
Grondwaterchemie en mest: kan het niet wat simpeler?

Harry Boukes

Samenvatting

De chemie van het grondwater is complex. Dat maakt het moeilijk om de gevolgen van overbemesting voor een pompstation in te schatten. Om toch iets te kunnen zeggen over de mate waarin een aantal parameters zullen stijgen, moeten we ons beperken tot de hoofdlijnen. In dit artikel wordt een voorstel daarvoor gedaan, en gekeken hoe ver we daar mee komen. De in beschouwing te nemen parameters zijn pH, nitraat, sulfaat, calcium (hardheid), ijzer, waterstofcarbonaat en kooldioxyde. De in beschouwing te nemen processen zijn zuurbuffering, sulfaat- en nitraatafbraak en het in oplossing gaan van ijzer. Er wordt een voorbeeld uitgewerkt van een minifilterput bij Budel en het totaal ruwwater op pompstation Boxmeer. Het blijkt dat een aantal onbekenden rekenkundig kunnen worden opgelost, zodat een kwantitatief beeld ontstaat van de gevolgen van (over)bemesting voor het onttrokken water.

Inleiding

Wie zich verdiept in de wijze waarop de grondwaterchemie door (over)bemesting wordt beïnvloed, zal al snel tot de conclusie komen dat hij of zij met een complexe materie te maken heeft. Om te beginnen is het vaak niet eens duidelijk is of er sprake is van chemische en/of micro-biologische processen. Verder zijn er tientallen reacties en deelreacties mogelijk, die in onderlinge evenwichten met elkaar samenhangen. Bovendien kunnen die evenwichten — en dus de intensiteit van alle reacties — van plaats tot plaats sterk verschillen, afhankelijk van het bodemmateriaal en stromingssnelheid van het grondwater. Het lijkt dan ook onbegonnen werk om die reacties aan de hand van metingen nader te kwantificeren. Maar aangezien we toch een inschatting willen maken van de omvang van deze processen, zullen we iets moeten verzinnen om te komen tot een ruwe schets van de hoofdlijnen.

Aanleiding

Beheerders van pompstations moeten er voor zorgen dat het opgepompte water na zuivering aan de gestelde eisen voldoet. Dat betekent dat frequent wordt gemeten hoe het met de samenstelling van het water gesteld is, en of de aktuele behandeling nog wel voldoende is. Omdat het aanbrengen van een extra zuiveringsstap geen sinecure is, en dus de nodige tijd vergt, zou het prettig zijn om aan te kunnen geven hoe de samenstelling (in ieder geval voor de meest kritische parameters) in de nabije toekomst gaat veranderen. In het uiterste geval

zou zelfs kunnen worden gezien of met aanpassingen in het landgebruik zuivering voorkomen kan worden.

De Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant (WOB) heeft een aantal winningen die door overbemesting beïnvloed worden. Daarbij valt op dat op geen van de winningen de drinkwaternorm voor nitraat wordt overschreden. Wel wordt er voor andere parameters (met name sulfaat, ijzer en calcium) een stijgende trend waargenomen. Dat is ook in andere delen van het land het geval (Van Bennekom, 1987). Wie de gevolgen van overbemesting in kaart wil brengen, moet dus de vraag beantwoorden tot hoe ver en tot wanneer die andere parameters zullen doorstijgen.

De eerste keer dat op pompstationschaal een kwantificering van de bodemprocessen werd gerealiseerd, was in 1989 voor de winning Vierlingsbeek (Boukes, 1989). Deze studie is later verder uitgebouwd (Boukes e.a., 1996). Inmiddels zijn ook studies voor de winningen Budel, Boxmeer en Manderveen/heide ter hand genomen, waardoor de gehanteerde schematisatie van de chemie verder uitgewerkt kon worden. Dit artikel beschrijft de huidige inzichten met betrekking tot de chemie op hoofdlijnen in relatie met overbemesting.

Selectie van parameters

De eerste keuze die moet worden gemaakt, is welke parameters wel, en welke niet in beschouwing moeten worden genomen. Uitgaande van de situatie rond Budel en Boxmeer, en rekening houdend met vragen ten aanzien van de zuivering, is besloten alleen de parameters pH, nitraat, sulfaat, calcium, ijzer, waterstofcarbonaat en kooldioxyde te beschouwen.

Dat betekent dat er al een hoop afvalt. Chloride en kalium heb ik even buiten beschouwing gelaten, omdat ze niet betrokken zijn in een systeem van chemische reacties, en doorgaans niet als bedreiging voor de actuele zuivering worden gezien. Mangaan is in principe betrokken bij de chemie, maar in een orde van grootte van 0,01 tot 0,05 mmol/l, en zware metalen in nog weer een faktor tien lager. Dat is waarschijnlijk in de marge van de nauwkeurigheid van de berekening voor bovengenoemde parameters.

Omdat de norm voor zware metalen ook in die orde van grootte ligt, zou het best kunnen zijn dat overbemesting er toe leidt dat voor zware metalen zuivering nodig wordt. Daarmee zou het probleem van de zware metalen wel eens groter kunnen zijn dan dat van nitraat, terwijl het kwantitatief in de marges van de chemie op hoofdlijnen zit. Op diverse plaatsen is dit probleem al aktueel.

