

# Het optreden van kationenuitwisseling in grondwater

## Inleiding

Aan de hand van chemische analyses van grondwatermonsters uit de archieven van het Rijks Instituut voor Drinkwatervoorziening is een type indeling gemaakt van de verschillende soorten water in enige gebieden in Nederland. Deze indeling is o.a. gebaseerd op chemische verschillen in samenstelling ontstaan door kationenuitwisseling. Het optreden van kationenuitwisseling in grondwater vormt een onderdeel van het promotie onderzoek van de schrijver en is als voordracht gehouden op de cursus „zout grondwater”.

Deze publikatie bestaat uit de volgende punten:

1. Principe kationenuitwisseling
2. Wijze van voorstellen van wateranalyses
3. Literatuur kationenuitwisseling
4. Voorbeelden van kationenuitwisseling
  - a. Zeeland
  - b. Friesland
5. Het gebied tussen de duinen en de Utrechtse Heuvelrug
6. Conclusies

### 1. Principe kationenuitwisseling

Sommige vaste stoffen in contact met een vloeistof binden moleculen en

ionen uit de vloeistof aan hun oppervlak.

Deze binding berust bij moleculen op van der Waals krachten, bij ionen op elektrostatische krachten. In het eerste geval spreken we van moleculaire binding (absorptie) in het tweede geval van ionaire binding.

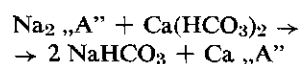
Bij sedimenten in contact met grondwater speelt vooral de ionaire binding een rol. Kleimineralen (vooral Montmorilloniet), het mineraal glauconiet en organisch materiaal kunnen kationen aan hun oppervlak binden. Bij deze kleimineralen berust de binding op een overschot aan positieve ladingen in het kristalrooster. Deze binding wordt bevorderd door het ten opzichte van hun gewicht relatief grote oppervlak van de kleideeltjes. De sterkte van de ionenbinding van de verschillende kationen verloopt volgens de reeks:  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ .

Welke soort ionen aan een klei gebonden wordt, hangt af van de concentraties van de verschillende ionen in de vloeistof. Een klei in zoet water gesedimenteerd zal voornamelijk Ca aan zijn oppervlak binden.

Een mariene klei daarentegen, zal vooral Na uit het zeewater opnemen. In beide gevallen zal zich een evenwicht instellen tussen de ionen uit de vloeistof en de aan de klei gebonden ionen. Wanneer de samenstelling van

de vloeistof verandert treedt ook verandering op in de soort ionen die aan de klei gebonden wordt. De verschuiving van het evenwicht noemt men kationenuitwisseling. De samenstelling van de klei en van de vloeistof veranderen hierbij.

Op vele plaatsen kunnen we aan de chemische samenstelling van het grondwater zien dat er kationenuitwisseling moet hebben plaats gevonden. Wanneer infiltratiewater waarin kalk uit de bodem is opgelost en dat daardoor voornamelijk  $Ca(HCO_3)_2$  bevat, in contact komt met een klei waaraan Na is verbonden (door vroeger contact met zout water) treedt de volgende reactie op:

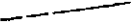
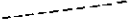
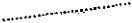
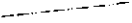
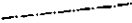
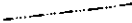
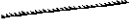
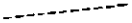




(hierin is „A” het uitwisselingsmateriaal).

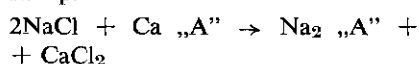
Het water staat  $Ca^{2+}$  af aan de klei en krijgt hier  $Na^+$  voor terug. Doordat de concentratie van het  $HCO_3^-$  ion niet verandert, wordt door deze reactie de hardheid lager en wordt een overmaat van  $Na^+$  over  $Cl^-$  gevormd. Dit wordt gebalanceerd door de  $HCO_3^-$  ionen.

De omgekeerde reactie treedt op wanneer een klei waaraan  $Ca^{2+}$  gebonden is (een sediment vroeger in contact met zoet water) in contact komt met

Afb. 1 - Legenda behorende bij de kaarten profielen en diagrammen.

	grens van het optreden van NaCl			
	grens van het optreden van $NaHCO_3$			
	grens van het optreden van $Ca(HCO_3)_2$ water			
	grens van het optreden van infiltratiewater			
	zoet/zout grens (getrokken bij een Cl gehalte van 150 mg/l)			
	grens tussen het mariene en continentale Holoceen			
	begrenzing van de Holstein transgressie (Friesland)			
	profiellijn			
	afsluitende lagen			
	infiltratiegebieden			
		<b>TYPE</b>	<b>SOORT WATER</b>	<b>SYMBOOL</b>
		<b>A</b>	$Ca(HCO_3)_2$	$\Delta$
		<b>B</b>	Na Cl	$\square$
		<b>C</b>	Na $HCO_3$	$\circ$
		<b>D</b>	$Ca Cl_2$	$\diamond$
		<b>E</b>	mengwater	x
		<b>F</b>	infiltratiewater	$\nabla$

zout water. De volgende reactie treedt nu op:



Het zoute water krijgt door deze reactie een overmaat aan  $\text{Ca}^{2+}$ , die door  $\text{Cl}^-$  ionen gebalanceerd wordt. We spreken nu van het optreden van  $\text{CaCl}_2$  in het water.

Deze reacties zijn te vergelijken met de processen in een onthardingsinstallatie. De tweede reactievergelijking komt overeen met de regeneratie van het uitwisselingsmateriaal (permutiet). In het laboratorium is de kationen-uitwisseling van sedimenten bestudeerd (Schwille 1953, Hecht 1964, Foster 1950).

Men schudt het kleimonster met (hard) leidingwater en men bepaalt de hardheid van dit water. Hierna schudt men een zelfde monster met zeewater (en wast het monster daarna met gedestilleerd water om restanten van het zeewater te verwijderen). Vervolgens schudt men dit zelfde monster met leidingwater. Bij deze tweede proef blijkt de hardheid te zijn verlaagd en men kan uit deze verlaging de uitwisselingscapaciteit van het monster berekenen.

### Samengevat

Kationenuitwisseling waarbij  $\text{NaHCO}_3$  gevormd wordt kan in mariene sedimenten optreden, wanneer het oorspronkelijke zoute water door zoet water wordt vervangen. In continentale sedimenten kan alleen  $\text{NaHCO}_3$  in het water gevormd worden wanneer dit sediment met zout water in aanraking is geweest en wanneer dit zoute water weer door zoet water wordt vervangen. De kationen-uitwisseling waarbij  $\text{CaCl}_2$  gevormd

	mg/l	maeq/l	maeq % (van totale anionenconcentratie)
Cl+ NO <sub>3</sub>	—	—	—
SO <sub>4</sub>	—	—	—
HCO <sub>3</sub>	—	—	—
totaal anionen			
	mg/l	maeq/l	maeq % (van totale kationenconcentratie)
Ca	—	—	—
Mg	—	—	—
Na+K	—	—	—
totaal kationen			

wordt kan alleen optreden wanneer zout water in een sediment infiltreert, dat met zoet water in aanraking is geweest.

$\text{NH}_4^+$  in belangrijke mate voorkomt.

$$\begin{aligned} \text{Som anionen} &= \text{Som kationen} \\ \text{Hardheid}/2,8 &= \text{Ca} + \text{Mg in maeq} \\ \text{Na} &= \text{Som kationen} - (\text{Ca} + \text{Mg}) \end{aligned}$$

### 2. Wijze van voorstellen van wateranalyses

De chemische samenstelling van een bepaald soort water kan op verschillende manieren weergegeven worden. In de hierna volgende voorbeelden zullen Piperdiagrammen en staafjesdiagrammen gebruikt worden.

