laag Nederland (Griffioen *et al.*, 2013; Stuyfzand, 1993).

TABEL 2.2

Volgorde van redoxreacties bij mineralisatie van organisch materiaal onder neutrale pH condities

Aerobe respiratie	CH ₂ O + O ₂ → H ₂ CO ₃
Denitrificatie	5CH ₂ O + 4NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ → 2N _{2(g)} + 5 H ₂ CO ₃ + 2H ₂ O
Mn(IV) reductie	CH ₂ O + 2MnO ₂ + 4H ⁺ → 2Mn ²⁺ + H ₂ CO ₃ + 2H ₂ O
Fe(III) reductie	CH ₂ O + 4FeOOH _(s) + 8H ⁺ → 4Fe ²⁺ + H ₂ CO ₃ + 6H ₂ O
Sulfaatreductie	2CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ → HS ⁻ + 2 H ₂ CO ₃
Methanogenese	2CH ₂ O + H ₂ O → CH _{4(g)} + H ₂ CO ₃

Naast de hierboven beschreven reductor voor oxiderende stoffen is organisch materiaal ook een sorbent voor sporenelementen en organische microverontreinigingen. De sorptiecapaciteit van SOM is echter niet ongelimiteerd. Dit betekent dat buffering van het transport van verontreinigingen in principe eindig is. Daarnaast is het mogelijk dat de afbraak van SOM leidt tot een verlies aan sorptieplekken en dit kan dus een vermindering van het geochemisch buffervermogen van de ondergrond betekenen. Afbraak van SOM kan ook nog een indirect effect hebben op het geochemisch buffervermogen. Afhankelijk van het type oxidator en de pH-toestand van de bodem kan de afbraak van SOM leiden tot een pH-verandering van de bodem en daarmee tot verlies aan sorptie intensiteit (Van der Grift *et al.*, 2006).

2.1.2 Herkomst en reactiviteit

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

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

Uiteindelijk is niet alleen het gehalte maar vooral de reactiviteit van SOM bepalend voor het geochemisch buffervermogen van de ondergrond. Afbraak van SOM is een veel bestudeerd fenomeen en een groot bereik aan afbraakconstanten is waargenomen. Algemeen geldt dat SOM onder aerobe condities sneller afbreekt, dan onder anaerobe condities. Bij vers SOM kan de beschikbaarheid van oxidator limiterend zijn in de afbraak. Dit wil zeggen dat zodra er zuurstof of nitraat aanwezig zijn het SOM vrijwel direct wordt afgebroken. Zo gauw het SOM verouderd of verweerd raakt, wordt de reactiviteit

teit van het SOM steeds minder en deze verminderde reactiviteit kan limiterend zijn voor de afbraaksnelheid en dus voor de verdwijningssnelheid van het zuurstof en/of nitraat uit het grondwater. Daarnaast geldt dat het organisch materiaal in aquifersediment voor een belangrijk deel inert is (55-80%) (Griffioen *et al.*, 2016b).

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

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

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

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

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

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

Naast het hierboven beschreven verband tussen de ouderdom van het sediment en de reactiviteit zijn er aanwijzingen dat ook de tijd waarin het sediment tijdens afzetting is blootgesteld aan zuurstof belangrijk lijkt te zijn voor de mate van degradatie van SOM (Hartog *et al.*, 2005; Hartog *et al.*, 2004). We kunnen dus stellen dat het niet eenvoudig is om de reactiviteit van SOM te duiden. Dit is niet onlogisch, SOM kent immers een grote verscheidenheid aan moleculaire samenstelling en functionele groepen. In het algemeen kunnen we stellen dat meer inzicht in de functionele en moleculaire samenstelling van SOM zinvol is om de reactiviteit te verduidelijken. Toekomstig onderzoek zal zich dus moeten richten op een verdere karakterisatie van de reactiviteit van SOM.

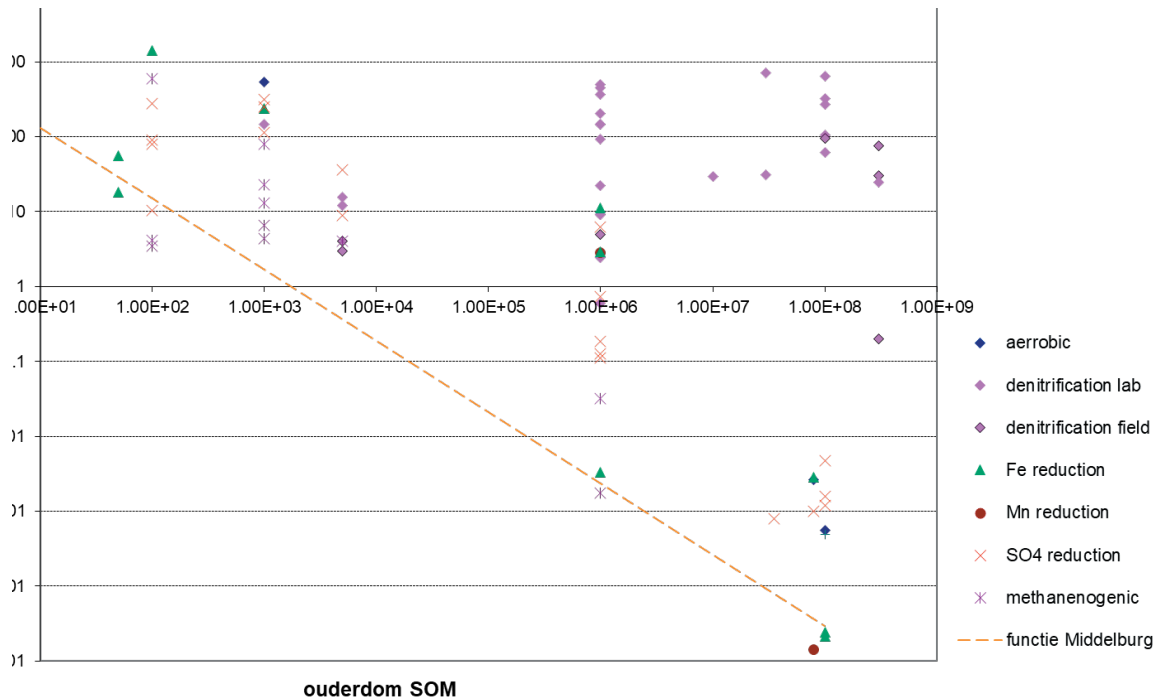
2.2 CALCIUMCARBONAAT

2.2.1 Werking geochemisch buffervermogen

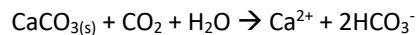
Calciumcarbonaat (CaCO₃) is een buffer tegen verzuring. Bij de zuurneutralisatie reactie gaan calcium (Ca²⁺) en bicarbonaat (HCO₃⁻) in oplossing. Er zijn verschillende bronnen van zuur in de bodem aan te wijzen: 1) koolzuur gas (CO_{2(g)}), 2) directe bronnen van zuur en 3) verzuring als gevolg van andere geochemische bufferreacties.

FIGUUR 2.1

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



CO_{2(g)} is in een zwak zuur dat Ca-carbonaat op kan lossen volgens de volgende reactie:



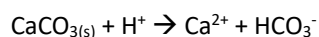
Aan maaiveld is de CO₂-spanning gelijk aan de atmosferische CO₂-spanning: 10^{-3.5} atm. In de onverzadigde zone hebben wortels voor hun groei energie nodig. Deze energie wordt verkregen door wortelademhaling (verbranding van bovengrond gevormd organisch materiaal). Ook de oxidatie van organisch materiaal, zoals wortelresten, levert CO₂. Als gevolg van deze processen is de CO₂-spanning in de ondergrond meestal hoger dan de atmosferische CO₂-spanning. In de onverzadigde zone ontstaat een verdeling van de CO₂-spanning die bepaald wordt door enerzijds de productie van CO₂ en anderzijds de afvoer naar de luchtatmosfeer door gasdiffusie en gas transport ten gevolge van temperatuurverschillen aan maaiveld. Een representatieve waarde voor de CO₂-spanning in infiltrerend regenwater is 10⁻² atm. (Appelo and Postma, 2004).

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

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

Directe bronnen van sterk zuur in de bodem zijn atmosferische depositie (droog en nat) en het gebruik van meststoffen (kunstmest en drijfmest). Het gaat hier met name om de belasting van de bodem met stikstof en zwavelverbindingen (Van

der Grift and Van Beek, 1996). Bij bodemverzuring als gevolg van geochemische bufferreacties gaat het bijvoorbeeld om oxidatie van pyriet door zuurstof of nitraat. Hierbij ontstaat zuur gebufferd wordt door Ca-carbonaat:



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

2.2.2 Herkomst en reactiviteit

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

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

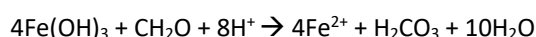
Griffioen *et al.* (2016a) geeft een overzicht van de Ca-carbonaat gehalte van verschillende geologische formaties in de Nederlandse ondergrond. Fluviaatiele afzettingen zijn carbonaat-arm tot kalkrijk. Marien afzettingen zijn vrijwel altijd kalkrijk. Naast Ca-carbonaat kan in de Nederlandse ondergrond ook dolomiet (Mg-carbonaat) en sideriet (Fe-carbonaat, zie [paragraaf 2.5](#)) aanwezig zijn

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

2.3 IJZERHYDROXIDES

2.3.1 Werking geochemisch buffervermogen

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



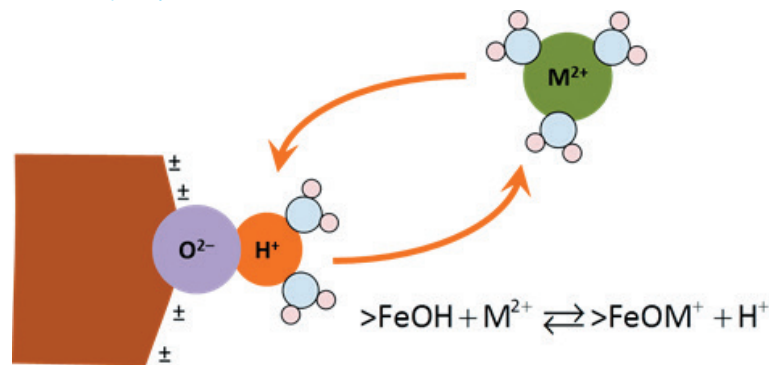
Hoewel bovenstaand vergelijking thermodynamisch kan plaatsvinden wordt dit proces middels microbiologische activiteit versnelt. Uit bovenstaande vergelijking blijkt dat bij deze reactie zuur wordt geconsumeerd en gereduceerd Fe(II) in oplossing gaat. Dit kan leiden tot oververzadiging en dus neerslag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

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

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

FIGUUR 2.2

Sorptie van metalen aan het oppervlak van ijzerhydroxides.



2.3.2 Herkomst en reactiviteit

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

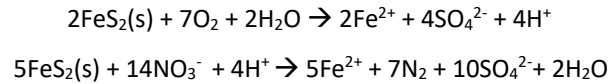
Fe-hydroxides worden ook aangetroffen in sedimenten onder sulfaatreducerende of zelf methanogene omstandigheden (Griffioen et al., 2016a). Dit toont aan dat niet alle Fe-hydroxides worden gereduceerd onder anoxische omstandigheden binnen de gegeven tijdschalen. Hiervoor zijn drie verklaringen: 1) de Fe-hydroxides worden beschermd tegen reductief oplossen door coatings van organisch materiaal, 2) een deel van de Fe-hydroxides zijn zodanig kristallijn en slecht oplosbaar dat oplossen langzaam of niet verloopt en 3) het zijn Fe(II)/Fe(III) oxides die door aanwezigheid van het gereduceerde Fe(II) in het kristalrooster beschermd worden tegen reductief oplossen.

Onder de reactiviteit van Fe-hydroxides verstaan we zowel de oplosbaarheid onder reducerende omstandigheden als de sorptiecapaciteit voor sporenelementen, dit laatste is gerelateerd aan het specifiek oppervlak. Beide kenmerken zijn sterk afhankelijk van de kristalstructuur van de Fe-hydroxide. De reactiviteit varieert ordes van grootte waarbij amorf Fe-hydroxides het meest reactief zijn en kristallijne fases zoals goethiet en hematiet het minst reactief. Dit is het gevolg van de oppervlakte/gewicht ratio van de verschillende minerale fases. Amorfe Fe-hydroxides hebben een relatief groot oppervlak ten opzichte van het gewicht. Hoe meer kristallijn de minerale fase hoe lager de oppervlak/gewicht ratio.

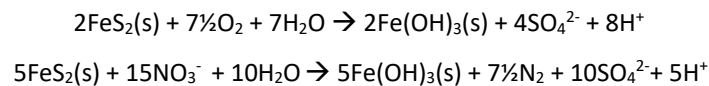
2.4 IJZERSULFIDES

2.4.1 Werking geochemisch buffervermogen

Ijzersulfides (met name pyriet) zijn een belangrijke buffer in de ondergrond tegen oxidatie. Oxidatoren zoals zuurstof en nitraat reageren met pyriet gereduceer en bij deze reactie komen sulfaat, ijzer en soms ook sporenelementen vrij.



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



2.4.2 Herkomst en reactiviteit

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

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

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

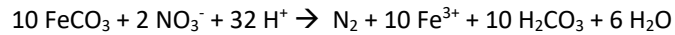
$$r_{\text{pyr}} = \left[(C_{\text{O}_2}^{0.5} + f C_{\text{NO}_3^-}^{0.5}) C_{\text{H}^+}^{-0.11} \left(10^{-10.19} \frac{A_{\text{pyr}}}{V} \right) \left(\frac{C}{C_0} \right)_{\text{pyr}}^{0.67} \right]$$

Waarin r_{pyr} is de reactiesnelheid, C is de concentratie van respectievelijk O_2 , NO_3^- en H^+ , (C/C_0) is een factor die de verandering geeft in de oppervlakte van het pyriet als gevolg van het oplossen, A_{pyr}/V is de ratio van het initiële oppervlak van pyriet en het volume van de oplossing en f is een constante. Gesteld kan worden dat de reactiesnelheid onzeker is, maar dat in de meeste voorkomende Nederlandse grondwatersystemen de kinetiek niet beperkend is (Schipper *et al.*, 2000; van den Brink *et al.*, 2008).

2.5 IJERCARBONAAT

2.5.1 Werking geochemisch buffervermogen

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



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

2.5.2 Herkomst en reactiviteit

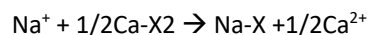
Sideriet wordt regelmatig aangetroffen in fluviatiele afzettingen onder verschillende sedimentologische omstandigheden (Griffioen et al., 2016a). De vorming van sideriet kan bijvoorbeeld zowel plaatsvinden snel na afzetting als ook laat-diagenetisch op grote diepte in het sediment. Sideriet wordt diagenetisch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

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

2.6 KLEIMINERALEN

2.6.1 Werking geochemisch buffervermogen

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



2.6.2 Herkomst, aanwezigheid en reactiviteit

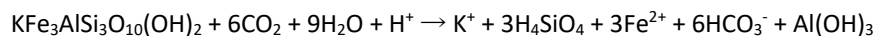
Kleimineralen zijn alom vertegenwoordigd in de Nederlandse ondergrond, zowel in fluviatiele, glaciale en mariene afzettingen. Kleimineralen zijn het belangrijkste bestanddeel van de lutum of kleifractie in grond/sediment. De kleifractie bestaat uit deeltjes die overblijven na chemische verwerking en erosie van gesteenten. Deze worden meegevoerd met de rivieren en afgezet in met name delta's en voor de kust. Naast kleimineralen bestaat deze fractie vooral uit fijne deeltjes quartz en veldspaat. Kleimineralen hebben een grote range in kation-uitwisselingscapaciteit vanwege de grote verscheidenheid van soorten kleimineralen (minerale structuur, chemische substituties) en een deel van de capaciteit is pH-afhankelijk. Het proces van kationuitwisseling kan beschouwd worden als een evenwichtsproces.

2.7 GLAUCONIET

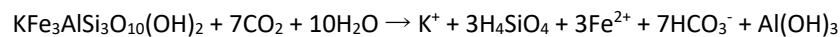
2.7.1 Werking geochemisch buffervermogen

Glauconiet is een ijzerrijk silicaatmineraal met een herkenbare groene kleur, dat makkelijk splijt door zijn platige kristalstructuur. Dit mineraal behoort tot de groep mica's en is mineralogisch verwant aan kleimineralen. De samenstelling van glauconiet is variabel en bevat zowel Fe^{3+} als Fe^{2+} : $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Glauconiet is een relatief makkelijk verweerbaar mineraal waarbij zuur (H^+ , CO_2) wordt geconsumeerd. De verweringsreactie van glauconiet met een

sterk zuur in de afwezigheid van zuurstof op basis van anniet ($\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) als simpelere en volledige Fe^{2+} variant voor glauconiet wordt dan als volgt (Descourvières *et al.*, 2010):



En met CO_2 als zwak zuur:



Verwerking van glauconiet is een belangrijk bron van ijzer in het grondwater en kan ook leiden tot verhoging van de magnesiumconcentratie in grondwater (Griffioen, 2001).

2.7.2 Herkomst en reactiviteit

Glauconiet wordt authigeen (ter plaatse) gevormd, voornamelijk door verwerking van biotiet in ondiep zeewater. Het vormt zich in de nabijheid van een kust in warm zeewater van gematigde diepte en wordt afgezet in bepaalde sedimentaire milieus bij gereduceerde condities. Authigeen glauconiet is een indicator van lage sedimentatiesnelheden in een marien milieu en wordt geassocieerd met mariene transgressies. Er zijn ook aanwijzingen dat glauconiet gevormd is bij hogere sedimentatiesnelheden in zeer ondiep zeewater of getijdenvlaktes (Chafetz and Reid, 2000). In Nederland komt glauconiet vooral voor in de Neogene mariene Formatie van Breda maar ook in lagere gehalten in de Neogene mariene Formatie van Oosterhout en in de Vroeg-Pleistocene mariene Formatie van Maassluis (Griffioen *et al.*, 2016a). De zeer hoge glauconiet gehalten in de Formatie van Breda zijn waarschijnlijk te wijten aan in-situ productie, terwijl lagere gehalten in jongere sedimenten zoals de Formatie Oosterhout-formatie te wijten zijn aan door elkaar werken, verstoren en verplaatsen van deze lagen en vermenging met sedimenten uit het achterland (Vandenberghe *et al.*, 2014).

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

▶▶ 3 TRENDANALYSE CALCIUM- EN IJZERCONCENTRATIES IN GRONDWATER

Zoals in de inleiding is beschreven gaat het in dit onderzoek om geochemische beschermen waarbij natuurlijke bufferreactie ervoor zorgen dat verontreinigingen worden afgebroken of tegengehouden maar ook om de invloed van geochemische bufferreacties op de grondwaterkwaliteit. Als de verontreinigingen zelf door afbraak verdwijnen kan in de concentraties van de reactieproducten mogelijk nog om de antropogene invloed op de grondwaterkwaliteit te herkennen. Daarnaast kan de mobilisatie van reactieproducten zelf ook een verslechtering van de grondwaterkwaliteit betekenen. Voor drinkwaterwinningen kan dit een noodzaak voor meer geavanceerde zuiveringstechnieken en een toename van de ernst van en het aantal chemische putverstoppingen betekenen. Calcium en ijzer zijn voorbeelden van stoffen die in de ondergrond gemobiliseerd kunnen worden als gevolg van geochemische bufferreactie geïnduceerd door uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen. Voorbeelden van bufferreacties waarbij calcium en ijzer vrijkomen zijn kalkbuffering door uitspoeling van sterke zuren ([paragraaf 2.2.1](#)) en pyrietoxidatie door uitspoeling van nitraat ([paragraaf 2.4.1](#))

Om het effect van gebufferde uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen vanaf maaiveld op de grondwaterkwaliteit in Nederland in beeld te brengen is een trendanalyse uitgevoerd op calcium- en ijzerconcentraties in het grondwater. Deze trendanalyse is gedaan op lang-jarige reeksen van ruwwaterkwaliteit van drinkwaterwinning in Nederland ([paragraaf 3.1](#)) en meetreeksen van het KRW-meetnet in het Zand-Maas stroomgebied ([paragraaf 3.2](#)). Dit laatste betreft een regionaal meetnet grondwaterkwaliteit in de provincies Noord-Brabant en Limburg dat sinds begin jaren '90 operationeel is en waarbij op vaste dieptes tot circa 25 m-mv de kwaliteit van het grondwater wordt gemonitord. Het grondwater in het KWR-meetnet Zand-Maas zal overwegend jonger zijn dan het ruwwater van de drinkwaterwinningen in Nederland. In [paragraaf 3.2](#) is ervoor gekozen om de trendanalyse op het KWR-meetnet Zand-Maas uit te voeren en niet op het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Hoewel dit laatste weliswaar een landsdekkend beeld zou opleveren van de veranderingen in calcium- en ijzerconcentraties in het ondiepe en wat diepere grondwater in Nederland, is het belangrijke voordeel van het KWR-meetnet Zand-Maas is dat dit grondwater gedateerd is door middel van tritium-helium metingen. Juist deze datering zou een belangrijk inzicht kunnen geven in de trendmatige verandering van calcium en ijzer als gevolg van de uitspoeling van stoffen vanaf maaiveld.

3.1 TRENDANALYSE OP RUWWATER DRINKWATERWINNINGEN

3.1.1 Werkwijze

Voor de trendanalyse op drinkwaterwinningen is gebruik gemaakt van de KIDAP-database (Kiwa Database Pompstations) van Mendizabal and Stuyfzand (2009). De KIDAP-database bevat gemiddelde jaarlijkse anorganische waterkwaliteitsgegevens van het ruwwater van alle 348 drinkwaterwinning in Nederland in de periode 1890-2008. Teven zijn de technische en hydrogeologische kenmerken van de winningen opgenomen in deze database. De drinkwaterwinningen (PSWF; Public Supply Well Fields) zijn ingedeeld in 5 groepen, namelijk freatisch, (semi)confined, duininfiltratie (AR; Artificial Recharge), oeverinfiltratie (RBF; River Bank Filtration) en kalksteenwinningen. Hun belangrijkste eigenschappen zijn samengevat in [Tabel 3.1](#) en hun ruimtelijke verdeling is weergegeven in [Figuur 3.1](#).

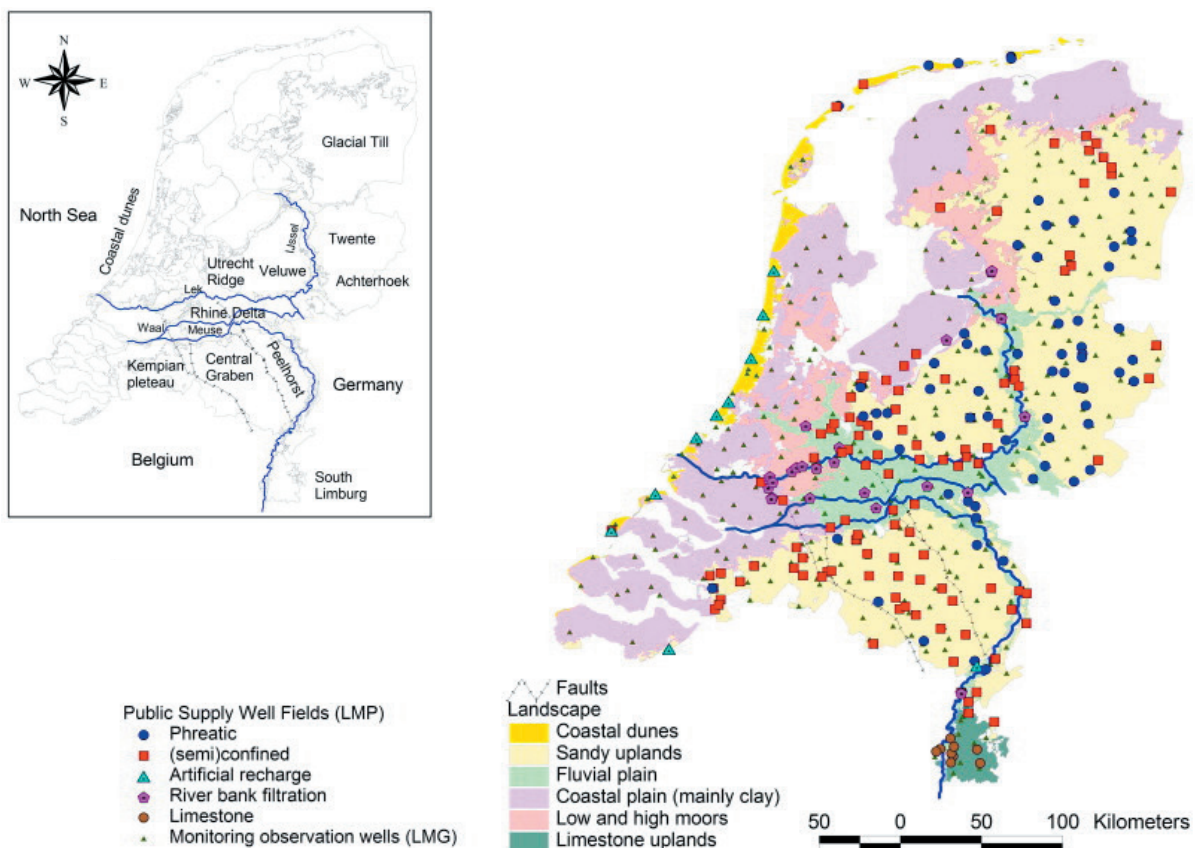
TABEL 3.1

Hydrologische classificatie van drinkwaterwinningen (PSWF-typen) in Nederland, met gegevens die betrekking hebben op het jaar 2008. Het aantal PSWF's komt overeen met het aantal monsters dat is verkregen tijdens de bemonstering (freatische en confined delen van een PSWF die beide watervoerende lagen oppompt, werden afzonderlijk bemonsterd en verder beschouwd als twee PSWF's) (Mendizabal and Stuyfzand, 2009).

PSWF type	Unit	Sand and gravel				Lime-stone
		G		AR	RBF	
		Phreatic	Confined			
First year of operation of first PSWF		1853	1893	1940	1890	1904
Number of active PSWFs		67	126	12	27	9
Mean raw water production per PSWF ^a	Mm3/y	2.8	3.7	16.0	2.7	2.6
Total amount of drinking water produced ^a	Mm3/y	187	449	192	74	23
% of total amount of drinking water produced ^a	%	20	49	21	8	3
Mean number of wells / sampling points		11	12	131	17	7
Mean land surface	m ASL	18	14	9	3	68
Mean abstraction level	m BLS	26-60	82-135	10-31	24-56	24-74
Mean depth to brackish groundwater [m]	m	154	204	65	142	197
Age spectrum	y	2-200	20-25000	0.1-0.3	1-50	2-200

FIGUUR 3.1

Ruimtelijke spreiding van het landelijke netwerk van puttenvelden voor drinkwaterproductie geprojecteerd op een landschapskaart van Nederland. Indeling naar herkomst water en type drinkwaterwinning in: freatisch, (semi)confined, duininfiltratie (AR), oeverinfiltratie (RBF) en kalksteen. Ook is het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) getoond (Mendizabal and Stuyfzand, 2009).



Voorafgaand aan de dataanalyse is de KIDAP-database gecontroleerd op geschiktheid voor trendanalyse. Dit omvatte het omgaan met metingen onder de detectielimiet (DL). Omdat meettechnieken in de loop van de tijd zijn verbeterd, zijn DL's in de loop van de tijd veranderd (afgenomen). Volgens de methoden die zijn beschreven in Hirsch and Slack (1984), werden voor gevallen waarin de DL in de loop van de tijd is afgenomen, alle gegevens aangegeven als < DL ingesteld op de hoogste DL (DL_{max}) in de dataset. Alle gemeten gegevens onder de DL_{max} werden ook ingesteld op de waarde van DL_{max} . Voor de trendanalyse is de maximale lengte van de afzonderlijke meetreeksen in de KIDAP-database gebruikt. Deze varieert per winning afhankelijk van de start en eventuele einde van de drinkwaterproductie.