Selectie van processen

Vervolgens moet er een keuze worden gemaakt welke processen wel, en welke niet in beschouwing moeten worden genomen. Hierbij doet zich een vervelend kip-en-ei probleem voor, want het doel van de exercitie is immers vast te stellen welke processen wel en welke niet van belang zijn. "As it net kin sa as 't moat, dan moat it mar sa as 't kin", zouden de Friezen zeggen, en dus heb ik maar een keuze gemaakt, en vervolgens gekeken hoever ik daarmee kwam, dat wil zeggen in hoeverre de werkelijkheid (in feite bedoel ik de meetresultaten) goed te reconstrueren was. Aan de hand van de afwijkingen is de selectie van pro-

cessen aangepast. Pas bij een redelijke overeenstemming, kan overwogen worden of extrapolatie (voorspelling) verantwoord is.

Er zijn diverse benamingen om deze methode te beschrijven. Het minst gecharmeerd ben ik van de term *trial-and-error*, ik vind het beter om van een 'iteratief proces' te spreken. Persoonlijk houd ik van de term 'opportunistisch modelleren'. Opportunisme is niet zonder risico, en zolang men zich daarvan bewust is, is daar niks mis mee. De mate van zelfkritiek van de modeler bepaalt in hoeverre het opportunisme gezond is.

Opportunistisch modelleren

Op zich zijn hydrologen bekend met vergelijkbare vormen van opportunisme. Als de grondwaterstroming door een zandpakket te ingewikkeld wordt, zegt een hydroloog: "Stel nu dat het pakket homogeen is, stel dat de doorlatendheid met één kD-waarde te beschrijven is, en stel dat de stroming in het zandpakket alleen horizontaal is". Vervolgens worden er metingen uitgevoerd (in het beste geval een pompproef) om die schematisatie van parameters te voorzien. Vervolgens worden er voorspellingsberekeningen uitgevoerd naar te verwachten verlagingen, het stromingsbeeld en/of de reistijd van opgepompt water. Voor veel van die berekeningen geldt dat zolang niet aangetoond wordt dat een schematisatie fout is, we mogen aannemen dat ie goed is.

Formeel is daar natuurlijk een hoop tegen in te brengen, maar in de praktijk heeft die houding ons een hoop kennis opgeleverd, waardoor we een beter begrip hebben gekregen van de feitelijke situatie. Zo zijn we ook de beperkingen van de schematisatie beter gaan zien door 'm te hanteren.

Op een zelfde manier kun je met de chemie omgaan. We gaan uit van een sterk vereenvoudigde werkelijkheid, bepalen met metingen uit de feitelijke werkelijkheid de parameters van die vereenvoudiging, en gaan er eerst maar es mee rekenen. Een kritische houding blijft gepast, zeker zolang de schematisatie op weinig lokaties het bestaansrecht heeft bewezen. Maar als keer op keer blijkt dat het zo gek niet is, wordt het tijd om te kijken wat we met en van de schematisatie kunnen leren.

Aan de ene kant bestaat de neiging om veel processen mee te nemen, maar de verplichting om het geheel kwantificeerbaar te houden, maakt dat er weinig ruimte is om aan die neiging toe te geven. Uiteindelijk ben ik tot de volgende set van processen gekomen:

- 1 zuurbuffering door calciumcarbonaat;
 $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- 2 nitraatafbraak onder invloed van organische stof;
 $\text{NO}_3^- + 1,25 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 0,5 \text{N}_2 + 0,5 \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 0,75 \text{H}_2\text{O}$
- 3 nitraatafbraak onder invloed van pyriet waarbij ijzerhydroxide neerslaat;
 $3 \text{NO}_3^- + \text{FeS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 1,5 \text{N}_2$
- 4 nitraatafbraak onder invloed van pyriet waarbij ijzer tweewaardig in oplossing blijft;
 $2,8 \text{NO}_3^- + \text{FeS}_2 + 0,8 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 1,4 \text{N}_2 + 0,4 \text{H}_2\text{O}$

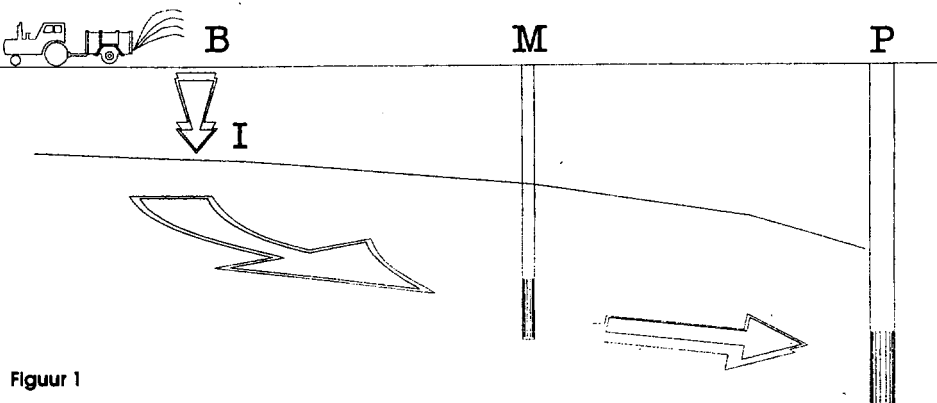
- 5 zuurbuffering door waterstofcarbonaat;
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 6 omzetting van ijzerhydroxide naar tweewaardig ijzer dat in oplossing gaat:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0,25 \text{CH}_2\text{O} + 1,75 \text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- + 0,75 \text{H}_2\text{O}$
- 7 afbraak van sulfaat onder invloed van organische stof;
 $1,5 \text{CH}_2\text{O} + 0,4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 0,8 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$
 $\rightarrow 1,5 \text{HCO}_3^- + 0,4 \text{FeS}_2 + 1,3 \text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{OH}^-$

