



Princetonplein 6  
Postbus 80015  
3508 TA Utrecht

[www.tno.nl](http://www.tno.nl)

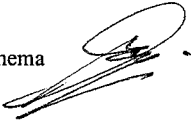
T 030 256 42 56  
F 030 256 44 75  
info-BenO@tno.nl

## TNO-rapport

2006-U-R-0132/A

### Karakterisatie geochemische immobilisatie zware metalen in de Kempische ondergrond

*Achtergrond*

Datum	8 september 2006
Auteur(s)	B. van der Grift
Met medewerking van	G. Klaver en H. Passier
Opdrachtgever	Actief Bodembeheer de Kempen
Projectnummer	034.69148
Aantal pagina's	27
Aantal bijlagen	
Goedgekeurd door	Ir. B. Minnema 

Alle rechten voorbehouden. Niets uit dit rapport mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke 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 onderzoeksopdrachten 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.

## Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Data .....</b>	<b>4</b>
2.1	Grondwateranalyses .....	4
2.2	Grondanalyses.....	5
<b>3</b>	<b>Karakterisatie sulfaatreductie .....</b>	<b>7</b>
3.1	Afbraak van organisch materiaal en geassocieerde redoxreacties .....	7
3.2	Analyse potentie sulfaatreductie uit grondwaterdata .....	8
3.3	Pyrietoxidatie .....	11
3.4	Modelberekeningen sulfaat in grondwater.....	13
3.5	Analyse potentie sulfaatreductie uit geochemische data.....	16
<b>4</b>	<b>Karakterisatie sorptie.....</b>	<b>19</b>
4.1	Sorptie-intensiteit voor Cd en Zn.....	19
4.2	Gevoeligheidsanalyse .....	22
<b>5</b>	<b>Conclusies .....</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Referenties .....</b>	<b>27</b>

# 1 Inleiding

Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK) is een milieuprogramma met verschillende uitvoeringspakketten, waaronder grondwater. Een onderdeel van dit uitvoeringspakket is het monitoren van de grondwaterkwaliteit met betrekking tot de cadmium- en zinkverontreiniging in de Kempen. ABdK is daarom bezig met de inrichting van een meetnet grondwaterkwaliteit. Eén van de vragen die bij de monitoring van grondwaterkwaliteit nadrukkelijk naar voren komt is of en zo ja op welke wijze de zware metalen in de ondergrond worden vastgelegd. In dit rapport wordt geprobeerd een antwoord te geven op deze vraag.

Dit rapport geeft een karakterisatie van de potentie voor geochemische vastleggingen van zware metalen in de ondergrond op basis van bestaande gegevens van de chemische samenstelling van grond en grondwater, aangevuld met informatie van bestaande geologische en hydrologische karteringen van de ondergrond. De ondergrond definiëren we als het deel van de bodem onder de 30 cm-mv. In de Kempen ligt het interessegebied tot 40 m-mv.

De aanwezige data van macrochemische parameters geven namelijk een beeld van de hydrogeochemische reacties in de ondergrond en dus op de mogelijkheid van optreden van sulfaatreductie. Wanneer sulfaatreductie optreedt, zullen metalen in het kristalrooster van de gevormde metaalsulfiden worden vastgelegd. Deze vastlegging is permanent zolang er geen verandering van redoxtoestand plaatsvindt. Bij inspoeling van oxidatoren zoals zuurstof en nitraat worden de gevormde metaalsulfides weer geoxideerd tot sulfaat en opgelost metaal. Sulfaatreductie is echter niet de enige manier waarop metalen worden gebonden aan gronddeeltjes.

Sorptie van cadmium en zink is ook een belangrijk proces dat invloed heeft op de immobilisatie van zware metalen. Wanneer de sorptiecapaciteit en -intensiteit groot is komt het er in feite op neer dat cadmium en zink permanent gebonden worden aan bodemdeeltjes. Omdat de samenstelling van het grondwater in de diepere ondergrond vrij constant is (met name de pH wordt sterk gebufferd door het optreden van geochemische reacties tussen grond en grondwater) kan worden aangenomen dat reversibiliteit van dergelijke sorptiereactie geen dominante rol zal spelen. De focus in dit rapport ligt op de sorptie van zware metalen aan organisch stof, lutum en ijzeroxiders.

Als derde wordt ook het optreden van pyrietoxidatie en de mogelijke effecten hiervan op de mobiliteit van zware metalen beschouwd. Hier komt de vraag aan de orde of pyrietoxidatie in de Kempische ondergrond op een relevante schaal optreedt en indien zo of dit effect heeft op de metaalconcentratie in het grondwater.

Sorptie van zware metalen aan kalkdeeltjes is een proces dat de mobiliteit van zware metalen in de ondergrond kan bepalen. Vanwege het kalkloze of kalkarme karakter van de bovenste tientallen meters van de Kempische ondergrond kan het grootschalig optreden van dit proces op voorhand worden uitgesloten.

## 2 Data

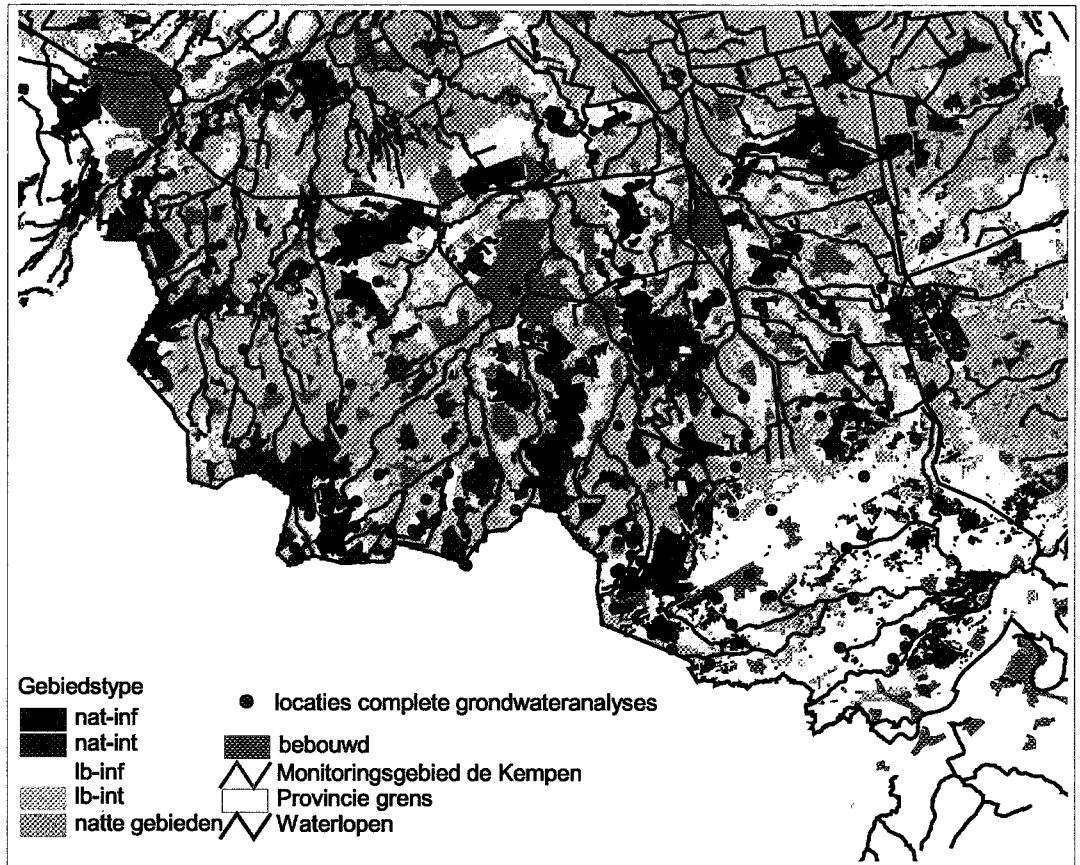
### 2.1 Grondwateranalyses

Ten behoeve van de karakterisatie is een dataset samengesteld met complete grondwateranalyses in het gebied. Dit betreft alle grondwateranalyses van het LMG Noord-Brabant, LMG Limburg, PMG Noord-Brabant, PMG Limburg en PMB Noord-Brabant (freatisch grondwater) en de analyses van twee meetrondes grondwaterkwaliteit in het projectgebied Kempen (freatisch en dieper grondwater). Alle complete analyses zijn geselecteerd die vallen binnen het gebied met de volgende coördinaten: x-min = 130000, x-max = 190000, y-min = 355000 en y-max = 390000. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de dataset in Figuur 2.1 zijn deze op kaart gezet

Tabel 2.1: Dataset complete grondwateranalyses in het projectgebied de Kempen

Meetnet <sup>1)</sup>	jaar	aantal analyses	diepte
Kempen grondwater	2002/2003	90	1,5-30 m-mv
Kempen freatisch grondwater	2002/2003	112	0-1 m-gwsp
PMG Noord-Brabant	2002/2003	62	2-27 m-mv
PMG Limburg	1996/1999	24	3,5-23 m-mv
PMB Noord-Brabant	2002/2003	55	0-1 m-gwsp
LMG Noord-Brabant	2002/2003	32	3-31 m-mv
LMG Limburg	1999/2000/2001/2002/2003	18	5-23 m-mv
freatisch Budel	2005	10	0-1 m-gwsp

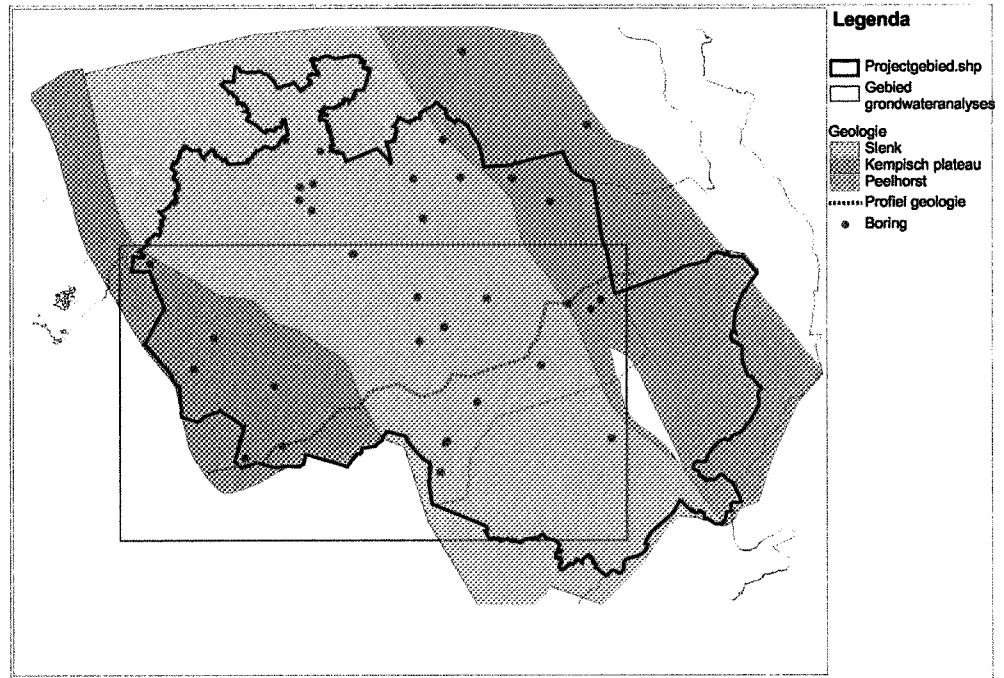
- 1) PMG = provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit  
 LMG = landelijk meetnet grondwaterkwaliteit  
 PMB = provinciaal meetnet bodemkwaliteit  
 freatisch Budel = meetronde grondwaterkwaliteit in zeer kwetsbare grondwaterbeschermingsgebieden



