Pyrietoxydatie in de Noordbrabantse ondergrond:

Achtergronden, oorzaken en gevolgen voor de grondwaterkwaliteit



P. F. M. VAN GAANS
Vakgroep Fysische Geografie
Universiteit Utrecht



S. P. VRIEND
Vakgroep Geochemie
Universiteit Utrecht



G. FRAPPORTI
Vakgroep Geochemie
Universiteit Utrecht

Samenvatting

De grondwaterproblematiek in de provincie Noord-Brabant, in het bijzonder de oorzaken en effecten van pyrietoxydatie, is geïnventariseerd aan de hand van gegevens van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit.

Voor de identificatie en bestudering van de processen die optreden in het grondwater is het functioneel om dié monsters, die chemisch op elkaar lijken, te groeperen in clusters. In het grondwater van de provincie Noord-Brabant (tot circa 30m-mv) kunnen op geochemisch/statistische gronden zeven homogene grondwatertypen worden onderscheiden. De karakteristieke samenstellingen van deze typen blijken bepaald door oorsprong/input (regen, rivier, zeewater), lokale vervuilingsbronnen en interactie met de ondergrond (kalk, oxydatie/reductie, kationuitwisseling). De onderscheiden grondwatertypen zijn genoemd naar hun meest kenmerkende eigenschap: het saliene, het kalkgebufferde, het sulfaat-gereduceerde, het zure regenwater-, het vuile regenwater-, het 'gewone' neerslag-, en het pyriet-type. Deze indeling blijkt ook in geografische zin logisch en vertoont ook parallellen met de veel gehanteerde indeling gebaseerd op bodemgebruik, bodemtype en hydrologische situatie.

Het pyriettype grondwater wordt gekarakteriseerd door een verhoogd ijzer- en sulfaatgehalte. Het lijkt verder veel op vervuild regenwater, maar heeft een meer neutrale pH, rond de 5,5. Het komt voornamelijk voor onder landbouwgebieden. In dit watertype treden grote verschillen op tussen de lab- en de veld-pH (tot 2 pH eenheden) door ijzeroxydatie in het laboratorium, waardoor ook het gemeten bicarbonaatgehalte (alkaliteit) minder betrouwbaar is. Geschatte alkaliteiten op basis van de ionenbalans wijzen voor dit watertype op interactie met organisch materiaal.

Pyrietoxydatie door nitraat is, in tegenstelling tot oxydatie door zuurstof, niet verzurend. Oxydatie door nitraat van het pyriet-zwavel werkt juist pH-verhogend, terwijl pas bij een pH van ongeveer 6,5 de zuurproducerende oxydatie van het pyriet-ijzer zich voordoet. Effectief zou buffering rond pH $\approx$ 6,5 optreden.

Door een mogelijke bijdrage van zuurstof in de pyrietoxydatie èn door de pH-bufferende rol van opgelost koolzuur wordt een dergelijke hoge pH echter niet bereikt. Pyrietoxydatie draagt, tezamen met organisch materiaal, duidelijk bij aan de denitrificatie en reductie van zuurstof en leidt tot verhoogde sulfaat- en ijzerconcentraties. In enkele gevallen lijkt het ook een verhoging van de spoormetalen tot gevolg te hebben.

Behalve antropogene beïnvloeding door min of meer rechtstreekse chemische toevoegingen aan het grondwater kan ook de fysische antropogene beïnvloeding van de grondwaterstroming (drainage, onttrekking) tot gevolg hebben dat oxyderende omstandigheden tot op relatief grote diepte voorkomen. Deze fysische invloedsfactor speelt ook een rol bij verhoogde nitraatuitspoeling naar het grondwater.

De uitgevoerde studie toont duidelijk het nut van regionale grondwatermeetnetten. Echter zorgvuldige analyse is vereist. Vooral parameters zoals de pH, bicarbonaat en zuurstof vereisen extra aandacht. De reactiviteit van het doorstroomde sediment (kalk, organisch materiaal, pyriet etc.) blijkt in het algemeen van evident belang, zodat hier in de toekomst meer aandacht aan moet worden besteed.

1. Inleiding

1.1. *Algemeen*

In het kader van het grondwaterbeheer in de provincie Noord-Brabant is in 1991 het bestaande landelijk meetnet grondwaterkwaliteit (LMG) aangevuld met een provinciaal grondwaterkwaliteitsmeetnet (PMG) [Broers 1990; van Tiel, 1992]. Van het LMG, in beheer bij het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), vallen 56 meetputten binnen de provincie Noord-Brabant.

Vanaf 1980 is in deze putten de grondwaterkwaliteit in filters op circa 10 m-mv en 25 m-mv jaarlijks bepaald. Bij de uitvoering van het PMG, bestaand uit 66 meetputten, is het belang van de samenstelling van het doorstroomde sediment, als potentiële invloedsfactor voor grondwaterkwaliteitsveranderingen, door het Bureau Grondwater van de provincie onderkend. Daarom zijn de bij de pulsboringen verkregen monsters van de ondergrond gedroogd en worden deze gekoeld bewaard om beschikbaar te zijn voor chemische en mineralogische analyse. Als achtergrondinformatie bij de opzet van een adequaat analyseschema voor de sedimentmonsters en een gefundeerde evaluatie van grondwater- en sedimentanalyses in de toekomst heeft het Bureau Grondwater van de provincie Noord-Brabant een inventariserende studie uit laten voeren naar de chemische interactie tussen grondwater en bodem en sedimenten. De eerste fase van deze studie betrof een samenvatting van bestaande kennis op dit gebied via een overzicht van de recente internationale literatuur [van Gaans, 1991]. De tweede fase behelsde een inventarisatie van de grondwaterkwaliteitsituatie in de provincie Noord-Brabant op basis van bestaande gegevens [van Gaans & Vriend, 1991]. De nadruk lag hierbij op enkele opvallende problemen wat betreft de kwaliteit van het grondwater in de provincie Noord-Brabant: verzuring, verhoogde nitraatbelasting en toenemende sulfaatconcentraties. Dit laatste is vooral geconstateerd bij een aantal drinkwateronttrekkingen [van Brussel, 1990; Hettinga, 1990], en leek gepaard te gaan met een sterke verzuring. Oxydatie van pyriet in de ondergrond wordt algemeen verondersteld hiervan de oorzaak te zijn. Eerdere studies hebben al het vrij algemeen voorkomen van pyriet in de ondergrond aangetoond [Hettinga, 1990]. Aangenomen wordt dat nitraat bij de pyrietafbraak als oxydator optreedt [van Beek, 1987, 1990; van Brussel, 1990; van Tiel *et al.*, 1990]. Verhoogde nitraatuitspoeling, te wijten aan overbemesting, wordt waargenomen in het bovenste, maar niet in het wat diepere grondwater. Er vindt afbraak van nitraat plaats beneden het bodemcompartiment, pyrietoxydatie zou hiervoor verantwoordelijk kunnen zijn.

1.2. *Eerdere rapportage*

De inventarisatie van de grondwaterproblematiek in de provincie Noord-

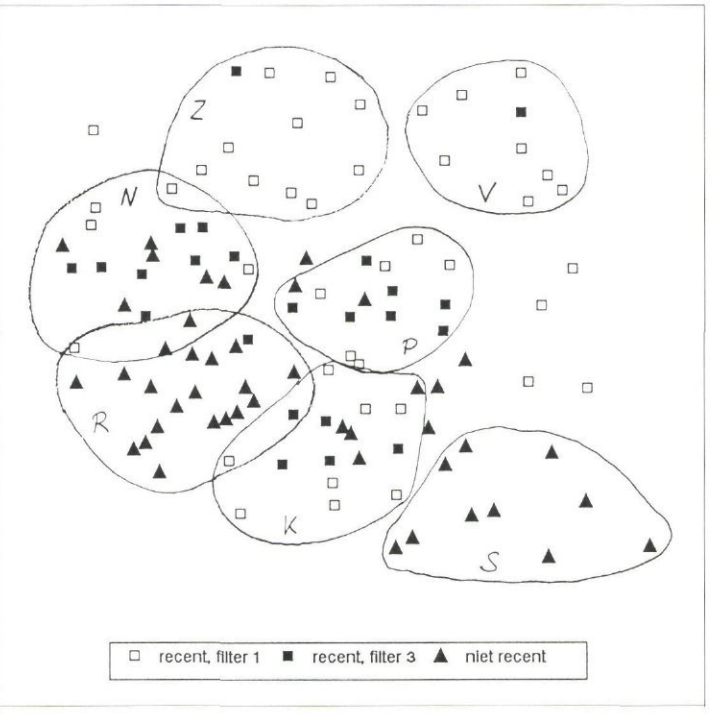
Brabant, zoals neergelegd in het genoemde rapport [van Gaans & Vriend, 1991], was grotendeels gebaseerd op de aanwezige gegevens voor het LMG. Dit betrof boorputbeschrijvingen en stamgegevens van de 56 grondwaterputten van het LMG in Noord-Brabant [RIVM/RGD, 1979a,b; RIVM, 1983] en op het moment van de studie door het RIVM beschikbaar gestelde meetgegevens over de chemie van het water in de filters over de jaren 1980-1989 [database LMG, RIVM]. Deze gegevens zijn onderdeel van de landelijke dataset waarop ook het RIVM zijn conclusies over de Nederlandse grondwaterkwaliteit heeft gebaseerd [van Duijvenbooden ed., 1989]. Daarnaast is een aantal eerdere rapportages, uitgevoerd in opdracht van de provincie of de waterleidingbedrijven, geraadpleegd [Broers, 1990; van Tiel *et al.*, 1990; Hettinga, 1990; van Brussel, 1990; van Beek, 1990; Boukes, 1989].
Op grond van het voorkomen van grondwateranalyses met zowel verhoogde sulfaat- als ijzerconcentraties en extreem lage, zij het in de tijd fluctuerende pH-waarden ($3{,}5 < pH < 5{,}5$), werd geconcludeerd dat pyrietoxydatie inderdaad optreedt in de Noord-Brabantse ondergrond, waarbij zowel opgelost zuurstof als nitraat als oxydator moeten worden aangemerkt. De maximaal in water oplosbare hoeveelheid zuurstof ($\approx$ 10 mg/l) is in het algemeen onvoldoende om de waargenomen verhoging van sulfaat en ijzer te verklaren, zodat aanvullend nitraat als oxydator aanwezig moet zijn geweest. Echter alleen oxydatie van pyriet door zuurstof zou, bij het geconstateerde grotendeels in oplossing blijven van ijzer, kunnen leiden tot extreem lage pH-waarden (zie kader 1). Naast overbemesting leken daarom ook andere antropogene factoren zoals drainage, beregening en onttrekkingen, die leiden tot grondwaterstandsverlaging en een versnelde grondwaterstroming, een rol te spelen bij de oxydatie van (pyriet in) de ondergrond.

