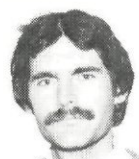


Elf verschillende bronnen van verzilting van grondwater in Nederland (Deel 2)

Na deel 1 (H₂O (28) nr. 24, p. 722-725), behandelen we in dit laatste deel de chemische samenstelling van grondwater met uiteenlopende bronnen van verzilting, het maximale niveau van verzilting in de onderscheiden gevallen, en de herkenning (diagnose) van het type verzilting via (semi)natuurlijke tracers.

1. Chemische samenstelling van de zoute(re) wateren

Voor enkele relatief wat zoutere tot zeer zoute grondwateren in Nederland, met



PIETER J. STUYFZAND
Kiwa NV Onderzoek en Advies



ROELOF J. STUURMAN
TNO Grondwater en Geo-energie

bekende herkomst, is een voorbeeld van de anorganisch chemische samenstelling weergegeven in tabel I. Het betreft, met uitzondering van de categorie 'gemengde wateren', vrijwel ongemengde watersoorten, die een eenduidige voedingsbron kennen met, waar relevant, een specifieke vorm van landgebruik. Van de 11 bronnen van verzilting ontbreekt alleen de categorie ontstaan door hyperfiltratie, omdat ons daarvan in Nederland geen bewezen voorbeelden bekend zijn.

Verzilde grondwateren kunnen, op basis van hun ontstaanswijze en chemische kenmerken, in drie groepen ingedeeld worden:

De continentale groep: 1-5 in tabel I

Dit zijn wateren met een (zeer) geringe mate van verzilting door verdamping, landbouw, atmosferische depositie van verstoven zeezout, infiltratie van oppervlaktewater via waterlopen, en lokale bodemverontreiniging.

Kenmerkend voor deze overigens zeer heterogene groep is meestal (!) het volgende.

- $\text{Cl}^- < 300 \text{ mg/l}$ (exclusief de zoutrijkere vuilpluimen, zoals die in tabel I);
- een relatief laag zuurstof-18 gehalte ($\delta^{18}\text{O} \leq -6\text{‰}$), wijzend op een regenwaterherkomst van het water;
- een hoge $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ verhouding (op mg/l-basis $> 0,3$), indicatief voor directe antropogene verontreiniging of oxydatie van ijzersulfiden onder andere door nitraat uit drijfmest. Door sulfaatreductie (zicht-

Samenvatting

In deel 1 zijn elf bronnen van verzilting van Nederlands grondwater besproken.

Er is daar gewezen op het belang van herkenning van de bron van verzilting om de ernst en de eventuele maatregelen te kunnen vaststellen. In dit laatste deel besteden wij aandacht aan de chemische samenstelling van grondwater met uiteenlopende vormen van verzilting en komen mede aan de hand daarvan tot een recept voor identificatie. Ook de gevolgen van en maatregelen tegen verzilting bij grondwaterwinning komen aan de orde.

Verzilde grondwateren kunnen in drie groepen ingedeeld worden:

(1) de 'continentale' groep, met een (zeer) geringe mate van verzilting door infiltratie van oppervlaktewater via waterlopen, landbouw, lokale bodemverontreiniging, verdamping en atmosferische depositie van verstoven zeezout. Kenmerkend is onder andere een lage Cl^- concentratie (meestal $< 300 \text{ mg/l}$), een laag zuurstof-18 gehalte ($\delta^{18}\text{O} \leq -6\text{‰}$), een hoge $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ verhouding (op mg/l-basis $> 0,3$) en de aanwezigheid van tritium.

(2) de 'mariene' groep, met een hoge mate van verzilting door indringing, transgressie of sedimentatie van Noordzeewater. Deze wateren zijn in het algemeen herkenbaar aan $\text{Cl}^- = 2.000\text{-}18.000 \text{ mg/l}$, een relatief hoog zuurstof-18 gehalte ($\delta^{18}\text{O} > -6\text{‰}$), een lage $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ verhouding (op mg/l-basis $< 0,2$), afwezigheid van tritium en organische microverontreinigingen.

(3) de rest-groep, bestaande uit wateren met een zeer uiteenlopende mate van verzilting (Cl^- meestal $20\text{-}130.000 \text{ mg/l}$) door menging (dispersie en diffusie), de uitloging van steenzout en hyperfiltratie (hier niet verder beschouwd). Kenmerkend voor steenzout-uitloosel is natuurlijk het zeer hoge zoutgehalte (het maximum ligt in Nederland rond de $200 \text{ g Cl}^-/\text{l}$) en daarnaast de relatieve armoede aan bromide en rijkdom aan strontium.

Bij het nader onderscheiden van verziltingsbronnen binnen genoemde 3 groepen helpen de volgende (semi)natuurlijke tracers: tritium, koolstof-14, chloride, nitraat en de volgende verhoudingen: (Br^-/Cl^-), ($\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$), ($\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$) en ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$).

