



Jasper Griffioen, Deltares

Perry de Louw, Deltares

Caesar Orup, UNESCO-IHE

Jan Willem Foppen, UNESCO-IHE

# Variatie in achtergrondbelasting van fosfaat op oppervlaktewater in een polder

**Eutrofiëring vormt één van de belangrijkste problemen van het oppervlaktewater in Nederland. De voornaamste oorzaken van eutrofiëring zijn de hoge stikstof- en fosfaatbelasting. De fosfaat- en stikstofemissies door huishoudens en industrie naar het oppervlaktewater zijn inmiddels fors afgenomen. De belasting door landbouwactiviteiten is echter nog altijd aanzienlijk. Daarnaast is sprake van een substantiële achtergrondbelasting. Deze bestaat voornamelijk uit kwel van nutriëntrijk grondwater, dat vooral in de diepere polders en droogmakerijen van laag-Nederland een rol van betekenis speelt, en natuurlijke mineralisatie van veen en ander natuurlijk organisch materiaal, dat afhankelijk is van de aard en afbreekbaarheid van het materiaal. Kwelwater kan van nature een hoge concentratie aan fosfaat hebben, die boven de MTR-waarde van 0,15 mg P/l ligt.**

**R**egionale en landelijke studies<sup>1),2)</sup> besteden al geruime tijd aandacht aan diffuse achtergrondbelasting, waarbij verondersteld wordt dat sprake is van een uniforme belasting van het oppervlaktewatersysteem. Het is echter bekend dat kwel niet ruimtelijk uniform is. De kwelintensiteit in polders hangt sterk af van de doorlatendheid van de deklaag die op lokale schaal zeer variabel kan zijn door de aanwezigheid van zandbanen en wellen met kortstluitstroming tussen het eerste watervoerende pakket en het oppervlak<sup>3)</sup>. De vraag doet zich vervolgens voor wat de invloed hiervan is op de fosfaatbelasting. Daarom is een veldstudie verricht naar de hydrogeologische en -geochemische controles op de achtergrondbelasting voor een diepe polder.

## Veldstudie

Een veldlocatie is gezocht waar sprake is van een stijghoogte voor het eerste watervoerende pakket ruim boven polderpeil, met alleen zoet grondwater en een niet al te hoge fosfaatconcentratie in het eerste watervoerende pakket. De redenen hiervoor zijn dat sprake moet zijn van kwel, het voorkomen van zout grondwater naast zoet grondwater de uitgangssituatie niet duidelijk maakt én de extra verhoging in fosfaatconcentratie bij passage door de deklaag ook goed waarneembaar moet kunnen zijn. Gekozen is voor

enkele weilanden tussen Nieuwerkerk aan den IJssel en Moordrecht in de polder Zuidplas. Op deze locatie zijn enkele (grote) wellen aanwezig. Daarnaast is sprake van diffuse kwel vanuit de nabijgelegen Hollandse IJssel en de Krimpenerwaard, met een forse kweldruk van 0,5 meter boven maaiveld. De deklaag is acht meter dik en bestaat voor een groot deel uit veen en klei.