1.3. *Doelstelling van dit artikel*

Kort na voltooiing van het rapport bleek dat voor ijzerhoudend grondwater de door het RIVM gemeten pH's van geen enkele waarde zijn [van Duijvenbooden, KIWA/VWN colloquium 11-12-1991]. Weliswaar geschiedt monstername voor het LMG onder uitsluiting van lucht [Willemsen, 1989], in het laboratorium treedt echter ongecontroleerde oxydatie van het monster op waarbij ijzer(III)-hydroxyde neerslaat (zie kader 2). Dit is een verzurende reactie, die in eerste instantie gebufferd kan worden door CO_2-ontgassing, maar uiteindelijk een pH-daling met meer dan 2 pH-eenheden tot gevolg kan hebben. Vanaf 1990 heeft het RIVM daarom ook pH-bepalingen direct bij de monstername in het veld verricht. Ook is in dat jaar voor het eerst de complete set van belangrijke parameters ijzer, mangaan, aluminium en spoormetalen geanalyseerd. De gegevens van 1990 kwamen pas eind 1991 voor onderzoek beschikbaar, te laat om nog in de studie mee te nemen. In dit artikel zal daarom opnieuw op de problematiek van de pyrietoxydatie in Noord-Brabant worden ingegaan, waarbij nu de gegevens van 1990 uitgangspunt zullen zijn. Hierbij wordt grotendeels dezelfde aanpak als bij de eerdere rapportage [van Gaans & Vriend, 1991] gevolgd.

2. **Methodiek**

Bij evaluaties van het LMG is tot nu toe steeds uitgegaan van de factoren bodemtype, bodemgebruik en hydrologische situatie in het (intrek)gebied direct rond de meetput. Deze drie gebiedsfactoren zijn als zeer belangrijk voor de samenstelling van het grondwater ingeschat [van Duijvenbooden *et al.*, 1985: van Duijvenbooden ed., 1989; Broers, 1990; Koeleman & Snelting, 1991]. Omdat in de onderhavige studie de nadruk primair ligt op de interactie met het sediment in de ondergrond is een andere invalshoek gekozen. In navolging van Frapporti *et al.* [1991] is een 'Fuzzy c-means clustering' uitgevoerd op de chemische analysedata. Voor de details van fuzzy clustering wordt verwezen naar Bezdek [1981], Vriend *et al.*, [1988] en Frapporti *et al.* [1991]. Via deze techniek worden grondwatermonsters die in chemische zin op elkaar lijken in clusters gegroepeerd. Per cluster kan vervolgens worden nagegaan welke factoren of processen van belang zijn geweest bij de totstandkoming van een dergelijke grondwatersamenstelling. De methode is zeer flexibel en laat onder andere toe dat ook grondwater-samenstellingen van gemengde signatuur worden onderkend. Het belang van een clusterindeling is dat deze fungeert als een beknopte samenvatting van de chemie van het grondwater in de provincie Noord-Brabant en daarmee de kaderstelling vormt voor de interpretatie van individuele monsters.
Gezien het relatief kleine aantal monsterpunten zijn de monsters van het bovenste (gemiddeld op circa 10 m-mv) en onderste filter (circa 25 m-mv) van de LMG-putten in Noord-Brabant samengenomen in de clusteranalyse. Dit leek ook daarom geoorloofd omdat uit eerdere studies [Frapporti *et al.*, 1991; Stuurman, 1990] is gebleken dat de meeste grondwatertypen op beide diepten voorkomen en dat binnen een grondwatertype de samenstelling niet wezenlijk verandert met de diepte. Om de resultaten van de clusteranalyse inzichtelijk te maken is gebruik gemaakt van een zogenaamde 'non linear mapping' (NLM). Dit is een van de clustering onafhankelijke techniek, waarbij de monsters zodanig in een tweedimensionaal vlak worden gegroepeerd dat in chemisch opzicht vergelijkbare monsters dicht bij elkaar worden geplot.



Afb. 1 - NLM-plot van de cluster-configuratie. De niet-gecontourde monsters behoren niet eenduidig tot een bepaald cluster of mengtype van clusters. Voor de betekenis van de clustercode zie Tabel II. Het onderscheid recent-niet recent is gemaakt op tritiumgehaltes (zie tekst). Filter 1 is het bovenste filter, filter 3 is het onderste filter.

Monsters die minder op elkaar lijken worden naar verhouding verder uit elkaar geplaatst.
Bij de uitwerking is vervolgens de nadruk enigszins gelegd op het grondwater uit de onderste filters van het LMG. Hierbij is ervan uitgegaan dat de reactiviteit en mogelijke buffercapaciteit van het doorstroomde sediment vooral tot uiting komt in de verandering van de samenstelling van het water in de diepe filters. In het bovenste filter is mogelijk nog de rechtstreekse invloed van bovengrondse processen merkbaar en is de verblijftijd vaak relatief kort.

3. **Resultaten en evaluatie**

3.1. *Clusteranalyse*

3.1.1. Algemeen

Afb. 1 geeft het NLM plot voor de grondwatermonsters van het LMG binnen de provincie Noord-Brabant met daarin aangegeven de onderscheiden clusters of grondwatertypen. Er is een verschillende codering gegeven voor niet-recent en recent grondwater (infiltratie vóór of ná 1950 op basis van tritiumbepalingen, zie ook [Broers & Griffioen, 1992 elders in dit blad]). Voor het recente grondwater is een verdere aanduiding naar filterdiepte gegeven. Tabel I geeft een overzicht van de cluster-indeling. Hierin wordt ook de relatie gelegd met de factoren bodemtype, bodemgebruik en hydrologische situatie, zoals onderscheiden door het RIVM bij de inrichting van het LMG. Tabel II geeft voor ieder grondwatertype de samenstelling van het meest typerende grondwatermonster. Ieder cluster is genoemd naar de, voor het desbetreffende grondwatertype, meest kenmerkende eigenschap. De clusterindeling van de Noord-Brabantse grondwatermonsters vertoont grote overeenkomst met een eerdere indeling, op basis van de landelijke dataset voor 1984 [Frapporti *et al.*, 1991]. Belangrijke factoren, die de samenstelling van het grondwater bepalen, blijken in de provincie Noord-Brabant – evenals op landelijke schaal – de volgende:

- een oorsprongs- of input-factor (diffuse bronnen): infiltratie van (zure) regen, inclusief droge depositie, oeverinfiltratie vanuit rivieren of zeearmen, brakke infiltratie,
- lokale antropogene beïnvloeding (chemisch): bemesting, kunstmest, plaatselijke luchtverontreiniging, wegenzout,
- interactie met de ondergrond: zuurbuffering door kalk, kation-uitwisseling, geleidelijke reductie van het grondwater, oxydatie van pyriet.

TABEL I – *Clusterindeling van de grondwatermonsters. De putten zijn zodanig gesorteerd dat een overzichtelijk beeld is verkregen. Voor de betekenis van de cluster-letter zie tabel II. Het gebiedstype wordt bepaald door achtereenvolgens het hydrologisch regime:* Infiltratie, Kwel, Stationair, Oeverinfiltratie; *het bodemtype:* Zand, humus-rijk of -arm, Klei, rivier- of zee-klei, Leem; *en bodemgebruik:* Natuurgebied, Grasland, Bouwland, Stedelijk gebied. *Merk op dat deze RIVM classificatie enigszins kan afwijken van de meer recente door DGV-TNO geïntroduceerde indeling [Broers, 1990]. De getallen zijn de cluster-memberships (x10) die aangeven hoe typerend het monster is voor het betreffende cluster. In principe sommeren de memberships voor elk monster tot 1,0. In deze tabel zijn alleen de hoogste memberships gegeven. Twee of meer memberships worden gegeven voor grondwaters van gemengde signatuur als de waarde van het volgende membership minstens de helft van het naast-hogere is.*

				Bovenste filter LMG							Onderste filter LMG						
Putnr	Gebiedstype			cluster: Z	V	N	P	R	K	S	Z	V	N	P	R	K	S
144	I	Za	N	8	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·
101	I	Za	N	9	·	·	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·
104	I	Za	N	7	·	·	·	·	·	·	·	·	7	·	·	·	·
119	I	Za	N	8	·	·	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·	·
121	I	Za	N	7	·	·	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·
136	I	Za	N	8	·	·	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·
145	I	Zr	N	5	·	·	·	·	·	·	·	·	7	·	·	·	·
150		Zr	G	7	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·
114	I	Za	N	5	·	4	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·	·
126	K	Za	N	3	·	4	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·
94	S	Za	N	·	·	8	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·	·
120	I	Zr	N	·	·	9	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·	·
129	K	Zr	N	·	·	6	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·
123	I	Za	N	·	·	3	·	4	·	·	·	·	8	·	·	·	·
142	S	Zr	B	·	·	·	5	·	·	·	·	·	10	·	·	·	·
143	I	Za	N	·	·	·	6	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·
147	I	Zr	G	·	·	·	4	·	·	·	·	·	4	·	4	·	·
124	I	Za	B	·	9	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·	·
97	I	Zr	B	3	4	·	·	·	·	·	·	·	·	7	·	·	·
113	S	Zr	B	5	3	·	·	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·
106	S	Zr	B	·	9	·	·	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·
107	I	Zr	B	·	9	·	·	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·
108	S	Zr	B	·	9	·	·	·	·	·	·	·	·	10	·	·	·
122	S	Zr	B	·	8	·	·	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·
125	S	Zr	B	·	7	·	·	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·
116	I	Zr	G	·	·	·	4	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·
148	I	Zr		·	·	·	7	·	·	·	·	·	·	9	·	·	·
146	I	Zr	G	·	6	·	·	·	·	·	·	·	·	2	5	2	·
151	I	Zr	B	·	9	·	·	·	·	·	·	·	·	·	8	·	·
105	I	Kr	G	·	·	·	6	·	·	·	·	·	·	·	9	·	·
141	K	L	B	·	·	3	2	2	·	·	·	·	·	·	7	·	·
128	S	L	G	·	·	·	·	4	·	·	·	·	5	·	4	·	·
98	K	Zr	G	·	·	·	·	9	·	·	·	·	·	·	10	·	·
102	K	Zr	G	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	8	·	·
110	K	Zr	G	·	·	·	·	9	·	·	·	·	·	·	9	·	·
111	K	Zr	G	·	·	·	·	6	·	·	·	·	·	·	6	·	·
115	S	Zr	G	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	7	·	·
139	S	Za	G	·	·	·	·	7	·	·	·	·	·	·	6	·	·
100	K	Kr	G	·	·	·	·	3	4	·	·	·	·	·	8	·	·
112	I	Zr	G	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·	·	9	·	·
140	K	Zr	G	·	·	·	·	·	6	·	·	·	·	·	6	·	·
96	S	Kr	G	·	·	·	·	·	9	·	·	·	·	·	3	4	·
103	I	Zr	G	·	·	·	5	·	4	·	·	·	·	·	3	5	·
149	S	Za		·	2	·	2	·	2	·	·	·	·	·	·	10	·
95	I	Zr	G	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	9	·
117	S	L	S	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	10	·
135	I	Zr	S	·	·	·	·	·	4	·	·	·	·	·	·	10	·
138	O	Kr		·	·	·	·	·	5	·	·	·	·	·	·	7	·
109	S	Zr	S	·	·	·	2	·	3	3	·	·	·	·	·	7	·
132	S	Kz	B	·	·	·	·	2	3	3	·	·	·	·	·	·	9
131	S	Kz	B	·	·	·	·	4	·	·	·	·	·	·	·	·	5
99	I	Zr	S	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	·	9
130	S	Kz	B	·	·	·	·	·	·	6	·	·	·	·	·	·	9
133	O	Kz		·	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	9
134	I	Kz	B	·	·	·	·	·	·	8	·	·	·	·	·	·	10
137	S	Kz	G	·	·	·	·	·	·	7	·	·	·	·	·	·	9

