

NOTA 1480

november 1983

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

ALTERRA
Wageningen Universiteit & Research centre
Omgevingswetenschappen
Centrum Water & Klimaat
Team Integraal Waterbeheer

VERZURING VAN BODEM EN GRONDWATER
ALS GEVOLG VAN ATMOSFERISCHE DEPOSITIE

dr. J. Hoeks

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

I N H O U D

	blz.
VOORWOORD	
1. INLEIDING	1
2. OMVANG EN SAMENSTELLING VAN DE ATMOSFERISCHE DEPOSITIE	2
3. KWALITEIT VAN HET INFILTRERENDE REGENWATER	6
4. HET ZUURBINDEND VERMOGEN VAN DE BODEM	9
5. INDRINGING VAN ZUURFRONTEN IN DE BODEM	13
6. KWETSBAARHEID VAN DE BODEM EN HET GRONDWATER	18
7. WAARGENOMEN EFFECTEN IN HET GRONDWATER	21
8. CONCLUSIES	24
9. LITERATUUR	26

VOORWOORD

Deze nota is gebaseerd op een door de auteur opgestelde notitie ten behoeve van een door de ministeries L&V en VROM opgezet onderzoek naar de huidige en te verwachten schade als gevolg van zure depositie vanuit de atmosfeer. Dit onderzoek is uitgevoerd in de periode september-oktober 1983 naar aanleiding van een in de Tweede Kamer ingediende motie, waarbij de ministers van L&V en VROM hebben toegezegd om in december 1983 een rapport over deze zaak aan te bieden aan de Kamer.

Het onderzoek werd om praktische redenen opgedeeld in vijf deelonderzoekingen, te weten:

- verspreiding en atmosferische processen;
- effecten op bodem en grondwater;
- bodembioïologie;
- vegetatie;
- oppervlaktewater en hydrobiologie.

Het deelrapport over effecten op bodem en grondwater is opgesteld onder verantwoordelijkheid van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB), met medewerking van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Rijks Instituut voor Drinkwatervoorziening (RID) en de Stichting voor Bodemkartering (Stiboka). In het deelrapport, dat is verschenen als IB-nota 125, konden slechts de hoofdlijnen van de ingebrachte notities worden opgenomen.

In deze nota is de ICW-notitie nader uitgewerkt, waarbij vooral aandacht wordt besteed aan de methode om effecten van zure regen op bodem en grondwater te voorspellen.

ALTERRA
Wageningen Universiteit & Research centre
Omgevingswetenschappen
Centrum Water & Klimaat
Team Integraal Waterbeheer

1. INLEIDING

De vele persberichten over alarmerende sterfte van bossen in vooral Duitsland, maar ook in andere Westeuropese landen hebben recentelijk de aandacht gevestigd op de toenemende verzuring van de atmosferische depositie, die mogelijk oorzaak van deze sterfte zou zijn. Ook in Nederland zijn voorbeelden van verzuring van grondwater beschreven, die worden toegeschreven aan de infiltratie van zuur regenwater (APPELO, 1982; VAN DUIVENBOODEN, 1983; KEMMERS en JANSSEN, 1980). Overigens is het onderzoek op dit terrein nog in het beginstadium. De verzuringsprocessen in de bodem zijn complex en de relatie tussen verzuringseffecten in de bodem en de atmosferische depositie is lang niet altijd duidelijk. De meningen over de oorzaken van verzuring van de bodem en sterfte van bossen lopen daarom nogal uiteen.

Een belangrijke bijdrage aan de discussie rond de zure depositie en de verzuringsprocessen in de bodem is gegeven door VAN BREEMEN e.a. (1982, 1983). Dit onderzoek heeft ondermeer aangetoond dat de depositie van zure stoffen in bossen groter is dan elders. Vermoedelijk is dit een gevolg van het feit, dat bossen de lucht kunnen zuiveren door stoffeeltjes uit de lucht te filtreren. De droge depositie is daardoor in bossen hoger dan op terreinen met minder hoog opgaande begroeiing. Veel onderzoek is echter nog nodig om het effect van de vegetatie op de depositie vast te stellen.

In deze nota is geprobeerd de tot nu toe waargenomen verzuring van bodem en grondwater te verklaren op grond van de verzuringsprocessen en het zuurbindend vermogen van de bodem en de zuurinput vanuit de atmosfeer. Daarbij is gebruik gemaakt van een sterk vereenvoudigde methode waarmee het verzuringseffect in de bodem kan worden voorspeld.

2. OMVANG EN SAMENSTELLING VAN DE ATMOSFERISCHE DEPOSITIE

Bij de depositie van zure of verzurende stoffen vanuit de atmosfeer op de bodem kan onderscheid worden gemaakt tussen droge en natte depositie. Onder droge depositie wordt verstaan de afzetting van gasvormige producten of stofdeeltjes op de vegetatie en de bodem zonder tussenkomst van neerslag. Natte depositie betreft de hoeveelheid stoffen die met de neerslag neerkomt op de vegetatie en de bodem. In het laatste geval wordt de depositie eenvoudig geschat uit de chemische samenstelling van het regenwater en de gemeten neerslaghoeveelheden.

VAN AALST en DIEDEREN (1982) geven uitvoerige informatie over de depositie van zure of verzurende stoffen op de Nederlandse bodem. De belangrijkste zure en potentieel zure stoffen zijn NO_x , SO_2 en NH_3 , die door omzetting in de lucht of, in geval van NH_3 , in de bodem overgaan in HNO_3 en H_2SO_4 , beide sterke zuren. Met name omtrent de droge depositie bestaan nog vrijwel geen metingen. VAN AALST en DIEDEREN (1982) hebben een schatting gemaakt van deze depositie op grond van enkele metingen in Nederland aangevuld met elders verrichte metingen. Wat de natte depositie betreft bestaan er vrij veel gegevens die hoofdzakelijk afkomstig zijn van het KNMI en het RIV in Bilthoven. De op grond van deze gegevens geschatte totale depositie van zuur en verzurende stoffen in Nederland is weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Gemiddelde depositie van zuur en verzurende stoffen in Nederland (in $\text{keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$) rond 1980 (naar VAN AALST en DIEDEREN, 1982)

	NO_x	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	SO_x	Totaal (%)
droge depositie	0,80	1,32	1,69	3,80 (66%)
natte depositie	0,42	0,68	0,89	2,00 (34%)
totaal	1,22	2,00	2,58	5,80
bijdrage in totaal	21%	34%	45%	

De hier weergegeven depositie kan worden vergeleken met de emissie van deze stoffen. Dan blijkt dat de totale emissie in Nederland aanmerkelijk hoger is dan de totale depositie, wat leidt tot de conclusie dat Nederland een "zuurexporterend" land is (zie tabel 2 voor emissieschattingen).

Tabel 2. Totale depositie en emissie (in keq.
 $\text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$) rond 1980 (naar VAN
AALST en DIEDEREN, 1982)

Component	Depositie	Emissie
NO_x	1,22	3,00
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	2,00	2,43
SO_x	2,58	3,70
Totaal	5,80	9,13
	(64%)	(100%)

De emissie van SO_2 wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de industrie (verbrandingsovens), terwijl de emissie van NO_x grotendeels toe te schrijven is aan het verkeer. De emissie van NH_3 komt geheel voor rekening van de landbouw en is het gevolg van NH_3 -vervluchtiging tijdens het uitrijden van dierlijke mest in voor- en najaar en door vervluchtiging uit verse mest tijdens de beweiding.

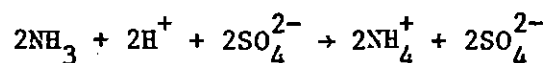
Een niet onbelangrijk aspect van de depositie van NO_x en NH_3 is de bemestende werking van deze stoffen. Uit tabel 1 is de totale N-depositie te berekenen op 45 kg N per ha per jaar (zie tabel 3). Met name kan deze "N-bemesting" tot wijziging van de vegetatie leiden.