Nadere afspraken

Terug nu naar de praktijk, zoals die schematisch in figuur 1 is weergegeven. Op punt B op tijdstip t_b wordt een hoeveelheid mest op het land gebracht. Op punt I op tijdstip t_i infiltrteert dat naar het bovenste grondwater (oei, wat een versimpeling, maar daar kom ik nog op terug). Vervolgens stroomt het door de bodem, en komt op tijdstip t_m bij monitoringfilter M aan. Daarna stroomt het door naar putfilter P, waar het op tijdstip t_p wordt opgepompt. Uiteindelijk wil het waterleidingbedrijf de kwaliteit van het water op punt P weten, maar laat ik eerst eens kijken of ik iets zinnigs over de kwaliteit op punt M kan zeggen.

Ik ga er van uit dat er op tijdstip t_m op punt M een monster is genomen, dat foutloos is behandeld en geanalyseerd. Voor de nitraatconcentratie op punt M op t_m geldt dat deze gelijk is aan de belasting op punt I op t_i , minus de nitraatafbraak volgens de reacties 2, 3 en 4 die tijdens de grondwaterstroming van I naar M is opgetreden. Voor de sulfaatconcentratie geldt dat deze gelijk is aan de sulfaatbelasting op punt I op tijdstip t_i , plus de hoeveelheden die onderweg volgens de reacties 3 en 4 zijn gevormd, minus de hoeveelheid die bij reactie 7 is afgebroken. Op die manier is er voor elk van de zeven geselecteerde parameters een vergelijking op te stellen voor de manier waarop ze door de zeven reacties worden beïnvloed.

Maar ik kan er nog steeds niet aan rekenen. Ik heb namelijk veertien onbekenden (voor elk van de zeven parameters de mate waarin ze op punt I op tijdstip t_i in het grondwater aanwezig waren, alsmede voor elk van de zeven vergelijkingen de mate waarin ze in het



Figuur 1

trajekt tussen I en M zijn opgetreden), en maar zeven vergelijkingen (de concentraties van de zeven parameters op punt M op tijdstip t_m), en zo kom ik er niet uit. Dus moet ik een aantal nadere aannames doen, die ik hieronder zal toelichten.

- 1 op punt I zijn de concentratie ijzer, waterstofcarbonaat, kooldioxyde en calcium nul.
- 2 de belasting met H^+ -ionen (in mmol/l) is gelijk aan de belasting met nitraat (in mmol/l)

De eerste aanname zal voor ijzer op de meeste plaatsen wel waar zijn: ondiep zijn meestal slechts verwaarloosbaar lage concentraties aanwezig. Voor waterstofcarbonaat en kooldioxyde is het maar de vraag of de aanname klopt, en voor calcium klopt de aanname meestal niet. Laat ik eerst naar de tweede aanname gaan om aan te tonen dat ik de eerste aanname voor calcium toch mag gebruiken.

Nitraat uit dierlijke mest is uiteindelijk afkomstig van organo-stikstofverbindingen. Bij de omzetting naar ammonium wordt één H^+ -ion opgenomen, maar bij de verdere omzetting naar nitraat komen er weer twee vrij. Netto bedraagt de ionverhouding nitraat : H^+ dus 1 : 1. Ik ga dus voorbij aan de vraag wáár die omzettingen plaats vinden. Het kan zijn dat ze al hebben plaats gevonden voor de mest op het land wordt gebracht, en dat is de reden dat mest op zich al vrij zuur kan zijn. Het kan zijn dat een deel van de nitraat nog als ammonium in het bovenste grondwater terecht komt, en dan vindt die verzurende werking pas na punt I plaats. Op het punt M (waar ik de meting doe) zit ik aan het eindtrajekt van al die omzettingen, en daar merk ik dus dat de nitraatlast gelijk is geweest aan de H^+ -last.

Hetzelfde geldt voor calcium. Als een toplaag te zuur wordt, zullen boeren tot bekalking overgaan. De reactie tussen zuur en calcium kan dus heel goed al in de onverzadigde zone plaats vinden. Op punt I vind ik dan al calcium in het bovenste grondwater. Op punt M waar ik de meting doe maakt het niet uit of ik aanneem dat dit proces voor of na punt I heeft plaats gevonden.

Voor H^+ geldt dus dat een deel al is gevormd voor punt B, en een deel nog na punt I gevormd zal worden. Bovendien zal direkt na punt B al een deel van de buffering plaats vinden, een proces dat tot ver voorbij punt I kan doorgaan. Dat ik al die processen concentreer in punt I, is als model-aanname niet fout, maar het betekent dat ik deze aanname nooit met metingen op welk punt I dan ook kan controleren. Hooguit kan ik nagaan of de orde van grootte klopt.

Overigens blijkt ook voor kunstmest de verhouding nitraat : H^+ van 1 : 1 helemaal niet zo gek: bij kalkammonsalpeter (de meest gebruikte N-meststof in het gebied) zorgt het ammonium-deel bij nitrificatie voor 2 H^+ en het nitraat-deel voor geen H^+ . Gemiddeld is dat weer 1 : 1, terwijl de calcium voor de zuurbuffering gelijk bijgeleverd wordt.

Aan het rekenen!

