



Gijsbert Cirkel, KWR Watercycle Research Institute  
Kees van Beek, KWR Watercycle Research Institute

# Sulfaat, bedreiging of zegen voor vorming kalkmoeras?

**Aanvoer van sulfaatrijk grondwater en sulfaatreductie worden gezien als een bedreiging voor het voortbestaan van grondwaterafhankelijke natuur. Sulfaat kan namelijk in anaerobe milieus organisch materiaal oxideren, waarbij onder andere ingebouwd fosfaat en ammonium vrijkomen. Bovendien ontstaat bij dit proces sulfide, dat voor de meeste plantensoorten toxisch is. Daar komt bij dat sulfide in staat is fosfaat van ijzercomplexen te verdringen<sup>1</sup>. Hoge sulfaatconcentraties kunnen dus op diverse manieren oorzaak zijn van achteruitgang van karakteristieke vegetaties voor voedselarme tot matig voedselrijke omstandigheden. Onderzoek in een Utrechts kwelgevoed kalkmoerasje roept echter de vraag op of sulfaatrijk grondwater altijd een probleem is en of het in sommige omstandigheden niet zelfs een voorwaarde is voor kalkrijke omstandigheden.**

In het kader van het bedrijfstakonderzoek voor de drinkwaterbedrijven in Nederland en een door NWO gefinancierd promotieonderzoek is vanaf 2008 tot en met 2010 het hydrologisch en hydrochemisch functioneren van natuurgebied 'het Meeuwenkampje' onderzocht. Dit nabij Veenendaal gelegen kalkmoeras herbergt op een oppervlak van slechts enkele hectaren een zeer groot aantal plantensoorten, waaronder maar liefst 23 soorten die op de rode lijst voorkomen, en negen wettelijk beschermde soorten volgens de Flora- en faunawet (onder andere vetblad en grote muggenorchis). Ondanks de nabijheid van intensieve landbouw, een spoorlijn, een snelweg en stedelijk gebied zijn de soortensamenstelling en vegetatiepatronen al tientallen jaren stabiel.

Kalkmoerassen komen verspreid over heel Europa voor, waarbij het vrijwel altijd gaat om relatief kleine en bijzondere plekken. Door ontwatering en bemesting zijn kalkmoerassen extreem zeldzaam geworden. In Nederland is bijvoorbeeld nog slechts tien hectare aanwezig. De hoge soortenrijkdom en de vele zeldzame soorten hangen samen met het bijzondere milieu: natte, voedselarme, kalkrijke bodems. Vanwege de bedreigde soorten in dit zeldzame milieu is het belangrijk meer inzicht te krijgen in de werking van het systeem. Vragen bij het onderzoek waren onder meer: wat is de herkomst van het grondwater, wat is de oorzaak/basis voor de gebufferde

*Vetblad, één van de vele zeldzame soorten in het Meeuwenkampje.*



omstandigheden, welke risico's bestaan op verzuring en eutrofiëring door veranderingen in grondwaterstromingen en door grondwaterverontreiniging, en welke acties zijn eventueel nodig om het kalkmoeras duurzaam in stand te houden?

Om bovenstaande vragen te beantwoorden, is een groot aantal metingen uitgevoerd aan de kwaliteit van het grondwater, het oppervlaktewater en het bodemvocht in en rond het reservaat. Deze metingen in combinatie met historische gegevens van onder andere Alterra<sup>2)</sup> en met aanvullende analyse van diepe peilbuizen door Vitens bleken een goed inzicht te geven in de hydrologische en hydrochemische werking van het systeem.

### Herkomst opwellend grondwater

Het voorkomen van zoveel bijzondere plantensoorten is natuurlijk niet toevallig. Het reservaat ligt precies op de rand van de verbreiding van Eemklei en Drenthe klei in de ondergrond. Verder liggen ten westen en ten zuiden van het reservaat de overschoven stuwwallen Emmikhuizerberg en de Vendel. Onder de Eemklei en Drenthe klei toestromend grondwater wordt hierdoor als het ware naar boven gedwongen, waardoor een forse kwelflux ontstaat over de Eemklei. Dit resulteert in een zeer stabiele waterhuishouding.