Beide diagrammen geven de procentuele samenstelling van de drie belangrijkste anionen en de drie belangrijkste kationen weer. De concentratie van de stoffen in mg/l wordt omgerekend tot maeq/l door te delen door het mol.gewicht/waardigheid. Vervolgens wordt de concentratie van een bepaald ion omgerekend tot een percentage van de totale concentratie kationen of anionen.

Analyses waarin wel de anionen afzonderlijk bepaald zijn maar niet de kationen kunnen als volgt worden omgerekend wanneer tenminste de hardheid bekend is. Deze methode is onnauwkeurig wanneer er naast de genoemde anionen en kationen nog

Bij het Piper diagram (Piper, 1944) worden de anionen- en kationen-samenstelling elk door één punt weergegeven in twee gelijkzijdige driehoeken, waarna deze punten overgebracht worden naar een ruitvorming veld (zie afb. 2a). Het voordeel van het Piper diagram is, dat een bepaalde ion-samenstelling door één punt weergegeven kan worden, het nadeel is dat dit onafhankelijk van de totale concentratie gebeurt. Wel heeft Piper voorgesteld, om rond het verkregen punt een cirkeltje te trekken, waarvan de diameter een maat is voor de concentratie. In diagrammen waarin analyses met grote verschillen in concentratie weergegeven worden is dit een weinig praktische oplossing doordat het diagram snel te vol wordt. Vaak wordt het ruitvormige veld zonder de anionen en kationen driehoeken bij illustraties gebruikt.

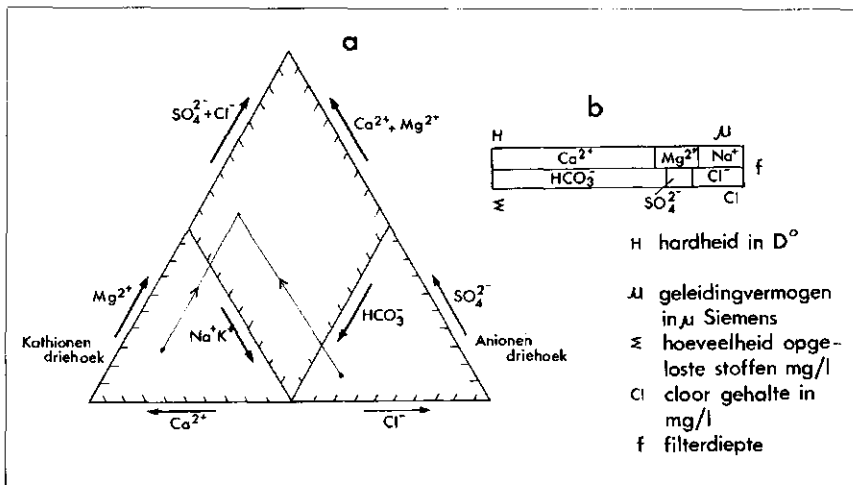
Het staafjesdiagram (afb. 2b) bevat dezelfde gegevens als het Piper diagram. Onder elkaar worden de relatieve concentraties van de anionen en kationen, uitgezet, berekend op dezelfde wijze als bij het Piper diagram. Bij staafjes diagrammen worden meestal nog enkele absolute waarden vermeld zoals bv. hardheid en Cl concentratie.

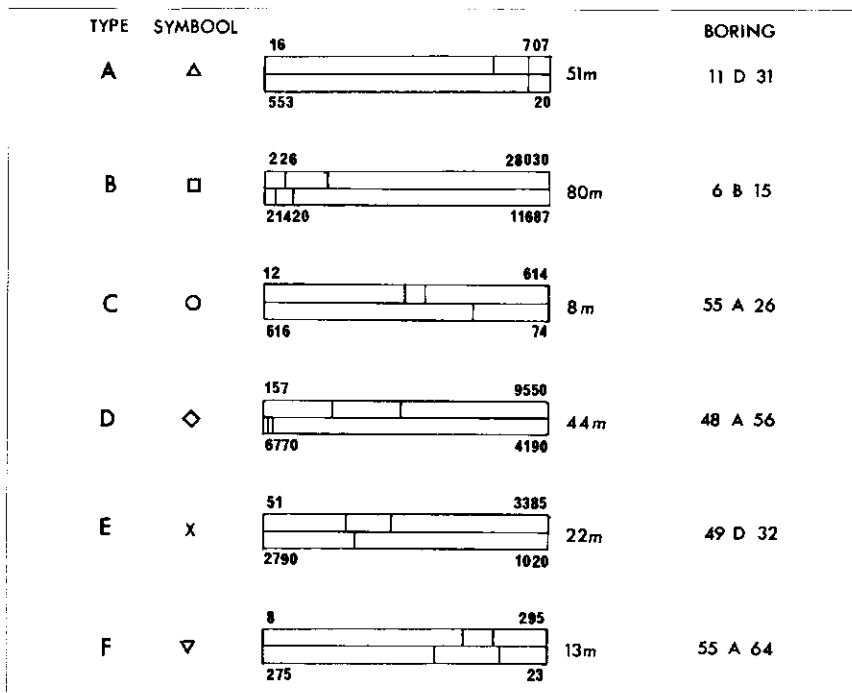
In de literatuur wordt het staafjesdiagram vaak gebruikt om absolute grootheden i.p.v. relatieve weer te geven.

Afb. 4 is een Piperdiagram waarin een aantal velden zijn getekend. Binnen deze velden vallen de punten die de samenstelling van een bepaald type water weergeven. Van elk type is tevens een staafjesdiagram gegeven, in afb. 3.

Type A is calciumbicarbonaat water. De hardheid van dit water ligt tussen

Afb. 2 - Principe van het Piper- en staafjesdiagram.





Afb. 3 - Staafjesdiagrammen van de verschillende watertypen (deze voorbeelden zijn in afb. 4 met symbolen aangegeven).

5 en 15° D, het Cl gehalte is meestal lager dan 20 mg/l. Het SO<sub>4</sub> gehalte meestal lager dan 5 mg/l of afwezig. Dit water kan beschouwd worden als het normale eindproduct van geïnfilteerd regenwater. De sulfaten zijn door sulfaatreductie sterk verminderd. Door het oplossen van kalk uit de bodem is de hardheid betrekkelijk hoog.

Type B is natriumchloride water. Dit water heeft ongeveer zeewater samenstelling, het Cl gehalte is zeer hoog (17000 mg/l) terwijl ook hoge SO<sub>4</sub> gehalten voorkomen.

Type C is water waar natriumbicarbonaat in optreedt. Door kationenuitwisseling is een overmaat van Na<sup>+</sup> over Cl+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ontstaan.

Het Cl gehalte varieert sterk maar ligt meestal onder de 500 mg/l. In de richting van type B neemt het Cl gehalte door menging met zeewater toe. Het sulfaat gehalte van dit water is meestal laag door sulfaatreductie.

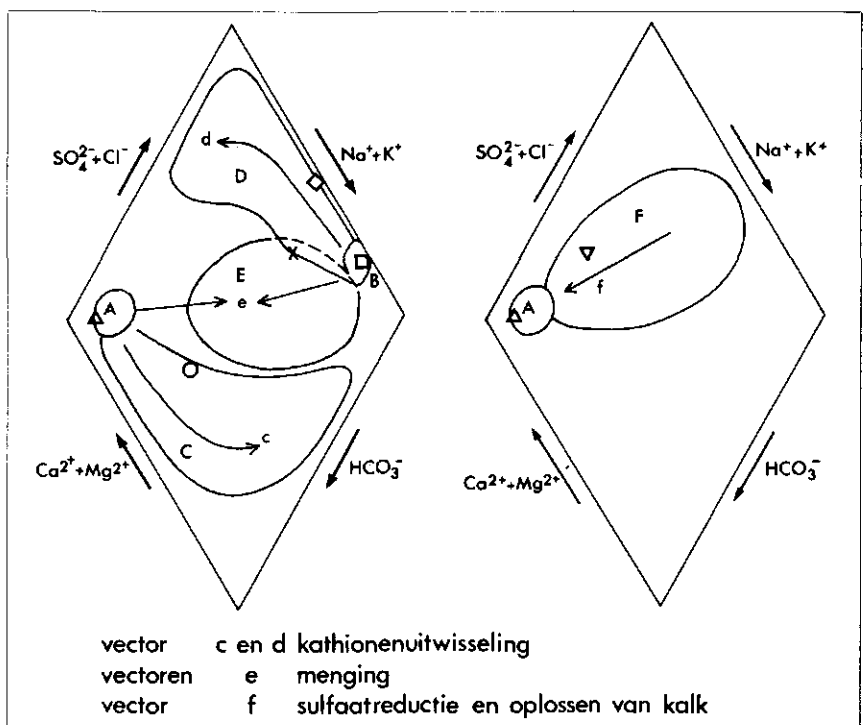
Type D is water waar calciumchloride in optreedt. Door kationenuitwisseling is een overmaat van Ca<sup>2+</sup> over HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ontstaan. De Cl concentratie is meestal groter dan 1000 mg/l.

