
Kation-uitwisselingspatronen bij zoet/zout grondwaterverplaatsingen

Jasper Griffioen

Inleiding

Verdringing van zoet grondwater door zout grondwater en vice versa leidt tot kation-uitwisselingsreacties in deltagebieden als Nederland. De reden hiervoor is dat zout grondwater afkomstig van zeewater oorspronkelijk Na en Mg als belangrijkste kationen bevat, en zoet grondwater in kalkhoudende afzettingen Ca als belangrijkste kation bevat. De kationen raken tegen elkaar uitgewisseld bij grondwatertransport omdat het korrelskelet waardoor het grondwater getransporteerd wordt, het vermogen tot kation-uitwisseling bezit.

Dit fenomeen is reeds door Versluys (1916) opgemerkt en is sindsdien een terugkerend thema in de Nederlandse chemische hydrogeologie (bijv. Rutten, 1949; Geirnaert, 1973; Appelo & Willemsen, 1987; Beekman & Appelo, 1990; Beekman, 1991; Stuyfzand, 1993; Griffioen, 1994). Beekman en Appelo (1990) hebben experimenteel aangetoond dat bij advectief/dispersief grondwatertransport karakteristieke watertypes ontstaan die teruggevoerd kunnen worden op de principes van chromatografie: bij een verzoeting ontstaat eerst het Na-HCO₃ watertype en vervolgens een Mg-HCO₃ watertype, want het zwakgeadsorbeerde Na wordt eerst gedesorbeerd en vervolgens het sterker geadsorbeerde Mg. Appelo & Willemsen (1987) hebben daarnaast middels berekeningen aangetoond dat er bij diffusief transport van zout grondwater in een zoete aquifer een uitgesmeerd diffusiefront ontstaat in plaats van plateauzones met karakteristieke watersamenstellingen.

De theoretische en experimentele beschouwingen zijn uitgegaan van ideale initiële poriewatersamenstellingen: zeewater (of twee keer verdund zeewater) als zout water en een zuivere CaHCO₃-oplossing als zoet water. In het veld zijn deze twee uitgangssamenstellingen maar beperkt terug te vinden. In West-Nederland komen zeer uiteenlopende Cl-concentraties voor, die ertoe leiden dat sprake is van 'zoet', 'brak' en 'zout' grondwater. Het valt bijvoorbeeld te verwachten dat grondwater afkomstig van de Rijn ook herhaaldelijk voorkomt in West-Nederland, omdat het peil van de rivieren boven dat van de polders ligt (Stuyfzand, 1989). Bovendien ligt het peil van de boezems, die met name in de zomer met Rijnwater worden doorspoeld, ook vaak boven polderpeil. Ook valt te verwachten dat gedurende het Holoceen meer watersamenstellingen in het kustgebied voorkwamen dan zeewater en zoet CaHCO₃ water. Het is bijvoorbeeld bekend dat een zoutgradiënt aanwezig was in de Zuiderzee door menging van IJsselwater met zeewater en netto stroming naar de Waddenzee (Van der Hoeven, 1982). Vergelijkbare gradiënten zullen zijn voorgekomen in de lagune tussen het vaste land en de oude strandwallen tijdens het Midden-Holoceen.

Dr. Jasper Griffioen is werkzaam bij TNO-NITG, Postbus 80015, 3508 TA Utrecht, j.griffioen@nitg.tno.nl, tel (030) 256 48 08, fax (030) 256 47 55.

We mogen ook verwachten dat regenwaterinfiltratie vanaf hoogveen andere poriewater-samenstellingen geeft dan infiltratie vanaf ingepolderde schorren en kwelders: er valt bijv. meer en minder pyrietoxidatie te verwachten tijdens infiltratie van regenwater. Tenslotte zal verdringing van zoet grondwater door zout grondwater onder invloed van dichtheidstroming een rol gespeeld hebben gedurende het Holoceen in laag-Nederland, met name tijdens de Duinkerke- en Calais-transgressie (Post, 2003).

De doelstelling van het hier beschreven onderzoek is het verklaren van kation-uitwisselingspatronen in termen van verdringing van zoet grondwater door zout grondwater en vice versa. De verklaringen zijn nuttig bij het afleiden van de paleohydrologische evolutie van laag-Nederland en de verbreiding van grondwatersystemen. Bedoeling is om de waargenomen patronen beter te verklaren dan mogelijk is door uit te gaan van zeewater en zuiver Ca-HCO_3 water als eindleden.