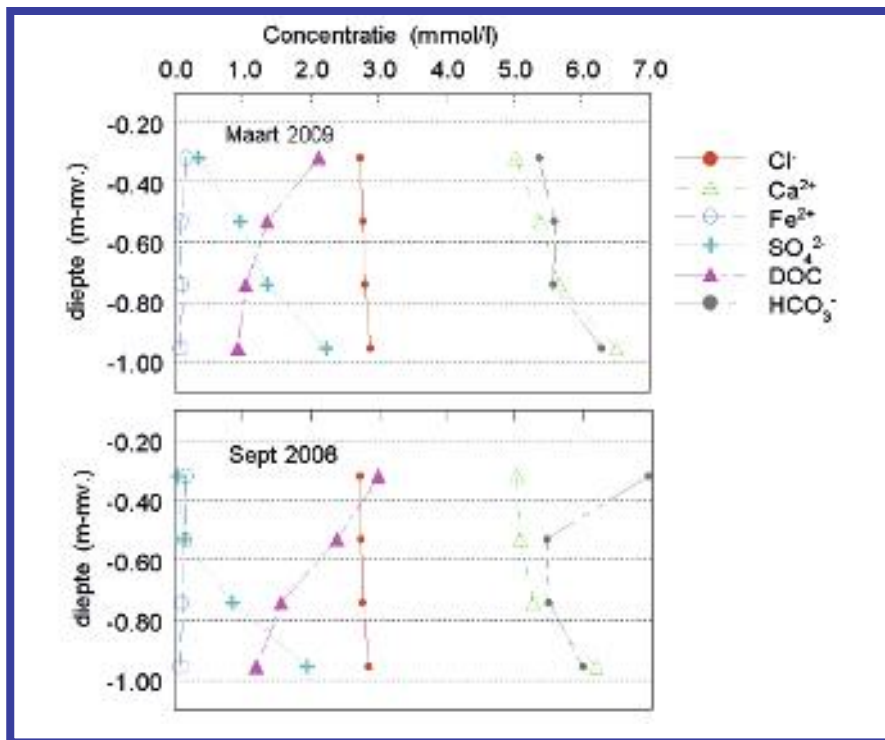
Vaak wordt het voorkomen van zeer soortenrijke 'kwelafhankelijke' natuur toegeschreven aan de toestroom van oud diep grondwater, bijvoorbeeld afkomstig van de Veluwe. Het Meeuwenkampje wordt echter niet zozeer gevoed door dit oude grondwater van de Veluwe, maar door een veel lokaler op de regionale grondwaterstroming genest systeem met een intrekgebied rond Ederveen.

Uit analyses van de waterkwaliteit blijkt dit lokale water, in tegenstelling tot het van de Veluwe afkomstige grondwater, sterk antropogeen beïnvloed. Dit uit zich onder meer in hoge chloride- en ammoniumgehalten (respectievelijk tot boven 100 en 2 mg/l). Opvallend is verder de sterk verhoogde sulfaatconcentratie (tot ruim 200 mg/l) en hoge totale hardheid en alkaliteit.

Dit roept uiteraard de vraag op hoe het kan dat de vegetatie in het Meeuwenkampje, ondanks de hoge concentratie sulfaat in het toestromende grondwater, geen significante tekenen van achteruitgang of eutrofiëring vertoont. Na 1976 (toen tweehuizige zegge en geelhartje verdwenen) zijn geen soorten meer uit het reservaat verdwenen.

### Waterkwaliteitsveranderingen in de ondiepe ondergrond

Om de invloed van het sulfaatrijke kwelwater te onderzoeken, zijn op vier dieptes bodemvochtmonsters genomen. Na een meetperiode van ruim twee jaar zijn grondmonsters gestoken en geanalyseerd. De chemische samenstelling van het bodemvocht en grondwater laat een over de tijd opvallend stabiel patroon zien. Ter illustratie zijn de meetresultaten van september 2008 en maart 2009 weergegeven (zie afbeelding 1).



Afb. 1: Waterkwaliteit ondiep grondwater en bodemvocht in september 2008 en maart 2009.

Omdat chloride een conservatieve stof is, kan het concentratieverloop worden gebruikt als ijklijn voor de mate van verdunning van andere stoffen. Het verloop met de diepte van chloride is een nagenoeg rechte verticale lijn. Indikking of verdunning treden dus vrijwel niet op. Dit wijst op relatief sterke (opwaartse) doorstroming van het profiel. Op basis van modelberekeningen is de kwelflux geschat op twee tot drie millimeter per dag.