Voor het welslagen van de identificatie door traceronderzoek worden enkele tips gegeven en wordt een sequentiële procedure (inhoudende het vooronderzoek en indicatie van welke tracer(s) eerst) voorgesteld.

baar aan verhoogde concentraties HCO_3^-) kan de oorspronkelijk hoge ratio ook drastisch verlaagd zijn (zoals in de vuilstortpluim in tabel I);

- de aanwezigheid van tritium, wijzend op een significant aandeel jong water (geïnfiltreerd na 1953).

De mariene groep: 7-9 in tabel I

Het betreft wateren met een hoge mate van verzilting door indringing, transgressie of sedimentatie van Noordzeewater, al dan niet vermengd vóór de infiltratie c.q. sedimentatie met rivierwater. Typische algemene kenmerken zijn, uiteraard met diverse afwijkingen:

- $\text{Cl}^- = 2.000\text{-}18.000 \text{ mg/l}$;
- een relatief hoog zuurstof-18 gehalte ($\delta^{18}\text{O} > -6\text{‰}$), wijzend op een overwegende zeewater-herkomst van het water;
- een lage $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ verhouding (op mg/l-basis $< 0,2$), indicatief voor zeewater als voornaamste bron van beide ionen (de verhouding in oceaanwater is $0,14$). In recente droogmakerijen bestaat er wel kans op hogere ratios door oxydatie van ijzersulfiden of oplossing van daaruit gevormd gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- afwezigheid van tritium, wijzend op

water geïnfiltreerd of ingesloten vóór 1953;

- afwezigheid van organische microverontreinigingen.

De rest-groep: 6 en 10 in tabel I

Het gaat om wateren met een zeer uiteenlopende mate van verzilting (Cl^- meestal $20\text{-}130.000 \text{ mg/l}$) door menging (dispersie en diffusie), de uitloging van steenzout en hyperfiltratie (hier niet verder beschouwd). Voor menging zijn vanwege het grote aantal combinaties moeilijk algemene typische kenmerken te geven.

Kenmerkend voor steenzout-uitloosel is natuurlijk het zeer hoge zoutgehalte (het maximum ligt in Nederland rond de $200 \text{ g Cl}^-/\text{l}$) en daarnaast de relatieve armoede aan bromide (afb. 1) en rijkdom aan strontium (tabel I). Zowel zoet grondwater als zout Noordzeewater zijn in staat om steenzout (NaCl) op te lossen. De intermediaire zuurstof-18 niveaus van brijnen in de Nederlandse ondergrond (afb. 1) wijzen op menging van beide oplosmiddelen. Reacties van steenzout-uitloosel met het poreuze medium, zoals kationuitwisseling, dolomitatie, albitatie van plagioklaas (zie deel 1) en de precipitatie van gips, kalk en ijzersulfiden

TABEL I – Overzicht van de anorganisch chemische samenstelling van enkele relatief wat zoutere tot zeer zoute grondwateren in Nederland, waarvan de herkomst van water en zout met vrij grote zekerheid bekend is. De wateren zijn globaal gerangschikt, van boven naar beneden, volgens opklimmend zoutgehalte. De continentale groep = 1-5; de mariene groep = 7-9; de rest-groep = 6 en 10.

