



ONVERMOEDE BRONNEN EN BEKENDE PROCESSEN

Herkomst van sporenelementen in grond- en oppervlaktewater

C. VAN BEEK, KIWA N.V. ONDERZOEK EN ADVIES

Grondwater vormt een tot nu toe onderbelichte bron van sporenelementen in oppervlaktewater. Uit onderzoek blijkt dat grondwater hoge concentraties sporenelementen kan bevatten. Nitraat uit mest en zuurstof door verdroging kunnen ijzersulfiden oxideren. Deze ijzersulfiden, die van nature in de bodem voorkomen, zijn niet chemisch zuiver, maar bevatten wisselende gehalten van de sporenelementen kobalt, nikkel en zink. Bij oxidatie van ijzersulfiden komen de sporenelementen vrij. Ze blijven onder zure, matig reducerende tot oxiderende omstandigheden in oplossing, waarbij de concentratie wordt bepaald door het gehalte in ijzersulfiden en de concentratie nitraat. Waar dergelijk grondwater opkwelt, kan ook het oppervlaktewater hoge concentraties van deze sporenelementen bevatten.

De aanwezigheid van de sporenelementen nikkel en zink in grond- en oppervlaktewater vertoont een zeer grillig beeld. Zo liggen gebieden met hoge concentraties naast gebieden met lage concentraties (CUWVO, 1991, Cleven *et al.*, 1992).

Uit het overzicht van Willemsen en de Rooij (1996) blijkt dat voor nikkel in 25 à 30 procent van de oppervlaktewateren en in 20 à 25 procent van de waterbodems de grenswaarde wordt overschreden. De auteurs zijn niet in staat de belangrijkste bron voor oppervlaktewater aan te wijzen.

Voor zink wordt in circa 60 procent van de oppervlaktewateren en in 20 à 30 procent van de waterbodems de grenswaarde overschreden. De bijdrage van niet-industriële bronnen aan het oppervlaktewater bedraagt 80 procent van de totale emissie. De auteurs veronderstellen dat de ingewikkeldheid van de zinkstroom waarschijnlijk één van de factoren is die maakt dat verschillen van mening bestaan over de precieze omvang van de emissies.

Bij het eigen onderzoek (Van Beek en Van der Jagt, 1996; Van Beek, 1991) naar de gevolgen van de hoge nitraatbelasting van de bodem op de kwaliteit van het grondwater zijn hoge concentraties kobalt, nikkel en zink gevonden. Deze drie sporenelementen worden gemeenschappelijk behandeld, omdat ze chemisch verwant zijn. Onder welke omstandigheden mogen nu hoge concentraties in het grondwa-

ter verwacht worden? Ook in oppervlaktewater dat door dit grondwater wordt gevoed, kunnen hoge concentraties worden aangetroffen.

De resultaten van dit onderzoek zijn van belang voor beheerders van de kwaliteit van grond- en oppervlaktewater. Men dient zich daarbij te realiseren dat grondwater door beheerders van de kwaliteit van oppervlaktewater tot nu toe niet als bron van verontreiniging wordt beschouwd (Rienks *et al.*, 1997).