Type E is mengwater tussen de types A en C enerzijds en de typen B en D anderzijds. De totale ionenconcentratie van het mengwater varieert sterk. Type F is infiltratiewater. De totale ionenconcentratie is laag. De hardheid is meestal lager dan 5°, het Cl ge-

halte lager dan 35 mg/l. De spreiding binnen het Piperdiagram is groot. De sulfaten vormen procentueel een groot aandeel van de anionen.

De pijlen geven in afb. 4 veranderingen aan die in het grondwater optreden. Vector c en d zijn veranderingen door kationenuitwisseling; vector c is de vorming van NaHCO<sub>3</sub>, vector d de vorming van CaCl<sub>2</sub>. Vectors e en f geven menging weer en vector f ver-

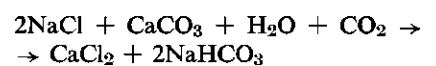
Afb. 4 - Schematische indeling van de verschillende watertypen op het Piperdiagram.



andering van infiltratiewater zoals daling van het SO<sub>4</sub> gehalte door sulfaatreductie en toeneming van de hardheid door het oplossen van kalk.

### 3. Literatuur kationenuitwisseling

Het voorkomen van NaHCO<sub>3</sub> in het grondwater in Nederland is reeds lang geleden beschreven. In 1899 geeft Lorié in een publikatie: „Onze brakke, ijzerhoudende en alkalische bodemwateren” een aantal analyses waarin NaHCO<sub>3</sub> werd aangetoond. De sedimenten waaruit deze monsters getrokken waren bestonden uit schelprijk zand. Hij verklaart de vorming van het NaHCO<sub>3</sub> volgens onderstaande reactie:



Het CaCl<sub>2</sub> zou in de bodem moeten neerslaan daar het in de analyse niet wordt aangetroffen. Ook houdt hij absorptie verschijnselen voor mogelijk.

Versluys komt in 1915 tot de conclusie, dat het optreden van NaHCO<sub>3</sub> water in de Amsterdamse duinen het resultaat is van kationenuitwisseling en dat het optreden gebonden is aan sedimenten die met zout water in aanraking zijn geweest. Ook beschrijft hij, dat daar waar NaHCO<sub>3</sub> water gevonden wordt, het uitwassen van het oorspronkelijke zoute water nog niet compleet is. Rutten valt in 1949 deze stelling aan. Volgens hem is het op-

treden van  $\text{NaHCO}_3$  water slechts gebonden aan het voorkomen van leem en klei lagen, die bij Schoorl van continentale oorsprong zijn. De Na verrijking is volgens hem wel het gevolg van kationenuitwisseling, maar hij stelt dat het uitwisselingsmateriaal niet met zout water in aanraking behoeft te zijn geweest.

Van der Grient en Beltman hebben in 1957 de chemische analyses van grondwater uit Zeeland bewerkt. Het voorkomen van  $\text{NaHCO}_3$  water in Zeeuws-Vlaanderen is door kationenuitwisseling ontstaan, maar wordt door hen niet als een steeds voortgaand van het verdringingsproces van zout door zoet water beschouwd.

Uit verdunningsfactoren berekend t.o.v. Cl, Ca, Mg en Na wordt de verrijking of verarming aan Ca of Na door kationenuitwisseling in een aantal monsters beschreven. In hoofdstuk hydrogeologie van de geologische kaart van Zeeuws-Vlaanderen wordt door Beltman en Van der Heide de uitgestrektheid van het voorkomen van  $\text{NaHCO}_3$  water in het diepe pakket (tweede aquifer) beschreven. De verrijking aan Na wordt gezien als een uitwisseling bij verdringing van

zout door zoet water. Volgens hen is een dynamisch evenwicht bereikt tussen het zoete en zoute grondwater, waarbij de verdringing haar uiterste grens in Zeeuws-Vlaanderen heeft bereikt. De stroming van het water is hierbij doorgegaan.

Gischler (1967) correleert het voorkomen van  $\text{NaHCO}_3$  water, in Friesland met het voorkomen van klei-afzettingen (potklei), in oost-Groningen met het voorkomen van fijn verdeelde bruinkoolresten. Door het relatief grote oppervlak van de kleideeltjes is de mogelijkheid tot het uitwisselen van ionen bij kleien, groot.

Hij beschouwt de aanwezigheid van uitwisselbare Na-ionen in de potklei als een oorspronkelijke eigenschap van dit zoet water sediment, wat in tegenspraak is met het principe van de kationenuitwisseling.

In Duitsland is op enkele plaatsen het ontstaan van  $\text{NaHCO}_3$  water beschreven (Schwille, Hecht). In het Mainzer becken (Schwille, 1953) werd het  $\text{NaHCO}_3$  water gevonden in fluvia-tiele afzettingen, die in het Pleistoceen met zout water afkomstig van het oplossen van steenzout, verzadigd wer-

den. Doordat sindsdien de rivieren dieper zijn ingesneden is dit zout water door zoet water verdreven. Vervolgens is dit zoete water door kationenuitwisseling verrijkt aan Na.