Tabel 3. Gemiddelde depositie van anorganische stikstof in Nederland voor de periode rond 1980 (in kg N.ha⁻¹.jaar⁻¹)

	NO _x	NH ₃ + NH ₄ ⁺	Totaal
droge depositie	11,2	18,5	29,7 (66%)
natte depositie	5,9	9,5	15,4 (34%)
totaal	17,1	28,0	45,1 (100%)

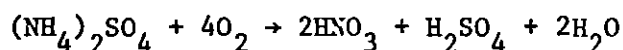
Uit de tabellen 1 en 3 blijkt dat de depositie van zuur en stikstof voor 66% plaatsvindt in de vorm van droge depositie. Omtrent deze droge depositie bestaan momenteel nog zeer weinig gegevens. Wel bestaat de indruk dat de droge depositie afhankelijk is van het type begroeiing en toeneemt naarmate de vegetatie meer stofdeeltjes (en gasvormige produkten?) uit de lucht filtreert. Zo blijkt uit onderzoek van VAN BREEMEN e.a. (1982) dat de depositie in bossen ruwweg 2,5 à 3 keer groter is dan in open regenvangers in het vrije veld. Op grond van metingen op een tweetal bosterreinen (Achterhoek, Midden-Brabant) komen zij tot een potentiële zuurdepositie in bossen van circa 7,5 keq.ha⁻¹.jaar⁻¹, aangenomen dat in de bodem alle ammonium wordt genitrificeerd tot nitraat.

De emissie van NH₃ leidt tot neutralisatie van H⁺-ionen in het regenwater en dus tot pH-verhoging:



Dit betekent dat ondanks de hoge potentiële zuurlast de pH van het regenwater niet extreem laag hoeft te zijn. Gebruik makend van de gegevens in tabel 1 betekent dit dat de totale potentiële zuurlast van 2,00 keq.ha⁻².jaar⁻¹ in de natte depositie gecorrigeerd moet worden voor 0,68 keq NH₃ die nogeens 0,68 keq H₂SO₄ neutraliseert. Voor de actuele zuurgraad blijft dus over 0,64 keq.ha⁻¹.jaar⁻¹, zodat bij een neerslaghoeveelheid van 750 mm de zuurgraad van het regenwater pH 4,07 bedraagt. Dit zal niet geheel correct zijn omdat in het regenwater ook nog kationen (Na, K, Ca, Mg) aanwezig zijn, maar daar staat tegenover

dat ook het anion Cl hier buiten beschouwing is gebleven. Uit de gegevens van APPELO (1982) valt af te leiden dat op de Veluwe het totaal van de kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} in regenwater (= natte depositie) ongeveer $1,00 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ bedraagt en het totaal aan Cl ongeveer $0,60 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$. Er resteert dus $0,40 \text{ keq}$ voor neutralisatie van de zuurresten NO_3^- en SO_4^{2-} , dat is circa 20% van de berekende zuurlast in de natte depositie. Door deze correctie zou de actuele pH van het regenwater uitkomen op pH 4,49. Dit betekent ook dat de door VAN AALST en DIEDEREN berekende depositie van potentieel zuur (tabel 1) mogelijk 20% lager uitvalt, en dan uitkomt op $4,6 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$. Van Breemen e.a. hebben bij de berekening van de potentiële zuurdepositie wel rekening gehouden met de bijdrage van de kationen door uit te gaan van de actuele pH en daarbij te tellen de verzurende werking van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ volgens de vergelijking (nitrificatie):



APPELO (1982) vermeldt voor het regenwater op de Veluwe pH-waarden van 4,29 (Deelen) en 4,17 (Epe). Van Breemen e.a. geven pH-waarden van 4,52 (Achterhoek) en 4,29 (Midden-Brabant).

Ruim 40 jaar geleden lag de pH van het regenwater aanmerkelijk hoger, circa 5,6 (LEEFLANG, 1938; geciteerd door APPELO, 1982). Echter ook toen was er al sprake van een potentiële zuurbelasting in de orde van circa $0,35 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ via de natte depositie (aangenomen wordt dat open regenmeters relatief weinig van de droge depositie opvangen). Het huidige niveau van circa $2,00 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ (natte depositie) ligt een factor 5 à 6 hoger. Aannemend dat voor de droge depositie eenzelfde toename heeft plaatsgevonden dan zal de potentiële zuurdepositie vóór de 2e Wereldoorlog in de orde van $0,8-1,0 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ hebben gelegen.

3. KWALITEIT VAN HET INFILTRERENDE REGENWATER

Als gevolg van de evapotranspiratie zal indamping van het regenwater optreden waardoor de concentraties van de opgeloste stoffen, inclusief het H^+ -ion, met een factor 2,5 zullen toenemen (indamping van 750 mm neerslag tot 300 mm neerslagoverschot). Onder bos kan het verdampingseffect nog wel groter zijn, waardoor de indampfactor mogelijk zelfs oploopt tot 3,0. APPELO (1982) berekende op grond van het Cl-gehalte in het grondwater een indampfactor van 3,8. Deze factor lijkt te hoog, te meer daar in zijn berekening de bijdrage van de droge depositie achterwege is gebleven.

In de bodem zullen behalve de externe zuurinput vanuit de atmosfeer ook interne zuurproducerende en zuurbindende processen plaatsvinden. Zonder rekening te houden met deze interne processen zou reeds vóór 1940 de pH van het infiltrerende regenwater door indamping kunnen dalen tot waarden in de buurt van pH 3,5. Bij de huidige hoge belasting daalt de pH van het infiltrerende water zelfs beneden pH 3 (zie tabel 4).

Tabel 4. Zuurgraad van het infiltrerende regenwater na indamping in relatie met de potentiële zuurdepositie (indampfactor = 2,5; neerslag = 750 mm.jaar⁻¹; neerslagoverschot = 300 mm.jaar⁻¹)

Omschrijving (periode/plaats)	pH regenwater	Pot. zuurdepositie keq.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹	pH infiltrerend water
1935 - 1940	± 5,6	0,8-1,0	3,5
rond 1980:			
gemiddeld	4,3	4,6	2,8
in bossen	4,5*	7,5	2,6

* regenwater valt door het bladerdek (= "throughfall"): er vindt enige neutralisatie plaats door uitwisseling van H^+ tegen kationen op het bladoppervlak

De verzuring van het regenwater gaat gepaard met hoge SO_4 - en vooral hoge NO_3 -concentraties, aangenomen dat alle NH_4 wordt genitri-
ficeerd. De SO_4 -concentratie in het infiltrerende water kan bij de
gemiddelde depositiewaarden oplopen tot $0,85 \text{ meq.l}^{-1}$ ($\approx 41 \text{ mg.l}^{-1}$).
De NO_3 -concentratie kan een waarde bereiken van $1,07 \text{ meq.l}^{-1}$ ($\approx 67 \text{ mg.l}^{-1}$).

Onder bos kunnen de concentraties in het infiltrerende water nog
een factor 1,5 à 2 hoger liggen en waarden bereiken van $60\text{--}80 \text{ mg SO}_4.\text{l}^{-1}$
en $100\text{--}135 \text{ mg NO}_3.\text{l}^{-1}$.

Door onvolledige nitrificatie of door opname van nitraat in de
plant (dit komt op natuurterreinen overigens voor een groot deel weer
terug via mineralisatie van afgestorven plantenresten) en door deni-
trificatie zal de nitraatconcentratie in de praktijk lager zijn.

STEENVOORDEN en VAN DAM (1977) vermelden voor bospercelen concen-
traties van $45\text{--}80 \text{ mg NO}_3.\text{l}^{-1}$ in het bodemvocht. In het grondwater nam
de nitraatconcentratie echter snel af als gevolg van denitrificatie.
De sulfaatconcentratie in het grondwater lag in de orde van $20\text{--}60 \text{ mg SO}_4.\text{l}^{-1}$
met uitschieters tot enkele honderden mg per liter. In het
laatste geval bleken echter ook de Cl-gehalten veel hoger te zijn dan
op grond van atmosferische depositie mag worden verwacht, hetgeen er
op wijst dat hier behalve atmosferische depositie ook nog toevoer van
stoffen uit andere bronnen plaats vindt (waarschijnlijk toevoer van
grondwater uit naastliggende landbouwgebieden).