Bij de interactie met de ondergrond kan uiteraard ook de verblijftijd van het grondwater van belang zijn. Opvallend is dat het grondwater in de bovenste filters vaker van gemengde signatuur is dan in de onderste filters (tabel I). Het verband tussen grondwatertype (cluster) en gebiedstype (bepaald door de drie gebiedsfactoren hydrologisch regime, bodemtype en bodemgebruik) is duidelijk aanwezig. Het is echter zeker geen één op één relatie in die zin dat een bepaald gebiedstype altijd een bepaald (chemisch) grondwatertype vertoont of omgekeerd (tabel I). Het voordeel van de nu gevolgde aanpak is dat direct duidelijk is òf een, en zo ja welke, van de drie gebiedsfactoren relevant is voor een bepaald grondwater-

TABEL II - *Samenstelling van het voor elk cluster meest typerende grondwatermonster. De dik gedrukte parameters zijn gebruikt in de cluster-analyse.*

Grondwatertype	Z	V	N	P	R	K	S
	zure regen	vuile regen	neerslag	pyriet	SO_4-gered.	kalkgebuff.	verzilting
putnr. + filter	101-1	124-1	114-3	113-3	98-3	117-3	134-3
Al (μg/l)	12.400	8.900	x	52	x	x	x
Ca (mg/l)	5,21	68,5	11,4	31,8	60,7	107	172
Cl (mg/l)	14,6	36,1	16,0	51,4	14,7	74,4	354
DOC (mg/l)	2,34	4,36	1,99	3,12	3,83	6,16	7,85
Fe (mg/l)	0,07	0,02	3,75	17,9	7,25	18,1	14,2
veld-pH	4,12	4,25	5,72	5,41	–	6,83	6,77
lab-pH	4,10	4,22	5,37	3,84	7,25	6,75	6,96
HCO_3 (mg/l)	x	x	5,49	x	210	250	480
K (mg/l)	1,79	38,0	1,85	6,60	1,11	1,56	3,83
Mg (mg/l)	2,62	17,9	2,10	11,9	4,27	11,2	13,3
Mn (mg/l)	0,22	0,17	0,06	0,55	0,45	0,84	0,45
NH_4-N (mg/l)	x	x	0,07	0,11	0,44	1,07	1,29
NO_3-N (mg/l)	9,09	68,4	x	x	x	x	x
Na (mg/l)	8,30	20,2	13,3	22,9	10,6	39,6	173
SO_4 (mg/l)	59,7	94,8	40,5	127	1,67	81,3	0,83
EC	23,3	78,0	15,1	48,9	33,2	71,0	164
As (μg/l)	0,11	0,13	0,13	0,83	x	2,5	0,13
Ba (μg/l)	46	47	27	97	29	95	125
Cd (μg/l)	1,0	3,6	x	x	x	x	x
Cr (μg/l)	2,2	1,1	2,0	2,7	2,4	0,52	1,0
Cu (μg/l)	6,2	21,1	1,2	3,2	x	0,82	x
Ni (μg/l)	21	82	x	2,5	x	x	x
$P_{(tot)}$ (mg/l)	x	x	x	x	x	x	x
Pb (μg/l)	x	4,0	x	x	x	x	x
Sr (μg/l)	59	130	50	230	155	355	570
Zn (μg/l)	120	175	x	21	x	8,7	x

–: niet gemeten
x: detectie-limiet (Al: 20 μg/l; HCO_3: 3 mg/l; NH_4-N: 0,01 mg/l; NO_3-N: 0,3 mg/l; As, Cd: 0,1 μg/l; Cu, Ni: 0.6 μg/l; $P_{(tot)}$: 0,2 mg/l; Pb: 2 μg/l; Zn: 7 μg/l)

type (bijv. hydrologische kwel voor het gereduceerde grondwater), terwijl anderzijds de uitzonderingen (natuurgebied maar toch pyriettype in het bovenste filter) meteen opgemerkt worden.

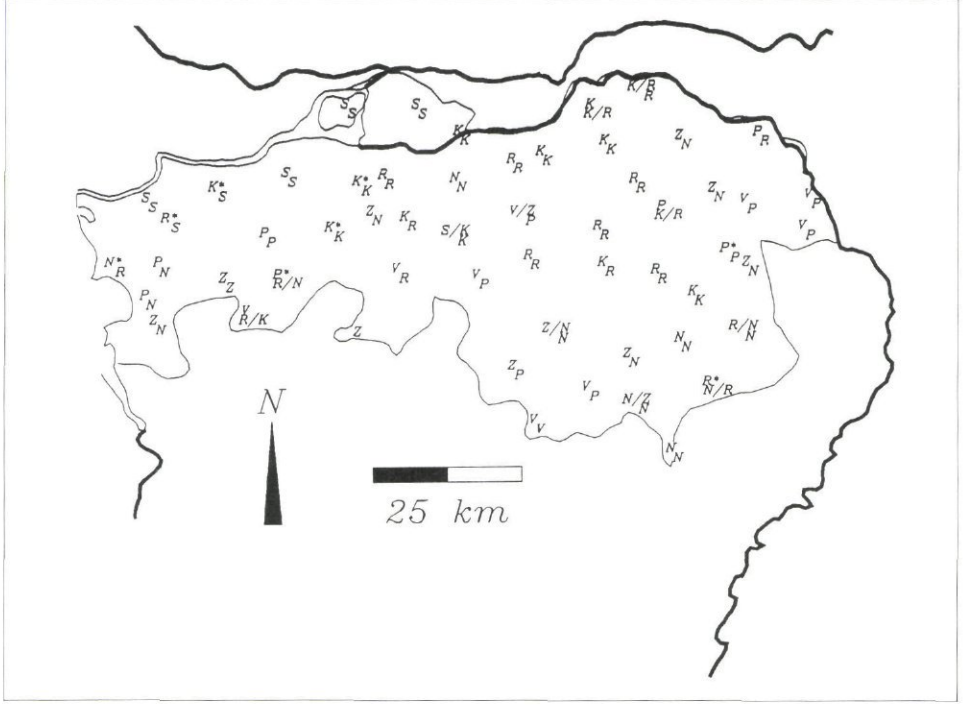
3.1.2. Cluster-typering, bicarbonaatrijke signaturen

Het saliene type (S) is een duidelijk voorbeeld van brakke infiltratie. Het komt voor in het westen: bij de Biesbosch en langs de Grevelingen en Haringvliet (afb. 2) en is daarom voornamelijk geassocieerd met het voorkomen van zeeklei (tabel I). In individuele grondwatermonsters zijn kenmerken van zowel verzilting als verzoeting waar te nemen. Het lage sulfaatgehalte wijst op gereduceerde condities. In Noord-Brabant komt (binnen de filters van het LMG) grondwater van het echte zeewatertype, zoals landelijk onderscheiden, niet voor.

De samenstelling van het kalkgebufferd watertype (K) duidt op interactie met organisch materiaal (NH_4, DOC en HCO_3) en kalk (HCO_3 en Ca). Daarnaast heeft dit watertype relatief hoge gehaltes aan Na, Cl en SO_4, die wijzen op oeverinfiltratie vanuit de grote rivieren (zie afb. 2) maar mogelijk (gedeeltelijk) ook aan antropogene beïnvloeding te wijten zijn. Inderdaad wordt dit watertype aangetroffen in de twee filters onder rivierklei die geacht worden oeverinfiltratie te monitoren (tabel I). Daarnaast komt het echter bij een grote variatie in bodemtype en bodemgebruik voor, onder andere ook in stedelijk gebied. Er is daarmee geen specifieke gebiedsfactor of combinatie van gebiedsfactoren die karakteristiek is voor dit grondwatertype.

Het sulfaatgereduceerde kalkgebufferde watertype (R, van reductie) vertoont ook de kenmerken van interactie met kalk en organisch materiaal, waarbij duidelijk reductie van sulfaat is opgetreden. Op landelijke schaal wordt dit watertype gerelateerd aan het voorkomen van veen of aan kwel. Een samenhang met kwelsituaties is ook voor de provincie Noord-Brabant duidelijk (tabel I). Dit watertype is kenmerkend voor het grondwater in de diep watervoerende pakketten in het grootste deel van Noord-Brabant [Stuurman, 1990; zie ook Broers & Griffioen, 1992, elders in dit blad].