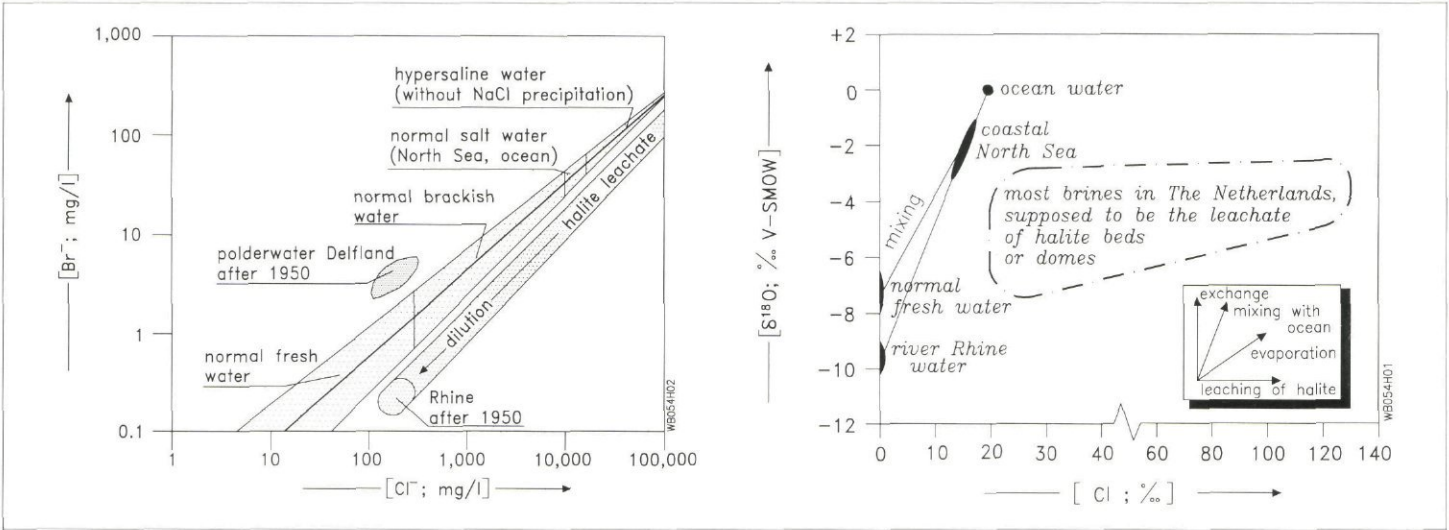
meet- punt	monster diepte	temp	EC	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Mn	NH ₄ ⁺	SiO ₂	DOC	B	Ba	Br	F	I	Li	Sr	Zn	³ H	δ ¹⁸ O					
eq type	m-MV	°C	20°C µS/cm		mg/L													µg/l													TU	‰
1. VERDAMPING: SITUATIE LANDINWAARTS (RELATIEF GERINGE BIJDRAGE VAN VERSTOVEN ZEEZOUT); achtergrond is stuifzand (5 mg Cl/l)																																
Dennen	16	12	305	4.8	21	57	8	1.1	10.1	3.0	3.5	3.7	12.5	0.03	0.26	13	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	21	-	-				
2. LANDBOUWINVLOEDEN (achtergrond is weide (Cl ⁻ = 15 mg/l) of stuifzand (Cl ⁻ = 5 mg/l))																																
veeteelt+mest	5	10.6	633	5.5	29	82	16	196	16	22.5	69	13.6	0.80	0.59	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	438	-	-				
Mais	5	10.0	850	4.7	47	96	4	294	18	54.4	88	12	0.11	0.84	7.8	14.0	5	230	91	-	370	6	9	310	330	-	-					
3. VERSTUIVING VAN ZEEZOUT (regenwater na theoretische indamping 20 voor duindoorn- en 15 mg Cl/l voor dennen-plot)																																
Duindoorn	3	11	692	7.4	63	51	270	35.3	33	3.3	119	6.4	0.04	0.03	0.04	8.7	7.8	135	10	240	303	1.7	6	550	16	50	-7.5					
Dennen	3	9	2161	7.4	435	304	388	0.6	242	15.4	252	24.7	0.04	<0.01	0.04	13.0	17.2	350	28	1550	780	1.8	10	1300	10	-	-6.9					
4. INFILTRATIE VAN OPPERVLAKTEWATER VIA WATERLOPEN: KIO = Kunstmatige Infiltratie Oppervlaktewater; OEI = OEVerInfiltratie; Achtergrond Cl ⁻ = 10-50 mg/l																																
KIO-Rijn	5	12.5	815	7.7	152	67	170	19.4	90	6.2	80	11.5	0.04	<0.01	<0.05	4.5	2.3	100	120	200	195	-	17	460	9	105	-9.4					
KIO-Maas	5	11.3	573	7.7	61	60	196	11.8	35	4.9	75	8.9	0.04	<0.01	0.02	4.0	3.8	140	40	150	340	-	7	230	35	150	-7.6					
OEI-Polder	9	10.0	1200	7.2	136	69	536	<0.2	77	20	140	37.0	7.0	0.70	15.5	59.9	12.0	-	27	-	-	-	-	1040	<6	19	-					
OEI-Rijn	25	12.7	840	7.6	150	69	205	<0.1	84	5.5	86	11.0	1.00	0.32	0.85	5.7	1.7	200	87	280	270	12	9	470	7	63	-10.1					
5. LOCALE BODEMVERONTREINIGING: (achtergrond Cl ⁻ = 5-15 mg/l)																																
Stad (vele)	21	13	575	7.4	50	69	148	90	34	3	76	19.2	0.02	0.01	0.09	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Vuilstort	8	-	7300	7.4	1713	2	2190	0	1020	200	308	105	17.4	1.15	2.75	-	91	-	-	-	-	-	-	-	210	-	-	-				
Wegenzout	14	-	340	6.2	72	23	21	17	53	2.7	7	2.6	6.4	0.82	<0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
6. MENGING: NOORDZEE- MET DUINWATER: duinwater = 30 mg Cl/l; Noordzeewater = 16.300 mg Cl/l)																																
24H.190	82	12.0	27000	6.8	10865	1534	334	<0.2	5500	70	1150	613	14.9	1.57	13.0	30.0	4.6	-	150	35000	70	312	175	12000	-	<4	-	-				
24H.189	68	11.0	17970	6.8	7873	1032	293	<0.5	3593	20.6	1314	222	27.2	1.30	7.5	17.4	-	-	41	18700	50	24	-	6124	6	<3	-	-				
24H.450	90	11.8	2450	7.0	690	2	385	<0.1	205	12	280	27	5.5	0.36	5.4	20.0	6.1	-	310	2955	50	17	28	2000	28	<3	-	-				
24H.189	63	11.0	930	7.4	243	3	313	<0.2	66	3.0	154	7.0	5.0	0.33	1.1	22.2	-	-	300	860	50	12	-	-	-	<3	-	-				
7. TRANSGRESSIE (MET INTRUSIE DOOR DICHTHEIDSGESTROMING) TIJDENS HOLOCEEN																																
19B.161	120	12.0	39320	7.1	16100	2100	315	<1	9500	310	400	995	4.7	0.39	11.0	12.2	1.9	-	200	39000	280	70	150	7000	<10	<3	-	-				
25C.342	23	11.3	10250	7.3	3200	3	1200	<0.2	1950	61	145	195	9.7	0.30	14.2	25.3	18.0	-	520	10800	-	-	-	1567	<2	0	-	-				
8. SEDIMENTATIE (SYNGENESE MET SEDIMENT): 19B.109 = Holocene Westland Formatie; 19A.259 = Pleistocene Maassluis Formatie																																
19B.109	15	11.0	38900	7.1	14262	780	3752	<0.2	8317	256	343	1131	1.21	0.56	164	57.6	71.1	-	120	63000	290	3550	155	7000	10	0	-	-				
19A.259	335	16.0	29670	7.4	11000	840	461	<0.2	6000	100	310	630	4.10	0.52	75.3	13.9	3.5	-	180	55000	100	2	97	6500	<10	0	-	-				
9. INDRINGING VAN NOORDZEEWATER (kustnabij Noordzeewater met Cl ⁻ = 16.300 mg/l)																																
24H.259	109	11.5	40700	7.2	16300	2294	253	<1	9208	330	357	1080	6.4	0.46	6.1	10.5	4.9	-	120	58000	240	73	175	7000	26	<3	-1.3					
14A.014	13	12.7	43420	6.8	15964	1310	1226	<0.1	8414	231	649	884	5.5	2.08	30.8	15.9	20.0	-	169	-	86	-	-	-	13	<3	-1.3					
10. UITLOGING VAN STEENZOUT (nog niet verzadigde oplossing)																																
Nieuweschans	550	-	103000	6.48	73867	1740	163	<1	43000	290	2200	870	9.9	1.2	36.1	20.3	-	-	600	113000	-	3700	4600	147000	226	0	-3.2					
De Lier	1750	21.5	94400	6.8	55355	230	68.1	<1	30587	132	3191	704	45.5	1.23	-	87.9	-	-	41010	29250	-	-	430	503000	-	0	-2.9					