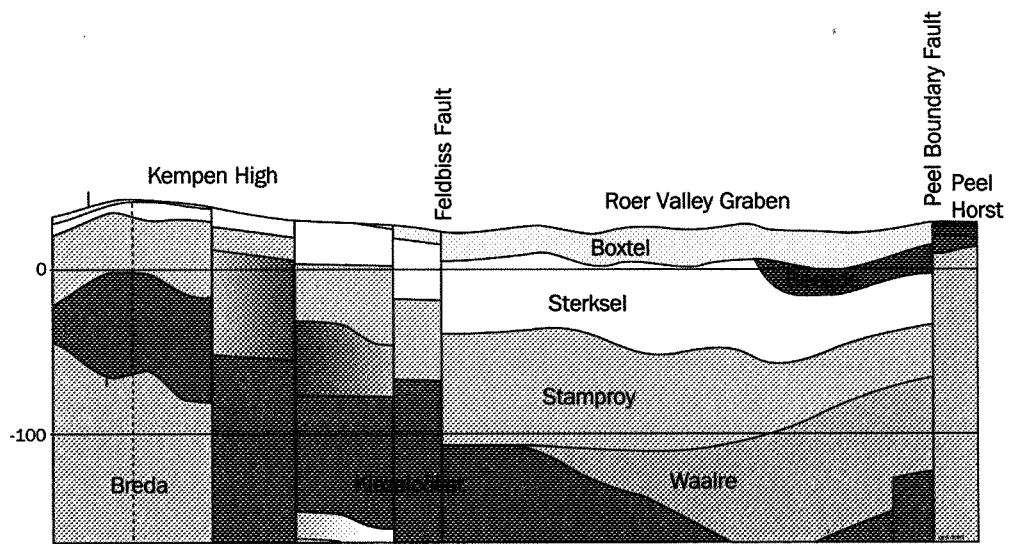
Figuur 2.1: Locaties complete grondwateranalyses.

## 2.2 Grondanalyses

Naast de dataset met grondwateranalyses is er voor dit project een dataset samengesteld met geochemische analyses uit boringen die in diverse projecten in het verleden zijn uitgevoerd. De dataset bevat 35 boringen in het ABdK projectgebied. Een overzicht van de locaties van deze boringen is weergegeven in Figuur 2.2. Van een meerderheid van deze boringen is zowel de opeenvolging van geologische formaties en de lithologie (klei, zand, leem of veen bekend). De dataset is gebruikt om inzicht te krijgen in de reactiviteit van de ondergrond in geval van sulfaatreductie. Uit de dataset zijn alle analyses tot op een diepte van 40 m-mv gefilterd. Dit betreft de Formatie van Boxtel (deklaag in Centrale Slenk), de Formatie van Sterksel en de Formatie van Stramproy. In Figuur 2.3 is de ligging van deze formaties weergegeven.



Figuur 2.2: Ligging selectiegebied grondwateranalyse, locaties boringen geochemische analyses en ligging profiel geochemie.



Figuur 2.3: WZW-OZO profiel ondergrond projectgebied ABdK met hierin de Formatie van Boxtel, Sterksel en Stamproy (voor de ligging van het profiel: zie figuur 2.1).

### 3 Karakterisatie sulfaatreductie

Voor het optreden van sulfaatreductie en mogelijk geassocieerde neerslag van zware metalen als sulfide precipitaten is het noodzakelijk dat er afbraak van organisch materiaal optreedt. De afbraak van organisch materiaal is de motor achter allerlei redoxprocessen en ander chemische processen die in de ondergrond plaatsvinden. Deze processen hebben invloed op het gedrag van zware metalen en bepalen hierdoor het risico voor verspreiding in het grondwater. Omdat dit proces zo belangrijk is wordt hierop in deze paragraaf wat uitgebreider ingegaan (zie ook het tekstkader 'Afbraak van organisch materiaal en effect op mobilisatie zware metalen').

#### 3.1 Afbraak van organisch materiaal en geassocieerde redoxreacties

Afbraak van organisch materiaal (OM) is een veel bestudeerd fenomeen en een groot bereik aan afbraakconstanten is geldig. OM breekt onder aërobe condities sneller af, dan onder anaërobe condities. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de reacties van organisch materiaal onder toenemende reducerende omstandigheden. De afbraak van OM is gekoppeld aan reductie van aanwezige oxidatoren. Bij vers OM kan de beschikbaarheid van oxidant (zuurstof, nitraat, sulfaat) limiterend zijn in de afbraak. Zo gauw het OM verweerd raakt, wordt de reactiviteit van het OM steeds meer limiterend voor de afbraaksnelheid. Mathematisch kan deze situatie goed gerepresenteerd worden met een 1<sup>e</sup>-orde benadering voor afbraak. De situatie is mathematisch complexer als ook oxidatoren limiterend zijn; meer microbiologisch georiënteerde modellen zijn dan nodig, waar hier niet verder bij stilgestaan zal worden.

Tabel 3.1: Volgorde van afbraak van organisch materiaal bij neutrale pH

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

In Tabel 3.1 is te zien dat het reducerend oplossen van Fe-oxides kan optreden voordat sulfaatreductie optreedt. Dit is tamelijk essentieel in de karakterisatie van de sulfaatreductie potentie en tevens voor de sorptie van zware metalen (zie onderstaand tekstblok). Reducerend oplossen van Fe-oxides is echter wel sterk afhankelijk van de aard van aanwezig Fe-oxide: amorf Fe-hydroxide lost onder reducerende omstandigheden eerder op dan dat sulfaatreductie optreedt, terwijl kristallijn goethiet (FeOOH) min of meer tegelijkertijd gereduceerd raakt met  $\text{SO}_4$ . Het optreden van sulfaatreductie en methanogenese kan ook vrijwel gelijktijdig gebeuren, aangezien de energieopbrengst in zoet water vaak vergelijkbaar is.

Als de amorfe Fe-hydroxides opraken en het metabolisme overgaat naar sulfaatreductie zal de hoeveelheid sulfaatreductie in een grondwatersysteem beperkt worden door de sulfaatconcentratie van het grondwater. Deze concentratie is in ondiep grondwater zelden meer dan 100 mg/l en hangt af van de leeftijd van het grondwater, herkomst (natuur, landbouw of stedelijk gebied) en eventueel optreden van pyrietoxidatie (ten dele in samenhang met nitraatuitspoeling).

### *Afbraak van organisch materiaal en effect op mobilisatie zware metalen*

Bij afbraak van organisch materiaal onder denitrificerende omstandigheden ontstaat zowel opgelost CO<sub>2</sub> als bicarbonaat. De pH beweegt zich naar neutraal, ongeacht de begin-pH. Voor de kalkloze lichtzure gronden zou dit een pH-stijging betekenen waardoor sorptie toeneemt. Binnen het EU-Aquaterra project heeft VITO experimenten uitgevoerd met monsters uit de ondiepe ondergrond in de Kempen die dit aantonen (monsters waren afkomstig uit het natuurgebied Hageven – Plateaux). De monsters moesten hiervoor wel worden aangereikt met een electronen donor om de redoxreactie op gang te brengen, in dit geval acetaat (Vanbroekhoven, 2005). Mobilisatie van sporenmatalen door verdwijnen van sorberend OM wordt dus meer of minder gecompenseerd door toenemende sorptieaffiniteit van het resterende materiaal met toenemende pH. Voor kalkhoudende grond, verandert de pH niet sterk en is door verlies aan sorptielocaties aan OM sprake van netto mobilisatie van sporenmatalen.

Afbraak van organisch materiaal in de ondergrond in samenhang met reducerend oplossen van oxides leidt tot mobilisatie van zware metalen. 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. Afbraak van OM door reducerend oplossen van oxides is een zuurconsumerend proces en leidt dus tot een pH-verhoging. Re-adsorptie van zware metalen aan de resterende sorptieplaatsen kan de mobilisatie van zware metalen door het verdwijnen van een deel van de sorptieplaatsen dan opheffen.

Bij sulfaatreductie in associatie met afbraak van OM is de situatie geheel anders: nu wordt sulfide gevormd en sulfides van sporenmatalen zijn slecht oplosbaar. Immobilisatie van sporenmatalen treedt dus op. Er is wel een pH-afhankelijkheid van de oplosbaarheid van sulfides: minder oplosbaar bij lagere pH. Bij afbraak van OM komt ook wat organisch-gebonden zwavel vrij: de verhouding tussen organisch koolstof en organisch zwavel is ongeveer 100 op 1 voor bodemmateriaal (Stevenson, 1986). De hoeveelheid vrijgekomen zwavel zal meestal verwaarloosbaar zijn ten opzichte van andere zwavelbronnen.

Bij afwezigheid van oxidatoren treedt methanogenese op. Deze situatie is ongunstig, want bij deze reactie wordt opgelost CO<sub>2</sub> geproduceerd, hetgeen een zwak zuur is. Het gevolg is een pH-daling en minder sorptie-affiniteit van de adsorberende bestanddelen. Dit leidt tot mobilisatie van sporenmatalen.