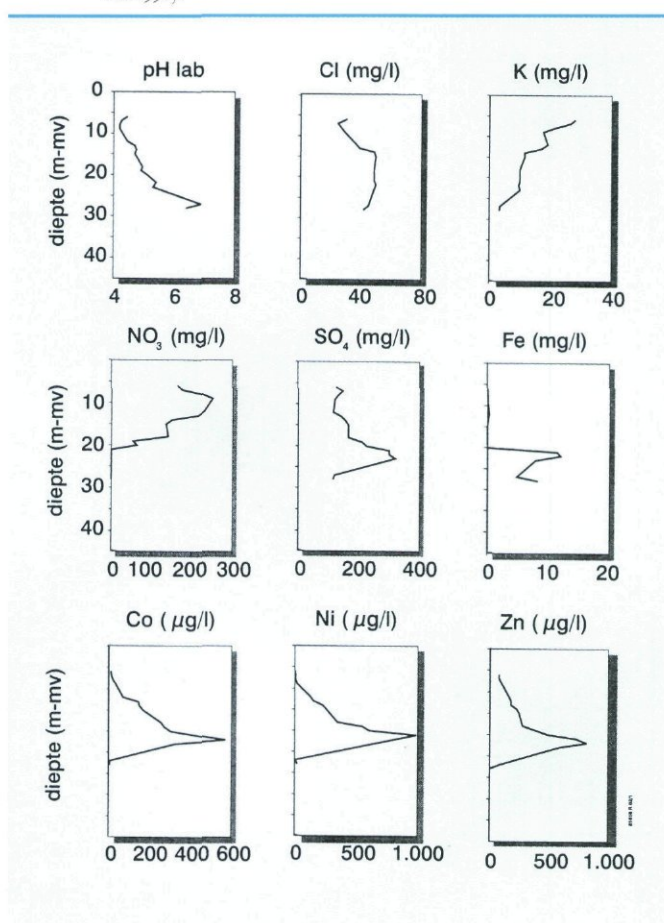
De aanwezigheid van sporenelementen in het grondwater wordt toegelicht aan de hand van de resultaten van onderzoek in samenwerking met Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant (WOB) rond het puttenveld Vierlingsbeek.

Resultaten veldonderzoek

Afbeelding 1 toont de relatie tussen de diepte en respectievelijk de zuurgraad en de concentraties chloride, kalium, nitraat, sulfaat, ijzer, kobalt, nikkel en zink in grondwater van waarnemingsput NP40 in Vierlingsbeek.

Opvallend is dat de concentraties van de sporenelementen kobalt, nikkel en zink ter hoogte van de grondwaterspiegel verwaarloosbaar zijn, en vervolgens met de diepte toenemen. Uit deze concentratieverdeling kan worden afgeleid dat zij niet van bovenaf het grondwater zijn binnengedrongen. In dat geval namelijk zou de concentratie op de grondwaterspiegel maximaal zijn, en met de diepte afnemen, zoals voor kalium en voor nitraat. De sporenelementen zijn dus niet afkomstig van een externe bron, zoals atmosferische depositie, drijfmest of kunstmest. Integendeel, zij moeten zijn vrijgemaakt in de bodem. In dat geval worden de volgende vragen relevant: Wat is de interne bron? Welke processen hebben de sporenelementen gemobiliseerd? Door welke omstandigheden blijven de sporenelementen in oplossing?

Afb. 1 Verloop met de diepte van de zuurgraad en de concentraties chloride, kalium, nitraat, sulfaat, ijzer, kobalt, nikkel en zink in het grondwater (Vierlingsbeek, mei 1991).



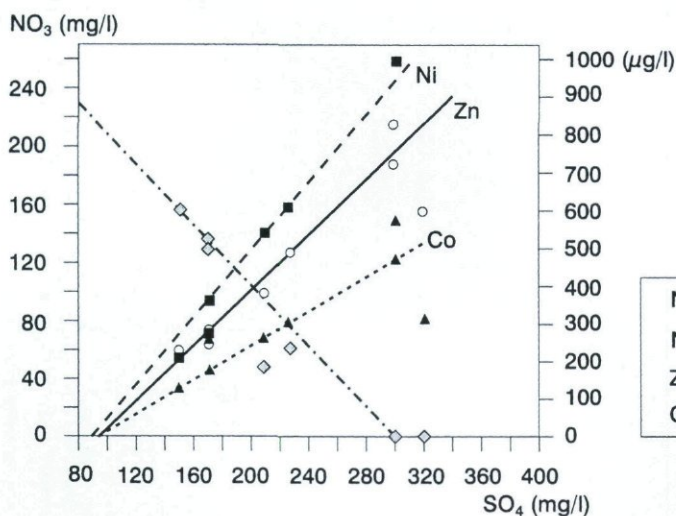
Hoge concentraties van nitraat en kalium wijzen op het gebruik van overmatige hoeveelheden kunstmest en dierlijke mest. De opname en de afvoer van beide voedingsstoffen met de oogst is minder dan de aanvoer. Het overschot spoelt uit naar het grondwater. Onder natuurlijke omstandigheden zijn de concentraties van nitraat en kalium niet hoger dan enkele milligrammen per liter. Uit afbeelding 1 blijkt dat de concentratie van kalium op 23 m beneden maaiveld circa 10 mg/l bedraagt. Kalium vertoont interactie met de bodemmatrix. De concentratie van kalium in het grondwater is in evenwicht met de hoeveelheid die is geadsorbeerd aan de bodemmatrix. Kalium zal dus langzamer door de bodem bewegen dan nitraat dat geen interactie met de bodemmatrix vertoont.