3.1.1.1 Methode trendanalyse

Er bestaan veel statistische methodes verschillende methodes om trends vast te stellen. Dit kan ook tot verschillende conclusies leiden. In dit onderzoek is daarom op drie verschillende manieren de trend in calcium- en ijzerconcentraties bepaald: de Mann-Kendall-trendtest (MKT), de Theil-Sen-hellingen test en een LOWESS-regressie. Deze drie methoden zijn in het verleden succesvol gebruikt in vergelijkbare trendanalyses (Broers and Van der Grift, 2004; Kronvang *et al.*, 2008; Rozemeijer *et al.*, 2014). In de volgende paragrafen worden de methodes kort beschreven.

De Mann-Kendall-trendtest (MKT) is een niet-parametrische test die vaak wordt gebruikt om te bepalen of er in de loop van de tijd een monotone trend in gegevens is. Het resultaat van de test geeft de richting van de trend (toenemend, afnemend) en de waarschijnlijkheid (p-waarde) dat de nulhypothese waar is (geen trend). Voor deze analyse werden trends als significant beschouwd als $p < 0,05$. De Mann-Kendall-test is toegepast voor elke afzonderlijke drinkwaterwinning en vervolgens geaggregeerd naar de types drinkwaterwinningen volgens de KIDAP-database (Tabel 3.1).

De Theil-Sen-methode is een robuuste, niet-parametrische test om een rechte lijn door een dataset te passen. De Theil-Sen-test geeft de helling van de lijn door de dataset. Theil-Sen-hellingen werden bepaald voor elke drinkwaterwinning voor zowel de calcium- als de ijzerconcentratie en geaggregeerd naar de types drinkwaterwinningen volgens de KIDAP-database (Tabel 3.1). Hieruit is de gemiddelde en mediane Theil-Sen-hellingen berekend voor de verschillende types drinkwaterwinningen volgens de methoden beschreven in (Helsel and Hirsch, 1992). De 95% betrouwbaarheidsintervallen rond de mediaan werden berekend volgens Helsel and Hirsch (1992).

De LOWESS-regressie (locally weighted scatterplot smoothing) is een niet-parametrische methode om de verandering in een trendlijn in de loop van de tijd te bepalen. De methode geeft een vloeiende lijn door een concentratietijdreeks en is niet gevoelig voor uitschieters die de trendlijn vervormen (Cleveland, 1979). De trendanalyse is gescript in Python.

TABEL 3.2

Types drinkwaterwinningen in Nederland in KIDAP database volgens Stuyfzand (1996). Drinkwaterwinningen in de groep Freatisch grondwater/(semi)confined grondwater konden niet gemakkelijk worden ingedeeld in de groep Freatisch grondwater of (semi)confined grondwater en zijn daarom in een aparte groep ingedeeld.

Aquifer Code	Type Drinkwaterwinning
A	Freatisch grondwater
B	(semi)confined grondwater
AB	Freatisch grondwater/(semi)confined grondwater
I	Duininfiltratie
K	Kalksteen
O	Oppervlaktewater water
U	Rijnoeverinfiltratie
n/a	Niet gedefinieerd in KIDAP-database

3.1.2 Resultaten trendanalyse

Calcium

De resultaten van de Mann-Kendall-trendtest voor de calciumconcentratie, van alle drinkwaterwinningen in Nederland en per type aquifer, is weergegeven in Tabel 3.3. In totaal zijn er 348 drinkwaterwinningen geanalyseerd voor de periode 1890-2008. Voor de calciumconcentratie heeft 62% van de drinkwaterwinningen in de loop van de tijd een significant stijgende trend, terwijl 24% geen trend heeft, 11% significant dalend en voor 3% kon geen trend worden berekend vanwege een gebrek aan waarnemingen (Tabel 3.3).

Het totaal van de Theil-Sen-hellingen en het 95% betrouwbaarheidsinterval voor calcium worden weergegeven in Tabel 3.4. De mediane trendhelling voor calcium was in het algemeen 2,45 mg/L per decennium. Over het geheel genomen was de toename van calciumconcentraties het hoogst in de freatische/(semi)confined grondwaterwinningen en Rijnoeverinfiltratiewinningen en het laagst in de duininfiltratiewinningen (Tabel 3.4). Er waren niet genoeg waarnemingen ($n < 8$) in de winningen met ongedefinieerde aquifers om de mediane trendhellingen en het betrouwbaarheidsinterval voor calcium te berekenen.

De toename van de calciumconcentratie, als geaggregeerde mediane trendhelling, was het sterkst in de groep freatische grondwaterwinningen, freatische/(semi)confined grondwaterwinningen en Rijnoeverinfiltratie winningen. De groep (semi)confined grondwaterwinningen heeft een duidelijk minder sterke toename. Bij de duininfiltratiewinningen was de trend niet significant.

Figuur 3.2 toont de geaggregeerde trend in de Theil-Sen hellingen voor de periode 1890-2008 voor alle locaties (zwarte lijn) en per type drinkwaterwinning. Het middelpunt van de helling is de mediane calciumconcentratie. Zoals te zien is in Figuur 3.2, vertoonden alle zes types drinkwaterwinningen in Nederland een toenemende trend in calciumconcentraties.

TABEL 3.3

Het aantal drinkwaterwinningen met een significant stijgende, dalende of geen trend voor Ca concentratie tot 2008 uit de KIDAP-database. Trendanalyse volgens de Mann-Kendall-test met significantie als $p < 0,05$. Als het aantal waarnemingen (jaargemiddelde concentraties) in een bepaalde drinkwaterwinning minder dan 4 was, werd er geen trend bepaald.

Aquifer type	Totaal	Stijgende trend	Dalende trend	Geen trend	$n < 4$
Calcium					
Allen	348	215 (62%)	39 (11%)	85 (24%)	9 (3%)
Freatisch grondwater	115	81 (70%)	5 (4%)	26 (23%)	3 (3%)
(semi)confined grondwater	142	73 (51%)	25 (18%)	41 (29%)	3 (2%)
Freatisch/(semi)confined grondwater	9	9 (100%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Duininfiltratie	11	5 (45%)	2 (18%)	4 (36%)	0 (0%)
Kalksteen	24	15 (63%)	2 (8%)	6 (25%)	1 (4%)
Rijnoeverinfiltratie	40	30 (75%)	5 (13%)	5 (13%)	0 (0%)
Niet gedefinieerd	7	2 (29%)	0 (0%)	3 (43%)	2 (29%)

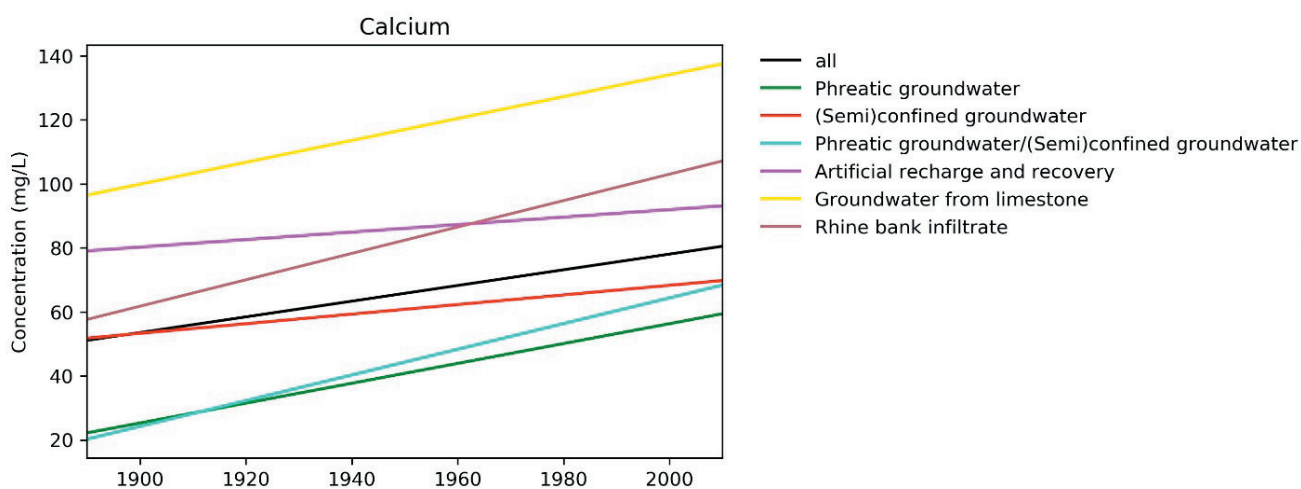
TABEL 3.4

De geaggregeerde mediane Theil-Sen-trendhellingen en de laagste en hoogste waarden van het betrouwbaarheidsinterval rond de mediaan (CI) voor de Ca concentratie bij alle drinkwaterwinningen en geaggregeerd per type drinkwaterwinning. Er waren niet genoeg waarnemingen ($n < 8$) om in de ongedefinieerde drinkwaterwinningen de mediane trendhellingen en CI te berekenen. De vetgedrukte waarden zijn op basis van het 95% betrouwbaarheidsinterval significant.

Type drinkwaterwinning	Median Trend (mg/L per decade)	95% CI (mg/L per decade)
Alle drinkwaterwinningen	2,45	2,08/3,04
Freatisch grondwater	3,1	2,31/5,25
(semi)confined grondwater	1,5	0,74/2,33
Freatisch/(semi)confined grondwater	4,01	2,92/5,02
Duininfiltratie	1,17	-1,39/3,85
Grondwater uit kalksteen	3,42	2,0/5,0
Rijnoeverinfiltratie	4,13	2,15/5,06

FIGUUR 3.2

Geaggregeerde trends in de mediane calciumconcentratie over de periode 1890-2008. De trends zijn weergegeven voor alle drinkwaterwinningen in Nederland en per type drinkwaterwinning.



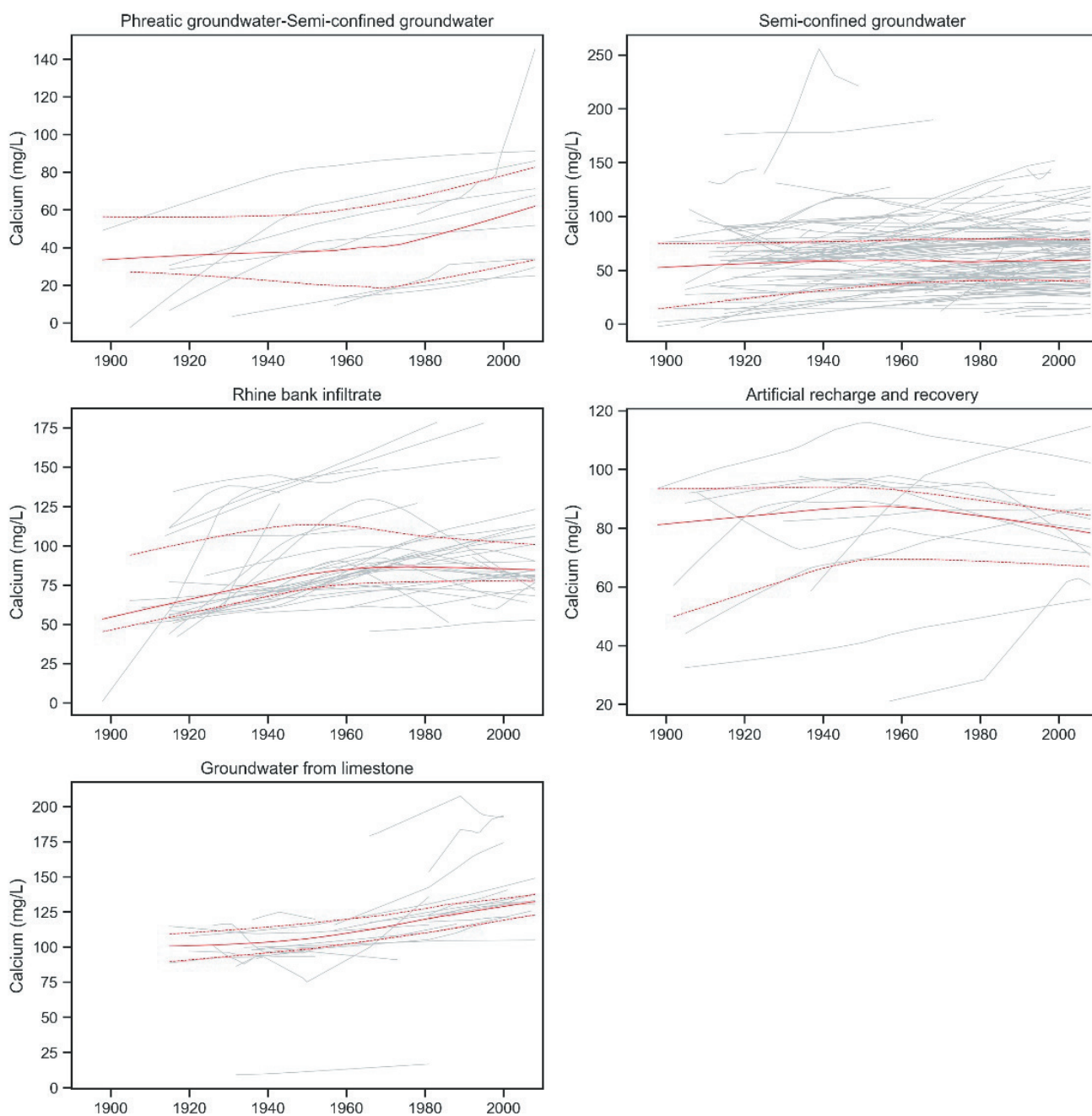
Figuur 3.3 geeft voor de verschillende groepen drinkwaterwinningen de LOWESS-trends voor de calcium-concentratie in het ruwwater van de individuele winningen en de mediaan-LOWESS. Het beeld voor calcium komt overeen met de Mann-Kendall-trendtest en de Theil-Sen-hellingen. Voor calcium geven de freatische grondwaterwinningen en kalksteenwinningen de sterkste toename. Voor de Rijnoeverinfiltratiewinning valt op dat de toename in calciumconcentratie in de periode tot circa 1965 heeft plaatsgevonden. Vanaf 1965 is de mediaan LOWESS-trend vlak.

Ijzer

De resultaten van de Mann-Kendall-trendtest voor de ijzerconcentratie, van alle drinkwaterwinningen in Nederland en per type aquifer, is weergegeven in Tabel 3.5. Van alle drinkwaterwinningen heeft 41% geen significante trend, 38% een significante stijgende trend en 16% een significant dalende trend. Voor 5% van de drinkwaterwinningen kon geen trend worden vastgesteld door gebrek aan waarnemingen.

FIGUUR 3.3

LOWESS-trends voor de calciumconcentratie in ruwwater voor individuele drinkwaterwinningen (grijze lijnen) en geaggregeerd per type drinkwaterwinning; mediaan LOWESS = rode lijn, P25 en P75 LOWESS = rode gestippelde lijn.



Het totaal van de Theil-Sen-hellingen en het 95% betrouwbaarheidsinterval voor ijzer is weergegeven in Tabel 3.6. De mediane trendhelling was 0,025 mg/L per decennium. Over het geheel genomen was de toename van de ijzerconcentraties het hoogst in de freatische/(semi)confined grondwaterwinningen en Rijnsoeverinfiltratie winningen en het laagst in de duininfiltratie winningen. Er waren niet genoeg waarnemingen ($n < 8$) in de winningen met ongedefinieerde aquifers om de mediane trendhellingen en het betrouwbaarheidsinterval voor ijzer te berekenen.

De mediane trendhelling van de ijzerconcentraties was het sterkst in de Rijn-oeverinfiltratiewinningen gevolgd door de groep freatische/(semi)confined grondwaterwinningen en freatische grondwaterwinningen. Bij de freatische/(semi)

confined grondwaterwinningen is de trend alleen niet significant. De algemene trend voor duininfiltratiewinningen was (niet significant) negatief (0,011 mg/L per decennium) en vlak voor grondwaterwinningen uit kalksteen.

Figuur 3.4 toont de geaggregeerde trend in de Theil-Sen hellingen voor de periode 1890-2008 voor alle locaties (zwarte lijn) en per type drinkwaterwinning. Het middelpunt van de helling is de mediane ijzerconcentratie. Drie type drinkwaterwinningen (freatisch, freatisch/(semi)ingesloten grondwater en Rijnsoeverinfiltratie) laten een toenemende trend zien in ijzerconcentraties.

TABEL 3.5

Het aantal drinkwaterwinningen met een significant stijgende, dalende of geen trend voor Fe concentratie tot 2008 uit de KIDAP-database. Trendanalyse volgens de Mann-Kendall-test met significantie als $p < 0,05$. Als het aantal waarnemingen (jaargemiddelde concentraties) in een bepaalde drinkwaterwinning minder dan 4 was, werd er geen trend bepaald.

Type drinkwaterwinning	Totaal	Stijgende trend	Dalende trend	Geen trend	n < 4
IJzer					
Alle drinkwaterwinningen	348	132 (38%)	55 (16%)	144 (41%)	17 (5%)
Freatisch grondwater	115	42 (37%)	14 (12%)	51 (44%)	8 (7%)
(semi)confined grondwater	142	55 (39%)	24 (17%)	60 (42%)	3 (2%)
Freatisch/(semi)confined grondwater	9	5 (56%)	3 (33%)	1 (11%)	0 (0%)
Duininfiltratie	11	0 (0%)	4 (36%)	7 (64%)	0 (0%)
Kalksteen	24	1 (4%)	3 (13%)	17 (71%)	3 (13%)
Rijnsoeverinfiltratie	40	27 (68%)	7 (18%)	6 (15%)	0 (0%)
Niet gedefinieerd	7	2 (29%)	0 (0%)	2 (29%)	3 (43%)

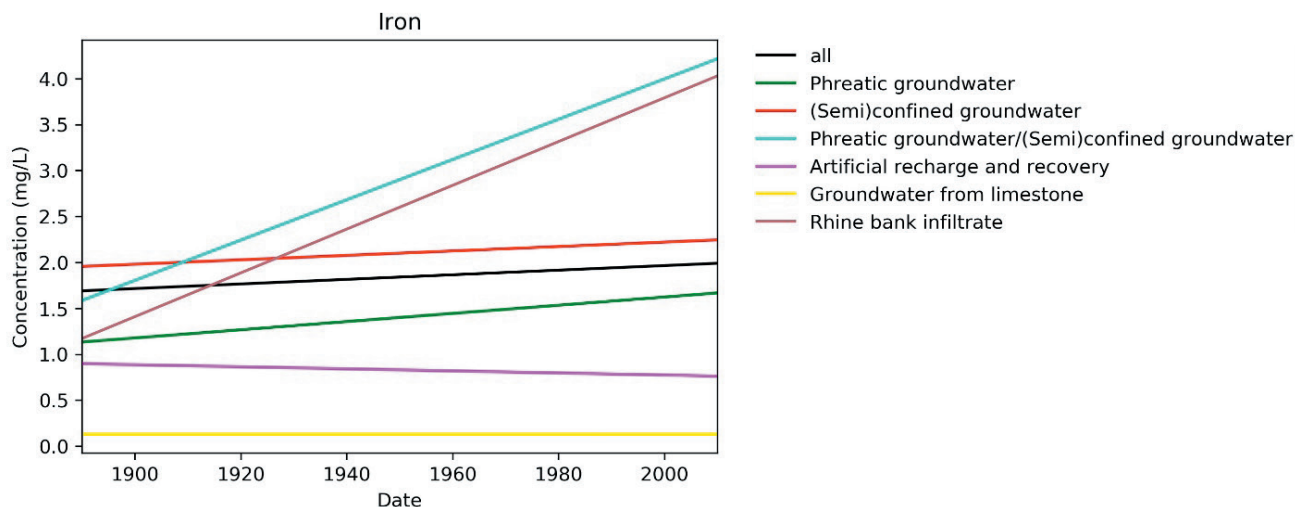
TABEL 3.6

De geaggregeerde mediane Theil-Sen-trendhellingen en de laagste en hoogste waarden van het betrouwbaarheidsinterval rond de mediaan (CI) voor de Fe concentratie bij alle drinkwaterwinningen en geaggregeerd per type drinkwaterwinning. Er waren niet genoeg waarnemingen ($n < 8$) om in de ongedefinieerde drinkwaterwinningen de mediane trendhellingen en CI te berekenen. De vetgedrukte waarden zijn op basis van het 95% betrouwbaarheidsinterval significant.

Aquifer type	Median Trend	95% CI
IJzer	(mg/L per decade)	(mg/L per decade)
Alle drinkwaterwinningen	0,025	0,017/0,072
Freatisch grondwater	0,045	0,017/0,111
(semi)confined grondwater	0,024	0/0,052
Freatisch/(semi)confined grondwater	0,219	-0,014/0,438
Duininfiltratie	-0,011	-0,086/0,016
Grondwater uit kalksteen	0	0/0,04
Rijn oeverinfiltratie	0,238	0,093/0,507

FIGUUR 3.4

Geaggregeerde trends in ijzerconcentratie over de periode of 1890-2008. De trends zijn weergegeven voor alle drinkwaterwinningen in Nederland en per type aquifer.



Figuur 3.5 geeft voor de verschillende groepen drinkwaterwinningen de LOWESS-trends voor de ijzerconcentratie in het ruwwater van de individuele winningen en de mediaan-LOWESS. De mediaan LOWESS geeft een iets ander beeld dan de Theil-Sen-hellingen. Waar de Theil-Sen-helling voor de groep freatisch/(semi)confined grondwaterwinningen en Rijn-oeverinfiltratiewinningen positief is, is dit minder goed zichtbaar in de mediaan LOWESS-trend. Hieruit blijkt dat het zinvol is om de trends met verschillende statistische methodes vast te stellen. In de groep freatisch grondwaterwinningen neemt de mediaan LOWESS vanaf ca. 1965 ook niet meer toe terwijl de Theil-Sen-hellingen wel significant positief zijn. De P75 LOWESS-trend neemt in deze groep vanaf 1965 nog wel duidelijk toe.

3.2 TRENDANALYSE KRW-MAAS MEETNET

3.2.1 Werkwijze

In 2019 is door TNO een trendanalyse van het KRW-meetnet Zand-Maas uitgevoerd voor de volgende 12 parameters: somkationen, oxidatievermogen, nitraat, sulfaat, hardheid, chloride, kalium, koper, cadmium, zink, nikkel en arseen (Kivits *et al.*, 2019). Aanvullend aan deze 12 parameters worden hier ook de trendanalyses van calcium en ijzer gegeven. Hieronder volgt eerst een korte beschrijving van de gebruikte methode, voor de volledige uitleg wordt verwezen naar Kivits *et al.* (2019).

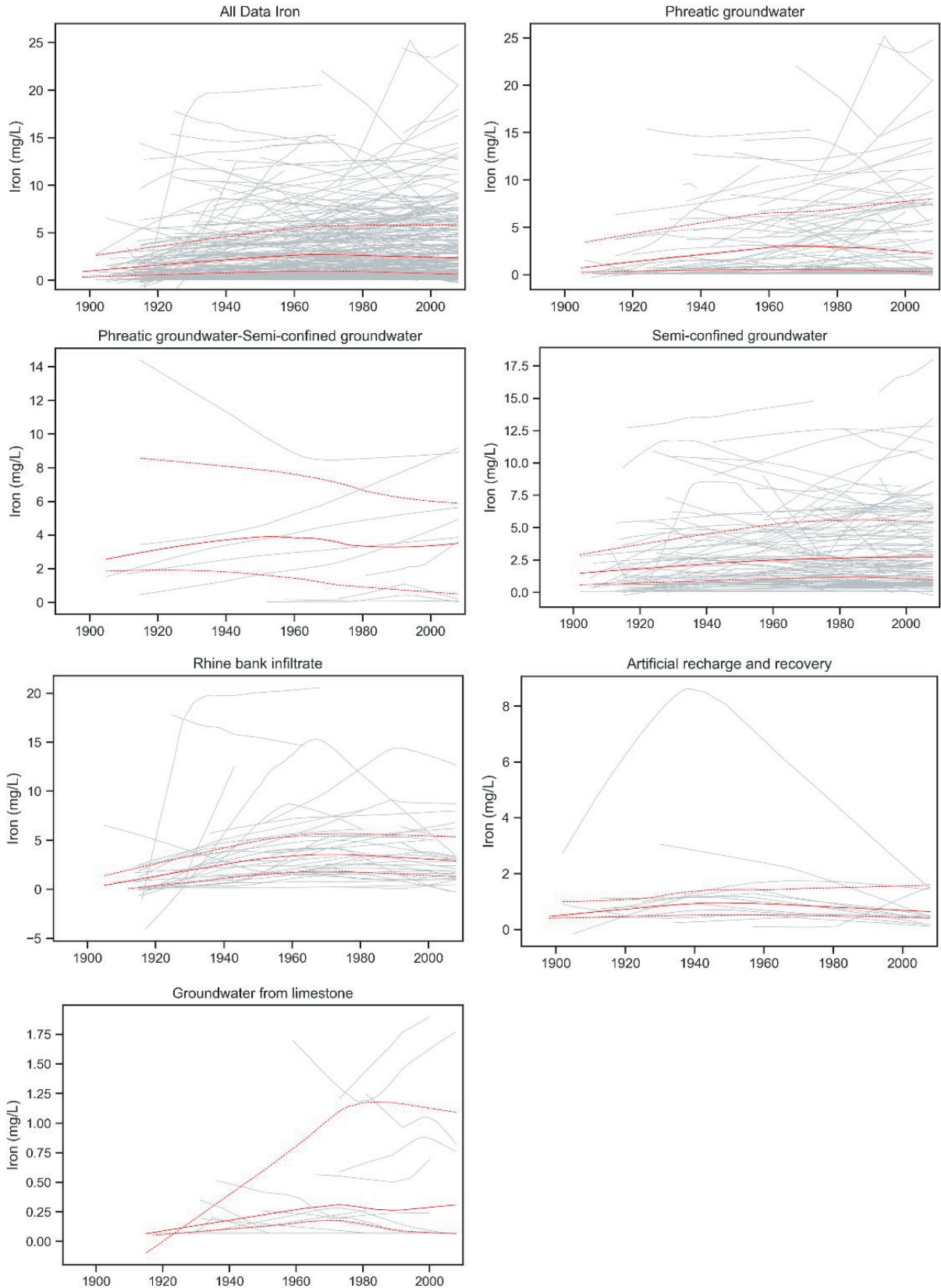
In opdracht van de provincies Noord-Brabant en Limburg zijn in 2017 en 2018 door TNO grondwatermonsters genomen om de filters in het KRW meetnet Zand-Maas te dateren. Grondwaterdateringen vergroten de meerwaarde van de tijdreeksen uit het meetnet, aangezien meetgegevens van oud grondwater gescheiden kunnen worden van metingen van jong grondwater. Hierdoor wordt inzichtelijk wat de trend in de meest recente jaren is, waarover gerapporteerd kan worden voor de KRW. In 2009 zijn de filters van het gebiedstype landbouw-droog gedateerd met de tritium-helium methode, aangezien dit gebiedstype het meest kwetsbaar is voor uitspoeling van (mest)stoffen naar het diepere grondwater. De overige gebiedstypen zijn nu aanvullend ook gedateerd, waardoor voor het gehele KRW-meetnet Zand-Maas een gedetailleerde trendanalyse met gedateerd grondwater kon worden uitgevoerd.

3.2.1.1 Methode trendanalyse

De trendanalyse is uitgevoerd aan de hand van Mann-Kendall trends (MKT) en LOWESS-regressie op gedateerde meetreeksen grondwaterkwaliteit. De MKT en LOWESS-regressie zijn al kort beschreven in [paragraaf 3.1.1.1](#). In deze analyse worden deze methodes dus toegepast op gedateerd grondwater wat voor de LOWESS-regressie leidt tot zogenaamde infiltratiejaarplots. Hieronder worden de MKT-methode op gedateerd grondwater en de infiltratiejaarplots toegelicht.

