

# Effecten van vegetatie en luchtverontreiniging op de grondwaterkwaliteit in kalkrijke duinen bij Castricum: lysimeterwaarnemingen

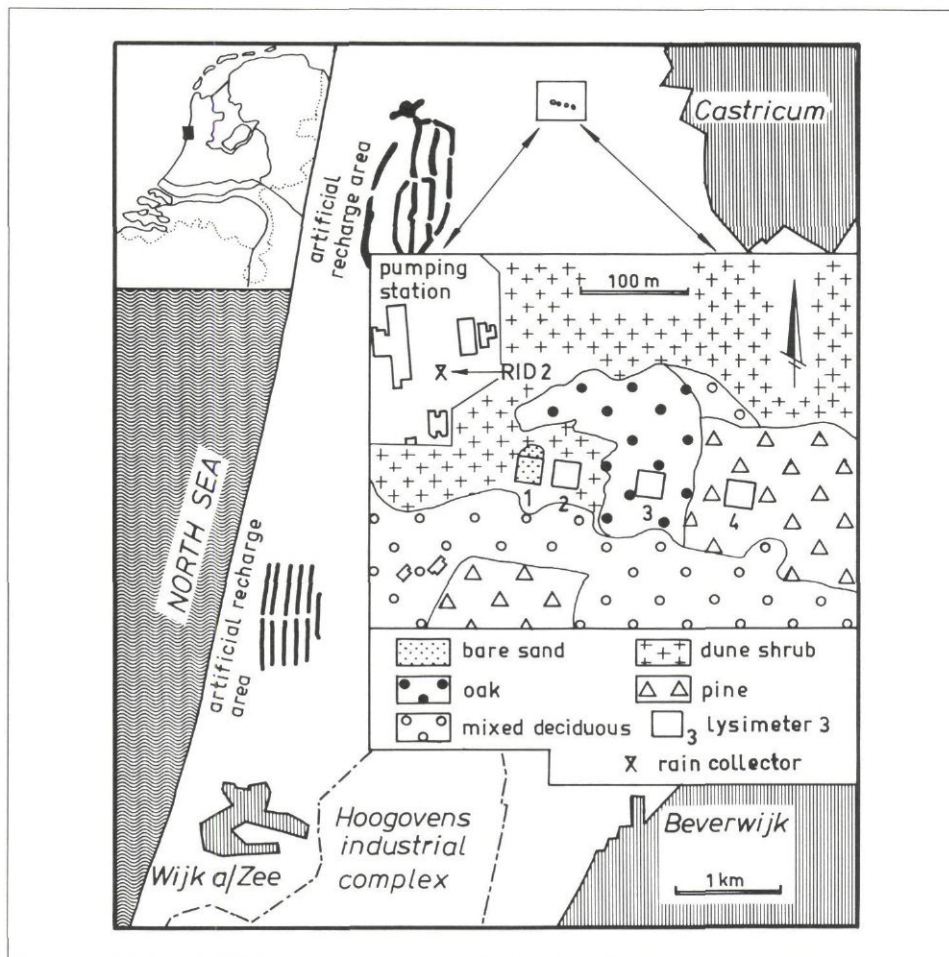
## 1. Inleiding

Naar aanleiding van publikaties over de verzuring van grondwater in kalkarme infiltratiegebieden als gevolg van luchtverontreiniging [Appelo, 1982; Venhuizen, 1983], kan men zich terecht afvragen hoe het met de gevolgen in een kalkrijk infiltratiegebied is gesteld. Tevens rijst de vraag wat de rol is van de vegetatie hierbij. In de eerste helft van de 20e eeuw zijn immers veel woeste gronden (infiltratiegebieden bij uitstek) bebost. Daarnaast bestaan er grote natuurlijke verschillen in grondwaterkwaliteit juist door verschillen in begroeiing [o.a. Wind, 1952; Oosterom en Van Schijndel, 1979; Stuyfzand, in voorbereiding].



P. J. STUYFZAND  
KIWA NV\*  
IvA Vrije Universiteit  
\* huidig adres

Bovenstaande problematiek is onderzocht aan de hand van de samenstelling van regenwater en het drainagewater van vier lysimeters, elk met een verschillende begroeiing (zie paragraaf 2.2) min of meer representatief voor uitgestrekte kustduingebieden. Doordat de lysimeters 2½ meter diep zijn, mag worden aangenomen, dat het verzamelde drainagewater goed overeenkomt met het bovenste laagje grondwater. De vier zeer grote, inmiddels 43 jaar oude lysimeters van het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland (PWN) bevinden zich in de nabijheid van het pompstation Castricum, op circa 2.100 m afstand van de Noordzeekust in kalkrijk duingebied (zie afb. 1). Zeer gunstig is het beschikbaar zijn van maandelijks chemische analyses van het drainagewater voor de periode maart 1946 tot en met december 1961 [Minderman en Leeftang, 1968; Tollenaar en Rijckborst, 1975; Meinardi, 1980]. Hierdoor is een vergelijking mogelijk met recente metingen (wekelijks sinds januari 1980). Een ander, belangrijk voordeel van deze lysimeters is het ermee verkregen inzicht in de nuttige neerslag als functie van de begroeiing [Wind, 1958 en 1960; Makkink, 1960; Penman, 1967; Schroeder, 1970 en 1980; Ter Hoeve, 1978]. Tezamen met de recente chemische analyses van regenwater in het open veld op 100-300 m afstand van de lysimeters maakt dit een nauwkeurige chemische balans mogelijk. Dit artikel vormt een gedeeltelijke samenvatting van een uitvoeriger rapport [Stuyfzand, 1984], waarin tevens aandacht wordt geschonken aan seizoensafhankelijke fluctuaties in waterbalans en kwaliteit van regen- en drainagewater.



Afb. 1 - Locatie van de vier lysimeters en RID-regenvanger nr. 2.

## 2. De lysimeters

### 2.1. Constructie

De vier lysimeters bestaan elk uit een tot de rand ingegraven, met kalkhoudend duinzand gevulde betonnen bak van inwendig 25 m bij 25 m, 2,5 m diep (met het maaiveld op 3,75 m + NAP). De binnenwanden ervan zijn bestreken met Robitume nr. 1. De drainage van de bakken geschiedt door middel van een gotenstelsel, waarvan afb. 2 details verschaft. Een belangrijke consequentie van de 25 cm hoge gootwand is, dat zich erachter een grondwaterreservoir vormt, waarvan het freatisch vlak zich op ten hoogste 1,50 m + NAP bevindt met daarboven een volcapillaire zone van circa 20 cm dikte. Voor meer details over de constructie wordt verwezen naar Van Nievelt [1941].

### 2.2. Begroeiing

Lysimeter 1 is onbegroeid gebleven dankzij wieden, doch altijd bedekt met kale takken en stammen ter bescherming tegen verstuiven. Lysimeter 2 is begroeid met een typische duinvegetatie, voornamelijk bestaande uit duindoorn (*Hippophaë rhamnoides*), kardinaalsmuts (*Eonymus europaeus*) en meidoorn (*Crataegus monogyna*). Op lysimeter 3 groeien eiken

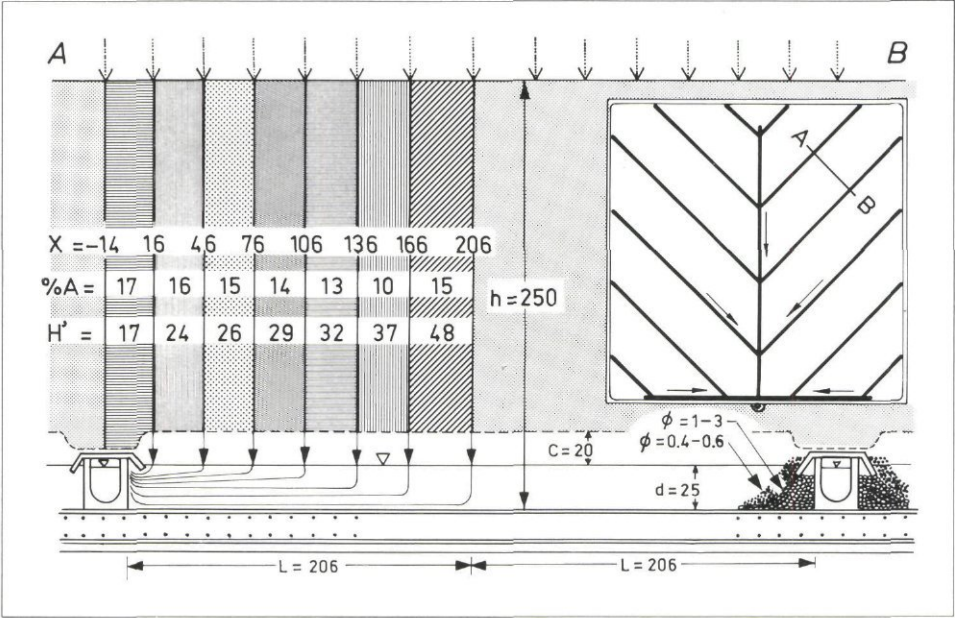
(*Quercus robur*) met een struiklaag van vogelkers. Vóór 1951 groeiden er tevens elzen op. Lysimeter 4 herbergt een begroeiing van zwarte dennen (*Pinus nigra* var. *austriaca*) zonder ondergroei. De vegetaties zijn aangeplant respectievelijk ingezaaid in 1940-1941: jonge boompjes op lysimeter 2 en 4 en omgeving en eikels op lysimeter 3 en omgeving.

De zoom van identieke begroeiing rond lysimeters 2-4 is in afb. 1 weergegeven. De groei van de vegetatie geschiedde aanvankelijk zeer moeizaam (afb. 3). Ter bevordering is in 1942 en in 1943 1 cm aarde op de lysimeters 2-4 aangebracht, in 1945 gevolgd door 2 ton compost. In de jaren 1946 en 1948 is tenslotte nog kunstmest toegevoegd, waarna de groei duidelijk toenam. Dunningen zijn op lysimeter 4 talrijk geweest en achterwege gebleven op lysimeter 2.