Uit afbeelding 1 blijkt ook dat het grondwater op 21 m beneden maaiveld geen nitraat bevat. Omdat nitraat geen interactie met de bodemmatrix vertoont, is het gewoonlijk dieper in de bodem doorgedrongen dan kalium. Hier blijkt het tegendeel het geval te zijn. Het dieper doordringen van kalium dan nitraat in de bodem, kan alleen verklaard worden door het optreden van denitrificatie, waarbij nitraat wordt omgezet in stikstofgas. Blijkbaar treedt in Vierlingsbeek in aanzienlijke mate denitrificatie in het grondwater op.

Vanwege elektro-neutraliteit moet een verandering in de concentratie van nitraat gepaard gaan met een verandering in de concentratie van een andere parameter. Uit afbeelding 1 blijkt dat dit het geval is voor de concentratie van sulfaat. Dit beeld kan het meest eenvoudig worden verklaard door het optreden van denitrificatie onder invloed van ijzersulfiden.

Ijzersulfiden blijken, ook in de nitraatbevattende zone, aanwezig in zeer lage gehalten. Uit elektronenmicroscopisch onderzoek bleek dat deze zeer geringe hoeveelheden ijzersulfiden binnen plantenresten aanwezig zijn (Bisdorn en Breeuwsma, 1990), en op deze wijze tegen de oxiderende omgeving zijn afgeschermd. Blijkbaar komen deze sulfiden, door diffusie uit deze plantenresten, langzaam voor denitrificatie beschikbaar.

Uit afbeelding 1 blijkt dat tussen 15 en 23 m beneden maaiveld de concentraties van chloride en van kalium nagenoeg constant zijn. Een constante concentratie over de diepte wijst op een homogeen intrekgebied. Een homogeen intrekgebied is een gebied met vergelijkbare bodemkundige eigenschappen en met een vergelijkbaar landgebruik. Een constante toevoer aan maaiveld geeft in dat geval een constante concentratie over de diepte. Onder deze omstandigheden zouden



Afb. 2 Concentraties nitraat, kobalt, nikkel en zink als functie van de concentratie sulfaat voor het diepte-interval tussen 15 en 23 m beneden maaiveld.

ook constante concentraties van andere parameters, zoals nitraat en sulfaat, verwacht worden. Dit blijkt niet het geval te zijn; de aanwezige concentratie-verlopen kunnen derhalve toegeschreven worden aan het optreden van chemische processen in de bodem.

Het maximum in de concentraties van de sporenelementen kobalt, nikkel en zink valt samen met het maximum in de concentratie van sulfaat, om vervolgens, net als sulfaat met de diepte af te nemen. De overeenkomst in verdeling van de concentraties over het diepte-interval duidt op een mogelijk verband tussen deze parameters.

Afbeelding 1 toont voor het diepte-interval waar de concentraties van chloride en kalium constant zijn, het verband tussen de concentratie van sulfaat en de concentraties van nitraat, kobalt, nikkel en zink. Uit deze afbeelding blijkt dat er tussen deze parameters een lineair verband bestaat. De omgekeerd lineaire relatie tussen de concentraties van nitraat en sulfaat bevestigt het optreden van denitrificatie onder invloed van ijzersulfiden (pyriet).