Volgens gegevens van OOSTEROM en VAN SCHIJNDEL (1979) kan het
nitraatgehalte in het bovenste grondwater sterk variëren, afhankelijk
van begroeiing, grondsoort en diepte van het grondwater. Zelfs binnen
één perceel kwamen variaties voor van 1 tot $218 \text{ mg NO}_3.\text{l}^{-1}$, waarbij
kennelijk plaatselijk optredende denitrificatie een rol speelt. Op een
perceel met oud naalldhout (grondwaterstand 2.25 m-mv) werd een gemid-
delde NO_3 -concentratie gevonden van 98 mg.l^{-1} (gemiddelde van 24 waar-
nemingen) waarbij de spreiding relatief beperkt was, namelijk $30\text{--}161$
 mg.l^{-1} met één uitschieter van $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ (Cl-gehalte: gem. 25 mg.l^{-1}).
Onder jong naalldhout (onderbegroeiing: heide), pijpestrootje en loof-
hout werden veel lagere NO_3 -gehalten gevonden ($0\text{--}55 \text{ mg.l}^{-1}$), hetgeen
mogelijk ook samenhangt met een grotere N-opname door deze vegetatie-
soorten. Overigens zijn de NH_4 -gehalten niet gemeten in dit onderzoek,
zodat niet bekend is of volledige nitrificatie is opgetreden. Op een

ander perceel loofhout met venige bovengrond werden aanzienlijk hogere gehalten gevonden, namelijk $30-162 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ (mineralisatie van organische stof).

Voor een natuurgebied op hoogveen bij Vriezenveen geven BOTS e.a. (1978) voor het ondiepe grondwater een Cl-concentratie van $14 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ en een SO_4 -concentratie van $31 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Het gehalte aan totaal N bedroeg $6,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (ruim 90% in de vorm van NH_4^+ en organisch N), zodat bij volledige nitrificatie het NO_3 -gehalte hier circa $28 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zou bedragen.

VAN BREEMEN en JORDENS (1983) vonden in het bodemvocht op bospercelen concentraties van circa $75-125 \text{ mg} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ en $35-45 \text{ mg} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$ tijdens de winterperiode wanneer uitspoeling naar het grondwater optreedt. In de zomerperiode liepen de concentraties door indamping tijdelijk op.

Ook KEMMERS en JANSSEN (1980) vonden met name onder bos extreem hoge NO_3^- en SO_4 -gehalten ($70-190 \text{ mg} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$; $200-600 \text{ mg} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$), hoewel de SO_4 -gehalten en ook de hoge Cl-gehalten ($50-100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) doen vermoeden dat hier behalve atmosferische depositie misschien nog andere verontreinigingsbronnen in het geding zijn. Niettemin kunnen ook als gevolg van atmosferische depositie hoge Cl-gehalten in het infiltrerende water voorkomen, zoals blijkt uit de volgende beschouwing.

Het Cl-gehalte wordt algemeen gebruikt als tracer om vast te stellen of men met ombrogeen water (= grondwater dat sterke gelijkenis vertoont met regenwater) te doen heeft. Voor natuurterreinen in de oostelijke zandgebieden kan het Cl-gehalte in het regenwater geschat worden op $3-5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (zie DE RIDDER, 1974, geciteerd door CATTENSTART, 1979). De natte depositie bedraagt dan dus $22,5-37,5 \text{ kg Cl} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$. De droge depositie wordt doorgaans niet in beschouwing genomen. Indien echter wordt aangenomen dat Cl op dezelfde wijze verdeeld is over droge en natte depositie als de N- en S-verbindingen, (zie tabel 1), dan bedraagt de droge depositie dus $43,7-72,8 \text{ kg Cl} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$. De totale Cl-depositie zou dan geschat kunnen worden op circa $65-110 \text{ kg Cl} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$. Bij indamping tot 300 mm neerslagoverschot bedraagt de concentratie in het infiltrerende water dan $22-37 \text{ mg Cl} \cdot \text{l}^{-1}$ en onder bos zou de concentratie mogelijk nog hoger kunnen zijn vanwege een grotere droge depositie en een grotere indampfactor (naar schatting

40-60 mg Cl.l⁻¹). Deze berekening toont aan dat zelfs hoge Cl-gehalten in de orde van circa 50 mg.l⁻¹ in het bovenste grondwater verklaarbaar zijn op grond van de atmosferische depositie. De vegetatie speelt hierbij waarschijnlijk een belangrijke rol vanwege effecten op de droge depositie en de evapotranspiratie.

4. HET ZUURBINDEND VERMOGEN VAN DE BODEM

Bij de neutralisatie van H⁺-ionen in de bodem spelen een groot aantal processen een rol, waarvan de belangrijkste:

- het oplossen van kalk, oxyden en hydroxyden;
- de verwerking van mineralen;
- adsorptie van H⁺-ionen aan het oppervlak van kleimineralen, organische stof, oxyden en hydroxyden;
- opname van voedingsstoffen door de plant;
- microbiologische processen, zoals mineralisatie van organische stof, oxydatie- en reductieprocessen, nitrificatie en denitrificatie.

Voor een overzicht van de processen met bijbehorende chemische reactievergelijkingen wordt verwezen naar VAN BREEMEN e.a. (1983).

De pH-trajecten (pH-H₂O) en de daarbij behorende buffermechanismen kunnen als volgt worden ingedeeld (ULRICH, 1981; ARP, 1983; BREEUWSMA en DE VRIES, 1983):

- | | | |
|----------------------------|------------------|--|
| - carbonaatbuffer | : 6,5 < pH < 8,5 | - normale plantengroei |
| - silicaatbuffer | : 5,0 < pH < 6,5 | - normale plantengroei |
| - kationomwisselingsbuffer | : 4,2 < pH < 5,0 | - planten lijden periodiek van Al-toxiteit |
| - aluminiumbuffer | : 2,8 < pH < 4,2 | - gevoelige plantensoorten verdwijnen, afname biomassa produktie |
| - ijzerbuffer | : 2,4 < pH < 3,8 | - alleen planten, die in de organische toplaag wortelen, overleven |

De neutralisatie van H^+ -ionen door het oplossen van carbonaten verloopt relatief snel. Hetzelfde geldt zeker voor de kationomwisselingsbuffer. Overigens leidt in zure gronden de aanwezigheid en adsorptie van H^+ -ionen uiteindelijk tot vervanging van Al^{3+} -ionen in kleimineralen waarbij de vrijgekomen Al^{3+} -ionen aan het adsorptiecomplex worden geadsorbeerd (verwerking van kleimineralen).

Neutralisatie middels de silicaatbuffer betreft de verwerking van primaire silicaten (bijv. calciumveldspaat) waarbij secundaire silicaten (kleimineralen) ontstaan (BREEUWSMA en DE VRIES, 1983). De buffercapaciteit is wel groot maar de verwerkingssnelheid is zo klein, dat hier geen sprake is van een evenwichtsinstelling.

Het oplossen van Al- en Fe-oxyden verloopt volgens ULRICH (1981) wel sneller dan de silicaatverwerking, maar het is twijfelachtig of hier sprake is van evenwichtsinstelling. Als de buffersnelheid kleiner is dan de snelheid waarmee H^+ -ionen worden geproduceerd of toegevoerd, dan zal de pH dalen en zullen bovenstaande processen niet na elkaar maar gelijktijdig plaatsvinden.

Het zuurbindend vermogen kan in principe in het laboratorium worden bepaald door aan de grond zuur te voegen en de daardoor optredende pH-daling te meten. Een probleem hierbij is, dat de gevonden titratiecurve afhankelijk is van de snelheid waarmee de titratie is uitgevoerd. Bij een snelle titratie zullen alleen de snelverlopende zuurbindende processen een rol spelen. Het effect van verwerking, een proces dat traag verloopt, zal dus vrijwel niet tot uiting komen in de titratiecurve.

In figuur 1 is een voorbeeld gegeven van een relatief snelle titratie binnen een tijdsbestek van enkele uren. Duidelijk blijkt het grote verschil in zuurbindend vermogen tussen een kalkhoudende rivierklei, humeus zand en humusarm zand. De belangrijkste gegevens van deze gronden zijn weergegeven in tabel 5.