leiden in het algemeen tot relatieve winst aan Ca²⁺ en verlies van K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ en HCO₃⁻ (tabel I). Hypersalien grondwater uit olie- en gas-reservoirs kan hoge concentraties vertonen aan o.a. organische zuren, aromaten, cadmium, lood en kwik [Marquenie *et al.*, 1995].

2. Tracers in het algemeen
Tracers: chemische labels van water
Onderscheid tussen watersoorten met verschillende herkomst is meestal mogelijk dankzij aanwezigheid van één of meerdere merkstoffen (tracers), die van nature in het water aanwezig zijn of door de mens hieraan worden toegevoegd zonder tracer-

bedoelingen. Zo'n stof moet een ten opzichte van de analysefout en andere watersoort zeer markante concentratie vertonen en zich bij bodempassage conserverend (als H₂O) gedragen. Chloride, bromide, deuterium en zuurstof-18 vormen dikwijls de meest ideale tracers. Bij afwezigheid van redoxreacties kunnen sulfaat

Afb. 1 - Herkenning van enkele watersoorten door hun positie in een δ¹⁸O/Cl⁻ en Br⁻/Cl⁻ diagram (gewijzigd naar [Stuyfzand, 1993]).



(ook geen gips en $\text{pH} > \text{ca. } 5$) en nitraat, meestal in combinatie met bijvoorbeeld chloride, goede diensten bewijzen. Alleen als er chemisch evenwicht heerst dankzij voldoende langdurige doorstroming, kunnen ook de zich niet-conservatief gedragende stoffen B, F, I, K, Li, Mg, Mo, Sr en V als tracer fungeren. Een vergankelijke tracer als tritium (met halfwaardetijd van 12,3 jaar) kan nog uitstekend dienst doen als de ondergrondse verblijftijden minder dan enkele tientallen jaren bedragen.