FIGUUR 3.5

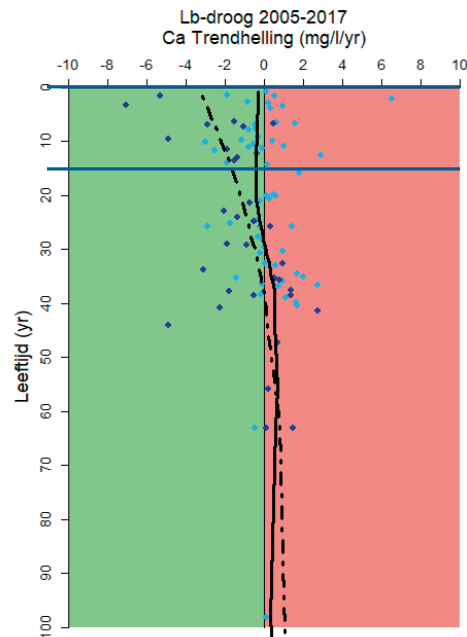
LOWESS-trends voor de ijzerconcentratie in ruwwater voor individuele drinkwaterwinningen (grijze lijnen) en geaggregeerd per aquifer type; mediaan LOWESS = rode lijn, P25 en P75 LOWESS = rode gestippelde lijn.



Bij MKT-methode worden voor alle meetreeksen individueel trends bepaald en geaggregeerd. Het resultaat van deze methode is weergegeven in [Figuur 3.6](#). In dit figuur wordt de trend weergegeven op de x-as, waarbij negatieve getallen dalende trends zijn en positieve getallen stijgende trends. De filters zijn geclassificeerd op leeftijd van het grondwater behorend bij dit filter en deze leeftijd is uitgezet op de y-as. Elk bolletje in de plot representeert één meetfilter waarvoor een MKT is bepaald over de periode 2005-2017. Trends in het groen vlak zijn dalend, die in het rode vlak stijgend.

FIGUUR 3.6

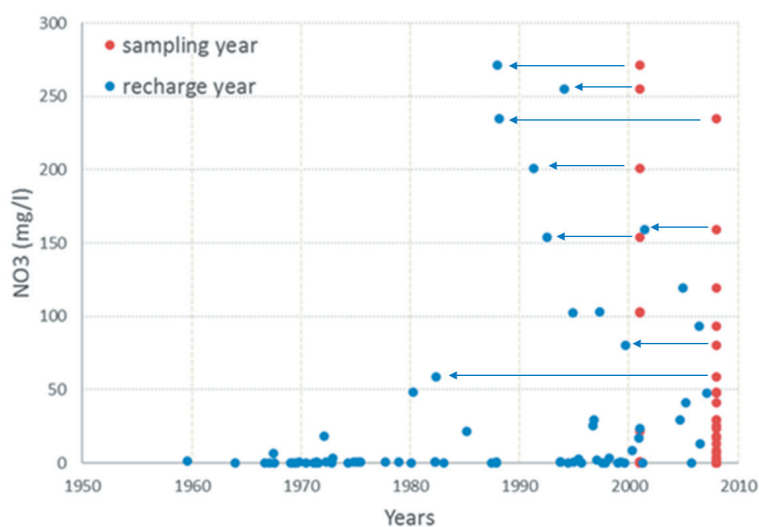
Voorbeeld Mann-Kendall Trends (MKT) van calcium tegen leeftijd, waarin de resultaten van Mann-Kendall trends in de individuele meetfilters als functie van de leeftijd van het grondwater voor gebiedstype landbouw-droog worden getoond. Elk bolletje representeert de Mann-Kendall trend in één meetfilter. Groen = dalende trends, rood = stijgende trends. Donkerblauw bolletje = significante trend in meetfilter, lichtblauw bolletje = niet-significante trend in meetfilter. De LOWESS-lijnen geven het midden van de puntenwolk aan voor de significante trends (zwart onderbroken lijn) en voor alle trends, zowel wel als niet significant (zwarte doorgetrokken lijn) (uit Kivits et al. 2019)



Bij de infiltratiejaarplots worden de meetreeksen van de verschillende gebiedstypen niet uitgezet tegen het meetjaar (zoals wel gedaan in bij de LOWESS plots voor de drinkwaterwinningen) maar tegen het infiltratiejaar, wat gelijk is aan het meetjaar min de leeftijd van het grondwater (zie [Figuur 3.7](#)). Hierdoor ontstaat een puntenwolk, waar met een LOWESS de trend eenduidig zichtbaar gemaakt wordt (zie [Figuur 3.8](#)).

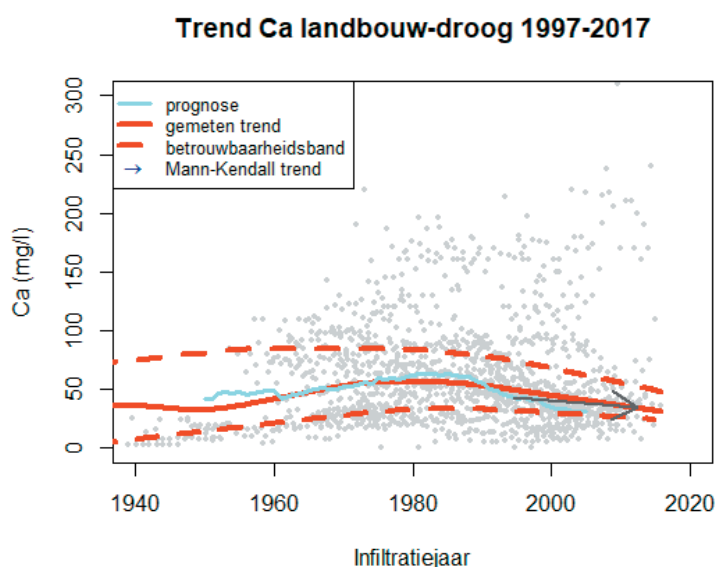
FIGUUR 3.7

Principe van de infiltratiejaarplot. De leeftijd van het grondwater wordt van het meetjaar (in rood) afgetrokken, waardoor het infiltratiejaar zichtbaar wordt (in blauw).



FIGUUR 3.8

Voorbeeld infiltratiejaarplot voor calcium voor het gebiedstype landbouw-droog.



De infiltratiejaarplots geven een goed beeld van de gemeten concentraties en later eventuele trendomkeringen duidelijk zien. Een nadeel aan de infiltratiejaarplots is echter dat met name de laatste meetjaren slecht begrensd zijn aangezien daar weinig meetpunten zijn, waardoor de LOWESS een vertekend beeld kan geven. Ook schetst de infiltratiejaarmethode een vertekend beeld bij stoffen die lokaal conservatief of reactief zijn, zoals ijzer en nitraat. Door processen zoals denitrificatie, kationuitwisseling en mobilisatie van stoffen uit de ondergrond geeft de LOWESS mogelijk niet de trend weer van de historische geïnfilterde concentraties en kunnen deze trends afwijken van de trends van de historische belasting (Visser *et al.*, 2009). Hierdoor kan de trend in de grondwaterkwaliteit niet correct geïnterpreteerd worden in relatie tot de historische veranderingen in de grondwaterkwaliteit welke door de mens veroorzaakt zijn. Daarom is voor de infiltratiejaarplots van het KRW-meetnet Zand-Maas gebruik gemaakt van Mann-Kendall trends (MKT).

Aangezien de LOWESS voor de meest recente infiltratiejaren een vertekend beeld geeft aangezien daar weinig meetpunten beschikbaar zijn, en juist deze jaren interessant zijn voor beleidsevaluatie, wordt de mediane trend van de filters waar het water jong is (<15 jaar) (zie blauwe kader in [Figuur 3.6](#)) weergegeven als een pijl in de infiltratiejaarplots (zie [Figuur 3.8](#)). De pijl geeft dus de trend in het jonge grondwater (<15 jaar) weer. Echter, voor stoffen die uit de ondergrond worden gemobiliseerd betekent dit niet automatisch dat de concentratie in het diepere grondwater op termijn ook gaat dalen. De positie van de pijl op de y-as is de mediane concentratie van de stof van dezelfde meetjaren als waar de Mann-Kendall trends over berekend zijn (2005-2017). De lengte van de pijl wordt bepaald door het 5^e en 95^e percentiel van de infiltratiejaren van dezelfde meetjaren (2005-2017). Statistisch significante trends worden hierbij aangegeven met een dikke pijl, en niet significante trend met een dunne pijl. Voor een gedetailleerde beschrijving van de berekening van de Mann-Kendall trends en hoe dit in de infiltratiejaarplots is geïntegreerd wordt verwezen naar Kivits *et al* (2019).

3.2.2 Resultaten trendanalyse

Calcium

[Tabel 3.7](#) toont het aantal significante stijgende en dalende MKT-trends in de calciumconcentratie voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur voor de periode 2005-2017. Ook is een verdere uitsplitsing gemaakt naar leeftijdsklassen. Voor landbouw-droog zijn 89 filters geanalyseerd en heeft 12% een significant stijgende trend, terwijl 24% significant dalende en 64% geen trend heeft. Bij landbouw nat is 9% van 35 filters significant stijgend, 29% significant dalen en 63% heeft geen trend. Onder natuur is 23% van 43 filters significant stijgend, 21% significant dalend en heeft 56% geen trend.

Deze MKT-trends zijn, uitgezet tegen de tijd, weergegeven in [Figuur 3.9](#). In dit figuur is zichtbaar dat zowel bij landbouw-droog als landbouw-nat voor de meetperiode 2005-2017 (significante) daling plaats vindt in grondwater tot ca. 40 jaar oud. In grondwater ouder dan 40 jaar is bij landbouw-droog een kleine (significante) stijging zichtbaar en bij landbouw-nat blijft de concentratie zo goed als constant. Bij het gebiedstype natuur is de concentratie ook zo goed als constant.

TABEL 3.7

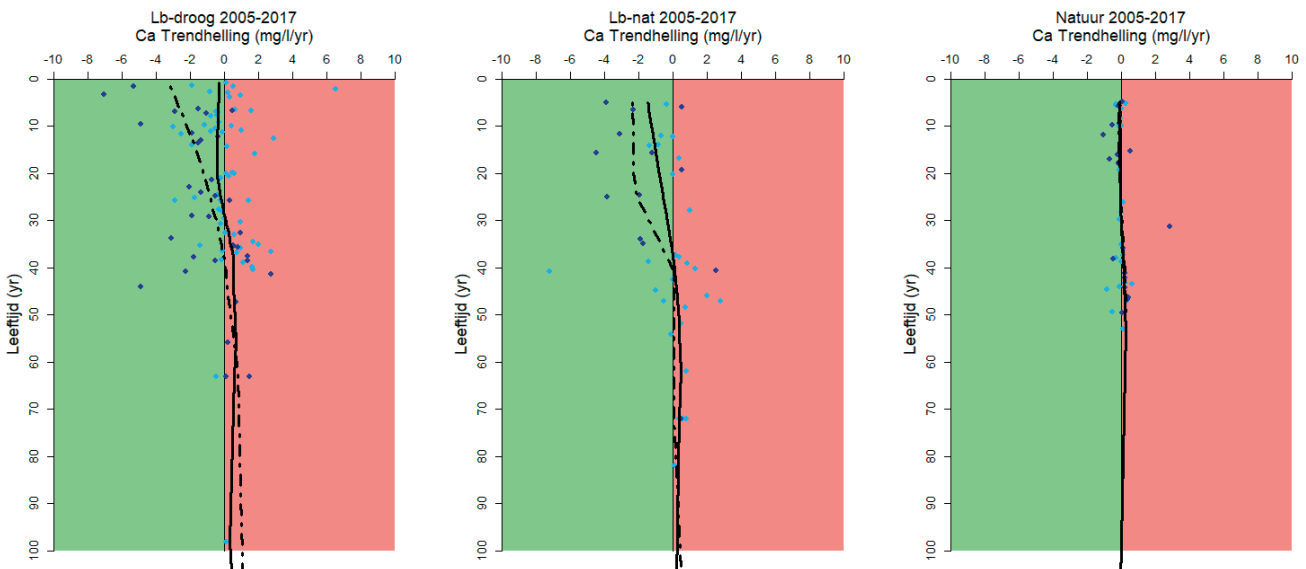
Overzicht van het aantal meetfilters met een significante stijgende en dalende MKT-trend voor de calciumconcentratie over de meetperiode 2005-2017 per gebiedstype (landbouw-droog, landbouw-nat en natuur) en per leeftijdsklasse.

lb-droog	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	89	11 (12%)	21 (24%)	57 (64%)
0-10 jaar	25	1 (4%)	6 (24%)	18 (72%)
10-20 jaar	15	0 (0%)	4 (27%)	11 (73%)
20-30 jaar	20	1 (5%)	6 (30%)	13 (65%)
30-40 jaar	23	6 (26%)	3 (13%)	14 (61%)
40-50 jaar	5	2 (40%)	2 (40%)	1 (20%)
50-60 jaar	1	1 (100%)	0 (0%)	0 (0%)
lb-nat	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	35	3 (9%)	10 (29%)	22 (63%)
0-10 jaar	5	1 (20%)	3 (60%)	1 (20%)
10-20 jaar	9	1 (11%)	3 (33%)	5 (56%)
20-30 jaar	4	0 (0%)	2 (50%)	2 (50%)
30-40 jaar	6	0 (0%)	2 (33%)	4 (67%)
40-50 jaar	9	1 (11%)	0 (0%)	8 (89%)
50-60 jaar	2	0 (0%)	0 (0%)	2 (100%)
natuur	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	43	10 (23%)	9 (21%)	24 (56%)
0-10 jaar	12	1 (8%)	3 (25%)	8 (67%)
10-20 jaar	8	1 (13%)	5 (63%)	2 (25%)
20-30 jaar	3	0 (0%)	0 (0%)	3 (100%)
30-40 jaar	7	2 (29%)	14 (4%)	4 (57%)
40-50 jaar	12	6 (50%)	0 (0%)	6 (50%)
50-60 jaar	1	0 (0%)	0 (0%)	1 (100%)

De infiltratiejaartrends voor calcium zijn afgebeeld in [Figuur 3.10](#). Hier zijn de plots voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur weergegeven. Over het algemeen vallen deze trends samen met die beschreven zijn voor hardheid in Kivits *et al.* (2019). Het is duidelijk dat de concentraties over het algemeen hoger zijn in de landbouwgebieden dan in de natuur, wat samenhangt met de mestbelasting in deze gebieden (zie ook [Figuur 3.11](#)). Calcium zal in grondwater ook toenemen door de oplossing van kalk uit de ondergrond, maar de sedimenten in het KRW Zand-Maas gebied zijn, zeker op ondiep niveau in de droge landbouwgebieden, meestal kalkloos (Broers *et al.*, 2009). Door reacties met kalk in diepere formaties zal het calciumgehalte over het algemeen met grotere diepte toenemen, alhoewel deze formaties niet in het dieptebereik van het meetnet liggen. Kwellend water kan wel een hogere calciumconcentratie hebben, wat ook deels versterkt wordt door processen als mineralisatie van organische stof en reductie van sulfaat (Griffioen *et al.*, 2013). De trends in het jongste grondwater zijn met een pijl weergegeven in de infiltratiejaarplots. Hier is te zien dat de neergaande trend die de LOWESS voor landbouw droog weergeeft niet significant is, en de concentraties in de jongste infiltratiejaren dus relatief constant blijven. Hetzelfde geldt voor landbouw-nat, waar de trend ook niet significant is. De Mann-Kendall trend in de natuurgebieden is wel significant en laat een constante calciumconcentratie zien.

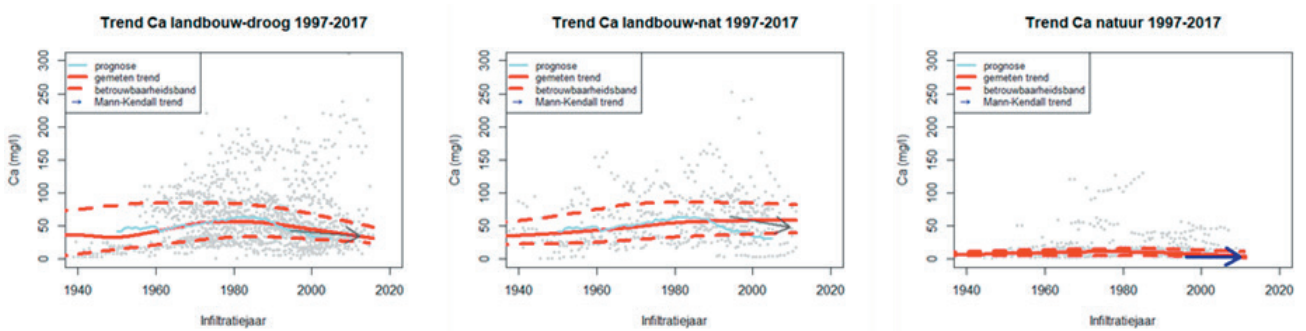
FIGUUR 3.9

Mann-Kendall Trends (MKT) van calcium tegen leeftijd voor gebiedstype landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. De resultaten van Mann-Kendall trends in de individuele meetfilters worden als functie van de leeftijd van het grondwater voor gebiedstype landbouw-droog getoond. Elk bolletje representeert de Mann-Kendall trend in één meetfilter. Groen = dalende trends, rood = stijgende trends. Donkerblauw bolletje = significante trend in meetfilter, lichtblauw bolletje = niet-significante trend in meetfilter. De LOWESS-lijnen geven het midden van de puntenwolk aan voor de significante trends (zwart onderbroken lijn) en voor alle trends, zowel wel als niet significant (zwarte doorgetrokken lijn).



FIGUUR 3.10

Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor calcium voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur

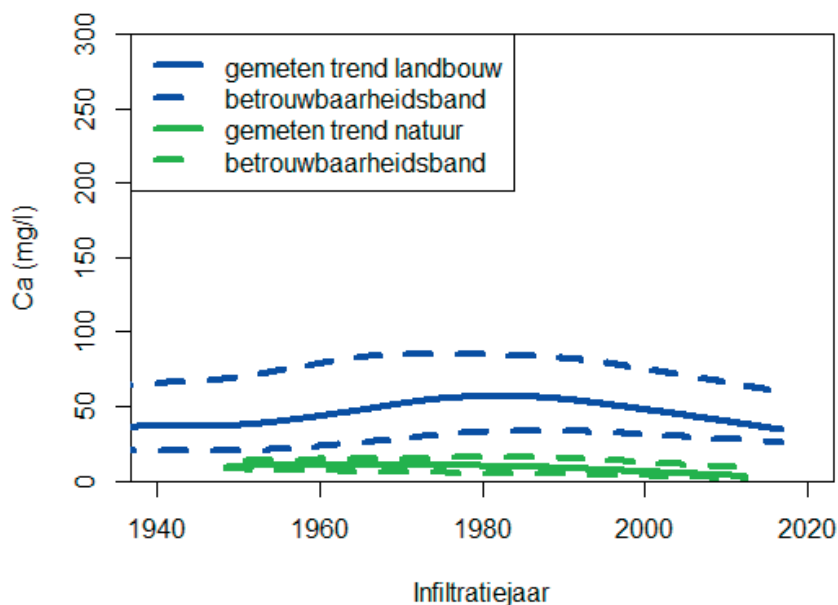


Ijzer

Tabel 3.7 toont het aantal significante stijgende en dalende MKT-trends in de ijzerconcentratie voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur voor de periode 2005-2017. Van de 89 filters in landbouw-droog zijn er 10% significant stijgend, 16% significant dalend en 74% heeft geen trend. Bij landbouw-nat is dit vergelijkbaar met 11% van 35 filters significant stijgend, 20% significant dalend en 69% geen trend. Van de 43 filters bij natuur zijn er 12% significant stijgend, 19% significant dalend en 70% heeft geen trend. De LOWESS van de MKT-trends van ijzer tegen de tijd (zie [Figuur 3.12](#)) geven aan dat in zowel landbouw-droog als landbouw-nat in grondwater tot ca. 35 jaar een kleine significante daling plaats vindt en in ouder grondwater een kleine significante stijging.

FIGUUR 3.11

Vergelijking van de trends voor calcium tussen alle landbouwgebieden samen (blauw) en natuur (groen).

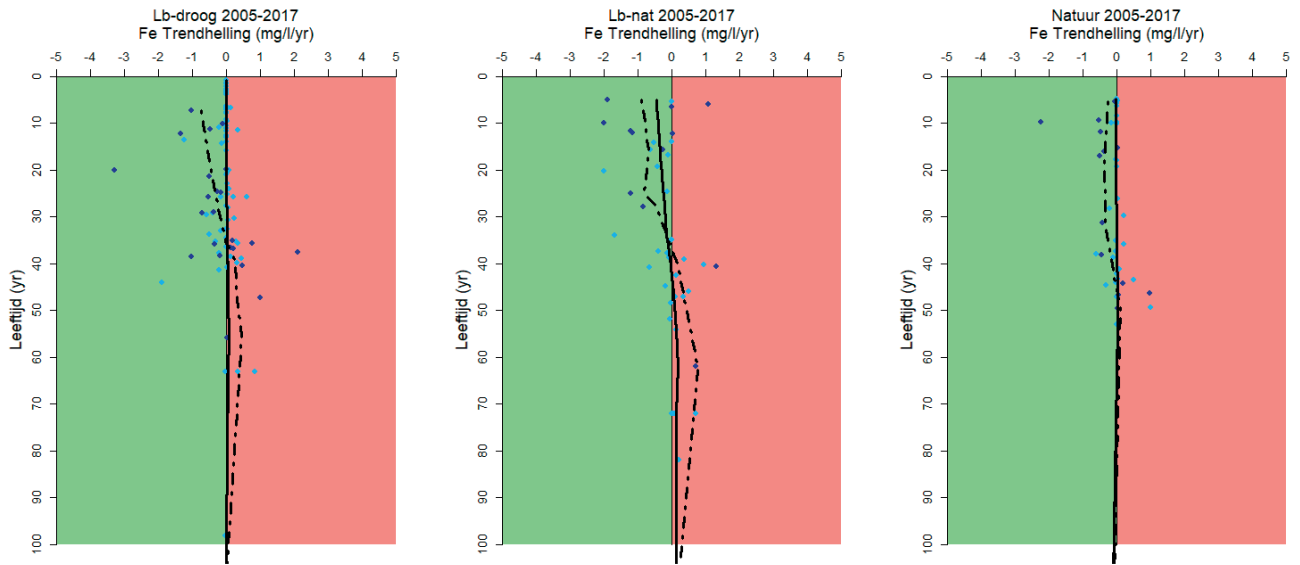
**TABEL 3.8**

Overzicht van het aantal meetfilters met een significante stijgende en dalende MKT-trend per gebiedstype (landbouw-droog, landbouw-nat en natuur) en per leeftijdsklasse voor de ijzerconcentratie over de meetperiode 2005-2017.

Ib-droog	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	89	9 (10%)	14 (16%)	66 (74%)
0-10 jaar	25	0 (0%)	1 (4%)	24 (96%)
10-20 jaar	15	1 (7%)	3 (20%)	11 (73%)
20-30 jaar	20	0 (0%)	7 (35%)	13 (65%)
30-40 jaar	23	5 (22%)	3 (13%)	15 (65%)
40-50 jaar	5	2 (40%)	0 (0%)	3 (60%)
50-60 jaar	1	1 (100%)	0 (0%)	0 (0%)
Ib-nat	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	35	4 (11%)	7 (20%)	24 (69%)
0-10 jaar	5	2 (40%)	2 (40%)	1 (20%)
10-20 jaar	9	1 (11%)	3 (33%)	5 (56%)
20-30 jaar	4	0 (0%)	2 (50%)	2 (50%)
30-40 jaar	6	0 (0%)	0 (0%)	6 (100%)
40-50 jaar	9	1 (11%)	0 (0%)	8 (89%)
50-60 jaar	2	0 (0%)	0 (0%)	2 (100%)
natuur	Totaal	Significant stijgende trend	Significant dalende trend	Geen significante trend
allen	43	5 (12%)	8 (19%)	30 (70%)
0-10 jaar	12	0 (0%)	3 (25%)	9 (75%)
10-20 jaar	8	1 (13%)	3 (38%)	4 (50%)
20-30 jaar	3	0 (0%)	0 (0%)	3 (100%)
30-40 jaar	7	0 (0%)	2 (29%)	5 (71%)
40-50 jaar	12	4 (33%)	0 (0%)	8 (67%)
50-60 jaar	1	0 (0%)	0 (0%)	1 (100%)

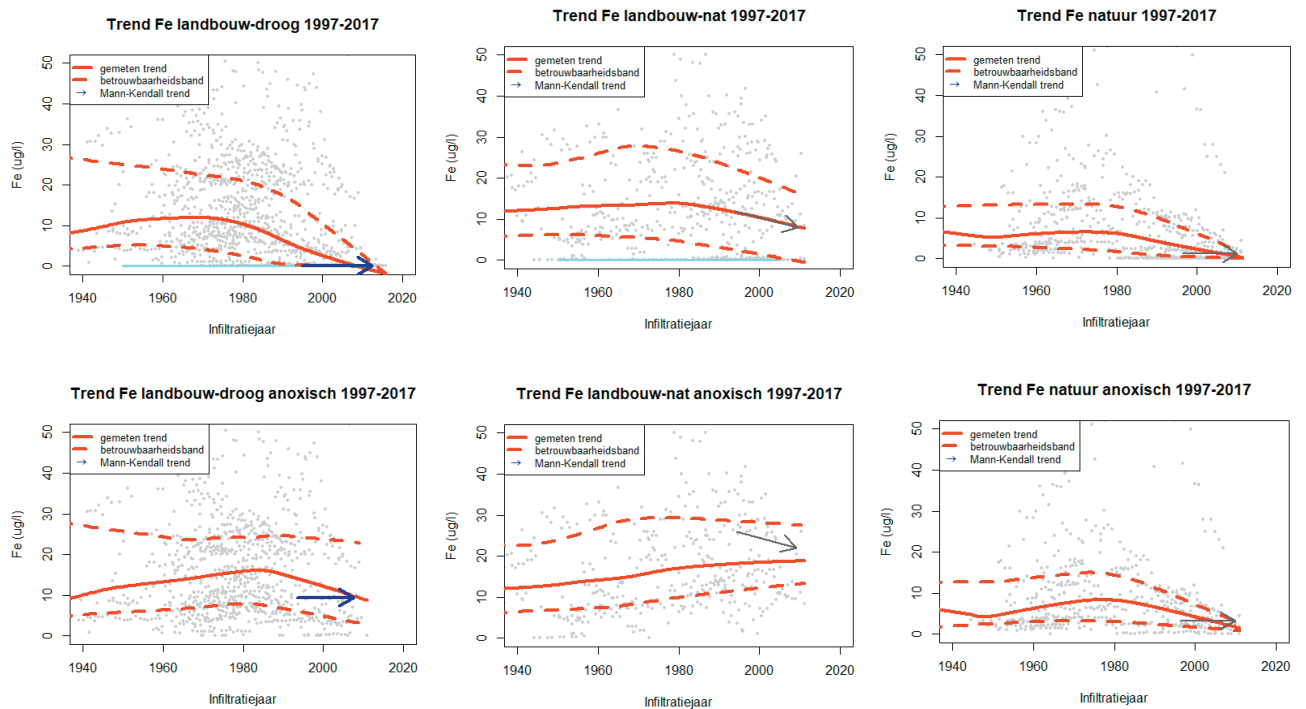
FIGUUR 3.12

Mann-Kendall Trends (MKT) van ijzer tegen leeftijd voor gebiedstype landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. De resultaten van Mann-Kendall trends in de individuele meetfilters worden als functie van de leeftijd van het grondwater voor gebiedstype landbouw-droog getoond. Elk bolletje representeert de Mann-Kendall trend in één meetfilter. Groen = dalende trends, rood = stijgende trends. Donkerblauw bolletje = significante trend in meetfilter, lichtblauw bolletje = niet-significante trend in meetfilter. De LOWESS-lijnen geven het midden van de puntenwolk aan voor de significante trends (zwart onderbroken lijn) en voor alle trends, zowel wel als niet significant (zwarte doorgetrokken lijn).