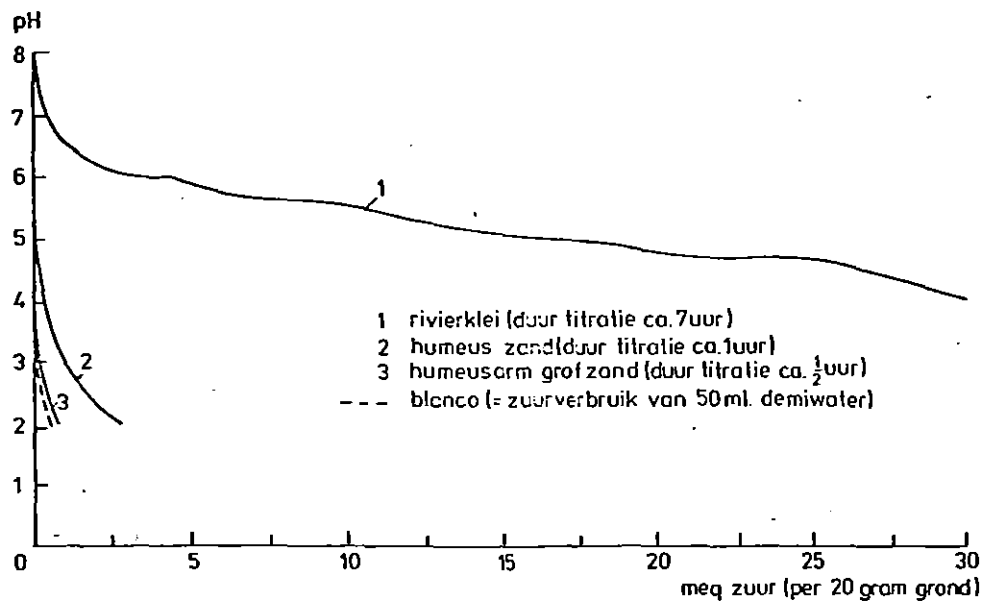


Fig. 1. Titratiecurven van een drietal gronden ter bepaling van het zuurbindend vermogen (beginsituatie: 20 gram grond in 50 ml demiwater; titratie met 1,0 M HClO_4 ; aflezing pH 1 minuut na toevoeging van 0,05 à 0,25 meq zuur)

Tabel 5. Enkele analysegegevens van de gronden, waarvoor een titratiecurve werd bepaald (CEC = Cation Exchange Capacity; ds = droge stof)

Omschrijving	Rivierklei	Humeus zand	Humusarm zand
Adsorptiecapaciteit (meq/100 gr)			
- CEC (pH 6,5)	13,7	11,5	1,0
- H-bezetting (pH 8,2)	0,8	8,3	0,0
Samenstelling grond (% van ds)			
- kalk (CaCO_3)	10,6	-	-
- organische stof	1,5	5,3	0,1
- afslibbaar (< 16 μm)	35,7	6,7	0,7
- totaal zand (16-2000 μm)	52,1	88,0	99,1

Dat bij deze titraties geen evenwicht wordt bereikt, blijkt uit de pH-stijging voor de kleigrond aan het eind van de titratie. Na 1 uur wachten is de pH reeds meer dan één eenheid gestegen.

De titratiecurven in figuur 1 maken duidelijk dat het zuurbindend vermogen van een grond geen eenduidig getal oplevert, maar gekoppeld is aan een pH-traject. Zo is het zuurbindend vermogen van de kalkrijke rivierklei in het traject pH 8-5 bijzonder groot door de aanwezigheid van kalk. De zuurbinding door kalk verloopt zo snel dat in de praktijk de pH van de grond zeker niet beneden 5 (waarschijnlijk zelfs 6 à 6,5) zal dalen zolang nog kalk in de grond aanwezig is. Het zuurbindend vermogen van de beide zandgronden is in ditzelfde pH-traject nihil. Dit betekent dat bij een minimale zuurinput hier de pH al beneden 5 daalt. Pas beneden pH 3,5 is in deze gronden sprake van enig zuurbindend vermogen.

Uitgaande van een droog volumegewicht van $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ onder veldomstandigheden, kan het zuurbindend vermogen in het traject pH 8-2 worden geschat op circa $0,020 \text{ meq.cm}^{-3}$ voor het humusarme zand, circa $0,17 \text{ meq.cm}^{-3}$ voor het humeuze zand en meer dan $3,00 \text{ meq.cm}^{-3}$ voor de kalkrijke rivierklei (alleen de 10,6% kalk vertegenwoordigt al een zuurbindend vermogen van circa 3 meq.cm^{-3}).

Door BREEUWSMA en DE VRIES (1983) werd het zuurbindend vermogen van een aantal gronden berekend (zie tabel 6) op basis van kalkgehalte en adsorptiecapaciteit (afhankelijk van klei- en humusgehalte). Hierbij is geen rekening gehouden met het effect van verwerking. Bij de titraties zal slechts in geringe mate verwerking opgetreden zijn. Daarvoor zijn deze titraties te snel uitgevoerd. Waarschijnlijk verloopt de verwerking bij zeer lage pH-waarden (traject pH 3-2) wel sneller zodat in dat pH-traject mogelijk enig effect van verwerking in de titratie-curve tot uiting komt.

Tabel 6. Schatting van het zuurbindend vermogen (excl. het verwerings-effect) van een aantal gronden (* naar gegevens van BREEUWSMA en DE VRIES, 1983; ** afgeleid uit titratiecurve; n.v.b. = niet van belang)

Grondsoort	CaCO ₃ %	Klei %	Humus %	Zuurbindendvermogen meq.cm ⁻³
kalkrijke klei	10	n.v.b.	n.v.b.	3,00 *
kalkrijk zand	5	n.v.b.	n.v.b.	1,50 *
kalkloze klei	-	30	2,0	0,30 *
kalkloos zand	-	3	3,0	0,025 *
kalkrijke rivierklei	10,6	23,5	1,5	> 3,00 **
humeus zand	-	3,5	5,3	0,17 **
humusarm zand	-	0,3	0,1	0,020 **

Op grond van de adsorptiecapaciteit (CEC) kan het zuurbindend vermogen van het humeuze zand worden berekend op 0,16 meq.cm⁻³ en van het humusarme zand op 0,014 meq.cm⁻³. Gezien de eerder vermelde waarden van 0,17 respectievelijk 0,020 meq.cm⁻³ kan worden geconcludeerd dat bij de titratie enige, zij het geringe, verwerking van bodem-materiaal is opgetreden (0,05-0,1 meq.cm⁻³).

Uit het voorgaande wordt duidelijk dat het zuurbindend vermogen van gronden sterk kan verschillen. Vergeleken met een zuurinput via atmosferische depositie van 0,040-0,075 meq.cm⁻².jaar⁻¹ zal duidelijk zijn dat met name de humusarme zandgronden zeer kwetsbaar zijn. Dit is temeer het geval omdat deze gronden in het pH-traject boven pH 3,5 nauwelijks enig zuurbindend vermogen hebben.

5. INDRINGING VAN ZUURFRONTEN IN DE BODEM

De snelheid waarmee "zure regen" doordringt tot het grondwater is afhankelijk van het zuurbindend vermogen van de bovenliggende bodemlagen en de dikte van deze lagen. Welke zuurbindende processen een rol spelen is ondermeer afhankelijk van de pH van het infiltrerende regenwater. Bedraagt deze pH bijvoorbeeld 3,5 dan is alleen het zuurbindend

vermogen in het traject $\text{pH} > 3,5$ van belang voor de indringingssnelheid van het zuurfront.

Het schatten van de indringingssnelheid van een zuurfront kan, sterk vereenvoudigd, gebeuren met de volgende vergelijking:

$$v_f = \frac{\text{netto zuurinput (meq.cm}^{-2}\text{.jaar}^{-1})}{\text{zuurbindend vermogen (meq.cm}^{-3})} \quad (1)$$

waarin: v_f = indringingssnelheid van het zuurfront (cm.jaar^{-1})

De netto zuurinput in deze formule betreft het totaal aan H^+ -bronnen (dat zijn: atmosferische depositie, nitrificatie, mineralisatie van organische stof, CO_2 -productie, afgifte H^+ door vegetatie), verminderd met het totaal aan H^+ -sinks (dat zijn: denitrificatie, sulfaat-reductie, afvoer drainwater, opname door vegetatie), met uitzondering van de reacties waarbij het zuurbindend vermogen van de grond wordt aangetast.