Herkomsttracers ontstaan vóór infiltratie (meteorisch versus marien water), door chemische reacties met het poreuze medium (juveniel versus meteorisch water, of kalksteenplateauwater versus hoogveenwater) of beide, en door fysische fractionering (bijvoorbeeld ^{18}O tijdens verdamping in moerasgebieden, of diverse ionen tijdens hyperfiltratie op grote diepte).

Toepassing

Het gebruik van elke tracer vergt (a) grondig onderzoek vooraf naar alle mogelijke ruimtelijke en temporele variaties (controle van contrast), (b) controle op niet-conservatief gedrag (zelfs het ^{18}O gehalte verandert bij hoge temperatuur op grote diepte), en (c) beschouwing van de positie van het (te nemen) watermonster in zowel de ruimte (met aandacht voor de geologie, geomorfologie, hydrologie, vegetatie, etc.) als de tijd (lettend op trends in milieuvervuiling, veranderingen in landgebruik, natuurlijke ontkalking, etc.). Wij stellen de volgende algemene procedure voor om obscure verziltingsbron(nen) op te sporen:

- stel vast, op basis van een hydrologische en hydrochemische systeemanalyse van het (waterwin)gebied, welke verziltingsbronnen er allemaal mogelijk zijn en waar de watermonsters genomen moeten worden voor traceronderzoek. De bemonstering dient zich niet te beperken tot bijvoorbeeld die ene pompput met verhoogd chlorideniveau (en tevens veel menging). Het is de kunst om de verziltende stroomdraad zoveel mogelijk ongemengd te bemonsteren, en daarvoor zijn korte waarnemingsfilters nodig;
- kies dan in eerste instantie de eenvoudig/goedkoop te analyseren tracer(s), maar bewaar een deelmonster voor eventueel aanvullend onderzoek; en
- analyseer de monsters op die tracer(s) en vervolg wanneer nodig met andere, duurdere tracers.

Als er desondanks nog steeds twijfels zijn, bestudeer dan de hele hydrochemische vingerafdruk voor de relevante monsters, door aan de hand van een complete analyse een hydrochemische massabalans

TABEL II – Aanbevolen tracers voor identificatie van de 11 verziltingsbronnen van grondwater in Nederland, in volgorde van prioriteit en met indicatieve concentratieniveaus (bij 100% van daardoor beïnvloed water) of opmerkingen tussen haakjes. Benadrukt wordt dat eerst de ruimtelijke en temporele positie van een watermonster bestudeerd moet worden. Een hydrochemische vingerafdruk is de laatste mogelijkheid. Eenheden van de getallen tussen haakjes: hoofdbestanddelen in mg/l , ^3H in TU ($1 \text{ TU} = 0,119 \text{ Bq/l}$), ^{14}C in pmc, ^{18}O in ‰V-SMOW.

Bron van verzilting	sequentiële procedure voor herkenning
<i>Continentale groep</i>	Cl (< 300), ^{18}O (6-10), SO_4/Cl ($> 0,3$), ^3H (2-100)
1. Verdamping	Cl (1,3 tot 5,8 maal chloriniteit van lokale neerslag), $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ [zie Mook, 1989]
2. Landbouw	Cl (20-200), NO_3 (10-500) of SO_4 (100-250), ^3H (1-50), ^{18}O (-6 tot -8)
3. Verstuiving van zeezout	Cl (30-600), ^{18}O (-6 tot -8), Br/Cl (normaal, afb. 1)
4. Infiltratie van oppervlaktewater via waterlopen	Cl (50-300), $^{18}\text{O}/\text{Cl}$ (afb. 1), Br/Cl (afb. 1), ^3H (50-200), SO_4/Cl , F en specifieke organische microverontreinigingen [Stuyfzand, 1993]
5. Lokale bodemverontreiniging	Cl (50-500), NO_3 (20-200) of SO_4 (100-400), ^3H (1-50), ^{18}O (-6 tot -8), specifieke organische microverontreinigingen
<i>Mariene groep</i>	Cl (2.000-18.000), ^{18}O (-1 tot -6), SO_4/Cl ($< 0,2$), ^3H (< 2)
7. Transgressie: Holocene	Cl (2.000-15.000), HCO_3 , ^{14}C , NH_4/HCO_3 [zie Stuyfzand, 1993]
8. Sedimentatie: – Holocene	Cl (2.000-15.000), ^{14}C (< 40), ^3H (0), Mg (90-1.000), HCO_3 ($\geq [2 - 2\text{SO}_4^*] \text{##}$)
– Onder Pleistoc/B-Tertiair	Cl (5.000-15.000), ^{14}C (0), Mg (300-700), HCO_3 ($< [2 - 2\text{SO}_4^*] \text{##}$), NH_4/HCO_3 [Stuyfzand, 1993]
9. Indringing Noordzee	Cl (14.500-17.500), Mg (1.000-1.250), ^{14}C (40-90?), $^{18}\text{O}/\text{Cl}$ (afb. 1), Br/Cl (afb. 1), ^3H (0-40), HCO_3 ($\geq [2 - 2\text{SO}_4^*] \text{##}$)
<i>Restgroep</i>	geen algemene criteria voor hele groep
6. Menging	Cl (20-20.000), $^{18}\text{O}/\text{Cl}$ (afb. 1), Br/Cl (afb. 1)
10. Uitloging van steenzout	Cl (20.000-200.000), $^{18}\text{O}/\text{Cl}$ (afb. 1), Br/Cl (afb. 1), Li/Cl [zie Hahn, 1972]
11. Hyperfiltratie	???: Cl (> 5.000), ^{14}C (0?), verhoogd I/Br, NH_4/Na en Cl/ SO_4 [Kharaka & Berry, 1974]