FIGUUR 3.13

Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor ijzer voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Bovenste rij: alle monsters, onderste rij: alleen anoxische monsters. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater.



De infiltratiejaarplots voor ijzer zijn afgebeeld in [Figuur 3.13](#). Er zijn relatief weinig verschillen te zien tussen de verschillende gebiedstypen, de concentraties liggen in hetzelfde bereik. De LOWESS lijkt een dalende trend weer te geven voor de meest recente jaren in alle gebiedstypen. Dit is echter geen weergave van een verandering in de grondwaterkwaliteit door historische belasting, maar van een reactieve trend. In ondiep zuurstofhoudend water is Fe als geoxideerd Fe aanwezig. Aangezien zuurstof vooral aanwezig is in jong water lijkt het alsof de concentraties in de meest recente jaren dalende zijn. De onderste figuren van [Figuur 3.13](#) laten de infiltratiejaarplots voor ijzer zien voor alleen de anoxische filters in het meetnet. Hier is al een groot deel van de neergaande trend verdwenen, maar nog steeds lijkt het alsof de concentraties in landbouw-droog en in de natuurgebieden dalen. Zoals eerder besproken is de LOWESS in deze meest recente jaren niet goed begrensd doordat hier relatief weinig metingen zijn. De Mann-Kendall trends (over de recente 15 jaar) laten dan ook een ander beeld zien. De trends in grondwater jonger dan 15 jaar zijn significant constant voor landbouw-droog (zowel voor alle putten samen als alleen de anoxische filters), en de trends in landbouw-nat en natuur zijn niet significant, wat erop wijst dat de ijzerconcentraties in de meest recente jaren niet veel veranderen.

3.3 SYNTHESE/CONCLUSIE

In dit hoofdstuk is op verschillende datasets en met verschillende methoden trendanalyse uitgevoerd voor de parameters calcium en ijzer. Voor het in beeld krijgen van de temporele veranderingen van calcium- en ijzerconcentraties in grondwater bij drinkwaterwinningen is een trendanalyse op langjarige reeksen van ruwwaterkwaliteit uitgevoerd. Hiervoor was data beschikbaar van 348 drinkwaterwinningen over de periode 1890-2008 en voor 6 groepen namelijk freatisch, (semi) confined, duininfiltratie, freatisch/(semi)confined oeverinfiltratie, en kalksteenwinningen. De verwachting vooraf was dat de nitraatuitspoeling uit landbouw afgelopen decennia afnam door maatregelen. Dit zou dan resulteren in minder pyrietoxidatie en dus lagere concentraties ijzer en calcium.

Voor de calciumconcentratie heeft 62% van de drinkwaterwinningen in de loop van de tijd een significant stijgende trend, terwijl 24% geen trend heeft, 11% een significant dalende en voor 3% kon geen trend worden berekend vanwege een gebrek aan waarnemingen. Voor de ijzerconcentratie heeft 41% geen significante trend, 38% een significante stijgende trend en 16% een significant dalende trend. De mediane trendhelling voor calcium was in het algemeen 2,45 mg/L per decennium. Voor ijzer was de mediane trendhelling 0,025 mg/L per decennium.

Daarnaast is trendanalyse voor calcium en ijzer uitgevoerd op de data van het grondwatermeetnet van KRW-Maas volgens de methodiek die bij de analyse van dit meetnet gebruikelijk is: trends met behulp van infiltratiejaarplots en Mann-Kendall trends (MKT) over de laatste 15 jaar. Voor deze analyses is gebruikt gemaakt van data over respectievelijk de periode 1997-2017 en 2005-2017. Uit de analyse blijkt dat de neergaande trend van calcium die de LOWESS voor landbouw-droog weergeeft niet significant is, en de concentraties in de jongste infiltratiejaren relatief constant blijven. In landbouw-nat is de trend ook niet significant. In de natuurgebieden is de trend significant en blijft de calciumconcentratie op een constant niveau. De MKT-trends tegen de tijd laten ook zien dat zowel bij landbouw-droog als landbouw-nat voor de periode 2005-2017 significante daling plaats vindt in grondwater tot ca. 40 jaar oud en bij grondwater ouder dan 40 jaar is bij landbouw-droog een kleine (significante) stijging zichtbaar. Bij landbouw-nat blijft de concentratie zo goed als constant. Voor ijzer lijkt het alsof de concentraties in landbouw-droog en in de natuurgebieden dalen. Echter, de Mann-Kendall trends laten zien dat de ijzerconcentraties in grondwater tot 15 jaar significant constant zijn voor landbouw-droog, en de trends in landbouw-nat en natuur zijn niet significant, wat erop wijst dat de ijzerconcentraties in de meest recente jaren niet veel veranderen. Uit de MKT-trends van ijzer tegen de tijd blijkt dat in zowel landbouw-droog als landbouw-nat in grondwater tot ca 35 jaar een kleine significante daling plaats vindt en in ouder grondwater kleine significante stijging. Dit is in lijn met de in recente jaren waargenomen geringe afname van nitraatconcentraties in het KRW-Maas meetnet.

Bij vergelijking van de resultaten van het KWR-Maas meetnet met die voor de drinkwaterwinningen moeten we uiteraard voorzichtig zijn omdat het KWR-Maas meetnet alleen de provincies Noord-Brabant en Limburg betreft terwijl de drinkwaterwinningen een groot deel van Nederland dekken waar zoet grondwater voorkomt. De veranderingen in calcium- en ijzerconcentraties als gevolg van geochemische bufferreacties in de ondergrond worden geïnitieerd door uitspoeling van verzurende en oxiderende stoffen vanaf maaiveld. Uiteraard zijn er regionale verschillen in de uitspoeling van deze stof

fen maar het algemene beeld hierin is landelijk hetzelfde: er is een toename van de uitspoeling van deze stoffen gedurende de twintigste eeuw die veroorzaakt is door de industrialisering vanaf circa 1880 en de naoorlogse intensivering van de landbouw, vooral vanaf 1970. Milieu- en landbouwmaatregelen hebben vervolgens vanaf circa 1990 tot een stapsgewijze verminderingen van de uitspoeling geleid.

Wanneer we de resultaten van de trendanalyse voor het KRW-Maas meetnet en die van de drinkwaterwinningen met elkaar vergelijken valt op dat bij de drinkwaterwinningen de calcium- en ijzerconcentraties meer toenemen dan in het jongere grondwater van het KWR-Maas meetnet. Uiteraard is dit te verklaren uit ouderdom van het grondwater en de lengte van de tijdreeksen waarop de trendanalyse is uitgevoerd. Voor de drinkwaterwinningen is ervoor gekozen om deze lengte zo lang mogelijk te maken. De oudste meetgegevens dateren van begin twintigste eeuw. Voor het KRW-Maas meetnet is gebruik gemaakt van data over de periode 1997-2017 voor de infiltratie jaren plots en van 2005-2017 voor de MKT-trends. Daarnaast is het bemonsterde grondwater in het KRW-Maas meetnet over het algemeen een stuk jonger dan het ruwwater van de drinkwaterwinningen. De langjarige historische veranderingen in landgebruik en de naoorlogse intensivering van de landbouw is dus terug te zien in de trends van calcium en ijzer in de drinkwaterwinningen. Het ondiepe en jongere grondwater laat voor de veel recentere geschiedenis over het algemeen afnemende trends zien in calcium en ijzer. Op basis van deze bevindingen zou men kunnen verwachten dat deze concentraties op langere termijn ook voor de drinkwaterwinningen zullen gaan dalen. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat de geochemische bufferreacties mogelijk nog niet volledig in het ondiepere en jongere grondwater van het KRW-Maas meetnet zijn uitgewerkt. Hiermee wordt bedoeld dat een deel ondiepere meetfilters van dit meetnet zich nog boven de kalk- en pyriethoudende lagen bevindt waardoor op dit niveau in de ondergrond geen effect van de geochemische bufferreacties op calcium- en ijzerconcentraties.

Het is wel de verwachting dat in de diepere filters met grondwater van een grotere ouderdom van het KRW-Maas meetnet de bufferreacties hebben opgetreden. Als hier de concentraties gaan dalen zal dit op termijn ook effect hebben op de drinkwaterwinningen.

▶▶ 4 GEOCHEMISCHE DATA EN 3D MODELLEN GEHALTES REACTIEVE BODEMBESTANDDELEN

4.1 INLEIDING

Hoewel het geochemisch karakteriseren van de ondergrond voortdurend nieuwe informatie oplevert, wordt in [paragraaf 4.2](#) allereerst beschreven welke geochemische data op dit moment (2022) openbaar beschikbaar is in verschillende databases van TNO. Deze inventarisatie had de doelstelling om de volgende vragen te beantwoorden:

- Welke sediment-geochemische data zijn beschikbaar via DINOloket?
- Zijn er sediment-geochemische data aanwezig bij TNO die niet uitgegeven worden via DINOloket?
- Zijn deze data toegankelijk voor derden en zo niet wat moet er gedaan worden om ze beschikbaar te stellen aan derden?

[Paragraaf 4.3](#) geeft vervolgens een beschrijving van de 3D modellen met gehalten aan reactieve bodembestanddelen van de Nederlandse ondergrond die in het kader van het huidige onderzoek zijn gemaakt. In deze paragraaf zijn de resultaten weergegeven als 2D kaarten op bepaalde diepteniveaus. Hierbij kan worden opgemerkt dat dit weergave is van de gehalten aan reactieve bestanddelen op een bepaalde diepte, en geeft (dus) niet weer wat de (3D) ruimtelijke verdeling zijn van reactieve bestanddelen. De achterliggende 3D voxelmodel geven een veel completer beeld geeft van het gehalte aan reactieve bodembestanddelen en daarmee een indicatie van de reactiviteit van de ondergrond.

De 3D modellen kunnen verschillende doelen dienen. Ten eerste bieden zij een indicatie van de gehalten van reactieve bodembestanddelen en daarmee een indicatie van de reactiviteit van de ondergrond op regionale schaal, wat kwalitatief vertaald kan worden in risico's voor grondwaterkwaliteit. Tevens kunnen zij dienen ter parameterisatie van rekenmodellen die deze risico's kwantitatief benaderen. Dit is bijvoorbeeld al gebeurd in het kader van het LWKM. Het 3D-pyrietmodel zal in het volgende hoofdstuk gebruikt worden bij de afleiding van kaartbeelden van (resterende) buffertijden ten aanzien van nitraatdoorbraak.

4.2 BESCHIKBAARHEID GEOCHEMISCHE DATA BIJ TNO

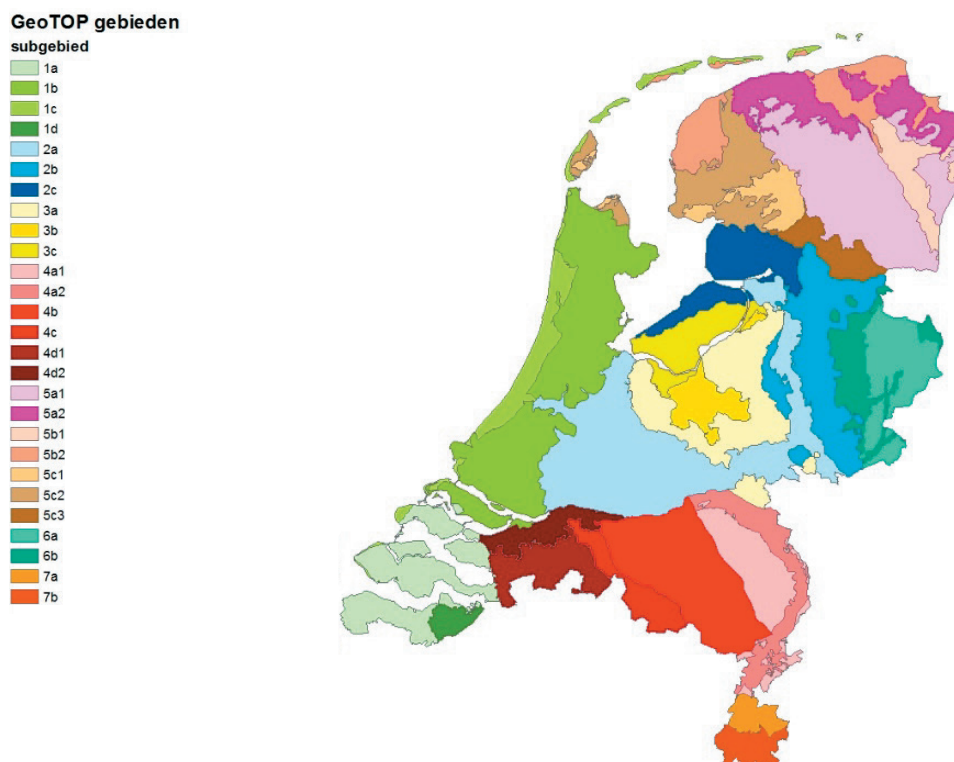
TNO heeft twee grote databases met geochemische analyses van sedimenten: de DINO-database en de TOPINTEGRAAL-database. Tezamen bevatten deze databases bijna 20.000 monsters met geochemische analyses, voornamelijk bestaande uit koolstofgehalten en concentraties van hoofd- en sporenelementen, zie [bijlage 1](#) (Hoving en Griffioen, 2021). Daarnaast is er nog een kleine dataset, die van 276 monsters van Nederlandse sedimenten kwantitatieve mineralogie bevat.

TOPINTEGRAAL-database

TNO werkt in het kader van haar taak van de geowetenschappelijke informatievoorziening in het project TOPINTEGRAAL aan een geochemische en fysische karakterisering van de eerste tientallen meters van de ondergrond. Het betreft het deel van de ondergrond dat met geotop wordt aangeduid (Vermooten *et al.*, 2005). Volgens de definitie van TNO omvat de geotop het bovenste deel van de ondergrond dat zich bevindt vanaf het maaiveld tot 15-30 meter diep, afhankelijk van de geologische opbouw, de hydrologie en de geochemie van een gebied. Dit deel van de ondergrond is het meest dynamisch en ondervindt nog veel invloed van antropogene veranderingen. Nederland is ingedeeld in 7 hoofdgebieden en 27 zogeheten geotopgebieden met elk een karakteristieke (hydro)geologische opbouw van de ondiepe ondergrond (zie [Figuur 4.1](#)). Voor alle 7 zogenaamde geotopgebieden wordt per aanwezige geologische formatie, een vaste set aan parameters gekarakteriseerd. Anno 2022 zijn de kustzone, Noord-Nederland en het rivierengebied bemonsterd en ook nagenoeg geanalyseerd (Hoving en Griffioen, 2021). Wat betreft geochemie worden totaal-gehalten aan hoofd- en sporenelementen gemeten met XRF. Voor veenmonsters worden totaal-gehalten hoofd- en sporenelementen gemeten door ICP-OES en ICP-MS na totaal-destructie. Totaal koolstof-, totaal zwavel- en organisch koolstofgehalten worden verkregen door CS-analyse. Thermogravimetrische analyse (TGA) wordt gebruikt ter bepaling van drooggewicht (105oC), gloeirest (bulk organische stof (BOM) bij 330 en 550oC) en verbrandingsrest (1000oC, totaal carbonaten uitgedrukt als kalk). In deze dataset komt het meest ondiepe monster van 0,02 m-mv en het diepste monster van 70 m-mv. De meeste monsters zijn genomen in het diepte interval 10-50 m-mv. Data uit de TOPINTEGRAAL-database wordt door TNO op aanvraag beschikbaar gesteld.

FIGUUR 4.1

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



DINO-database

In de DINO-database is geochemische data opgeslagen van een grote verscheidenheid aan bronnen, waaronder waterleidingbedrijven, universiteiten, RIVM, de voormalige Rijks Geologische Dienst en TNO. Deze data zijn gemakkelijk toegankelijk via de website www.dinoloket.nl. Van 10.970 monsters in de DINO database zijn hoofd- en/of sporenelementen gemeten (XRF-analyse of ICP-OES/ICP-MS na totaaldestructie). Hierbij zijn de meeste meetgegevens van de hoofdelementen Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K en S evenals van sporenelementen zoals Cr, Pb, As (8.500-12.000 monsters). Zeldzame aardmetalen (< 1000 monsters) en elementen als Au, Se en Hg (100-500 monsters) komen minder vaak voor in de database. Totaal en organisch koolstof (C_{tot} en TOC), zwavel en TGA-analyses zijn beschikbaar voor 2.000 tot 4.000 monsters (Hoving en Griffioen, 2021).

Verder zijn er in de DINO-database ook analyses op mengmonsters van bodemmateriaal opgeslagen. Van deze monsters zijn naast hoofd- en sporenelementen ook gegevens over organische verontreinigingen (o.a. PCBs, PAKs, HCHs) en bodemeigenschappen (o.a. CEC, biobeschikbaar P, Mn, Fe, Cu) gemeten. Deze zijn afkomstig van provinciale bodemkwaliteitsmeetnetten en het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB). Deze datagroep heeft, in verband met vertrouwelijkheid, geen exacte coördinaten en wordt daarom op het moment niet uitgeleverd via dinoloket.nl (Hoving en Griffioen, 2021).

Het dieptebereik van sedimentmonsters met geochemische analyses in de DINO database is tussen 0 en 740 m beneden maaiveld (-mv). De meeste gegevens zijn aanwezig op de diepte intervallen tussen 1,5 m en 50 m.

Enkele jaren geleden heeft TNO een statistische, regionale methodiek opgesteld waarmee variabelen als kalkgehalte en organisch stofgehalte en Fe-hydroxidegehalte afgeleid worden aan de hand van een beperkt aantal, robuust uit te voeren analyses (Griffioen et al., 2012; van Gaans et al., 2011). Deze methodiek wordt momenteel toegepast binnen de taakstelling van de Geologische Dienst in een karakterisering & parameterisering programma dat zich richt op de eerste tientallen meters van de ondergrond.

4.3 BESCHRIJVING 3D-MODELLEN GEHALTES REACTIEVE BODEMBESTANDDELEN

Voor het vervaardigen van de 3D-modellen met gehalten aan reactieve bodembestanddelen is gebruik gemaakt van beschikbare data uit de studie van Huismans *et al.* (2016). Deze studie die was uitgevoerd ten behoeve van de ontwikkeling van het Landelijk Waterkwaliteits Model voor nutriënten (LWKM) (Renaud *et al.*, 2017). Hierin zijn databestanden met sediment-geochemische data (totaal-gehalten) gebruikt om de gehalten aan reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond te karakteriseren. Er zijn vijf primaire en drie secundaire reactieve bodembestanddelen benoemd, te weten:

1. Lutumgehalte - gemeten of geschat op basis van Al₂O₃ gehalte
2. Pyriet- en gedegen zwavelgehalten - berekend uit CS-element- en XRF-analyse
3. Sedimentair organisch materiaalgehalte (SOM) - berekend uit CS-element- of TGA-analyse
4. Reactief Fe gehalte anders dan pyriet - berekend uit XRF-analyse
5. Kalkgehalte - berekend uit CS-element- of TGA-analyse of eventueel XRF-analyse
6. CEC ofwel kationuitwisselingscapaciteit - berekend uit 1 en 3
7. Totale reductiecapaciteit - berekend uit 2 en 3
8. Kalkbuffering bij pyrietoxidatie - berekend uit 2 en 5

De dataset van Huismans *et al.* (2016) bestaat uit de losse metingen/analyses alsmede opgestelde statistieken per combinatie van geotopgebied (Figuur 4.1), lithoklasse (met zand, klei en veen als hoofdindeling) en stratigrafische (ofwel geologische) eenheid. De statistieken betreffen de gemiddelden, medianen en verschillende percentielwaarden. Deze data zijn in verwerkt in een 3D-parameterisatie en zijn gebruikt voor het ontwikkelen van een set van kaarten voor gehalten aan SOM, pyriet, lutum, reactief ijzer, CEC en kalk, die aansluitend in dit hoofdstuk worden beschreven.

Voor enkele parameters (SOM en CEC) is in dit rapport gebruik gemaakt van al bestaande kaarten, ontwikkeld tijdens de bouw van het LWKM. Voor andere (lutum, reactief ijzer en kalk) is in het kader van voorliggende studie dezelfde methodiek zoals gebruikt in Renaud *et al.* (2017) toegepast om ook hiervoor een 3D-model te verkrijgen. Voor pyriet is de methodiek uit Renaud *et al.* (2017) verrijkt, zoals in dit hoofdstuk zal worden beschreven.

Voor de ontwikkeling van de 3D-modellen zijn de mediane waarden van het SOM gehalte, het pyrietgehalte en de CEC per combinatie van geotopgebied, stratigrafische eenheid en lithologie vergrid naar een 3D voxelmodel op 100x100 m resolutie (Renaud *et al.*, 2017). Voor de vergridding van deze data moeten stratigrafische eenheid en lithoklasse dus ook als landsdekkende grids beschikbaar zijn. Twee modellen, gemaakt door TNO, leveren deze informatie: NL3D en GeoTOP. GeoTOP (Figuur 4.2) is de meest gedetailleerde van de twee, maar is nog niet landsdekkend beschikbaar. Daar waar GeoTOP wel beschikbaar is, wordt de vergridding van de reactiviteitsparameters gebaseerd op de informatie over stratigrafie en lithoklasse in GeoTOP. Daar waar GeoTOP nog niet beschikbaar is, wordt uitgegaan van NL3D. Voor diepere modellen waar zowel GeoTOP als NL3D niet beschikbaar zijn, wordt voor de stratigrafische eenheden uitgegaan van REGIS-II.

Uiteindelijk is een 140-laags 3D landsdekkend model op 100x100m resolutie ontwikkeld voor het sedimentair organische stofgehalte, het pyrietgehalte en de CEC (Renaud *et al.*, 2017). Voor een gedetailleerdere beschrijving van de totstandkoming van de 3D geochemische modellen wordt verwezen naar Renaud *et al.* (2017). In het kader van voorliggende studie is een verbeterslag uitgevoerd op de 3D-verdeling van pyriet in de ondergrond, en zijn tevens voxelmodellen gemaakt voor de gehalten aan lutum, Ca-carbonaat en reactief ijzer. De gevolgde werkwijze en de resultaten worden in de volgende paragrafen beschreven. Voor de volledigheid worden tevens voorbeeldkaarten getoond van SOM en CEC, ondanks dat deze niet in het kader van deze studie zijn aangepast.

4.3.1 Pyriet

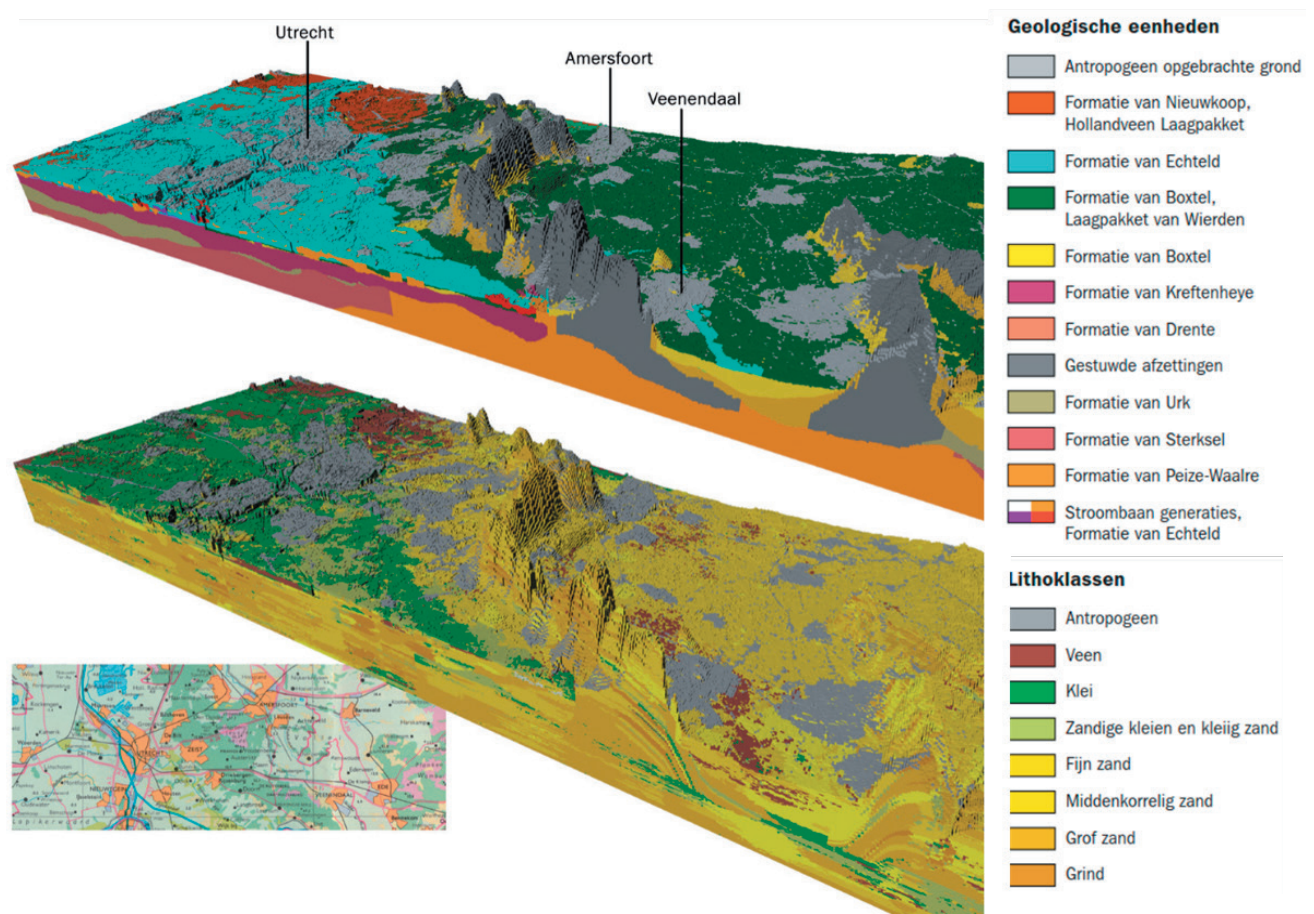
Pyriet is in principe alleen stabiel onder anoxische condities. Het kan ook stabiel worden onder oxische condities door vorming van beschermende hydroxide coating op de pyrietkorrels maar het algemene beeld is wel dat pyriet vooral aanwezig is in anoxische bodemlagen. Dat is een gegeven om rekening mee te houden bij het parametriseren van het 3D-model met pyrietgehalten. Het huidige aantal metingen in de TNO-database is echter te beperkt om puur vanuit de gemeten pyrietgehalten een representatieve afbakening van de anoxische zones te construeren. Er dient daarom van aan-

vullende informatie gebruik gemaakt te worden om de zone af te bakenen waar pyriet kan voorkomen en waar de vanuit de metingen berekende statistieken van pyrietgehalten dus van toepassing zijn. Dit is gedaan door gebruik te maken van de grondwaterkwaliteit database die tevens voor de ontwikkeling van het LWKM is opgesteld. De grondwatermonsters werden op basis van concentraties aan Fe, NO₃, SO₄ en Cl ingedeeld in de klassen (sub)oxisch, Fe-anoxisch, SO₄-reducerend/gereduceerd. Op basis van deze indeling is binnen de GeoTop gebieden per droogteklasse¹ en diepte-interval (met een resolutie van 2 meter) de kans op het voorkomen van (sub)oxisch, anoxisch en gemengde grondwater berekend. Vervolgens is hard aan het model opgelegd dat in (sub)oxisch grondwater geen pyriet voor kan komen.

Dit opleggen gebeurde in de methodiek van Renaud *et al.* (2017) volledig gerandomiseerd (met inachtneming van de kansverdeling binnen de GeoTop/Gt-klasse combinatie. Dit leverde echter een erg “gespikkeld” beeld op; vanwege de randomisatie van het aanwijzen van (sub)oxische gridcellen was ruimtelijke correlatie binnen de GeoTop/Gt-klassen geheel afwezig. Dit werd als niet-realistisch beschouwd.