Geografisch gezien komt kalkgebufferd grondwater (al of niet sulfaatgereduceerd, type K,R) behalve langs de rivieren met name in het gebied van de Centrale Slenk voor: de zone 's-Hertogenbosch-(Tilburg)-Eindhoven. Mogelijk moet de geobserveerde samenhang tussen kalkgebufferd grondwater en stedelijk gebied eerder geïnterpreteerd worden als een geologisch/geografisch bepaalde relatie met het voorkomen van de lösshoudende formatie van Twente [Zagwijn *et al.*, 1985], dan als een oorzakelijke relatie met het bodemgebruik.

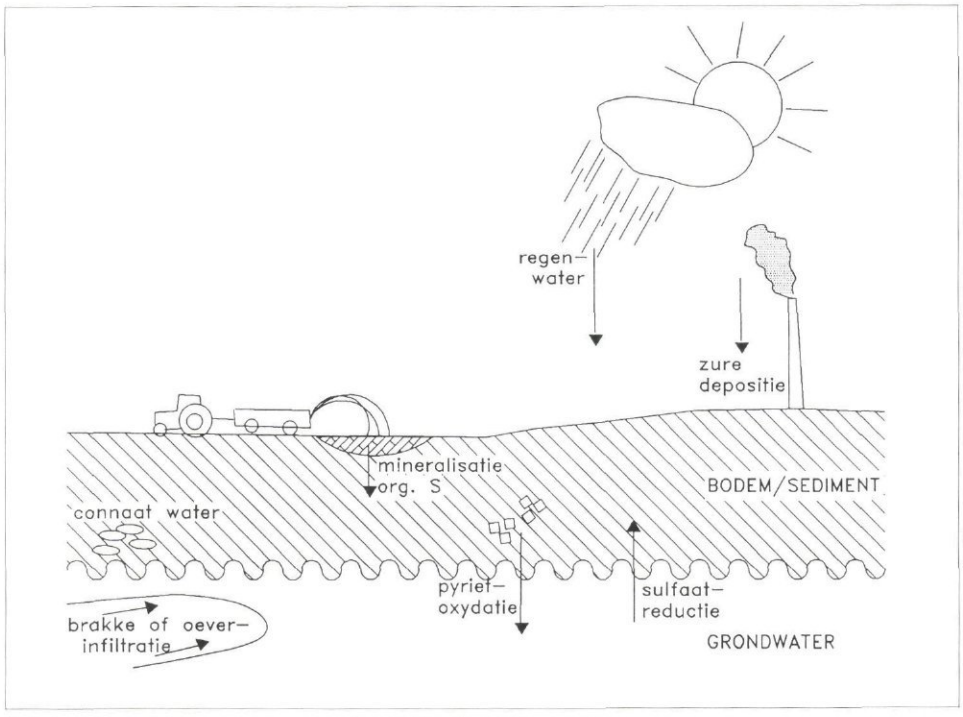


Afb. 2 - Geografische verspreiding van de grondwatertypen in de LMG-filters van de provincie Noord-Brabant. De signatuur van het bovenste filter staat linksboven, die van het onderste rechtsonder op de lokatie. Voor de betekenis van de clustercode zie Tabel II. Een gemengde grondwatersignatuur is gecodeerd met bijvoorbeeld V/Z. Een sterretje geeft aan dat een dubbele signatuur niet duidelijk aanwezig is terwijl het monster ook niet echt typerend is voor het aangegeven type (vgl. Tabel I).

3.1.3. Clustertypering, regenwater-signaturen

Grondwater met een duidelijke regenwatersignatuur is het meest algemeen voorkomende grondwatertype in de filters van het LMG in Noord-Brabant (afb. 2). Op landelijke schaal werd in dit type water alleen een onderscheid gemaakt tussen 'schoon' en 'vuil' [Frapporti *et al.*, 1991]. Toegespitst op de specifieke situatie in Noord-Brabant èn door het incorporeren van de parameters Fe, Al en veld-pH in de clustering, is een nadere detaillering in vier typen mogelijk. Naast het nitraatrijke 'vuile' regenwater-type (V) wordt ook een 'zuur' regenwater-type (Z) onderscheiden, dat minder of ook vaak geen nitraat bevat, evenals lagere gehaltes aan sulfaat, chloride, natrium, kalium, calcium en magnesium. Dit water is wel oxyderend, gezien het ontbreken van ijzer in oplossing. Het eventueel aanwezige nitraat in dit watertype is mogelijk deels afkomstig uit droge depositie van NH_x en NO_x. Het zure regenwatertype vertoont gelijkenis met het 'gewone' neerslagtype grondwater (N), dat meer neutrale pH-waarden heeft en al ijzer bevat en enigszins gereduceerd is. Zowel het vuile als het zure regenwatertype worden voornamelijk aangetroffen in de bovenste filters met recent water in infiltratiesituaties (afb. 1, tabel I). Het onderscheid tussen 'vuil' en 'niet-vuil' valt grotendeels (maar niet volledig) samen met het gebruik als bouwland of grasland (vaak intensieve veehouderij) tegenover natuurgebied (tabel I). Het gewone neerslagtype wordt vooral aangetroffen in de diepe filters in natuurgebieden met infiltratie, het gaat hier vaak om niet-recent water. Het 'pyriet'-type grondwater (P), dat ook specifiek is voor de Noord-Brabantse situatie, is enigszins te vergelijken met het vuile regenwatertype, maar heeft meer neutrale pH-waarden vergelijkbaar met die van het Fe-gereduceerde neerslagtype. Ten opzichte van de overige regenwatertypen (Z, V en N) is het ijzergehalte duidelijk verhoogd, evenals sulfaat, terwijl kalium- en magnesium-gehaltes lager zijn dan in het vuile watertype. Het is vooral geassocieerd met infiltratie in landbouwgebied. Het komt echter ook onder natuurgebied en niet nader gespecificeerd landgebruik voor. Zoals de naam aangeeft wordt verondersteld dat pyrietoxydatie het belangrijkste interactieproces is.

De onderlinge samenstellingsrelaties tussen de vier regenwatertype clusters (tabel II, zie ook de configuratie in afb. 1) maken aannemelijk dat het 'schone' maar zure en zuurstofhoudende infiltratiewater op termijn en op diepte gebufferd en gereduceerd wordt (overgang van 'Z' naar 'N' en uiteindelijk naar 'R'). Infiltratiewater van het vuile regenwatertype, dat agrarisch verontreinigd is, is in eerste instantie ook zuur. Als oxydator bevat het naast zuurstof ook nitraat. Wanneer de hoeveelheid organisch materiaal in bodem of bovenste sediment onvoldoende is (of de kinetiek is in verhouding met de doorstroomsnelheid te traag) om alle nitraat en/of zuurstof te reduceren kan dit vuile, maar mogelijk ook het zure oxyderende regenwatertype grondwater in contact komen met gereduceerd pyriethoudend sediment. Door oxydatie van pyriet verdwijnen dan zuurstof en nitraat uit het grondwater en nemen ijzer- en sulfaatgehalte toe (overgang van 'V' en/of 'Z' naar 'P'). Deze beide vormen van ontwikkeling van het grondwater worden ook geïllustreerd in tabel II van [Broers & Griffioen, 1992] (respectievelijk putnrs. 136 (Z = > N) en 122 (V = > P).



Afb. 3 - Schematische weergave van de sulfaathuishouding in het grondwater.

3.2. *Het pyriettype grondwater*

Voor de nadere interpretatie van het aan pyrietoxydatie gerelateerde grondwater is vooral het gedrag van sulfaat en ijzer van belang en zullen de grondwatermonsters van het pyriettype nader worden bekeken, in vergelijking met de andere clusters.

3.2.1. Sulfaat en ijzer in grondwater

Het gedrag van sulfaat in het grondwater is vrij complex, doordat voor sulfaat verschillende 'sources' en 'sinks' aanwezig zijn (afb. 3). Als eerste bron van sulfaat in het grondwater kan infiltrerend (of in het sediment opgesloten) zeewater genoemd worden. Ook rivierwater heeft relatief hoge sulfaat-gehaltes. Sulfaat is – in enigszins verhoogde concentraties – een normaal bestanddeel van 'zure' regen. Mest en kunstmest (bijv. kalkammonsalpeter) kunnen bijdragen aan de sulfaatbelasting. In het sediment kan sulfaat gevormd worden door oxydatie van (ijzer-) sulfiden of het oplossen van sulfaten zoals gips. Ook mineralisatie van organisch-stofzwavel kan een bijdrage leveren. Onder reducerende omstandigheden zal sulfaat uiteindelijk weer neerslaan in de vorm van sulfiden. De geconstateerde toename van sulfaat in het diepere grondwater bij drinkwateronttrekkingen is mogelijk (gedeeltelijk) een naijl effect van de in vroeger jaren hoge sulfaatdepositie. Hoogendoorn [1983] vond een maximum in de sulfaatconcentraties van het grondwater in Oost-Nederland voor water geïnfiltreerd rond 1950. De belangrijkste alternatieve oorzaak voor de sulfaat-toename is echter oxydatie van pyriet (ijzer-sulfiden).

IJzer in het grondwater kan ook afkomstig zijn uit oeverinfiltratie of brakke infiltratie, waarbij ijzer wordt opgenomen uit de gereduceerde bodem. Ook infiltrerend regenwater zal in het algemeen ijzer opnemen uit het sediment, door reductie van bijvoorbeeld ijzer(hydr)oxydes zoals goethiet of ook ijzerhoudende silicaten, nadat oxydatoren als zuurstof en nitraat door reactie met organisch materiaal uit het grondwater verdwenen zijn. Oxydatie van pyriet kan ook leiden tot verhoogde ijzerconcentraties in het grondwater.