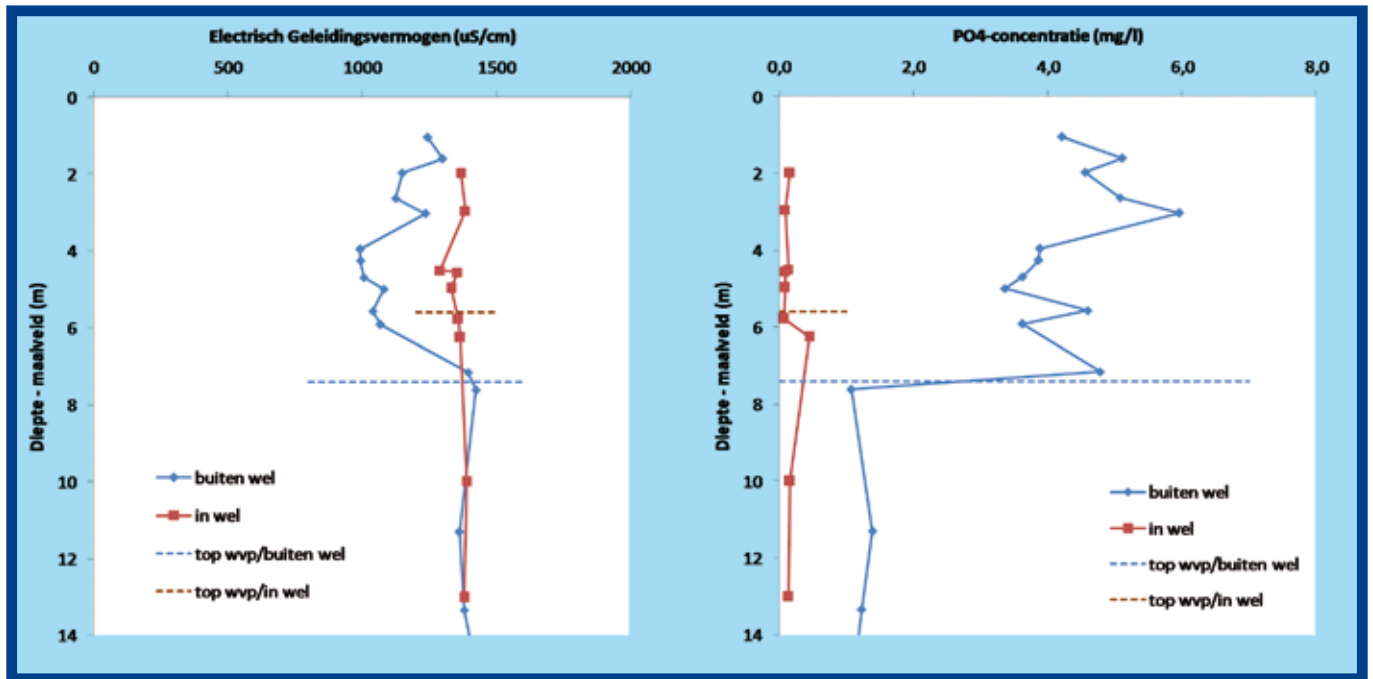
Boringen zijn gezet en filters zijn geïnstalleerd in de deklaag en het eerste watervoerende pakket, met een onderlinge verticale afstand van 0,5 meter. Doorlatendheidsmetingen zijn verricht op de grondmonsters en de stijghoogten zijn herhaaldelijk waargenomen in het veld. De filters zijn in de winter van 2008-2009 twee keer bemonsterd en geanalyseerd op de complete anorganische watersamenstelling en voor een selectie monsters ook isotopen (tritium, koolstof-13 en koolstof-14). De verzadigingstoestand van het grondwater met betrekking tot carbonaten en fosfaten is berekend met het geochemisch rekenprogramma PHREEQC.

Van de deklaag en het eerste watervoerende pakket zijn grondmonsters genomen en geanalyseerd op geo-beschikbare metaalgehalten, organisch koolstof, organisch materiaal, totaal zwavel en kalk (met 0,43 M

HNO<sub>3</sub>-extractie, CS-analyser en thermogravimetrische analyse). Op de niet-veenmonsters is ook een korrelgrootte-analyse verricht en een XRF-analyse voor totaalgehalten metalen. Verder zijn de oplos- en neerslagreacties met fosfaatmineralen in het veld bestudeerd door zogeheten stubs te installeren in peilbuizen. Deze bestaan uit in hars gegoten korrels apatiet of vivianiet, dat vervolgens is gepolijst. De stubs kunnen direct onder een elektronenmicroscop worden gelegd en bestudeerd op oplos- of neerslagreacties. Dit is gedaan omdat calcium- en ijzer-fosfaatmineralen zich vaak niet ideaal gedragen en het optreden van de reacties niet alleen is af te leiden op basis van wateranalyses.