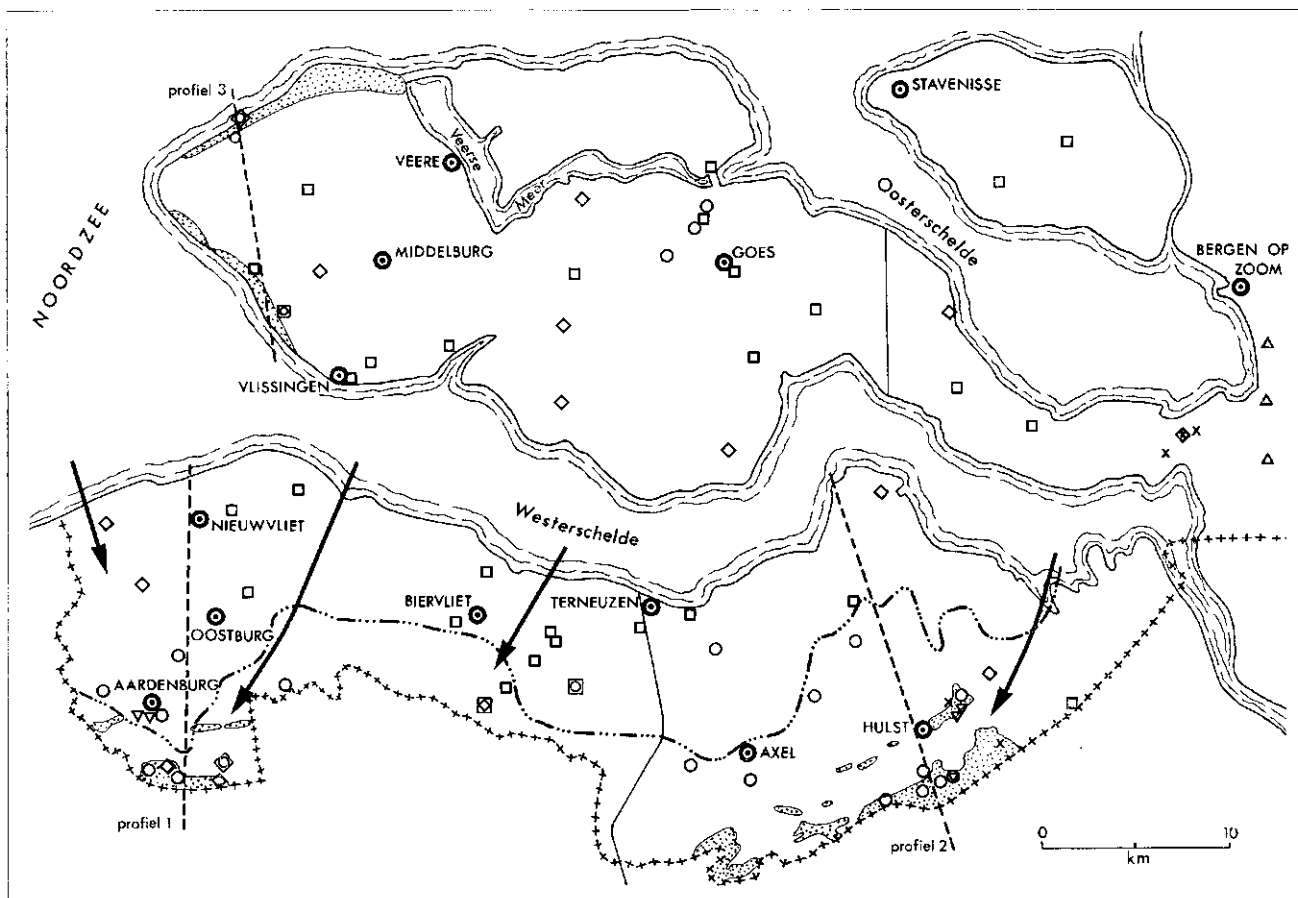
#### 4. Voorbeelden van kationenuitwisseling

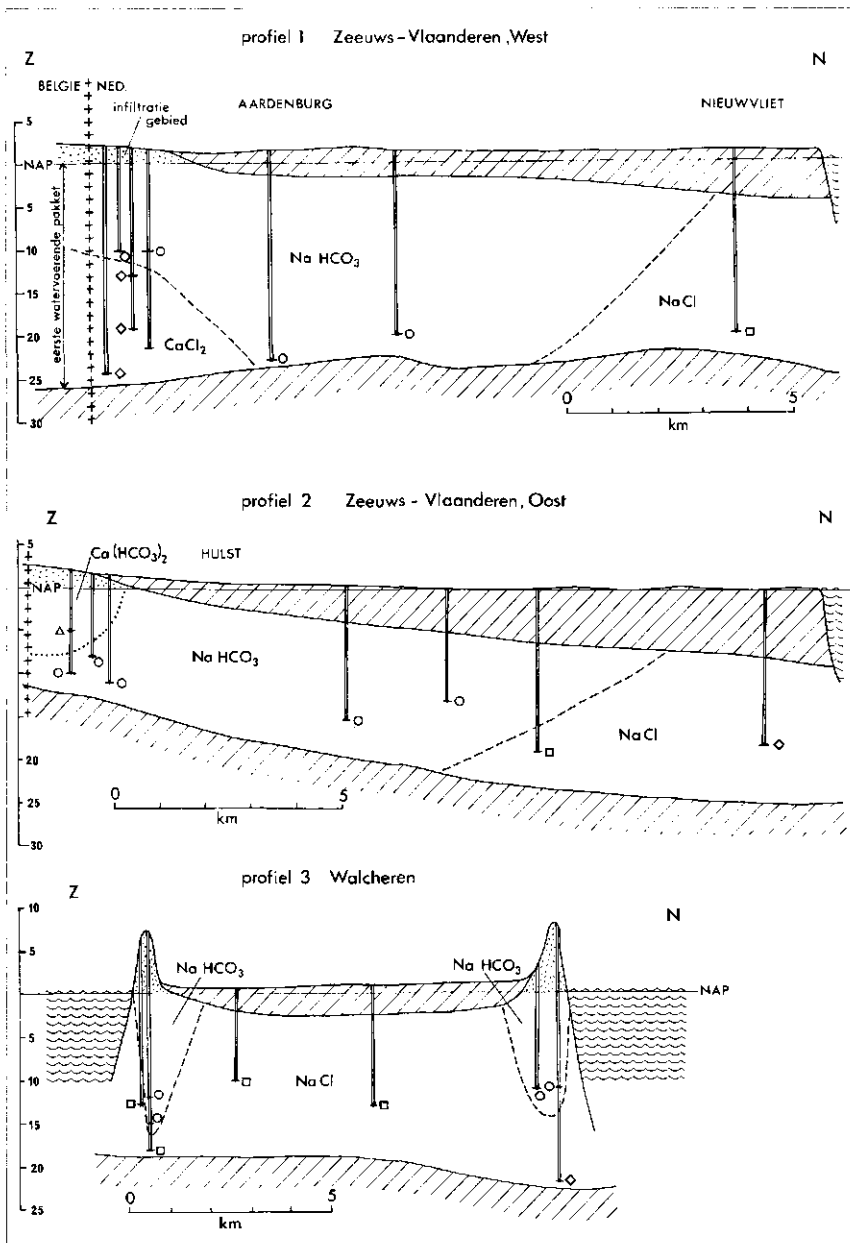
In de hierna volgende voorbeelden wordt het optreden van kationenuitwisseling in een tweetal gebieden beschreven. Voorbeeld a behandelt het zuidelijke gedeelte van de provincie Zeeland, voorbeeld b een gedeelte van de provincie Friesland.

##### a. Zeeland

In het Zuidelijke gedeelte van de provincie Zeeland komen twee watervoerende pakketten voor. Het eerste wordt gevormd door de formatie van Schouwen (alleen in het Westen) en de formatie van Twente. Het tweede door de zanden van Leede. Deze zijn van marien Pliocene oorsprong en hellen naar het noorden. Hierdoor bestaat alleen in het Zuiden van Zeeuws-Vlaanderen informatie over deze zanden. Dit pakket is beschreven door Beltman en Van der Heide

Afb. 5 - Kaart van Zeeland met de voorkomens van de verschillende watertypen.





Afb. 6 - Profiel 1 Zeeuwsch-Vlaanderen West, Afb. 7 - Profiel 2 Zeeuwsch-Vlaanderen Oost, Afb. 8 - Profiel 3 Walcheren.

(1965). In dit voorbeeld zullen we alleen ingaan op de chemie van het grondwater in het eerste watervoerende pakket.

Dit pakket dagzoomt in het Zuiden van Zeeuws-Vlaanderen op de grens met België. Hier liggen dus de infiltratiegebieden van deze aquifer.

Ten Noorden hiervan wordt het watervoerende pakket afgedekt door holocene klei en veenlagen. De grens van het mariene en het continentale Holoceen ligt in het midden van Zeeuws-Vlaanderen. Deze komt overeen met maximale uitbreiding van de zee, de Duinkerken IIIb transgressie die aangegeven is in afb. 5.

De formatie van Twente is een continentale afzetting die tijdens de af-

zetting  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water heeft bevat. In Zeeuws-Vlaanderen vinden we nu  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{NaCl}$  water en op Walcheren en Zuid-Beveland voornamelijk  $\text{NaCl}$  en  $\text{CaCl}_2$  water. Het oorspronkelijke zoete water in deze aquifer is tijdens de transgressies in het Holoceen verzilt. Na het terugtrekken van de zee tegen het einde van het Holoceen is door een zoete grondwaterstroming vanuit de infiltratiegebieden het zoute water in Zeeuws-Vlaanderen weer gedeeltelijk verdrongen. Door kationenuitwisseling is in deze aquifer  $\text{NaHCO}_3$  ontstaan.