### 3. Hydrologische randvoorwaarden

Sinds 1953 is er sprake van een tot sluiting gekomen begroeiing op alle drie de begroeide lysimeters: neerslag-afvoerrelaties ervan worden sindsdien weinig beïnvloed door de gestadige groei van de zich erop bevindende vegetatie [Ter Hoeve, 1978]. Voor de 25





Afb. 2 - Dwarsdoorsnede van een segment van de lysimeters 1-4, met een bovenaanzicht op het drainstelsel van de lysimeters. Aangegeven zijn onder andere het stromingspatroon; x = afstand van een waterdeeltje tot de gootwand; %A = het procentuele lysimeteroppervlak besloten tussen aangegeven afstandsintervallen; H' = totaal te verdringen waterinhoud van de lysimeter (uitgedrukt in cm) vóór aankomst in de drains, als functie van de afstand tot de drain; c = dikte vol-capillaire zone; d = dikte grondwaterzone; h = diepte lysimeter; L = afstand drainwand tot waterscheiding. Alle maten in cm.

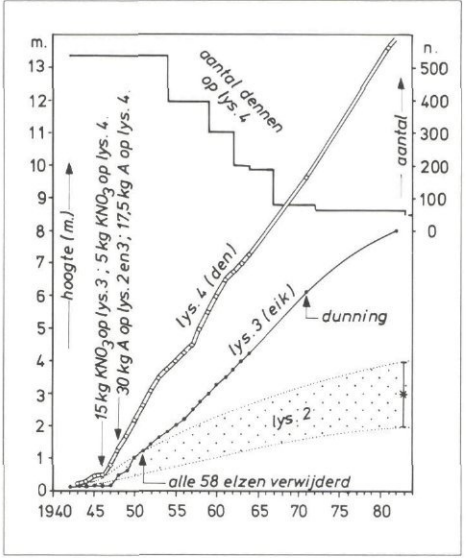
hydrologische jaren 1957 t/m 1981 (periode maart t/m februari) gelden de in tabel I gepresenteerde termen van de waterbalans. Het grote verschil tussen de mediane en kortste verblijftijd houdt verband met het stromingsbeeld geschetst in afb. 2. Een aanzienlijke demping van kwaliteitsfluctuaties in het drainagewater is hiervan het gevolg.

4. Regenwaterkwaliteit

4.1. Ter plaatse van de lysimeters

De oplosbare fractie van de zogenaamde

Afb. 3 - Toevoeging van kunstmest, dunningen en de groei van de vegetatie op de lysimeters 2-4. A = Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>. Gegevens over hoogte en aantal dennen op lys. 4 sinds 1964 zijn ontleend aan Mulder [1983].



TABEL I - Gemiddelde waterbalansen voor lysimeters 1-4 voor de periode 1957-1981 (D = drainage; P = neerslag; E = verdamping), alsmede het verdampingspercentage van de neerslag (% E), de hiermee samenhangende concentratiefactor (f), de mediane (t<sub>50%</sub>) en de kortste verblijftijd (t<sub>8%</sub>) uit de gemiddelde verblijftijdsverdeling.

|                          | lysimeter |      |      |      |
|--------------------------|-----------|------|------|------|
|                          | 1         | 2    | 3    | 4    |
| P (mm/j)                 | 841       | 841  | 841  | 841  |
| D (mm/j)                 | 640       | 361  | 319  | 150  |
| E (mm/j)                 | 201       | 480  | 522  | 691  |
| % E (%)                  | 24        | 57   | 62   | 82   |
| f                        | 1,31      | 2,33 | 2,64 | 5,61 |
| t <sub>50%</sub> (maand) | 6         | 11   | 12   | 26   |
| t <sub>8%</sub> (maand)  | 3         | 5    | 6    | 13   |

droge depositie (op de trechter van de regenvanger) is meestal inbegrepen in de gangbare bemonstering van de neerslag, de onoplosbare fractie doorgaans (vrijwel) niet. Dit geldt ook voor de zich op 100-300 meter van de lysimeters bevindende regenvanger RID2, behorende tot het Regenwatermeetnet van het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening. In tabel III is de gewogen gemiddelde samenstelling van de neerslag gepresenteerd voor de periode juli 1979 t/m september 1982. Aangenomen wordt, dat Cl voor 100% afkomstig is van verstoven zeewater (een industriële bijdrage kan hier praktisch worden verwaarloosd) en dat er geen fractionering optreedt van de hoofdbestanddelen van zeewater (Na, K, Ca, Mg, Cl en SO<sub>4</sub>) bij verstuiving. Goede gronden hiervoor zijn in de literatuur te vinden [Hoffman en Duce, 1972; Duce en Hoffman,

1976; Vermeulen, 1977; Asman et al, 1981]. Van de opgeloste bestanddelen in de neerslag te Castricum blijkt op gewichtsbasis dan 58% afkomstig te zijn van verstoven zeewater. Dit percentage gedeeld door 100 wordt de totale maritieme fractie genoemd (R<sub>m</sub>) en als volgt berekend:

$$R_m = \left(\frac{TDS}{Cl}\right)_s \cdot \left(\frac{Cl}{TDS}\right)_p = 1,816 \left(\frac{Cl}{TDS}\right)_p \quad (1)$$

waarin TDS = totaal opgeloste stof; s = concentratie in zeewater; p = concentratie in regenwater; concentraties in mg/l. De totale continentale fractie (R<sub>c</sub>) bedraagt:

$$R_c = 1 - R_m \quad (2)$$

Derhalve is 42% van de opgeloste bestanddelen van het regenwater in tabel III van continentale herkomst. Het grootste gedeelte ervan moet hier aan luchtverontreiniging worden toegeschreven. Concentraties of deposities van Na, K, Ca, Mg en SO<sub>4</sub> gecorrigeerd voor zeezout oftewel van continentale herkomst (voortaan afgekort X\*) worden als volgt bepaald:

$$X^* = X - \alpha_x Cl \quad (3)$$

waarin  $\alpha_x = (X/Cl)_s$ ; op mg/l-basis wordt  $\alpha_{Na} = 0,55$ ;  $\alpha_K = 0,02$ ;  $\alpha_{Ca} = 0,021$ ;  $\alpha_{Mg} = 0,067$ ; en  $\alpha_{SO_4} = 0,14$ .

4.2. Regionaal

Een goed beeld van de regenwaterkwaliteit in Noord-Holland is gegeven door Vermeulen [1977] voor de periode 1974-1975. Een detaillering van de situatie in de omgeving van de lysimeters voor de periode 1974-1976 wordt gepresenteerd in afb. 4 en tabel II. Uit tabel II volgt een redelijke lineaire correlatie tussen F en SO<sub>4</sub>\* (correlatiecoëfficiënt R = +0,85) en tussen pH en SO<sub>4</sub>\* (R = +0,85; in verband met kalkstof- en SO<sub>2</sub>-emissie in de IJmond). Het in afb. 4 geschetste patroon geldt dan ook min of meer voor F en pH. Dit is voor NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> en Cl niet het geval. Afb. 4 laat zien, dat de lysimeterlocatie betrekkelijk weinig extra luchtverontreinigingsdepositie met de neerslag ontvangt vanuit het IJmondgebied. Dit is te danken aan de afstand van circa 9 km tot het MSF-punt (= Martin Staalfabriek) van Hoogovens en aan de overheersende ZW-windrichting. De laatste factor zorgt tevens het meest voor uitregening van de in de IJmond ontstane (extra) luchtverontreiniging.

4.3. Verloop van 1933 t/m 1982

Het kwaliteitsverloop van het regenwater langs de Nederlandse kust van 1933 t/m 1982, met een onderbreking van 1940 t/m 1958, is geïllustreerd in afb. 5 aan de hand



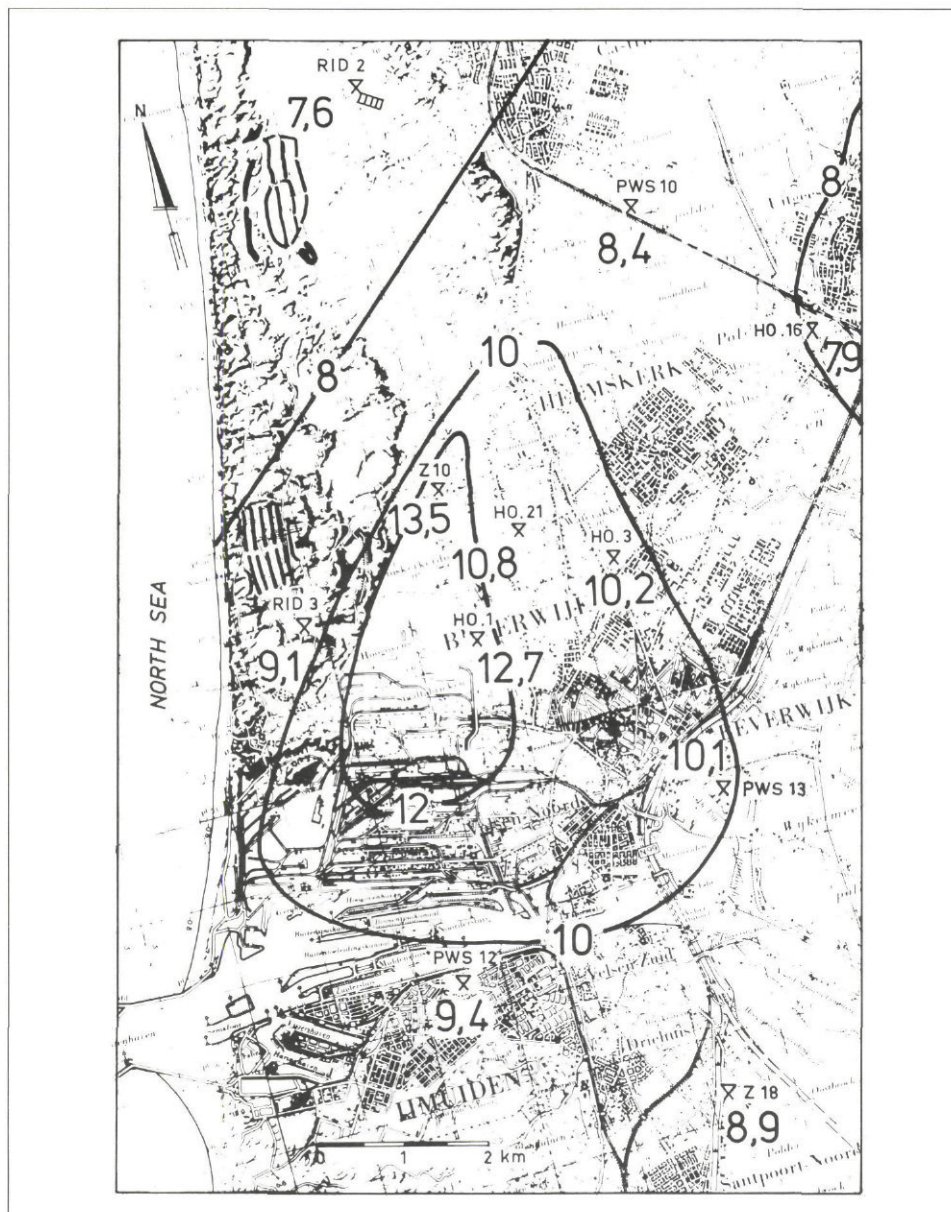
van drie luchtverontreinigingscomponenten. Hoewel geen enkel meetpunt gehandhaafd is over het gehele tijdsinterval en men zich van verschillende meetpunten moet bedienen, ontstaat er toch een vrij consistent beeld:

1. De depositie van  $\text{SO}_4^*$  neemt, mogelijk met een onderbreking in de jaren 1940-1945, gestadig toe t/m 1966-1968 om vervolgens af te nemen tot 1976 en dan vrij constant te blijven. Dit correspondeert goed met de landelijke  $\text{SO}_2$ -emissie, als inzet in afb. 5 weergegeven, en met gemeten  $\text{SO}_2$ -concentraties in de lucht [zie bijvoorbeeld kwartaalverslagen 1976, Zaanstad].
2. De depositie van  $\text{NO}_3$  neemt gestadig toe ongeveer t/m 1972-1975, waarna zij afneemt. Dit komt redelijk overeen met de landelijke  $\text{NO}_x$ -emissie (afb. 5) en gemeten  $\text{NO}_2$ -concentraties in de lucht.
3. De depositie van  $\text{NH}_4$  is sedert 1967 duidelijk hoger dan in de jaren dertig. Een trendmatige ontwikkeling sinds 1967 lijkt afwezig.

##### 5. Kwaliteit drainagewater

De gewogen gemiddelde samenstelling van het drainagewater van de vier lysimeters is in tabel III weergegeven, zowel voor de periode maart 1955 t/m februari 1962 als voor de periode maart 1980 t/m februari 1983. De afvoer van de vier lysimeters is in beide perioden op een bijna vergelijkbaar niveau, zodat verschillen in drainagekwaliteit tussen deze perioden grotendeels het gevolg zijn van veranderde atmosferisch chemische en biogeochemische randvoorwaarden (zie paragraaf 6). Er zijn redenen om te veronderstellen, dat de toevoeging van kunstmest in 1946 en 1948 (zie afb. 3) geen invloed meer heeft op de kwaliteit van het drainagewater na 1951. Het effect van de begroeiing op de drainagekwaliteit laat zich uit tabel III globaal als volgt samenvatten:

1. een toename van de totale hoeveelheid opgeloste stof (zie TDS en  $\text{K}_{20}$ ), door duinstruweel en eiken in ongeveer dezelfde mate en door dennen het meest. Dit geldt ook voor de meeste hoofdcomponenten afzonderlijk;
2. een verhoging van het gehalte aan organische bestanddelen (TOC,  $\text{KMnO}_4$ -



Afb. 4 - Gewogen gemiddelde concentratie van  $\text{SO}_4^*$  (mg/l) in de neerslag van 1974 t/m 1976. Concentraties bij RID 2 en 3 zijn geschat door middel van correlatie met PWS 13 van 1978 t/m 1982.

- verbruik, kleur en  $\text{NH}_4$ -albuminoïd), door duinstruweel in iets mindere mate dan door eiken en door dennen het meest;
3. een toename van de  $\text{NO}_3$ -concentratie alleen onder duinstruweel en een zeer sterke

- verlaging onder eiken en dennen; en
4. een geringe verhoging van het gehalte aan de meeste zware metalen vooral door eiken en duinstruweel.

De periode maart 1980 t/m februari 1983 vertoont blijkens tabel III ten opzichte van 1955 t/m 1961 de volgende saillante verschillen:

- a. alleen voor de drie begroeide lysimeters een significante, geringe pH-verlaging;
- b. voor alle lysimeters, behalve nr. 4, een halvering van het K-gehalte;
- c. voor alle lysimeters, behalve nr. 1, een aanzienlijke toename van het Na-, Ca-, Mg-, Cl-,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , TIC-, F-, Fe- en Mn-gehalte en van het  $\text{KMnO}_4$ -verbruik;
- d. voor lysimeter 1 een verdubbeling en voor lysimeter 2 (en 4) bijna een verdrie-

TABEL II - Gewogen gemiddelde regenwaterkwaliteit op de in afb. 4 weergegeven punten van het meetnet van Hoogovens (HO), provinciale waterstaat Noord-Holland (PWS) en Zaanstad (Z) over 1974 t/m 1976. Gebaseerd op gegevens in kwartaalverslagen.

|                    |        | HO   |      |      |      | PWS  |      |      | Z    |      |
|--------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    |        | 1    | 3    | 16   | 21   | 10   | 12   | 13   | 10   | 18   |
| P                  | (mm/j) | 693  | 716  | 696  | 684  | 687  | 719  | 737  | 678  | 676  |
| $\text{Cl}^-$      | (mg/l) | 14.8 | 13.7 | 14.1 | 20.5 | 12.0 | 14.3 | 10.6 | 17.1 | 13.0 |
| $\text{SO}_4^{--}$ | (mg/l) | 14.8 | 12.1 | 9.9  | 13.7 | 10.1 | 11.4 | 11.6 | 15.9 | 10.7 |
| $\text{SO}_4^*$    | (mg/l) | 12.7 | 10.2 | 7.9  | 10.8 | 8.4  | 9.4  | 10.1 | 13.5 | 8.9  |
| $\text{NO}_3^-$    | (mg/l) | 4.6  | 4.2  | 3.3  | 3.2  | 4.9  | 5.5  | 6.5  | 4.1  | 2.6  |
| $\text{F}^-$       | (mg/l) | 0.55 | 0.34 | 0.29 | 0.44 | 0.09 | 0.21 | 0.11 | 0.65 | 0.19 |
| pH                 |        | 5.45 | 4.89 | 4.66 | 4.87 | 4.59 | 5.11 | 4.83 | 5.36 | 4.98 |
| $\text{NH}_4^+$    | (mg/l) | 1.81 | 2.11 | 1.57 | 1.76 | 1.83 | 0.80 | 1.45 | -    | -    |



voudiging van de NO<sub>3</sub>-concentratie; en tenslotte;

e. voor lysimeter 1 een geringe verhoging van het Ca-gehalte, ondanks een geringe afname van HCO<sub>3</sub>, TIC en SO<sub>4</sub>.

De toe- en afvoer van elementen voor de lysimeters is weergegeven in tabel IV, berekend door vermenigvuldiging van concentraties uit tabel III met de bijbehorende regenval, respectievelijk drainage in mm d<sup>-1</sup>.

## 6. Effecten van vegetatie en luchtverontreiniging

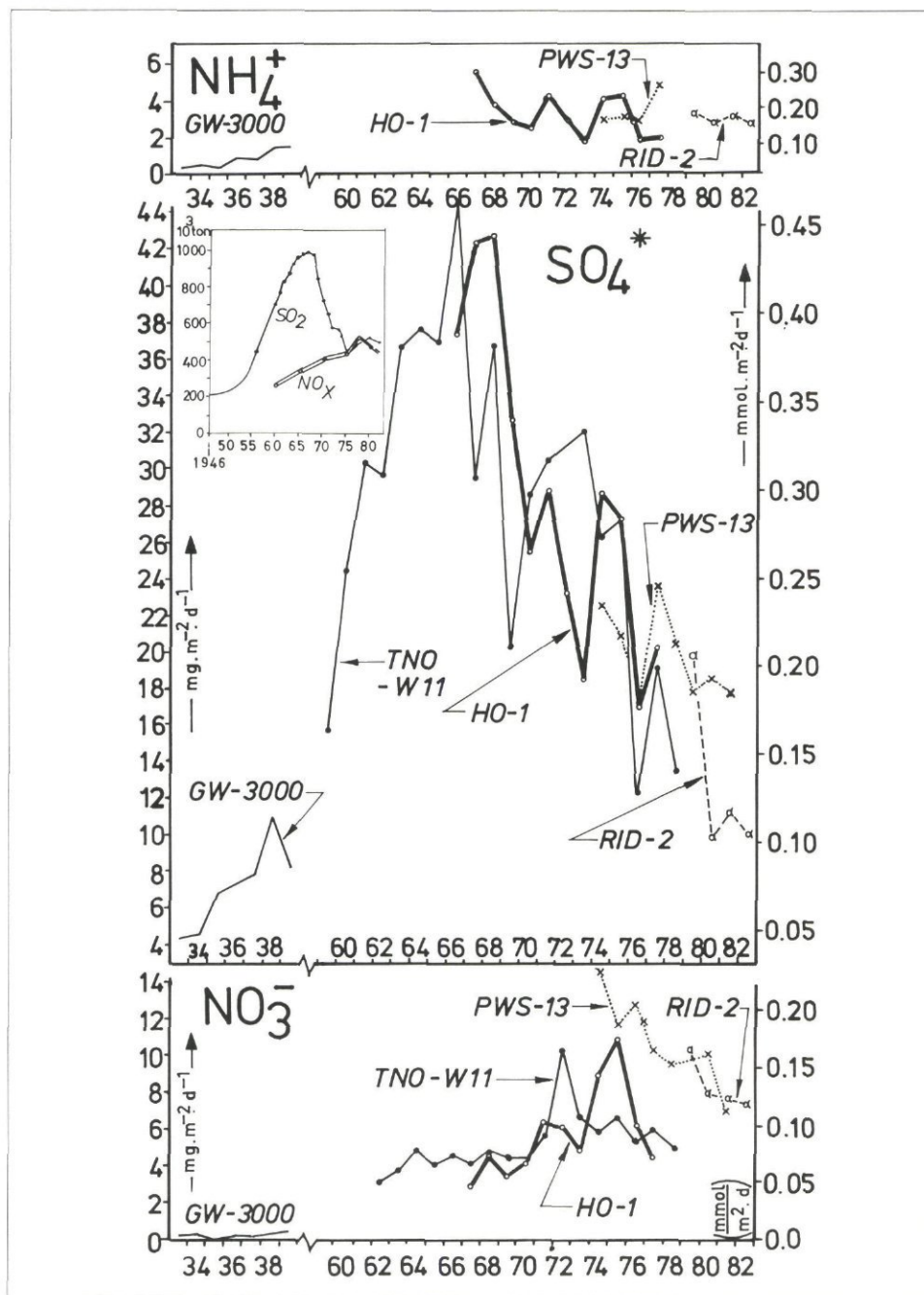
### 6.1. Algemeen overzicht

Begroeiing geeft aanleiding tot een aantal processen met grote invloed op de grondwaterkwaliteit:

1. verdamping van neerslag (zie tabel I);
2. invang, gedefinieerd als de extra depositie ten opzichte van een standaard-regenvanger op kaal terrein, van mariene [Wind, 1953; Minderman en Leeftang, 1968] alsmede continentale aerosolen en van gassen als SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> en HF [Mayer en Ulrich, 1974; Eaton et al, 1978; Ulrich, 1983];
3. opslag (zolang er sprake is van een accumulatie van biomassa) en circuleren van nutriënten in vegetatie, bosvloer en bodem [Likens et al, 1977; Duvigneaud en Denayer-De Smet, 1970];
4. produktie van anorganische koolstof (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub>) [Witkamp en Frank, 1969; Reardon et al, 1979] en organische koolstofverbindingen [Smith, 1976; Pekdeger, 1977] door fotosynthese en decompositie en eventueel van stikstofionen bij stikstoffixatie [Stewart en Pearson, 1967; Akkermans, 1971];
5. denitrificatie [Schulz, 1970].

De onder 1, 2 en 4 genoemde processen brengen een toename van de concentratie in grondwater teweeg vooral van goed oplosbare elementen als Na, K, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> en NO<sub>3</sub>. De processen 3 en 5 werken dit tegen vooral ten aanzien van K, Mg en NO<sub>3</sub>, terwijl proces 3 voorts een toename van het gehalte in grondwater aan PO<sub>4</sub> onderdrukt.

Het percolerende bodemvocht verkrijgt tenslotte nog een hoger oplossend vermogen voor diverse bodembestanddelen (vooral kalk en in geringe mate Al-silicaten en kwarts) als gevolg van: a. de produktie van CO<sub>2</sub> door wortelademhaling en ademhaling door bacteriën, b. een met proces 2 samenhangende verhoging in de depositie van zure (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HF) of zuurvormende (NH<sub>4</sub>; [Van Breemen et al, 1982]) componenten, c. de complexerende werking bijvoorbeeld van humuszuren, SO<sub>4</sub> en F en d. een met de algehele toename van het zoutgehalte gepaard gaande verlaging van activiteitscoëfficiënten. Het resultaat hiervan is dikwijls een verhoging van de Ca-, TIC- en SiO<sub>2</sub>-concentratie in grondwater.



Afb. 5 - Verloop in depositie van SO<sub>4</sub>\* (= SO<sub>4</sub> gecorrigeerd voor zeezout), NO<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub> van 1933 t/m 1982 voor geselecteerde meetpunten langs de Nederlandse kust. Gebaseerd op cijfers in kwartaal- [PWS, RID] of jaarverslagen [TNO] en op oorspronkelijke cijfers (Hoogovens en GW). GW-3.000 = meetpunt van Leeftang [1938] ten zuiden van Zandvoort aan Zee; TNO-W11 = TNO-meetpunt bij Monster; HO-1, PWS-13 en RID-2; zie afb. 4.  
In de inzet: nationale SO<sub>2</sub>- en NO<sub>x</sub>-emissie (gebaseerd op SO<sub>2</sub>-gegevens in Vermeulen [1978] en gegevens verstrekt door CBS).

### 6.2. Kwantificering invang

Uit tabel IV kan de invang (X)<sub>i</sub> van Cl en SO<sub>4</sub> als volgt berekend worden:

$$X_i = X_{lys} - X_p \quad (\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}) \quad (4)$$

waarin X<sub>lys</sub> = afvoer van X door lysimeter en X<sub>p</sub> = toevoer van X door neerslag. Cl en SO<sub>4</sub> worden immers niet door het duinzand bij verwerking geleverd, niet of nauwelijks gebonden door bodem en duinzand en niet in significante mate (ten

opzichte van de totale flux) opgeslagen in de biomassa (zie tabel VI). In tabel V is de met vgl. 4 berekende invang van Cl, SO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>\* en F voor de vier lysimeters gegeven. Daar fluoride wel door duinzand gebonden kan worden (chemisorptie), moet de opgegeven waarde als een minimum worden gezien. Uit tabel V blijkt: 1. op onbegroeid terrein wordt nauwelijks meer Cl, doch bijna het dubbele aan SO<sub>4</sub> en minstens ¼ meer aan F atmosferisch gedeponeerd dan op een daarop staande standaardregenvanger. Het frappante



verschil wordt vermoedelijk veroorzaakt door een effectieve adsorptie van  $\text{SO}_2$ - en  $\text{HF}$ -gas aan duinzand. Ter vergelijking: Kühn en Weller [1977] vonden een invang van  $\text{SO}_4$  van 9 en  $15,6 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  voor respectievelijk onbegroeide zand- en loessgrond in West-Duitsland onder vergelijkbare omstandigheden; 2. dennen leiden in het huidige geval tot een 3-4 x zo hoge invang van Cl en  $\text{SO}_4$  als duinstruweel en eiken. Ter vergelijking: Ulrich [1983] nam in de Solling (West-Duitsland) voor sparren een 2,6 x zo hoge invang van  $\text{SO}_4$  waar als voor beuken bij een zich op hetzelfde niveau bevindende  $\text{SO}_2$ -concentratie in de lucht ( $14 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ ; zie PWS, 1982); en 3. de hoge invang van  $\text{SO}_4$  is voornamelijk van continentale herkomst.

Merkwaardig is de relatief geringe invang van  $\text{SO}_4^*$  voor de met eiken beplante lysimeter (tabel V). Mogelijk wordt hier relatief veel  $\text{SO}_4$  opgeslagen in de bosvloer en moet de waarde als een minimum worden beschouwd of wordt er  $\text{SO}_2$  door het omringende bos uitgefiltreerd. Uit de afvoergegevens in tabel IV blijkt, dat op lysimeter 4, in tegenstelling tot lysimeters 2 en 3, in 1980-1983 jaarlijks aanzienlijk meer Cl en  $\text{SO}_4$  atmosferisch gedeponeerd moet zijn dan in 1955-1962. De grotere hoogte van de dennen in de periode 1980-1983 (zie afb. 3) is hiervoor waarschijnlijk verantwoordelijk. Dit zou inhouden, dat er op grotere hoogte lucht door de dennen stroomt, die nog niet eerder of in mindere mate door vegetatie gefiltreerd is. Hetzelfde effect doet zich aan de rand van een bos voor [Wind, 1953]. Uit afb. 5 en uit gegevens van lysimeters 1-3 volgt, dat de verhoogde  $\text{SO}_4$ -afvoer voor lysimeter 4 niet het gevolg kan zijn van een eventueel toegenomen luchtverontreiniging met zwavelhoudende species: het niveau daarvan is thans vergelijkbaar met dat in de jaren 1955-1962.

### 6.3. Opslag in biomassa

Naar de accumulatie van elementen in biomassa op of naast de lysimeters is geen onderzoek verricht, behalve door Minderman [1967] naar het C- en N-gehalte van de dennen op lysimeter 4 (zie tabel VI). Toch kan een indruk worden verkregen van de orde van grootte van opslag in eiken en dennen aan de hand van passende literatuurgegevens (tabel VI). Daar het om kwalitatieve uitspraken gaat, is het van relatief weinig belang, dat de naar verwachting vrij geringe opslag in de bosvloer in het overzicht niet inbegrepen is. Vergelijking van tabel IV en VI toont het volgende.

De opslag verklaart ten dele de lagere afvoer van  $\Sigma\text{N}$ , Mn (over eik geen gegevens), Cu, K\* en Mg\* voor lysimeters 3 en 4 ten opzichte van lysimeter 1. Onbelangrijk ten opzichte van de totale flux is de opslag van Na, Cl,  $\text{SO}_4$

TABEL III – Gewogen gemiddelde kwaliteit van drainage water van de 4 lysimeters voor de periode maart 1955 t/m februari 1962 en maart 1980 t/m februari 1983. Voor laatste periode is tevens de regenwaterkwaliteit ter plaatse weergegeven (RID2; gebaseerd op gegevens in RID, 1980-1983).