Met deze aannamen heb ik het aantal onbekenden gereduceerd tot negen, wat met zeven vergelijkingen nog steeds geen eenduidige oplossingen geeft. Toch wilde ik op dit punt maar eens een eerste poging wagen om te gaan kwantificeren. Het is immers niet zo dat alle geselecteerde reactie-vergelijkingen tegelijk kunnen optreden. Er zit een bepaalde volgorde in, waarbij met name de vergelijkingen 6 en 7 alleen onder sterk gereduceerde omstandig-

heden kunnen voorkomen. Wanneer punt M niet te diep is, zal dat nog niet het geval te zijn, en reteren er zeven onbekenden die met zeven vergelijkingen oplosbaar zijn.

Als voorbeeld neem ik de uitwerking van de bemonstering van minifilterput KP001 bij pompstation Budel. Op 6 mei 1996 zijn een aantal minifilters bemonsterd, en op de belangrijkste parameters onderzocht. Om de werkwijze te demonstreren wil ik de analyse-resultaten langs lopen. Op basis van de resultaten heb ik de filters maar vast in een aantal lagen onderverdeeld. Per filter geef ik ook de analyseresultaten, waarbij de eenheid (uiteraard met uitzondering van de pH) mg/l is.

•1 *Zone denitrifikatie uitsluitend o.i.v. organische stof (reactie 1, 2 en 5)*

2 m -mv

pH = 6,15; CO₂ = 19,0; HCO₃⁻ = 16,0; SO₄²⁻ = 52,0; Ca²⁺ = 39,0; NO₃⁻ = 140,0; Fe²⁺ = 0,9

De schematisatie geeft hier geen sluitende oplossing. De hoeveelheid calcium is relatief hoog. Als calcium in oplossing gaat, komt er HCO₃⁻ vrij. De op die manier berekende concentratie is echter al hoger dan de som van de gemeten concentraties HCO₃⁻ en CO₂. Dat betekent dat er waarschijnlijk CO₂ verdwenen is, in dit geval minstens 10 mg/l. Er vanuit gaande dat de zuurbuffering door calcium voor een groot deel wel eens in de onverzadigde zone plaats zou kunnen vinden, is dat niet zo gek. Al met al luidt de conclusie:

- denitrifikatie o.i.v. organische stof heeft in het watervoerend pakket nog zeer beperkt, mogelijk zelfs helemaal niet plaats gevonden, omdat er weinig aanvullend HCO₃⁻ en CO₂ is gevormd.
- denitrifikatie o.i.v. pyriet is niet waarschijnlijk, vooral omdat ijzer vrijwel volledig ontbreekt.

De berekende nitraatbelasting bedraagt 140 mg/l en de sulfaatbelasting 52 mg/l (=gelijk aan de gemeten waarden). Ik neem aan dat er geen chemische reacties hebben plaats gevonden.

3 m -mv

pH = 6,25; CO₂ = 30,0; HCO₃⁻ = 34,0; SO₄²⁻ = 49,0; Ca²⁺ = 29,0; NO₃⁻ = 61,0; Fe²⁺ = 0,4

De som van HCO₃⁻ en CO₂ is hier al hoger, wat er op wijst dat er mogelijk al denitrifikatie o.i.v. organische stof heeft plaats gevonden. De geringe hoeveelheid ijzer in oplossing wijst er op dat er geen invloed van pyriet is.

- nitraatbelasting wordt berekend op 80-86 mg/l, sulfaatbelasting is gelijk aan de gemeten concentratie (49 mg/l).
- denitrifikatie o.i.v. organische stof (reactie 2) wordt berekend op 20-25 mg/l nitraat.

4 m -mv

pH = 5,95; CO₂ = 85,0; HCO₃⁻ = 46,0; SO₄²⁻ = 55,0; Ca²⁺ = 33,0; NO₃⁻ = 21,5; Fe²⁺ = 0,1

Gezien de hogere concentraties HCO₃⁻ en CO₂, de lagere nitraatconcentraties, en de vrijwel identieke calcium- en sulfaatconcentratie, is de denitrifikatie o.i.v. organische stof verder gegaan dan bij het vorige filter. De berekening geeft dat er 88 mg/l nitraat is omgezet, wat betekent dat ik met een belasting van minstens 110 mg/l te maken heb gehad. Daar is dus nog 21,5 mg/l van over.

Het is niet helemaal zeker of pyriet hier ook al actief geweest is. In dat geval zou de belasting ca. 135 mg/l nitraat hebben bedragen, en 28 mg/l sulfaat. Gezien de bovenlig-

gende waarnemingen lijkt die verhouding niet waarschijnlijk. Bovendien zou dan een hogere ijzerconcentratie worden verwacht.

Daarom wordt hier de voorkeur gegeven aan de variant zonder pyrietafbraak. De sulfaatbelasting is dan gelijk aan de gemeten concentratie: 55 mg/l.

7 m -mv

pH = 6,00; CO₂ = 70,0; HCO₃⁻ = 45,0; SO₄²⁻ = 140,0; Ca²⁺ = 120,0; NO₃⁻ = 250,0; Fe²⁺ = 0,0

We hebben hier te maken met water dat bij infiltratie een aanzienlijk hogere belasting kende. De berekening kent hetzelfde euvel als bij de waarneming op 2 m -mv: Gezien de calciumconcentratie had de som van HCO₃⁻ en CO₂-concentratie hoger moeten zijn. Er vanuit gaande dat de denitrifikatie o.i.v. organische stof tenminste in dezelfde orde van grootte ligt als bij 3 en 4 m -mv (dus ca. 1,0 à 1,5 mmol/l), zou de oorspronkelijke nitraatbelasting ca. 300 à 350 mg/l moeten bedragen. De sulfaat- en calciumbelasting bij deze schematisatie van resp. 140 en 120 mg/l sluiten daar redelijk bij aan.