: $\text{SO}_4^{2-} =$ sulfaat gecorrigeerd voor een mariene bijdrage ($\text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0,0517\text{Cl}^-$), met HCO_3^- , SO_4^{2-} , SO_4^{2-} en Cl^- in mmol/l , en het subscript 'm' wijzend op de gemeten concentratie.

te maken. In dat geval start men met een uitgangswatersamenstelling en een set van plausibele reactievergelijkingen in de juiste volgorde. De som van alle resulterende massa-overdracht moet dan leiden tot de waargenomen chemische samenstelling van het watermonster, ook voor isotopen [Parkhurst *et al.*, 1982; Stuyfzand, 1993].

3. Tracers in Nederland

Goede tracers voor identificatie van de 11 verziltingsbronnen van grondwater in Nederland zijn in tabel II opgesomd. De eerst in aanmerking komende tracer staat links, de laatste, voor de moeilijke gevallen, rechts. Wij benadrukken opnieuw dat de ruimtelijke en temporele positie van de watermonsters vooraf bestudeerd moet worden. Volstaan wordt met enkele interessante kanttekeningen bij tabel II.

Tritium en koolstof-14 ter datering

Landbouwkundige activiteiten, de infiltratie van oppervlaktewater via waterlopen en lokale bronnen van bodemverontreiniging vormen in het algemeen recente bronnen van verzilting, die gemakkelijk te onderscheiden zijn door grondwaterdatering (via de radio-actieve isotopen ^3H met $T_{1/2} = 12,3$ jaar en ^{14}C met $T_{1/2} = 5.730$ jaar), van de veel oudere verziltingsbronnen als hyperfiltratie, uitloging van steenzout, mariene transgressies en sedimentatie. Tritium vertoont nu vooral in Maas- en in mindere mate in Rijnwater verhoogde

niveaus ten opzichte van gebiedseigen regenwater. Noordzeewater van Holocene ouderdom zal, in tegenstelling met dat van Onder Pleistocene of Tertiaire leeftijd, nog een duidelijk meetbare ^{14}C activiteit bezitten. Grondwaterdatering is echter minder eenvoudig dan het lijkt, 'expert judgement' is vereist.

Nitraat en bestrijdingsmiddelen ten teken van recente verontreiniging

De aanwezigheid van significante hoeveelheden opgelost nitraat ($> 5 \text{ mg/l}$) of bestrijdingsmiddelen (meestal $> 0,05 \text{ }\mu\text{g/l}$) sluit normaliter de volgende bronnen uit: indringing van Noordzeewater langs de kust, hyperfiltratie, uitloging van steenzout, mariene transgressies en sedimentatie. De afwezigheid van nitraat en bestrijdingsmiddelen geeft echter geen herkomstindicaties, omdat zij in diverse milieus goed worden afgebroken.

Sterke tracerduo's

De combinatie van twee conservatieve tracers als chloride en ^{18}O , of bromide en chloride wordt sterk aangeraden, omdat dit tot sterke convergentie van de bewijslast leidt. Een mooi voorbeeld is de identificatie van Rijnwater te midden van wat zouter kustduinwater (door depositie van verstoven zeezout). De chlorideniveaus zijn dan identiek, maar met ^{18}O of Br wordt de herkomst ondubbelzinnig aangetoond (afb. 1). De lage $\delta^{18}\text{O}$ waarde van

Rijnwater houdt verband met het feit dat de Rijn het grootste deel van zijn afvoer in Zwitserland en Zuid-Duitsland ontvangt, waar de neerslag lagere ¹⁸O-gehalten vertoont dan in Nederland [Mook, 1989]. De lage Br⁻/Cl⁻ verhouding van Rijnwater wordt veroorzaakt door het lage bromide-gehalte van steenzoutafval uit de zoutmijnen in de Elzas, dat op de zijrivier de Moesel geloosd wordt.