Verwerking van grondwateranalyses

Uit de DINO-database van TNO-NITG en gegevens van derden zijn grondwateranalyses van na 1970 verzameld (Griffioen e.a., 2002). De uiteindelijk beschikbare analyses betroffen zowel complete wateranalyses als analyses op een beperkte set stoffen. Onder een complete analyse wordt verstaan de analyse van pH, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, NH_4 , Cl, alkaliniteit (equivalent aan HCO_3), SO_4 , NO_3 , PO_4 en, bij pH lager dan 6, Al. Ruim 6000 analyses waren beschikbaar voor West-Nederland. Alle gegevens zijn aan de hand van verschillende procedures gecontroleerd. De procedures hebben betrekking op: 1. electro-neutraliteit, 2. verzadigingsindex voor carbonaat- en fosfaatmineralen, 3. onwaarschijnlijke stofcombinaties (bijv. bijzonder lage alkaliniteit bij neutrale pH) en/of onwaarschijnlijke diepte van stofvoorkomen (bijv. nitraat op 100 m-mv). Indien meerdere analyses per meetpunt beschikbaar waren, is vervolgens de meest complete analyse en/of de meest recente geselecteerd. De analyses die niet aan de gestelde criteria voldeden, zijn verwijderd uit het bestand, of soms gecorrigeerd indien de fout ondubbelzinnig vastgesteld kon worden en een waarschijnlijke waarde kon worden vastgesteld. Na de diverse selecties resteerden ca. 3200 grondwateranalyses. Grondwatermonsters zijn ingedeeld naar herkomst uit de Holocene deklaag op basis van de Top Pleistoceen kaart (Griffioen e.a., 2002); onderscheid in herkomst tussen het 1e wvp en dieper is gemaakt op basis van (hydro)geologische gebiedskennis. Daarnaast zijn de analyses ook ingedeeld met een GIS-systeem naar landschapsgeografische regio, waarbij onder andere duinen en strandwallen, droogmakerijen, bedijkingen, rivierengebied en laagveengebied onderscheiden zijn. Hierbij is grondwater afkomstig uit de zandige duinen en strandwallen ook ingedeeld bij de Holocene deklaag.

De verzadigingsindex voor calciëet (gelijk aan de log-waarde van de verhouding tussen het ionactiviteitsproduct en het oplosbaarheidsproduct) was gemiddeld $0,3 \pm 0,3$ voor grondwater in het Holocene gebied van Noord-Holland, Zuid-Holland en het westen van Utrecht, incl. de duinen, die een typisch infiltratiegebied zijn. De gemiddelde calciëet-verzadigingsindex voor grondwater onder het Pleistocene Wieringen was $-1.29 \pm 0,5$ en duidt op infiltratie in kalkloze sedimenten.

De vermeende hoeveelheid kation-uitwisseling is berekend als de afwijking in concentratie ten opzichte van een conservatieve concentratie door enkel menging van de eindleden zeewater en zoet water:

$$\text{NaZ} = (\text{Na}) - (\text{Na})_{\text{cons}}$$

met:

$$(\text{Na})_{\text{cons}} = (\text{Na})_{\text{zoet}} + [(\text{Na})_{\text{zee}} - (\text{Na})_{\text{zoet}}] * [(\text{Cl}) - (\text{Cl})_{\text{zoet}}] / [(\text{Cl})_{\text{zee}} - (\text{Cl})_{\text{zoet}}]$$

waarin NaZ (in meq/l) is de hoeveelheid Na-uitwisseling (positief bij desorptie, verzoeting, en negatief bij adsorptie, verzilting), (i) is de equivalent-concentratie en de onderschriften cons, zoet en zee verwijzen naar conservatief, zoet water als eindlid en zeewater als eindlid. De hoeveelheid uitwisseling is berekend voor de kationen Na, K, Mg en Ca. Hierbij moet bedacht worden dat analysefouten van de watermonsters ook aanleiding kunnen geven tot schijnbare kation-uitwisseling. Als de standaard afwijking in analyse 2% is, dan is de waarschijnlijke relatieve fout in hoeveelheid uitwisseling 2,8%. Dit betekent dat voor Rijnwater of ander zoet water de waarschijnlijke fout minder is dan 0,1 meq/l. Voor zeewater is de waarschijnlijke fout voor NaZ, MgZ, CaZ en KZ respectievelijk 12,8, 3,1, 0,56 en 0,27 meq/l. Als de hoeveelheid uitwisseling groter is dan de waarschijnlijke fout, dan stellen we dat er daadwerkelijk sprake is van een hydrogeochemisch proces. Anders kan het ook aan analysefouten toegeschreven worden.

Transportmodelleringen

Advectief/dispersief transport is beschouwd langs een stroombaan van 2000 m. De gemiddelde poriewatersnelheid, de longitudinale dispersiviteit en de transporttijd waren gesteld op respectievelijk 10 m/j, 5 m en 400 j. Het modeldomein is geochemisch en geohydrologisch homogeen en op tijdstip $t = 0$ jaar dringt water met een andere samenstelling binnen. Deze situatie is een analogie voor grondwaterstroming geïnduceerd door een inpoldering enkele eeuwen geleden, zonder representatief te zijn voor een specifiek gebied. De celgrootte en tijdstap waren zo gesteld dat voldaan wordt aan de Courant en grid Peclet condities (Steeffel & MacQuarrie, 1996).