|                     |                   | maart 1955 - februari 1962 |          |          |          | maart 1980 - februari 1983 |          |          |          | regen<br>RID 2a |
|---------------------|-------------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------------------------|----------|----------|----------|-----------------|
|                     |                   | lys<br>1                   | lys<br>2 | lys<br>3 | lys<br>4 | lys<br>1                   | lys<br>2 | lys<br>3 | lys<br>4 |                 |
| D of P              | mm/j              | 666                        | 394      | 362      | 194      | 653                        | 311      | 289      | 119      | 829             |
| Temp                | °C                | 9,9                        | 8,8      | 8,3      | 8,2      | 9,9                        | 8,8      | 8,3      | 8,2      | —               |
| K2O                 | $\mu\text{S/cm}$  | 257                        | 507      | 504      | 823      | 272                        | 692      | 682      | 2161     | 69              |
| pH                  |                   | 7,98                       | 7,81     | 7,82     | 7,73     | 7,96                       | 7,42     | 7,38     | 7,41     | 4,66            |
| $\text{Na}^+$       | mg/l              | 10,1                       | 27,3     | 27,4     | 56,5     | 9,2                        | 33,4     | 42,1     | 242      | 6,7             |
| $\text{K}^+$        | mg/l              | 4,46                       | 7,13     | 8,23     | 13,2     | 2,33                       | 3,28     | 4,86     | 15,4     | 0,41            |
| $\text{Ca}^{++}$    | mg/l              | 44,1                       | 83,8     | 82,8     | 121      | 47,4                       | 119      | 110      | 252      | 1,3             |
| $\text{Mg}^{++}$    | mg/l              | 2,5                        | 4,3      | 3,7      | 7,3      | 2,4                        | 6,4      | 5,7      | 24,7     | 0,9             |
| $\text{NH}_4^+$     | mg/l              | 0,02                       | 0,02     | 0,03     | 0,03     | 0,03                       | 0,04     | 0,03     | 0,04     | 1,31            |
| $\text{SiO}_2$      | mg/l              | 5,5                        | 8,2      | 10,1     | 11,2     | 4,4                        | 8,7      | 10,8     | 13,0     | <1              |
| $\text{Cl}^-$       | mg/l              | 16,2                       | 47,7     | 50,9     | 103      | 16,1                       | 63,3     | 79,1     | 435      | 11,5            |
| $\text{SO}_4^{--}$  | mg/l              | 18,0                       | 34,3     | 36,9     | 86,6     | 16,5                       | 50,8     | 47,4     | 304      | 7,0             |
| $\text{HCO}_3^-$    | mg/l              | 120                        | 221      | 221      | 288      | 116                        | 270      | 276      | 388      | <1              |
| $\text{NO}_3^-$     | mg/l              | 8,7                        | 12,9     | 0,8      | 0,2      | 16,7                       | 35,3     | 0,5      | 0,6      | 3,6             |
| $\text{NO}_2^-$     | $\mu\text{g/l}$   | <50                        | <50      | <50      | <50      | <50                        | <50      | <50      | <50      | 40              |
| $\text{PO}_4^{---}$ | mg/l              | 0,06                       | 0,07     | 0,15     | 0,18     | 0,05                       | 0,04     | 0,15     | 0,27     | 0,22            |
| $\text{F}^-$        | $\mu\text{g/l}$   | 113                        | 173      | 184      | 170      | 109                        | 303      | 376      | 780      | 66              |
| Fe                  | $\mu\text{g/l}$   | 20                         | 20       | 30       | 30       | 30                         | 40       | 80       | 40       | 40              |
| Mn                  | $\mu\text{g/l}$   | <10                        | <10      | <10      | <10      | <10                        | 30       | 70       | <10      | 30              |
| V                   | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 1,6                        | 2,1      | 0,6      | —        | —               |
| Ni                  | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 1,5                        | 2,7      | 3,7      | 3,7      | 1,0             |
| Cu                  | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 10,5                       | 23,8     | 10,3     | 12,2     | 9,4             |
| Zn                  | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 11,8                       | 16,0     | 12,7     | 10,2     | 56,2            |
| As                  | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 2,0                        | 1,9      | 2,5      | 3,8      | —               |
| Pb                  | $\mu\text{g/l}$   | —                          | —        | —        | —        | 3,5                        | 4,0      | 3,2      | 3,2      | 12,7            |
| $\text{KMnO}_4$     | mg/l              | 8,6                        | 17,6     | 20,5     | 24,6     | 4,3                        | 18,7     | 25,8     | 39,3     | 4,7             |
| colour              | mgPt/l            | 9,6                        | 14,8     | 17,6     | 17,8     | —                          | —        | —        | —        | —               |
| TOC                 | mg/l              | —                          | —        | —        | —        | 3,1                        | 7,8      | 10,4     | 17,2     | 1,7             |
| $\text{NH}_4$ -alb  | mg/l              | 0,08                       | 0,14     | 0,17     | 0,15     | —                          | —        | —        | —        | —               |
| TDS                 | mg/l              | 237                        | 461      | 458      | 709      | 237                        | 619      | 611      | 1722     | 36              |
| $\Sigma\text{N}$    | $\mu\text{mol/l}$ | 141                        | 209      | 15       | 5        | 271                        | 572      | 10       | 12       | 132             |
| TIC                 | mmol/l            | 2,03                       | 3,79     | 3,79     | 4,97     | 1,97                       | 4,89     | 5,05     | 7,01     | —               |
| IAP/Kc              |                   | 1,11                       | 2,25     | 2,24     | 3,11     | 1,09                       | 1,49     | 1,27     | 3,21     | —               |
| $\text{Na}^*$       | mg/l              | 1,2                        | 1,1      | -0,6     | -0,2     | 0,4                        | -1,4     | -1,4     | 2,8      | 0,4             |
| K*                  | mg/l              | 4,14                       | 6,18     | 7,21     | 11,1     | 2,01                       | 2,01     | 3,28     | 6,70     | 0,18            |
| $\text{Ca}^*$       | mg/l              | 43,8                       | 82,8     | 81,7     | 119      | 47,1                       | 118      | 108      | 243      | 1,1             |
| Mg*                 | mg/l              | 1,4                        | 1,1      | 0,3      | 0,4      | 1,3                        | 2,2      | 0,4      | -4,5     | 0,1             |
| $\text{SO}_4^*$     | mg/l              | 15,7                       | 27,6     | 29,8     | 72,2     | 14,3                       | 41,9     | 36,3     | 243      | 5,4             |

$\Sigma\text{N} = \text{NH}_4 + \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ ; TIC =  $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ ; IAP/Kc = verzadigingsindex voor calcië: 1 = verzadigd; >1 = oververzadigd; <1 = onderverzadigd; a = samenstelling, voor periode juli 1979 - sept. 1982;

\* = voor zeezout gecorrigeerd.

en Ca. Hoewel de opslag van  $\text{PO}_4$  zeer belangrijk is, manifesteert dit zich niet in een lagere afvoer voor lysimeters 3 en 4 vergeleken met lysimeter 1. Ook onbegroeid duinzand kan blijkbaar  $\text{PO}_4$  goed vasthouden, vermoedelijk door middel van (chemi)sorptie aan calcië en ijzerhydroxide.

### 6.4. N-huishouding lysimeters 1 en 2

**Lysimeter 1**  
Neerslagdepositie (tabel IV), invang (onbekend), decompositie van een (schrake) bedekking met kale takken en stammen en  $\text{N}_2$ -fixatie vormen de mogelijke stikstofinkomsten van lysimeter 1. Het optreden van denitrificatie kan worden uitgesloten, terwijl een volledige nitrificatie van  $\text{NH}_4$  vrijwel zeker is. Het lijkt onwaarschijnlijk dat

$\text{N}_2$ -fixatie belangrijk is (korstmossen zijn (vrijwel) afwezig). De in paragraaf 5 geconstateerde verdubbeling van de  $\text{NO}_3$ -afvoer in 1980-1983 ten opzichte van die in 1955-1962 moet verband houden met een verhoogde atmosferische  $\text{NO}_3$ -depositie (afb. 5; zie ook inzet).

Decompositie van takken en stammen als leverancier van  $\text{NO}_3$  zal namelijk vroeger belangrijker geweest zijn dan nu. Dit wordt behalve door foto's uit het PWN-archief ook gesuggereerd door het toen hogere  $\text{KMnO}_4$ -verbruik en K-gehalte van het drainage water.

### Lysimeter 2

In tegenstelling tot lysimeter 1 is de  $\text{N}_2$ -fixatie op de met duindoorns begroeide lysimeter zeer belangrijk. Akkermans [1971] schat de



TABEL IV – Afvoer van opgeloste bestanddelen door de 4 lysimeters, gemiddeld over de periode maart 1955 t/m februari 1962 en maart 1980 t/m februari 1983. Voor de laatste periode is tevens de atmosferische depositie (toevoer) weergegeven.

|                                  |      | maart 1955 - februari 1962 |          |          |          | maart 1980 - februari 1983 |          |          |          | regen<br>RID 2π |
|----------------------------------|------|----------------------------|----------|----------|----------|----------------------------|----------|----------|----------|-----------------|
|                                  |      | lys<br>1                   | lys<br>2 | lys<br>3 | lys<br>4 | lys<br>1                   | lys<br>2 | lys<br>3 | lys<br>4 |                 |
| D of P                           | mm/d | 1,82                       | 1,08     | 0,99     | 0,53     | 1,79                       | 0,85     | 0,79     | 0,33     | 2,27            |
| H <sup>+</sup> · 10 <sup>2</sup> | δ    | 1,91                       | 1,67     | 1,50     | 0,99     | 1,96                       | 3,23     | 3,29     | 1,28     | 2190            |
| Na <sup>+</sup>                  | α    | 18,4                       | 29,5     | 27,1     | 30,0     | 16,5                       | 28,4     | 33,3     | 79,9     | 15,2            |
| K <sup>+</sup>                   | α    | 8,1                        | 7,7      | 8,2      | 7,0      | 4,2                        | 2,8      | 3,8      | 5,1      | 0,9             |
| Ca <sup>++</sup>                 | α    | 80,3                       | 90,5     | 82,0     | 64,1     | 84,9                       | 101      | 86,9     | 83,2     | 3,0             |
| Mg <sup>++</sup>                 | α    | 4,5                        | 4,6      | 3,7      | 3,9      | 4,3                        | 5,4      | 4,5      | 8,2      | 2,0             |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | α    | 0,04                       | 0,02     | 0,03     | 0,02     | 0,05                       | 0,03     | 0,02     | 0,01     | 2,97            |
| SiO <sub>2</sub>                 | α    | 10,0                       | 8,9      | 10,0     | 5,9      | 7,9                        | 7,4      | 8,5      | 4,3      | <2              |
| Cl <sup>-</sup>                  | α    | 29,5                       | 51,5     | 50,4     | 54,6     | 28,8                       | 53,8     | 62,5     | 144      | 26,1            |
| SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>    | α    | 32,8                       | 37,0     | 36,5     | 45,9     | 29,5                       | 43,2     | 37,5     | 100      | 15,9            |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | α    | 218                        | 239      | 219      | 153      | 208                        | 230      | 218      | 128      | <1              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | α    | 15,8                       | 13,9     | 0,8      | 0,1      | 29,9                       | 30,0     | 0,4      | 0,2      | 8,2             |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | β    | <50                        | <30      | <30      | <20      | <50                        | <30      | <30      | <10      | 100             |
| PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>   | α    | 0,11                       | 0,08     | 0,15     | 0,10     | 0,09                       | 0,03     | 0,12     | 0,09     | 0,50            |
| F <sup>-</sup>                   | β    | 206                        | 187      | 182      | 90       | 195                        | 258      | 297      | 257      | 150             |
| Fe                               | β    | 40                         | 20       | 30       | 20       | 50                         | 30       | 60       | 10       | 90              |
| Mn                               | β    | <20                        | <10      | <10      | <10      | <20                        | 30       | 60       | <10      | 70              |
| V                                | β    | —                          | —        | —        | —        | 2,9                        | 1,8      | 0,5      | —        | —               |
| Ni                               | β    | —                          | —        | —        | —        | 2,7                        | 2,3      | 2,9      | 1,2      | 2,3             |
| Cu                               | β    | —                          | —        | —        | —        | 18,8                       | 20,2     | 8,1      | 4,0      | 21,3            |
| Zn                               | β    | —                          | —        | —        | —        | 21,1                       | 13,6     | 10,0     | 3,4      | 128             |
| As                               | β    | —                          | —        | —        | —        | 3,6                        | 1,6      | 2,0      | 1,3      | —               |
| Pb                               | β    | —                          | —        | —        | —        | 6,3                        | 3,4      | 2,5      | 1,1      | 28,8            |
| KMnO <sub>4</sub>                | α    | 15,7                       | 19,0     | 20,3     | 13,0     | 7,7                        | 15,9     | 20,4     | 13,0     | 10,7            |
| colour                           | ε    | 17,5                       | 16,0     | 17,4     | 9,4      | —                          | —        | —        | —        | —               |
| TOC                              | α    | —                          | —        | —        | —        | 5,6                        | 6,6      | 8,2      | 5,7      | 3,9             |
| NH <sub>4</sub> -alb             | α    | 0,15                       | 0,15     | 0,17     | 0,08     | —                          | —        | —        | —        | —               |
| ΣN                               | δ    | 257                        | 225      | 15       | 3        | 485                        | 486      | 8        | 4        | 299             |
| TIC                              | γ    | 3,69                       | 4,09     | 3,75     | 2,63     | 3,53                       | 4,16     | 3,99     | 2,31     | —               |
| Na*                              | α    | 2,2                        | 1,2      | -0,6     | -0,1     | 0,7                        | -1,2     | -1,1     | 0,9      | 0,9             |
| K*                               | α    | 7,53                       | 6,67     | 7,10     | 5,88     | 3,60                       | 1,71     | 2,59     | 2,21     | 0,41            |
| Ca*                              | α    | 79,7                       | 89,4     | 80,9     | 63,1     | 84,3                       | 100      | 85,3     | 80,2     | 2,5             |
| Mg*                              | α    | 2,6                        | 1,2      | 0,3      | 0,2      | 2,3                        | 1,9      | 0,3      | -1,5     | 0,2             |
| SO <sub>4</sub> *                | α    | 28,6                       | 29,8     | 29,5     | 38,3     | 25,6                       | 35,6     | 28,7     | 80,2     | 12,3            |

α = mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; β = μg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; γ = mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; δ = μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; ε = mg Pt m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; π = voor periode juli 1979 - sept. 1982; \* = voor zeezout gecorrigeerd.

N<sub>2</sub>-fixatie door duindoorns op max. 294 μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Vermoed wordt, dat een deel hiervan bijdraagt aan de hoge N-afvoer voor lysimeter 2, ondanks N-opslag in de begroeiing en bodem van lysimeter 2.

De 2,2 x hogere N-afvoer in 1980-1983 ten opzichte van die in 1955-1962 wordt waarschijnlijk veroorzaakt vooral door een toegenomen atmosferische N-depositie.

#### 6.5. Kalkoplossing: kwantificering van H<sup>+</sup>-bronnen

Verreweg de belangrijkste verweringsreactie in kalkrijk duinzand is de oplossing van schelpkalk (vrijwel zuivere CaCO<sub>3</sub>). In de lysimeters is hiervan circa 3,5% aanwezig op gewichtsbasis [Minderman en Leeftang, 1968]. De voor zeezout gecorrigeerde Ca-concentratie van in een kalkrijk medium geïnfiltrerde neerslag (bodenvocht of grondwater) kan worden berekend op een dergelijke wijze als Asman et al [1981] de

H-concentratie van regenwater berekenen: elektroneutraliteit vereist:

$$\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{++} + 2\text{Mg}^{++} = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{--} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- \quad (5)$$

(concentraties in mol/l; NH<sub>4</sub>, H, CO<sub>3</sub> en F verwaarloosd).

Elektroneutraliteit geldt evenzeer voor de bijgemengde zeezouten:

$$\text{Na}_m^+ + \text{K}_m^+ + 2\text{Ca}_m^{++} + 2\text{Mg}_m^{++} = \text{Cl}_m^- + 2\text{SO}_{4m}^{--} \quad (6)$$

TABEL V – Berekende invang (X)<sub>i</sub> op lys 1-4 voor de periode maart 1980 t/m februari 1983, alsmede de procentuele bijdrage hiervan aan de totale depositie van X.

| mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> | lys 1            |    | lys 2            |    | lys 3            |    | lys 4            |    |
|------------------------------------|------------------|----|------------------|----|------------------|----|------------------|----|
|                                    | (X) <sub>i</sub> | %  | (X) <sub>i</sub> | %  | (X) <sub>i</sub> | %  | (X) <sub>i</sub> | %  |
| (Cl) <sub>i</sub>                  | 2,7              | 9  | 27,7             | 51 | 36,4             | 58 | 118              | 82 |
| (SO <sub>4</sub> ) <sub>i</sub>    | 13,6             | 46 | 27,3             | 63 | 21,6             | 58 | 84,1             | 84 |
| (SO <sub>4</sub> *) <sub>i</sub>   | 13,3             | 52 | 23,3             | 65 | 16,4             | 57 | 67,9             | 85 |
| (F) <sub>i</sub> β                 | 45               | 23 | 108              | 42 | 147              | 49 | 107              | 42 |

β = minimale waarde in μg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

TABEL VI – Opslag in biomassa door referentie bos (eik en dennen), inclusief dunningen en exclusief bosvloer, ontleend aan diverse auteurs.

|                 |   | eik  |     | den  |      |
|-----------------|---|------|-----|------|------|
|                 |   | a    | b   | c    | d    |
| Na              | α | —    | —   | —    | 0,2  |
| K               | α | 1,53 | —   | 2,27 | 1,24 |
| Ca              | α | 6,1  | —   | 2,5  | 2,4  |
| Mg              | α | 0,7  | —   | 0,65 | 0,5  |
| Cl              | α | —    | —   | —    | 0,3  |
| SO <sub>4</sub> | α | 1,0  | —   | 1,7  | —    |
| ΣN              | β | 222  | 380 | 260  | 219  |
| PO <sub>4</sub> | α | 0,67 | —   | 1,41 | 0,83 |
| Mn              | α | —    | —   | 0,14 | —    |
| Cu              | γ | —    | —   | 8    | —    |

α = mg m<sup>-2</sup> d<sup>-2</sup>; β = μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; γ = μg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>;  
a = *Quercus robur* (75 j) op kalkhoudende bodem te Virelles, België [Duvignaud & Denaeyer-De Smet, 1970];  
b = *Pinus nigra* var. *austriaca* (ca. 25 j) op lys 4 [berekend uit gegevens van Minderman, 1967]; c = *Pinus nigra* var. *maritima* (40 j) op kalkarme kustduinen Schotland [berekend uit gegevens van Miller et al. 1980]; d = *Pinus Silvestris* L. (55 j) op zandige bodem Engeland [berekend uit gegevens van Ovington, 1959].

(HCO<sub>3</sub>, Br, Sr, B en F verwaarloosd).

Vergelijking 5 minus vgl. 6 en substitutie van X - X<sub>m</sub> = X\* geeft:

$$\text{Ca}^* = \text{SO}_4^* + 0,5 (\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- - \text{Na}^* - \text{K}^* - 2\text{Mg}^*) \quad (7)$$

waarin Ca\* = de voor zeezout gecorrigeerde Ca-concentratie in mol/l.

Bij een goed kloppende ionenbalans en verwaarloosbare gehalten aan NH<sub>4</sub>, H, CO<sub>3</sub> en F geldt overal waar Cl louter van mariene herkomst is, dat Ca\* (in mol/l) = (Ca) gemeten - 0,019 Cl. Het nut van vgl. 7 schuilt in een nu mogelijke kwantificering van diverse H<sup>+</sup>-bronnen: vertaald zegt vgl. 7 namelijk, dat Ca\* gelijk is aan de hoeveelheid kalk (in molen), opgelost door H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, vermeerderd met tegen (½ Na + ½ K + Mg) uitgewisseld Ca of verminderd met hetzij voor (½ Na + ½ K + Mg) ingewisseld Ca, hetzij door verwerking van Al-silicaten vrijgekomen (½ Na + ½ K + Mg). In dit model worden andere Ca-bronnen (bijvoorbeeld anorthiet) verwaarloosd. Indien het af te splitsen anion zich verder conservatief gedraagt, dan bedraagt het relatieve aandeel in de oplossing van kalk (%OK) voor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectievelijk



TABEL VII – Procentueel aandeel in de oplossing van kalk (% OK) van  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  en  $H_2CO_3$  voor lysimeters 1-4 over de periode 1955-1962 en 1980-1983. Het  $Ca^*$ -gehalte van het drainagewater en de  $Ca^*$ -afvoer alsmede de correctiefactor  $\beta$  zijn ook aangegeven.

|           | Ca*  |                    | (% OK)                         |                  |                                | $\beta$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|
|           | mmol | mmol               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |         |
|           | l    | m <sup>2</sup> · d |                                |                  |                                |         |
| 1955-1962 | conc | afvoer             |                                |                  |                                |         |
| lys 1     | 1,09 | 1,99               | 13                             | 6                | 81                             | 0,90    |
| lys 2     | 2,07 | 2,23               | 13                             | 5                | 82                             | 0,93    |
| lys 3     | 2,04 | 2,02               | 15                             | 0,3b             | 85c                            | 0,96    |
| lys 4     | 2,96 | 1,57               | 24                             | 0,1b             | 76c                            | 0,95    |
| 1980-1983 |      |                    |                                |                  |                                |         |
| lys 1     | 1,17 | 2,10               | 12                             | 11               | 77                             | 0,95a   |
| lys 2     | 2,94 | 2,50               | 15                             | 10               | 75                             | 1,00a   |
| lys 3     | 2,70 | 2,13               | 14                             | 0,2b             | 86c                            | 1,02a   |
| lys 4     | 6,06 | 2,00               | 44                             | 0,1b             | 56c                            | 1,06a   |

a = beïnvloed door een niet perfect sluitende ionenbalans ( $\Sigma K = 1,02 \Sigma a$ ); b = (veel) te laag door  $NO_3$ -opname vegetatie;

c = (veel) te hoog door  $HCO_3$ -afgifte bij  $NO_3$ -opname.

$$(\%OK)H_2SO_4 = 100 \beta (SO_4^*/Ca^*) \quad (8)$$

$$(\%OK)HNO_3 = 50 \beta (NO_3^-/Ca^*) \quad (9)$$

$$(\%OK)H_2CO_3 = 50 \beta (HCO_3^-/Ca^*) \quad (10)$$

waarin de correctiefactor  $\beta$  berekend wordt volgens

$$\beta = \frac{Ca^*}{[SO_4^* + \frac{1}{2}NO_3^- + \frac{1}{2}HCO_3^-]} \quad (11)$$

Bij  $\beta > 1$  komt er zoveel  $Ca^*$  in oplossing als er ( $\frac{1}{2}Na^* + \frac{1}{2}K^* + Mg^*$ ) uit verdwijnt, bijvoorbeeld door adsorptie, precipitatie of opslag in biomassa. Bij  $\beta < 1$  verdwijnt er juist zoveel  $Ca^*$  uit de oplossing als er ( $\frac{1}{2}Na^* + \frac{1}{2}K^* + Mg^*$ ) in oplossing gaat, bijvoorbeeld door decompositie van organisch materiaal (voornamelijk  $K^*$  en  $Mg^*$ ), verwerking van Al-silicaten of desorptie.

