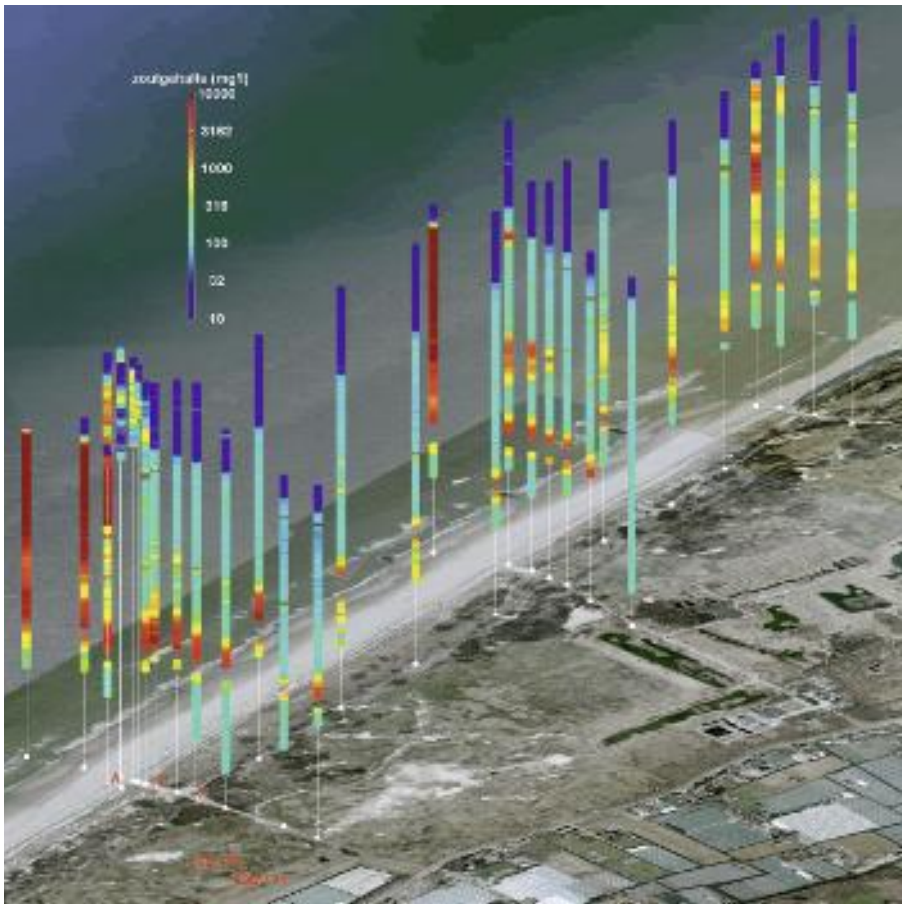
Pieter Stuyfzand, Vrije Universiteit Amsterdam / KWR Watercycle Research Institute
Frans Schaars, Artesia
Kees Jan van der Made, Wiertsema & Partners

Multitracering herkomst brakke en zoute grondwateren nabij waterwingebied Monster

Het volgende raadsel vroeg om snelle oplossing. Is het brakke tot zoute grondwater tussen 13 en 17 meter beneden NAP langs de zeereep van Monster afkomstig van het meegespoten zeewater bij recente strandsuppleties of stamt het van eerdere strandsuppleties uit de jaren '80? Of is er nog een andere herkomst mogelijk? Het antwoord is gevonden dankzij hydrochemisch onderzoek, waarbij meerdere (semi)natuurlijke *tracers* nodig waren. Dit artikel laat zien hoe het raadsel dankzij multitracering kon worden opgelost. Cruciaal hierbij was het bepalen van de mengverhouding van oceaan-, Rijn- en duinwater voor elk grondwatermonster.