Oud Rijnwater (Molt, 1961) en zeewater zijn gehanteerd als uitgangspunt voor de watersamenstellingen. Daarnaast is een mengsel van een kwart zeewater en driekwart Rijnwater gehanteerd als watersamenstelling (aangeduid als '4-keer verdund zeewater'). Deze samenstelling wordt gezien als voorbeeldsamenstelling van mengwater in een lagunair of estuarien milieu zoals dat gedurende het Holoceen gedurende lange tijd in Holland heeft geheerst. Calciet-evenwicht werd gehandhaafd op een verzadigingsindex van +0,3. De referentiewaarde voor de kation-uitwisselingscapaciteit (CEC) was 2,0 meq/kg droge grond, waarbij een kwart van de capaciteit proton-buffering vertoont in het pH-traject van 6,0 tot 8,0 door H⁺ ook als uitwisselend kation voor dat deel mee te nemen. De CEC-waarde is typisch voor arme zandafzettingen. Afbraak van organisch materiaal (als CH₂O) was gemodelleerd als nulde-orde reactie met als degradatieconstante 0,05 en 0,3 mmol/j voor respectievelijk verzoeting en verzilting. Bij intrusie van zoetwater treedt methanogenese op en bij zeewaterintrusie sulfaatreductie. De waarden voor de afbraakconstante zijn betrekkelijk hoog, maar de hoeveelheid methanogenese dan wel sulfaatreductie uitgedrukt per liter poriewater stemt overeen met veldwaarnemingen. De tijdsperiode waarover de biogeochemische processen in werkelijkheid zijn opgetreden, is waarschijnlijk langer en de afbraaksnelheid dientengevolge lager. Deze redoxreacties moeten meegenomen worden om

pH's en CO₂-spanningen te krijgen die zich ook in het grondwater voordoen.

Wesseling (1980) en Stuyfzand (1995) hebben gesteld dat grondwaterstroming en de hierop volgende hydrogeochemische processen enorm versneld zijn geraakt door de inpolderingen en dat voor de inpolderingen sprake was van stagnante grondwatersystemen. De redoxprocessen treden tijdens beide stadia op, want die worden primair gedreven door de reactiviteit van het organisch materiaal. De kation-uitwisselingsreacties vinden vooral plaats nadat stroming optreedt, alhoewel diffusie ook tot kation-uitwisseling kan leiden. Recente onderzoeken van Kooi e.a. (2000) en Post (2003) maken duidelijk dat dichtheidstroming gedurende het Holoceen is opgetreden als gevolg van de zeetransgressies. Potentiaalstroming zal voor de inpolderingen dus weinig zijn opgetreden door de zeer geringe hydraulische gradiënten, maar dichtheidstroming en de hierdoor geïnduceerde hydrogeochemische processen zoals kation-uitwisseling, zullen ook voor de inpolderingen zijn opgetreden. De tijdschaal waarover zoet/zout verplaatsingen spelen in laag-Nederland is dus langer dan een paar honderd jaar, maar hier is geen poging ondernomen om kation-uitwisseling te koppelen aan het optreden van dichtheidstroming.

Resultaten en discussie

Het optreden van kation-uitwisseling

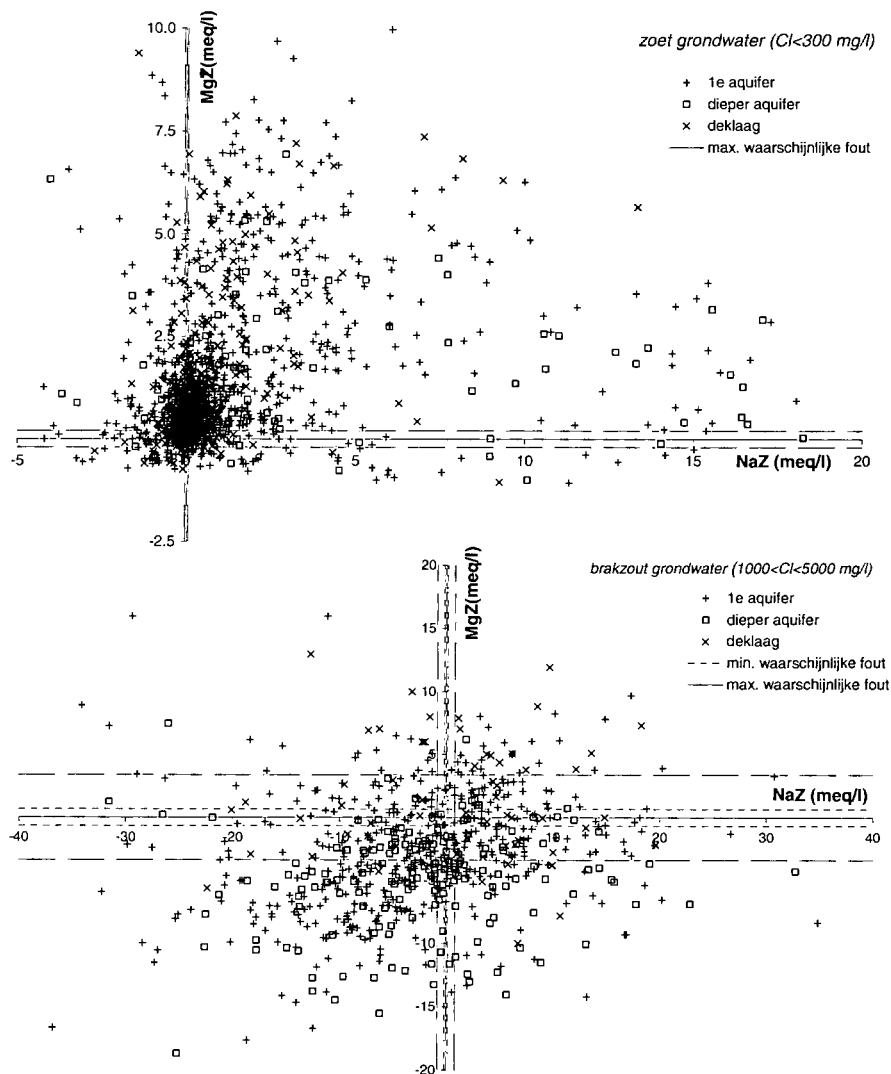
Het optreden van verzilting en verzoeting is bestudeerd door de grondwatermonsters in te delen op zoutgehalte. Er zijn vier klassen onderscheiden te weten: zoet (Cl < 300 mg/l), brak (300 < Cl < 1000 mg/l), brakzout (1000 < Cl < 5000 mg/l) en zout (Cl > 5000 mg/l). De maximumconcentratie van 300 mg/l voor zoet grondwater garandeert dat het grondwater afkomstig van regenwater en Rijnwater als zoet water ingedeeld zal worden (behoudens misschien grondwater dat door lokale verontreinigingsbronnen aangerijkt is met Cl). Voor de overige watertypen geldt dat dit in het algemeen een mengsel zal zijn van zogenaamd zoet water en zeewater (met 19.000 mg/l).