Bij deze formulering van de indringing van een zuurfront wordt aangenomen dat de zuurbindende processen zo snel verlopen dat voor de veldsituatie met betrekkelijk geringe stroomsnelheden van het bodemwater evenwicht mag worden aangenomen. Dit is waarschijnlijk waar voor zuurbinding door kalk en zuurbinding aan het adsorptiecomplex, maar het is zeker niet juist voor zuurbinding ten gevolge van verwerking van silicaten. ULRICH (1983) schat de zuurbindingssnelheid ten gevolge van silicaatverwerking op $0,2\text{--}2,0 \times 10^{-4} \text{ meq.cm}^{-3}\text{.jaar}^{-1}$. De hoogste waarden gelden voor lage pH-waarden omdat de verwerkingssnelheid zeer waarschijnlijk toeneemt bij afnemende pH. Voor aluminium- en ijzerhydroxyden is de verwerkingssnelheid hoger en kan mogelijk evenwicht worden verondersteld. Volgens schattingen van BREEUWSMA en DE VRIES (1983) op grond van het oorspronkelijk en het huidige zuurbindend vermogen van gronden zou de verwerkingssnelheid in podzolgronden uiteenlopen van $0,5\text{--}3,0 \times 10^{-4} \text{ meq.cm}^{-3}\text{.jaar}^{-1}$. De totale buffercapaciteit ten gevolge van silicaatverwerking is zeer groot en wordt door ULRICH (1983) geschat op $0,075 \text{ meq.cm}^{-3}$ per % silicaat. Op grond van de verwerkingssnelheid kan worden berekend dat een zuurinput van $0,040\text{--}0,075 \text{ meq.cm}^{-2}\text{.jaar}^{-1}$ door verwerking alleen al geneutraliseerd zou kunnen worden in een bodemlaag

van circa 5-15 meter dikte. Dieper zou het zuurfront dan niet kunnen doordringen in de bodem. Voorlopig is een dergelijke conclusie echter nog niet met zekerheid te stellen. Daartoe zal meer onderzoek met betrekking tot de actuele verwerkingssnelheid als functie van de pH moeten plaatsvinden.

Voor een berekening van de indringingssnelheid van een zuurfront is de verwerking voorlopig buiten beschouwing gebleven. Het zuurbindend vermogen is afgeleid uit de eerder gegeven titratiecurve, in dit geval voor humusarm zand (zie tabel 6). Als ondergrens is hier pH 2,6 aangehouden, omdat dit de pH van het infiltrerende water zou zijn bij een zuurinput van $0,075 \text{ meq.cm}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ (d.i. een maximale waarde zoals VAN BREEMEN e.a. (1982) deze opgeven voor de zuurdepositie in bossen).

Tabel 7. Zuurbindend vermogen per pH-traject van een humusarme zandgrond, afgeleid uit de titratiecurve in figuur 1 (vol. gewicht grond = $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$)

pH-traject	Zuurbindend vermogen meq.cm^{-3}	Zuurinput ¹⁾ $\text{meq.cm}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$	Indringing zuurfront ²⁾ cm.jaar^{-1}
5 - 4	0,0004	0,0027	6,8
4 - 3,5	0,0006	0,0065	10,8
3,5 - 3	0,0046	0,0205	4,5
3 - 2,6	0,0094	0,0454	4,8
5 - 2,6	0,0150	0,0751	5,0

1) berekend uit pH-traject en het neerslagoverschot ($= 300 \text{ mm.jaar}^{-1}$)

2) berekend met vergelijking (1)

Aangezien het front van pH 3,5 sneller indringt dan het front van pH 4 (maar dit niet voorbij kan streven) dient het pH-traject 5-3,5 samengevoegd te worden. Om dezelfde redenen (verschillen zijn overigens verwaarloosbaar) wordt het traject pH 3,5-2,6 samengevoegd. De berekeningen zijn dus uitgevoerd voor twee fronten, namelijk het zuurfront van pH 3,5 en het front van pH 2,6. Deze uitgangspunten voor de berekening staan vermeld in tabel 7, waarbij is aangenomen dat het zuurbindend vermogen boven pH 5 nihil is.

Tabel 8. Berekening van de verplaatsing van zuurfronten in een humusarme zandgrond (gegevens ontleend aan tabel 7)

Zuurfront	Zuurbindend vermogen meq.cm ⁻³	Zuurinput meq.cm ⁻² .jaar ⁻¹	Indringing zuurfront cm.jaar ⁻¹
front van pH 3,5	0,0010	0,0092	9,2
front van pH 2,6	0,0140	0,0659	4,7

De voorschrijding van een zuurfront in het grondwater vindt plaats langs stroombanen, die in een watervoerend pakket sterk afbuigen in horizontale richting. Voor geschematiseerde hydrologische situaties zijn eenvoudige analytische oplossingen beschikbaar (HOEKS, 1977, 1981). De daarbij gegeven formulering voor frontverplaatsing met adsorptie is vergelijkbaar met vergelijking (1):

$$v_f = v^* \left(\frac{1}{1 + R_D} \right) = \frac{vC}{\epsilon_w C + q} = \frac{\text{netto zuurinput}}{\text{zuurbindend vermogen}} \quad (2)$$

waarin: v_f = indringingssnelheid van het front (cm.jaar⁻¹)

v^* = effectieve stroomsnelheid van het water in de bodem (cm.jaar⁻¹)

v = Darcy-filtersnelheid (cm.jaar⁻¹)

C = H⁺-concentratie in het infiltrerende water (meq.cm⁻³)

ϵ_w = watergevuld poriënvolume per volume-eenheid grond (cm³.cm⁻³)

q = H⁺-accumulatie aan de vaste fase (meq.cm⁻³)

R_D = distributieverhouding (= $q/\epsilon_w C$)

Uit vergelijking (2) volgt dat de relatie tussen R_D en het zuurbindend vermogen geschreven kan worden als:

$$R_D = \frac{\text{zuurbindend vermogen}}{\epsilon_w C} - 1 \quad (3)$$

Voor de in tabel 8 gegeven pH-trajecten kan de R_D -waarde nu worden berekend. Voor het front van pH 3,5 bedraagt de R_D -waarde 7,2 ($\epsilon_w C = 0,00012$ meq.cm⁻³) en voor het front van pH 2,6 is de R_D -waarde 14,9

($\epsilon_w C = 0,00088 \text{ meq.cm}^{-3}$). De resultaten van de berekening zijn weer-gegeven in figuur 2. Aangenomen is dat het watervoerend pakket kalkloos is en eenzelfde zuurbindend vermogen heeft als de humusarme bovengrond.

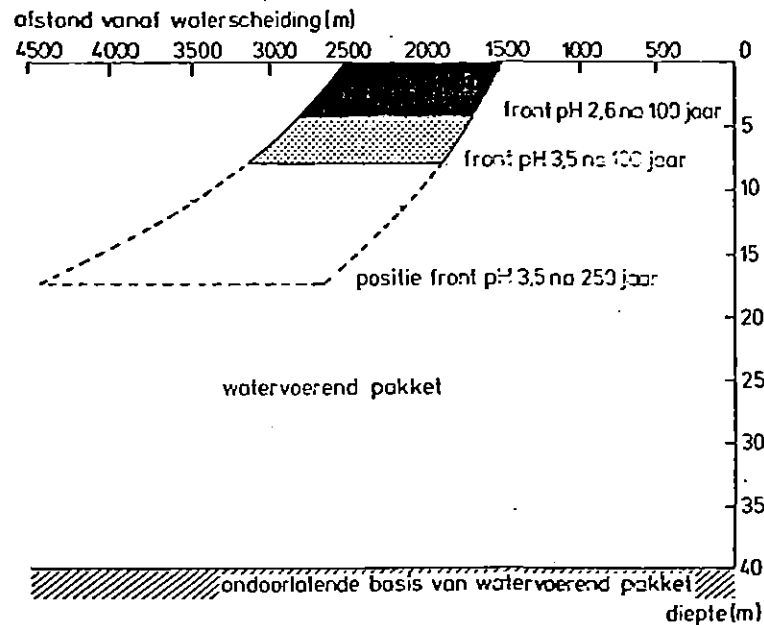


Fig. 2. Voortschrijding van zuurfronten in het grondwater onder een natuurterrein met bos op humusarme zandgrond bij een zuurbelasting van $7,5 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ (watervoerend pakket bestaat uit kalkloze zandafzettingen)

De berekeningen laten zien (tabel 8 en figuur 2) dat ook in de meest kwetsbare gronden de indringing van zuurfronten toch nog vrij traag verloopt. Zo zal het meer dan 100 jaar duren voor het front van pH 3,5 een diepte van 10 meter heeft bereikt. Overigens kan een daling tot pH 3,5 reeds optreden bij een jaarlijkse zuurbelasting van $0,95 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$. Zoals bleek uit tabel 4 was vóór 1940 waarschijnlijk al sprake van een dergelijke zuurbelasting. Voor een verdergaande daling van de pH tot 2,6 is een hogere zuurbelasting van $7,5 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ nodig. Dergelijke hoge zuurbelastingen dateren mogelijk van de laatste 10-15 jaar, dat wil zeggen dat het front van pH 2,6 nog niet veel dieper dan 50 cm kan zijn ingedrongen in de grond.