## Wellen als racebaan

De grondwatersamenstelling in de deklaag bij de bestudeerde wel was nagenoeg identiek aan die van het eerste watervoerende pakket (afbeelding 1): de fosfaatconcentratie bedraagt 0,1-0,2 mg/l in het aquifer en 0,3-0,4 mg/l in de deklaag, terwijl chloor, alkaliniteit, calcium, sulfaat en DOC min of meer constant zijn, samen met het elektrisch geleidingsvermogen. IJzer neemt vanaf het aquifer naar het oppervlak af van 25 mg/l naar iets minder dan 10 mg/l en ammonium neemt toe van 15-20 mg/l naar 27 mg/l. Dit betekent voor fosfaat dat er



Afb. 1: Diepteprofielen van elektrisch geleidingsvermogen en de  $PO_4$ -concentratie van het grondwater in de deklaag en het eerste watervoerende pakket bij een wel en buiten een wel in de Zuidplaspolder nabij Nieuwerkerk aan den IJssel.

weliswaar een concentratie-toename is, maar deze absoluut gezien gering is tijdens de snelle passage door de deklaag bij een wel. Dit is in lijn met de verwachtingen, aangezien de meeste reacties kinetisch zijn gecontroleerd op een tijdschaal van weken tot jaren en de reistijd in wellen in de orde grootte van uren is<sup>3)</sup>. Het grondwater in de deklaag was onderverzadigd voor vivianiet en hydroxyapatiet, wat betekent dat fosfaat ook niet was gelimiteerd door de oplosbaarheid van ijzer(II)- en calciumfosfaten. De vivianiet-stub die was geïnstalleerd op 4,7 meter diepte, liet onder de elektronenmicroscopie oplosseuren en gaatjes zien, wat aangeeft dat vivianiet, indien aanwezig, op deze diepte oplost. De apatietstubs op drie meter diepte liet enkele oplosseurtjes zien. Opvallend is dat ammonium, in tegenstelling tot andere componenten, naar boven toe wezenlijk toeneemt. Naast mineralisatie met ammonificatie is mogelijk sprake van kationuitwisseling of enige menging met grondwater buiten de welbaan. Opvallend was de  $\delta^{13}C$ -waarde van +5,0 procent voor opgelost carbonaat (TIC) over het hele diepteprofiel tot in het aquifer, die duidt op paleoreductie van methaan in het grondwater.