De chemie van pyriet-oxydatie

Pyriet wordt gevormd onder reducerende omstandigheden en kan bijvoorbeeld ontstaan tijdens sedimentatie door reductie van sulfaat uit het ingesloten zee- of rivierwater. Ook in een later stadium kan sulfaat uit infiltratiewater (zee, rivier,- zure-regen) gereduceerd worden, bijvoorbeeld door oxydatie van organisch materiaal (in afwezigheid van zuurstof en nitraat, [Frind *et al.*, 1990]). Als de omstandigheden veranderen kan de gevormde pyriet weer oxyderen. De reacties die optreden in bodem en sediment zijn te vergelijken met die optreden in de oxydatiezone van sulfide-ertsen [Van Oort & Robert, 1988]. De belangrijkste oxydatoren voor pyriet zijn opgelost zuurstof en Fe(III). Vooral bij lage pH's treedt Fe(III) op als de primaire oxydator van pyriet [Blowes & Jambor, 1990]. De relevante reacties zijn:

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O <=> Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ <=> Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O <=> Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (3)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8\,H_2O <=> 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

Het totale proces wordt schematisch weergegeven in onder andere Stumm & Morgan [1981], zie ook Moses & Herman [1991]. Volgens dit schema is de langzaamste stap de (microbiële) oxydatie van Fe(II) naar Fe(III) met zuurstof. De microbiële activiteit vindt voornamelijk plaats bij lage pH-waarden. In aanwezigheid van zuurstof is de overall reactie:

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O <=> Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (5)$$

of

$$FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2H_2O <=> Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (6)$$

Afhankelijk van het al of niet neerslaan van (amorf) goethiet wordt dus meer of minder zuur geproduceerd.
De reactie van pyriet met nitraat wordt gegeven door:

$$FeS_2 + 14/5NO_3^- + 4/5H^+ <=> 7/5N_2 + 2SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 2/5H_2O \quad (7)$$

of

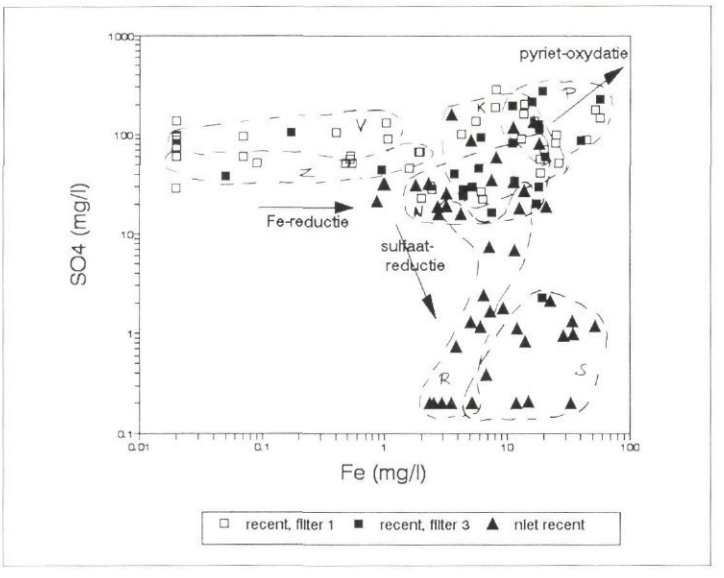
$$FeS_2 + 3NO_3^- + 2H_2O <=> 3/2N_2 + 2SO_4^{2-} + Fe(OH)_3 + H^+ \quad (8)$$

Verbruik of produktie van zuur is net als bij de oxydatie met zuurstof afhankelijk van het al of niet neerslaan van goethiet. Kölle *et al.* [1985] hebben in experimenten aangetoond dat zowel de oxydatie van het sulfide (reactie 7) als de oxydatie van het ijzer (reactie 8 minus reactie 7) bacterieel gekatalyseerd worden. Hierbij kan de ene reactie als pH-buffer ten opzichte van de andere optreden. In de experimenten [Kölle *et al.*, 1985] bleek een pH van ongeveer 6,5 het ecologisch optimum voor de gecombineerde activiteit van de twee bacterie-populaties.
Dit betekent dat bij een initieel lage pH alleen de zuurverbruikende reactie zal verlopen, pas als de pH hoger wordt zal ook oxydatie en hydroxydeneerslag van ijzer optreden. Bij een initieel hoge pH (in een kalkgebufferd systeem) kan wel zuur geproduceerd worden waardoor (een deel van) de kalkbuffercapaciteit verbruikt wordt.
Een sterke mate van verzuring bij pyrietoxydatie treedt eigenlijk alleen op bij aanwezigheid van zuurstof. De reactie tussen ijzersulfiden en nitraat kan **nooit** tot zeer lage pH-waarden leiden, ook niet als wèl ijzerhydroxyden neerslaan. De reactie buffert immers zichzelf effectief op pH = 6,5. Daarentegen is van de reactie van pyriet met zuurstof, gemedieerd door de bacterie *Thiobacillus ferro-oxydans*, bekend dat zeer lage pH-waarden van initieel 2 à 3 het gevolg kunnen zijn [Locher & De Bakker, 1990].

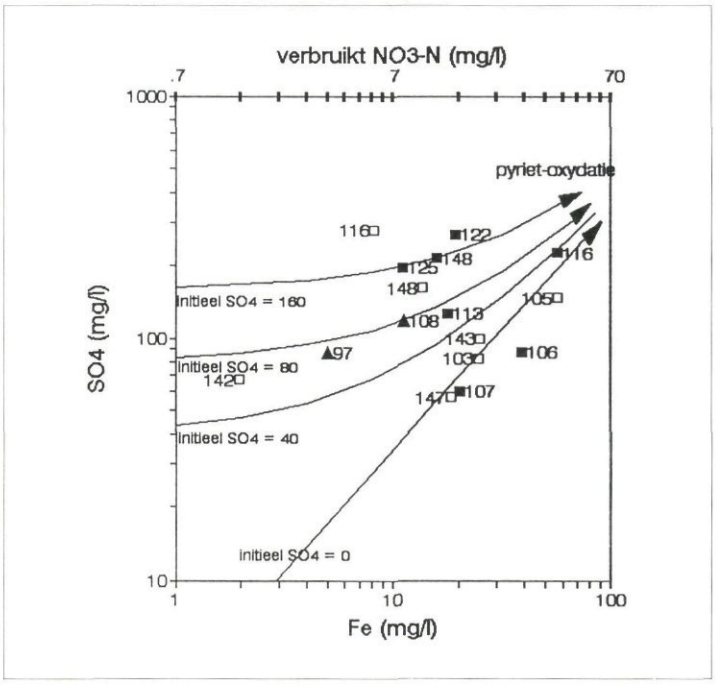
Onder sterker oxyderende omstandigheden zal ook het pyriet-ijzer oxyderen en neerslaan in de vorm van ijzerhydroxyde (zie kader 1).

3.2.2. De relatie sulfaat-ijzer in het Noord-Brabantse grondwater
Afb. 4 geeft het verband tussen opgelost ijzer en sulfaat voor de Noord-Brabantse grondwaters uit de LMG-filters.

De pijlen geven de richting van de samenstellingsverandering aan als gevolg van de belangrijkste processen. Analoog aan afb. 1 zijn ouderdom en filterdiepte aangegeven, waarbij het sulfaat- en ijzergehalte voor ieder grondwatertype ruwweg is aangegeven. Omdat het onderscheid tussen de clusters op een veel groter aantal elementen is gemaakt dan alleen Fe en SO_4, treedt in deze plot een grote mate van overlap op.
Het zure en vooral het vuile nitraatrijke grondwater, linksboven in het diagram, koppelt relatief hoge sulfaatconcentraties aan evident geoxydeerde omstandigheden (Fe < 1 mg/l). In het midden van het diagramplot het neerslagtype grondwater met in het algemeen lagere sulfaatgehaltes en enigszins gereduceerde condities met Fe^{2+}-concentraties rond de 5 mg/l. Ook de kalkgebufferde, niet-gereduceerde grondwaters bevinden zich in een vergelijkbare redoxstaat maar met een voor dit type water doorsnee sulfaatconcentratie van circa 80 mg/l. Bij verdere ontwikkeling van het grondwater treedt sulfaatreductie op. Hierbij vindt, door de neerslag van voornamelijk ijzersulfiden, een sterke afname van de sulfaatconcentratie plaats, terwijl de ijzerconcentratie nog iets toeneemt. Dit laatste is waarschijnlijk het gevolg van het in oplossing gaan van andere ijzermineralen, in de richting van een evenwichtsijzergehalte [Wersin *et al.*, 1991]. De grondwaters van het pyriettype bevinden zich rechtsboven in afb. 4. Afb. 5 geeft dit deel van de grafiek voor de typische pyrietmonsters in meer detail. De getrokken lijnen geven het concentratieverloop door pyrietoxydatie uitgaande van verschillende initiële sulfaatconcentraties, een initiële ijzerconcentratie van nul, en de aanname dat al het pyrietijzer in oplossing gaat en niet neerslaat in de vorm van ijzerhydroxyde. Relatief lagere ijzerconcentraties zijn uiteraard te verwachten als (een deel van) het ijzer oxydeert en als hydroxyde in de aquifer neerslaat. (Hogere ijzer/sulfaat ratio's zouden resulteren van de oxydatie van ijzermonosulfide in plaats van pyriet.
Er zijn echter aanwijzingen dat pyriet het dominante ijzersulfide in de ondergrond



Afb. 4 - Verband tussen opgelost ijzer en sulfaat voor de Noord-Brabantse grondwaters uit de LMG filters (1990). Voor nadere verklaring zie tekst.



Afb. 5 - Detail van afbeelding 4 voor de monsters van het pyriet-type. De getrokken lijnen geven het concentratie-verloop uitgaande van een initiële ijzer-concentratie van nul en verschillende initiële sulfaatconcentraties op basis van vergelijking 5 of 7 (kader 1). Langs de bovenas is het nitraat-verbruik aangegeven als nitraat de enige oxydator is (reactie 7).

vormt. In dit artikel zal daarom verder niet op het mono-sulfide worden ingegaan.)