De hier berekende effecten zijn vermoedelijk overschat omdat de bijdrage van verwerking groter zal zijn dan blijkt uit de titratiecurve. Dit betekent dat de fronten minder scherp zullen zijn en dat de pH met de diepte geleidelijk toeneemt.

6. KWETSBAARHEID VAN DE BODEM EN HET GRONDWATER

Verzuring van de bodem door atmosferische depositie hoeft niet direct te leiden tot pH-verlaging. In gronden met een groot zuurbindend vermogen in het pH-traject 5-8 (kalkrijke gronden) zal de toevoer van zuur wel leiden tot aantasting van het zuurbindend vermogen (oplossen van kalk) maar nauwelijks tot verlaging van de pH zolang nog kalk aanwezig is. Pas wanneer de kalkbuffer volledig is verdwenen zal daling van de pH optreden. De toevoer van zuur vanuit de atmosfeer is echter niet de enige bron van verzuring. Zoals reeds eerder genoemd spelen ook de mineralisatie van organische stof met CO_2 -productie, de opname van voedingsstoffen door de vegetatie en allerlei microbiologische processen zoals nitrificatie, denitrificatie en sulfaatreductie een belangrijke rol. VAN BREEMEN e.a. (1983) hebben een berekening gemaakt van de bijdrage van deze processen aan de H^+ -balans in de grond.

Zij berekenden een totale netto zuurinput voor kalkhoudende gronden in de orde van $15\text{--}25 \text{ keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$, waarvan circa 15% afkomstig was van de zure depositie vanuit de atmosfeer. In zure zandgronden vonden zij een totale netto zuurinput in de orde van $5 \text{ keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$, waarvan circa 70% afkomstig was van zure depositie.

Daaruit blijkt dat in kalkrijke gronden de ontkalking vrijwel geheel is toe te schrijven aan CO_2 -productie door afbraak van organische stof. In zure gronden speelt de CO_2 -productie slechts een geringe rol, omdat beneden pH 5,5 de geproduceerde CO_2 vrijwel geheel ontwijkt naar de atmosfeer en niet bijdraagt aan een verdere verzuring van de bodem.

In een kalkhoudende grond met een zuurbindend vermogen van $3 \text{ meq} \cdot \text{cm}^{-3}$ en een totale netto zuurinput van $0,25 \text{ meq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{jaar}^{-1}$ ($= 25 \text{ keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$) ligt de jaarlijkse indringing van het zuurfront in de orde van $0,08 \text{ cm} \cdot \text{jaar}^{-1}$ ($= 8 \text{ cm}$ in 100 jaar). Het onkalkingspro-

ces verloopt dus ondanks de veel hogere zuurproductie in kalkrijke gronden bijzonder traag.

In humusarme zandgronden met een zuurbindend vermogen van $0,015 \text{ meq.cm}^{-3}$ en een netto zuurinput van $0,05 \text{ meq.cm}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ ($= 5 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$) ligt de jaarlijkse indringing van het zuurfront in de orde $3,5 \text{ cm.jaar}^{-1}$ (3,50 meter in 100 jaar). Overigens dient hier onderscheid gemaakt te worden naar pH-trajecten met bijbehorend zuurbindend vermogen (zie hfdst. 5).

De meest kwetsbare gronden zijn die gronden die boven pH 3 à 3,5 nauwelijks zuurbindend vermogen hebben. Dit betreft de kalkloze zandgronden met vrijwel geen humus en kleideeltjes (lage CEC), dat zijn met name de humusarme zandgronden in het oosten en zuiden van Nederland. Problemen als gevolg van zure depositie zullen daar uitsluitend beperkt zijn tot de natuurterreinen.

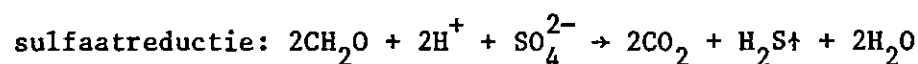
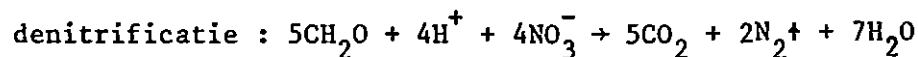
Op cultuurgronden zal de zure depositie in het algemeen niet leiden tot pH-verlaging omdat hier de pH van de grond regelmatig op peil wordt gehouden met onderhoudsbekalkingen. De jaarlijkse zuurdepositie vanuit de atmosfeer vergt een extra onderhoudsbekalking van naar schatting $125\text{--}200 \text{ kg CaCO}_3.\text{ha}^{-1}$ ($\approx 70\text{--}110 \text{ kg CaO.ha}^{-1}$) per jaar om de pH op peil te houden.

De kwetsbaarheid van het grondwater is sterk afhankelijk van de geologische opbouw van het bodemprofiel. De meest kwetsbare situaties zijn die waarin een afdekkend pakket (klei-, veen- of leemhoudende lagen) ontbreekt en het vaak grofzandige watervoerende pakket tot aan het maaiveld reikt. Deze situatie is vooral kwetsbaar als de zandlagen van het watervoerende pakket tot grote diepte kalkloos zijn. In dat geval is het zuurbindend vermogen zeer gering en kunnen zuurfronten relatief snel doordringen in het grondwater.

Indien wel kalk in het watervoerende pakket aanwezig is, bijvoorbeeld $0,1\% \text{ CaCO}_3$, dan levert dit een buffercapaciteit van $0,028 \text{ meq.cm}^{-3}$ in het pH-traject 7-5. De voortschrijdingssnelheid van het pH 5-front blijkt dan veel kleiner te zijn dan van het pH 3,5-front. Dit betekent dat bij toevoer van zuur water uit de bovengrond met een pH 3,5 een vrij scherpe overgang van pH 7→3,5 zal ontstaan. Dit front verplaatst zich met een snelheid van circa $0,3 \text{ cm.jaar}^{-1}$. Zodra dit front echter wordt ingehaald door het pH 2,6-front, zal door de hogere zuurbelasting de indringingssnelheid toenemen tot $1,7 \text{ cm.jaar}^{-1}$.

In kalkhoudende lagen in watervoerende pakketten is de bijdrage van CO_2 -productie aan de ontkalking naar verwachting gering. De CO_2 -productie vindt vooral plaats in de bovengrond waar regelmatig organische stof wordt toegevoerd, maar neemt snel af met de diepte. In het watervoerende pakket zal de CO_2 -productie zeer gering zijn, tenzij organische stoffen worden toegevoerd of ter plaatse aanwezig zijn (veenlagen). Dit betekent dat de ontkalking in watervoerende pakketten in hoofdzaak het gevolg zal zijn van de infiltratie van zuur water uit bovenliggende lagen.

De aeratie van het grondwater speelt een belangrijke rol bij de verzuringsprocessen. Zo kan de verzuring door H_2SO_4 en HNO_3 onder anaerobe omstandigheden geneutraliseerd worden door:



Hierbij ontwijken N_2 en H_2S uit het bodemsysteem. Uit de reacties blijkt dat voor deze reductieprocessen afbreekbare organische stof beschikbaar moet zijn. Juist in de kwetsbare gebieden is het grondwater vaak aeroob omdat organische stof ontbreekt.

Ook als het zuurfront het grondwater nog niet heeft bereikt, heeft een voortschrijdende verzuring in de bovengrond gevolgen voor de grondwaterkwaliteit. Neutralisatie van H^+ -ionen door oplossing van kalk, oxyden en hydroxyden of door adsorptie aan het klei-humus complex leidt tot mobilisatie van kationen, zoals Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} en andere zware metalen, die vervolgens samen met de zurresten SO_4^{2-} en NO_3^- uitspoelen naar het grondwater. Dit leidt tot een toename van de ionsterkte (en geleidbaarheid) van het grondwater. Dergelijke effecten zijn ook in het diepe grondwater te verwachten, omdat ze vóórlopen op het eigenlijke zuurfront.