Rijkswaterstaat verzwaarde in het voorjaar van 2010 de zeereep ten zuidwesten van waterwingebied Solleveld (ten zuiden van kilometerpaal 108) door het opspuiten van zeezand. Dit leidde tot een verbreding met 65 meter en infiltratie van een groot volume 'kustnabij Noordzeewater' dat bij het opspuiten gebruikt is. Deze infiltratie, in combinatie met een tijdelijke verhoging van de grondwaterstand langs de zeereep, alarmeerde waterleidingbedrijf Dunea, dat het nabijgelegen wingebied Solleveld bij Monster beheert (zie afbeelding 1). Daar begon de winning van duingrondwater in 1887 en werd noodgedwongen door verzilting overgeschakeld op kunstmatige infiltratie, eerst met polderwater (1970-1983) en daarna met voorgezuiverd Maaswater. De recente bedreiging van wingebied Solleveld, overigens niet alleen door zout maar ook door verontreiniging vanuit de zogenaamde puinduinen, heeft tot uitvoerig hydrologisch onderzoek geleid[1),2),3)]. Dankzij tientallen geleidbaarheidssonderingen in de zomer en het najaar van 2010 en aanvullend geofysisch onderzoek is vastgesteld dat zich brak tot zout grondwater bevindt in het eerste freatische watervoerende pakket, vooral langs het strand en de zeereep, maar ook richting waterwingebied.

Afb. 1: Het duingebied tussen Kijkduin en Monster, met wingebied Solleveld waar Maaswater kunstmatig geïnfiltreerd wordt, en met de chloride-interpretatie in het zandige deel van de geleidbaarheidssonderingen.



Verspreidingspatroon brak/zout grondwater

Brakke tot zoute grondwateren zijn

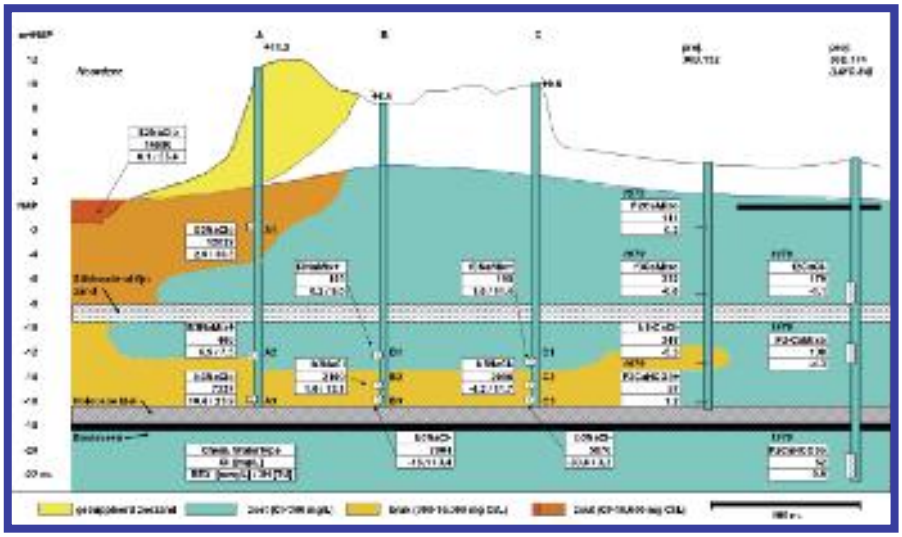
aangetoond boven de zeer slecht doorlatende klei/veenlaag aan de basis van het Holoceen, die in vrijwel het hele gebied voorkomt tussen 16 en 18 meter beneden NAP[1),3)]. Onder deze scheidende laag bevindt zich zoet grondwater, althans tot de onderzochte diepte van maximaal 22 tot 30 meter beneden NAP. Er zijn ruwweg twee brakke/zoute grondwaterlichamen te onderscheiden, qua verspreiding (zie afbeelding 2): een zoute onder de verzwaarde zeereep en het strand tussen 2 meter boven NAP en 8 meter beneden NAP én een brakwatertong die zich landinwaarts uitgestrekt tussen 13 en 17 meter beneden NAP, juist boven de kleilaag.