8 m -mv

pH = 6,30; CO₂ = 50,0; HCO₃⁻ = 64,0; SO₄²⁻ = 135,0; Ca²⁺ = 39,0; NO₃⁻ = 85,0; Fe²⁺ = 0,1

Hier geeft de schematisatie weer stabiele resultaten: de nitraatbelasting wordt berekend op 115 tot 145 mg/l, denitrifikatie o.i.v. organische stof op 60 mg/l. Denitrifikatie o.i.v. pyriet is nog steeds niet waarschijnlijk. De relatief hogere sulfaatconcentratie moet dan ook te wijten zijn aan een (onverklaarbaar) hoge belasting (135 mg/l).

•2 *Zone denitrifikatie ook o.i.v. pyriet (reactie 1 t/m 5)*

9 m -mv

pH = 6,40; CO₂ = 55,0; HCO₃⁻ = 92,0; SO₄²⁻ = 140,0; Ca²⁺ = 54,0; NO₃⁻ = 0,6; Fe²⁺ = 4,3

Dit is het eerste analysesresultaat waarbij de ijzerconcentratie begint op te lopen. De schematisatie bevestigt dat er nitraat wordt afgebroken onder invloed van pyriet. Alle nitraat is op deze diepte uit het water verdwenen. Volgens de schematisatie bedroeg de belasting ca. 134 mg/l nitraat en 76 mg/l sulfaat. Van het nitraat is 73 mg/l verdwenen onder invloed van organische stof, en 61 mg/l onder invloed van pyriet. Bij denitrifikatie onder invloed van pyriet zijn er twee vormen: een reactie waarbij ijzer in oplossing blijft, en één waarbij ijzer neerslaat. De verhouding tussen beide reacties bedraagt 0.3. Sulfaatreductie is niet aangetoond.

11 m -mv

pH = 5,80; CO₂ = 55,0; HCO₃⁻ = 22,0; SO₄²⁻ = 150,0; Ca²⁺ = 44,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 11,0

Volgens de schematisatie bedraagt de nitraatbelasting hier 127 mg/l, en de sulfaatbelasting 43 mg/l. Daarmee ligt de nitraatbelasting rond het niveau van het vorige filter. De rol van afbraak o.i.v. organische stof is hier echter veel geringer: ca. 25 mg/l. Omdat er geen nitraat meer wordt waargenomen, is de rest onder invloed van pyriet afgebroken. Dat vertaalt zich naar een relatief hoge sulfaatconcentratie. De verhouding tussen de beide bovengenoemde pyrietreacties bedraagt 0,5, en sulfaatreductie is niet aangetoond.

14 tot 24 m -mv

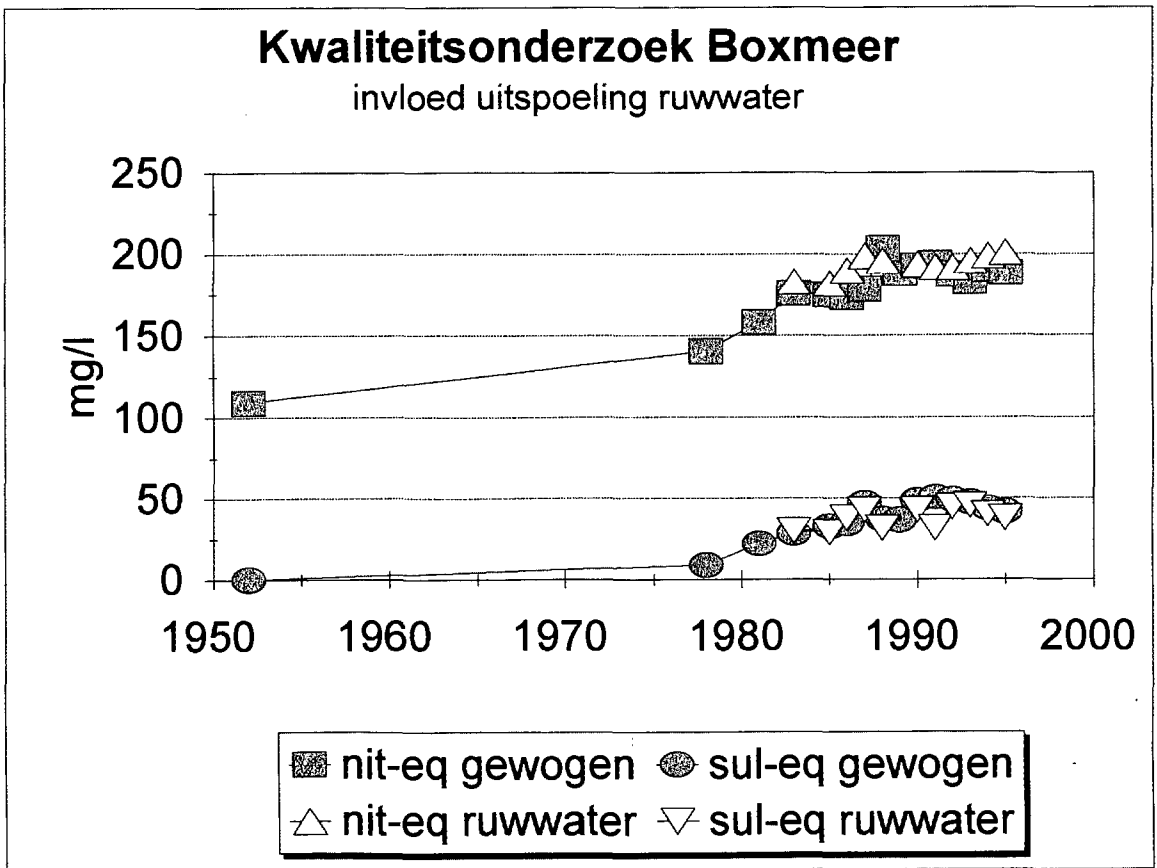
pH = 5,90; CO₂ = 75,0; HCO₃⁻ = 37,0; SO₄²⁻ = 125,0; Ca²⁺ = 39,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 12,0