3.2.3. pH en alkaliteit van karakteristieke pyriettype grondwaters in relatie tot de herkomst

Tabel III geeft de samenstelling van de grondwatermonsters van het pyriettype uit het onderste filter. Deze diepe monsters zijn ook het meest typerend voor het pyrietcluster. Ter vergelijking wordt ook de samenstelling van het water uit het bovenste filter van deze putten gegeven. De lab-pH is in de diepe filters steeds lager dan de veld-pH zodat geconcludeerd moet worden dat oxydatie van het monster in het laboratorium algemeen is opgetreden (zie kader 2). Hieruit kan worden geconcludeerd dat ook het gemeten bicarbonaatgehalte (eigenlijk alkaliteit) onbetrouwbaar is, wat de positieve ionen-(on)balans verklaart. Als alkaliteit en lab-pH tegelijkertijd bepaald worden, zijn deze eindwaarden in principe met elkaar in evenwicht ($[H^+]$ x $[HCO_3^-]$ = constant, zie reactie 10, kader 2). Beschouwing van de hele meetreeks van 1980-1990 voor deze monsters leert dat dit in het algemeen het geval is, alhoewel uitzonderingen voorkomen. Ook blijkt dat vóór 1984 de lab-pH in het algemeen vergelijkbaar was met de nu in 1990 gemeten veld-pH. Omdat bij de neerslag van ijzerhydroxyde in het laboratorium een deel van het bicarbonaat al kan verdwijnen vóórdat pH-verlaging optreedt, betekent dit niet zonder meer dat de toen gemeten bicarbonaatgehaltes betrouwbaar zijn. Alle ijzerhoudende grondwatermonsters (Fe > 1 mg/l) van het LMG in Noord-Brabant, ook de kalkgebufferde met hoge pH, geven een positieve afwijking van de ionenbalans. Een schatting van de alkaliteit (tabel III) kan gemaakt worden door uit te gaan van een kloppende ionenbalans. Oxydatie van de totale hoeveelheid ijzer is steeds voldoende tot meer dan voldoende om, uitgaande van deze geschatte initiële alkaliteit en de veld-pH, de verlaging van de alkaliteit en verzuring in het laboratorium te veroorzaken.

De geschatte alkaliteit in het pyriettype grondwater is, bij vergelijkbare pH, gemiddeld hoger dan de op dezelfde wijze geschatte alkaliteit in het gewone neerslagtype grondwater. Thermodynamische berekeningen voor de monsters van tabel III [WATEQX; van Gaans, 1989] tonen aan dat het hier onderscheiden pyriettype water niet verzadigd is aan calciet of sideriet en in evenwicht is met een relatief hoge CO_2- spanning in de orde van $10^{-1,5}$ tot 10^{-1} atm. Vergelijking met het vuile regenwater-type grondwater leert dat het aanwezige calcium, evenals het relatief hoge chloridegehalte, mogelijk al in een eerder stadium van ontwikkeling aanwezig was. De alkaliteiten en berekende CO_2-spanningen geven aan dat het grondwater op enig moment langs de stroombaan in interactie is geweest met organisch materiaal, wat ook in overeenstemming is met een oorsprong in voornamelijk agrarisch gebied. Ook voor een aantal monsters van het vuile regenwater-type worden CO_2-spanningen in dezelfde orde van grootte geschat, maar hier is in het algemeen vrijwel alle carbonaat aanwezig in de vorm van opgelost CO_2. Voor pH-waarden onder pakweg 4,5 is een enigszins nauwkeurige berekening van de actuele CO_2-spanning op grond van de alkaliteit niet meer mogelijk.

3.2.4. Mechanismen en gevolgen van pyrietoxydatie

Een beschouwing van de mogelijke reactievergelijkingen (zie kader 1) laat zien dat bij de reactie tussen zuurstof en pyriet altijd zuur geproduceerd wordt. De reactie van nitraat met pyriet is, bij het in oplossing blijven van ijzer, niet verzurend maar zelfs in staat om de pH te verhogen tot een waarde van maximaal ongeveer 6,5. Deze waarde wordt voor de pyriet-type grondwaters in de diepe filters niet bereikt. Dit kan zijn doordat naast de zuurbufferende reactie met nitraat ook de zuurproducerende reactie met zuurstof optreedt. Ook kan een deel van de pH-stijging door pyrietoxydatie met nitraat teniet worden gedaan via buffering door opgelost CO_2, waarbij alkaliteit geproduceerd wordt (reactie 10 uit kader 2 in omgekeerde richting). Dit leidt in principe tot een verlaging van de even-wichts-CO_2- spanning, dit effect valt echter binnen de meet- c.q. schattings-onnauwkeurigheid. In principe zou neerslag van ijzerhydroxyde, na oxydatie van ijzer door nitraat, ook de pH-stijging kunnen remmen. Op theoretische gronden moet echter aangenomen worden dat deze reactie pas een significante bijdrage zal leveren als de pH al boven ongeveer 6,5 gestegen is (kader 1). Bovendien is in het algemeen de geobserveerde sulfaat-toename door pyrietoxydatie (zie tabel III, vergelijk ook de typerende gehaltes voor het vuile type en het pyriettype grondwater in tabel II) niet extreem hoog ten opzichte van de ijzertoename, maar is eerder het omgekeerde het geval. Opgemerkt moet worden dat in een aantal gevallen het nitraatgehalte in de bovenste filters met het vuile grondwatertype veel hoger is dan het nitraatverbruik dat berekend kan worden op grond van het ijzergehalte in het diepe filter (putten 107, 108, 125; vergelijk tabel III en afb. 5). Waarschijnlijk was de nitraatuitspoeling in het verleden gemiddeld kleiner, mogelijk was ook het sulfaatgehalte in het agrarisch gecontamineerde vuile grondwatertype toen iets lager. Het is ook mogelijk dat naast pyriet nog organisch materiaal als reductor heeft gefungeerd. Merk op dat voor een tweetal putten (97, 113) het nitraatgehalte in het bovenste filter te laag is om het ijzergehalte in het onderste filter te kunnen verklaren. Uiteraard hoeft het water in het bovenste filter niet representatief te zijn voor de oorsprong van het water in het onderste filter, maar dit vormt

TABEL III – *Chemie van grondwaters in het onderste filter van het pyriet-type in vergelijking met de grondwaterchemie in het bovenste filter van dezelfde LMG-putten. Eenheden en detectielimieten als in tabel II. De ionenbalans is berekend uit de analyse-data en gecontroleerd via WATEQX. Voor de verklaring van de gebiedstype-codering zie tabel I. Voor de verklaring van de grondwatertypen zie tabel II. Een gemengde grondwatersignatuur is gecodeerd met bijvoorbeeld V/Z. Een sterretje geeft aan dat een dubbele signatuur niet duidelijk aanwezig is terwijl het monster ook niet echt typerend is voor het aangegeven type (vgl. tabel I).*

putnr	97	106	107	108	113	116	122	125	148
plaats	HAAREN	LANDHORST	SAMBEEK	BIEST	BLADEL	GEMERT	OVERLOON	WESTERH.	ETTEN-LEUR
gebieds-type	I Zr B	S Zr B	I Zr B	S Zr B	S Zr B	I Zr G	S Zr B	S Zr B	I Zr
onderste filter grondwater-type	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Al	x	21	x	x	52	x	x	x	116
Ca	35,6	12,6	18,7	31,4	31,8	54,3	70,1	55,1	54,2
Cl	38,5	38,5	37,0	49,1	51,4	44,9	31,7	49,8	19,4
DOC	1,99	4,45	4,20	2,96	3,12	5,69	2,84	3,52	2,30
Fe	5,03	39,3	20,3	11,3	17,9	57,5	19,5	11,1	15,9
veld-pH	5,71	5,30	5,74	5,45	5,41	5,25	5,52	5,77	4,90
lab-pH	5,43	3,96	4,12	4,62	3,84	3,77	3,64	5,69	3,73
lab-HCO_3	7,32	x	3,66	3,66	x	x	x	9,15	x
calc-HCO_3	15,0	36,1	28,9	17,2	17,8	80,1	27,8	20,0	17,5
K	4,66	2,56	3,77	3,32	6,60	3,72	8,16	3,78	5,37
Mg	4,44	6,62	2,55	13,0	11,9	16,0	24,0	18,4	8,21
Mn	0,19	0,77	0,37	0,42	0,55	1,18	0,89	0,25	0,24
NH_4-N	0,09	1,54	0,29	0,09	0,11	0,42	0,23	0,05	0,44
NO_3-N	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Na	16,5	17,4	18,5	23,1	22,9	24,3	18,3	24,0	28,0
SO_4	87,1	88,0	60,2	118	127	226	271	196	216
EC	31	46	32	43	49	73	69	55	53
ionbal	0,126	0,542	0,414	0,222	0,242	1,264	0,407	0,178	0,237
As	x	0,2	6,3	1,7	0,8	0,9	250	6,2	0,4
Ba	77	78	71	66	97	155	87	120	28
Cd	x	x	x	x	x	x	x	x	0,2
Cr	1,7	3,9	2,4	1,7	2,7	3,1	1,4	1,3	0,7
Cu	x	x	x	x	3,2	0,8	x	x	5,0
Ni	x	x	x	x	2,5	2,6	905	385	x
$P_{(tot)}$	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pb	x	x	x	x	x	x	x	x	13
Sr	120	97	65	190	225	305	300	345	190
Zn	x	x	x	x	21	x	745	69	93
bovenste filter grondwater-type	V/Z	V	V	V	Z/V	P*	V	V	P
Al	135	2.950	155	55	355	2.360	430	24	205
Ca	36,4	67,3	83,1	98,2	19,2	58,3	38,6	76,4	30,3
Cl	12,6	45,2	32,3	35,2	32,1	60,5	13,7	41,1	16,4
DOC	2,44	9,29	1,72	3,68	4,13	8,92	2,22	4,40	4,08
Fe	0,07	1,04	0,40	0,02	0,54	8,21	0,02	0,02	13,7
veld-pH	5,72	4,26	5,48	5,26	5,13	4,49	4,69	5,19	4,39
lab-pH	6,00	4,26	5,73	5,53	5,06	4,58	4,92	5,44	3,46
lab-HCO_3	11,6	x	9,15	15,3	6,10	3,05	3,05	4,27	x
calc-HCO_3		9,32				3,17			13,4
K	8,02	26,7	17,5	13,2	9,61	47,7	23,9	11,8	13,2
Mg	5,48	14,2	9,71	24,0	2,02	18,0	7,33	22,6	13,9
Mn	0,01	0,12	0,13	0,08	0,13	0,62	0,46	0,49	0,26
NH_4-N	x	0,30	x	x	x	0,50	0,02	x	0,58
NO_3-N	5,75	33,6	42,2	73,0	7,32	x	26,1	51,5	x
Na	11,3	22,3	21,2	19,1	26,7	31,5	13,8	23,7	12,3
SO_4	95,3	132	106	86,6	51,5	282	74,7	97,9	162
EC	30	56	64	80	28	74	41	70	48
ionbal	0,037	0,104	0,070	– 0,199	– 0,011	0,002	– 0,052	0,086	0,170
As	0,2	x	x	0,4	0,5	0,2	x	0,8	4,0
Ba	64	43	35	120	30	22	33	70	49
Cd	x	2,5	0,5	0,6	0,2	6,0	0,6	1,9	x
Cr	0,6	2,7	0,5	0,5	0,7	2,1	0,9	6,8	1,7
Cu	0,7	42	2,0	1,1	1,5	26	3,2	5,5	x
Ni	2,6	48	11	10	14	180	11	53	2,6
$P_{(tot)}$	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pb	x	16	x	x	x	32	2,3	x	x
Sr	135	175	190	565	55	210	160	495	185
Zn	x	275	15	53	23	1.360	39	100	16