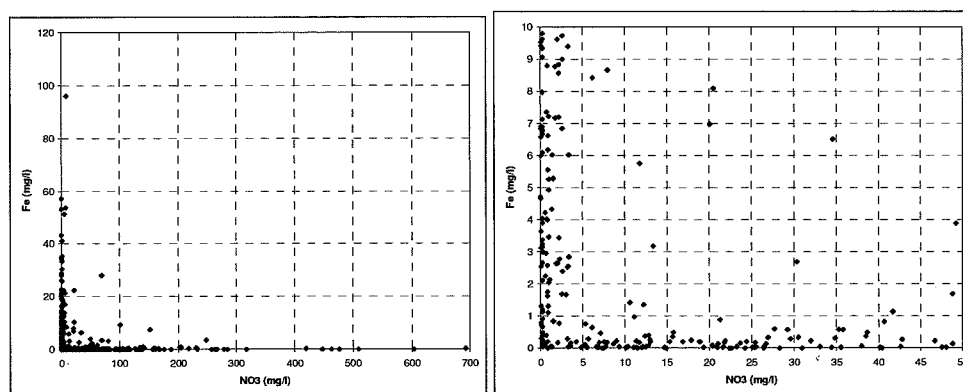
## **3.2 Analyse potentie sulfaatreductie uit grondwaterdata**

De verhouding tussen verschillende stoffen in een grondwatermonster kan wat zeggen over het optreden van sulfaatreductie. Zo zal wanneer er nog nitraat in het grondwater aanwezig is (dus aerobe of denitrificerende omstandigheden, zie Tabel 3.1) zeker geen sulfaatreductie optreden. In Figuur 3.1 is de gemeten nitraatconcentratie daarom uitgezet tegen de ijzerconcentratie. Te zien is dat een overgrote meerderheid van de monsters op de x-as of de y-as liggen. De redoxtoestand van de monsters is dus aëroob/denitrificerend of anaëroob. Een onderscheid tussen aëroob en denitrificerend is voor de nitraathoudende monsters niet te maken maar dit is ook niet relevant. Een aantal monsters bevat zowel nitraat als ijzer. Dit zijn meestal monsters uit freatische meetnetten. Het samengaan van deze twee stoffen kan twee dingen betekenen:



1. het monsters is een mengsel van aëroob en anaëroob grondwater uit verschillende filters (bij de freatische meetnetten wordt bemonsterd grondwater uit 4 boringen op één perceel gemengd tot 1 monster) of
2. het water is dermate zuur dat het Fe(III) betreft. Onder zure omstandigheden ( $\text{pH} < 4,5$ ) is dit veel beter oplosbaar dan onder neutrale omstandigheden of
3. er is sprake van niet-evenwicht, wat vooral bij zure pH mogelijk lijkt, want de redoxkoppels van  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2$  en  $\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}$  liggen dan dicht bij elkaar.

59 van de 405 analyses hebben een  $\text{NO}_3^-$ -concentratie  $> 3$  mg/l in combinatie met een Fe-concentratie  $> 0,5$  mg/l. Hiervan zijn 55 analyses afkomstig uit freatisch grondwater meetnetten. In 15 monsters is de pH lager dan 4.5. Hier is het dus mogelijk dat Fe(III) de dominante species is (oorzaak 2 voor samengaan ijzer en nitraat).



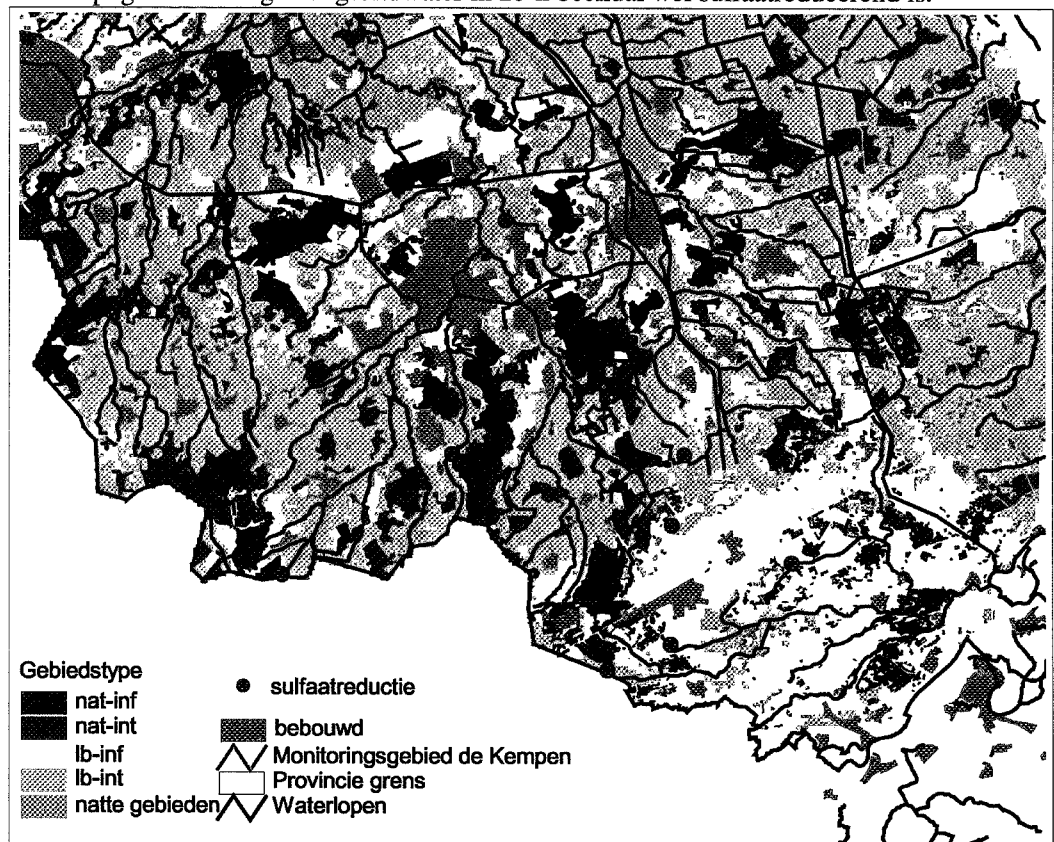
Figuur 3.1: Gemeten nitraatconcentratie versus ijzerconcentratie

Hieronder volgt een lijstje criteria waarop de dataset van 405 analyses is gescreend op mogelijkheid voor het optreden van sulfaatreductie:

1. Bij  $\text{NO}_3^-$ -concentraties  $> 3$  mg/l zijn er aërobie of denitrificerende omstandigheden dus geen sulfaatreductie. 249 van de 405 monsters hebben zulke nitraatconcentraties.
2. Bij  $\text{Fe} > 0,5$  mg/l zijn er anaërobie omstandigheden, het meest waarschijnlijk is dan ijzerreducerend maar sulfaatreducerend of methanogeen is ook mogelijk. 196 van de 405 monsters hebben zulke ijzerconcentraties (59 monsters voldoen aan beide criteria, deze liggen dus niet op de x-as of y-as van Figuur 3.1). Twee mogelijke verklaringen voor het samengaan van nitraat en ijzer zijn in de voorgaande paragraaf al gegeven).
3. Bij  $\text{SO}_4^{2-} < 10$  en  $\text{NO}_3^- < 3$  mg/l heersen er zeer waarschijnlijk sulfaatreducerende omstandigheden. Laag  $\text{NO}_3^-$  wijst op anaërobie omstandigheden, lage sulfaatconcentraties duiden erop dat sulfaat is gereduceerd tot sulfides (zie vergelijking 5 in Tabel 3.1). Ook enkele freatische monsters onder bos of heide hebben zulke concentraties maar in combinaties met een lage pH ( $< 5,5$ ) duidt dit op infiltrerend regenwater met zeer lage concentraties. Deze monsters hebben een Cl concentratie van minder dan 5 mg/l, wat erg laag is. Op basis van deze criteria ( $\text{SO}_4^{2-} < 10$ ,  $\text{NO}_3^- < 3$  mg/l en  $\text{pH} > 5,5$ ) is in 14 van de 405 analyse sulfaatreductie mogelijk. De peilbuizen waaruit deze monsters afkomstig zijn liggen voornamelijk in kwelgebieden (zie ook volgende paragraaf).
4. Bij  $\text{SO}_4^{2-} < 10$  en  $\text{Fe} > 1$  mg/l heersen er zeer waarschijnlijk sulfaatreducerende omstandigheden. Hoge Fe concentraties wijzen op anaërobie omstandigheden, lage sulfaatconcentraties duiden erop dat sulfaat is gereduceerd tot sulfides.

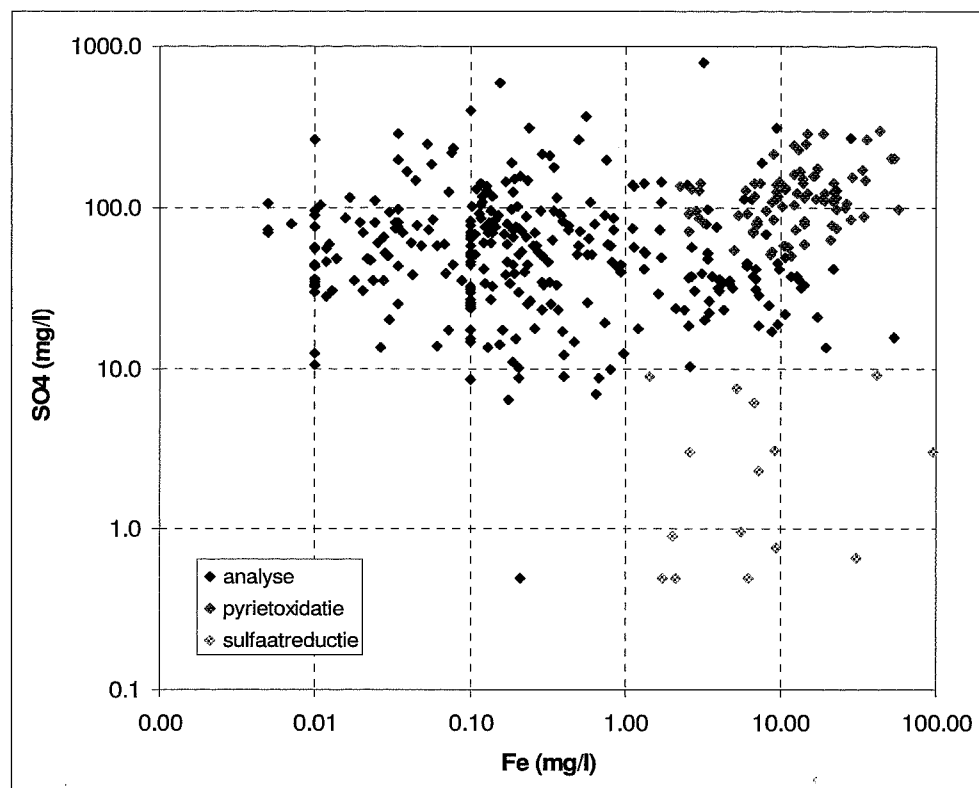
15 van de 405 analyse blijken deze samenstelling te hebben. In Figuur 3.3 is de sulfaatconcentratie uitgezet tegen de ijzerconcentraties. De sulfaatreductie monsters liggen in de rechter onderhoek van het figuur. Duidelijk is dat dit op het totaal slechts een klein aantal monsters betreft. Van de 15 monsters met deze karakteristiek blijken er 12 ook bij de  $\text{SO}_4^{2-} < 10$  en  $\text{NO}_3^- < 3$  test als sulfaatreducerend te zijn aangemerkt. Beide testen geven dus een vergelijkbare uitkomst.

Figuur 3.2 geeft de locaties waar sulfaatreducerend grondwater volgens de bovenstaande definitie is aangetroffen. Het is direct duidelijk dat vrijwel alle locaties in de directe nabijheid van een beek liggen. We hebben hier dus te maken met natte gebieden en bodemmateriaal met relatief veel organisch materiaal. In drogere gebieden kan het optreden van sulfaatreductie worden uitgesloten. Dat vrijwel alle sulfaatreducerende locaties in beekdalen liggen betekent niet dat al het grondwater in natte bodems rond beken sulfaatreducerend is. Van de 31 locaties in deze natte bodems zijn er 7 als sulfaatreducerend gekarakteriseerd. Het grondwater in beekdalen is dus sterk heterogeen qua samenstelling. Dit is gerelateerd aan de bodemopbouw rond beken die met name in gehalten organisch materiaal grote variaties vertoont. Daarnaast kan de afwezigheid van sulfaatreducerend grondwater rondom beken ook veroorzaakt zijn door drainagestromen naar zulke gebieden; snelle toevoer van niet sulfaatreducerend grondwater uit hogere gebieden. Het is mogelijk dat in een natuurlijke situatie zonder 'antropogene' drainage het grondwater in zo'n beekdal wel sulfaatreducerend is.