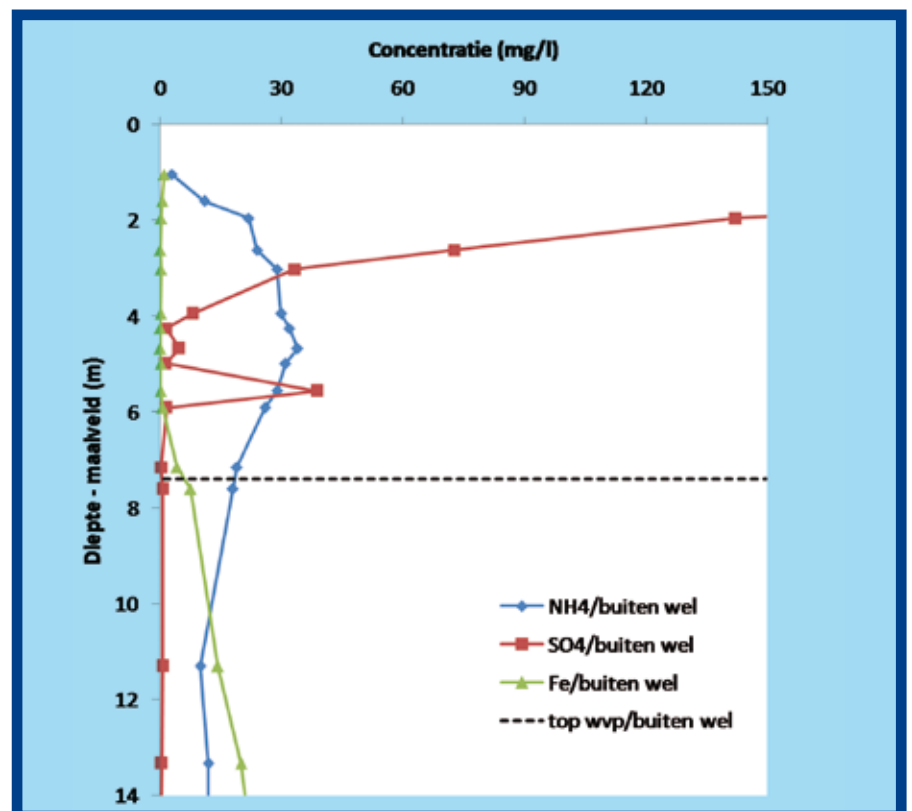
### Regenwater en oud grondwater

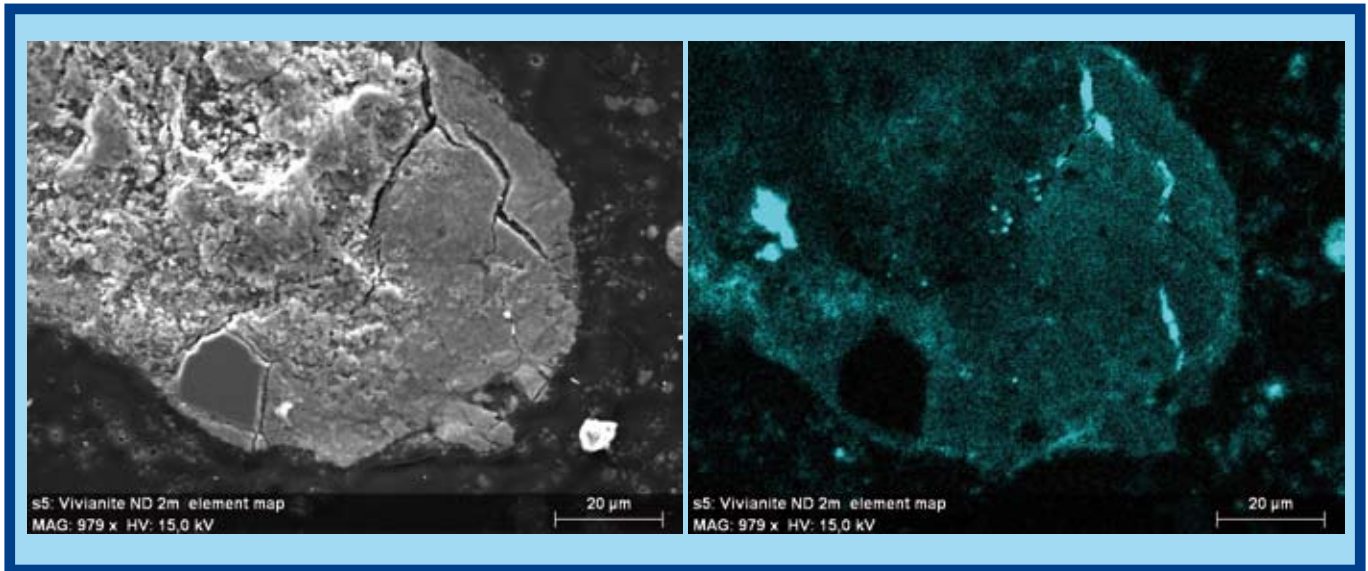
Nitraat was algemeen afwezig in het grondwater, wat aangeeft dat het grondwater altijd anoxisch is. Buiten de wellen waren twee watertypen te herkennen op basis van met name de isotoopsamenstelling en concentraties kalium, calcium, ammonium, sulfaat en DOC (afbeelding 1 en 2). In de eerste drie meter van de deklaag zit jong, tritiumhoudend grondwater waarvoor de concentraties fosfaat en ammonium en de alkaliniteit toenemen met de diepte van respectievelijk 3,4 tot 5,5 mg/l, 3,5 tot 30 mg/l en 396 tot ruim 546 mg/l. De concentraties sulfaat en calcium nemen daarentegen af, van respectievelijk 300 naar 21 mg/l en 225 naar 93 mg/l. Dit is regenwater dat ter