pH = 5,80; CO₂ = 85,0; HCO₃⁻ = 35,0; SO₄²⁻ = 120,0; Ca²⁺ = 41,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 14,0

pH = 5,95; CO₂ = 60,0; HCO₃⁻ = 32,0; SO₄²⁻ = 91,0; Ca²⁺ = 31,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 10,0
 pH = 5,80; CO₂ = 85,0; HCO₃⁻ = 35,0; SO₄²⁻ = 115,0; Ca²⁺ = 41,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 14,0
 Op 14, 18, 22 en 24 m -mv zijn vier filters bemonsterd, die alle vier ongeveer hetzelfde beeld te zien geven. De nitraatbelasting bedraagt 113 tot 162 mg/l, de sulfaat belasting 20 tot 40 mg/l. Van het nitraat wordt 51 tot 73 mg/l (ca. 45 %) o.i.v. organische stof afgebroken, de rest dus onder invloed van pyriet. De verhouding tussen beide pyrietreacties bedraagt in alle gevallen circa 1,0 (0,94 tot 1,07).

•3 Zone met ijzer-additie (reactie 1 t/m 6)

pH = 5,90; CO₂ = 65,0; HCO₃⁻ = 34,0; SO₄²⁻ = 105,0; Ca²⁺ = 39,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 17,0
 pH = 6,20; CO₂ = 42,0; HCO₃⁻ = 40,0; SO₄²⁻ = 77,0; Ca²⁺ = 31,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 17,0
 Op 30 en 34 m -mv is de situatie iets anders. Het eerste wat opvalt, is dat de verhouding tussen beide pyrietreacties verloopt: het aandeel waarbij ijzer in oplossing blijft, wordt groter. Volgens de theorie is dit nauwelijks waarschijnlijk: de schematisatie beschrijft immers niet de chemische reacties die op het meetpunt zelf plaats vinden, maar de chemische reacties die vanaf het moment van infiltratie tot het moment van bemonsteren plaats gevonden hebben. Wanneer een bepaald evenwicht verschuift, betekent dat dat er een ander pro-



Figuur 2

ces aan de reeds voltrokken processen moet worden toegevoegd.

Daarom is voor de uitwerking van de diepere filters ook reactie 6 meegenomen. Implementatie van deze reactie betekent dat er een nieuwe reactie-vergelijking wordt toegevoegd, en dus een nieuwe onbekende in de rekenformules. Omdat de gebruikte parameters ook in de andere formules voorkomen, heb ik nu een systeem van acht onbekenden met zeven vergelijkingen. Om daarmee te kunnen rekenen, moet er minstens één onbekende worden vastgelegd. Besloten is daarvoor de nitraatredukatie te nemen.

Vastlegging nitraatredukatie

Al testend en analyserend zijn ook de analyseresultaten van de WP-putten in de omgeving in beschouwing genomen. Er is een selectie gemaakt van putten waar geen nitraat meer wordt aangetroffen, wel ijzer, en de indruk bestaat dat nog geen ijzer-additie heeft plaats gevonden. Er waren 22 waarnemingen die aan die criteria voldeden. Vervolgens is uitgerekend wat de gemiddelde verhoudingen zijn van de drie nitraatredukatie-reacties: het blijkt dat de verhouding tussen de beide pyrietreacties (met en zonder ijzerprecipitatie) ongeveer 1 : 1 ligt (uitgedrukt in mg/l nitraatredukatie). De variatie is behoorlijk, maar bij de meeste waarnemingen ligt de verhouding wel in de buurt, en ook het gemiddelde bedraagt 1 : 0,95. Daarom lijkt deze aanname niet slecht om de grote lijnen te beschrijven.

Een zelfde procedure is toegepast om de verhouding tussen beide pyrietreacties en de reactie met organische stof vast te leggen. Hier blijkt de verhouding 1 : 0,7 te bedragen. De variatie is hier iets groter.

Op deze manier heb ik weer twee onbekenden 'weggemiddeld'. Dat betekent dat ik de ijzer-additie nu rechtstreeks kan berekenen. Bovendien geeft het me de ruimte om de zevende reactie (sulfaatredukatie) straks in de berekeningen op te nemen.

Toepassing van deze vastlegging levert het volgende op: Op 30 m -mv is nog geen sulfaatredukatie aangetoond. De hoeveelheid ijzer-additie die volgens bovenstaande formule wordt berekend, bedraagt 3,4 mg/l. De nitraat- en sulfaatbelasting bedragen resp. 144 en 11 mg/l.