7. WAARGENOMEN EFFECTEN IN HET GRONDWATER

Uit gegevens van KEMMERS (1983) en KEMMERS en JANSEN (1980) blijkt dat in terreinen met natuurlijke begroeiing (Peelgebied, Groot Zandbrink bij Leusden) regelmatig pH-waarden van 4,0 of lager voorkomen in het ondiepe grondwater (tot circa 50 cm beneden de grondwaterspiegel). Deze lage pH-waarden gaan met name onder bos gepaard met hoge sulfaatgehalten ($200-600 \text{ mg SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$) en hoge nitraatgehalten ($70-190 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$). Hoewel in deze gevallen de Cl-gehalten vrij hoog zijn ($50-100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) lijkt het, gezien de beschouwing in hoofdstuk 3, mogelijk dat deze effecten (met uitzondering van het hoge SO_4 -gehalte) toe te schrijven zijn aan de atmosferische depositie.

Uit dit onderzoek blijkt tevens dat met toenemende diepte in het grondwater de pH snel toeneemt. Ongeveer 1 meter dieper in het grondwater was de pH al weer gestegen tot 5 of hoger. Het zuurfront van pH 3,5 à 4,0 bleek hier circa 1-2 meter diep te zijn ingedrongen. Het front vertoonde een scherpe overgang van pH < 4,0 naar pH > 5,0. Verzuring tot pH-waarden < 3,0 werd niet waargenomen op deze onderzoeksobjecten.

OOSTEROM en VAN SCHIJNDEL (1979) vermelden voor enkele bospercelen pH-waarden van 3,7-4,5 voor het bovenste grondwater (circa 1 à 2 meter -mv) met $50-100 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ (met uitzondering van 3 percelen waar NO_3 door denitrificatie is verdwenen) en $45-417 \text{ mg SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$.

De door meerdere onderzoekers gerapporteerde hoge SO_4 -gehalten van $> 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zijn op grond van de atmosferische depositie niet goed te verklaren (zie ook hfdst. 3). Uit figuur 3 zou de conclusie getrokken kunnen worden dat deze hoge SO_4 -gehalten van zeer recente datum zijn. Mogelijk spelen hier ook andere, voor alsnog onbekende, factoren een rol.

APPELO (1982) vermeldt, dat op de Veluwe het effect van zure regen merkbaar is tot 15 meter diepte. De juistheid van deze conclusie moet echter in twijfel worden getrokken. Zijn gegevens wijzen erop dat de bodem op de Veluwe tot circa 25 meter diepte ontkalkt is. Beneden dit niveau schommelt de pH rond 8, daarboven loopt de pH terug tot 4 in de bovenste meters. In het traject van 5-25 meter diepte vindt hij pH-waarden tussen 5 en 8, dat wil zeggen hier wordt het zure water uit boven-

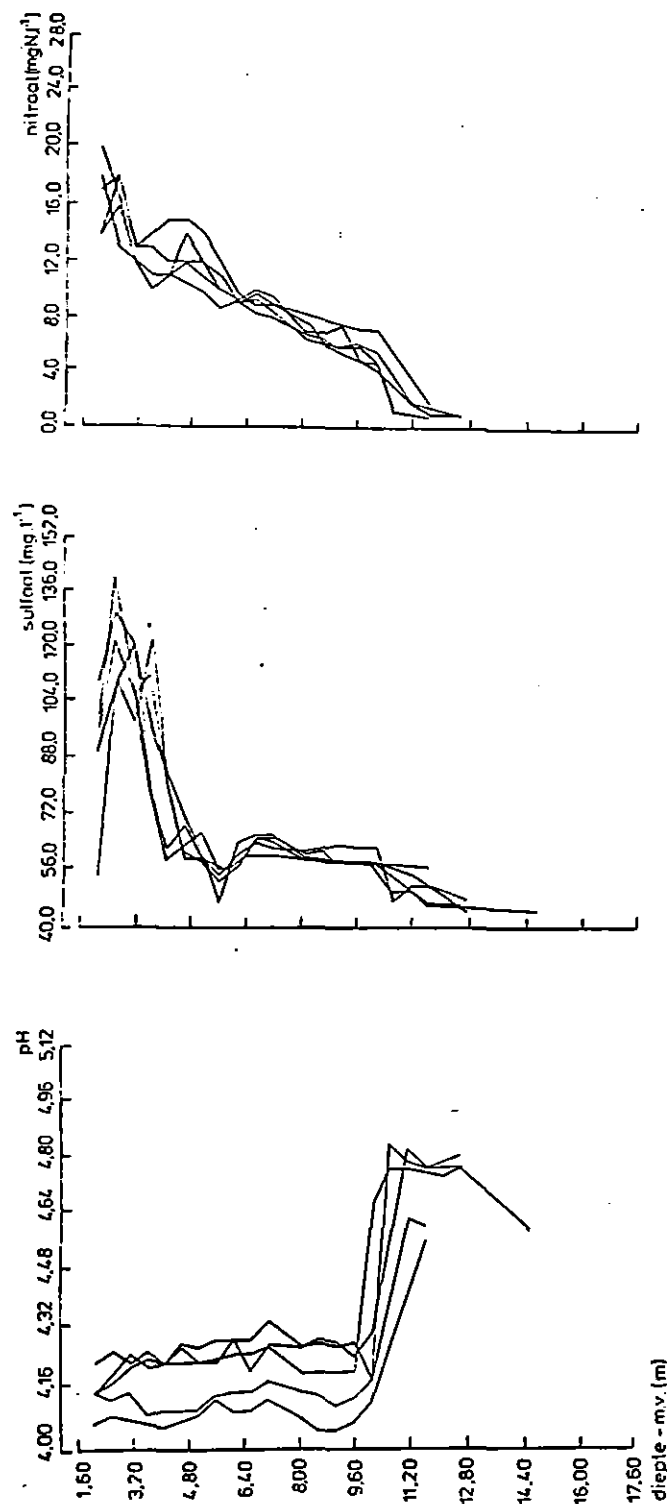


Fig. 3. Verloop van pH, SO_4 - en NO_3 -gehalte met de diepte in een natuurterrein in het Peelgebied (naar VAN DUIVENBOODEN, 1983; BOUMANS, 1983)

liggende lagen geneutraliseerd door oplossen van kalk. Dit ontkalkingsproces vindt ook plaats als regenwater met een pH 5 à 6 in de bodem dringt (schoon regenwater in evenwicht met 0,03% CO₂ in de atmosfeer heeft een pH van 5,7). In feite is dit ontkalkingsproces al aan de gang sinds de afzetting van de sedimenten. De recente verzuring van de regen heeft daar weinig of niets mee te maken.

Op minder dan 5 meter diepte vindt APPELO (1982) pH-waarden tussen 4 en 5, die waarschijnlijk wel het gevolg zijn van de verzuring van het regenwater. Daarbij moet dan wel worden verondersteld dat deze verzuring reeds meer dan 50 jaar aan de gang is (zie hfdst. 5). Ook in dit onderzoek gingen de lage pH-waarden gepaard met hoge SO₄- en NO₃-gehalten. Tevens werden relatief hoge Al-concentraties gemeten, wat er op wijst dat de Al-buffer is aangetast door de verzuring.

Onderzoek van VAN DUIVENBOODEN (1983) en BOUMANS (1983) heeft aangetoond dat plaatselijk verzuring tot pH 4 is waargenomen tot meer dan 10 meter diepte. Een voorbeeld is gegeven in figuur 3, waar een duidelijk zuurfront met een scherpe overgang van pH 4,1 à 4,2 naar pH 4,8 is waar te nemen. Ondiep in het grondwater worden hoge SO₄-gehalten (tot 120 mg.l⁻¹) en hoge NO₃-gehalten (tot 80 mg NO₃.l⁻¹) aangetroffen die met de diepte geleidelijk afnemen. Deze afname met de diepte reflecteert de geleidelijke toename van S- en N-gehalten in de atmosferische depositie met de tijd. Afname van deze concentraties met de diepte als gevolg van sulfaatreductie en denitrificatie is niet waarschijnlijk omdat deze processen gepaard gaan met een duidelijke pH-stijging en dat is hier niet het geval. De geleidelijke toename in zuurdepositie is in dit profiel niet waarneembaar. Verzuring tot pH-waarden lager dan pH 4 is kennelijk nog niet doorgedrongen tot het grondwater en speelt zich alleen af in de onverzadigde zone (minder dan 1 meter- mv).