FIGUUR 4.2

Voorbeeld van 3D GeoTOP model van de Gelderse Vallei met lithostratigrafie (boven) en lithoklasse indeling (onder) (naar GEOTOP, DE BOVENSTE 30 METER VAN DE NEDERLANDSE ONDERGROND IN BEELD. Productblad van TNO Geologische Dienst. http://www2.dinoloket.nl/nl/about/modellen/08-12_GeoTOP_%203DModel.pdf).



¹ Er worden drie droogteklassen onderscheiden, welke elke bestaan uit een collectie van grondwatertrap (Gt) -klassen. Nat: Gt ≤ IV, intermediair: IV < Gt ≤ IV, droog: Gt > IV.

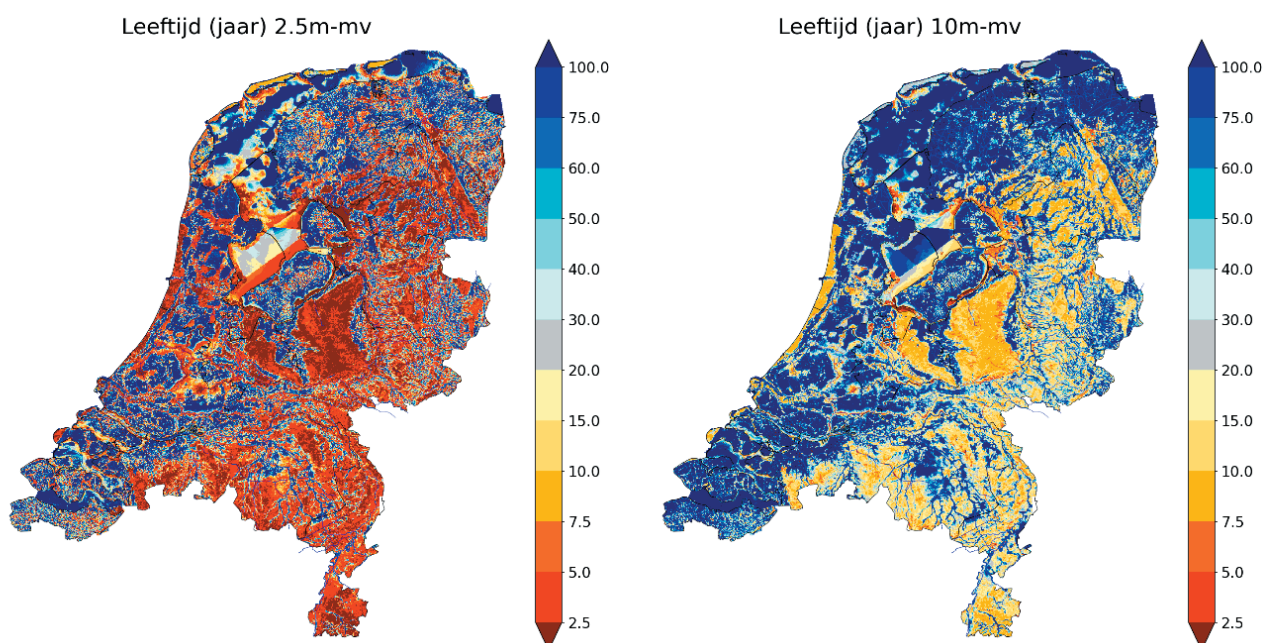
Om toch ruimtelijke correlatie in te brengen is gebruik gemaakt van een gesimuleerde 3D-grondwaterleeftijdverdeling. De hypothese is dat (sub)oxische condities zich eerder zullen voordoen in jonger grondwater dan in ouder grondwater. Deels zit deze afhankelijkheid ook al verwerkt in de eerdere versie van de pyrietkaart, via de classificatie naar droogteklassen: droge gebieden betreffen immers vaak gebieden met jong infiltrerend grondwater, natte gebieden vaak kwelgebieden met ouder grondwater. Door rekening te houden met de leeftijdsverdeling wordt hierop binnen de droogteklassen een verfijning beoogd. Hiertoe zijn, met de bekende waarschijnlijkheid van (sub)oxische condities in een bepaald interval, deze (sub)oxische condities met voorrang toegekend aan het jongere grondwater. De werkwijze is als volgt:

1. Leid de kans op (sub)oxische condities (P_{ox}) af voor de combinatie diepte-interval/GeoTop/Gt-klasse.
2. Bereken de verdeling van de grondwaterleeftijd voor het voxelmodel.
3. Ken de (sub)oxische condities toe aan het P_{ox} (percentage) jongste grondwater binnen de combinatie diepte-interval/GeoTop/Gt-klasse.

De grondwaterleeftijd is gesimuleerd met een versie van het LHM-Zoetzout (Delsman *et al.*, 2020). Dit betreft een op LHM versie 4.0 gestoeld 37-laags dichtheidsafhankelijk stromingsmodel. Omwille van transportberekeningen voor diffuse verontreinigingen en voor leeftijdsberekeningen is hier tevens een 54-laags versie van gemaakt door extra modellagen te definiëren in het freatische systeem. Na (dichtheidsafhankelijke) doorrekening van dit model met iMOD-WQ (een in de iMOD-omgeving gebrachte versie van SEAWAT en MT3DMS) zijn fluxen verkregen welke gebruikt kunnen worden voor grondwatertransportberekeningen. Grondwaterleeftijd kan gesimuleerd worden met een 0^e orde productieterm, welke fungeert als een soort “teller” (in feite een 0^e orde afbraakreactie met negatieve reactiesnelheid). Het resultaat wordt voor twee diepteniveaus getoond in [Figuur 4.3](#). Omdat het LHM-zoetzout een modelresolutie heeft van 250x250 m is ook voor de pyrietkaart deze resolutie aanhouden.

FIGUUR 4.3

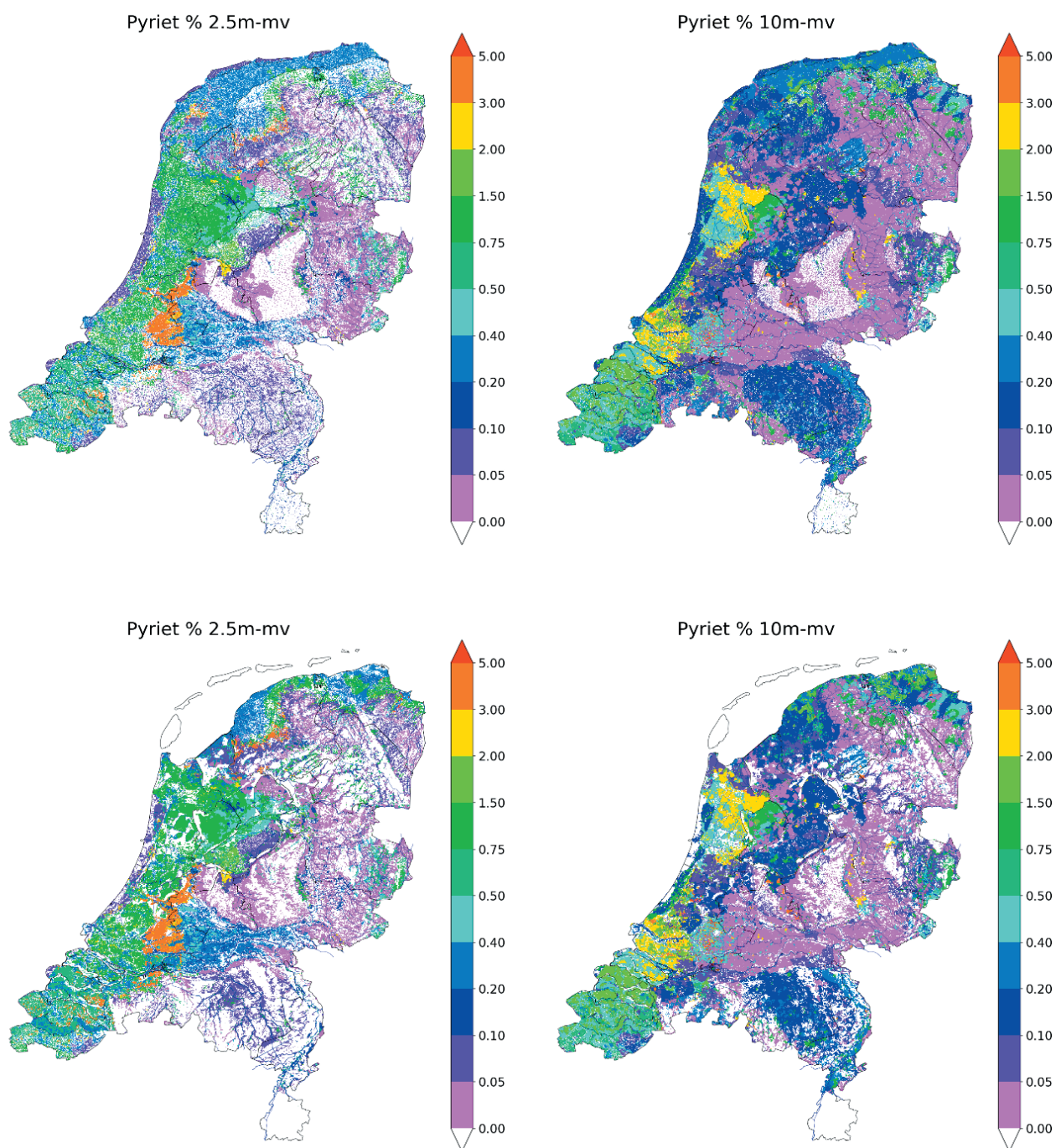
Berekende grondwaterleeftijd op 2 diepteniveaus.



[Figuur 4.4](#) geeft, voor dezelfde twee diepteniveaus, de pyrietgehalten zoals verkregen via de “oude” methode van Renaud *et al.* (2017) en de “nieuwe” methode. De nieuwe methode toont duidelijk meer ruimtelijke correlatie. Dit wordt nog duidelijker wanneer ingezoomd wordt op een bepaald gebied (zie [Figuur 4.5](#)).

FIGUUR 4.4

Pyrietgehalten (in %-gewicht) in de ondergrond zoals geparameteriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) en laag 20 (10 m-mv) van het geochemisch voxelmodel. Boven: volgens methodiek (naar Renaud et al., 2017). Onder: volgens herziene methodiek.

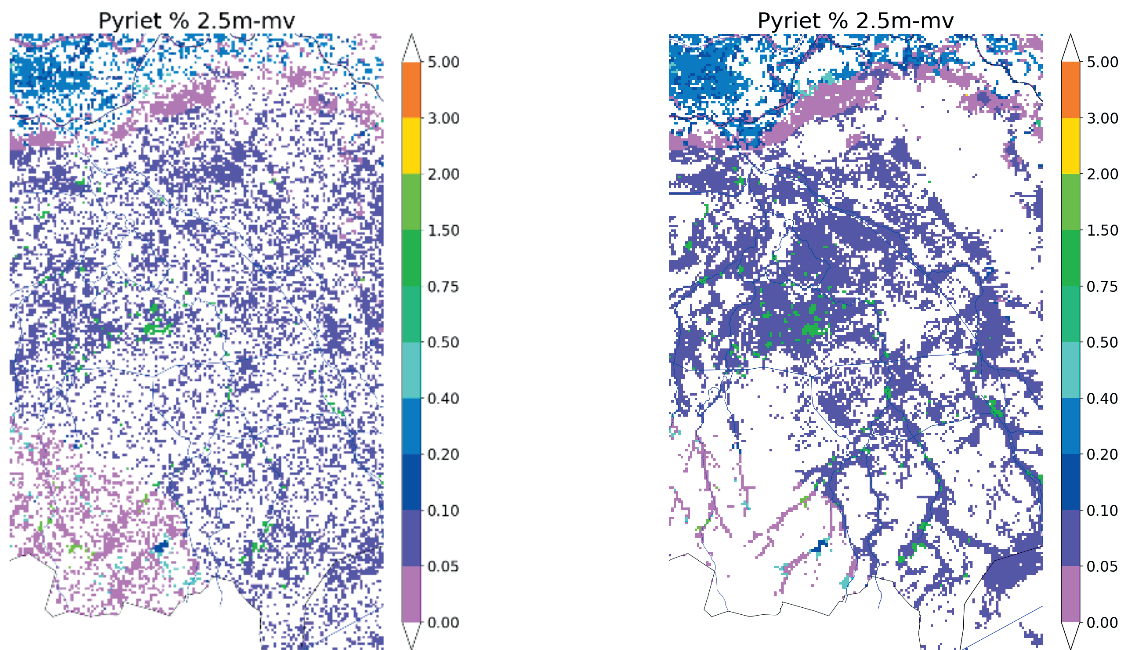


4.3.2 Sedimentair organisch materiaal, kalk, lutum, reactief ijzer en CEC

De gehalten sedimentair organisch materiaal, kalk (als CaCO_3), lutum en reactief ijzer en de CEC zijn ontleend uit de door TNO opgestelde geochemische database van Huisman *et al.* (2016) en vervolgens vergrid op de hierboven beschreven wijze. [Figuur 4.6](#) t/m [Figuur 4.10](#) geven als voorbeeld de resultaten van de aldus verkregen 3D geochemische voxelmodellen op twee diepteniveaus in de ondergrond.

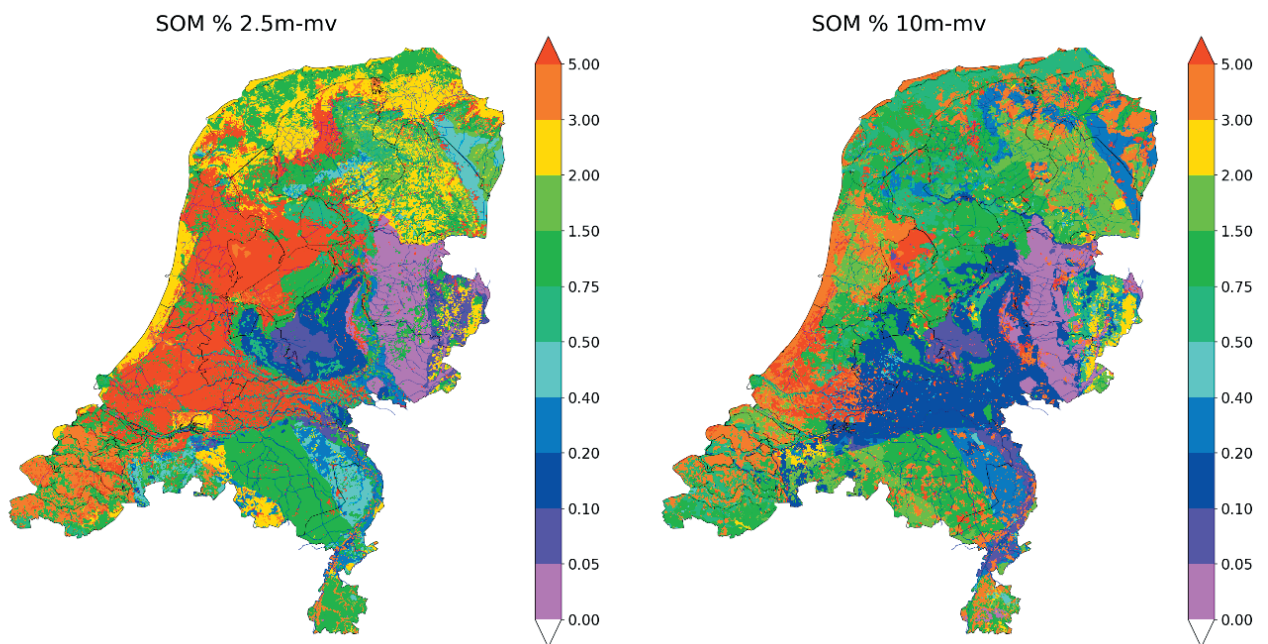
FIGUUR 4.5

Pyrietgehalten (in %-gewicht) in de ondergrond zoals geparameteriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) van het geochemisch voxelmodel, ingezoomd op beekdalen in Noord-Brabant. Links: volgens methodiek (naar Renaud et al., 2017). Rechts: volgens herziene methodiek.



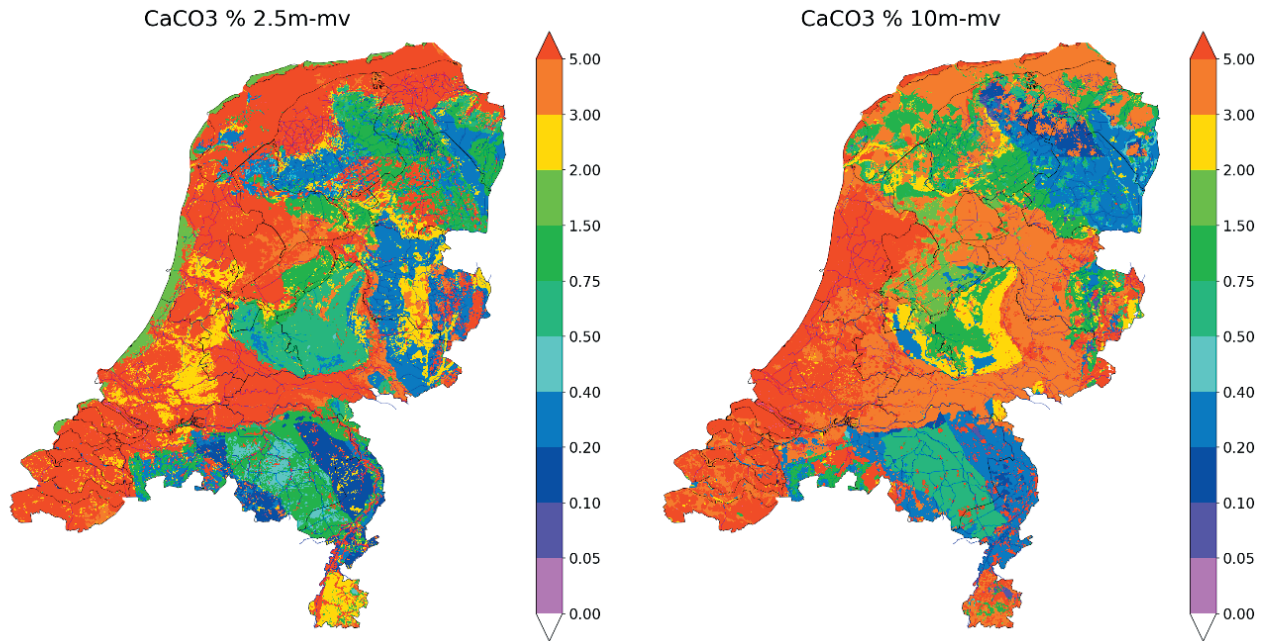
FIGUUR 4.6

Sedimentair organisch materiaal gehalten (in %-gewicht) in het geochemisch voxelmodel op twee diepteniveaus.



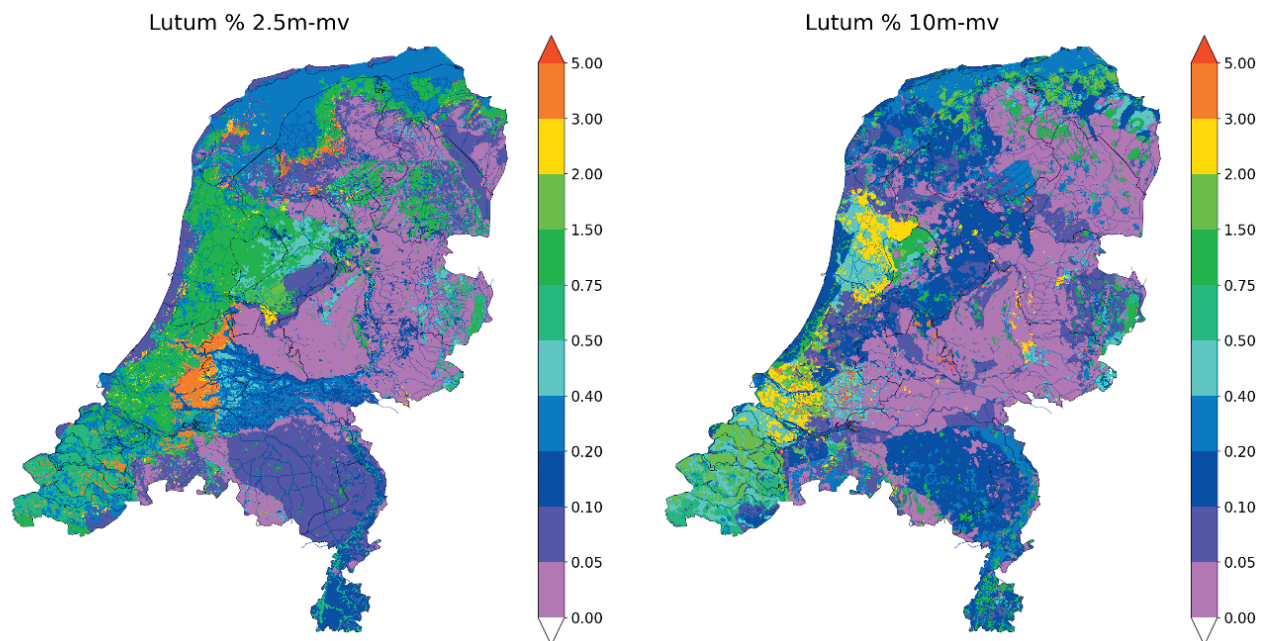
FIGUUR 4.7

Kalk (als CaCO_3 in %-gewicht) in de ondergrond zoals geparаметeriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) en laag 20 (10 m-mv) van het geochemisch voxelmodel.



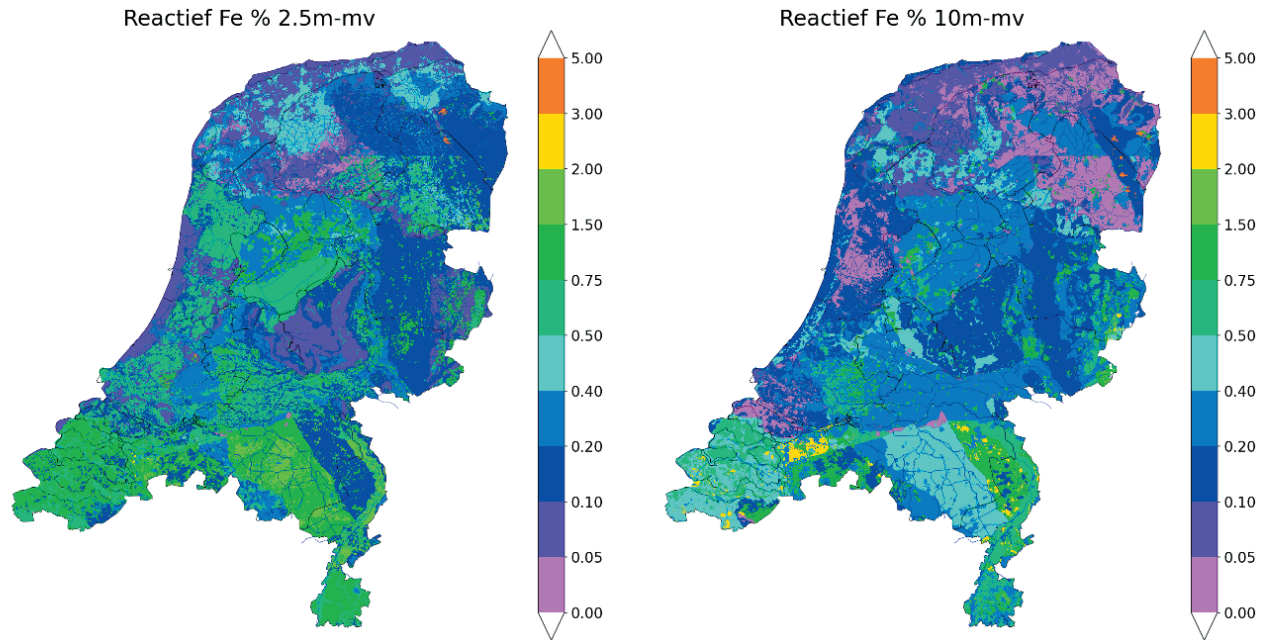
FIGUUR 4.8

Lutumgehalte (in %-gewicht) in de ondergrond zoals geparаметeriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) en laag 20 (10 m-mv) van het geochemisch voxelmodel.



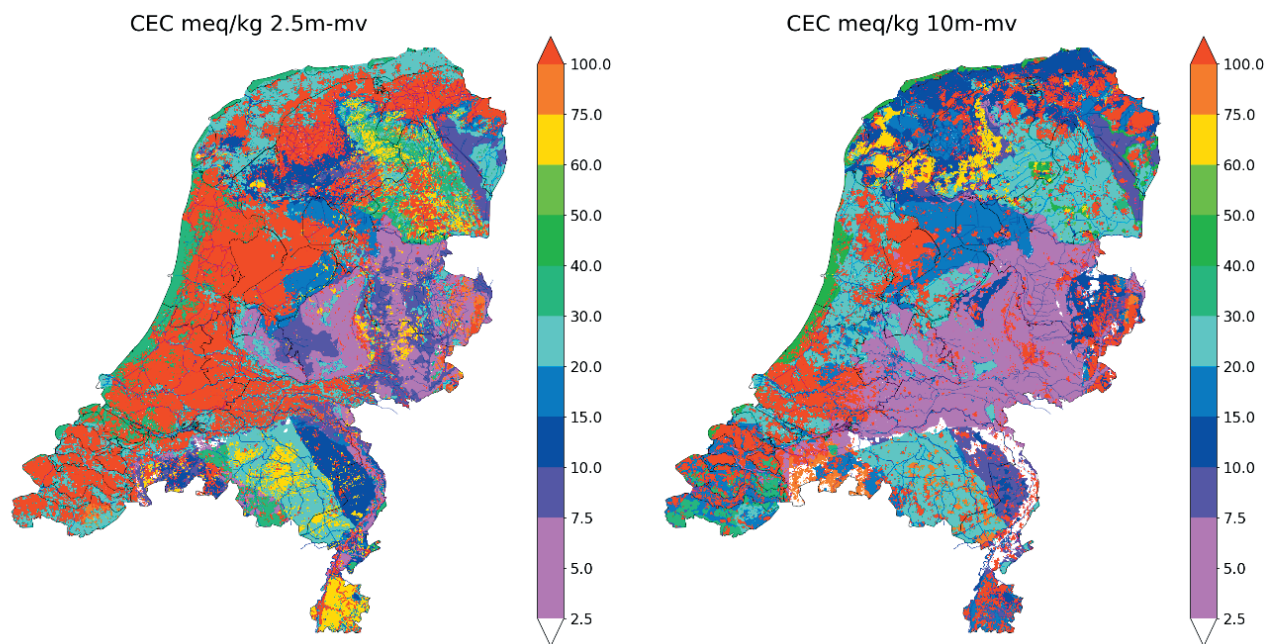
FIGUUR 4.9

Reactief ijzer (in %-gewicht) in de ondergrond zoals geparameteriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) en laag 20 (10 m-mv) van het geochemisch voxelmodel.



FIGUUR 4.10

Kationen-uitwisselingscapaciteit in de ondergrond zoals geparameteriseerd voor laag 5 (2.5 m-mv) en laag 20 (10 m-mv) van het geochemisch voxelmodel.



4.4 DISCUSSIE

Opgemerkt wordt dat de parametrisatiemethode, welke uitgaat van mediane gehalten per combinatie van stratigrafische eenheid en lithoklasse, per definitie niet de gehele kansverdeling dekt van voorkomende (gemeten) waarden. Zo lijkt kalk volgens [Figuur 4.7](#) overal voor te komen, maar laten de onderliggende metingen zien dat dat niet zo is. Dit illustreert dat de 3D-modellen van geochemische gehalten dan ook niet lokaal geïnterpreteerd worden.