plekke infiltreert en naar de sloten stroomt. De hoge concentraties sulfaat in het bovenste grondwater worden waarschijnlijk veroorzaakt door pyrietoxidatie met zuurstof onder onverzadigde condities. Naarmate het regenwater verder infiltreert, treedt vervolgens onder zuurstofloze omstandigheden sulfaatreductie en veenafbraak op. De waarnemingen aan de vivianietstubs gaven aan dat hier pyrietvorming plaatsvindt in oplosscheuren van vivianiet (zie foto's). Het algemeen

voorkomen van pyriet in de grondmonsters bevestigt verder sulfaatreducerende omstandigheden. De  $\delta^{13}C$ -waarde van TIC was -10,1 procent, wat methanogenese uitsluit. De concentratie-toename van fosfaat bedraagt enkele milligrammen per liter, waarbij ook sprake is van een hoge uitgangssituatie van 3,4 mg/l op één meter beneden maaiveld. De ijzerconcentratie is hier meestal minder dan 0,5 mg/l in de eerste drie meter grondwater. Dit betekent dat voor dit grondwater weinig immobilisatie van fosfaat

Afb. 2: Grondwaterconcentraties van enkele stoffen in de deklaag buiten de wellen in de Zuidplaspolder nabij Nieuwerkerk aan den IJssel.





**Elektronenmicroscopopname van een ijzer-fosfaatkorrel (vivianiet), die drie maanden op twee meter onder maaiveld heeft gezeten en gereageerd heeft met het aanwezige grondwater (links) en plot van elementair zwavel (rechts) die de vorming van ijzersulfides in oploscheurtjes aangeeft.**

kan optreden aan ijzeroxides tijdens het uittreden in de sloot. De fosfaatconcentraties liggen ruim boven de GEP-werknorm<sup>4)</sup> van 0,22 mg totaal-P/l voor gebufferde sloten op minerale bodem (type M1) of laagveensloten (type M8). De achtergrondbelasting is dus potentieel hoog.

In het onderste deel van de deklaag van drie tot acht meter beneden maaiveld bevindt zich tritiumvrij grondwater. Bijzonder was dat twee grondwatermonsters uit het eerste watervoerende pakket direct onder de deklaag met 4,8 en 5,5 T.U. tritiumhoudend waren en dus een component bevatten van grondwater geïnfiltreerd na 1950. De grondwatersamenstelling in dit onderste deel was anders dan de twee andere grondwatertypen: voor sommige componenten was gelijkenis met het diepst geïnfiltreerde regenwater (ijzer, natrium en ammonium) (zie afbeelding 2) en voor andere componenten met het aquifertype (sulfaat en mangaan). Calcium, alkaliniteit en DOC weken af van beide typen. De fosfaatconcentratie was hoog met 3 tot 4 mg/l. De  $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van TIC lag rond de -2,0 procent,

wat een aanwijzing is voor methaanproductie. Dit grondwater lijkt paleogroundwater te zijn en helaas geven de  $^{14}\text{C}$ -dateringen hierover geen direct uitsluitsel.