Indien in zandgronden de verzuring tot pH-waarden < 5 als maat wordt aangehouden voor effecten van zure regen dan blijkt dat in de meest kwetsbare gebieden de verzuring tot pH 4,0 is doorgedrongen tot 5 à 10 meter diepte. Lagere pH-waarden in het traject 3,5-4,0 worden alleen in de bovenste 1 à 2 meter aangetroffen. Verdergaande verzuring tot pH-waarden < 3,5 is alleen in de bovengrond geconstateerd tot maximaal 50 cm diepte. Deze extreme effecten zijn uitsluitend te constateren

in de hoger gelegen natuurterreinen op humusarme zandgrond met overwegend bosbegroeiing.

Verzuring tot pH 3,5 à 4 was in principe reeds mogelijk vóór 1940, gezien de toenmalige samenstelling van het regenwater (LEEFLANG, 1938; geciteerd door APPELO, 1982) en de daaruit af te leiden depositie van potentieel zure stoffen (incl. droge depositie: $0,8-1,0 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$).

Verzuring tot pH 3 of lager is alleen mogelijk bij hoge zuurbelastingen ($3-7,5 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$), zoals deze in de afgelopen 10 à 25 jaar zijn voorgekomen. Deze extreme verzuring is nog slechts relatief kort aan de gang en de effecten zijn daarom alleen aantoonbaar in de bovenste 50 cm van het bodemprofiel. De sterke toename in NO_3^- en SO_4^- -gehalten is wel op grotere diepte waarneembaar omdat deze effecten sneller doordringen in de diepte dan het pH-verlagingseffect.

8. CONCLUSIES

Op grond van de hier beschreven berekeningen, welke zijn vergeleken met gegevens beschikbaar in de literatuur, kunnen de volgende conclusies worden geformuleerd met betrekking tot de effecten van zure regen op de kwaliteit van bodem en grondwater:

- Cultuurgronden zijn, ongeacht de grondsoort, weinig kwetsbaar omdat hier de pH van de grond op peil wordt gehouden met regelmatige onderhoudsbekalkingen. De zure regen vergt een extra onderhoudsbekalking van naar schatting $125-200 \text{ kg CaCO}_3.\text{ha}^{-1}$ ($\approx 70-110 \text{ kg CaO.ha}^{-1}$) per jaar.
- De meest kwetsbare gronden zijn de natuurterreinen op humusarme zandgrond in de hoger gelegen infiltratiegebieden in het oosten en zuiden van Nederland. Deze gronden hebben een minimaal zuurbindend vermogen met name in het pH-traject 3,5-5,0.
- Het grondwater is het meest kwetsbaar met betrekking tot verzuring in zandgebieden waar geen afdekkend pakket (klei, veen, leem) aanwezig is boven het watervoerende pakket en waar de zandlagen tot grotere diepte kalkloos zijn.

- In de meest kwetsbare natuurterreinen is het effect van zure regen op de grondwaterkwaliteit merkbaar tot een diepte van 5 à 10 meter. De pH is daar gedaald tot circa pH 4,0. Verzuring tot pH-waarden van circa 3,5 is alleen aantoonbaar in de bovenste 2 meter van het bodemprofiel en verzuring tot pH 3,0 of lager is alleen in de bovenste 50 cm geconstateerd. De verzuring gaat gepaard met hoge SO_4 - en NO_3 -concentraties.
- Op grond van berekende indringingssnelheden blijkt dat in de meest kwetsbare gronden het zuurfront van pH 3,5 à 4 relatief snel indringt (max. 10 cm per jaar). Niettemin betekent dit dat lage pH-waarden op 5-10 meter diepte alleen verklaarbaar zijn als aangenomen wordt dat er reeds 50-100 jaar sprake is van depositie van (potentieel) zure stoffen vanuit de atmosfeer. Het blijkt nu, dat reeds vóór 1940 een zuurbelasting van $0,8-1,0 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ plaatsvond, genoeg om de pH van het infiltrerende regenwater te laten dalen tot pH 3,5.
- Bij de huidige zuurbelasting ($3-7,5 \text{ keq.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$, afhankelijk van de vegetatiesoort) kan de pH van het infiltrerende water dalen tot pH 2,6 à 3,0. De indringing van dit zuurfront verloopt echter veel trager (max. 5 cm per jaar) en is momenteel niet dieper dan 50 cm in de bodem ingedrongen. Dit is te danken aan het relatief grote zuurbindend vermogen in het traject pH 2,6-3,5.
- Verzuring van de bovengrond leidt tot mobilisatie van kationen, zoals Na, K, Ca, Mg, Fe, Al en andere zware metalen, die met de zuurresten SO_4 en NO_3 (in kalkrijke gronden ook HCO_3) uitspoelen en in het grondwater terecht komen, waardoor de hardheid, de ionsterkte en het geleidingsvermogen van het grondwater toenemen.

9. LITERATUUR

- AALST, R.M. VAN en H.S.M.A. DIEDEREN, 1982. De rol van stikstofoxyden en ammoniak bij de depositie vanuit de lucht van bemestende en verzurende stoffen op de Nederlandse bodem. Rapport nr. R83/42, TNO.
- BOTS, W.C.P.M., P.C. JANSEN en G.J. NOORDEWIER, 1978. Fysisch-chemische samenstelling van oppervlakte- en grondwater in het noorden des lands. Reg. Studies 13, ICW, Wageningen, 111 pp.
- BOUMANS, L.J.M., 1983. Grondwaterkwaliteitsvariatiën naar de diepte en naar de tijd. RID-rapport (in voorbereiding).
- BREEMEN, N. VAN, P.A. BURROUGH, E.J. VELTHORST, H.F. DOBBEN, T. DE WIT, T.B. RIDDER and H.F.R. REIJNDERS, 1982. Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. Nature 299: 548-550.
- BREEMEN, N. VAN, J. MULDER and C.T. DRISCOLL, 1983. Acidification and alkalization of soils. Plant & Soil (in press).
- BREEMEN, N. VAN, C.T. DRISCOLL and J. MULDER, 1983. The role of acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature (in press).
- BREEMEN, N. VAN and E.R. JORDENS, 1983. Effects of atmospheric ammonium sulfate on calcareous and non-calcareous soils of woodlands in the Netherlands. In: Effect of accumulation of air pollutants in forest ecosystems (Eds.: B. Ulrich and J. Pankrath), D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, p. 171-182.
- BREEUWSMA, A. en W. DE VRIES, 1983. Notitie ten behoeve van Deelrapport over effecten van zure regen op bodem en grondwater. In: nota 125, IB, Haren.
- CATTENSTART, G.C., 1979. De basisbelasting van het grondwater onder natuurterreinen. In: Verslag van een stage bij het ICW, Wageningen. Stage-rapport, HLS, 's-Hertogenbosch, 63 pp.
- DUIVENBOODEN, W. VAN, 1983. Notitie ten behoeve van Deelrapport over effecten van zure regen op bodem en grondwater. In: Nota 125, IB, Haren.

- HOEKS, J., 1977. Berekening van grondwaterverontreiniging bij puntbelastingen. Nota 968, ICW, Wageningen, 22 pp.
- HOEKS, J., 1981. Analytical solutions for transport of conservative and non-conservative contaminants in groundwater systems. Water, Air and Soil Poll. 16: 339-350; Techn. Bull. n.s. 2, ICW, Wageningen.
- KEMMERS, R.H., 1983. Persoonlijke mededeling.
- KEMMERS, R.H. en P.C. JANSSEN, 1980. De invloed van chemische factoren in grondwater en bodem op enkele vegetatietypen in het CRM-reservaat "Groot-Zandbrink". Nota 1181, ICW, Wageningen, 37 pp (excl. bijlagen).
- OOSTEROM, H.P. en J.H.M.W. VAN SCHIJNDEL, 1979. De chemische samenstelling van het bovenste grondwater bij natuurlijke begroeiingen op kalkarme zandgrond. Nota 1075, ICW, Wageningen, 27 pp.
- STEENVOORDEN, J.H.A.M. en G. VAN DAM, 1977. De chemische samenstelling van bodemvocht en grondwater in een aantal proefgebiedjes van Midden-Brabant (Relatie-onderzoek landbouw/bosbouw-natuur). Nota 976, ICW, Wageningen, 18 pp (excl. bijlagen).
- ULRICH, B., 1981. Ökologische Gruppierung von Böden nach ihren chemischen Bodenzustand. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144: 289-305.
- ULRICH, B., 1983. Soil acidity and its relationship to acid deposition. In: Effects of air pollutants in forest ecosystems (Ed.: B. Ulrich and J. Pankrath), Reidel Publ. Co., Dordrecht, p. 127-146.