Figuur 1 geeft de hoeveelheid Na-uitwisseling versus de hoeveelheid Mg-uitwisseling voor zoet en brakzout grondwater. Het grondwater is ingedeeld op herkomst uit de Holocene deklaag, het 1e wvp en dieper. Brakzout grondwater komt voor in alle vier de velden: elke combinatie van tekort (verziltend) of overschot (verzoetend) voor Na en Mg (en ook K) komt dus voor. De waarschijnlijke fout in NaZ varieert voor dit type grondwater van 0,67 tot 3,4 meq/l en die van MgZ varieert van 0,16 tot 0,82 meq/, afhankelijk van het zoutgehalte. De hoeveelheid uitgewisseld Na of Mg ligt herhaaldelijk buiten deze waarden en dus mag worden aangenomen dat er sprake is van een werkelijk proces.

Voor zoet grondwater geldt dat dit bovenal verzoetend is voor zowel Na als Mg (en ook voor K, maar dit is niet getoond). Ook hiervoor geldt dat de hoeveelheid uitwisseling meestal groter is dan de waarschijnlijke fout. Merk op dat zoet grondwater dat Na-verzoetend en Mg-verziltend is, vrijwel niet voorkomt. Dit type zoet grondwater wordt verwacht als eerste stadium in verzoeting (Beekman & Appelo, 1990; Beekman, 1991). Zoet grondwater dat Na-verziltend is komt ook veelvuldig voor en wel in de deklaag vaker dan in het diepere grondwater. Een aannemelijke verklaring hiervoor is dat jong zoet grondwater sterk antropogeen beïnvloed wordt door bijv. landbouwactiviteiten. De aanname dat Rijn- en zeewater als uitgangssamenstellingen dienen om de hoeveelheid kation-uitwisseling te berekenen is dan niet langer gerechtvaardigd. Andere uitgangssamenstellingen voor het

zoete water waarin bijv. de invloed van landbouwactiviteiten is meegenomen, dienen gekozen te worden. De SO_4/Cl verhouding van zoet, ondiep grondwater ligt bijvoorbeeld herhaaldelijk boven die van zeewater of Rijnwater, wat illustreert dat additionele antropogene (mest) of natuurlijke (pyriet-oxidatie) bronnen aanwezig zijn. Er zijn geen pogingen ondernomen om de verschillende uitgangssamenstellingen te herleiden.

Tabel 1 vat het optreden van verzoeting/verziltning samen voor drie kationen en de vier klassen in zoutgehalte. Calcium is niet beschouwd omdat dit in sterke mate ook door car-



Figuur 1: Kation-uitwisseling van Na en Mg voor zoet (boven) en brakzout (onder) grondwater in west-Nederland (resp. 6 en 4 analyses vallen buiten de grafiek). Minimum en maximum waarschijnlijke fout hebben betrekking op de onder- en bovengrens van de zoet/zout-klasse.

bonaatchemie bepaald wordt naast kation-uitwisseling. De hoeveelheid Ca-uitwisseling is een slechte maat voor het optreden van Ca-adsorptie of -desorptie, zoals aangetoond door Appelo (1994) en de modelresultaten van deze studie. Het is opvallend dat voor zout grondwater zowel sprake is van Na-verzoeting als van Na-verzilting, en voor het 1e wvp en dieper vooral Mg-verzilting.

De veldgegevens maken duidelijk dat verzoeting of verzilting van Na, K en Mg niet altijd parallel optreden. Dit betekent dat het optellen van de hoeveelheid uitwisseling voor de individuele kationen Na, Mg en K, zoals gebeurt in de watertypeclassificatie van Stuyfzand (1993), niet raadzaam is: de som van de kation-uitwisseling kan best nabij nul zijn, terwijl er voor de individuele kationen wel sprake is van verzoeting en verzilting, en er dus ook sprake is van zoet/zout-verplaatsingen in de ondergrond. Dit zal aan de hand van de modelresultaten nader geïllustreerd worden.