Bemonstering en analyse

Op basis van bovenstaand verspreidingspatroon zijn tussen oktober en december 2010 drie waarnemingsputten (A-C) geplaatst in een gepulst boorgat, elk met drie waarnemingsfilters van 0,3 tot 0,5 meter lengte. Deze boringen bevinden zich langs het Schelpenpad, waar het zoutgehalte volgens de geleidbaarheidssonderingen het hoogste was (zie afbeelding 1). Na enkele weken van acclimatisering in de ondergrond zijn de negen waarnemingsfilters bemonsterd voor uitvoerig chemisch onderzoek op macroparameters (hoofdanionen en -kationen, pH, EGV), een 20-tal spoorelementen (waaronder Al, As, B, Br, Li, Mo, Sr, zware metalen en lanthaniden) en de isotopen deuterium (^2H), tritium (^3H) en zuurstof-18 (^{18}O). De belangrijkste resultaten van het chemische onderzoek staan, samen met de gemiddelde kwaliteit van Rijn- en oceaanwater, in tabel 1.

Principe van multitracering

De definitie van multitracering is in dit verband het identificeren van de herkomst of ouderdom van water door gecombineerd gebruik van twee of meer tracers. Dit levert normaliter meer precisie op dan het gebruik van één *tracer*. In deze studie zijn vooral navolgende conservatieve *tracers* belangrijk:



Afb. 2: ***Profiel loodrecht op de kust langs het Schelpenpad (zie afbeelding 1 voor ligging), met de positie van de nieuwe waarnemingsputten A-C (met genummerde filters A1, A2, etc.) en oudere putten 30D.152 en 174, en met de positie van zoet, brak en zout grondwater in het najaar van 2010 (oudere putten stammen uit 1979).***

^2H, ^{18}O, Cl, Br, de radioactieve *tracer* ^3H en de niet-sorberende reactieve *tracer* SO_4. Daarnaast helpen het chemische watertype, de basenuitwisselindex BEX en spoorelementen om de chemische vingerafdruk te vervolmaken.

Het ontwarren van mengsels

Cruciaal in de onderhavige situatie met brakke tot zoute monsters die een mengsel van verschillende watersoorten bevatten, is het ontwarren van dat mengsel in zijn mengende eindleden. Het betreft hier naar alle waarschijnlijkheid een mengsel van oceaanwater, in zee uitstromend Rijnwater (Maas- en Schelde verwaarloosd) en duinwater.

De ontleding van een binair mengsel met een enkele *tracer* - zoals Cl - wordt beschreven door twee vergelijkingen met twee onbekenden:

$$Cl_{MIX} = a\,Cl_F + b\,Cl_S \quad (1)$$

$$a + b = 1 \quad (2)$$

waaruit wordt afgeleid dat

$a = (Cl_{MIX} - Cl_S) / (Cl_F - Cl_S)$.

Cl_{MIX} = chlorideconcentratie in mengsel (mg/l).

Cl_F = dito in zoete watersoort (mg/l).

Cl_S = dito in zoutere watersoort (mg/l).

a = fractie van zoete watercomponent.

b = fractie van zoute watercomponent.

Voor een mengsel bestaande uit drie eindleden moeten we ons bedienen van twee onafhankelijke *tracers*, bijvoorbeeld Cl en ^{18}O:

$$Cl_{MIX} = a\,Cl_O + b\,Cl_R + c\,Cl_D \quad (3)$$

$$\delta^{18}O\ MIX = a\,\delta^{18}O_O + b\,\delta^{18}O_R + c\,\delta^{18}O_D \quad (4)$$

$$a + b + c = 1 \quad (5)$$

a, b, c = fracties van bijvoorbeeld oceaan-, Rijn- en duinwater in mengsel.

subscripten O, R, D, MIX = in water van bijvoorbeeld oceaan, Rijn, duin en het bemonsterde mengsel.

Cl = chlorideconcentratie (mg/l).

$\delta^{18}O$ = ^{18}O-gehalte uitgedrukt als relatieve afwijking van 'Standard Mean Ocean Water' (‰ SMOW).