Op Walcheren en Zuid-Beveland is alleen verzoeting opgetreden onder de duinen (afb. 8) en in het Oosten waar

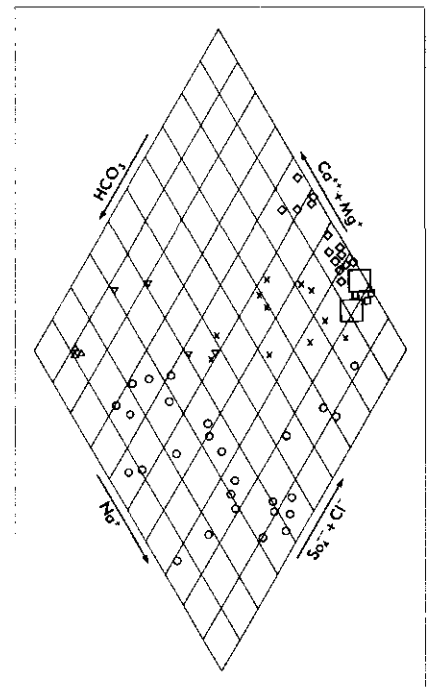
een zoete grondwaterstroming vanuit de infiltratiegebieden in Zw-Brabant het zoute water gedeeltelijk heeft vervangen. Bij Goes wordt het Holoceen doorsneden door een geul die met zand is opgevuld. Deze geul vormt een klein infiltratiegebied en evenals onder de duinen vinden we daar  $\text{NaHCO}_3$  water. In de rest van Walcheren en Zuid-Beveland komt  $\text{NaCl}$  en  $\text{CaCl}_2$  water voor. Het  $\text{NaCl}$  water is onveranderd zeewater, het  $\text{CaCl}_2$  water is door kationenuitwisseling verrijkt aan Ca.

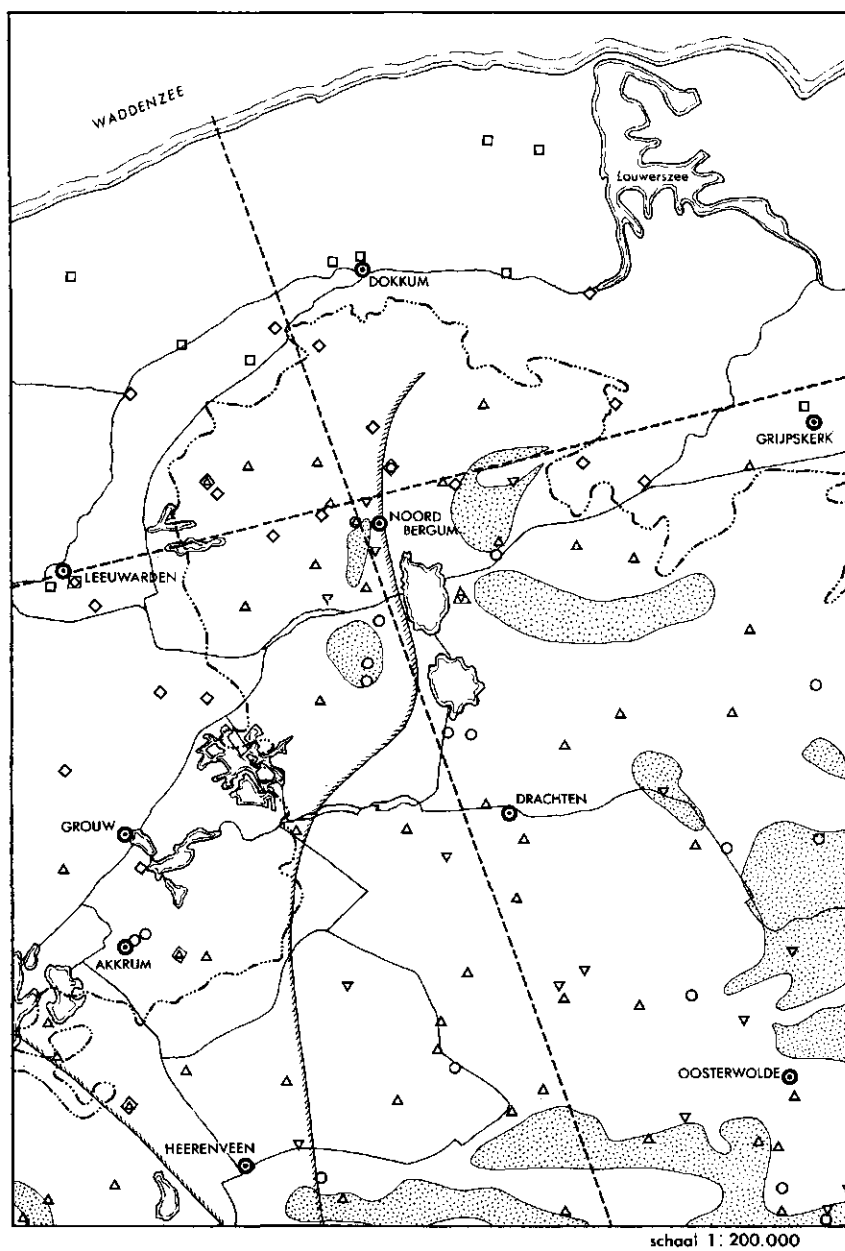
In het laat Holoceen hebben enige inbraken van de zee plaatsgevonden. In het jaar 250 werd het Zwin gevormd, in 1375 werd de Braakman vergroot. De zee drong in deze tijd ook langs Oostburg door tot bij de infiltratiegebieden. Bij de Sint Elizabeth vloed verdween het land van Saafinge en de zee drong door tot bij Hulst.

Op de kaart zijn de inbraken met pijlen aangegeven.

In de buurt van het Zwin vinden we nu nog  $\text{CaCl}_2$  water, terwijl ook bij Aardenburg (afb. 6) nog een restant  $\text{CaCl}_2$  water van de inbraak gevonden wordt. Op het  $\text{CaCl}_2$  water komt hier echter  $\text{NaHCO}_3$  water voor, wat er op wijst dat deze zout water rest op het ogenblik verdrongen wordt door zoet water. In het gebied rond de Braakman vinden we  $\text{NaCl}$  water. Bij Hulst komt  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  water

Afb. 9 - Piper diagram van de verschillende wateranalyses in Zeeland.





Afb. 10 - Kaart van Friesland met de voorkomens van de verschillende watertypen.

voor en een mengwater tussen NaCl en  $\text{CaHCO}_3$  water (afb. 7).

Op het Piper diagram van afb. 9 zijn alle volledige analyses van het eerste watervoerende pakket in Zeeland aangegeven. De verschillende soorten water zijn met symbolen op de kaart van afb. 5 aangegeven.

#### b. Friesland

Het Pleistoceen in de provincie Friesland bestaat uit een 100-200 m dik pakket overwegend zandige afzettingen. Aan de basis hiervan komen mariene zanden voor van het Icenien. Tijdens het Midden Pleistoceen heeft de Holstein zee het Westen van Friesland bedekt. De grens van de Holstein transgressie volgens Gischler (1969) is aangegeven in afb. 10.

In het Pleistoceen zijn in dit gebied geen verdere mariene afzettingen bekend. In de provincie Groningen komen nog wel mariene afzettingen voor namelijk in het Eemien.

De afsluitende lagen die in het Pleistoceen voorkomen zijn potklei en keileem afzettingen. Tussen de verschillende voorkomens is echter geen verband te leggen waardoor een indeling in watervoerende pakketten moeilijk is. Het Pleistoceen wordt in het Noorden en Westen bedekt door mariene holocene kleien. De grens van het optreden van deze zeeklei is aangegeven, in afb. 10 (volgens Gischler 1967).