Tabel 1: Het optreden van verzilting (-), verzoeting (+) of beide (\pm) in grondwater in West-Nederland voor verschillende klassen in zoutgehalte. De waarden tussen haakjes geven het gemiddelde in meq/l aan voor alleen grondwater in het 1e wvp.

	zoet (Cl < 300)	brak (300 < Cl < 1000)	brakzout (1000 < Cl < 5000)	zout (Cl > 5000 mg/l)
NaZ	+ (1,0)	\pm (2,2)	\pm (-3,1)	\pm (-9,2)
MgZ	+ (1,3)	\pm (1,8)	\pm (-2,7)	- (-9,0)
KZ	+ (0,2)	\pm (0,4)	\pm (-0,2)	- (-1,7)

Tabel 2: Gemiddelde hoeveelheid kation-uitwisseling en standaardafwijking (in meq/l) voor brakzout grondwater.

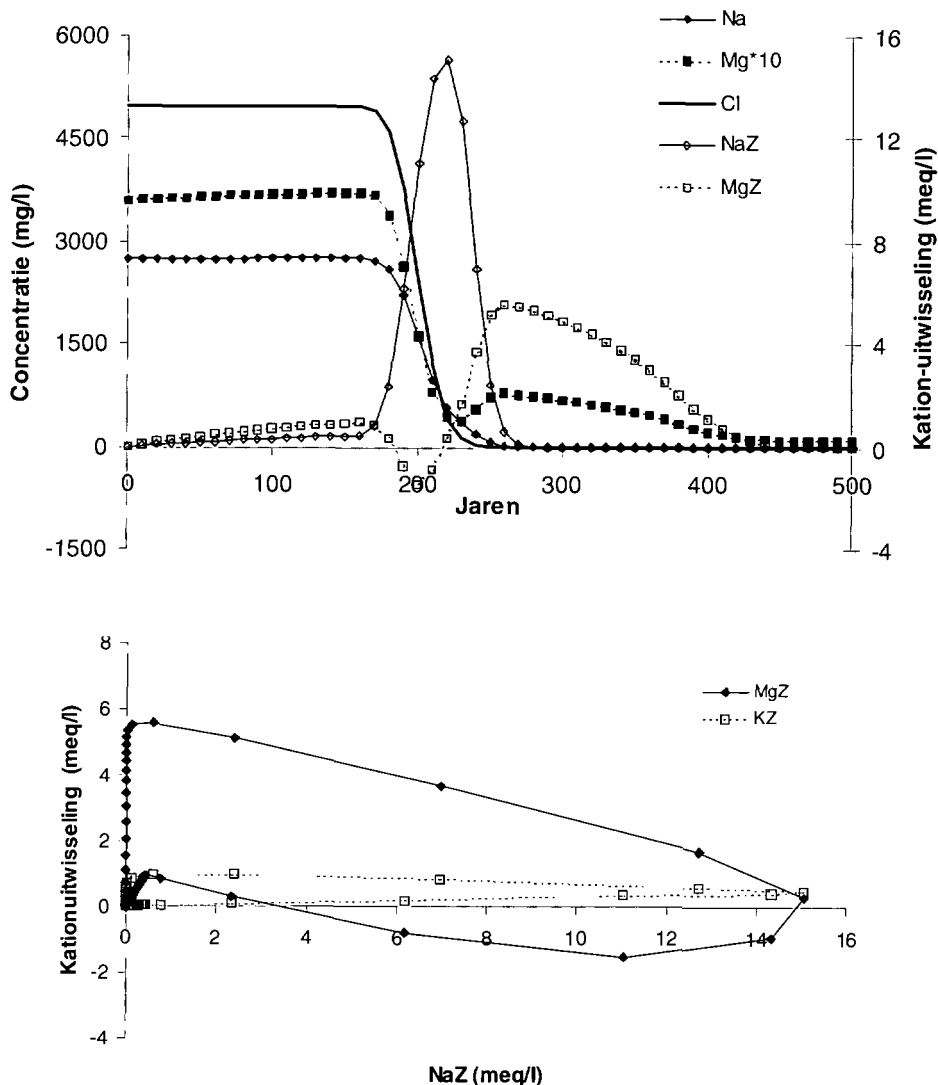
Kation-uitwisseling	deklaag	1e wvp	dieper
NaZ	0,9 \pm 9,4	-3,1 \pm 11,3	-2,4 \pm 9,8
MgZ	1,4 \pm 4,7	-2,7 \pm 5,1	-5,1 \pm 4,2
KZ	0,4 \pm 0,9	-0,2 \pm 0,9	-0,5 \pm 0,7

Modelresultaten

De veldgegevens bevestigen de algemene verwachting dat zoet grondwater ook verzoetend is en zout grondwater verziltend is. In brak en brakzout grondwater treden allerlei combinaties van verzoeting en verzilting op. Twee waarnemingen verdienen speciale aandacht: 1. de afwezigheid van Na-verzoetend en Mg-verziltend zoet grondwater en 2. het voorkomen van zout Na-verzoetend grondwater. De verklaringen hiervoor worden hieronder gegeven.