### Stroming door de deklaag

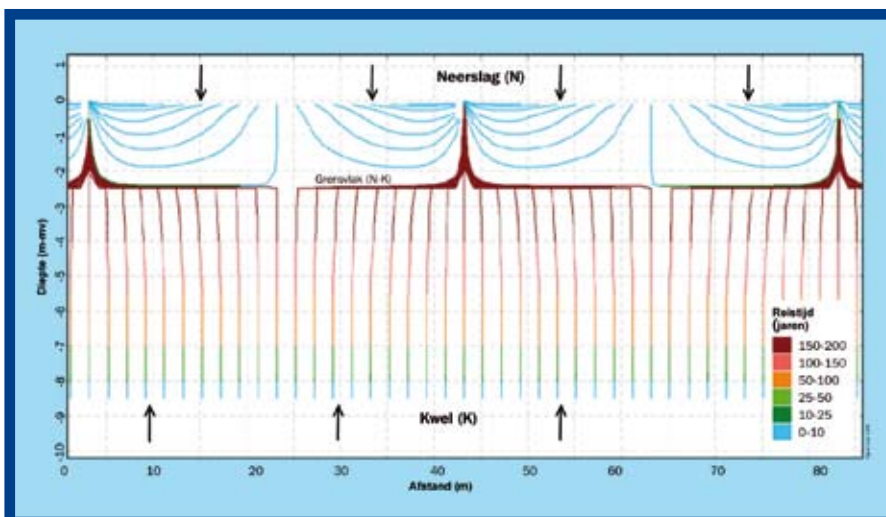
Met Modflow en Modpath zijn de stroombanen en reistijden van het geïnfiltreerde regenwater en het kwelwater gesimuleerd (zie afbeelding 3). De deklaag is geschematiseerd door 16 modellagen van 0,5 meter dikte, waarbij de gemeten doorlatendheden per laag zijn ingevoerd. Aan de onderkant van de deklaag is de gemeten stijghoogte van 0,5 meter boven maaiveld ingevoerd. Het perceel is niet gedraineerd en heeft een gemiddelde slootafstand van 40 meter. De gemeten doorlatendheden leiden tot een hydraulische weerstand van de deklaag van ongeveer 11.000 dagen. De modelresultaten laten zien dat het regenwater niet verder infiltreert dan 2,5 meter onder maaiveld. Op deze diepte bevindt zich volgens het model het grensvlak tussen het regionale kwelwater en het lokaal geïnfiltreerde regenwater. Dit is conform de gemeten watertypes waarbij het tritiumrijke,

recent geïnfiltreerde water tot op ongeveer drie meter diepte wordt aangetroffen. De berekende verblijfstijden van het geïnfiltreerde regenwater bedragen maximaal twaalf jaar. Het kwelwater dat vanuit het eerste watervoerende pakket de deklaag instroomt, doet er volgens de berekeningen ongeveer 80 jaar over om het oppervlaktewater te bereiken. De grondwaterkwaliteit in de deklaag op drie tot 7,5 meter diepte verschilt echter sterk met die van het eerste watervoerende pakket. Waarschijnlijk hebben we te maken met twee verschillende watertypen met verschillende oorsprong. Daarmee lijkt de berekende reistijd van 80 jaar te kort. De Zuidplas is immers in 1839 drooggelegd, waardoor sindsdien de deklaag twee maal zou zijn doorspoeld met kwelwater uit het eerste watervoerende pakket. Door de doorlatendheid van de onderste vijf meter van de deklaag, het slechtst doorlatende deel, drie maal zo klein te maken, worden reistijden van ruim 200 jaar berekend (zie afbeelding 3). Zo'n verlaging is acceptabel aangezien overschatting van de doorlatendheid van slechtdoorlatende monsters snel optreedt bij meting in het laboratorium door bijvoorbeeld kortsluitstroming langs de wand. De totale weerstand van deklaag komt daarmee op 36.000 dagen. Deze reistijden passen beter bij het min of meer stagnante grondwater in de deklaag. Dit grondwater is voor drooglegging geïnfiltreerd en stroomt sindsdien heel langzaam naar boven onder de heersende hydraulische gradiënt.