Het koppel 'deuterium en ¹⁸O' wordt onder andere geanalyseerd om open-water-verdamping aan te tonen [Mook, 1989], en het koppel bicarbonaat en voor-zeezout-gecorrigeerd-sulfaat (SO₄^{*}; zie voetnoot tabel II) werpt mogelijk licht op bijzondere processen in de diepere ondergrond [Stuyfzand, 1993]. Zo bevat connaat water uit de Formatie van Maassluis (Onder Pleistoceen) of dieper ondanks sulfaat-armoede (SO₄^{*} = -4 tot -8 mmol/l) toch weinig bicarbonaat (200-400 mg/l). Een verhoogde jodide/chloride-verhouding zou volgens Lloyd et al. [1982] wijzen op een relatief hoge ouderdom van brak-zout grondwater. Deze ratio lijkt in ieder geval niet bruikbaar voor onderscheid tussen 5.000 en circa 2.000.000 jaar oud, connaat Noordzeewater (resp. 19B.109 en 19A.259 in tabel I). De jodideconcentratie hangt veel duidelijker af van de mate van contact met organische stof (hoog in monster 19B.109, te zien aan de extreme HCO₃⁻ en DOC concentraties).

4. Maatregelen

Voor de drinkwatervoorziening betekent het oppompen van veel 'continentaal verzilt' water, dat de winning niet gesloten of geknepen hoeft te worden maar dat het ruwe water op termijn meestal wel een aanvullende zuivering behoeft. Die verdere behandeling is dan nodig om organische microverontreinigingen te verwijderen en de concentraties nitraat en calcium te verlagen. Preventieve maatregelen bestaan uit sanering van het landgebruik en sanering van het stroomgebied van infiltrerende waterlopen. Het oppompen van weinig 'marien verzilt' water betekent al gauw, dat de winning gesloten of geknepen moet worden, tenzij ontzouting via membraanfiltratie economisch haalbaar is. Preventieve maatregelen bestaan uit diepinfiltratie, ontlasting van de meest gevoelige pompputten en spreiding van de winning over een groter gebied. Menging van zoet en zout grondwater kan worden tegengegaan door een zo continu mogelijke afpompings. Sterke wisselingen in pompdebiet veroorzaken namelijk afwisselend 'upconing' en het gravitatief inzakken van brakwaterkegels, waarbij menging met het omringende zoete water optreedt.

5. Slotopmerkingen

De vele mogelijke bronnen van verzilting van grondwater, elk met zijn eigen strategie van bestrijding ter bescherming van de zoetwatervoorraden, nopen tot zorgvuldige kartering van de genetisch verschillende watersoorten. In de bovenste 500 m van de Nederlandse ondergrond, waar sprake is van een zeer actieve grondwatercirculatie, kan de relevante verziltingsbron relatief eenvoudig worden vastgesteld. Het is daarvoor nodig de positie van dat grondwater in zowel ruimte als tijd te beschouwen, en de beste (semi)natuurlijke tracers te analyseren.

Op grotere diepte kunnen verminkende geochemische reacties, fysische fractiëring en menging harde conclusies torpederen. Hier is nader onderzoek naar de hydrochemische effecten van deze processen vereist, met als doel het vinden van specifieke tracers. We moeten ons zolang bedienen van de nog beperkte kennis inzake deze processen, en deze combineren met de geologische wordingsgeschiedenis tot een plausibele hypothese.

De elf hier besproken verziltingsbronnen spelen ook in andere delen van de wereld. Er zijn dan echter nog andere mogelijkheden, zoals cryoconcentratie in (sub)-arctische klimaten [Bein & Arad, 1992], verstuiving van ingedampt zout uit zoutpannen, bosbrandbestrijding met zeewater in bijvoorbeeld het Middellandse zeegebied en de infiltratie van zout water uit zeeviskweekvijvers. De (semi)natuurlijke tracers in tabel II zijn wellicht toepasbaar in aanverwante hydrogeologische milieus, maar hun diagnostische concentratieniveaus zullen ongetwijfeld aanpassing behoeven.

6. Verantwoording

Dit artikel is een uitgebreide bewerking van een bijdrage door beide auteurs aan de 13e Salt Water Intrusion Meeting (SWIM) te Villasimius (Cagliari, Italië) van 5-10 juni 1994. Het onderzoek werd gefinancierd door resp. de VEWIN en TNO-VROM-doelsubsidie.