De verdeling van de verschillende watertypen in Friesland hangt samen met de verdeling van land en zee in het Holoceen. In de gebieden die door

de zee bedekt zijn geweest is zeewater in de pleistocene zanden gedrongen die oorspronkelijk zoet water hebben bevat. We vinden er nu NaCl en  $\text{CaCl}_2$  water, ontstaan uit zeewater dat met behulp van zoetwaterkleien  $\text{Na}^+$  heeft uitgewisseld tegen  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ .

Ten zuiden van Grouw komt in het zeekleigebied op enkele plaatsen  $\text{NaHCO}_3$  water voor. Dit wijst er op, dat het geïnfiltreerde zoute water daar ter plaatse weer wordt vervangen door zoet water, waarbij kationen-uitwisseling is opgetreden. Ook het voorkomen van  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water wijst op infiltratie van zoet water, hoewel dit gebied buiten de bekende infiltratiegebieden ligt. Dat ook zeewater kan zijn geïnfiltreerd of horizontaal toegestroomd is in gebieden buiten het voorkomen van zeeklei blijkt uit enkele analyses van grondwatermonsters uit de buurt van Noordbergum. Dit water, dat veel  $\text{CaCl}_2$  bevat, is veranderd zeewater, dat waarschijnlijk tijdens stormvloed in het Pleistoceen is gedrongen (afb. 11 en 12).

Het optreden van  $\text{NaHCO}_3$  water op diepten tussen 100 en 250 m bij Noordbergum en op ongeveer 50 m diepte ten zuiden en oosten hiervan is een aanwijzing voor vervanging van zout water door zoet. De herkomst van het zoute water, dat de Na ionen aan de kleien heeft afgestaan is moeilijk na te gaan. Alleen bij de diepste boringen waarbij  $\text{NaHCO}_3$  water in het Icenion wordt gevonden, kan de verklaring gezocht worden in het oorspronkelijk zoute formatie water van deze afzetting. In de hierboven liggende voornamelijk continentale afzettingen kunnen tijdens de Holstein transgressie of tijdens het Holoceen zoutwater infiltraties hebben plaats gevonden. In het gebied van Noordbergum waar dikke potklei en keileem afzettingen voorkomen, die infiltratie tijdens het Holoceen zullen hebben bemoeilijkt, is het zout waarschijnlijk tijdens het Holstein geïnfiltreerd. De voorkomens van  $\text{NaHCO}_3$  water ten oosten van Drachten op een diepte van ongeveer 70 m zijn waarschijnlijk ook in verband te brengen met de Holstein zee. Volgens Jelgersma (persoonlijke communicatie) heeft de Holstein zee zich waarschijnlijk verder oostelijk uitgestrekt dan Gischler heeft aangenomen.

Wanneer de kationenuitwisseling heeft plaats gevonden is onzeker. Op plaatsen waar dikke potklei afzettingen gevonden worden op de Holstein

afzettingen zou het  $\text{NaHCO}_3$  water als een restant van een verzoeting van voor de afzetting van de Potklei beschouwd kunnen worden. Ten zuiden van Noordbergum (afb. 11) vindt de verzoeting waarschijnlijk nog steeds plaats.

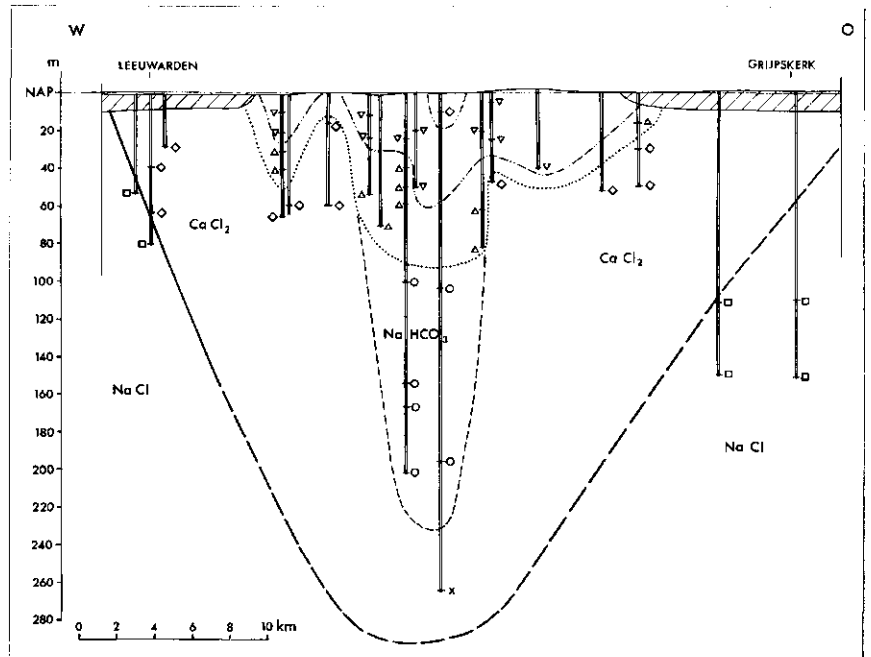
Gischler (1967) beschrijft in Oost-Groningen en Drente enige voorkomens van  $\text{NaHCO}_3$  water namelijk ten zuidoosten van Delfzijl en ten oosten van Emmen.

In beide gebieden kan een connectie gevonden worden met zout water van mariene oorsprong. Het gebied bij Delfzijl ligt binnen het gebied waar marien Holoceen is afgezet, terwijl ten oosten van Emmen mariene Eemlagen voorkomen.

In de gebieden buiten de zeeklei komt in de bovenste 30 m vooral infiltratie water voor, dat met de diepte overgaat in  $\text{CaHCO}_3$  water. Op de kaart van afb. 9 zijn alleen de infiltratiegebieden volgens Gischler aangegeven. Uit de chemische analyses blijkt, dat ook buiten deze gebieden infiltratie van regenwater mogelijk is geweest.

### 5. Het gebied tussen de duinen en de Utrechtse Heuvelrug

Het gebied tussen de duinen en de Utrechtse Heuvelrug zal worden besproken aan de hand van een profiel over Katwijk en Hilversum (afb. 14 en 15). Van een gedeelte van dit profiel is een kaart gemaakt waarop de voorkomens van de verschillende soorten water (afb. 16) en een bij-



Afb. 11 - Profiel over Leeuwarden en Grijskerk.