### Herkomst fosfaat in het grondwater

Uit de resultaten blijkt dat de achtergrondbelasting in polders inderdaad twee wezenlijke ondergrondse bronnen kent: kwel uit het eerste watervoerende pakket en mineralisatie in de deklaag. De fosfaatconcentratie in de Formatie van Kreftenheije, die in grote delen van Noord- en Zuid-Holland als watervoerend pakket direct onder de deklaag ligt, varieert grotendeels tussen 0,8 en 8 mg/l met een gemiddelde van 4,86 mg/l<sup>5)</sup>. De fosfaatconcentratie van kwelwater varieert dus regionaal sterk. Als

**Afb. 3: Gemodelleerde stroombanen en reistijden door de deklaag van infiltrerend regenwater en grondwater uit het eerste watervoerende pakket in de situatie zonder wellen.**



het kwelwater fosfaatrijk is, zal de fosfaatbelasting via wellen navenant hoog zijn. De fosfaatconcentratie in de Holocene deklaag van Noord- en Zuid-Holland is met een gemiddelde van 9,43 mg/l twee keer zo hoog als voor de Formatie van Kreftenheije, en varieert grotendeels tussen 1,3 en 16 mg/l (zie tabel). De deklaag is dus door mineralisatie van natuurlijk organisch materiaal een algemene bron van fosfaat. Hierbij is het niet noodzakelijkerwijs het veen dat altijd de bron van fosfaat is. De Holocene mariene afzettingen, zoals die in de kustprovincies voorkomen, kunnen ook organisch materiaal bevatten en een belangrijke bron van fosfaat vormen. Dit valt nader te illustreren aan de hand van de grondwatersamenstelling in Holoceen Nederland, waarbij opgemerkt wordt dat de duinen buiten de gehanteerde geotopgebieden Holland en Zeeland liggen.

De fosfaatconcentraties van het grondwater in de Holocene deklaag van het rivierengebied zijn wezenlijk lager dan die voor Zeeland, Holland en de Fries-Groninger kustzone. Dit is opvallend, omdat vaak verondersteld wordt dat het veen de bron is van de nutriënten en veel voorkomt in de deklaag in het rivierengebied. Het is daarom interessant om naar de concentraties in de mariene Eem Formatie kijken. Deze formatie is afgezet tussen de laatste en één-na-laatste ijstijd en kent ook hoge fosfaatconcentraties en vooral hoge ammoniumconcentraties. Het is niet logisch de hoge nutriëntconcentraties in deze mariene formatie toe te schrijven aan mineralisatie van veen; mineralisatie van sedimentair organisch materiaal in deze mariene afzettingen is een waarschijnlijker bron. Zonder de exacte hydrogeologische situatie te ontrafelen, is het echter niet mogelijk te herleiden waar de productie van de in grondwater opgeloste nutriënten heeft plaatsgehad en wat het resultaat is van grondwatertransport. De hoge concentraties zijn niet gerelateerd aan het voorkomen van zout versus zoet grondwater, zoals ook vaak verondersteld wordt.

### Fosfaatvastlegging tijdens uittreden

Het uittreden van kwel in sloten of drains gaat meestal gepaard met beluchting van het grondwater en ontgassing van kooldioxide, waardoor kwaliteitsveranderingen geïnduceerd worden. Beluchting van het anaërobe grondwater roept oxydatie van

het opgeloste ijzer op waardoor ijzeroxides worden gevormd; kooldioxide-ontgassing kan neerslag van calciumcarbonaten en -fosfaten tot gevolg hebben. Beide processen kunnen binding van in grondwater opgelost fosfaat aan de waterbodem tot gevolg hebben<sup>6)</sup>. De concentratie opgelost fosfaat in grondwaterkwel neemt dan af en daarmee samenhangend de feitelijke fosfaatbelasting van het oppervlaktewater. In de landelijke modelbeschouwingen gaat men voorbij aan de kwaliteitsverandering die het grondwater ondergaat als gevolg van hydrochemische processen die optreden tijdens uittreden van kwel in sloten of drains. De interactie van fosfaat met calcium en ijzer wordt niet meegenomen in de modelleringen. Deze vereenvoudigde benadering leidt tot overschatting van de achtergrondbelasting van oppervlaktewater met fosfaat.