Neerslag van ijzer door oxydatie in het laboratorium

De reactie voor de neerslag van ijzerhydroxyde luidt:

$$Fe^{2+} + \tfrac{1}{4}O_2 + 2\tfrac{1}{2}H_2O <=> Fe(OH)_3 + 2H^+ \quad (9)$$

Als de zuurproduktie gebufferd wordt door CO_2-ontgassing*) volgens:

$$H^+ + HCO_3^- <=> H_2CO_3 <=> H_2O + CO_2 \quad (10)$$

is de netto reactie:

$$Fe_{2+} + \tfrac{1}{4}O_2 + \tfrac{1}{2}H_2O + 2HCO_3^- <=> Fe(OH)_3 + \tfrac{1}{4}CO_2 \quad (11)$$

Als per mol Fe dus minder dan 2 mol HCO_3 aanwezig is, kan een netto pH-verlaging optreden, waardoor de lab-pH lager kan zijn dan de veld-pH. Als voldoende HCO_3 aanwezig is, zal de pH gebufferd kunnen blijven. In alle gevallen heeft neerslag van ijzerhydroxyde een afname van de alkaliteit tot gevolg, doordat (een deel van) het initieel aanwezige bicarbonaat al wordt weggetitreerd door het bij de ijzerhydroxyde-neerslag geproduceerde zuur.

*) In de praktijk treedt werkelijke ontgassing niet altijd op maar blijft het geproduceerde CO_2 in oplossing.

een aanwijzing dat naast nitraat ook zuurstof een rol gespeeld kan hebben. Omdat verzuring in Noord-Brabant geen neveneffect blijkt te zijn van pyrietoxydatie in de diepere ondergrond, worden in dit type grondwater evenmin algemeen verhoogde gehaltes aan spoormetalen aangetroffen (tabel III). Voor zover spoormetalen in verhoogde concentraties worden aangetroffen zijn deze mogelijk direct uit de pyriet afkomstig [zie ook van Beek, 1992].

4. Discussie

In de Noord-Brabantse ondergrond is pyrietoxydatie een duidelijk aanwezig fenomeen. Het draagt bij aan de denitrificatie in het compartiment beneden de bodem. Onduidelijk is echter in hoeverre enerzijds organisch materiaal als reductor en anderzijds zuurstof als oxydator nog een rol spelen. Wat betreft het eerste verdient het aanbeveling om, vooral voor grondwatermonsters met lage veld-pH, niet alleen de alkaliteit maar ook het totaal gehalte opgelost CO_2 (TIC, total inorganic carbon) te titreren. Op basis van veld-pH en TIC kan de alkaliteit en CO_2-spanning berekend worden. Hiermee wordt meer inzicht verkregen in de mate van interactie met organisch materiaal en het al of niet optreden van een dergelijke interactie in de ondergrond beneden het bodemcompartiment.

Dat de rol van zuurstof bij de oxydatie van pyriet niet zonder meer terzijde mag

worden geschoven blijkt onder andere uit recent onderzoek van Postma *et al.* [1991]. Zij onderzochten de verdeling en reductieprocessen van nitraat in een freatisch zandig aquifer. Het grondwater vertoonde een zeer scherp redoxfront, waarbij O_2 en NO_3 vrijwel op dezelfde diepte uit het grondwater verdwenen en Fe in oplossing kwam. Pyriet bleek in de bestudeerde aquifer de belangrijkste reductor, alhoewel ook organisch materiaal aanwezig was. Voor het LMG zijn tot 1990 geen zuurstofbepalingen in het grondwater gedaan. De eerste resultaten van de analyse in 1991 van de monsters van het PMG van de provincie Noord-Brabant, waarbij opgelost zuurstof bepaald is, laten zien dat in de bovenste filters (voor de PMG putten op circa 5 m-mv) vaak nog zuurstofhoudende condities voorkomen. Hoge zuurstofconcentraties komen zowel mèt als zonder hoge nitraatgehaltes voor en omgekeerd [analyseresultaten Waterleiding-laboratorium Zuid, 1991].
De aanwezigheid van zuurstofhoudend water in de verzadigde zone is een aanwijzing dat oxyderende condities tot op relatief grote diepte kunnen voorkomen. Achterliggende oorzaak hiervan is waarschijnlijk ook de antropogene beïnvloeding van de grondwaterstroming. Zoals op veel plaatsen in Nederland is ook in de provincie Noord-Brabant verlaging van de grondwaterspiegel door onder andere ruilverkaveling, drainage, beregening en drinkwateronttrekking opgetreden. Een deel van deze activiteiten heeft ook versnelde grondwatercirculatie tot gevolg, waardoor mogelijk de aanwezige redox-buffercapaciteit in de bodem niet effectief wordt benut. Kunstmatige beregening, in feite recirculatie (en extra verdamping) van de effectieve neerslag, leidt mogelijk tot extra 'beluchting' van bodem en sediment. Toegenomen aërobe condities zullen een extra bijdrage leveren aan een verhoogde nitraatuitspoeling. Het negatieve effect van drainage op de effectiviteit van denitrificatie is bekend [Colbourn & Harper, 1987].
Tegenwoordig wordt aangenomen dat een zekere overmaat stikstof uit opgebrachte mest niet zonder meer direct als nitraat uitspoelt naar het grondwater. De stikstof wordt eerst vastgelegd in organisch bodemmateriaal, waaruit het in een later stadium door oxydatie kan worden vrijgemaakt [Hiscock *et al.*, 1991; Open University UK, 1991]. Een verhoogde zuurstofactiviteit zou niet alleen denitrificatie belemmeren, maar ook de mineralisatie van het in vroeger jaren vastgelegde stikstof versnellen. Het effect van lagere grondwaterstanden en/of versnelde infiltratie zou, voor wat betreft het nitraatprobleem, in zekere zin te vergelijken zijn met verhoogde nitraatuitspoeling door ploegen van grasland. Oxydatie van pyriet in de ondergrond zou dan indirect te wijten zijn aan de toegenomen aërobe condities in het bovenliggende compartiment. Een en ander betekent dat maatregelen die eenzijdig gericht zijn op het verminderen van de nitraatbelasting, mogelijk minder invloed zullen hebben op de sulfaat- en ijzerconcentratie van het diepere grondwater dan waarop bij de totstandkoming van de maatregelen was gerekend.
Een zijdelingse opmerking gaat over mogelijke ondergrondse ontijzering bij drinkwateronttrekkingen. Als dit gebeurt in niet of onvoldoende kalk- en/of CO_2-gebufferde systemen, is dit uiteraard wèl een verzurend proces. Hierbij vindt dezelfde zuurproduktie plaats als die welke voor de monsters van het LMG in het laboratorium optreedt (kader 2). Indirect zou een dergelijke ontijzeringstechniek negatieve gevolgen hebben voor de drinkwaterkwaliteit, door de verzuring en daarmee gepaard gaande verhoging van de concentraties aluminium en (spoor)metalen.

5. Conclusies en aanbevelingen

Het is duidelijk dat meetnetten als het LMG een belangrijke gegevensbron vormen voor de evaluatie van de grondwaterkwaliteit op provinciale schaal. In dit kader past duidelijk de huidige uitbreiding van het aantal meetputten met het PMG. Een zorgvuldige analyse van de grondwatermonsters is uiteraard van het grootste belang. Meer informatie is nodig over de precieze redoxstaat van het grondwater; redoxparameters en pH moeten direct in het veld bepaald worden. Voor het PMG is inderdaad gekozen voor bepaling van de pH en opgelost zuurstof direct bij monstername. De alkaliteitsbepaling zou in principe ook zo snel mogelijk, bij voorkeur binnen 24 uur na monstername, moeten gebeuren.
Bovendien zou, vooral voor zure grondwaters, ook het totaal anorganisch CO_2 bepaald moeten worden, om informatie te krijgen over de in de ondergrond heersende CO_2-evenwichtsdruk en de interactie met organisch materiaal.
De reactiviteit van de ondergrond blijkt een belangrijke factor in de kwaliteit van het grondwater. Naast de kalkbuffer is vooral de redoxbuffer in de vorm van organisch materiaal en/of pyriet van groot belang. De analyse van de sedimentmonsters van de putten van het PMG zal hierover belangrijke informatie kunnen verschaffen.
De aanpak om op basis van de chemie van de monsterset de typische samenstellingsvariatie in het onderzochte grondwater te onderscheiden en van daaruit conclusies te trekken over optredende processen en achterliggende oorzaken biedt duidelijk voordelen. De belangrijkste invloedsfactoren voor een bepaald grondwatertype worden direct onderkend, ook dié factoren die niet van tevoren zijn opgenomen in de gebiedstype-classificatie, zoals de reactiviteit van de ondergrond. Daarnaast worden uitzonderingen gemakkelijk opgemerkt.
Denitrificatie in de ondergrond, de reductie van uit de bodem uitgespoeld nitraat, door oxydatie van pyriet is géén verzurend proces. Deze reactie heeft primair juist een zuurbufferende werking tot een pH van ongeveer 6,5. In aanwezigheid van opgelost CO_2 wordt deze pH-stijging echter geremd. De belangrijkste kwaliteitseffecten zijn verhoging van ijzer- en sulfaatgehaltes. Verhoogde gehaltes aan spoormetalen door pyrietoxydatie treden waarschijnlijk alleen op als zij oorspronkelijk in de pyriet waren ingesloten.
Behalve antropogene beïnvloeding door min of meer rechtstreekse chemische toevoegingen aan het grondwater zal ook de fysische antropogene beïnvloeding van de grondwaterstroming (drainage, onttrekking e.d.) van belang zijn voor de grondwaterkwaliteit. Door grondwaterstandsverlagingen neemt bijvoorbeeld de redox-buffercapaciteit van het bodemcompartiment af, terwijl versnelde grondwaterstroming tot een verminderde buffereffectiviteit kan leiden. Hiermee zou bij de beleidsontwikkeling rekening moeten worden gehouden.