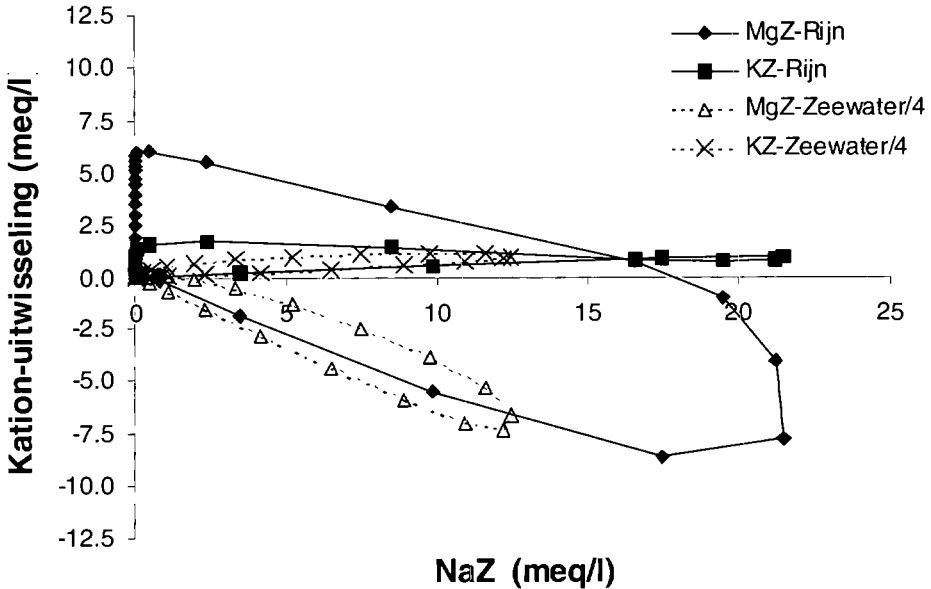
Figuur 2 geeft als voorbeeld doorbraakcurven van Na en Mg op 1995 m vanaf de oorsprong te zamen met de hoeveelheid kation-uitwisseling bij verdringing van 4-keer verdund zee-water door Rijnwater. De hoeveelheid kation-uitwisseling is op twee manieren weergegeven: als doorbraakcurve en onderling geplot. De doorbraak van Cl en de hoeveelheid KZ versus NaZ zijn ook geplot. Het is duidelijk dat er gedurende een periode van ruim 150 jaar Mg-verzoeting optreedt zonder Na-uitwisseling. De initiële periode met Na-verzoeting en Mg-verzilting is met ca. 25 jaar beduidend korter en de hoeveelheid Mg-verzilting is tot

maximaal een vijfde van de hoeveelheid Na-verzoeting. Tussen deze stadia treedt een periode van ca. 50 jaar op met Na- en Mg-verzoeting. De Na-verzoeting treedt op tijdens de doorbraak van het zoete grondwater, als ook Cl daalt (met een scherpe afname in hoeveelheid opgeloste stoffen ofwel de omgekeerde 'zoutschok', die ook kation-uitwisseling teweeg brengt; bijv. Appelo, 1996). Bij intrusie van zoet water treedt Na-verzoeting gecombineerd met Mg-verziltig dus op als het grondwater nog zout of brak is, en niet als het grondwater al zoet is.



Figuur 2: Doorbraakcurven op 1995 m bij verdringing van 4-keer verdund zeewater door Rijnwater en het optreden van kation-uitwisseling.

Als zeewater verdrongen wordt door Rijnwater dan treedt er eerst veel Mg-verziltig op tijdens de Na-verzoeting en de omgekeerde zoutschok, en vervolgens alleen Mg-verzoeting (figuur 3). Als zeewater verdrongen wordt door 4-keer verdund zeewater treedt er alleen gelijktijdig Na-verzoeting, K-verzoeting en Mg-verziltig op. De situatie is precies omgekeerd als de laatste situatie omgekeerd gebeurt. Een toename van de CEC leidt bij verdringing van zout grondwater door Rijnwater tot de situatie dat er ook Na-desorptie plaats vindt nadat de omgekeerde zoutschok is gepasseerd. Er is dan een tussenstadium met Na-verzoeting en bijna geen Mg-uitwisseling, voordat Mg-verzoeting optreedt. Een lagere degradatieconstante voor organisch materiaal geeft hetzelfde effect. Dit komt doordat er bij minder degradatie minder CO₂ geproduceerd wordt, waardoor er minder kalk kan oplossen tijdens verzoeting en er minder Ca in oplossing komt dat kan uitwisselen tegen Na en Mg.