Een niet perfect sluitende ionenbalans heeft echter ook gevolgen voor  $\beta$ . Van groot belang is het feit, dat het aandeel van de atmosferische [ $NO_x + NH_3$ ]-depositie in het oplossen van kalk sterk kan worden onderschat, indien men dit zonder meer aan het  $HNO_3$ -aandeel koppelt. Door opslag in biomassa en denitrificatie kan er immers veel  $NO_3$  verdwijnen, waarvoor  $HCO_3$  in de plaats komt.

In tabel VII zijn de met vgl. 8-11 berekende bijdragen aan de oplossing van kalk weergegeven voor lysimeters 1-4 over de perioden 1955-1962 en 1980-1983. De volgende conclusies kunnen op grond van de tot nu toe gepresenteerde gegevens worden getrokken:

1. de correctiefactor  $\beta$  wijkt weinig af van 1,0, hetgeen de dominantie van kalkoplossing over andere verweringsreacties aangeeft;
2. kalk wordt het meest opgelost in lysimeter 2, gevolgd door resp. lysimeter 3, 1 en 4;
3. de hoeveelheid in 1980-1983 is toegenomen ten opzichte van 1955-1962 met 5-10% bij lysimeters 1-3 en met 30% bij lysimeter 4. Deze toename wordt bij

lysimeter 1 en 2 en vermoedelijk ook 3 (zie voetnoot tabel VII) veroorzaakt door een toegenomen aanvoer van  $HNO_3$  (zie ook par. 6.4) en bij lysimeter 4 voornamelijk door een toegenomen  $H_2SO_4$ -depositie (zie ook par. 6.2);

4. bij alle lysimeters gedurende beide perioden heeft  $H_2CO_3$  zeer waarschijnlijk het hoogste aandeel in de oplossing van kalk, vervolgens  $H_2SO_4$  en tenslotte  $HNO_3$ .

Vgl. 7 kan worden gebruikt om het effect van een veranderde N- en  $SO_2$ -depositie op het  $Ca^*$ -gehalte te berekenen, aannemende dat de natuurlijke  $CO_2$ -productie en de term ( $\frac{1}{2}Na^* + \frac{1}{2}K^* + Mg^*$ ) gelijkblijven. Nemen we bijvoorbeeld voor alle lysimeters een verhoging van de  $HNO_3$ -depositie met  $0,24 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , zijnde het gemiddelde van de toename van de  $NO_3$ -afvoer door lysimeter 1 en 2 de afgelopen 23 jaar en een verhoging van de  $H_2SO_4$ -depositie met  $0,06$  en  $0,44 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  voor respectievelijk lysimeter 2 en 4, zijnde de toename van de  $SO_4^*$ -afvoer door lysimeter 2 en 4 de afgelopen 23 jaar, dan wordt de  $Ca^*$ -afvoer van 1955-1962 volgens vgl. 7 verhoogd met  $0,12 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  voor lysimeter 1 en 3, met  $0,18 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  voor lysimeter 2 en met  $0,56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  voor lysimeter 4. Dit stemt goed overeen met de waarnemingen in tabel VII.

#### 6.5. Ontkalking en verzuring

Een belangrijke vraag is, hoe lang het duurt alvorens het nu nog alkalische drainagewater verzuurt. Elke lysimeter bevat immers een beperkte zuurbufferende kalkvoorraad, namelijk bij 3,5% kalk  $7,77 \cdot 10^4 \text{ kg CaCO}_3$ , terwijl er thans jaarlijks gemiddeld  $50,7 \text{ kg CaCO}_3$  uitspoelt (genomen is  $2,5^*$  [gemiddelde recente  $Ca$ -afvoer van lysimeters 1-4 minus de atmosferische  $Ca$ -toevoer]). Uit pH-gegevens van Boerboom [1963] kan worden opgemaakt, dat ongeveer bij een kalkgehalte  $< 0,3\%$  bodemvocht in duin-

bodems zuur wordt ( $pH < 7$ ) en wel steeds sneller naarmate het kalkgehalte verder daalt. Het kalkgehalte van de bovenlaag van duinbodems als functie van de ouderdom vertoont een (dalend) exponentieel verloop [Olson, 1958; Salisbury, 1925]. Dit is vermoedelijk het gevolg van een bij ont-kalking toenemende onvolledigheid van contact van het percolerende regenwater met overblijvende, relatief grove schelp-fragmenten [Klijn, 1981]. We gaan derhalve uit van het volgende verband:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (12)$$

waarin  $N_0$  = oorspronkelijke hoeveelheid kalk;  $N_t$  = idem t jaren later; t = verstreken tijd (jaren);  $\lambda = -(dN/dt)/N$  = procentuele uitlogingsconstante.

Invulling in (12) van  $N_t/N_0 \leq 0,086$  ( $= 0,3/3,5$ ) en  $\lambda = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ j}^{-1}$  (berekend uit  $N_0$  en een uitspoeling van  $50,7 \text{ kg j}^{-1}$  na 40 jaar) levert gemiddeld 3.670 jaar op, nodig voor een  $pH < 7$  van het drainagewater van de lysimeters. Deze 3.670 jaar staat geenszins model voor ondiep duinwater, vanwege grote variaties in  $N_0$  (ten gevolge van grote verschillen in kalkgehalte en dikte van de onverzadigde zone) en  $\lambda$  (ten gevolge van ruimtelijke en tijdsafhankelijke fluctuaties in luchtverontreiniging en begroeiing). Daarnaast zijn er nog verstoringen, bijvoorbeeld door sedimentatie van vers kalkhoudend zand en vermenging van het bodemprofiel onder andere door konijnen.

Vergeleken met lysimeters 1-3 verloopt de ontkalking in lysimeter 4 langzamer (zie de  $Ca$ -afvoer in tabel IV), ondanks een hogere zuurtoevoer. Waarschijnlijk wordt dit door precipitatie van  $CaCO_3$  veroorzaakt ten gevolge van de hoge verdamping door dennen en/of door hogere  $CO_2$ -verliezen vanuit de bodemlucht in verband met een doorgaans geringere bodemvochtigheid.

## 7. Conclusies

1. Het nadelige effect van een dichte, hoge begroeiing van een infiltratiegebied op de grondwaterkwaliteit is een toename van het gehalte aan de meeste opgeloste bestanddelen. Oorzaken hiervan zijn de toegenomen verdamping, invang van vooral mariene aërosolen en luchtverontreinigingsbestanddelen, productie van (an)organische koolstofverbindingen bij wortelademhaling, respiratie door bacteriën, exudatie en decompositie en een verhoogde agressiviteit van het bodemvocht vooral ten aanzien van kalk. Voor dennen is het nadelige effect het sterkst, voor duinstruweel (exclusief  $NO_3$ ) en eiken is dit minder en vrijwel gelijk aan elkaar.
2. Het positieve effect bestaat uit een verlaging van het anorganische stikstof-



gehalte (vooral NO<sub>3</sub>) onder eiken en dennen met een sterke groei, door opslag in biomassa en eventueel door denitrificatie.

3. Zeer specifiek voor duindoorns is een zeer hoog NO<sub>3</sub>-gehalte (het max. was 73 mg/l) van het onderliggende grondwater, waarschijnlijk samenhangende met N<sub>2</sub>-fixatie door symbiotische bacteriën in de wortelknollen.

4. Atmosferische depositie op een onbegroeid oppervlak is ten opzichte van een standaardregenvanger hoger wat SO<sub>4</sub>, F en mogelijk NO<sub>3</sub> betreft en vrijwel gelijk ten aanzien van zeezouten (voornamelijk Cl en Na). De oorzaak hiervan is waarschijnlijk een effectievere adsorptie van SO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- en HF-gas door (duin)zand.

5. De huidige SO<sub>4</sub>- en SO<sub>4</sub>\*-afvoer (SO<sub>4</sub>\* = SO<sub>4</sub> gecorrigeerd voor zeezout) van lysimeters 1-3 bevindt zich op hetzelfde niveau als in de jaren 1955-1962. Dit is in overeenstemming met eenzelfde nationale SO<sub>2</sub>-emissie. Lysimeter 4 vertoont thans wel een sterk toegenomen SO<sub>4</sub>- en SO<sub>4</sub>\*-afvoer, echter als gevolg van een toegenomen invang door een grotere toename van de hoogte van de dennen.

6. De huidige NO<sub>3</sub>-afvoer van lysimeter 1 en 2 is resp. 1,9 en 2,2 maal die in de periode 1955-1962. Dit correspondeert goed met een verdubbeling van de nationale NO<sub>x</sub>-emissie.

7. Als gevolg van (5) en (6) is geen verzuring van het drainagewater opgetreden doch is de Ca-afvoer van alle lysimeters de afgelopen 23 jaar toegenomen.

Met een hier gepresenteerd model kan deze toename nauwkeurig voorspeld worden, uitgaande van de oplossing van schelpkalk als hoofdoorzaak. Hiermee kan tevens het relatieve aandeel in de oplossing van kalk door H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> worden berekend.