Tabel 1: ***Belangrijkste resultaten van de chemische analyses van het grondwater uit waarnemingsputten A-C in 2010 en van het oppervlaktewater in 2009.***

Monster	Unit	waarnemingsput A			waarnemingsput B			waarnemingsput C			Oppervlaktewater		
Code	Code	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	Rijn 2009	Maas *	Oceaan
diepte bovenk.	m-NAP	-1.5	-13.0	-15.5	-12.3	-14.7	-16.0	-12.7	-14.7	-16.0	0	0	0
diepte onderk.	m-NAP	-2.0	-13.3	-16.0	-12.6	-15.0	-16.5	-13.0	-15.0	-16.5	0	0	0
EGV (20oC)	uS/cm	29294	1947	16904	1152	6337	18497	1001	6009	14797	583	27575	45180
pH		7.5	7.7	7.3	7.9	7.5	7.1	7.7	7.1	7.0	7.92	8.10	8.22
Cl	mg/L	12022	409	7337	155	2100	7004	195	2006	5870	83	12022	19005
SO4	mg/L	1745	210	1144	121	303	1013	09	333	791	58	1703	2775
HCO3	mg/L	211	430	328	370	408	412	246	315	305	152	148	145
NO3	mg/L	2.8	<0.2	<2.5	<0.2	<0.5	<2.5	0.3	0.3	0.6	10.9	4.5	0.3
PO4-tot	mg/L	0.47	0.90	0.54	0.93	1.52	2.06	0.71	1.24	2.07	0.22	0.12	0.06
Br	mg/L	38.97	1.39	23.78	0.53	6.98	22.83	0.71	6.58	18.60	0.16	40.80	67.30
Na	mg/L	6775.0	270.0	4120.0	179.5	1295.0	3575.0	113.0	1110.0	2620.0	80.0	6686.7	11070.0
K	mg/L	272.5	48.2	160.0	26.5	34.8	63.6	7.9	11.3	33.0	4.1	248.6	408.0
Ca	mg/L	292.0	60.0	247.5	34.5	120.0	623.5	34.3	139.0	695.0	67.9	202.3	422.0
Mg	mg/L	781.5	75.9	488.0	29.1	89.2	468.0	12.7	95.5	353.0	11.0	804.6	1322.0
Fe	mg/L	0.01	1.22	1.14	0.51	3.23	7.24	0.47	0.97	0.61	0.54	0.21	0.002
NH4	mg/L	0.61	0.33	2.91	0.95	2.02	17.70	0.02	3.93	17.43	0.07	0.05	0.03
SiO2	mg/L	4.8	33.1	25.5	29.7	30.9	38.5	24.6	37.2	44.9	5.4	4.0	4.4
2H	‰ V-SMOW	-21.85	-18.94	-28.06	-18.07	-43.06	-31.74	-41.07	-42.31	-37.67	67.0	26.13	0
18O	‰ V-SMOW	2.84	-6.96	-3.62	-6.75	-6.18	-4.73	6.29	6.09	5.44	-9.3	-3.67	0
3H	TU	30.3	7.5	23.9	9.6	13.1	3.4	14.4	11.7	3.3	37.1	15.2	1.0
2H/18O		7.7	7.0	7.7	7.1	7.0	7.3	7.0	7.0	6.9	7.2	7.2	
Cl/Br	mg/l	308	294	300	292	301	307	276	305	316	534	295	294
BEX	meq/L	2.6	6.9	10.4	6.2	1.0	-16.1	1.6	-4.2	-33.6	0.2	0.0	0.0
Chem. Watertype		S2NaClo	D3NaMix+	b3NaClo	D3NaMix+	b3NaCl	b3NaCl-	D3NaMix+	b3NaCl-	b3NaCl-	F2CaMixo	S2NaClo	S2NaClo

* = berekend uit mengsel van 39.5% Rijnwater (2009) en 60.5% oceaanwater (standaard gemiddeld)

Een belangrijk probleem bij het oplossen van mengvraagstukken is het vaststellen van de (gemiddelde) samenstelling van de mengende eindleden[5),6)]. Voor oceaanwater is dat eenvoudig: men neme de gemiddelde standaardcompositie, eventueel met een kleine correctie voor bekende lokale afwijkingen. Als de samenstelling daarentegen sterk afhangt van de ouderdom van het water, zoals bij Rijnwater, dan dient de leeftijd te worden bepaald via andere *tracers* (bijvoorbeeld tritium of liever $^3H/^3He$), hydrologische berekening, historisch onderzoek naar relevante impulsmomenten of door een optimalisatieroutine met nog meer tracers waarbij een zo goed mogelijke *overall fit* wordt bereikt. Als voorbeeld toont tabel 2 hoe de monsters A1 en B3 ontleed zijn in drie mengende eindleden met vergelijking 3-5.