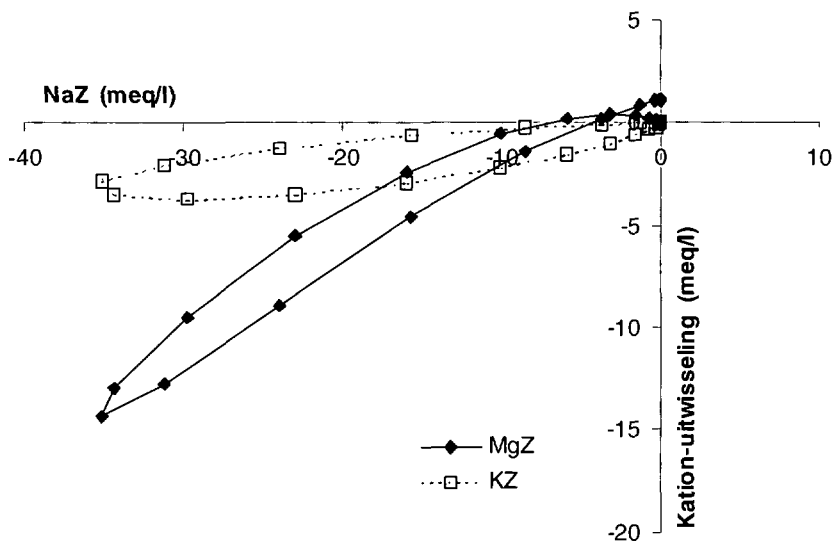


Figuur 3: Kation-uitwisseling tijdens verdringing van zeewater door Rijnwater (-Rijn) of 4-keer verdund zeewater (-Zeewater/4). Punten zijn weergegeven voor respectievelijk elke 10 en 5 jaar.

Als Rijnwater wordt verdrongen door zeewater dan treedt er tijdens de zoutschok tegelijkertijd Na-, K- en Mg-verziltig op (figuur 4). Een hoger zoutgehalte leidt er toe dat het sediment sneller in evenwicht kan komen met het instromende grondwater, omdat er per liter poriewater meer kationen uitgewisseld kunnen worden. Het optreden van kation-uitwisseling kan daarom tijdens verziltig compleet zijn tijdens de zoutschok, afhankelijk van de CEC. Als Rijnwater wordt verdrongen door 4-keer verdund zeewater dan treedt de kation-uitwisseling ook tijdens de zoutschok op, maar treedt meer Mg-verziltig op en minder Na-verziltig.

De modelresultaten geven aan dat zoet/zout-verplaatsingen met 4-keer verdund zeewater, aanleiding geven tot andere kation-uitwisselingspatronen dan verplaatsingen met zeewater. De bezetting van het uitwisselcomplex is namelijk essentieel anders. Dit is een gevolg van het niet-lineaire karakter van de uitwisselconstante voor heterovalente kation-

uitwisseling. Bij 4-keer verdund zeewater is de Mg-bezetting ruim 40%, terwijl deze bij Rijnwater en zeewater respectievelijk 17% en 27% is (voor de gehanteerde kation-uitwisselconstanten). De Mg-bezetting als functie van het zoutgehalte is bij 10-keer verdund zeewater zelfs maximaal met bijna 50%. Verdund zeewater geeft dus een wezenlijk andere bezetting dan zoet poriewater (met vooral Ca-bezetting) of zeewater (met 60% Na-bezetting). Het optreden van menging van zoet rivier- of regenwater met zeewater voordat intrusie in de ondergrond optreedt, bepaalt dus sterk het optreden van kation-uitwisseling tijdens ‘verzoeting’ en ‘verziltning’. Deze menging van oppervlaktewateren is waarschijnlijk in de lagunaire of estuariene condities die tijdens het Midden en Late Holoceen in Nederland geheerst hebben (Post, 2003). Het is in dit perspectief opvallend dat slechts 33 van de 510 grondwatermonsters uit de deklaag en 131 van de 2281 analyses uit het 1e wvp een Cl-concentratie groter dan 5000 mg/l hebben. Minder dan 10% van de grondwateranalyses in de deklaag of het 1e wvp is zouter dan 4-keer verdund zeewater in West-Nederland. Zeewater komt dus helemaal niet zo vaak voor in de ondergrond, ondanks dat een belangrijk deel van de deklaag wel uit mariene afzettingen bestaat. Dit kan verklaard worden door verzoeting na inpoldering, maar een andere waarschijnlijke verklaring is indringing van mengwater tijdens afzetting in een kustnabij of lagunaire milieu.



Figuur 4: Kation-uitwisseling tijdens verdringing van Rijnwater door zeewater. Punten zijn weergegeven voor elke 5 jaar.

Zowel de veldgegevens als de modelresultaten maken duidelijk dat zout grondwater de signatuur van ‘verzoeting’ kan krijgen, als zout grondwater nog zouter grondwater verdringt. Nadere inspectie van de grondwateranalyses geeft aan dat voor zout grondwater in de Holocene deklaag bij de duinen en strandwallen, de Na-uitwisseling gemiddeld $9,3 \pm 25,7$ meq/l is en de Mg-uitwisseling is $-7,5 \pm 14,8$ meq/l. Voor de duinen als typisch infiltratiegebied is dus voor zout grondwater gemiddeld sprake van verdringing van zout grondwater door zout grondwater, dat minder zout is. In de deklaag van de droogmakerijen als typische (regionale) kwelzones, is de Na-uitwisseling gemiddeld $-13,5 \pm 20,5$ en de Mg-

uitwisseling is gemiddeld $-10,3 \pm 4,8$ meq/l. Hier treedt dus vooral verdringing van zoet, brak of zout grondwater door zout water op.