Figuur 3.2: Locaties waar het optreden van sulfaatreductie waarschijnlijk is.

De monsters die op basis van hun macrochemische samenstelling als sulfaatreducerend zijn gekenmerkt, bevatten lage concentraties cadmium en zink. De meerderheid ligt onder de detectiegrens en enkele monsters hebben concentraties rond de streefwaarde.



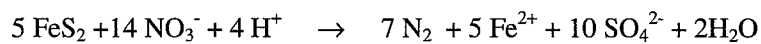
Figuur 3.3: Gemeten sulfaatconcentratie versus ijzerconcentratie

#### resumé

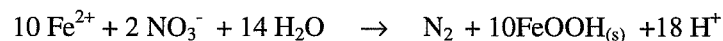
Op basis van grondwaterkwaliteitdata blijkt dat in 14 van de 405 grondwateranalyses sulfaatreductie waarschijnlijk is. Deze locaties liggen in kwelgebied, in de directe nabijheid van een beek. Het omgekeerde geldt echter niet: lang niet al het grondwater in beekdalen is sulfaatreducerend. In de drogere gebieden kan het op grotere schaal optreden van sulfaatreductie in het grondwater tot ca. 35 m-mv worden uitgesloten.

### 3.3 Pyrietoxidatie

Pyrietoxidatie is chemisch gezien het omgekeerde proces aan sulfaatreductie. Het betreft de omzetting van zuurstof of nitraat met ijzersulfiden tot sulfaat en opgelost ijzer of ijzeroxides. De reactievergelijking voor nitraat is:



Eventueel gevolgd door:



Het optreden van pyrietoxidatie leidt niet tot immobilisatie van zware metalen. Het omgekeerde is in feite het geval. Bij complete pyrietoxidatie wordt zuur gevormd. In een kalkloos milieu leidt dit tot een daling van de pH met hier als gevolg een netto mobilisatie van zware metalen. Daarnaast zitten er vaak zware metalen in het

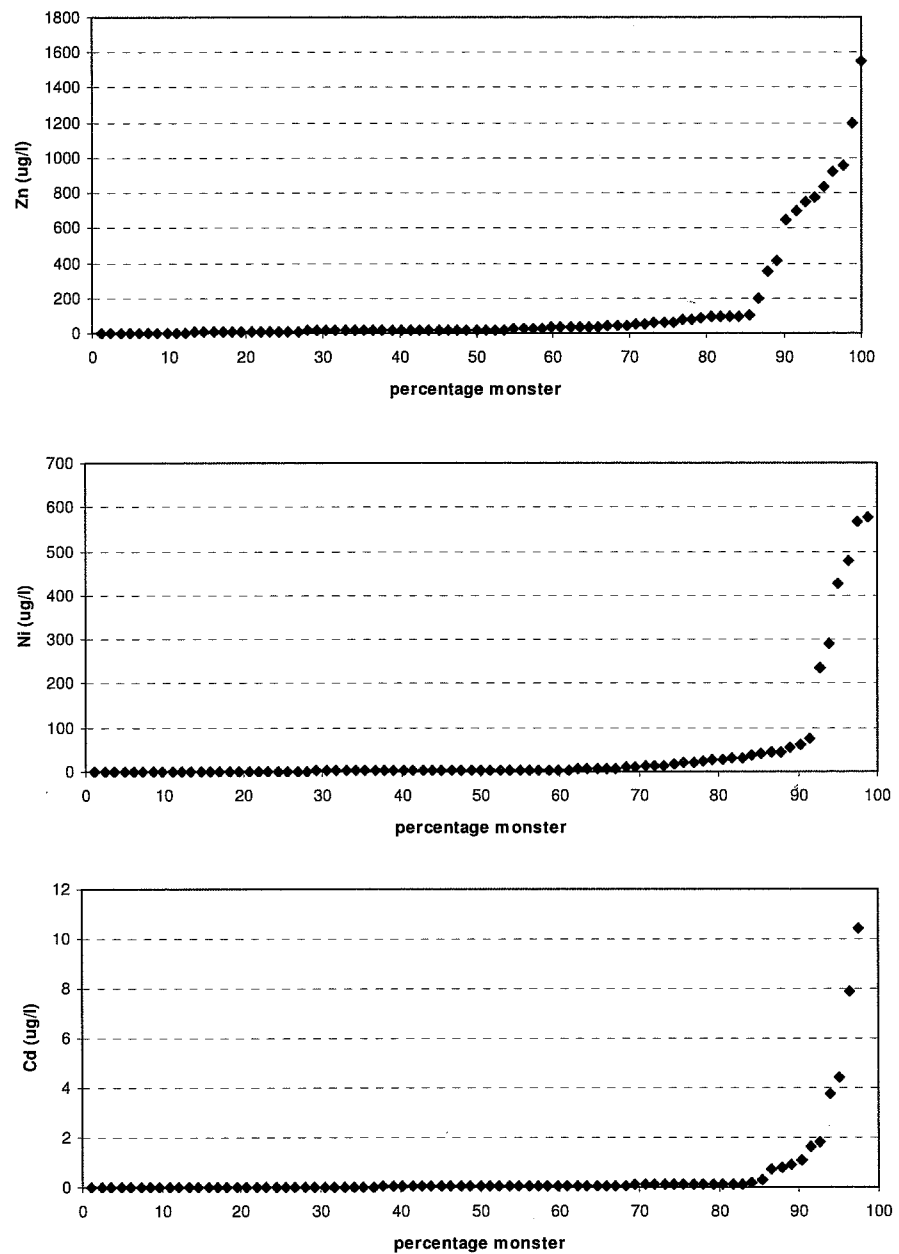
kristalrooster van pyriet of andere ijzersulfiden. Wanneer deze mineralen 'oplossen' komen de metalen vrij.

Monsters met een karakteristiek van pyrietoxidatie worden aangetroffen in grondwater in de Kempen. Deze monsters hebben hoge sulfaat- en ijzerconcentraties. In Figuur 3.3 liggen deze monsters in de rechter bovenhoek van het figuur. Te zien is dat dit een relatief grote groep monsters is. Er zijn 98 analyses met  $\text{SO}_4^{2-} > 50 \text{ mg/l}$  in combinatie met  $\text{Fe} > 2 \text{ mg/l}$ . Een aantal van deze monsters bevat ook nog hoge nitraatconcentraties. Wanneer deze uit een freatisch grondwatermeetnet afkomstig zijn is pyrietoxidatie niet aannemelijk. Op basis van dit criterium is in 16 van de 98 monsters pyrietoxidatie toch onwaarschijnlijk. Deze monsters zijn in Figuur 3.3 niet in rood weergegeven.

Pyrietoxidatie kan de mobilisatie van zware metalen tot gevolg hebben. Het is een relevante vraag in hoeverre dit in de Kempische ondergrond speelt. Hiervoor is de zware metaal concentratie in de 82 pyrietoxidatie analyses beschouwd. In Figuur 3.4 is de zink-, nikkel- en cadmiumconcentratie van deze monsters weergegeven in een cumulatief frequentiediagram. 13% van de pyrietoxidatie monsters heeft verhoogde zinkconcentraties. Voor nikkel en cadmium is dit slechts 7%.

Een duidelijk voorbeeld van pyrietoxidatie gevolgd door mobilisatie van zware metalen is aangetroffen in het intrekgebied van de drinkwaterwinning Luyksgestel. Eén filter (BO63\_2) op een diepte van 18 m-mv heeft in 2002 een zinkconcentratie net boven de interventiewaarde ( $838 \mu\text{g/l}$ ) en in 2003 net onder de interventiewaarde ( $643 \mu\text{g/l}$ ). De cadmiumconcentratie is in beide jaren onder de streefwaarde ( $0,11 \mu\text{g/l}$  en  $<0,02 \mu\text{g/l}$ ). Dit filter heeft ook een hoge nikkelconcentratie ( $576$  en  $567 \mu\text{g/l}$ ), voor deze diepte relatief hoge sulfaatconcentratie ( $130$  en  $128 \text{ mg/l}$ ) en een ijzerconcentratie hoger dan  $2 \text{ mg/l}$ . De verhoogde nikkel- en sulfaatconcentratie zijn waarschijnlijk veroorzaakt door pyrietoxidatie in de ondergrond. Het ondiepe filter op deze locatie bevat namelijk geen verhoogde nikkelconcentratie en een lagere zinkconcentratie dan het tweede filter.

Op basis van de analyseresultaten blijkt pyrietoxidatie op te kunnen treden in de Kempische ondergrond. 20% van de geanalyseerde grondwatermonsters blijkt een samenstelling te hebben die het gevolg kan zijn van pyrietoxidatie. In de overige 80% is dit niet het geval. Pyrietoxidatie heeft weinig effect op mobilisatie van zware metalen. In circa 10% van de pyrietoxidatie monsters zijn verhoogde concentraties zware metalen aangetroffen. Blijkbaar bevat het pyriet over het algemeen lage gehalten zware metalen en wordt de verzurende werking van pyrietoxidatie sterk gebufferd. In circa 2% van alle geanalyseerde monsters kan de verhoogde zware metalen concentratie veroorzaakt zijn door pyrietoxidatie.



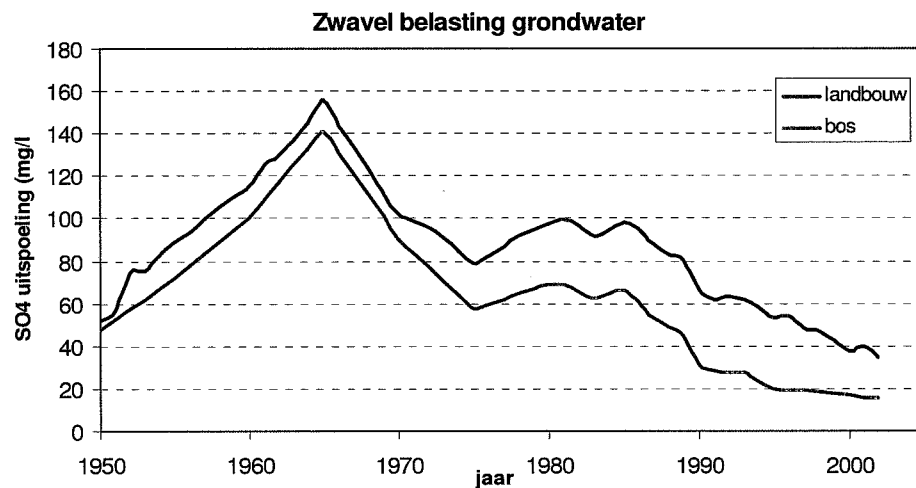
Figuur 3.4: Cumulatieve frequentiediagrammen van de concentraties zink, nikkel en cadmium in grondwater monsters waar pyrietoxidatie waarschijnlijk is.