### Verdere verwerking inzichten

Willems et al.<sup>7)</sup> en Van Boekel et al.<sup>2)</sup> concludeerden op basis van een plausibiliteitstoets op hun modelresultaten met het nutriënten-emissiemodel STONE dat op landelijke schaal grote onzekerheid bestaat over het gedrag van fosfaat in veen- en kleigebieden. De fosfaat-achtergrondbelasting van het oppervlaktewater bedraagt potentieel tientallen procenten, zonder dat rekening gehouden wordt met verschillen in retentie van fosfaat bij het uittreden van (oxisch) landbouwwater via drains en kwel van anaeroob grondwater in sloten of drains. Deze studie geeft aan dat de achtergrondbelasting in polders niet uniform is op regionale schaal en gecontroleerd wordt door de lokale hydrogeologische en bodemchemische situatie. Verwerking van deze inzichten is nodig om betrouwbare stoffenbalansen voor fosfaat op te kunnen stellen voor het landelijk gebied en vervolgens hieruit passende maatregelen te halen.

#### NOTEN

- 1) Griffioen J., P. de Louw, H. Boogaard en R. Hendriks (2002). De achtergrondbelasting van het oppervlaktewatersysteem met N, P en Cl, en enkele ecohydrologische parameters in West-Nederland. TNO-NITG en Alterra. Rapport NITG 02-166-A.
- 2) Van Boekel E., L. Renaud, F. van der Bolt en P. Groenendijk (2008). Bronnen van nutriënten in het landelijk gebied. Analyse van de bijdrage van landbouw aan oppervlaktewaterkwaliteit met STONE 2.3 resultaten. Alterra. Rapport 1816.

- 3) De Louw P. (2007). Brakke kwel in diepe polders. In: Verzilting in Nederland. Nederlandse Hydrologische Vereniging - special 7, pag. 55-70.
- 4) Evers C., A. van den Broek, R. Buskens, A. van Leerdam en R. Knoben (2007). Omschrijving van MEP en maatlaten voor sloten en kanalen voor de Kaderrichtlijn Water. STOWA. Rapport 2007-32b.
- 5) Vermooten S., L. Maring, M. van Vliet en J. Griffioen (2006). Landsdekkende, geologische karakterisering van de regionale grondwatersamenstelling in de geotop van Nederland. Datarapport. TNO Bouw en Ondergrond. Rapport 2006-U-R0171/A.
- 6) Griffioen J. (2006). Extent of immobilization of phosphate during aeration of nutrient-rich, anoxic groundwater. J. Hydrol. 320, pag. 359-369.
- 7) Willems W., A. Beusen, L. Renaud, H. Luesink, J. Conijn, G. van den Born, J. Kroes, P. Groenendijk, O. Schoumans en H. van der Weerd (2007). Verkenning milieugevolgen van het nieuwe mestbeleid. Achtergrondrapport Evaluatie Meststoffenwet 2007. Milieu- en Natuurplanbureau, Wageningen Universiteit en RIZA. Rapport 500124002.

Enkele statistieken omtrent de regionale variatie in de  $PO_4$ -concentratie (in mg/l) van het grondwater binnen drie geologische afzettingen in Holoceen Nederland<sup>6)</sup>.

geotopgebied	geologische afzetting	gemiddelde	mediaan	17,5 percentiel	82,5 percentiel
Holland riviergebied	Holoceen	9,4	6,2	1,3	16
	Holoceen	1,9	0,6	0,2	4,2
	Holoceen	8,7	4,8	1,8	11,3
Fries-Groninger kustzone	Holoceen	6,9	2,6	0,5	6,7
Holland rivierengebied	Kreftenheije	4,9	18,9	0,8	8,0
	Kreftenheije	1,1	0,6	0,1	2,1
Zeeland	Eem	3,2	3,1	1,3	4,8
Fries-Groninger kustzone	Eem	5,9	1,2	0,09	10,6