Hetzelfde verhaal geldt voor de waarneming op 34 m -mv. De belastingcijfers bedragen resp. 105 en 7 mg/l. De ijzer-additie volgens bovenstaande formule bedraagt 7 mg/l, en sulfaatredukatie is niet aangetoond.

•4 Zone met tevens sulfaatredukatie

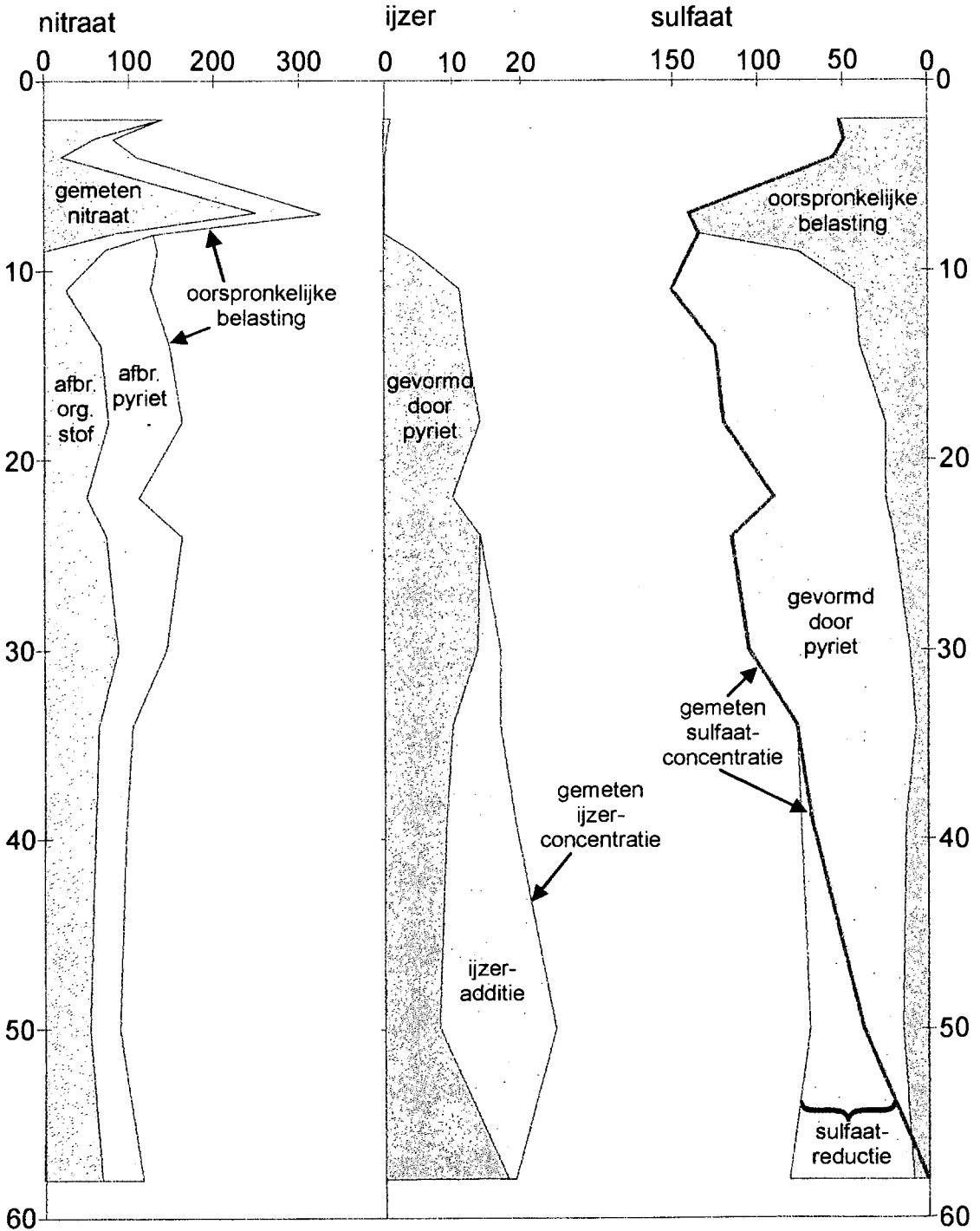
pH = 6,30; CO₂ = 36,0; HCO₃⁻ = 46,0; SO₄²⁻ = 68,0; Ca²⁺ = 25,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 19,0

pH = 6,50; CO₂ = 31,0; HCO₃⁻ = 63,0; SO₄²⁻ = 38,0; Ca²⁺ = 13,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 25,0

pH = 6,50; CO₂ = 55,0; HCO₃⁻ = 115,0; SO₄²⁻ = 0,0; Ca²⁺ = 26,0; NO₃⁻ = 0,0; Fe²⁺ = 19,0

Op 39, 50 en 58 m -mv wordt sulfaatredukatie waarschijnlijk geacht. Op 39 m -mv berekent de schematisatie een nitraatbelasting van 97 mg/l, een sulfaatbelasting van bijna 13 mg/l, waarvan 6,5 mg/l ook al weer gereduceerd is. De rest van de aanwezige sulfaat is dus gevormd bij denitrifikatie o.i.v. pyriet. Er zou bijna 10 mg/l extra ijzer in oplossing zijn gegaan.