In het geval van de pyrietkaart speelt, naast de opschalingen die ook voor de andere geochemische parameters worden toegepast, ook de opschaling van de grondwaterkwaliteitsdata (Fe en NO₃) een belangrijke rol. Deze opschaling is uitgevoerd naar GeoTOP-Hoofdgebieden en daarbinnen de drie droogteklassen. De GeoTOP-Hoofdgebieden zijn grote ruimtelijke eenheden (7 eenheden in heel Nederland); hiervoor is in Renaud *et al.* (2017) gekozen om voldoende grondwaterkwaliteitsdata te hebben per combinatie van GeoTOP-Hoofdgebied en droogteklasse en ook nog per dieptetraject (van 2 meter). De indelingen waarnaar opgeschaald wordt zijn altijd enigszins arbitrair, in de zin dat ook andere keuzes mogelijk zijn, waarvan niet eenvoudig op voorhand is aan te geven of die slechter zouden uitpakken. Het verdient aanbeveling in vervolgonderzoek dieper de beschikbare alternatieven voor opschaling te verkennen. In deze context kan ook de mogelijkheid van een meer stochastische benadering van de toekenning van gehalten aan de voxelcellen genoemd worden (e.g. Janssen *et al.*, 2016)

►► 5 GEOCHEMISCHE RISICOKAART

5.1 INLEIDING

Het opraken van het buffervermogen gebeurt eerder naarmate het gehalte aan reactieve bestanddelen lager is, en de belasting van het grondwater met verontreinigingen (vracht = flux * concentratie) groter is. In dit hoofdstuk wordt een eerste stap gezet naar een inschatting van de (resterende) buffercapaciteit ten aanzien van doorslag van nitraat, zijnde één van de grootste bedreigingen van bv. de kwaliteit van voor drinkwater onttrokken grondwater. Het doel van de gepresenteerde kaarten van resterende buffertijden is vooral informatief: het geven van een idee aan belanghebbenden van de tijdsschalen die gemoeid zijn met het opraken van de buffercapaciteit van de ondergrond ten aanzien van nitraat, teneinde mogelijke misverstanden die daarover bestaan weg te nemen.

5.2 BESCHOUWDE BUFFERCOMPONENTEN EN AANNAMES OVER REACTIVITEIT

Van de in hoofdstuk 4 behandelde bodembestanddelen zijn organische stof, pyriet en reactief Fe onder anoxische condities (in dit geval een indicator voor sideriet) potentiële reductoren van nitraat. De buffercapaciteit wordt dus idealiter berekend vanuit de in de vorige sectie gegeven gehalten aan (sedimentair) organische stof en pyriet in de ondergrond. Daarnaast is het mogelijk dat ook DOC (opgelost organisch koolstof) dat vanuit de bouwvoor uitspoelt naar diepere bodemlagen nitraat reduceren. Afbraak van DOC wordt in de eerste tientallen meters van de ondergrond waargenomen (Fest *et al.*, 2007).

Een directe vertaling van gehalten aan bufferende bodembestanddelen naar resterende buffertijd is alleen werkbaar indien kinetiek veel sneller is dan de buffertijd en daardoor in feite geen rol van betekenis speelt, of met andere woorden, indien de aanwezigheid van de bufferende bodembestanddelen ook daadwerkelijk betekent dat de verontreiniging niet doorslaat. Er moet dus, simpel gezegd, vanuit gegaan kunnen worden dat verontreiniging en buffer niet naast elkaar in de ondergrond voor kunnen komen.

Voor pyriet is deze aanname op basis van de literatuur te verdedigen. Op de aanname dat nitraat en pyriet niet gelijktijdig kunnen voorkomen is ook de afleiding van de pyrietkaart zelf (deels) gebaseerd.

Van organische stof is echter bekend dat kinetiek wel degelijk een rol speelt. Niet alle organische stof is even reactief, en voor een deel zelfs helemaal niet reactief. Er is in ieder geval een relatie met de ouderdom van het organische materiaal en het afzettingsmilieu (zie paragraaf 2.2.1). De kwantificering van de reactiviteit is erg onzeker, maar de aanname dat organische stof en nitraat niet gelijktijdig kunnen voorkomen kan in elk geval niet gemaakt worden.

Voor het vervaardigen van de uiteindelijke kaarten van de buffercapaciteit als indicatie voor relatieve kwetsbaarheid van gebieden voor doorslag van nitraat is daarom gekozen om organische stof buiten beschouwing te laten. De kaarten geven dan dus de (theoretische) buffercapaciteit die uitgaat van alleen pyriet. Een risicobeoordeling op basis van alleen pyriet zou gezien kunnen worden als “worst-case”; de additionele rol van organische stof bij volledige pyrietuitputting² wordt buiten beschouwing gehouden.

Puur ter illustratie zullen desondanks wel enkele resultaten getoond worden waarin organische stof wordt beschouwd als buffer voor nitraatdoorslag.

² Uit de literatuur komt het beeld naar voren dat, indien pyriet en organische stof beide aanwezig zijn, nitraat vooral gereduceerd wordt door pyriet (voorkeursreactie) (e.g. Wriedt en Rode, 2006; Postma *et al.*, 1991).

5.3 BEREKENING RESTERENDE BUFFERTIJDEN

De buffercapaciteit wordt berekend als (resterende) buffertijd. Per LHM-gridcel (250x250 m resolutie) is hiertoe de aanwezige voorraad pyriet berekend, en is, rekening houdend met de stoichiometrische verhoudingen in de reactievergelijkingen, berekend hoe lang het met de aangenomen nitraatvrucht duurt tot de totale aangevoerde hoeveelheid nitraat gelijk is aan de theoretisch benodigde hoeveelheid om alle pyriet en organische stof te oxideren. Vervolgens is over de modellagen, van boven naar beneden, de cumulatieve som van de buffertijd berekend. Uit het aldus ontstane 3D grid van buffertijden kunnen tot slot 2D doorsneden afgebeeld worden, bijvoorbeeld voor bepaalde diepteniveaus.

De aangenomen stoichiometrische relaties voor de oxidatie van pyriet met nitraat als elektronenacceptor is (Renaud *et al.*, 2017):

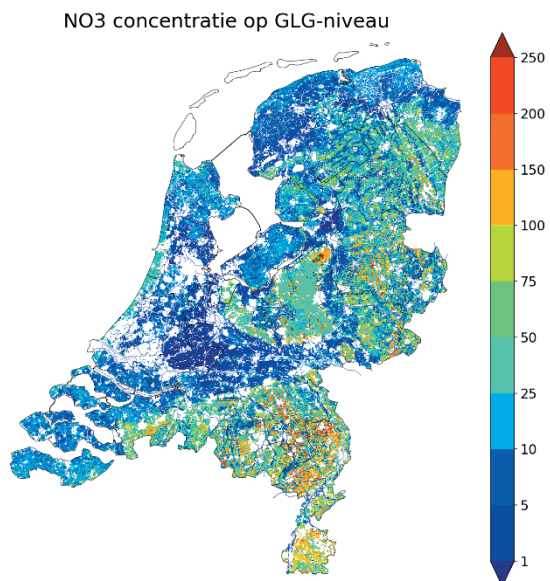


Er zijn twee typen kaarten ontwikkeld. Het eerste type betreft een kaart van de buffercapaciteit indien aangenomen wordt dat de nitraatvrucht in de ruimte en tijd constant is. Dit betekent concreet dat overall een concentratie van 50 mg/L NO_3 (= nitraatnorm voor grondwater) wordt aangenomen in de grondwateraanvulling (ook in gebieden met oppervlaktewater-infiltratie), en deze grondwateraanvulling constant wordt verondersteld op 0.7 mm/d (een redelijke aanname voor de landelijk gemiddelde grondwateraanvulling). De flux naar diepere modellagen wordt eveneens gelijkgesteld aan deze grondwateraanvulling en de concentratie van 50 mg/L NO_3 blijft ook in de diepte gehandhaafd totdat de stroombaan een pyrietlaag aantreft. Het voordeel van dit type kaart is dat deze eenvoudig interpreteerbaar is; het legt een directe koppeling tussen de aanwezige voorraden pyriet en een vaste aanvoer van elektronenacceptor. De kaarten kunnen helpen bij het interpreteren (en controleren) van de complexere kaarten van het tweede type.

In het tweede type kaarten wordt de buffercapaciteit “gecorrigeerd” voor hydrologie en ruimtelijke variatie in nitraatvrucht. Deze “correctie” houdt in dat de nitraatvrucht berekend wordt met het 3D-fluxenveld uit de in [paragraaf 4.3.1](#) vermelde 54-laags versie van LHM-zoetzout, en de in het LWKM berekende NO_3 -concentratie op GLG-niveau. Voor deze NO_3 -concentraties is het LWKM-rekenresultaat voor 1 januari 2015 genomen (zie [Figuur 5.1](#)). Verder worden in deze kaarten de cumulatieve buffertijden over de modellagen alleen berekend zolang er sprake is van infiltratie (neerwaartse flux). Zodra er sprake is van kwel wordt voor de betreffende modellaag en alle modellagen daaronder geen buffertijd meer berekend.

FIGUUR 5.1

Berekende NO_3 -concentratie op GLG-niveau in mg/L, zoals door ANIMO berekend in het LWKM (Van der Bolt, 2020) voor de datum 1-1-2015. Witte vlekken betreffen hoofdzakelijk bebouwd gebied, waarvoor ANIMO geen berekeningen uitvoert. De concentraties zijn berekend op een vaste diepte (GLG) per rekeneenheid. Opgemerkt wordt dat dit dus anders dan de nitraatconcentraties die in LMM-rapportages worden gepresenteerd, welke zijn gemeten in de eerste meter van het grondwater (en dus van jaar tot jaar fluctueren met het verloop van de grondwaterstand).



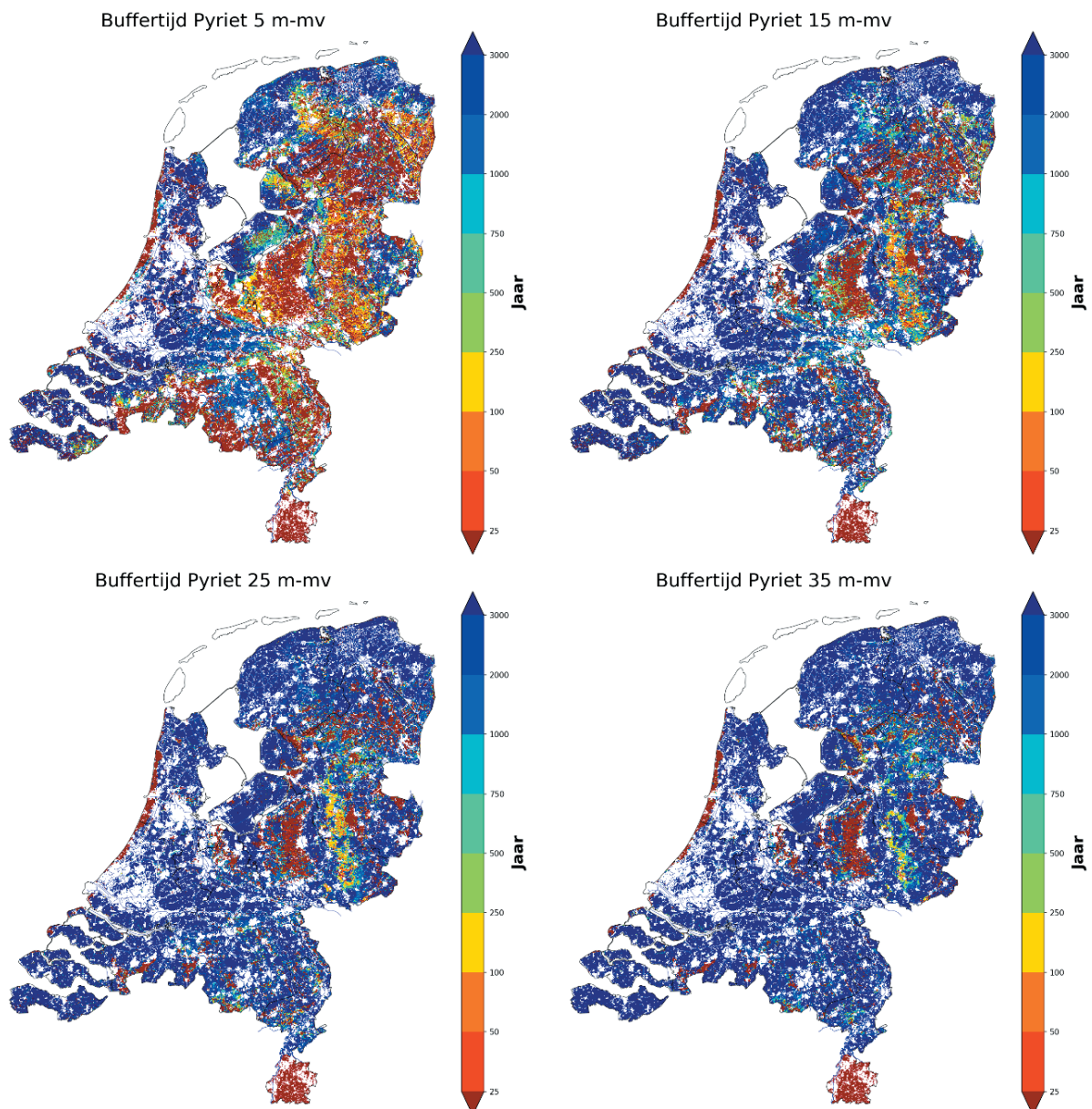
5.4 RESULTATEN

Figuur 5.2 geeft de berekende resterende buffertijd bij ruimtelijk en temporeel constante nitraatvracht, voor respectievelijk de situatie waarin alleen pyriet en alleen sedimentair organische stof als elektronenacceptor worden meegenomen. **Figuur 5.3** toont hetzelfde maar dan voor het tweede kaarttype, oftewel “gecorrigeerd” voor ruimtelijk variërende nitraatconcentraties op GLG-niveau en fluxen zoals berekend met het landelijk stromingsmodel.

Vanzelfsprekend geven de kaarten van het eerste type (**Figuur 5.2**) een sterke relatie met de kaarten van de gehalten pyriet (**Figuur 4.5**) in de ondergrond; in de berekening achter de totstandkoming van de kaarten van het eerste type zijn het alleen deze gehalten die ruimtelijke variatie in de buffertijden veroorzaken.

FIGUUR 5.2

Berekende buffercapaciteit (als resterende buffertijd in jaren) bij ruimtelijk en temporeel constante nitraatvracht, voor vier verschillende diepteniveaus, indien alleen pyriet wordt meegenomen als elektronenacceptor. Witte vlekken betreffen hoofdzakelijk bebouwd gebied, waarvoor ANIMO geen berekeningen uitvoert.

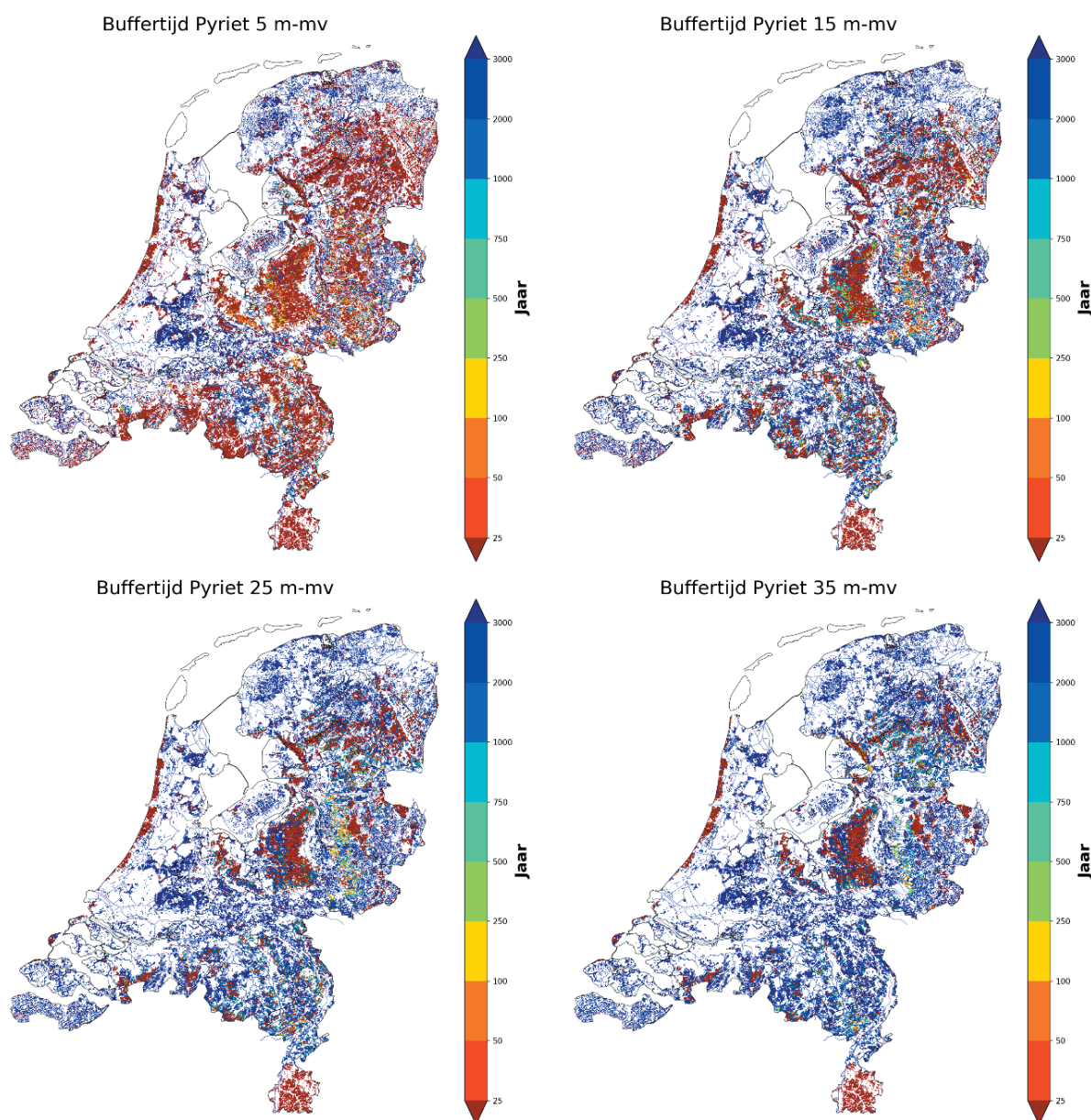


Gecorrigeerd voor hydrologie en berekende, ruimtelijk variërende nitraatconcentraties op GLG-niveau, liggen de buffertijden over het algemeen hoger, vooral doordat met toenemende diepte de neerwaartse waterflux afneemt als gevolg van horizontale stromingscomponenten. Daarnaast ligt, vooral in het Holoceen, de nitraatconcentratie op GLG-niveau meestal lager dan de norm van 50 mg/L zoals gehanteerd in het eerste kaarttype.

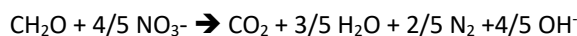
De kaarten laten zien dat, zoals verwacht, de buffertijden voor het ondiepe grondwater (<15 m) in het Pleistoceen vaak laag zijn, in de orde van enkele tientallen jaren of minder. Op grotere diepte is het grondwater uiteraard beter beschermd maar ook daar bestaan er gebieden waar het pyriet binnen enkele tientallen jaren verbruikt kan zijn.

FIGUUR 5.3

Berekende buffercapaciteit (als resterende buffertijd in jaren) bij ruimtelijk variërende nitraatvracht, voor vier verschillende diepteniveaus, indien alleen pyriet wordt meegenomen als elektronenacceptor. Witte vlekken betreffen hoofdzakelijk bebouwd gebied, waarvoor ANIMO geen berekeningen uitvoert en kwelgebieden.



Louter ter illustratie toont **Figuur 5.4** voor twee diepteniveaus de resterende buffertijd indien ook voor organische stof de aanname gedaan zou kunnen worden dat nitraat direct volledig verdwijnt bij contact met organische stof. De gehanteerde stoichiometrische relatie is conform het LWKM (Renaud *et al.*, 2017):

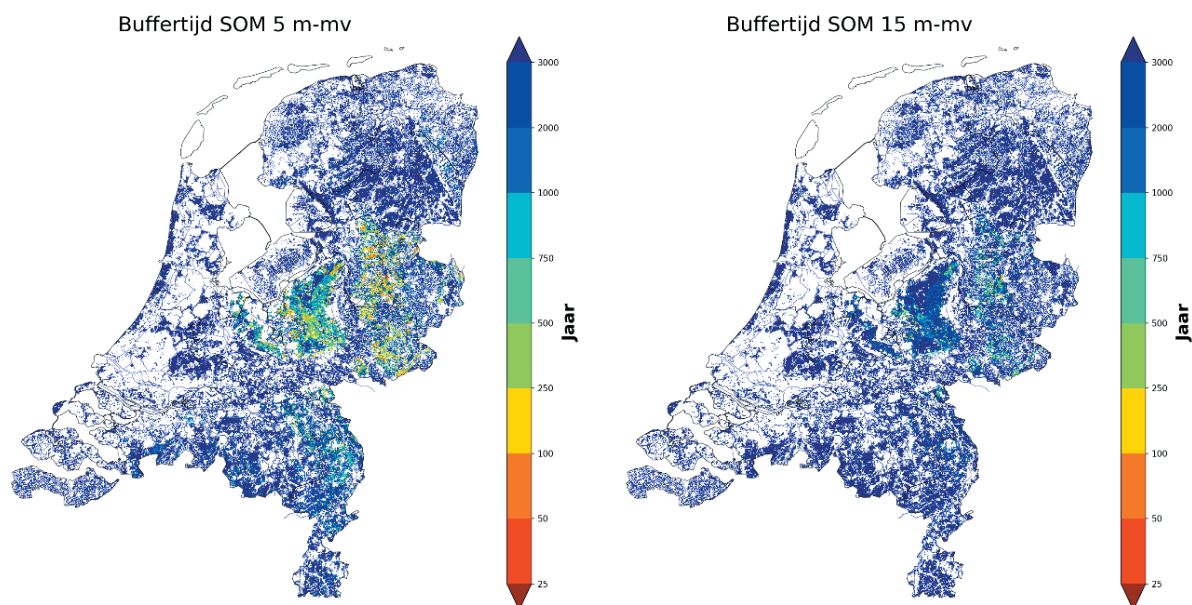


Van sedimentair organische stof is bekend dat slechts een deel reactief is. Hoe groot de reactieve fractie is, is echter erg onzeker. Voor de bufferkaarten wordt hier een reactieve fractie van 50% aangehouden.

Op deze manier berekend zorgt organische stof voor veel langere buffertijden dan pyriet. De organische stofgehalten (% op gewichtsbasis) liggen over het algemeen veel hoger dan die van pyriet, en het molaire gewicht is ook een stuk lager, wat tezamen betekent dat er over het algemeen veel meer mol organische stof in de ondergrond aanwezig is dan mol pyriet. Zoals hierboven reeds uiteengezet hebben deze kaarten echter geen kwantitatieve betekenis omdat geen rekening gehouden kan worden met de daadwerkelijke reactiviteit van de organische stof.

FIGUUR 5.4

Berekende buffercapaciteit (als resterende buffertijd in jaren) bij ruimtelijk variërende nitraatvrucht, voor twee verschillende diepteniveaus, indien alleen sedimentair organisch materiaal wordt meegenomen als elektronenacceptor.



5.5 DISCUSSIE

In de vorige paragrafen wordt een eerste poging gedaan om te komen tot een landsdekkend beeld van de buffercapaciteit van de Nederlandse ondergrond, specifiek voor de reductie van nitraat, en uitgedrukt als (resterende) buffertijd. Deze buffertijd laat een sterke ruimtelijke variatie zien, maar wel is duidelijk dat voor grote delen van Nederland pyriet met toenemende diepte al snel honderden of duizenden jaren bescherming kan bieden tegen nitraatdoorbraak. Tegelijkertijd zijn er ook gebieden waar zelfs op grotere diepten (> 25 m) het beperkt aanwezige pyriet binnen afzienbare tijd (orde grootte tientallen jaren) verbruikt kan zijn.

Vermeld moet worden dat het resultaat komt met grote onzekerheden. Ten eerste zijn de onderliggende 3D-schematiseringen van de gehalten aan pyriet gebaseerd op een grote doch per definitie eindige landelijke dataset, welke op één of andere manier geïnterpoleerd of opgeschaald moet worden om ruimtelijk dekkende verdelingen te verkrijgen. In dit rapport is hiertoe op statistische wijze (via het nemen van de mediaan) opgeschaald naar grote gebieden (GeoTOP-subeenheden, stratigrafische eenheden, lithoklassen). De waterkwaliteitsmetingen (NO_3 en Fe) welke zijn gebruikt bij de afleiding van de pyrietkaart zijn opgeschaald naar combinaties van Geotop-hoofdeenheden en droogteklassen (Renaud *et al.*, 2017). Er heeft bovendien een aggregatie plaatsgevonden van de gehalten over dieptetrajecten (t.w. 0-3 m-mv, 3-8 m-mv, 8-15 m-mv en >15 m-mv). Andere keuzes bij opschalen/aggregeren leiden tot andere resultaten, en in elk geval geldt dat de opschalingen/aggregaties tot gevolg hebben dat de kaarten alleen op regionale schaal betekenisvol kunnen zijn en aanvullende analyse vergen bij detailstudies.

Het landelijke grondwaterstromingsmodel, kent ook zijn eigen onzekerheden, zoals elke geohydrologische modellering. Hetzelfde geldt uiteraard voor de met het LWKM berekende nitraatconcentraties op GLG-niveau (zie [Figuur 5.1](#)).

De kaarten zijn vervaardigd op basis van data (boringen, grondwaterkwaliteitsdata) welke over meerdere decennia verzameld zijn. De berekende “resterende buffertijden” zijn daardoor onnauwkeurig doordat er geen nauwkeurig “ $t = 0$ ” moment is aan te geven vanaf wanneer die tijd is ingegaan. Dit is vooral van invloed (in relatieve zin) op korte berekende buffertijden.

Ook de gebruikte stoichiometrische relatie voor pyrietoxidatie onder invloed van nitraat (zie [sectie 5.2](#)) is met onzekerheid omgeven. Zo vermoedden Zhang *et al.* (2009) bij Oostrum, na aantonen van elementair zwavel, een ander verloop van de reactie met een andere stoichiometrische relatie tussen pyrietoxidatie en nitraatreductie.

Ondanks deze onzekerheden geven de kaarten naar het inzicht van de onderzoekers wel een nuttige eerste indruk van de tijdschalen die gemoeid zijn met het opraken van de buffercapaciteit van de ondergrond ten aanzien van nitraatdoorbraak (uitgaande van alleen pyriet als reductor). Hoe onzeker de invoer voor de berekeningen vooral op kleinere schaal ook is, de gehanteerde waarden voor pyrietgehalten, fluxen en nitraatconcentraties zijn wel realistisch, en de regionale patronen zijn logisch. De onzekerheden staan daarmee het doel van de kaartbeelden zoals genoemd in [paragraaf 5.1](#) niet in de weg.

▶▶ 6 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

6.1 CONCLUSIES

Dit rapport bevat een inventarisatie van de beschikbare kennis van reactieve bodembestanddelen in de Nederlandse ondergrond de hieraan gerelateerde bufferreacties, de expressie ervan in de vorm van veranderende Ca en Fe concentraties en sediment-geochemische data om de ondergrond te karakteriseren op deze bestanddelen. Effecten van geochemische bufferreacties op de grondwaterkwaliteit is in beeld gebracht door middel van een trendanalyse op langjarige meetreeksen van calcium- en ijzerconcentratie. Dit zijn voorbeelden van stoffen die in de ondergrond gemobiliseerd worden door het optreden van bufferreacties. Bij 70% van de freatische grondwaterwinningen in Nederland is er sprake van een toename van de calciumconcentratie van het ruwwater en bij 37% van deze groep drinkwaterwinning is er ook een toename van de ijzerconcentratie van het ruwwater. Deze toename kan niet anders verklaard worden dan door de uitspoeling van verzurende en vermestende stoffen gedurende de afgelopen decennia. Het jongste grondwater in Noord-Brabant en Limburg laat over het algemeen wel dalende calcium- en ijzerconcentraties zien. Mogelijk zet deze trend zich op termijn door in het oudere grondwater en in de drinkwaterwinningen.