Zeer opvallend is de vrijwel lineaire afname van sulfaat. Deze afname duidt op een sterke reductie. Bij reductie van sulfaat onder invloed van organisch materiaal worden sulfiden en bicarbonaat gevormd (zie kader op pagina 33). Deze worden door het aanwezige ijzer vastgelegd als pyriet. Omdat organisch materiaal nooit volledig wordt afgebroken, ontstaan naast bicarbonaat brokstukken organisch materiaal.

Het grondwater in het profiel is verzadigd met kalk. De productie van extra bicarbonaat als gevolg van de afbraak van organische stof resulteert daarom in oververzadiging en daarmee tot neerslag van kalk. Deze is zichtbaar in de vrij sterke afname van  $\text{Ca}^{2+}$  in de stromingsrichting. In het verloop van de afname van  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{HCO}_3^-$  is een trendbreuk zichtbaar. De afnamesnelheid van  $\text{Ca}^{2+}$  is onderin het profiel hoger dan vanaf circa 75 cm beneden maaiveld. Een mogelijke oorzaak hiervoor is de toename van organische zuren (DOC) en fosfaat in de stroomrichting, waardoor het neerslaan van calciet gehinderd wordt<sup>4)</sup>.

Zoals al aangegeven komen bij de afbraak van organisch materiaal door sulfaatreductie naast  $\text{HCO}_3^-$  en DOC ook nutriënten vrij. Het gaat hierbij vooral om fosfaat (complexen) en stikstof in de vorm van ammonium. Opvallend genoeg is in de metingen echter geen verhoogde concentratie fosfaat

aanwezig en neemt het ammoniumgehalte sterk af in de stroomrichting. De gemeten fosfaatconcentratie in het bodemvocht is kleiner dan de detectiegrens en dus zeer laag. Een mogelijke verklaring is de aanwezigheid van een overmaat  $\text{Ca}^{2+}$  en een pH tussen 6,7 en 6,9. Fosfaat kan hierdoor op verschillende manieren worden vastgelegd, hetzij geadsorbeerd aan ijzer en/of aluminium hydroxiden, hetzij als co-precipitaat met calciet of als calciumfosfaatneerslag. Het voedselarme karakter blijft hierdoor gehandhaafd.

Geochemische analyse van bodemmonsters ondersteunt bovenstaande redenering. In het traject tussen 1.3 en 1.0 meter beneden maaiveld bestaat de bodem voor tweederde uit kalk. Kalkgytja uit het vroeg-Holoceen wellicht? Boven één meter beneden maaiveld daalt het kalkgehalte naar het nog steeds vrij hoge niveau van twee tot vijf procent, wat duidt op actieve afzetting van kalk in het veen. In het profiel is op ongeveer één meter beneden maaiveld een sprong aanwezig naar hoge mineraal zwavelgehalten ( $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ) die hoog blijven tot circa 0,35 meter beneden maaiveld, om dan zeer snel weer af te nemen. De aanwezigheid van deze ijzersulfiden (pyriet) wordt ondersteund door verhoogde gehalten van voor pyriet typische sporenelementen als nikkel, zink en arseen in dit deel van het profiel.

Opvallend is verder de afname van reactief ijzer die gelijk opgaat met de toename van pyriet. De totale hoeveelheid ijzer in de vaste fase van het profiel neemt echter niet af in de stromingsrichting. IJzer(hydr)oxiden worden dus direct omgevormd in ijzersulfiden en mogelijk ijzercarbonaten. Tegen de tijd dat het kwelwater de onderzijde van de wortelzone bereikt, zijn vrijwel geen sulfaat of sulfides meer in oplossing en is het water arm aan nutriënten. Het water is echter nog steeds extreem rijk aan calcium

en bicarbonaat. Door het doorstromen van de veenlaag is het kwelwater met een sterke landbouwinvloed omgezet naar een watertype dat gunstig is voor plantensoorten van relatieve voedselarme en zeer basenrijke standplaatsen zoals de zeldzame grote muggenorchis en vetblad.