### 3.4 Modelberekeningen sulfaat in grondwater

De potentie voor sulfaatreductie kan ook geschat worden door gemeten concentraties sulfaat op verschillende diepteniveaus in verschillende gebiedstypen te vergelijken met gemodelleerde concentraties. Hiervoor moet dan wel een 3D grondwaterkwaliteitsmodel voor sulfaat beschikbaar te zijn. Het Aquaterra/Stromon model is hiervoor een prima instrument (zie onderstaand tekstkader)

Binnen het EU AquaTerra project Stromon is de Dommel een pilotgebied om de interactie tussen grond- en oppervlaktewaterkwaliteit modelmatig en onderbouwd met metingen te beschouwen. De provincie Noord-Brabant en de drie Brabantse waterschappen participeren in het project Stromon. Het AquaTerra model is een grootschalig en fijn gediscrèteerd transportmodel voor de ondiepe ondergrond. Het is een nieuwe versie grondwatermodellen ten opzicht van de voor ABdK ontwikkelde modellen. Het model berekent onder stationair hydrologische condities de uitspoeling vanuit de bodem naar het grondwater en transport van stoffen in het grondwater naar het oppervlaktewatersysteem (greppels, drainbuizen, oppervlakkige afstroming van water, slootjes en de beek) en naar het diepere grondwater. Het model wordt gevalideerd aan metingen in het bovenste grondwater. De resultaten van deze pilotstudie zijn beschikbaar voor andere projecten.

Voor het sulfaatmodel is uitgegaan van een reconstructie van de historische atmosferische sulfaatdepositie en de belasting van maaiveld met zwavelverbindingen in meststoffen (dierlijke mest en kunstmest) (zie bijvoorbeeld Van Vliet et al., 2006). Deze belasting is verminderd met de zwavelopname door gewassen. Het resultaat van deze reconstructie is een netto belasting aan maaiveld (in kg/ha. jr). Om hieruit de belasting van het grondwater te berekenen (in mg/l) wordt deze gedeeld door het netto neerslag overschot. Figuur 3.5 is het resultaat van deze reconstructie. Vanaf 1950 is de belasting van het bovenste grondwater uitgerekend. De atmosferische depositie is de grootste bron van sulfaatbelasting aan maaiveld. Opgemerkt moet worden dat de data van na 1980 waarschijnlijk nauwkeuriger zijn dan van voor 1980. Na 1980 zijn zwavel depositiecijfers van het RIVM gebruikt. Voor 1980 beschikt het RIVM niet over dergelijke cijfers. Voor deze periode is gebruik gemaakt van correctiefactoren voor zwaveldepositie die zijn gebaseerd op emissiecijfers van zwavelverbindingen in Nederland (Stuyfzand, 1991).



Figuur 3.5: Sulfaat belasting van het bovenste grondwater voor zuidoost Brabant, de zwavel belasting aan maaiveld (in kg/ha. jr) is hiervoor omgerekend naar sulfaat en gedeeld door met het netto neerslagoverschot.

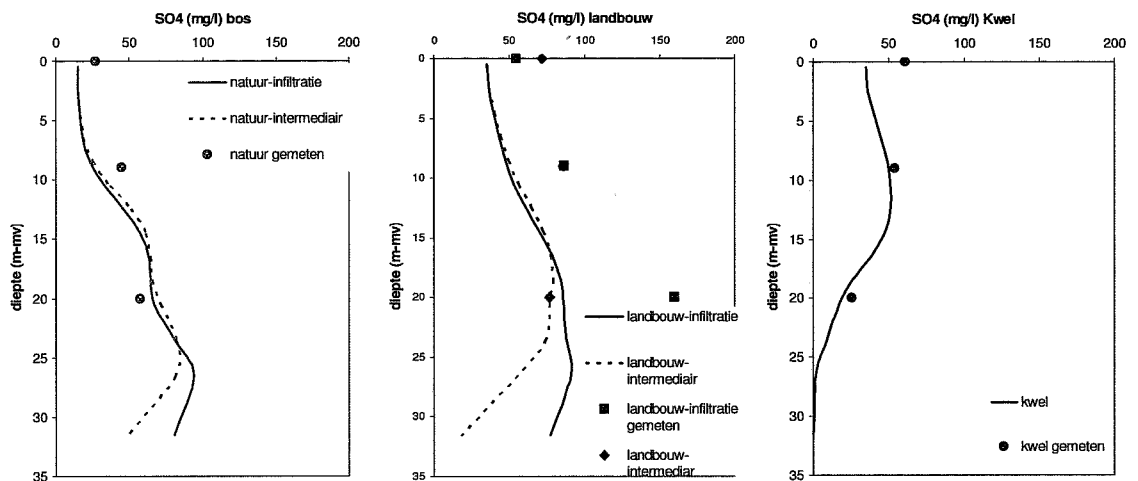
De modelopzet van de sulfaatberekening is vergelijkbaar met die van de in het verleden uitgevoerde cadmium- en zinkberekeningen. De modelberekeningen zijn uitgevoerd met verschillende gekoppelde modellen die het transport van een opgeloste stof vanaf

maaiveld tot enerzijds het diepe grondwater en anderzijds de uitspoeling naar het oppervlaktewatersysteem modelleren.

Figuur 3.6 geeft de resultaten van eerste (indicatieve) modelberekeningen voor sulfaat. Voor de verschillende gebiedstypen (natuurinfiltratie, natuurintermediair, landbouwinfiltratie, landbouwintermediair en kwel) zijn de mediaanwaarden van de berekende en gemeten sulfaatconcentraties tegen de diepte uitgezet. Uit Figuur 3.6 blijkt dat de mediaan van gemeten sulfaatconcentraties in het bovenste, freatische grondwater in alle gebiedstypen hoger is dan de mediaan van de berekende sulfaatconcentraties. Hoewel meerdere verklaringen hiervoor denkbaar zijn is een analyse van de oorzaak van dit verschil in nog niet gemaakt. De focus ligt namelijk op het diepere grondwater en op gebieden waar de gemeten concentratie lager is dan de gemodelleerde concentratie. Hier is immers sulfaatreductie opgetreden. De recente atmosferische zwaveldepositie is in ieder geval goed bekend.

Voor deze studie is vooral de sulfaatconcentratie in het diepere grondwater van belang. In het diepe grondwater (ca. 20 m-mv) komt in de gebiedstypen natuur, kwel en landbouw-intermediair de berekende sulfaatconcentratie behoorlijk goed overeen met de gemeten sulfaatconcentratie. In het gebiedstype landbouwinfiltratie wordt de berekende concentratie ongeveer met een factor 2 onderschat ten opzichte van de gemeten concentratie. Dit geldt hier ook voor het ondiepe grondwater (ca. 9 m-mv). Als gevolg van pyrietoxidatie in de ondergrond kunnen gemeten sulfaatconcentraties hoger zijn dan de berekende. Hierbij wordt door een chemische reactie met nitraat sulfide omgezet in sulfaat. Dit is niet in de modelberekening meegenomen. In Figuur 3.6 is in het diepere grondwater in landbouw-infiltratiegebieden de gemeten concentratie hoger dan de berekende. Mogelijk wordt dit verschil veroorzaakt door pyrietoxidatie

In geval van grootschalig optreden van sulfaatreductie in de Kempische ondergrond zou de gemeten sulfaatconcentratie lager zijn dan de berekende sulfaatconcentraties. Zoals te zien is dit tot een diepte van circa 20 m-mv nergens het geval. Op basis van deze modelberekeningen is het grootschalig optreden van sulfaatreductie in de Kempen in dit dieptetraject dus uit te sluiten.



Figuur 3.6: Mediaanwaarde van berekende en gemeten sulfaatconcentraties in vijf gebiedstypen in de Kempen

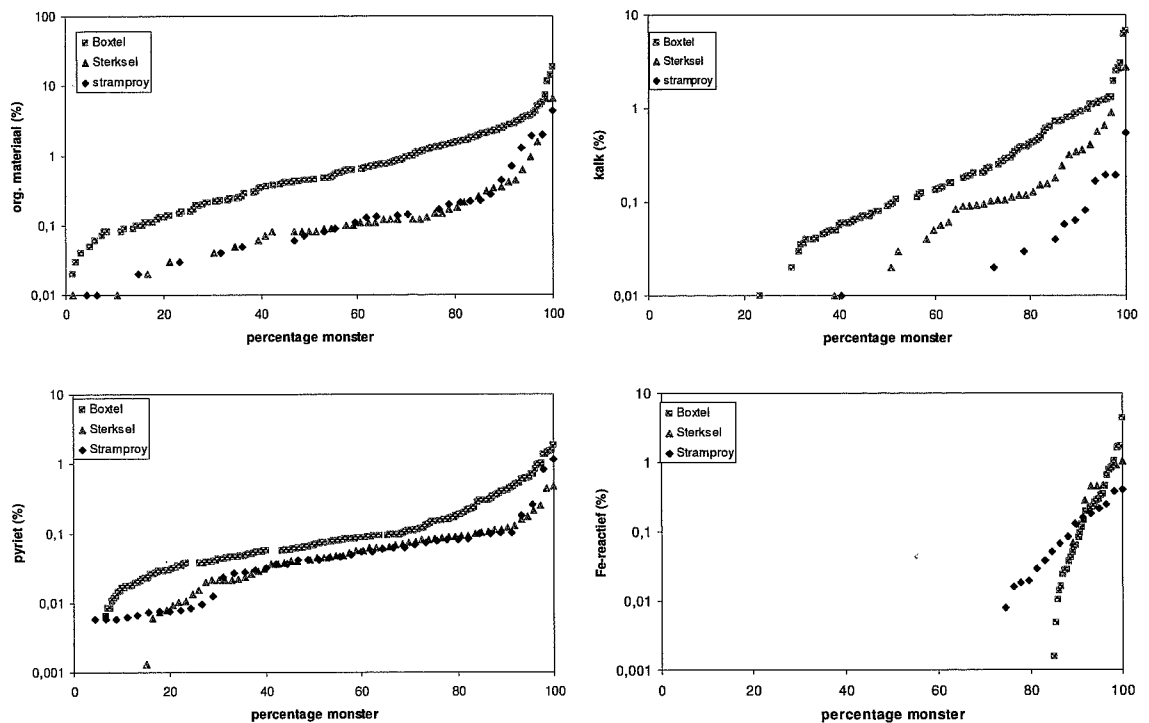
### 3.5 Analyse potentie sulfaatreductie uit geochemische data

De geanalyseerde gehalten organisch materiaal, reactief ijzer en de totaal-zwavel van de boringen beschreven in paragraaf 2.2 zijn gebruikt voor de karakterisatie van de potentie voor sulfaatreductie. Het is zinvol om ook deze data te beschouwen, omdat voor het optreden van sulfaatreductie het in ieder geval noodzakelijk is dat er afbreekbaar organisch materiaal aanwezig is en dat ijzeroxides afwezig zijn. Afbraak van organisch materiaal is de motor achter allerlei redoxprocessen zoals sulfaatreductie (zie ook paragraaf 3.1). Wanneer er ijzeroxides in de ondergrond aanwezig zijn, zullen deze eerst reducerend oplossen voordat sulfaatreductie optreedt. Al met al zijn er voor het optreden van sulfaatreductie specifieke omstandigheden vereist. Meetgegevens van boringen kunnen inzicht geven of deze omstandigheden in het gebied aanwezig zijn en, zo ja, op welke diepte.