Literatuur

Beek, C. G. E. M. van (1987). *Landbouw en drinkwatervoorziening, oriënterend onderzoek naar de beïnvloeding van de grondwaterkwaliteit door bemesting en het gebruik van bestrijdingsmiddelen.* KIWA mededeling 99, Nieuwegein

Beek, C. G. E. M. van (1990). *Vermesting, niet alleen nitraat. In opdracht van Dienst Waterstaat, Milieu en Vervoer, Provincie Noord-Brabant.* KIWA, Nieuwegein, 38 pp.

Beek, C. G. E. M. van (1992). *Sporenelementen in ondiep grondwater.* KIWA mededeling 118:91-114.

Bezdek, C. J. (1981). *Pattern recognitions with fuzzy objective function algorithms.* Plenum Press, New York.

Blowes, D. W. and Jambor, J. L. (1990). *The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada.* Appl. Geochem. 5:327-346.

Boukes, H. (1989). *De voorspelling van nitraat- en sulfaatconcentraties voor pompstation Vierlingsbeek. In opdracht van VEWIN.* KIWA, Nieuwegein, 63 pp.

Broers, H. P. (1990). *Ontwerp van een meetnet voor de grondwaterkwaliteit voor de Provincie Noord-Brabant. In opdracht van de Provincie Noord-Brabant.* DGV-TNO, Delft, 75 pp.

Broers, H. P. en Griffioen, J. (1992). *Het grondwaterkwaliteitsmeetnet van de provincie Noord-Brabant: opzet en eerste resultaten.* Elders in dit nummer.
Brussel, J. F. M. van (1990). *Nitraat- en sulfaatvoorspellingen voor de pompstations Vessem, Gilze en Nuland. De kwetsbaarheid bij verschillende bemestingsscenario's. In opdracht van de Provincie Noord-Brabant.* KIWA, Nieuwegein, 71 pp.
Colbourn, P. and Harper, I. W. (1987). *Denitrification in drained and undrained arable clay soil.* Journ. Soil Sci. 38:531-539
Duijvenbooden, W. van, Taat, J. en Gast, L. F. L. (1985). *Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit: eindrapport van de inrichtingsfase.* RIVM-rapport 840382001, 129 pp.
Duijvenbooden, W. van (ed.), (1989). *De kwaliteit van het grondwater in Nederland.* RIVM-rapport 728820001.
Duijvenbooden, W. van (1991). *KIWA/VWN colloquium 'sporenelementen in grondwater'.* Ede, 11 december 1991.
Frapporti, G., Vriend, S. P. and Duijvenbooden, W. van (1991). *Hydrogeochemistry of the Dutch groundwater – Classification into natural homogeneous groupings with Fuzzy c-means.* Appl. Geochem., in press.
Frind, E. O., Duynisveld, W. H. M., Strebel, O. and Böttcher, J. (1990). *Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater; the Fuhrberg case.* Water Resourc. Res. 26:1707-1719
Gaans, P. F. M. van (1989). *WATEQX-A restructured, generalized and extended model for element speciation and mineral saturation, for use on personal computers or mainframes.* Comput. Geosc. 15:843-887.
Gaans, P. F. M. van (1991). *Chemische interactie tussen grondwater en bodem en sedimenten. Overzicht van recente literatuur. In opdracht van Bureau Grondwater, Provincie Noord-Brabant.* IVA, Utrecht, 21 pp.
Gaans, P. F. M. van en Vriend, S. P. (1991). *Chemische interactie tussen grondwater en bodem en sedimenten. Inventarisatie van de problematiek in de provincie Noord-Brabant. In opdracht van Bureau Grondwater, Provincie Noord-Brabant.* IVA, Utrecht, 38 pp + bijlagen.
Hettinga, F. A. M. (1990). *De ruimtelijke verdeling van pyriet in het watervoerende pakket van Vierlingsbeek. In opdracht van VEWIN.* KIWA, Nieuwegein, 35 pp.
Hiscock, K. M., Lloyd, J. W. and Lerner, D. N. (1991). *Review of natural and artificial denitrification of groundwater.* Wat. Res. 25:1099-1111
Hoogendoorn, J. H. (1983). *Hydrochemie Oost-Nederland. In opdracht van Rijkswaterstaat, Directie Waterhuishouding en Waterbeweging.* DGV-TNO, Delft, 157 pp.
Kölle, W., Strebel, O. and Böttcher, J. (1985). *Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer.* Wat. Supply 3:35-40
Locher, W. P. en de Bakker, H. (1990). *Bodemkunde van Nederland. Deel 1, Algemene bodemkunde.* Malmberg, Den Bosch, 439 pp.
Moses, C. O. and Herman, J. S. (1991). *Pyrite oxidation at circumneutral pH.* Geochim. Cosmochim. Acta 55:471-482.
Oort, F. van and Robert, M. (1988). *Role de l'oxydation du soufre dans les premiers stades de l'alteration superficielle des calcschistes (Beaufortain, Alpes du Nord); consequences generales sur l'evolution pedologique.* Compt. Rend. Acad. Sci. Serie 2, 307:819-825.
Open University, UK (1990). *Programma uitgezonden op dinsdag 16 juli, 1990.* BBC.
Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. and Larsen, F. (1991). *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling.* Wat. Res. Res. 27:2027-2045.
RIVM/RGD (1979a). *Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. Veldbeschrijving putten 94 t/m 129 (Oost-Brabant).*
RIVM/RGD (1979b). *Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. Veldbeschrijving putten 130 t/m 151 (West-Brabant).*
RIVM (1983). *Meetnet grondwaterkwaliteit. Gegevens van de provincie Noord-Brabant. Overzicht van de putten. Stamgegevens. Analyse resultaten eerste bemonstering. Overzichtskaart.*
RIVM (1980-1990). *Database Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit.*
Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd edition.* John Wiley & Sons, New York, 780 pp.
Stuurman, R. J. (1990). *De grondwaterstromingsstelsels en de grondwatersamenstelling van de provincie Noord-Brabant. In opdracht van de Provincie Noord-Brabant.* DGV-TNO, Delft.
Tiel, I. van, Hettinga, F. A. M. en Beek, C. G. E. M. van (1990). *Resultaten meetnet Vierlingsbeek (periode 1984-1989). In opdracht van VEWIN.* KIWA, Nieuwegein, 91 pp.
Tiel, I. van (1992). *Monitoring van de grondwatersamenstelling in de provincie Noord-Brabant, een multidisciplinaire aanpak.* Elders in dit nummer.
Vriend, S. P., Gaans, P. F. M. van, Middelburg, J. and Nijs, A. de (1988). *The application of fuzzy c-means cluster analysis and non-linear mapping to geochemical datasets: examples from Portugal.* Applied Geochem. 3:213-224.
Wersin, P., Höhener, P., Giovanoli, R. and Stumm, W. (1991). *Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh-water lake sediment.* Chem. Geol. 90:233-252.
Willemsen, W. H. (1989). *Monstername procedure voor de bemonstering van filters voor het meetnet grondwaterkwaliteit.* RIVM-standard operation procedure.
Zagwijn, W. H. , Beets, D. J., Berg, M. van den, Montfrans, H. M. van en Rooijen, P. van (1985). *Atlas van Nederland. Deel 13 Geologie.* Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage, 23 pp.

• • •

Koppeling hoogte rioolbelasting aan drinkwatergebruik

De NV Waterleiding Maatschappij 'Noord-West-Brabant' gaat de gemeenten in west en midden Brabant de mogelijkheid bieden om de gemeentelijke rioolbelasting te innen via de drinkwaterrekening. Ook geeft de waterleidingmaatschappij de gemeenten in overweging om de hoogte van de rioolbelasting te koppelen aan de hoeveelheid drinkwater die de mensen gebruiken. Bewoners die véél drinkwater gebruiken, zouden dan méér rioolbelasting betalen dan mensen die verstandiger met water omgaan. Hiermee hoopt de WNWB te bereiken dat de mensen zich meer bewust worden van hun gebruiksgedrag ten aanzien van drinkwater en tot waterbesparende maatregelen overgaan. Dit alles staat in een brief die de waterleidingmaatschappij begin december aan de gemeenten in haar voorzieningsgebied toezond.

De inwoners van west Brabant ontvangen momenteel verschillende rekeningen in verband met hun watergebruik: enerzijds de drinkwaterrekening voor het gebruik van het schone water en anderzijds de rioolbelasting en de verontreinigingsheffing voor de kosten van de afvoer en het reinigen van het gebruikte water.

Daarnaast betalen de mensen ook nog waterschapslasten voor het beheer van het oppervlaktewater. Toch staan weinig mensen erbij stil dat het dezelfde liter water is die als drinkwater, rioolwater en afvalwater in de waterkringloop diverse bewerkingen moet ondergaan met alle millieu-effecten van dien.
Het doorberekenen van alle kosten die samenhangen met het zuiveren van schoon én van gebruikt water in de kubieke meterprijs voor drinkwater kan bijdragen aan het noodzakelijke 'waterbewustzijn'. Het koppelen van de rioolbelasting aan het drinkwatergebruik zou een eerste goede stap in deze richting zijn, aldus de NV Waterleiding Maatschappij 'Noord-West-Brabant'.

Het eventuele meeliften van de gemeenten voor de rioolheffing op de waternota kan bovendien als voordeel hebben dat de inwoners de rioolbelasting gespreid kunnen betalen. De waterrekening wordt namelijk per kwartaal geïnd, terwijl de rioolbelasting in de meeste gemeenten momenteel éénmaal per jaar betaald moet worden.
De waterleidingmaatschappij gaat in de toekomst ook met de Hoogheemraadschappen in west en midden Brabant overleg plegen over het leggen van een mogelijke relatie tussen de verontreinigingsheffing en het drinkwatergebruik. (Persbericht WNWB)

Cursus aquatisch milieubeheer

De Internationale Agrarische Hogeschool Larenstein organiseert een cursus 'Aquatisch Milieubeheer'. De cursus wordt gehouden op 3, 10, 17 februari, 3, 10 en 17 maart 1993 aan de IAHLarenstein in Boskoop.
Tijdens de cursus komen onder meer de volgende onderwerpen aan bod: integraal waterbeheer(beleid), organische micro's, nutriënten, toxicologie, verdroging en gebiedsvreemd water en oppervlaktewaterbeheer.
Nadere inlichtingen: IAHLarenstein, drs. J. Spoelstra, Postbus 122, 2770 AC Boskoop, telefoon 01727 - 1 46 01.