Enkele waarnemingen volgen niet geheel de lineaire relatie tussen de concentraties van nitraat en van sulfaat. Aangezien de sporenelementen wel de lineaire relatie met de concentratie van sulfaat volgen, worden de afwijkingen in de concentratie van nitraat toegeschreven aan het tevens in geringe mate optreden van denitrificatie onder invloed van organisch materiaal.

Uit afbeelding 2 is de verhouding van de concentratie-verandering van nitraat ten

opzichte van sulfaat te berekenen. Deze verhouding is gelijk aan -1,60 mol nitraat per mol sulfaat. De theoretische verhouding van de concentratie-verandering van nitraat ten opzichte van sulfaat gelijk is aan -1,50 mol/mol. De theoretische waarde is nagenoeg gelijk aan de berekende waarde van -1,60 mol/mol en geeft aan dat organisch materiaal een geringe bijdrage levert aan het optreden van denitrificatie.

Op grond van bovenstaande resultaten wordt geconcludeerd dat de sporenelementen in de bodem afkomstig zijn uit van nature aanwezige ijzersulfiden, waaruit zij door oxidatie door nitraat worden vrijgemaakt. De aanwezigheid van sporenelementen in secundaire (ter plaatse gevormde) ijzersulfiden wordt bevestigd door de resultaten van onderzoek van onder andere Raiswell en Plant (1980).

Maximumconcentraties

De concentratie van sporenelementen in grondwater wordt bepaald door het evenwicht tussen mobilisatie (productie) en vastlegging (consumptie). De hoogte van de productie wordt bepaald door het gehalte van de sporenelementen in de bron, in dit geval secundaire ijzersulfiden, en de concentratie van de oxidator, in dit geval nitraat. Vastlegging van sporenelementen kan in de bodem plaats vinden door (co)precipitatie, adsorptie en kationomwisseling.

Mogelijke neerslagen van kobalt, nikkel en zink zijn, samen met de bijbehorende oplosbaarheidsproducten, samengevat in tabel 1.

De informatie in tabel 2 maakt het mogelijk een globale schatting te maken van de oplosbaarheid van kobalt, nikkel en zink.

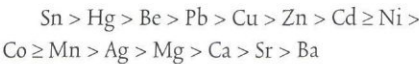
kobalt		nikkel		zink	
vaste fase	pK _{so}	vaste fase	pK _{so}	vaste fase	pK _{so}
CoS	25,6	NiS	26,6	ZnS	24,7
Co(OH) ₂	15,7	Ni(OH) ₂	17,2	Zn(OH) ₂	16,8
CoCO ₃	10,0	NiCO ₃	6,9	ZnCO ₃	10,0

Tabel 1. Oplosbaarheidsproducten voor sulfiden, hydroxiden en carbonaten van kobalt, nikkel en zink (Morel and Hering, 1993).

Afbeelding 3 toont de oplosbaarheidsgrenzen van 1 µmol/l. Bij de bepaling van deze grenzen is de bijdrage door ionparen en door complexen met opgelost organisch materiaal verwaarloosd. Uit deze afbeelding blijkt dat de betreffende sporenelementen goed oplosbaar zijn onder zure, matig reducerende tot oxide-

rende omstandigheden. De maximumconcentratie hoeft niet afhankelijk te zijn van het oplosbaarheidsproduct, maar kan ook worden bepaald door interactie met de bodemmatrix, namelijk door adsorptie aan ijzerhydroxiden, organisch materiaal of kleimineralen, of door coprecipitatie.

De voorkeursvolgorde voor adsorptie aan amorphe ijzerhydroxiden ziet er als volgt uit (Dzombak and Morel, 1990, p304):



Uit deze volgorde blijkt dat van de beschouwde sporenelementen zink met de grootste voorkeur wordt geadsorbeerd, en nikkel en kobalt minder. De adsorptie van zink is onder zure omstandigheden echter verwaarloosbaar (Benjamin en Leckie, 1982). Dit is waarschijnlijk ook het geval bij kobalt en nikkel.