Figuur 3.7 geeft cumulatieve frequentiediagrammen van de gehalten organisch materiaal, kalk, pyriet en reactief ijzer in drie geologische formaties in de Kempen. De Formatie van Boxtel bevat hogere percentages organisch materiaal, kalk en pyriet. Met name het organisch materiaal gehalte is opvallend. Dit is over het gehele percentagebereik bijna een factor 10 hoger dan in de Formaties van Sterksel en Stramproy. Slechts 20% van de monsters uit deze formaties hebben een organisch materiaalgehalte hoger dan 0,1%. Hoewel het gehalte organisch materiaal niet alles zegt over het optreden van sulfaatreductie (dit wordt namelijk bepaald door de reactiviteit van het organisch materiaal) is het niet waarschijnlijk dat sulfaatreductie optreedt in Vroeg Pleistoceen sediment met een organisch materiaal gehalte lager dan 0,1%. Wat verder opvalt, is dat de reactief ijzergehalten van de monsters laag is. Dit reactief ijzer is berekend uit een totaalanalyse op ijzer en aluminium. Het gemeten totaal ijzer is gecorrigeerd voor de hoeveelheid ijzer in silicaten. Wat dan overblijft, is reactief ijzer (bijvoorbeeld ijzeroxides of ijzercarbonaten). Voor alle drie de formaties geldt dat ongeveer 15% een aantoonbare hoeveelheid reactief ijzer bevat. De geologische formaties zijn dus niet heel erg ijzerrijk. Dit is in principe gunstig voor het optreden van sulfaatreductie omdat de redoxreactie van ijzeroxides met reactief organisch materiaal in de redoxsequentie eerder komt dan sulfaatreductie.



Het voorkomen van pyriet is niet 1 op 1 gekoppeld aan sulfaatreductie. Immers, pyrietoxidatie is het tegengesteld proces aan sulfaatreductie. Toch zal onder sulfaatreducerende omstandigheden wel vaak pyriet worden aangetroffen. Uit Figuur 3.7 blijkt dat de Formatie van Boxtel hogere pyrietgehalten bevat dan de Formaties van Sterksel en Stramproy. In deze laatste twee bevat alleen de bovenste 10% van de monsters een meetbare hoeveelheid pyriet. Voor de Formatie van Boxtel is dit ca 25%.

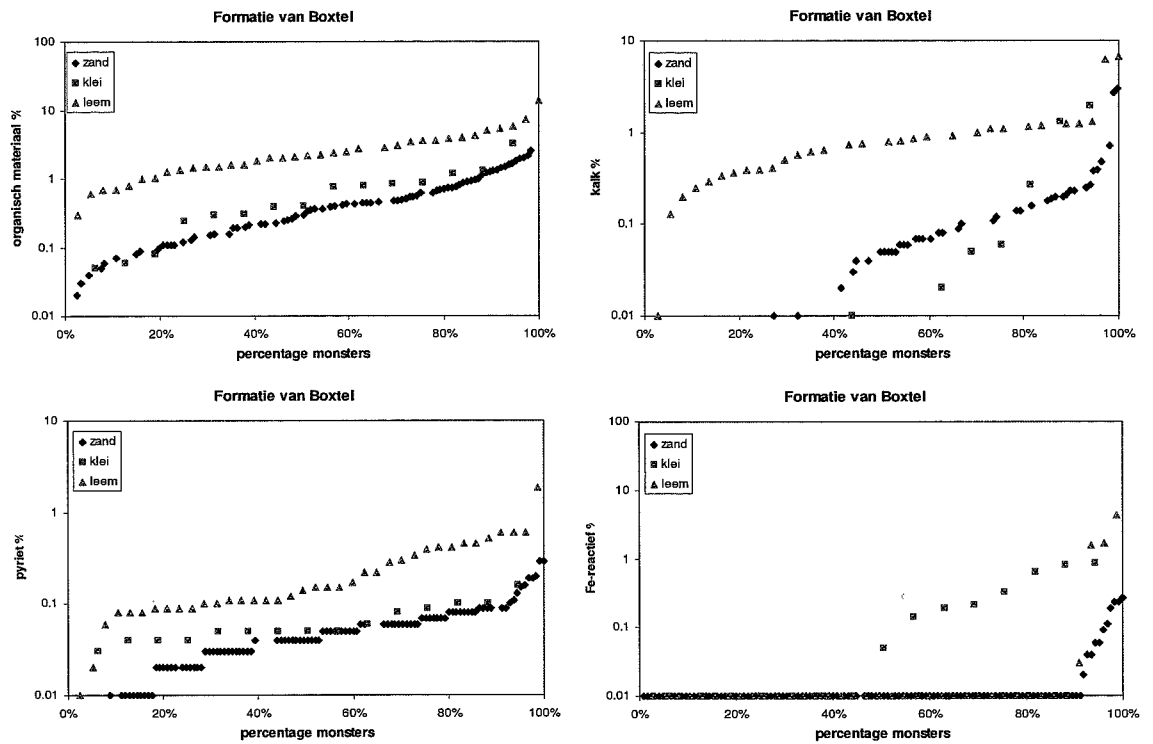


Figuur 3.7:-Cumulatieve frequentiediagrammen van de gehaltes organisch materiaal, kalk, pyriet en reactief ijzer in drie geologische formaties in de Kempen

Op basis van Figuur 3.7 blijkt dat de Formatie van Boxtel de hoogste gehaltes reactieve bestanddelen heeft. De kans op het optreden van sulfaatreductie is in deze Formatie dus het grootst. Dit is reden om nader naar deze formatie te kijken. Waarin zit deze reactiviteit nu precies? Om dit nader te karakteriseren zijn in Figuur 3.8 dezelfde grafieken weergegeven als in Figuur 3.7 maar dan voor de drie belangrijkste lithologieën (zand, klei en leem) binnen de Formatie van Boxtel. Te zien is dat het leem de hoogste gehaltes organisch materiaal heeft en de laagste gehaltes reactief ijzer heeft. De sulfaatreductie potentie is hier dus het hoogst. De leemlagen, waarvan op grof schaalniveau bekend is waar deze zitten, zijn echter wel een stuk minder doorlatend dan zand. Waar mogelijk zal het grondwater dus rond de leemlagen stromen. Ondanks de hogere potentie voor sulfaatreductie hoeft dit dan niet te beteken dat er op grote schaal zware metalen zullen neerslaan.

Het cumulatieve frequentiediagram voor organisch materiaal in de zandmonsters van der Formatie van Boxtel lijkt sterk op die van de Formaties van Sterksel en Stramproy. Sulfaatreductie is in de zandige faciës van de Formatie van Boxtel niet waarschijnlijk. Voor het organisch materiaal- en pyrietgehalte ontslopen de klei en zandmonsters elkaar niet veel. Het aantal kleimonsters is eigenlijk te laag om hierover een goed onderbouwde uitspraak te doen.

Uiteindelijk onderschrijven de sediment-geochemische analyses de resultaten van de karakterisatie van het optreden van sulfaatreductie op basis van de grondwateranalyses en op basis van de sulfaatmodellering: het grootschalig optreden van sulfaatreductie in de Kempische ondergrond tot een diepte van ca 35 m-mv is niet waarschijnlijk.



Figuur 3.8: Cumulatieve frequentiediagrammen van de gehalten organisch materiaal, kalk, pyriet en reactief ijzer in drie lithologieën binnen de Formatie van Boxtel

## 4 Karakterisatie sorptie

### 4.1 Sorptie-intensiteit voor Cd en Zn

De sorptiefunctie waaruit de mate van retardatie van sporenelementen in het grondwater kan worden afgeleid, wordt bepaald door organisch en anorganische complexatie van sporenelementen in oplossing en de sorptie van de vrije ionen aan bodembestanddelen zoals kleimineralen, organisch stof en (ijzer)oxides.

Er zijn verkennende berekeningen uitgevoerd voor karakterisatie van de retardatie van Cd en Zn door adsorptie aan organisch stof, metaaloxiden en kleimineralen. Hiervoor is gebruik gemaakt van het ISOTHERM model van TNO (Griffioen en Venema, 1999). Dit model berekent de sorptiefunctie op basis van grondwatersamenstelling en het gehalte lutum, organisch materiaal en ijzeroxide in de grond. Kationuitwisseling aan kleimineralen tesamen met oppervlaktecomplexatie aan organisch materiaal en/of ijzeroxide zijn verdisconteert bij het afleiden van de sorptiefunctie. De pH is een belangrijke parameter voor de sorptie-intensiteit van sporenelementen die hierbij expliciet wordt meegenomen.

Het resultaat van een ISOTHERM-berekening is een niet-lineaire Freundlich isotherm functie. Met een niet-lineaire Freundlich adsorptie isotherm wordt de verdeling tussen de opgeloste en geadsorbeerde stof als volgt weergegeven:

$$C_s = K_f \cdot C_{aq}^n$$

Waarin:

- $C_s$  = metaalgehalte in de bodem
- $C_{aq}$  = metaalconcentratie in het grondwater
- $K_f$  = Freundlich sorptie coëfficiënt
- $n$  = exponentiële Freundlich component

Wanneer de  $K_f$  en  $n$  voor een bepaalde combinatie van grondwater- en grondsamenstelling bekend is kan hieruit de retardatiefactor van het metaal worden berekend. De retardatiefactor is een maat voor de vertraging van het transport van een stof ten opzichte van een conservatief transporterende stof zoals chloride. Het niet-lineair zijn van een Freundlich isotherm veroorzaakt dat de retardatie van een stof afhankelijk is van de concentratie. Bij lage concentraties is de retardatie groter dan bij hoge concentraties. De retardatie wordt als volgt berekend:

$$R = 1 + (\rho/\varepsilon) \cdot n \cdot K_f \cdot (C_{aq}^{(n-1)})$$

Waarin:

- $R$  = retardatiefactor (1 bij conservatieve stof)
- $\rho$  = bulkdichtheid sediment
- $\varepsilon$  = porositeit sediment

Uit een selectie van de dataset met complete grondwateranalyses is het gemiddelde, 25-percentiel, mediaan en 75-percentiel berekend op verschillende diepteniveaus per homogeen gebiedstype (natuurinfiltratie, natuur-intermediar, landbouw-infiltratie,



De Formatie van Sterksel ligt op het Kempisch plateau aan het oppervlak en in de Slenk onder de Formatie van Boxtel. Dit is een grofzandig pakket met weinig reactiviteit voor zware metalen. Ook de hydrologische doorlatendheid van dit pakket is groot.