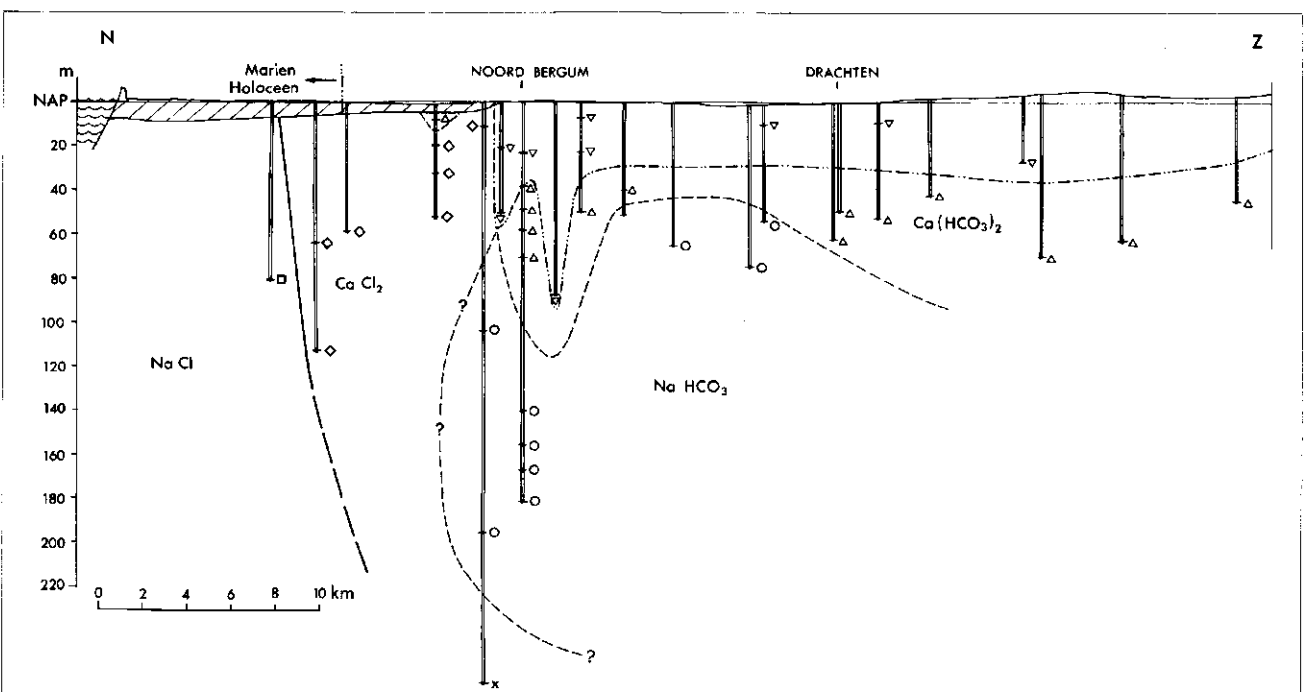
gehoord Piper diagram (afb. 17) is aangegeven.

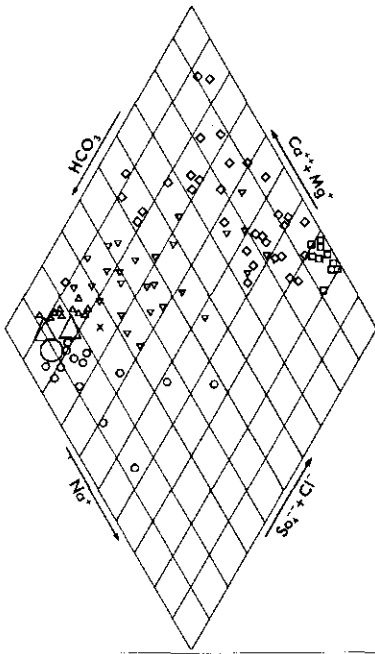
Het gebied bestaat uit pleistocene zanden met een dikte van ongeveer 150-200 m. De basis van het Pleistoceen is evenals in Friesland van mariene oorsprong (Icenien). Verder komen alleen in het Westen mariene lagen van Eemien ouderdom voor. Het Pleistoceen wordt bedekt door holoceene klei en veenlagen, waarvan het westelijke deel van mariene oorsprong is. De grens van het mariene en con-

tinentale Holoceen loopt ongeveer volgens de lijn Amsterdam-Rotterdam over Vinkeveen. De Utrechtse Heuvelrug vormt het infiltratiegebied voor het watervoerende pakket.

Aan beide zijden van het profiel komt zoet,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water voor. Onder de duinen bevindt zich de zoetwaterzak, in het oosten vindt men het afstromende infiltratie water van de Utrechtse Heuvelrug. De overgang van  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  naar zeewater is onder de duinen zeer scherp. Op de

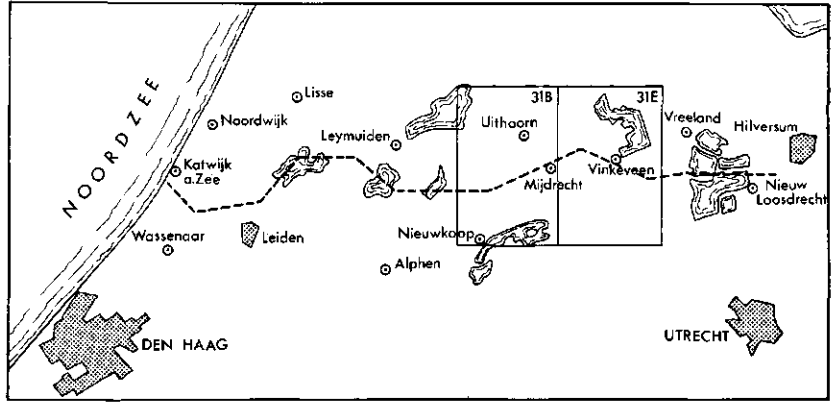
Afb. 12 - Profiel over Noordbergum en Drachten.





Afb. 13 - Piper diagram van de verschillende wateranalyses in Friesland.

overgang die overeenkomt met de zoet/zout grens (getrokken bij een Cl gehalte van 150 mg/l) komen in enkele boringen  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{NaHCO}_3$  in het water voor. Ten westen van de duinen komt bij Leiden een mengwater voor met een hoog Cl gehalte (1500 mg/l Cl). De verandering van het  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water van de Utrecht-



Afb. 14 - Lokatie van het profiel over Katwijk en Hilversum.

se Heuvelrug in westelijke richting verloopt geleidelijk. Er bevindt zich tussen het zoute mengwater gebied ten oosten van de duinen en het  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water van de heuvelrug een brede zone waar  $\text{NaHCO}_3$  water optreedt. Deze zone wordt ter hoogte van Mijdrecht-Vinkeveen onderbroken door een zoutwaterdome.

Door het bemalen van de diepe polder Groot-Mijdrecht is de zoet/zout grens omhooggetrokken en de zoutdome gevormd. Het centrum van de dome bestaat uit  $\text{NaCl}$  water terwijl aan de randen een mengwater tussen het  $\text{NaCl}$  en het  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water van de heuvelrug optreedt.

Deze mengingzone is op de kaart van afb. 16 aangegeven. Aan de kant van

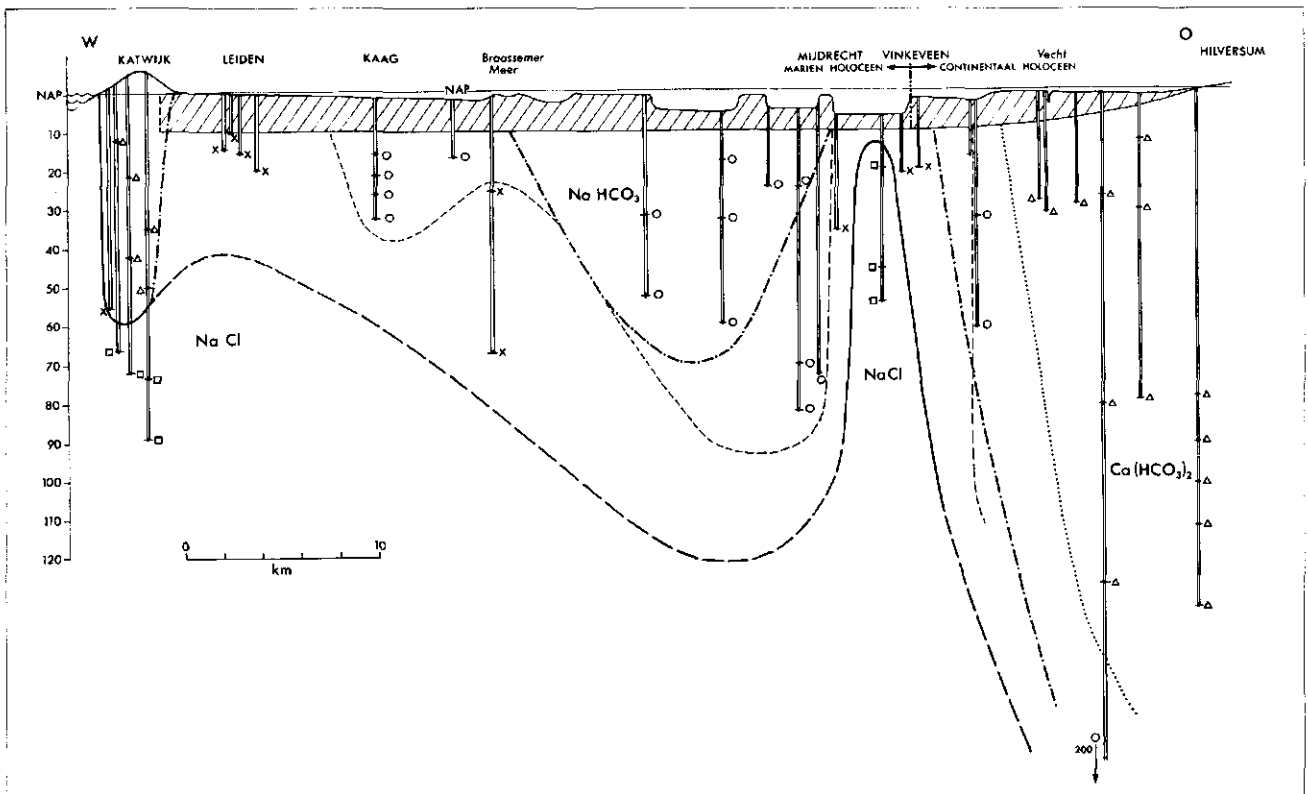
de heuvelrug is de mengingzone breder dan aan de westkant van de zoutdome. Dit hangt samen met de geringe stroming vanuit westelijke richting.