Ook worden de beschouwde sporenelementen, voor zover bekend, niet sterk geadsorbeerd door organisch materiaal. Bovendien is het gehalte organisch materiaal in het watervoerende pakket laag.

Beïnvloeding van de concentratie door het optreden van kationomwisseling is verwaarloosbaar. Naast de genoemde sporenelementen bevat het grondwater te Vierlingsbeek circa 1,75 mmol/l calcium en 1,0 mmol/l magnesium. De maximum concentratie van nikkel bedraagt circa 20 µmol/l. Aangezien de calcium/nikkel omwisselcoëfficiënt gelijk is aan circa één (Bruggenwert en Kamphorst, 1979), kan de adsorptie van nikkel door kleimineralen worden verwaarloosd. Hetzelfde geldt voor kobalt en zink.

Uit bovenstaande volgt dat de sporenelementen kobalt, nikkel en zink onder zure omstandigheden in oplossing blijven. Bij de

oxidatie van ijzersulfiden door nitraat wordt ook zuur geproduceerd. Deze zuurproductie leidt ertoe dat deze sporenelementen in de zone van actieve pyrietoxidatie in oplossing blijven, en dat de resulterende concentratie wordt bepaald door het gehalte in de ijzersulfiden en door de concentratie van nitraat.

Belasting van oppervlaktewater

In het voorgaande is aangetoond dat onder bepaalde omstandigheden de sporenelementen kobalt, nikkel en zink in het grondwater in oplossing zullen blijven. Oppervlaktewater dat door dergelijk grondwater wordt gevoed

(kwel), wordt dus met hoge concentraties van sporenelementen belast. Of de aangevoerde sporenelementen in oplossing zullen blijven is weer afhankelijk van de omstandigheden.

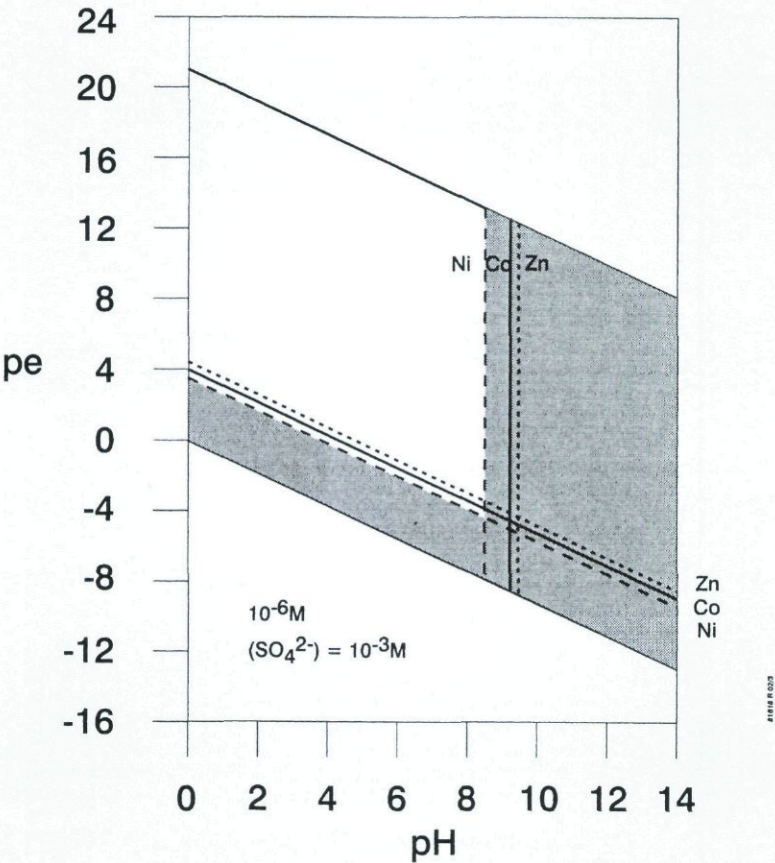
Indien het grondwater uittreedt in een basisch oxiderend milieu, zal het mee uittrekkende ijzer worden geoxideerd, en zullen de sporenelementen aan de gevormde ijzerhydroxiden worden geadsorbeerd.