8. Een pH ≤ 7 van het drainagewater van de vier lysimeters kan onder de huidige omstandigheden over gemiddeld 3,670 jaar pas worden verwacht, wanneer ≥ 91,4% van de aanwezige kalk is uitgespoeld.

9. Vergeleken met lysimeters 1-3 verloopt de ontkalking in lysimeter 4 langzamer, ondanks een hogere zuurtoevoer. Waarschijnlijk komt dit door precipitatie van CaCO<sub>3</sub> en/of hogere CO<sub>2</sub>-verliezen vanuit de bodemlucht, beide in verband met een relatief geringe nuttige neerslag.

## Verantwoording

Het onderzoek is gefinancierd door de Vrije Universiteit van Amsterdam in het kader van een promotie-onderzoek naar de chemie van het grondwater in het West-Nederlandse Kustduingebied (Inst. voor Aardwetenschappen, Afd. Hydrologie), alsmede door de VEWIN in het kader van de speurwerkprojecten 'Kwaliteitsaspecten van kunstmatige infiltratie' en 'Bescherming Waterwin-gebieden'.

## Referenties

- Akkermans, A. D. L. (1971). 'Nitrogen fixation and nodulation of *Alnus* and *Hippophaë* under natural conditions'. Ph. D. Thesis Leiden Univ.
- Appelo, C. A. J. (1982). 'Verzuring van het grondwater op de Veluwe'. H<sub>2</sub>O (15), p. 464-468.
- Asman, W. A. H., Slanina, J. and Baard, J. H. (1981). 'Meteorological interpretation of the chemical composition of rain water at one measuring site'. Water, Air and Soil Pollution (16), p. 159-175.
- Boerboom, J. H. A. (1963). 'Het verband tussen bodem en vegetatie in de Wassenaaarse duinen'. Boor & Spade (13), p. 120-155.
- Breemen, N. van, Burrough, P. A., Velthorst, E. J., Dobben, H. F. van, Wit, T. de, Ridder, T. B. and Reijnders, H. F. R. (1982). 'Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall'. Nature (299), p. 548-550.
- Duce, R. A. and Hoffman, E. J. (1976). 'Chemical fractionation at the air/sea interface. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 4, p. 187-228.
- Duvigneaud, P. and Denaeyer-de Smet, S. (1970). 'Biological cycling of minerals in temperate deciduous forests' in: D. E. Reichle, ed. 'Analysis of temperate forest ecosystems'. Ecol. Studies (1), Springer-Verlag NY, p. 199-225.
- Eaton, J. S., Likens, G. E. and Bormann, F. H. (1978). 'The input of gaseous and particulate sulfur to a forest ecosystem'. Tellus (30), p. 546-551.
- Hoeve, J. ter (1978). 'Nadere gegevens over de relatie tussen neerslag en neerslagoverschot in bosgebieden'. H<sub>2</sub>O (11), p. 364-368.
- Hoffman, G. L. and Duce, R. A. (1972). 'Consideration of the chemical fractionation of alkali and alkaline earth metals in the Hawaiian marine atmosphere'. J. Geophys. Res. (77), p. 5161-5169.
- Klijn, J. A. (1981). 'Nederlandse kustduinen: geomorfologie en bodems'. Ph. D. Thesis, Wageningen, PUDOC, 188 p.
- Kühn, H. and Weller, H. (1977). '6-jährige Untersuchungen über Schwefelzufuhr durch Niederschläge und Schwefelverluste durch Auswaschung (in Lysimetern)'. Z. Pflanzenernähr Bodenkd. (140), p. 431-440.
- Leefflang, K. W. H. (1938). 'De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland'. Chem. Weekblad (35), p. 658-664.
- Likens, G. E., Bormann, F. H., Pierce, R. S., Eaton, J. S. and Johnson, N. M. (1977). 'Biogeochemistry of a forested ecosystem'. Springer-Verlag N.Y., 146 p.
- Makkink, G. F. (1960). 'Lysimeters'. 12e Vakantie cursus drinkwatervoorziening TH Delft, Moormans Period Pers NV Den Haag, p. 42-67.
- Mayer, R. and Ulrich, B. (1974). 'Conclusions on the filtering action of forests from ecosystem analysis'. Ecol. Plant (9), p. 157-168.
- Meinardi, C. R. (1980). 'Schets van de natuurlijke samenstelling van het zoete grondwater in Nederland'. RID-Meded. 80-9, 32 p.
- Milieu Hygiëne Zaanstad (1974-1976). 'Kwartalverslagen van deze Dienst'.
- Miller, H. G., Miller, J. D. and Cooper, J. M. (1980). 'Biomass and nutrient accumulation at different growth rates in thinned plantations of Corsican Pine'. Forestry (53), p. 23-39.
- Minderman, G. (1967). 'The production of organic matter and the utilization of solar energy by a forest plantation of *Pinus nigra* var. *austriaca*'. Pedobiol. (7), p. 11-22.
- Minderman, G. and Leefflang, K. W. F. (1968). 'The amounts of drainage water and solutes from lysimeters, planted with either oak, pine or natural dune vegetation or without any vegetation cover'. Plant & Soil (28), p. 61-80.
- Mulder, J. P. M. (1983). 'A simulation of rainfall interception in a pine forest'. Ph. D. Thesis Univ. Groningen, The Netherlands, 109 p.
- Nievelt, H. F. van (1941). 'Het lysimeterwaarnemingsstation in het provinciaal duinterrein onder Castricum'. Water (25), p. 113-118.
- Olson, J. S. (1958). 'Rates of succession and soil changes on Southern Lake Michigan sand dunes'. Bot. Gazette (119), p. 125-170.
- Oosterom, H. P. en Schijndel, J. H. W. M. van (1979). 'De chemische samenstelling van het bovenste grondwater bij natuurlijke begroeiingen op kalkarme zandgrond, maart 1978'. ICW-nota 1075, 27 p.
- Ovington, J. D. (1959). 'Mineral content of plantations of *Pinus Sylvestris* L.'. Annals of Botany, NS (23), p. 75-88.
- Pekdeger, A. (1977). 'Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit'. Ph. D. Thesis Univ. Kiel, Germany, 228 p.
- Penman, H. L. (1967). 'Evaporation from forest' in: W. E. Sopper and H. W. Lull, eds. 'Intern. Symp. on Forest Hydrology', p. 373-380.
- Provinciale Waterstaat Noord-Holland (1982). 'Verslag 1981-1982: Metingen luchtverontreiniging, vergunningverlening en controle klachtentelefoon'. Dienst Milieuhygiëne, 42 p.
- Reardon, E. J., Allison, G. B. and Fritz, P. (1979). 'Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO<sub>2</sub> at Trout Creek, Ontario'. J. Hydrol. (43), p. 355-371.
- RID (1980-1983). 'RID-regenwatermeetnet'. Verslagen over de periode juli 1978 t/m december 1982, cbh 80-13, cbh 80-13/1 t/m 13/4, cbh 81-14/1 t/m 14/4 en cbh 82-3 t/m 82-6.
- Salisbury, E. J. (1925). 'Note on the edaphic succession in some dune soils with special reference to the time factor'. J. Ecol. (13), p. 323-328.
- Schroeder, M. (1970). 'Methodische Untersuchungen am Beispiel der Grosslysimeteranlage Castricum (Niederlande)'. Forstw. Centralblatt (89), p. 200-210.
- Schroeder, M. (1980). 'Zur Lysimetergeraden'. DGM (24), p. 52-56.
- Schulz, H. D. (1970). 'Chemische Vorgänge beim Übergang vom Sickerwasser zum Grundwasser'. Geol. Mitt. (10), p. 151-204.
- Smith, W. H. (1976). 'Character and significance of forest tree root exudates'. Ecol. (57), p. 324-331.
- Stewart, W. D. P. and Pearson, M. C. (1967). 'Nodulation and nitrogen-fixation by *Hippophaë rhamnoides* L. in the field'. Plant & Soil (26), p. 348-360.
- Stuyfzand, P. J. (1984). 'Effecten van vegetatie en luchtverontreiniging op de grondwaterkwaliteit in kalkrijke duinen bij Castricum: lysimeterwaarnemingen'. AQUA-VU in voorbereiding.
- Stuyfzand, P. J. (in voorbereiding). 'Hydrochemistry of the coastal dune area of the Western Netherlands'. Proefschrift Vrije Univ. Amsterdam, in voorbereiding.
- TNO (1959-1979). 'Verontreiniging buitenlucht Westland/Waterweg'. Jaarverslagen van het Instit. v. Gezondheidstechniek.
- Tollenaar, P. and Rijckborst, H. (1975). 'The effect of conifers on the chemistry and mass balance of two large lysimeters in Castricum, The Netherlands'. J. Hydrol. (24), p. 77-87.
- Ulrich, B. (1983). 'Effects of acid deposition' in: 'Acid deposition'. Proc. CEC Workshop Berlin, 9 Sept. 1982, S. Beilke and A. J. Elshout, eds. Reidel Publ. Comp. Dordrecht, p. 31-41.
- Venhuizen, K. D. (1983). 'Verzuurt ook ons grondwater'. H<sub>2</sub>O (16), p. 439-444.
- Vermeulen, A. J. (1977). 'Immissieonderzoek met behulp van regenvangers: opzet, ervaringen en resultaten'. Rapport PWS-Noord-Holland, Dienst voor Milieuhygiëne, 109 p.
- Vermeulen, A. J. (1978). 'Acid precipitation in the Netherlands'. Envir. Sci. & Technol. (12), p. 1016-1021.
- Wind, R. (1952). 'Verslag van een onderzoek naar de invloed van de vegetatie op de kwaliteit van het duinwater'. TNO (Instit. Toegepast Biol. Onderz. in de Natuur), Meded. 12, 127 p.
- Wind, R. (1953). 'Opvang van zout uit de lucht door een dennenbosje in de duinen'. Water (37), p. 34-37 en 45-50.
- Wind, R. (1958). 'The lysimeters in the Netherlands', in Comm. Hydrol. Onderz. TNO, Verslagen en Meded. (3), p. 165-228.
- Wind, R. (1960). 'De lysimeters in Nederland, II', in Comm. Hydrol. Onderz. TNO, Verslagen en Meded. (4), p. 207-263.
- Witkamp, M. and Frank, M. L. (1969). 'Evolution of CO<sub>2</sub> from litter, humus and subsoil of a pine stand'. Pedobiol. (9), p. 358-365.