Diagnose van de herkomst

De ruimtelijke verdeling van de chlorideconcentratie, BEX[7),8)]) en het chemische watertype[7)] in het profiel over de drie waarnemingsputten A-C (en nog twee oudere meetputten landinwaarts) is weergegeven in afbeelding 2. Wat zijn de conclusies uit de gepresenteerde waarnemingen?

Alle negen monsters uit A-C vertonen een normale Cl/Br-verhouding van circa 300, hetgeen typisch is voor oceaanwater en duinwater met via *sea-spray* aangevoerd zeezout in regenwater[6),9)]. Dit sluit andere zoutbronnen zoals strooizout (Cl/Br >1000), polderwater (in jaren '80 Cl/Br = 50-100) of rioolwater (Cl/Br = circa 500) uit. Voor alle monsters geldt dat geen sulfaatreductie optrad. Dit volgt uit het gebrek aan zwavelwaterstofgeur, de hogere sulfaatconcentraties dan de berekende mengwaarde op basis van mengende eindleden en de relatief lage concentraties HCO_3.

Vergaande sulfaatreductie is normaal voor samen met het sediment afgezet brak grondwater in Holocene klei- en veenpakketten. Hiervan is bij de monsters A3, B3 en C3 geen sprake, zodat deze niet gelijktijdig afgezet zijn met de Holocene klei maar (ruim) daarna. Bovendien is de ^3H-activiteit te hoog, vooral in monster A3.

Het zoutste monster komt ondiep (1,5 tot 2 meter beneden NAP) in het recent verzwaarde duin voor (monster A1) en is het directe gevolg van het opbrengen van zand inclusief kustnabij zeewater. De chlorideconcentratie van 12.022 mg/l kan verklaard worden door menging van 60,5 procent oceaanwater met 39,5 procent Rijnwater (zie tabel 1). Maar met alleen Rijnwater als zoet eindlid verklaren we de concentraties ^2H, ^3H, ^{18}O en HCO_3 niet. Dat lukt wel als we het zoetwaterbijmengsel uitsplitsen in 19,3 procent Rijnwater (van 2009-2010) en 20,2 procent duinwater (zie tabel 2). Daarbij zijn enkele overwegingen te plaatsen. Oceaanwater in de Noordzee bevat een verrassend hoge tritium-activiteit, waarbij directe lozingen in zee door kerncentrales vooral in Frankrijk en Engeland een hoofdbron vormen[10)]. De iets hogere gehalten ^2H en ^{18}O voor oceaanwater in de Noordzee (>0) zijn gebaseerd op meetwaarden[11),12)]. Ten slotte moest de SO_4-meetwaarde in A1 iets verlaagd worden (1.713 in plaats van 1.745 mg/l) ter compensatie van opgetreden sulfaatproductie als gevolg van pyrietoxidatie in het gesuppleerde of onderliggende zand. De chemische vingerafdruk wijst verder op nauwelijks interactie van het zoute water met het poreuze medium. Zo zijn de concentraties SiO_2, PO_4 en NH_4 laag en wijken BEX en de voor zeezout gecorrigeerde concentraties van Na, K, Ca, Mg, SO_4, B, Li, Mo en Sr (niet weergegeven) nauwelijks af van nul.
De monsters A2 (Cl = 409 mg/l), B1 (Cl =155 mg/l) en C1 (Cl = 195 mg/l) vertegenwoordigen zoet duingrondwater juist boven het brakke grondwaterlichaam. A2 is iets zouter door de geringere afstand tot de kust (met hogere zeezoutbelasting) of door zeer geringe bijmenging van onder. De chlorideconcentraties in B1 en C1 worden volledig verklaard door de hoge zeezoutdepositie vlak langs de kust, omdat dergelijke niveaus ook al zijn waargenomen in 1979 in de meetputten 30D152 en 30D174 (zie afbeeldingen 1 en 2). Ruimtelijke en tijdsafhankelijke variaties in Cl en BEX zijn typisch voor ondiep grondwater in kustduinen[7)].
De enkele meters dikke laag brak grondwater tussen 13 en 17 meter beneden NAP vertoont in monsters A3 en B3 een vergelijkbare chlorideconcentratie van 7.000 tot 7.300 mg/l, in C3 een iets lagere (5.870 mg/l). Hun chemische samenstelling getuigt van sterke interactie met de omringende Holocene afzettingen. Toch zijn er tussen A3 enerzijds en B3/C3 anderzijds essentiële verschillen:

- Het monster A3 is verzoet (positieve BEX) en vertoont een relatief hoge tritium-activiteit. De monsters B3 en C3 zijn verzilt (negatieve BEX) en bevatten zeer weinig tritium, hetgeen op een duidelijk hogere ouderdom wijst;
- A3 vertoont een minder vergaande reactie met de bodem dan B3 en C3 (lagere concentraties aan HCO_3, Fe, Mn, NH_4, PO_4, SiO_2);
- C3 is verder verzilt dan B3 (BEX van C3 is negatiever). Dit wijst op Noordzee-intrusie als bron van zout voor B3 en C3.

Monster A3 bestaat dus voor 36,6 procent uit oceaanwater, stamt waarschijnlijk uit 2010 en hangt derhalve samen met de recente zandsuppletie. Alternatieve ouderdommen zijn 1987 en 1976, toen er ook zandsuppleties plaatsvonden, of 1956, maar met die jaren komen we veel slechter uit qua tritium en andere *tracers*. Als onze interpretatie klopt, dan moet er vlak na de suppletie in het voorjaar van 2010 via dichtheidstroming een zoutwatertong doorgedrongen zijn tot de Holocene kleilaag bij A3 om in het najaar van 2010 al weer zeewaarts te koersen, getuige de positieve BEX.

Na het bepalen van mengverhoudingen uit *tracer*concentraties komen we voor B3 op het volgende uit (zie tabel 2): het water stamt uit 1956 en bestaat voor 34,9 procent uit oceaanwater, 16,4 procent Rijnwater en 48,7 procent duinwater. Voor C3 geldt vrijwel dezelfde ouderdom en een mengpercentage van 29 procent oceaanwater. Het 54 jaar oude brakke grondwater in B3 en C3 kan dan in verband worden gebracht met het aantrekken van Noordzeewater in de periode met grootste duinwateronttrekking door de winning Solleveld (circa 1,5 Mm^3 per jaar). Het intruderende Noordzeewater bestond destijds dus voor 16,4/(16,4 + 34,9) = 32 procent uit Rijnwater. Dat is meer dan tegenwoordig volgens monster A1, namelijk 21,1/(21,1 + 61, 5) = 26 procent. Deze afname in Rijnwaterbijmenging langs de kust de afgelopen 54 jaar kan samenhangen met natuurlijke variaties. Het is ook mogelijk dat sprake is van een structurele verandering ten gevolge van verlenging van de pier/strekdam bij Hoek van Holland inclusief de uitdieping van de vaargeul.

Tabel 2: ***Tracercompositie van de monsters A1 en B3 (mix) met die van de drie mengende eindleden (duin, Rijn, oceaan) en de hieruit berekende fractie van de drie eindleden in de mix (voor vier tracerparen, met gemiddelde waarde).***