Indien het uittrekkende grondwater in contact komt met bodemslib waarin sulfatareductie optreedt, zullen de sporenelementen door de gevormde ijzersulfiden worden vastgelegd. Bodemslib bevat organisch materiaal en kleimineralen waaraan sporenelementen worden vastgelegd. Dit leidt dan wel tot verontreiniging van onderwaterbodems.

Sporenelementen zullen dus vooral worden aangetroffen in zure (kleine) oppervlaktewateren afkomstig van kalkloze gebieden met een zware belasting met stikstofmeststoffen of met sterke verdroging.

Tabel 2 geeft een overzicht van de voorgestelde normen voor de besproken sporenelementen in oppervlaktewater. Vergelijking van

Afb. 3 Oplosbaarheid van 1 µmol/l kobalt, nikkel en zink in evenwicht met hun respectieve vaste fasen van sulfide, hydroxide en carbonaat. De concentraties sulfaat en anorganisch koolstof zijn gelijk aan 1 mmol/l.



parameter	concentratie opgelost in oppervlaktewater ($\mu\text{g/l}$)	
	minimumkwaliteit (MTR)	streefwaarde
kobalt	2,8	0,2
nikkel	5,1	3,3
zink	"9,4"	2,8

Tabel 2. Overzicht van de normen voor kobalt, nikkel en zink in oppervlaktewater (ministerie van Verkeer en Waterstaat, 1997).

deze normen met de concentraties aangetroffen in het grondwater, enkele honderden $\mu\text{g/l}$, laat zien dat onder specifieke omstandigheden de bijdrage uit grondwater tot overschrijding van normen in oppervlaktewater kan leiden. 

LITERATUUR

Van Beek, C. en Van der Jagt (1996). Mobilization and speciation of trace elements in groundwater. IWSA International workshop 'Natural origin inorganic micropollutants:

arsenic and other constituents'. Wenen, mei 1996.

Van Beek, C. (1991). Sporenelementen in ondiep grondwater, hoofdstuk 6 in Van Beek, C. en P. Stuyfzand (Eds). Sporenelementen in grondwater, Kiwa-Mededeling 118.

Benjamin, M. en J. Leckie (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. J. Colloid Interf. Sc. 69 (1) 209-221.

Bisdorf, E. en A. Breeuwsma (1990). Pyriet in afzettingen bij het pompstation Vierlingsbeek. DLO-SC rapport 56.

Bruggenwert, M. en A. Kamphorst (1979): Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. Ch 5 in G.H. Bolt (Ed) Soil Chemistry, B. Physico-chemical

models, Developments in Soil Science 5B. Elsevier.

Cleven, R., J. Janus, J. Annema en W. Slooff (Eds). Basisdocument Zink. RIVM-rapport 710.401.019.

CUWVO (1991). De waterkwaliteit van Nederland in 1990, landelijke rapportage waterkwaliteit 1990.

Dzombak, D. en F. Morel (1990). Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide, John Wiley, New York.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1997). Vierde Nota waterhuishouding, regeringsvoornemen.

Morel, F. en J. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry, John Wiley, New York.

Raiswell, R. en J. Plant (1980). The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England, Ec. Geol. 75.

Rienks, J., C. Baas en P. Gommers (1997). Microverontreinigingen in (gezuiverd) stedelijk afvalwater: de feiten op basis van metingen door beheerders van rzwi's, uitgewerkt voor de zware metalen koper, zink en kwik, H₂O 30 (22) 676-681.

Willemsen, A. en M. de Rooij (1996). Diffuse bronnen, feiten en getallen, Stichting Reinwater Amsterdam.