Conclusies

Bestaande grondwateranalyses en transportmodelleringen maken duidelijk dat kation-uitwisseling tussen Na, K, Ca en Mg op allerlei manieren kan optreden, afhankelijk van de onderlinge verdringing van zoet grondwater, zeewater en verdund zeewater. Kation-uitwisseling moet daarom per kation bekeken worden en niet als som van de hoeveelheid uitgewisseld Na, Mg en K. Zout grondwater hoeft niet altijd verziltend te zijn, maar kan een verzoetingssignatuur hebben als er sprake is van een afname in zoutgehalte door grondwaterstroming. Het typische verzoetingstype van Na-verzoeting en Mg-verziltend dat zich als eerste stadium ontwikkelt volgens chromatografieprincipes, komt vrijwel niet voor in zoet grondwater in West-Nederland, omdat 1. het eerste kation-uitwisselingsstadium van verzoeting parallel optreedt met menging tijdens verdringing, waardoor het eerste stadium als brak grondwater voorkomt en 2. zeewater niet zozeer in de ondergrond is ingedrongen bij transgressies maar verdund zeewater, waardoor de Na-bezetting van het uitwisselcomplex in het zoute systeem lager is geweest en de Mg-bezetting hoger.

Dankwoord

Vincent Post en Harry Boukes worden hartelijk bedankt voor hun commentaar op een eerdere versie. Peter van Rossum wordt hartelijk bedankt voor het beschikbaar stellen van grondwateranalyses uit Noord- en Zuid-Holland

Literatuur

- Appelo, C.A.J. en A. Willemsen (1987)** Geochemical calculations and observations on salt water intrusions: I. A combined geochemical / mixing cell model; in: *Journal of Hydrology*, vol 94, pag 313–330.
- Appelo, C.A.J. (1994)** Cation and proton exchange, pH variations and carbonate reactions in a freshening aquifer; in: *Water Resources Research*, vol 30, pag 2793–2805.
- Appelo, C.A.J. (1996)** Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems; in: P.C. Lichtner, C.I. Steefel en E.H. Oelkers (red) *Reactive transport in porous media*, Reviews in mineralogy, vol 34, pag 193–227.
- Beekman, H.E. en C.A.J. Appelo (1990)** Ion chromatography of fresh and salt-water displacement: laboratory experiments and multicomponent transport modelling; in: *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 7, pag 21–37.
- Beekman, H.E. (1991)** Ion chromatography of fresh and salt water intrusion; proefschrift, Vrije Universiteit, Amsterdam, 198 pag.
- Geirnaert, W. (1973)** The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain; in: *Leidse Geologische Mededelingen*, jrg 49, pag 59–84.
- Griffioen, J. (1994)** Uptake of phosphate by Fe-hydroxides during seepage in relation to saline/fresh groundwater displacements; in: *Environmental Science & Technology*, vol

28, pag 675–681.

- Griffioen, J., P.G.B. de Louw, H.L. Boogaard en R.F.A. Hendriks (2002)** De achtergrondbelasting van het oppervlaktewatersysteem met N, P en Cl, en enkele ecohydrologische parameters in West-Nederland; rapport nr NITG-166-A, TNO-NITG en Alterra, 179 pag.
- Hoeven, P.C.T. van der (1982)** Watertemperatuur en zoutgehaltewaarnemingen van het Rijksinstituut voor Visserij Onderzoek (RIVO): 1860–1981; rapport nr 82-8, KNMI, De Bilt.
- Kooi, H., J. Groen en A. Leijnse (2000)** Modes of seawater intrusion during transgression; in: *Water Resources Research*, vol 36, pag 3581–3589.
- Molt, E.L. (1961)** Verontreiniging van het Rijnwater; in: *Water*, jrg 45, pag 143–148 en 160–164.
- Post, V.E.A. (2003)** Groundwater salinization processes in the coastal area of the Netherlands due to transgressions during the Holocene; proefschrift, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Rutten, M.G. (1949)** Exchange of cations in some Dutch subterranean waters; in: *Geologie en Mijnbouw*, jrg 11, pag 139–145.
- Steeffel, C.I. en K.T.B. MacQuarrie (1996)** Approaches to modeling of reactive transport in porous media; in: P.C. Lichtner, C.I. Steeffel en E.H. Oelkers (red) *Reactive transport in porous media*, Reviews in mineralogy, vol 34, pag81–129.
- Stuyfzand, P. (1993)** Hydrochemistry and hydrology of coastal dunes of the Western Netherlands; proefschrift, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Stuyfzand, P.J. (1989)** Hydrology and water quality aspects of Rhine bank groundwater in The Netherlands; in: *Journal of Hydrology*, vol 106, pag 341–363.
- Stuyfzand, P.J. (1995)** The impact of land reclamation on groundwater quality and future drinking water supply in the Netherlands; in: *Water Science & Technology*, vol 31, pag 47–57.
- Versluys, J. (1916)** Chemische werkingen in de ondergrond der duinen; Verslag Gewone Vergadering der Wis- en Natuurkunde (XXIV), pag 1671–1676.
- Wesseling, J. (1980)** Saline seepage in the Netherlands, occurrence and magnitude; in: *Research on possible changes in the distribution of saline seepage in the Netherlands*; CHO-TNO, Verslagen en Mededelingen, nr 26, pag 17–33.