Tracer	Eenheid	Monster A1				Monster B3			
		Duin	Rijn	Oceaan	Mix	Duin	Rijn	Oceaan	Mix
Cl	mg/L	155	80	19805	12022	155	103,6	19805	7004
SO4	mg/L	120	57	2775	1713	69,8	64,7	2775	1013
2H	‰ SMOW	-46,6	-61,9	0,9	-21,86	-48,07	-58,2	0,9	-34,74
3H	TU	10	41,2	33,5	30,3	6,6	1,7	0,05	3,4
18O	‰ SMOW	-6,26	-8,65	0,15	-2,84	-6,76	-8,53	0,15	-4,73
Tracer combi		f-Duin	f-Rijn	f-Ocea	Ouderdom [J]	f-Duin	f-Rijn	f-Ocea	Ouderdom [J]
18O	Cl	0,204	0,192	0,605	0,5	0,512	0,139	0,349	54,0
SO4	Cl	0,199	0,197	0,605		0,497	0,154	0,349	
2H	Cl	0,134	0,261	0,605		0,464	0,187	0,349	
3H	Cl	0,200	0,195	0,605		0,474	0,177	0,349	
Gemiddeld		0,184	0,211	0,605		0,487	0,164	0,349	

Conclusies

De tussen 13 en 17 meter beneden NAP aangetroffen tong van brak grondwater houdt verband met laterale indringing van Noordzeewater ten tijde van de hoogtijdagen (rond 1956) van duinwateronttrekking in Solleveld (pompstation Monster). Zout grondwater dat in 2010 uit opgespoten zeezand uitlekte, heeft een veel beperktere ruimtelijke verspreiding.
Het uitgevoerde onderzoek illustreert hoe de combinatie van geleidbaarheidssonderingen en een beperkte hydrochemische detailstudie op basis van multitracering tot snelle identificatie en diagnose van een potentieel waterkwaliteitsprobleem leidt. De kosten van dergelijk onderzoek zijn relatief laag en - niet onbelangrijk - de tijd tussen sonderen,

Geleidbaarheidssondering op het strand.

bemonsteren (zonder werkwatereffecten), analyseren en rapporteren is zeer kort (in het onderhavige geval drie maanden).

LITERATUUR

1) Wiertsema & Partners (2010). Resultaat grondonderzoek ten behoeve van pilot Zandmotor te Monster. In opdracht van Rijkswaterstaat. Rapport VN-52545-1.
2) Schaars F. en . Calje (2010). Effecten van de Zandmotor op de duinhydrologie rond Solleveld.
3) DHV / Artesia (2010). Beheermaatregelen Delflandse Kust / Zandmotor / Dunea. Uitgave Projectbureau Pilot Zandmotor.
4) Stuyfzand P. (2008). Multitracering van Rijnwater in de Amsterdamse Waterleidingduinen. Kiwa. Rapport KWR 08.064.
5) Carrera J., E. Vazques-Suné, O. Castillo en X. Sánchez-Vila (2004). A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. Water Resources Research 40, W12101, pag. 1-11.
6) Stuyfzand P. (2010). Multitracing of artificially recharged Rhine River water in the coastal dune aquifer system of the Western Netherlands. Proceedings ISMAR-7, Abu Dhabi. In druk.
7) Stuyfzand P. (1993). Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands. Ph.D Thesis VU Amsterdam. Kiwa.
8) Stuyfzand P. (2008). Base exchange indices as indicators of salinization or freshening of (coastal) aquifers. In: Program and Proceedings 20th Salt Water Intrusion Meeting, Naples (Florida). IFAS Research, pag. 262-265.
9) Alcalá F. en E. Custodio (2005). Use of the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in some coastal aquifers of Spain. In: Groundwater and saline intrusion, selected papers from the 18th SWIM, Cartagena 2004. L. Araguas, E. Custodio en M. Manzano (red.). Publ. Inst. Geol. Y Minero de Espana, Serie Hidrogeologica y aguas subterraneas nr. 15, pag. 481-497.
10) Nies H., I. Goroncy, J. Herrmann, R. Michel, A. Daraoui, M. Gorny, D. Jakob, R. Sachse en L. Tosch (2009). Kartierung von Tc-99, I-129 und I-127 im Oberflächenwasser der Nordsee. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg und Rostock.
11) Mook W. en J. Vogel (1968). Isotopic equilibrium between shells and their environment. Science 159, pag. 874-875.
12) Harwood A., P. Dennis, A. Marca, G. Pilling en R. Millner (2008). The oxygen isotope composition of water masses within the North Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science 78, pag. 353-359.

advertenties