### Bedreiging of zegen?

Aanvoer van sulfaatrijk grondwater en sulfaatreductie worden vrijwel altijd gezien als bedreiging voor grondwaterafhankelijke natuur. Metingen in een extreem soortenrijk kalkmoeras laten echter zien dat dit niet altijd het geval hoeft te zijn. Het lijkt er zelfs op dat de instroom van sulfaatrijk, maar hard en alkalisch grondwater bijdraagt aan de gewenste condities voor het ontstaan van een kalkmoerasvegetatie in een Pleistoceen dekzandlandschap (i.e. zeer basenrijk grondwater, zeer lage beschikbaarheid van fosfaat). De beperkte veranderingen in vegetatiestructuur en -samenstelling over de laatste tientallen jaren laten zien dat het systeem zeer stabiel is zolang voldoende reactief ijzer en organisch materiaal beschikbaar zijn en de waterhuishouding op orde blijft. De accumulatie van pyriet in het bodemprofiel maakt het gebiedje namelijk wel zeer kwetsbaar voor bijvoorbeeld door klimaatverandering toenemende grondwaterstandsdynamiek en hiermee gepaard gaande oxidatie.

De vraag is natuurlijk hoe lang de aanvoer van aan sulfaat, calcium en bicarbonaat rijk grondwater al plaatsvindt. Hoge zwaveldeposities na de Tweede Wereldoorlog en pyrietafbraak door nitraat zijn voor de hand liggende bronnen. Maar het kan ook zijn dat sulfaataanvoer al begon met de ontginning en ontwatering van het voormalige Eder- en Doesburgerveen en daarmee al veel langer een (semi-) natuurlijke rol speelt bij de vorming van kalkmoeras in dekzandgebieden. Nadere uitwerking en kwantificering van de meetgegevens is hiervoor gewenst.

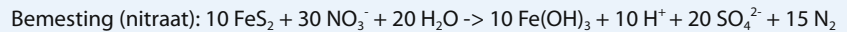
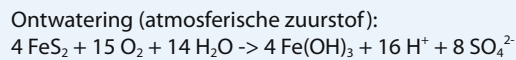
In het Meeuwenkampje zijn voornamelijk negatieve effecten aantoonbaar van instroom van sulfaatrijk water. De aanvoer van sulfaat en vorming van pyriet lijkt in het Meeuwenkampje zelfs een positieve bijdrage te leveren aan de aan instandhouding/ontwikkeling van het kalkmoeras. Is het Meeuwenkampje hierin een gelukkige uitzondering of zijn er meer kwelgebieden waar pyrietoxidatie in het intrekgebied een rol speelt of heeft gespeeld bij het ontstaan van kalkrijke condities? Het versterkende effect van secundaire pyrietvorming op de vorming van moeraskalk is bekend van kalkmoerassen in Slowakije<sup>6</sup>.

Recent bodemonderzoek in natuurgebied Willinks Weust wijst er eveneens op dat ook hier pyrietoxidatie en secundaire vastlegging van zwavel in een kwelgebied mogelijk bijdroeg aan de vorming van (inmiddels fossiele) moeraskalk. Mogelijk is bijstelling nodig van het beeld dat aanvoer van sulfaatrijk grondwater altijd nadelig is vanwege eutrofiëring en vergiftiging.

De hydrochemie van het naar het Meeuwenkampje toestromende grondwater kan worden verklaard aan de hand van een drietal zones. De locaties van de zones zijn in afbeelding 2 ruimtelijk weergegeven.

#### Zone 1: infiltratie, oxidatie pyriet en oplossing kalk

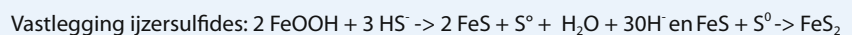
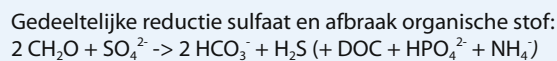
Voor de vorming van pyriet zijn afbreekbaar organisch materiaal, ijzer, aanvoer van sulfaat en reducerende omstandigheden de sleutelfactoren<sup>3</sup>. Deze waren tot in de eerste helft van de 20e eeuw allemaal aanwezig in het natte voormalige Eder- en Doesburgerveen (huidig intrekgebied Meeuwenkampje). Hierdoor heeft zich over lange tijd een grote voorraad pyriet in het profiel kunnen opbouwen. Met de aanleg van het Valleikanaal in de jaren '30 en de verdere ontwatering van de Gelderse Vallei is dit gebied van hydrologisch neutraal omgeslagen naar infiltratie. Tegelijk is de landbouw steeds intensiever geworden, waardoor ook de nitraatbelasting toenam. Zowel ontwatering als belasting met nitraat resulteert in pyrietoxidatie volgens de volgende vergelijkingen:



Bij de oxidatie van pyriet wordt naast sulfaat ook zuur gevormd, waardoor kalk in oplossing gaat. Op deze manier ontstaat een sulfaatrijk, hard en carbonaat rijk watertype wat afstroomt in de richting van het reservaat.

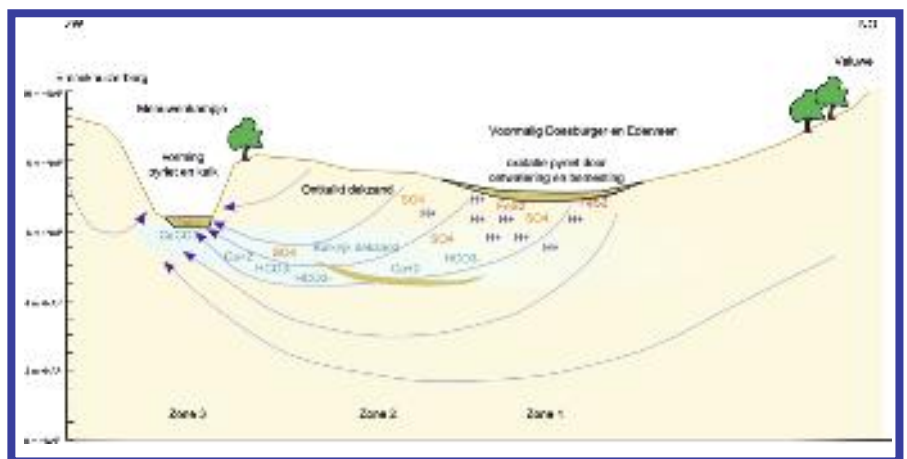
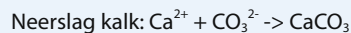
#### Zone 2: transport en beperkte reductie van sulfaat

Tijdens transport in de richting van het Meeuwenkampje ontmoet het grondwater nog enkele veenlaagjes. Een deel van het opgeloste sulfaat zal hierdoor weer gereduceerd worden en vastgelegd als ijzersulfides. Bij de reductie van sulfaat ontstaat bicarbonaat, waardoor het grondwater nog alkalischer wordt.



#### Zone 3: kwel, reductie van sulfaat en neerslag van kalk

In het Meeuwenkampje kwelt het water door een veenlaag van circa 0,5 tot drie meter dikte. Het instromende sulfaat wordt gereduceerd en uiteindelijk vastgelegd als pyriet. Ten gevolge van de reductieprocessen neemt de alkaliteit toe, waardoor kalk in het profiel kan neerslaan. Door de hoge pH en overmaat aan calcium zal vrijkomend fosfaat direct worden vastgelegd.



Afb. 2: Hydrochemische zoneringsprofiel van het Meeuwenkampje.

#### LITERATUUR

- 1) Lamers L., G. Dolle, S. van den Berg, S. van Delft en J. Roelofs (2001). Differential responses of freshwater wetland soils to sulphate pollution. *Biogeochemistry* 55, pag. 87-101.
- 2) Jansen P. en R. Kemmers (1995). Ecohydrologisch onderzoek in het natuurreservaat Het Meeuwenkampje. SC-DLO-rapport 398.
- 3) Van Beek K., M. Jalink en A. Meuleman (2001). De verzaveling van grondwater in zandgronden. *Landschap* nr. 4.
- 4) Inskeep W. en P. Bloom (1986). Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, pag. 1167-1172.
- 5) Grootjans . *et al.* (2005). Calcareous spring mires in Slovakia; jewels in the crown of the Mire Kingdom. *Biologiezentrum Linz, Austria.*
- 6) Van Delft B., F. Brouwer, M. van der Werff en R. Kemmers (2010). Natuurpotentie Willinks Weust, resultaten van een ecopedologisch onderzoek. *Alterra.*