In dit rapport is een serie aan 3D voxelmodellen voor gehalten aan reactieve bodembestanddelen gepresenteerd die voortbouwt op de modellen die voor het Landelijk Water Kwaliteit Model (LWKM) zijn ontwikkeld. Het betreft de gehalten aan organische materiaal, pyriet, kalk, lutum, reactief ijzer en daarnaast de CEC als afgeleide parameter. In dit rapport zijn daaruit voorbeelden gepresenteerd in de vorm van 2D kaarten. De 3D modellen kunnen verschillende doelen dienen. Ten eerste bieden zij een indicatie van de reactiviteit van de ondergrond op regionale schaal, wat kwalitatief vertaald kan worden in risico's voor grondwaterkwaliteit. Tevens kunnen zij dienen voor parameterisatie van rekenmodellen die deze risico's kwantitatief benaderen. Dit is bijvoorbeeld al gebeurd in het kader van het LWKM. Tenslotte is de mogelijkheid verkend om op basis van het 3D pyrietmodel kaartbeelden af te leiden van (resterende) buffertijden ten aanzien van nitraatdoorbraak.

De in dit rapport gepresenteerde 3D modellen zijn gegenereerd op basis van de bestaande kennis over de Nederlandse ondergrond en beschikbare geochemische informatie. Het is dus een momentopname die voortdurend verder zal verbeteren als gevolg van het beschikbaar komen van meer geochemische gegevens. Dit geldt nog in extra mate voor de in dit rapport gepresenteerde geochemische beschermingskaart. Bij de totstandkoming van deze kaart zijn de nodige aannames gemaakt die tot onzekerheden leiden. Bij gebruik van het kaartmateriaal zal met deze onzekerheden rekening moeten worden gehouden. Dat gezegd hebbende, laat de 3D-kaart een sterke ruimtelijke variatie zien, waarbij wel duidelijk is dat voor grote delen van Nederland pyriet met toenemende diepte al snel honderden of duizenden jaren bescherming kan bieden tegen nitraatdoorbraak. Tegelijkertijd zijn er ook gebieden waar zelfs op grotere diepten (> 25m) het beperkt aanwezige pyriet binnen afzienbare tijd (orde grootte tientallen jaren) verbruikt kan zijn.

6.2 AANBEVELINGEN

Op basis van de inventarisatie in dit rapport blijkt dat er een solide basis aan geochemische informatie is om de buffercapaciteit van de Nederlandse ondergrond op hoofdlijnen te karakteriseren. Wel bestaat er ook nog een aantal kennis- en informatielacunes. Aanbevelingen die op basis van dit rapport worden gemaakt zijn hieronder weergegeven. Deze aanbeveling zijn primair gericht op grondwater in functie van de drinkwaterwinning. Daarnaast gaan ze ook op voor intrinsieke kwaliteit van het grondwatercompartiment (tegengaan van vergrijzing) en andere gebruiksfunctie zoals warmte-koude opslag

6.2.1 Reactiviteit bodembestanddelen

In dit rapport zijn 3D modellen van de gehalten aan reactieve bodembestanddelen gepresenteerd. Voor een aantal bodembestanddelen zegt het gehalte niet altijd alles over de geochemische processen die op kunnen treden. Een belangrijk voorbeeld hiervan is de reactiviteit van sedimentair organisch materiaal. Deze kan sterk variëren als gevolg van bijvoorbeeld de geologische ouderdom van dit organisch materiaal en afzettingsmilieu. Daarnaast is een deel van het sedimentair

organisch materiaal zo goed als inert voor afbraak terwijl dezelfde fractie reactief is voor hydrofobe sorptie. Naast inzicht in het gehalte is het dus ook van belang om inzicht te hebben in de reactiviteit van bodembestanddelen. Voor drinkwaterwinningen is het bijvoorbeeld van belang om te weten of nitraat wordt afgebroken door organisch stof of door pyriet (met mogelijk negatieve neveneffecten zoals het toenemen van de hardheid, sulfaatconcentratie, ijzerconcentratie en eventueel ook sporenelementen). De invloed van organisch materiaal afbraak ten opzichte van pyrietoxidatie is tot op heden op niveau van de drinkwaterwinningen niet structureel onderzocht. Aanbevolen wordt om toekomstig geochemisch onderzoek, naast gehalten, ook te richten op de reactiviteit van bodembestanddelen als sedimentair organisch materiaal.

Binnen WP4 van dit KIWK project (casestudie Grubbenvorst) is al invulling gegeven aan het karakteriseren van de redoxreactiviteit van de aanwezige bodembestanddelen door het uitvoeren oxidatie-experimenten met de micro-oxymax met sedimentmonsters uit een nieuw gezette boring. Monsters uit deze boring met een SOM-gehalten kleiner dan $\sim 0.5\%$ blijken niet reactief te zijn voor afbraak. Deze 'drempelwaarde' voor afbraak zal zeker niet algemeen geldend zijn maar hoe dit op andere plekken uitpakt is onduidelijk. Voor de karakterisatie en kartering van de Nederlandse ondergrond hebben dergelijke reactiviteitsbepalingen een duidelijk meerwaarde naast het uitvoeren van bulk-geochemische analyses die tot op heden in het kader van het Geowetenschappelijk Informatie programma (GIP) van TNO worden uitgevoerd (zie ook [paragraaf 6.2.3](#)).

Naast afbraak spelen ook andere reactieve eigenschappen van organisch materiaal een rol in de geochemisch buffering die ook specifiek bepaald kunnen worden. De reactieve fractie van organisch materiaal ten aanzien van bindingseigenschappen kan bijvoorbeeld worden gekwantificeerd met recent ontwikkelde ISO - normen (ISO 12872-4³ zie ook Van Zomeren and Comans (2007)).

Een stip aan de horizon is dus de een geochemische karakterisatie en kartering van de Nederlandse ondergrond waarbij naast geochemische gehalten ook een gedegen beeld ontstaat van de reactiviteit

6.2.2 Evaluatie welke geochemische parameters representatief zijn voor de reactiviteit van de ondergrond

Karakterisatie en kartering van het geochemisch buffervermogen is niet alleen belangrijk voor macrochemische parameters (nitraat, hardheid, sulfaat, ijzer) maar ook om de kwetsbaarheid van drinkwaterwinning voor (opkomende) organische microverontreinigingen. Het wordt steeds meer duidelijk veel gebieden diffuus belast zijn met soort microverontreinigingen. Denk bijvoorbeeld aan de PFAS-problematiek. Voor adsorptie van PFAS aan bodembestanddelen lijkt naast het gehalte aan organisch materiaal ook de anionsorptie capaciteit van de bodem van belang, welke bij lagere pH waarden voornamelijk wordt bepaald door nanokristallijne ijzer(hydr)oxides (Campos-Pereira *et al.*, 2020). Daarnaast zijn is klei en silt fractie waarschijnlijk ook relevant voor retardatie van PFAS. Ook is duidelijk geworden dat, naast ijzer(hydr)oxides, aluminium(hydr)oxides een belangrijke bindingscapaciteit hebben ten aanzien van anorganische verontreinigingen (Dijkstra *et al.*, 2009). Op grond hiervan zijn ISO-normen ontwikkeld voor de karakterisering en kwantificering van zowel reactieve ijzer- als aluminium(hydr)oxides in grond (ISO 12872-1 t/m 3)⁴. Om te bepalen welke parameters van invloed zijn op uitspoeling van bijvoorbeeld PFAS is het wenselijk om de parameterlijst van reactieve bodembestanddelen te evalueren.

3 ISO/TC190, 2012. ISO 12782-4: Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials – Part 4: Extraction of humic substances from solid samples.

4 ISO/TC190, 2012a. ISO 12782-3: Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials – Part 3: Extraction of aluminium oxides and hydroxides with ammonium oxalate/oxalic acid.

ISO/TC190, 2012b. ISO 12782-1: Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials – Part 1: Extraction of amorphous iron oxides and hydroxides with ascorbic acid.

ISO/TC190, 2012c. ISO 12782-2: Soil quality – Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials – Part 2: Extraction of crystalline iron oxides and hydroxides with dithionite.

6.2.3 Extra metingen

Het is van belang om voor alle drinkwaterwinningen en strategische grondwatervoorraden in Nederland het lokale geochemisch buffervermogen van de ondergrond te kennen. Dit betreft zowel de gehalten aan reactieve bodembestanddelen als de daadwerkelijke reactiviteit en het genereren van 3D-activiteitsmodellen. Dit vergt ontegenzeggelijk het vergroten van meetinspanningen. Het huidige Geowetenschappelijk Informatie programma (GIP) van TNO is al een bestaande paraplu waaronder deze activiteiten kunnen worden uitgevoerd en waarvan de resultaten worden gedeeld via DINOloket. Om deze slag te maken wordt aanbevolen om bij de ministeries die betrokken zijn bij het GIP programma aandacht te vragen voor uitbereiding van het geochemisch meetprogramma bijvoorbeeld met reactiviteitsbepalingen. Daarnaast wordt aanbevolen dat betrokken partijen hun inspanning bundelen. De waterbedrijven kunnen bijvoorbeeld de aanleg van putten en peilbuizen combineren met het uitvoeren van metingen ten behoeve van het GIP programma.

6.2.4 Verdere verfijning 3D-modellen

Zoals beschreven in [Hoofdstuk 4 en 5](#) worden t.b.v. de 3D-modellen van geochemische gehalten en geochemische risicokaart bepaalde opschalingen uitgevoerd vanuit de beschikbare meetdata. Het verdient aanbeveling te onderzoeken of ten aanzien van de gemaakte keuzes voor deze opschaling verbeteringen mogelijk zijn.

6.2.5 3D modellen opnemen in NHI

De in dit rapport ontwikkelde 3D modellen met gehalten aan reactieve bodembestanddelen en de geochemische risicokaart kunnen een zinvolle toepassing hebben in bestaande en nieuw te ontwikkelen grondwaterkwaliteitsmodellen maar ook in andersoortige regionale studies waarin de geochemische buffercapaciteit van de ondergrond een rol speelt. Daarom wordt aanbevolen om de 3D modellen publiekelijk beschikbaar te stellen. Een mogelijke omgeving hiervoor is de website van het Nederlands Hydrologisch Instrumentarium (www.nhi.nu). Deze website heeft een data portaal waarop verschillende in- en uitvoerbestanden van het Landelijk Hydrologisch Model (LHM) kunnen worden bekeken en gedownload. Het toevoegen van parameterisaties voor grondwaterkwaliteitsmodellen in deze omgeving is een logische keuze. Verder in de toekomst is opname en ontsluiting via DINOloket een mogelijkheid die verder verkent kan worden.

6.2.6 Evaluatie hoe kaarten toe te passen in de praktijk

Om de behoefte aan sediment-geochemisch karakterisatie en kartering van de Nederlandse ondergrond vast te stellen is het zinvol om een evaluatie uit te voeren hoe de in dit onderzoek ontwikkelde 3D-modellen met geochemische gehalten en de geochemische risicokaart in de praktijk kunnen worden toegepast. Naar verwachting verbeterd zo'n evaluatie het inzicht in toekomstige informatiebehoefte ten aanzien van het geochemisch buffervermogen.

Voor een evaluatie kan gedacht worden aan toepassing van de geochemische informatie in gebiedsdossiers van drinkwaterwinningen of het beheer van de strategische grondwatervoorraden. Onmisbaar bij het "leren kennen" van de geochemische bufferwerking van de ondergrond is daarbij ook modelonderzoek, waarin nagegaan wordt of met de opgedane kennis ook daadwerkelijk de toestand en trends van de grondwaterkwaliteit in voldoende mate kunnen worden nagebootst. Gepleit wordt daarom de inspanningen op dit vlak op te voeren, zowel op landelijke als regionale schaal.

►► 7 REFERENTIES

- Antoniou, E.A., van Breukelen, B.M., Putters, B. and Stuyfzand, P.J. (2012) Hydrogeochemical patterns, processes and mass transfers during aquifer storage and recovery (ASR) in an anoxic sandy aquifer. *Applied Geochemistry* 27, 2435-2452.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2004) *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Barringer, J.L. and Reilly, P.A. (2013) *Arsenic in groundwater: A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility, Current perspectives in contaminant hydrology and water resources sustainability*. IntechOpen.
- Broers, H., Visser, A., Klein, J. and Verheul, M. (2009) Vaststellen van trends en trendomkering in grondwater ten behoeve van de KRW. Resultaten van de datering van het grondwater onder landbouwgebieden op droge zandgrond in het grondwaterlichaam Zand-Maas. Deltares, Delft, the Netherlands. Report.
- Broers, H.P. and Van der Grift, B. (2004) Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality. *Journal of Hydrology* 296, 192-220.
- Campos-Pereira, H., Kleja, D.B., Sjöstedt, C., Ahrens, L., Klysubun, W. and Gustafsson, J.P. (2020) The Adsorption of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) onto Ferrihydrite Is Governed by Surface Charge. *Environmental Science & Technology* 54, 15722-15730.
- Cleveland, W.S. (1979) Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. *Journal of the American Statistical Association* 74, 829-836.
- Descourvières, C., Hartog, N., Patterson, B.M., Oldham, C. and Prommer, H. (2010) Geochemical controls on sediment reactivity and buffering processes in a heterogeneous aquifer. *Applied Geochemistry* 25, 261-275.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C. and Comans, R.N. (2009) Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants. *Environmental science & technology* 43, 6196-6201.
- Fest, E.P.M.J., Temminghoff, E.J.M., Griffioen, J., Van Der Grift, B. and Van Riemsdijk, W.H. (2007) Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: Effects of land use and depth. *Applied Geochemistry* 22, 1427-1438.
- Griffioen, J. (2001) Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology* 254, 244-254.
- Griffioen, J., Klaver, G. and Westerhoff, W.E. (2016a) The mineralogy of suspended matter, fresh and Cenozoic sediments in the fluvio-deltaic Rhine-Meuse-Scheldt-Ems area, the Netherlands: An overview and review. *Netherlands Journal of Geosciences* 95, 23-107.
- Griffioen, J., Klein, J. and van Gaans, P.F.M. (2012) Reaction capacity characterization of shallow sedimentary deposits in geologically different regions of the Netherlands. *Journal of Contaminant Hydrology* 127, 30-46.
- Griffioen, J., Passier, H.F. and Klein, J. (2008) Comparison of Selection Methods To Deduce Natural Background Levels for Groundwater Units. *Environmental Science & Technology* 42, 4863-4869.
- Griffioen, J., Vermooten, S. and Janssen, G. (2013) Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands. *Applied Geochemistry* 39, 129-149.
- Griffioen, J., Verweij, H. and Stuurman, R. (2016b) The composition of groundwater in Palaeogene and older formations in the Netherlands. A synthesis. *Netherlands Journal of Geosciences* 95, 349-372.
- Groenendijk, P., Renaud, L., Roelsma, J., Janssen, G., Jansen, S., Heerdink, R., Griffioen, J. and van der Grift, B. (2008) A new compliance checking level for nitrate in groundwater: modelling nitrate leaching and the fate of nitrogen in the upper 5 meter of the groundwater system. *Alterra*.
- Hartog, N., Griffioen, J. and van Bergen, P.F. (2005) Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. *Chemical Geology* 216, 113-131.
- Hartog, N., van Bergen, P.F., de Leeuw, J.W. and Griffioen, J. (2004) Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls 11Associate editor: P. A. Maurice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1281-1292.
- Helsel, D.R. and Hirsch, R.M. (1992) *Statistical methods in water resources*. Statistical methods in water resources.
- Hirsch, R.M. and Slack, J.R. (1984) A Nonparametric Trend Test for Seasonal Data With Serial Dependence. *Water Resources Research* 20, 727-732.

- Hoving en Griffioen (2021). Inventarisatie van geochemische data van sedimenten en bodems binnen TNO, TNO 2021 R12259, TNO, Utrecht
- Huisman, D.J. (1998) Geochemical characterization of subsurface sediments in the Netherlands. Huisman, S.I.
- Huisman, H., Van Vliet, M., Goldberg, T. and Griffioen, J. (2016) Statistische karakterisering van de reactiecapaciteit van de Nederlandse ondergrond ten behoeve van de parameterisering van het modelinstrument NHI-Kwaliteit. . TNO.
- Janssen, G., Gunnink, J. and Griffioen, J. (2016) Methodiek voor ruimtelijk gedistribueerde geochemische parameterisatie van voxelmodellen. TNO-rapport TNO 2016 R10138.
- Kivits, T., Broers, H.P. and van Vliet, M. (2019) Dateren grondwater in het KRW-meetnet Zand-Maas. Inzicht in de toestand en trends van 12 indicatoren van de grondwaterkwaliteit. TNO, Utrecht.
- Kronvang, B., Andersen, H.E., Børgesen, C., Dalgaard, T., Larsen, S.E., Bøgestrand, J. and Blicher-Mathiasen, G. (2008) Effects of policy measures implemented in Denmark on nitrogen pollution of the aquatic environment. *Environmental Science and Policy* 11, 144-152.
- Mendizabal, I. and Stuyfzand, P.J. (2009) Guidelines for interpreting hydrochemical patterns in data from public supply well fields and their value for natural background groundwater quality determination. *Journal of Hydrology* 379, 151-163.
- Middelburg, J.J. (1989) A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1577-1581.
- Prommer, H. and Stuyfzand, P.J. (2005) Identification of Temperature-Dependent Water Quality Changes during a Deep Well Injection Experiment in a Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology* 39, 2200-2209.
- Renaud, L.V., Janssen, G.M.C.M., Groenendijk, P., Cleij, P., van Walsum, P.E.V., Hoogewoud, J.C., van Boekel, E., van de Roovaart, J., van der Bolt, F.J.E. and Kroon, T. (2017) Landelijke Waterkwaliteitsmodel; landelijke toepassing voor nutriënten. Deltares.
- Roskam, G. and Griffioen, J. (2011) Een verkennende studie naar sporenelementen in pyriet in Nederlandse geologische afzettingen. TNO, Utrecht, p. 24.
- Rozemeijer, J.C., Klein, J., Broers, H.P., Van Tol-Leenders, T.P. and Van Der Grift, B. (2014) Water quality status and trends in agriculture-dominated headwaters; a national monitoring network for assessing the effectiveness of national and European manure legislation in The Netherlands. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 8981-8995.
- Schipper, P., Appelo, C., van Helvoort, P. and Broers, H. (2000) Zware metalen in het grondwater: pyrietoxidatie en desorptie (1). *H2O* 24, 19-22.
- Stuyfzand, P.J. (1993) Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands.
- Stuyfzand, P.J. (1996) Salinization of drinking water in the Netherlands: anamnesis, diagnosis and remediation, *Proceedings of the 14th Saltwater Intrusion Meeting, Malmö, Sweden*, pp. 168-177.
- Van Beek, C.G.E.M. (1997) Hardheid van onttrokken grondwater; Stand van uitgevoerd onderzoek. KIWA, Nieuwegein.
- van den Brink, C., Zaadnoordijk, W.J., van der Grift, B., de Ruiter, P.C. and Griffioen, J. (2008) Using a groundwater quality negotiation support system to change land-use management near a drinking-water abstraction in the Netherlands. *Journal of Hydrology* 350, 339-356.
- Van der Grift, B., Griffioen, J., Leijnse, T. and Vernes, R. (2006) Aanzet tot leidraad geologische en geochemische modellering dekgronddepots. TNO, Utrecht, p. 94.
- van der Grift, B. and Stuyfzand, J.P. (2019) Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond. KWR, Nieuwegein, p. 78.
- Van der Grift, B. and Van Beek, C.G.E.M. (1996) Hardheid van onttrokken grondwater - 2 procestoetsing. KIWA, Nieuwegein.
- van Gaans, P.F.M., Griffioen, J., Mol, G. and Klaver, G. (2011) Geochemical reactivity of subsurface sediments as potential buffer to anthropogenic inputs: a strategy for regional characterization in the Netherlands. *Journal of Soils and Sediments* 11, 336-351.
- Van Zomeren, A. and Comans, R.N. (2007) Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental science & technology* 41, 6755-6761.
- Vandenberghe, N., Harris, W.B., Wampler, J., Houthuys, R., Louwye, S., Adriaens, R., Vos, K., Lanckacker, T., Matthijs, J. and Deckers, J. (2014) The implications of K-Ar glauconite dating of the Diest Formation on the paleogeography of the Upper Miocene in Belgium. *Geologica Belgica* 17, 161-174.

- Vermooten, J.S.A., Vasak, L., Griffioen, J., Klaver, G.T., Vernes, R.W. and Weerts, H.J.T. (2005) afbakening van het topsysteem voor kartering van de reactiviteit van de Nederlandse ondergrond. . TNO.
- Visser, A., Broers, H.P., Heerdink, R. and Bierkens, M.F. (2009) Trends in pollutant concentrations in relation to time of recharge and reactive transport at the groundwater body scale. *Journal of Hydrology* 369, 427-439.
- Wallis, I., Prommer, H., Simmons, C.T., Post, V. and Stuyfzand, P.J. (2010) Evaluation of Conceptual and Numerical Models for Arsenic Mobilization and Attenuation during Managed Aquifer Recharge. *Environmental Science & Technology* 44, 5035-5041.
- Williamson, M.A. and Rimstidt, J.D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5443-5454.
- Zhang, Y.-C., Prommer, H., Broers, H.P., Slomp, C.P., Greskowiak, J., van der Grift, B. and Van Cappellen, P. (2013) Model-Based Integration and Analysis of Biogeochemical and Isotopic Dynamics in a Nitrate-Polluted Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology* 47, 10415-10422.

▶▶ **BIJLAGE 1**
INVENTARISATIE VAN GEOCHEMISCHE DATA VAN SEDIMENTEN
EN BODEMS BINNEN TNO

Geologische Dienst Nederland
Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56

TNO-rapport

TNO 2021 R12259

Inventarisatie van geochemische data van sedimenten en bodems binnen TNO

Datum	18 november 2021
Auteur(s)	A.L. Hoving J. Griffioen
Exemplaarnummer	
Oplage	
Aantal pagina's	18 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	1
Opdrachtgever	Deltares
Projectnaam	Kennisimpuls Grondwaterkwaliteit
Projectnummer	060.36250

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2021 TNO

Inhoudsopgave

1	Inleiding	3
2	Geochemische data van sedimenten	4
2.1	Hoofd- en sporenelementen	4
2.2	Organisch materiaal, anorganisch, organisch en totaal koolstof	4
2.3	Mineralogie	5
3	TNO Databases en datasets	7
3.1	DINO-database	7
3.2	TOPINTEGRAAL	8
3.3	Mineralogische datasets	9
4	Laterale en verticale verspreiding van TNO's geochemische analyses in Nederland	11
5	Samenvatting	15
6	Referenties	16
7	Ondertekening	17

Bijlage(n)

A Twee sequentiële extractiemethodes die voorkomen in TNO data

1 Inleiding

In het kader van het project Kennisimpuls Grondwaterkwaliteit WP4 wordt in dit rapport geïnventariseerd welke geochemische data van Nederlandse sedimenten beschikbaar zijn bij TNO. De belangrijkste vragen hierbij zijn:

- Welke sediment-geochemische data zijn beschikbaar via DINOloket?
- Zijn er sediment-geochemische data aanwezig bij TNO die niet uitgegeven worden via DINOloket?
- Zijn deze data toegankelijk voor derden en zo niet wat moet er gedaan worden om ze beschikbaar te stellen aan derden?

Geochemische data van sedimenten zijn binnen TNO aanwezig in verschillende databases. De DINO-database, die toegankelijk is via dinoloket.nl, bevat geochemische gegevens van sedimenten die voornamelijk afkomstig zijn van TNO, de voormalige Rijks Geologische Dienst, universiteiten en waterleidingbedrijven en waaraan recent een grote dataset is toegevoegd met data uit onderzoeksprojecten uitgevoerd bij TNO (o.a. stageonderzoeken BSc-, MSc-scripties, PhD-onderzoeken) en data van KIWA of KWR uit opdrachten van drinkwaterbedrijven. Een tweede database is de TOPINTEGRAAL-database. De gegevens in deze database zijn verkregen uit het gelijknamige boorprogramma van de TNO waarin de bovenste ± 50 m van de Nederlandse ondergrond (de geotop) systematisch gekarakteriseerd wordt. Als derde is er een kleine dataset met een gering aantal monsters van Nederlandse sedimenten met kwantitatieve mineralogie.

In de volgende hoofdstukken wordt kort beschreven welk type geochemische data TNO heeft, hoeveel metingen er zijn en hoe deze gegevens geografisch en in de diepte verspreid zijn.

2 Geochemische data van sedimenten

2.1 Hoofd- en sporenelementen

De meest voorkomende geochemische gegevens van sedimenten betreffen hoofd- en sporenelementen. Hoofdelementen van sediment zijn onder andere Si, Al, Ca, Mg, Na, K en Fe en voorbeelden van sporenelementen zijn As, Cr, Cd, Cu, Pb, Hg, Mn, Ni, Se, Sn en Zn. Deze elementen kunnen op verschillende manieren gemeten worden. De twee meest gebruikte analysemethoden zijn X-ray fluorescentie (XRF) van het sediment en inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy/mass spectroscopy (ICP-OES en ICP-MS) na oplossing van het sediment.

Voor de XRF metingen zijn er 2 methodes: XRF-parels en XRF-tabletten. Bij XRF-parels wordt het materiaal eerst geoxideerd waarna het vermengd wordt met lithium metaboraat/tetraboraat en dan bij 900-1000 °C tot glasparel wordt gesmolten. Deze methode resulteert in een zeer homogeen monster en geeft nauwelijks matrixeffecten en is daardoor zeer nauwkeurig. In een XRF-parel worden alleen de hoofdelementen (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Sr, Ti, Zr) gemeten aangezien de verdunning met lithium metaboraat/tetraboraat zorgt voor erg lage sporenelementconcentraties. Bij XRF-tabletten wordt het gemalen sediment direct samengeperst en worden zowel de hoofdelementen als sporenelementen gemeten (S, As, Ce, Ga, Hf, Cu, La, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Sc, Sn, Th, U, V, Y, Zn). De matrixeffecten bij deze methode zorgen echter voor een grotere meetfout dan in een parel.

De andere veelgebruikte methode om hoofd- en sporenelementen in vaste stoffen te meten is met behulp van ICP-OES (hoofdelementen) en ICP-MS (sporenelementen) na oplossen van het sediment. Het oplossen van sediment kan op verschillende manieren bewerkstelligd worden. Een veelgebruikte methode is Aqua Regia (AR) destructie, ook wel koningswater destructie genoemd, waarbij het sediment in geconcentreerd salpeterzuur (HNO_3) en zoutzuur (HCl) wordt opgelost. Een tweede methode gebruikt een mix van HNO_3 , perchloorzuur (HClO_4) en waterstoffluoride (HF). Een derde destructiemethode die in de TNO-datasets voorkomt, smelt het sediment dat vermengd wordt met lithium metaboraat/tetraboraat waarna de nog hete smelt opgelost wordt in verdund HNO_3 . Niet alle mineralen lossen op in de voorgenoemde methodes. Bij AR lossen de silicaten niet op terwijl dit in de HF-methode wel het geval is. In zowel de AR- als de HF-methode lost niet al het organische materiaal alsmede resistente mineralen zoals o.a. zirkoon, rutiel, chromiet en granaat. De 'smelt' methode lost silicaten en resistente mineralen wel op, echter kunnen elementen die gemakkelijk vervluchtigen zoals, S, As, in deze methode onderschat worden. Bij de interpretatie van de resultaten dient dus rekening gehouden te worden met de limitaties van de gebruikte destructie methode.