Tabel 4.2 geeft de mediaan gehalten reactieve bestanddelen (lutum, organisch stof en ijzeroxides) waarmee de sorptiecapaciteit voor cadmium en zink is berekend. Deze gehalten zijn gebaseerd op de gegevens in paragraaf 3.5.

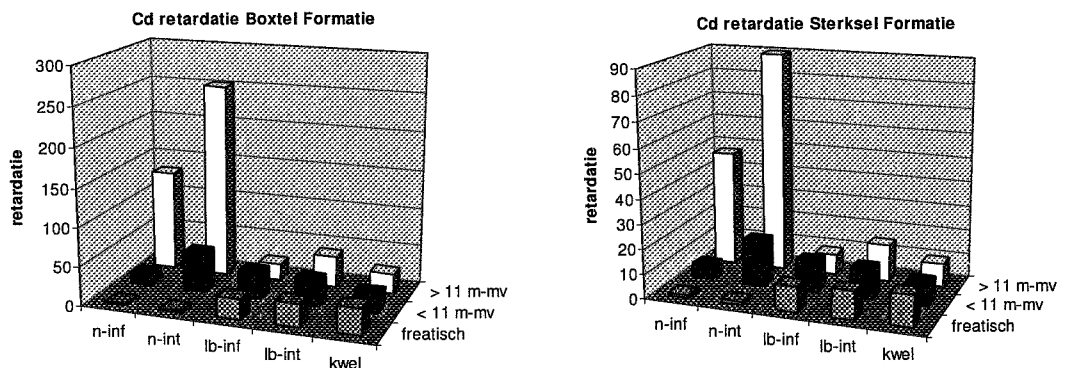
Tabel 4.2: Statistieken voor de gehalten reactieve bestanddelen waarmee sorptieberekeningen zijn uitgevoerd

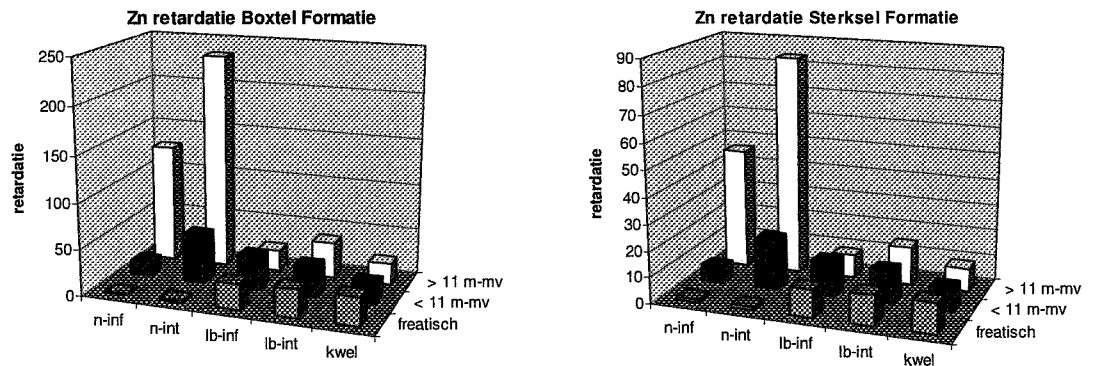
	Formatie van Boxtel (N = 241)			Formatie van Sterksel (N = 74)		
	organisch materiaal (%)	lutum (op basis van Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	reactief ijzer (%)	organisch materiaal (%)	lutum (op basis van Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	reactief ijzer (%)
	mediaan	0.46	2.82	0.0	0.08	1.05
P25	0.16	0.0	0.0	0.04	0.0	0.0
P75	1.28	12.62	0.0	0.15	6.15	0.0

De retardatie van cadmium en zink uit de verkennende berekeningen is uitgezet in Figuur 4.1. De retardatie is berekend uitgaande van een concentratie op niveau van de interventiewaarde, dus 6 µg/l en 800 µg/l voor resp. cadmium en zink.

Met een waarde tussen 1 en 2 is de retardatie van beide metalen in het freatisch grondwater onder natuurgebieden erg laag. Met het toenemen van de diepte neemt deze in de natuurgebieden sterk toe, tot boven de 100 in de Formatie van Boxtel dieper dan 11 m-mv. Dit is het gevolg van de toename van de pH met de diepte.

De retardatie van cadmium en zink in het freatisch grondwater onder landbouwgebieden in de Formatie van Boxtel ligt rond de 30 en in de Formatie van Sterksel rond de 10. Er is weinig verschil in de berekende cadmium- en zinkretardatie. Voor de landbouwgebieden is de toename van de retardatie met de diepte een stuk minder groot. Dit komt enerzijds doordat de pH toename met de diepte minder groot is dan in natuurgebieden, maar belangrijker is de aanwezigheid van hogere concentraties van andere opgeloste stoffen in landbouwgrondwater. De mate van sorptie van een zwaar metaal wordt bepaald door de competitie met andere metalen (zoals calcium en magnesium) om de beschikbare hoeveelheden bindingsplaatsen. Landbouwwater bevat hogere concentraties opgeloste stoffen, waardoor minder bindingsplekken beschikbaar zijn voor cadmium en zink. Daarnaast speelt organische en anorganische complexvorming in het water een rol. Alleen het vrije metaal-ion kan zich hechten aan de grondbestanddelen. Hoe meer opgeloste stoffen, hoe groter de fractie van de totale metaalconcentratie die als organisch of anorganisch complex aanwezig is.





Figuur 4.1: Berekeningen retardatie van zink en cadmium op verschillende diepteniveaus in het grondwater.

## 4.2 Gevoeligheidsanalyse

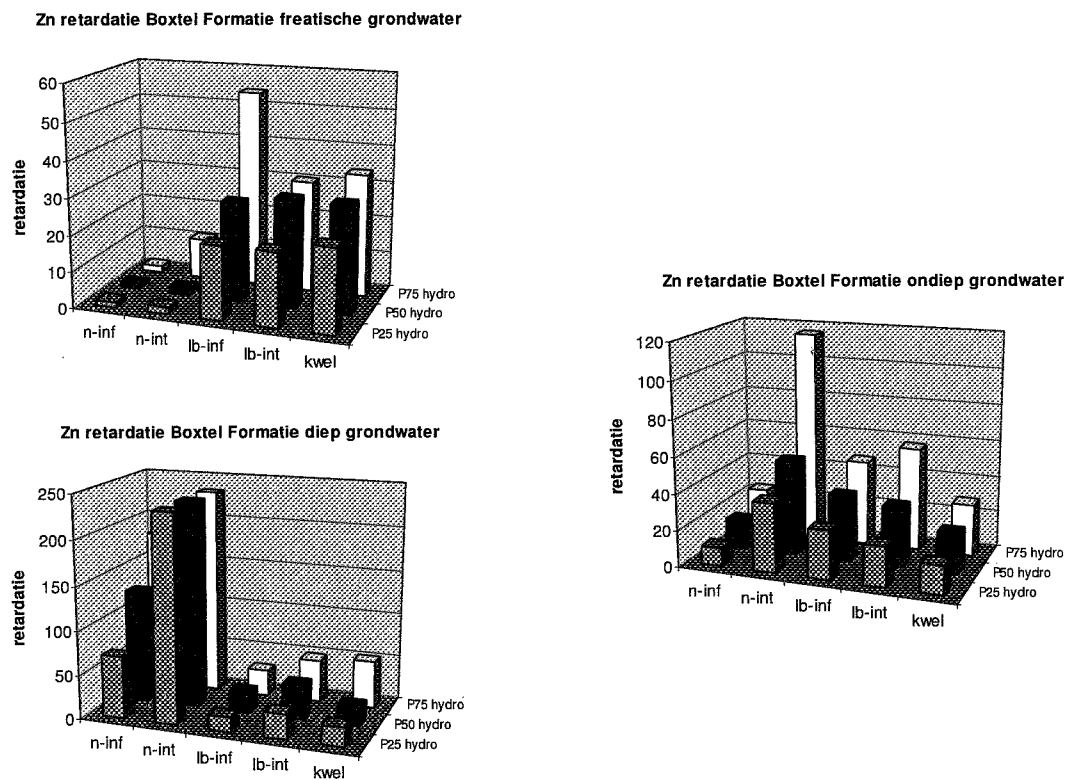
De retardatie is berekend uitgaande van mediane grondwaterconcentraties en mediane gehalten reactieve bestanddelen in de ondergrond. Om de waarden van de berekende retardatie te interpreteren is het van belang om inzicht te hebben in de gevoeligheid voor veranderingen in grondwaterconcentraties en gehalten reactieve bestanddelen. De mediaanwaarde is immers een uitwerking van een groep waarnemingen. Er is daarom een gevoeligheidsanalyse voor de zink retardatie uitgevoerd. Hiervoor is de retardatie berekend met het 25 percentiel (P25) en 75 percentiel (P75) van de grondwaterconcentraties (inclusief pH) en de grondgehalten. De P25 en P75 zijn van elke parameter afzonderlijk bepaald. Vervolgens is één grondwater- en grondsamenstelling van de P25's van de afzonderlijke parameters geconstrueerd en één van de P75's. De op deze wijze geconstrueerde P25 en P75 grondwater- als de grondsamenstelling kunnen beschouwd worden als reële samenstellingen met onderlinge verhoudingen tussen parameters die ook in grondwater- of grondmonsters gevonden kan worden.

Een complicerende factor bij de gevoeligheidsanalyse op grondwaterkwaliteit is dat de verlaging (of verhoging) van de pH en concentraties macro elementen ten opzichte van de mediaanwaarde een tegengesteld effect heeft op de mobiliteit van zware metalen. Bij lage pH's zijn metalen zoals cadmium en zink mobieler dan bij hoge concentraties. Bij lage concentraties macro elementen zijn ze juist minder mobiel dan bij hoge concentraties. De activiteit van het vrije metaal is bij lage concentratie immers hoger dan bij hoge concentratie; de mate van complexatie in de waterfase is kleiner. Hierdoor is er relatief meer vrij metaal beschikbaar voor sorptie aan bodembestanddelen. Daarnaast is er bij lage concentraties aan macro elementen minder competitie om de bindingsplekken op de verschillende sorbents (organisch materiaal, lutum en ijzeroxides) waardoor de sorptie van cadmium en zink toeneemt.

Om toch inzicht te krijgen in het effect van onzekerheid in de grondwatersamenstelling op de bandbreedte in retardatie zijn de sortieberekeningen uitgevoerd met de P25 pH waarden in combinatie met de P75 concentraties macro elementen (en omgekeerd). Op deze manier werk het effect van wijziging t.o.v. de mediaan grondwatertype in ieder geval dezelfde kant op. De geconstrueerde watertypen vallen nog binnen de grenzen die in het Nederlandse grondwater kan worden gevonden maar de kans op het aantreffen

van een dergelijke grondwatersamenstelling is niet erg groot. De berekende bandbreedte in retardatie kan dan gezien worden als een theoretisch maximum.