Literatuur

Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 536 p.
Bein, A. & Arad, A. (1992). Formation of saline groundwaters in the Baltic region through freezing of seawater during glacial periods. *J. Hydrol.* 140, 75-87.
Bouckaert, J. (1982). *Staat van opzoekingen naar geothermische energie in België*. Annalen der Mijnen van België 6.
De Sitter, L. U. (1947). *Diagenesis of oil field brines*. Amer. Ass. Petrol. Bull. 31, 2030-2040.
Freeze, R. A. & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
Gieske, J. M. J. (1991). *De oorsprong van het brakke grondwater in het IJsselmeergebied: diffusie, dispersie of dichtheidsstroming?* H₂O (24) 1991, p. 188-193.
Graf, D. L. (1982). *Chemical osmosis, reverse chemical*

osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 46, 1431-1448.
Hahn, J. (1972). *Diagenetisch bedingte Veränderungen im Chemismus intrudierter Meerwässer und ihre Beziehungen zum Chemismus von Tiefengrundwässern in Nordwestdeutschland*. *Geol. Jahrb.* 90, 245-264.
Hettinga, F. A. M. & Stuyfzand, P. J. (1989). *Hydrochemie en hydrologie van het waterwingebied Edes Bos en omgeving*. Kiwa-report SWO 89.273, 83 p.
Howard, K. W. F. & Beck, P. J. (1993). *Hydrogeochemical implications of groundwater contamination by road de-icing chemicals*. *J. Contaminant Hydrology* 12 245-268.
Kharaka, Y. K. & Berry, F. A. F. (1974). *The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface waters from Miocene sediments at Kettleman North Dome in California*. *Water Res. Research* 10, 313-327.
Land, L. S. & Macpherson, G. L. (1992). *Origin of saline formation waters, Cenozoic section, Gulf of Mexico sedimentary basin*. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 76, 1344-1362.
Lloyd, J. W., Howard, K. W. F. Pacey, N. R. & Tellam, J. H. (1982). *The value of iodide as a parameter in the chemical characterisation of groundwaters*. *J. Hydrol.* 57, 247-265.
Marquenie, J. M., Mac Gillavry, E. C. & Cofino, W. P. (1995). *Waterkwaliteitsaspecten van de diepe ondergrond*. *Bodem* 3, 109-110.
Mook, W. G. (1989). *Principles of isotope hydrology*. Collegedictaat, Centre of Isotope Research, Univ. Groningen, 153 p.
Parkhurst, D. L., Plummer, L. N. & Thorstenson, D. C. (1982). *BALANCE - a computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in groundwater*. U.S. Geol. Surv., Water Resour. Invest. 82-14, 29 p.
Peters, J. H. & Meijer, J. A. (1993). *Will upcoming be a problem in the Netherlands?* *Water Supply* 11, 157-163.
Ranganathan, V. & Hanor, J. S. (1987). *A numerical model for the formation of saline waters due to diffusion of dissolved NaCl in subsiding sedimentary basins with evaporites*. *J. Hydrol.* 92, 97-120.
Stewart, F. H. (1963). *Marine evaporites*. Ch.Y in 'Data of geochemistry', 6th edition, Geol. Survey Prof. Paper 440-Y.
Stuurman, R. J. (in voorbereiding). *Application of regional hydrological systems analysis in water resources and environmental management, in the Southern Netherlands*. Ph.D. Thesis Free Univ. of Amsterdam, in preparation.
Stuyfzand, P. J. (1989). *Hydrology and water quality aspects of Rhine bank ground water in The Netherlands*. *J. Hydrol.* 106, 341-363.
Stuyfzand, P. J. (1993). *Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands*. Kiwa Publication, also Ph.D Thesis Vrije Univ. Amsterdam, ISBN 90-74741-01-0, 366 p.
Stuyfzand, P. J. (1994). *The impact of land reclamation on groundwater quality and future drinking water supply in The Netherlands*. *Water Sci. & Technol.* 31, 47-57.
Stuyfzand, P. J. & Bruggeman, G. A. (1994). *Analytical approximations for fresh water lenses in coastal dunes*. Proc. 13th Salt Water Intrusion Meeting, June 1994 Cagliari, Italy, in druk; tevens Kiwa-rapport SWI 95.134, 19 p.
Van Beek, C. G. E. M. (1987). *Land-use and the quality of groundwater*. Ch.5 in Kiwa-Meded. 99 (in Dutch).
Van Beek, C. G. E. M., Hettinga, F. A. M. & Baggelaar, P. K. (1990). *Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven*. Kiwa-rapport SWE 90.013, 48 p.
Van Der Molen, W. H. (1989). *Het zoute grondwater in West-Nederland: een gevolg van dichtheidsstromingen*. H₂O (22) 1989, p. 330-331.
Völker, A. (1961). *Source of brackish groundwater in Pleistocene formations beneath the Dutch polderland*. *Econ. Geol.* 56, 1045-1057.
White, D. E. (1965). *Saline waters of sedimentary rocks*. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.* 4, 342-366.