2.2 Organisch materiaal, anorganisch, organisch en totaal koolstof

Veel voorkomende methodes om totaal koolstof, carbonaat-koolstof en/of organisch koolstof te bepalen zijn met 'CS combustion' of 'CN elemental analyser'. Het gemalen en gedroogde sediment wordt bij hoge temperatuur verbrand waarna C, N en S in gasvorm gemeten worden.

Voor het meten van organisch koolstof wordt het sediment eerst met zuur behandeld om carbonaat koolstof op te lossen, waarna de resterende (organische) koolstof met voorgenoemde meetapparatuur gemeten wordt.

Het organisch materiaalgehalte wordt vaak bepaald door middel van thermogravimetrische analyse (TGA). Hierbij wordt een vooraf gewogen monster voor een bepaalde tijd verhit tot een specifieke temperatuur waarna opnieuw gewogen wordt. Met verschillende temperatuurtrajecten kunnen o.a. organisch materiaal en kalk in sediment bepaald worden (tabel 1). Zoals duidelijk is uit de tabel kunnen er verschillende fracties oplossen in hetzelfde temperatuurtraject. Voor organisch materiaal wordt vaak het gewichtsverlies tussen 105-450°C (TGA450) gebruikt om het organisch materiaalgehalte te bepalen waarbij een correctie voor dehydratie van klei wordt toegepast. Om calciumcarbonaatgehalten te bepalen, wordt het gewichtsverlies tussen 550-800°C (TGA800) gebruikt: CO₂ verlies wordt omgerekend naar CaCO₃ onder de aanname dat alle carbonaat als CaCO₃ voorkomt (Van Gaans et al., 2010).

Tabel 1. Temperatuurtrajecten en mineralen/stoffen die daarin gewichtsverlies vertonen bij thermogravimetrische analyse (TGA) (Bron: Roskam et al., 2009)

Temperatuur (°C)	Fractie	Mogelijke neveneffecten
105	Vocht	
105-450	Organisch materiaal	Tevens dehydratie kleimineraal smectiet. Eventueel gewichtstoename door oxidatie van pyriet (indien lucht gebruikt wordt als gas)
450-550	Sideriet	Tevens dehydratie van kleimineralen kaoliniet en illiet, en verlies van moeilijk afbreekbaar organisch materiaal en dolomiet. Eventueel gewichtstoename door oxidatie van pyriet (indien lucht gebruikt wordt als gas)
550-800	CaCO ₃	Tevens verlies van pyriet en dolomiet en moeilijk afbreekbaar organisch materiaal. Ook dehydratie van kleimineraal montmorilloniet.
800-1000	Gloeiverlies	

2.3 Mineralogie

Kwantitatieve mineralogie kan bepaald worden met X-ray diffraction (XRD). Deze methode is echter kostbaar en komt slechts beperkt voor in de TNO-databases. Sequentiële extracties zijn een andere manier om specifieke mineralen of sedimenteigenschappen te kwantificeren. Hierbij wordt het sediment in opeenvolgende stappen blootgesteld aan verschillende extractanten die elk een verschillend mineraal of fractie oplossen. Afhankelijk van het doel van de extractie kan de oplossing met geëxtraheerd materiaal geanalyseerd worden met o.a. ICP-OES, ICP-MS, atomaire-absorptiespectrometrie (AAS) of colorimetrische methodes (bijv. voor Fe, P, S). De sequentiële extractiemethodes die het meest voorkomen in de databases van TNO staan in tabel A1 in appendix A. In deze extracties worden onder meer in opeenvolgende stappen carbonaten, Fe- en Mn-oxides, organisch-gebonden metalen en pyriet geëxtraheerd. Deze extractiestappen zijn niet volledig selectief. Naast sequentiële extracties, zijn er ook selectieve extractiemethodes. Een voorbeeld hiervan is de oxalaatextractie die in bodems veel gebruikt wordt voor de bepaling van Fe- en Al-oxides.

Een andere 'extractie'methode die voorkomt in de DINO-database omvat het schudden van sediment/grond in een SrCl_2 -oplossing waardoor uitwisselbare kationen in oplossing komen wat inzicht geeft in het adsorptievermogen van sediment (kationuitwisselingscapaciteit CEC) en de CEC-bezetting (o.a. bodemvruchtbaarheid).

3 TNO Databases en datasets

3.1 DINO-database

In de DINO-database is geochemische data opgeslagen van een grote verscheidenheid aan bronnen, waaronder waterleidingbedrijven, universiteiten, RIVM, de voormalige Rijks Geologische Dienst en TNO. Deze data zijn gemakkelijk toegankelijk via de website www.dinoloket.nl. De volgende geochemische data van bodem en sediment is via DINOloket beschikbaar (zie tabel 2).

Van 10.970 monsters in de DINO-database zijn hoofd- en/of sporenelementen gemeten (XRF analyse of ICP-OES/ICP-MS na totaaldestructie). Hierbij zijn de meeste meetgegevens van de hoofdelementen Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K en S evenals van sporenelementen zoals Cr, Pb, As (8.500-12.000 monsters). Zeldzame aardmetalen (<1000 monsters) en elementen als Au, Se en Hg (100-500 monsters) komen minder vaak voor in de database. Totaal en organisch koolstof (C_{tot} en TOC), zwavel en TGA analyses zijn beschikbaar voor 2.000 tot 4.000 monsters. Een gedetailleerd overzicht is gegeven in tabel 2.

Tabel 2: Overzicht van de meest voorkomende geochemische analyses in de DINO-database en afgeronde aantallen (< 500 m diepte).

Hoofdgroep	Meetmethode	Parameter	Hoeveelheid metingen
Hoofd- en sporenelementen	XRF*, ICP-OES, of ICP-MS na totaaldestructie**	Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn, Zr	8.000-12.000
		Ce, Co, La, Li, Nd, Sc, Sn	1.000-5.000
		Ag, Be, Bi, Cd, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Lu, Pr, Sb, Sm, Ta, Tb, Tl, Tm, Yb	500-1.000
		Au, B, Hg, Mo, N, No, Pt, Se, Te, W	100-500
Hoofd- en sporenelementen	ICP-OES, of ICP-MS na Aqua Regia ontsluiting	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	100-500
		Br, Ge, I, In, Ir, Is, N, Pd, Pt, Re, Ru, Te	< 100
Zwavel, stikstof en (Organisch) koolstof	CS combustion or CNS elemental analyser	C_{tot}	3.600
		S	4.000
		TOC	2.300
		N	140
	TGA	Gewichtsverlies tussen 20-105°C, 105-450°C, 450-	2.000-3.000

Hoofdgroep	Meetmethode	Parameter	Hoeveelheid metingen
Organisch materiaal, kalk, e.a.***		550°C, 550-800°C, 800-1000°C	
		Gewichtsverlies 105-1000 °C	1.500
		Gloeirest 105 °C, Gloeirest 550 °C Gloeirest 1000 °C, CaCO ₃	200
Mineraalgroepen en geassocieerde nutriënten en metalen	Sequentiële extracties gevolgd door ICP-OES/MS	o.a. ijzer-, aluminium-, mangaan(hydr)oxides, carbonaten, pyriet FeS	920
Uitwisselbare kationen en CEC	SrCl ₂ of CaCl ₂ extractie gevolgd door atomic absorption spectroscopy	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na	140

* XRF methode met gesmolten glasparel en/of geperste tablet.

**Totaal destructie d.m.v. HNO₃-HClO₄-HF, of verdunde salpeterzuuroplossing na lithium metaboraat/tetraboraat fusie.

***De interpretatie van TGA-analyse is niet altijd te herleiden tot een specifieke stof/mineraal. Zie tabel 1 in sectie 2.2.

Verder zijn er in de DINO-database ook analyses op mengmonsters van bodemmateriaal opgeslagen. Van deze monsters zijn naast hoofd- en sporenelementen ook gegevens over organische verontreinigingen (o.a. PCBs, PAKs, HCHs) en bodemeigenschappen (o.a. CEC, biobeschikbaar P, Mn, Fe, Cu) gemeten. Deze zijn afkomstig van provinciale bodemkwaliteitsmeetnetten en het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB). Deze datagroep heeft geen exacte coördinaten en wordt daarom op het moment niet uitgeleverd via dinoloket.nl. Deze data zijn niet meegenomen in het overzicht van tabel 2, maar kunnen op aanvraag met afgeronde coördinaten uitgeleverd worden.

3.2 TOPINTEGRAAL

In het kader van de taak van de geowetenschappelijke informatievoorziening heeft TNO het TOPINTEGRAAL-project opgezet, een meetprogramma waarin gewerkt wordt aan de systematische karakterisering van de Nederlandse, ondiepe ondergrond (max -50 m NAP). Dit is een lopend project waarin voor alle 7 zogenaamde geotopgebieden (geologisch/landschappelijk gedefinieerde regio's), per aanwezige geologische formatie, een vaste set aan parameters gekarakteriseerd wordt. Anno 2021 zijn de kustzone, Noord-Nederland en het rivierengebied bemonsterd en ook nagenoeg geanalyseerd. Wat betreft geochemie worden hoofd- en sporenelementen gemeten door XRF. Voor veenmonsters worden hoofd- en sporenelementen gemeten door ICP-OES en ICP-MS na totaaldestructie. Totaal koolstof-, zwavel- en organisch koolstofgehalten worden verkregen door CS-analyse. TGA wordt gebruikt om organisch materiaal-, en calciumcarbonaatgehalte te bepalen. Het aantal analyses per element is te vinden in tabel 3. Deze data is op aanvraag beschikbaar.

Tabel 3: Overzicht van afgeronde aantallen analyses van hoofd- en sporenelementen in TOPINTEGRAAL dataset onderverdeeld per meetmethode.

Meetmethode	Parameters	Aantal metingen
XRF	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , MnO, CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ni, Cr, Sr, Ba, Zr, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , S, Cu, Pb, Zn, V	4.600
	As, Sn, Rb, Ga, Nb, Y, Sc, La, U	4.100
	S	3.000
	Nd, Th	2.700
ICP-OES/ICP-MS (na totaal destructie)	As, Cu, Pb, Zn, Ni, V, Sn, Sr, Ba, Rb, Nb, La, U, Cd, Ga	600
	Be, Co, Cs, Hf, Ta, Th, W, Zr, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se	400
	Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, Cr	200
	Sc	85
TGA	Gloeiverlies bij 105°C, 105-450°C, 450-550°C, 550-800°C, 800-1000°C	5.800
C-S combustion	Totaal C, Totaal S	4.100
	TOC	3.400

3.3 Mineralogische datasets

Uit individuele onderzoeksprojecten gedaan bij o.a. TNO en van de voormalige Stichting voor Bodemkartering (Stiboka), is er ook een gering aantal monsters van Nederlandse sedimenten met kwantitatieve mineralogie gemeten door middel van XRD aanwezig (276 monsters). Deze data past op het moment niet in de structuur van de DINO database en zal hier waarschijnlijk niet in opgenomen worden. Van de 276 monsters in deze lijst hebben 25 monsters mineralogie van het gehele sediment (bulk), 115 monsters hebben mineralogie van een specifieke korrelgroottefractie van het sediment (vnl. de kleifracctie, <2 µm) en 136 monsters hebben mineralogie van zowel de kleifracctie als het bulkmateriaal. Daarnaast zijn er ook twee onderzoeken opgenomen waarbij alleen gemiddelde waarden van een groep monsters, behorende bij een specifieke afzetting, waren vermeld en de resultaten per monster niet aanwezig zijn. Dit betreft rivierkleien van Rijn en Maas, en zeekleien uit verschillende kustgebieden. Een samenvatting van het aantal analyses per mineraal staat in tabel 4a en 4b.

Tabel 4a: Aantal kwantitatieve XRD-analyses weergegeven per mineraal (bulk monsters).

Mineraal	Aantal	Mineraal	Aantal
Kwarts	170	Calciet	170
Opaal	45	Dolomiet	129
Anataas	146	Ankeriet	164
Rutiel	65	Aragoniet	126
Ilmeniet	30	Sideriet	43
Clinoptiloliet/Heulandiet	36	Magnesiet	6
Amfibool	49	Mg-calciet	3
Actinoliet	39		
Veldspaat	23	Pyriet	144
Plagioklaas	146	Hematiet	52
Kaliveldspaat	147	Goethiet	39
		Jarosiet	118
Kaolinit	170	Haliet	121
2:1 klei	147	Gips	121
Mica	23	Hexahydriet	49
Chloriet	170	Mn-sulfaat	49
Interstrat. illiet-smectiet	23	Sylviet	30
		Aluniet	49

Tabel 4b: Aantal kwantitatieve XRD-analyses op verschillende korrelgroottefracties, weergegeven per mineraal.

	<2 µm	2-16 µm	>16 µm	<0.5 µm	0.5-2 µm	2-10 µm
Kwarts	38	23	23	13	13	13
Veldspaat	38	23	22			13
Kaolinit	259	23	22	13	13	13
Smectiet	237			13	13	13
Illiet	237			13		
Mica	23	23	23		13	13
Chloriet	260	23	23			
Vermiculiet	43					
Illiet-smectiet*	143	22	23			
Illiet-chloriet*	13					
Glauconiet-smectiet*	30					
Kaolinit-smectiet*	35					
Calciet	23	23	22			
Dolomiet	23	23	22			
Lepidocrociet	10					

*kleimineralen met gemengde kleilagenopbouw (interstratificaties)

4 Laterale en verticale verspreiding van TNO's geochemische analyses in Nederland

In totaal zitten er op dit moment 993 unieke locaties met geochemische gegevens in de twee TNO-databases tezamen. Hiervan zitten er 709 punten in de DINO-database, 284 in TOPINTEGRAAL.

Het dieptebereik van sedimentmonsters met geochemische analyses in de DINO-database is tussen 0 en 740 m beneden maaiveld (-mv). In figuur 1 is de laterale verspreiding per diepte interval weergegeven. De meeste gegevens zijn aanwezig op de diepteintervallen dieper dan 1,5 m (tabel 6). In het ondiepste bereik is nog wel een groot aantal geochemische analyses aanwezig in de vorm van mengmonsters van de provinciale bodemmeetnetten en het LMB (zie sectie 3.1). Qua laterale verspreiding is in alle diepteintervallen een groot cluster aan geochemische analyses rond Amsterdam alsmede in Zeeuws-Vlaanderen, Walcheren en het zuiden van Noord-Brabant. De provincie Flevoland heeft daarentegen maar 1 locatie met sediment-geochemische analyses.

In de TOPINTEGRAAL-dataset komt het meest ondiepe monster van 0,02 m-mv en het diepste monster van 70 m-mv. De meeste monsters zijn genomen in het diepte interval 10-50 m-mv (figuur 2). Wat betreft de laterale verspreiding ontbreken Oost- en Midden-Nederland, Noord-Brabant en Limburg nog grotendeels. Deze gebieden staan nog in de planning, zijn nog niet volledig afgerond of de kwaliteitscontrole van de data is nog niet uitgevoerd.

Van de monsters met geochemische analyses in de DINO en TOPINTEGRAAL datasets zijn ook de geologische formaties grotendeels bekend. De Formatie (Fm) van Boxtel en de Fm van Naaldwijk zijn in beide databases het meest geanalyseerd (tabel 7). In de TOPINTEGRAAL-database zijn er op dit moment nog weinig tot geen geochemische gegevens van de formaties die specifiek in Noord-Brabant, Limburg en Oost-Nederland op geringe diepte voorkomen (o.a. Kiezeloöliet Fm en Fm van Stramproy). De DINO-database bevat analyses van monsters uit een groter dieptebereik, maar ook hier zijn de diepere formaties, Fm van Houthem, Landen, Tongeren en Veldhoven, minder bemonsterd. Monsters van formaties met een geringe verbreiding zoals de Kreekrak Fm, Eem Fm en de Fm van Drachten zijn ook minder bemonsterd en geanalyseerd.

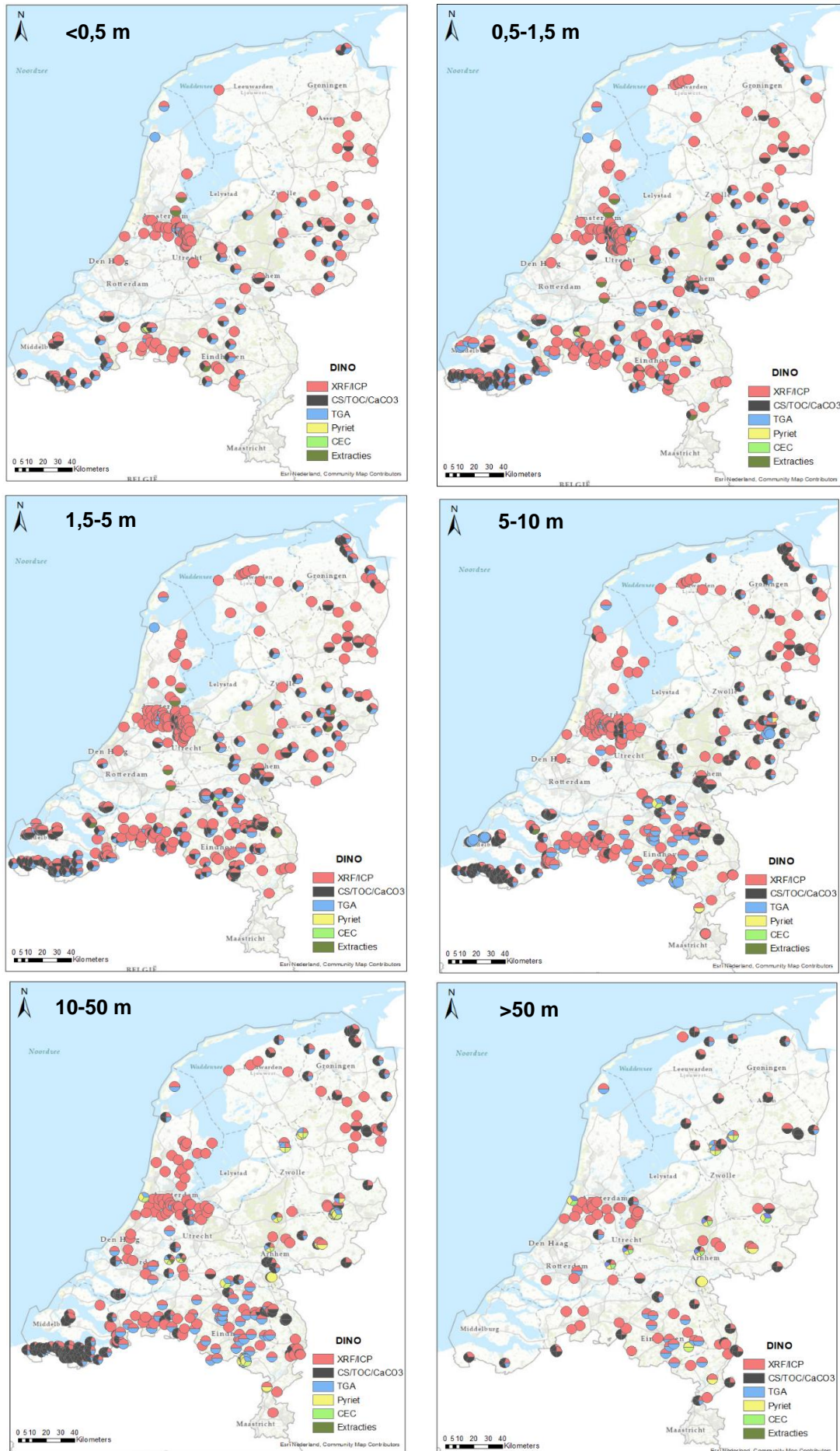
Kijkend naar de locaties en dieptes van monsters met geochemische analyses in beide databases tezamen, de data schaars in Flevoland, de Veluwe, de Waddeneilanden en Limburg.

Tabel 5: Aantal monsters met geochemische analyses per diepte interval voor de twee beschouwde datasets.

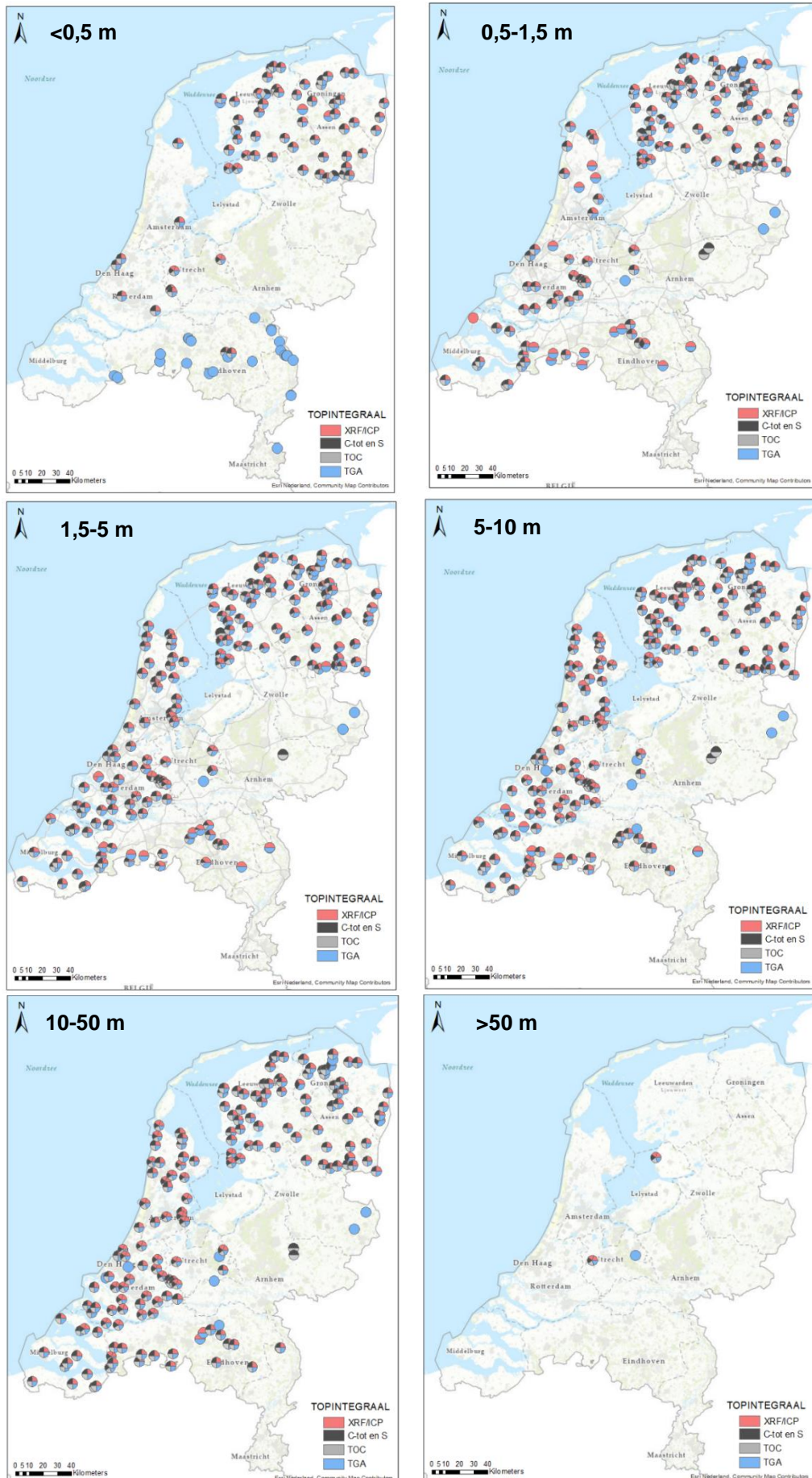
Diepte interval	DINO	TOPINTEGRAAL
< 0.5 m	451	318
0,5-1,5 m	820	178
1,5-5 m	2164	1196
5-10 m	1876	1111
10-50 m	3831	3098
> 50 m	2053	48

Tabel 6: Aantal monsters met geochemische analyses per geologische formatie.

Formatie	DINO	TOPINTEGRAAL
Antropogeen	30	123
Appelscha	137	3
Beegden	239	86
Boxtel	1794	1170
Breda	346	15
Dongen	78	6
Drachten	36	181
Drente	329	371
Echteld	641	295
Eem Formatie	94	188
Houthem	1	
Kiezelooliet	364	37
Koewacht	62	60
Kreekrak	6	1
Kreftenheye	531	560
Landen	2	
Maassluis	255	4
Naaldwijk	2082	978
Nieuwkoop	230	300
Oosterhout	431	23
Peelo	385	350
Peize / Waalre	328 / 1295	352
Rupel	416	17
Sterksel	454	153
Stramproy	591	42
Tongeren	62	
Urk	395	533
Veldhoven	40	



Figuur 1. Puntenkaart van locaties met geochemische analyses uit de DINO-database weergegeven per diepte interval (m-mv). De punten bestaan uit cirkeldiagrammen waarin elke kleur staat voor een type analyse zoals aangegeven in de legenda.



Figuur 2. Puntenkaart van locaties met geochemische analyses uit de TOPINTEGRAAL database weergegeven per diepte interval (m-mv). De punten bestaan uit cirkeldiagrammen waarin elke kleur staat voor een type analyse zoals aangegeven in de legenda.

5 Samenvatting

TNO heeft twee grote databases met geochemische analyses van sedimenten: de DINO-database en de TOPINTEGRAAL-database. Tezamen bevatten deze databases bijna 20.000 monsters met geochemische analyses, voornamelijk bestaande uit koolstofgehalten en concentraties van hoofd- en sporenelementen. Daarnaast is er een kleine mineralogische dataset die een gering aantal monsters van Nederlandse sedimenten met kwantitatieve mineralogie bevat.

De data in de DINO-database zijn gemakkelijk toegankelijk via dinoloket.nl. De TOPINTEGRAAL-data kunnen op aanvraag beschikbaar gesteld worden. Qua laterale spreiding van sedimentmonsters met geochemische analyses in de twee databases tezamen valt op dat de data schaarser is in Flevoland, de Veluwe, de Waddeneilanden en Limburg.

6 Referenties

Roskam, G. D., Klaver, G.T., Griffioen, J. (2008). *Methodeontwikkeling voor het bepalen van het gehalte reactief ijzer*. 2008-U-R1288/A Utrecht: TNO Bouw en Ondergrond.

Van Gaans, P. F.M., Griffioen, J., Mol, G., & Klaver, G. (2011). *Geochemical reactivity of subsurface sediments as potential buffer to anthropogenic inputs: a strategy for regional characterization in the Netherlands*. Netherlands. J. Soil Sed. 11, 336–351

7 Ondertekening

Naam en paraaf tweede lezer


Valid Signed by Mariëlle van Vliet
on 2021-11-30 16:38:59

Drs. M.E. van Vliet

Ondertekening


Valid Signed by Alwina Hoving
on 2021-12-01 08:51:30

Drs. A.L. Hoving
Auteur

Autorisatie vrijgave


Valid Signed by Denise Maljers
on 2021-12-09 11:14:52

Drs. D. Maljers
Research manager

A Twee sequentiële extractiemethodes die voorkomen in TNO data

Tabel A.1. Twee sequentiële extractiemethodes die voorkomen in TNO data.

	Extract	Doel
1	Stap 1: SrCl ₂ en NH ₄ Cl	Uitwisselingskationen
	Stap 2: Na-acetaat (pH5)	Carbonaten
	Stap 3: Hydroxylamine-HCl (50 °C) of NH ₄ -oxalaat en ascorbinezuur	Fe- en Mn-oxides (sideriet)
	Stap 4: Na-pyrofosfaat	Organisch-gebonden metalen
	Stap 5: HF en boorzuur	Silicaten
	Stap 6: Salpeterzuur	Pyriet
2	Stap 1: CaCl ₂	Uitwisselingskationen
	Stap 2: HCl	Sideriet, FeS en amorfe ijzer(oxyhydr)oxides
	Stap 3: Na-pyrofosfaat	Organisch-gebonden metalen
	Stap 4: Dithioniet	Kristallijne ijzer(oxyhydr)oxides
	Stap 5: HNO ₃	Pyriet



Kennisimpuls
WATERKWALITEIT