Op 50 m -mv zou bijna 17 mg/l ijzer extra in oplossing zijn gegaan. De oorspronkelijke nitraatbelasting bedraagt 88 mg/l, en de sulfaatbelasting 15 mg/l. Er is 32 mg/l sulfaat gereduceerd. (De maximale sulfaatconcentratie van dit water heeft dus 70 mg/l bedragen:



Figuur 3

15 mg/l als belasting, 55 mg/l gevormd bij denitrifikatie o.i.v. pyriet. Daar is dus nog 38 mg/l van over)

Op 58 m –mv is sprake van een hogere nitraatbelasting: 116 mg/l. Er zou 1 mg/l ijzer extra in oplossing zijn gegaan. Het is niet duidelijk waarom dat zo veel lager is dan in de erboven liggende filters. De sulfaatbelasting wordt 9 mg/l. De hoeveelheid sulfaatreductie bedraagt 82 mg/l. Dat is de volledige belasting, plus alle sulfaat die onderweg onder invloed van pyriet gevormd is.

•5 *Uitwerking*

Globaal is de bodem qua chemie in te delen in vier delen (zie ook fig. 3):

- tot 8 m –mv, een zone waar uitsluitend nitraatreductie o.i.v. organische stof plaats vindt. Er blijft echter ook nitraat over, er is ca. 60 mg/l nitraat gereduceerd, maar tussen de filters is de variatie erg groot.
- van 9 tot 30 m –mv, waar in een kort traject op 9 m –mv alle resterende nitraat o.i.v. pyriet wordt omgezet. De verhouding tussen de reactie waarbij ijzer neerslaat en de reactie waarbij ijzer in oplossing blijft bedraagt ca. 1 : 1.
- van 30 tot 39 m –mv, waar nog geen sulfaatreductie optreedt, maar al wel driewaardig ijzer wordt omgezet in tweewaardig ijzer. Dit is te beschouwen als een extra ijzer-bron.
- dieper dan 39 m –mv, waar sulfaatreductie optreedt. Dit is een traag proces. Op 50 m –mv is de sulfaatreductie nog lang niet volledig. Pas rond de 60 m –mv is de sulfaatreductie volledig. Het is niet duidelijk in hoeverre hier nog een omzetting van Fe^{3+} naar Fe^{2+} plaats vindt.

Laatste voorbeeld: onttrokken water

Tenslotte is nagegaan of de methode ook op mengwaters mag worden toegepast. Omdat het allemaal lineaire vergelijkingen betreft, is dat inderdaad het geval. Het zou zelfs beter moeten gaan, omdat de kans groot is dat afwijkingen uitmiddelen. Er kan dan berekend worden hoe groot de oorspronkelijke nitraatbelasting is geweest van het nu onttrokken water, dat is dus de nitraatconcentratie als er geen afbraak van nitraat in het watervoerend pakket zou zijn geweest. De resultaten waren opvallend consistent. In figuur 2 zijn de resultaten voor pompstation Boxmeer weergegeven. Op de methode wil ik nu niet meer terugkomen: twee dingen wil ik onder de aandacht brengen:

- 1 Als er geen nitraatreductie in het watervoerend pakket zou zijn geweest, zou de nitraatconcentratie in het onttrokken water nu ca. 200 mg/l bedragen.
- 2 In het zelfde geval zou de nitraatconcentratie in 1950 al meer dan 100 mg/l zijn geweest. Je zou dus kunnen zeggen dat overbemesting hier niet louter een probleem van de laatste decennia is.

Uitleiding

De voor Budel ontwikkelde schematisatie van chemische reacties, is een eerste poging om bodemprocessen in hun samenhang te kwantificeren. Gezien de complexiteit van de materie is het al heel wat als je de hoofdlijnen in beeld kunt krijgen. Naar het zich laat aanzien is dat voor de pompstations Budel en Boxmeer gelukt. De tweede stap is dan extrapolatie in

de tijd, zodat er een beeld ontstaat van o.m. de te verwachten concentraties sulfaat, ijzer en calcium in het onttrokken water.

Eerste experimenten lijken aan te geven dat dezelfde schematisatie ook helderheid kan geven wat er op andere plaatsen gebeurt. Er wordt dan ook gezocht naar mogelijkheden om de schematisatie kritisch en opportunistisch verder uit te bouwen.

Verantwoording

De hierboven beschreven schematisatie van de chemie is het gevolg van een hydrologische kijk op chemische verschijnselen. De basis voor deze kijk is gelegd tijdens projecten die in de periode 1985–1989 bij KIWA zijn uitgevoerd. Vanaf 1993 is de schematisatie verder uitgebouwd, wat met name mogelijk werd gemaakt door de bijdragen van de Waterleiding-maatschappij Oost-Brabant aan de ontwikkeling van de methodiek. Omdat ik mij als hydroloog realiseer dat chemie een vakgebied is waar anderen meer deskundig zijn, heb ik me een aantal keren laten bijsturen door Kees van Bennekom, Frans Hettinga en Hannie de Ruiter.

Literatuur

- Bennekom, C.A. van (1987)** Kwaliteitsveranderingen van grondwater als gevolg van uitspoeling van meststoffen; H_2O , jrg 20, nr 9.
- Boukes, H. (1989)** De voorspelling van nitraat- en sulfaatconcentraties voor pompstation Vierlingsbeek; KIWA SWE-89.021.
- Boukes, H. , C.A. van Bennekom en J.G.H. Philips (1996)** Overbemesting en drinkwater: geen nitraatprobleem; H_2O , jrg 29, nr 11.