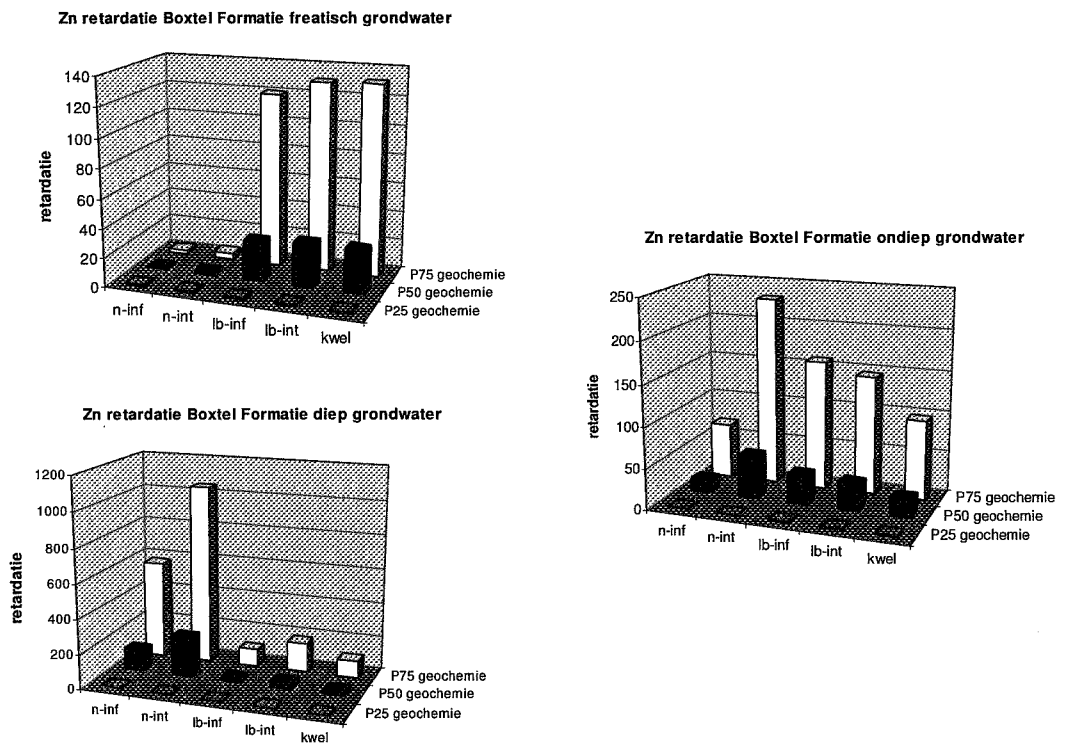
Als eerste is de retardatie berekend met de P25 en P75 van de gemeten grondwaterconcentraties en vaste mediaanwaarden voor de grondgehalten. De resultaten hiervan zijn samen met de retardatie bij mediaanconcentraties weergegeven in Figuur 4.2. Uiteraard is de retardatie bij de P75 hoger dan bij de P25. Belangrijk is het absolute verschil in retardatie tussen de drie concentratieniveau's. Dit blijkt mee te vallen. De P75 retardatie is maximaal 3 keer hoger dan de P25 retardatie. In veel gebiedstypen liggen de P25 en P75 retardatie dicht bij elkaar. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de onzekerheid in grondwatersamenstelling geen groot effect heeft op de berekende retardatie.



Figuur 4.2: ·Berekende retardatie van zink in de Formatie van Boxtel bij P25, mediaan en P75 grondwaterconcentraties op drie diepteniveaus.

Vervolgens is de retardatie berekend met de P25 en P75 van de gemeten gehalten reactieve bestanddelen in de ondergrond en zijn de mediaanconcentraties voor het grondwater vastgezet. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 4.3. In vergelijking met Figuur 4.2 is het verschil in retardatie tussen de P25 en P75 vele malen groter. Waar de grondwatersamenstelling een bandbreedte van maximaal een factor 3 opleverde, is dit voor de grondsamenstelling maximaal een factor 1000. In veel gevallen levert de P25 voor de grondsamenstelling een retardatie van 1 en de P75 samenstelling een retardatie van enkele honderden tot 1000. De berekende retardatie blijkt dus erg afhankelijk te zijn van de grondgehalten die in de berekening worden opgegeven. Het verschil tussen de P25, mediaan en P75 gehalten organisch materiaal en lutum is ook groot. Zo is de P25 voor lutum in de Formatie van Boxtel 0% en de P75 12,6% (zie Tabel 4.2).

De spreiding in gehalten reactieve bestanddelen in de huidige dataset met ondergrondgegevens is erg groot. Hierdoor is het nog moeilijk aan te geven wat karakteristieke gehalten zijn. Een onderbouwde uitwerking van de parametrisering van de ondergrond met als doel om deze karakteristieke gehalten voor verschillende afzettingen binnen geologische formaties te achterhalen blijkt dus erg belangrijk te zijn. De vraag komt dan ook naar voren of bijvoorbeeld één mediaan waarde of één gemiddelde van bijvoorbeeld het organisch stofgehalte per geologische formatie voldoet of dat moet worden overgegaan op een naar lithologieën of faciës gedifferentieerd gehalte binnen een geologische formatie. De wijze waarop dit moet gebeuren is dus een belangrijk onderwerp van onderzoek.



Figuur 4.3: Berekende retardatie van zink in de Formatie van Boxtel bij P25, mediaan en P75 gehalten reactieve bestanddelen ondergrond (Tabel 4.2) op drie diepteniveaus.



## 5 Conclusies

De belangrijkste conclusies van de karakterisatie van het optreden van immobilisatie van cadmium en zink in de ondergrond van de Kempen zijn:

1. Op basis van grondwaterkwaliteitsdata blijkt dat in 14 van de 405 grondwateranalyses sulfaatreductie waarschijnlijk is. Vrijwel al deze locaties liggen in de directe nabijheid van een beek in een kwelgebied. In de drogere gebieden kan het op grotere schaal optreden van sulfaatreductie in het grondwater tot ca. 35 m-mv worden uitgesloten;
2. Transportberekeningen van sulfaat in het grondwater en een analyse van de geochemie van grondmonsters uit boringen onderschrijven de bovenstaande conclusie;
3. Op basis van de analyseresultaten van de grondwaterkwaliteit blijkt pyrietoxidatie op te treden in de Kempische ondergrond. Circa 20% van de geanalyseerde grondwatermonsters blijkt een samenstelling te hebben die het gevolg kan zijn van pyrietoxidatie. In de overige 80% is dit niet het geval. Pyrietoxidatie heeft echter weinig effect op mobilisatie van zware metalen. In circa 10% van de monsters waar pyrietoxidatie is aangetroffen hebben verhoogde zware metalen concentraties. Blijkbaar bevat het pyriet over het algemeen lage gehalten zware metalen en wordt de verzurende werking van pyrietoxidatie sterk gebufferd. Uiteindelijk blijkt dat in circa 2% van alle geanalyseerde monsters een verhoogde zware metalen concentratie veroorzaakt kan zijn door pyrietoxidatie.
4. Oppervlakte complexatie aan organisch materiaal en ijzeroxiden en kationuitwisseling aan kleimineralen zijn de belangrijkste processen die vastlegging van cadmium en zink in de Kempische ondergrond veroorzaken. Als gevolg van het optreden van deze processen worden er momenteel geen verhoogde concentraties dieper dan 20 m-mv aangetroffen en komt de verontreiniging in modelberekeningen over 100 jaar niet dieper dan 35 m-mv.
5. In het bovenste grondwater onder natuurgebieden zijn cadmium en zink als gevolg van een lage pH erg mobiel. Met het toenemen van de diepte neemt de mobiliteit af doordat de pH neutraal wordt. In landbouwgebieden is in het freatisch grondwater meer sorptie en dus een hogere retardatie dan in natuurgebieden. In het diepere grondwater is dit omgekeerd, hier is de retardatie in natuurgebieden groter. Met het model waarmee de sorptie van cadmium en zink is berekend is er in landbouwgebieden relatief weinig verschil in sorptie tussen het freatisch grondwater en het diepere grondwater. Dit komt doordat de verandering van pH met de diepte kleiner is dan in natuurgebieden. Daarnaast speelt dat het grondwater in landbouwgebieden hogere concentraties opgeloste stoffen heeft. Hierdoor is er een sterkere competitie tussen cadmium en zink en de overige metalen om de beschikbare adsorptieplekken, en is de activiteit van het vrije cadmium-ion of zink-ion lager. Dit heeft onder neutrale pH condities het gevolg dat de sorptie van deze metalen minder is.
6. Uit de retardatieberekening blijkt dat de mate van sorptie van cadmium en zink sterk afhankelijk is van de grondwater- en grondsamenstelling. De grondwatersamenstelling is sterk afhankelijk van het landgebruik en de geohydrologische situatie (infiltratie of kwel gebied) en verandert sterk met de diepte. Voor de grond hebben we nog geen consistente set aan gehalten reactieve bestanddelen (met name organisch materiaal, lutum en ijzeroxides).

7. De retardatiefactoren blijken erg gevoelig te zijn voor de gehalten reactieve bestanddelen in de ondergrond (organisch materiaal, lutum en ijzeroxides). Om goede voorspellingen te doen over de mobiliteit van zware metalen in de ondergrond verdient dit aandacht. De nauwkeurigheid van de huidige dataset met ondergrond gegevens is namelijk beperkt. De spreiding in gehalten reactieve bestanddelen in deze dataset is erg groot. Hierdoor is er nog een grote onzekerheid in de mate van sorptie van zware metalen in de ondergrond. Men moet zich realiseren dat dit ook een belangrijke onzekere factor in de huidige generatie stoftransportmodellen waarmee voorspellingen over maximale dieptes van de verontreiniging zijn gedaan. De geochemische karakterisatie van de ondergrond staat zowel technisch wetenschappelijk als qua gegevensdichtheid nog in de kinderschoenen. Een onderbouwde uitwerking van de parametrisering van de ondergrond met als doel om karakteristieke gehalten reactieve bestanddelen voor verschillende lagen binnen geologische formaties te achterhalen is wenselijk.
8. Sorptie van zware metalen aan kalk zal in de Kempische ondergrond geen grote rol van betekenis te hebben. Het algemeen voorkomende kalkgehalten zijn hiervoor te laag.

## 6 Referenties

- Vanbroekhoven (2005) Deliverable No.: BGC3.5: Progress report of laboratory experiments results: definition of  $K_d$  for each considered inorganic pollutant and biogeochemical data set elaboration. Aquaterra - Integrated Modelling of the river-sediment-soil-groundwater system; advanced tools for the management of catchment areas and river basins in the context of global change.
- Griffioen, J. en P. Venema (1999). Een geïntegreerd transportmodel voor grondwaterkwaliteit. Deelrapport 5. Modelbenadering voor sorptie van sporenelementen aan bodembestanddelen. NITG-TNO & Kiwa Onderzoek en Advies, rapportnr. NITG 99-156-B.
- Van Vliet, M.E., H.F. Passier, B. van der Grift, J. Brils, J. Joziase, P. Schipper, P. Clement, R. van Lanen (2006) Herkomst stoffen in het Maasstroomgebied. TNO rapport Concept
- Stuyfzand, P.S. (1991) De samenstelling van regenwater langs de Hollandse kust. Kiwa-rapport SWE 91.010.