Op het Piper diagram (afb. 17) vallen de punten van het mengwater tussen de velden van punten van  $\text{NaCl}$  water en het  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  gebied.

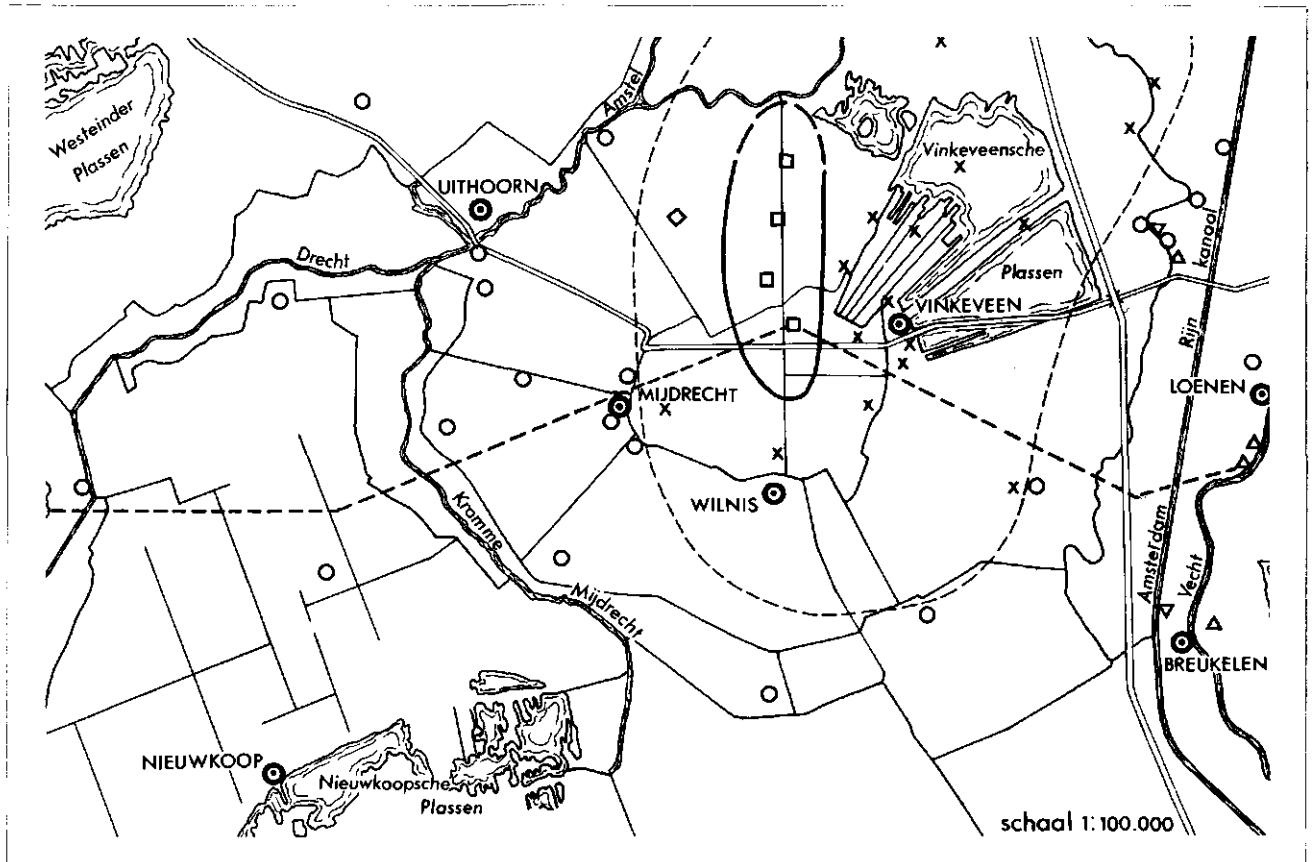
Om menging tussen twee soorten water te kunnen bewijzen moet het mengwater niet alleen op het Piper diagram op een rechte lijn liggen tussen de 2 componenten, maar moet ook voldoen aan de formule: (Piper, 1944)

$$Em = \frac{E_A \times E_B (a + b)}{aE_A + bE_B}$$

Afb. 15 - Profiel over Katwijk en Hilversum.







Afb. 16 - Kaart van het gebied rond de polder Groot-Mijdrecht met de voorkomens van de verschillende watertypen.

Hierin zijn  $E_m$ ,  $E_A$  en  $E_B$  resp. de hoeveelheid opgeloste stoffen in het mengwater, in het water A en in het water van samenstelling B. a en b zijn de afstanden gemeten op het Piper diagram, vanaf het mengwaterpunt tot de punten met samenstelling A resp. B.

Deze formule is gebruikt om de gemiddelde hoeveelheid opgeloste stoffen te berekenen van 15 mengwaters op kaartblad 31E. Voor het  $Ca(HCO_3)_2$  water is aangenomen een hoeveelheid opgeloste stoffen van 500 mg/l en op het Piper diagram het punt met 90 %  $HCO_3$  en 10 % Na.

Voor het NaCl water is het gemiddelde genomen van 7 analyses uit de polder Groot-Mijdrecht met een gemiddelde hoeveelheid opgeloste stoffen van 9816 mg/l.

De berekende hoeveelheid opgeloste stoffen van het mengwater is 980 mg/l. Dit getal ligt zeer dicht bij het bepaalde gemiddelde van 933 mg/l. De zoutdome van de polder Groot-Mijdrecht is te vergelijken met de zoutdome in de Alblasserwaard. In de Alblasserwaard werd boven de zoutdome mengwater gevonden, terwijl langs de flanken kationenuitwisseling was opgetreden (Geirnaert, 1969). De mengzone die zich ten-

Noorden van Leiden langs de duinen uitstrekt is ontstaan door menging van  $Ca(HCO_3)_2$  water afstromend van de duinen met het oorspronkelijk aanwezige NaCl water. In de stad Leiden treedt kationenuitwisseling op. Hier heeft de Oude Rijn het oorspronkelijke zoute water verzoet.

Tegen het einde van het Pleistoceen, na een lange continentale periode, zal in het gebied tussen de tegenwoordige duinen en de Utrechtse Heuvelrug zich uitsluitend zoet water hebben bevonden.

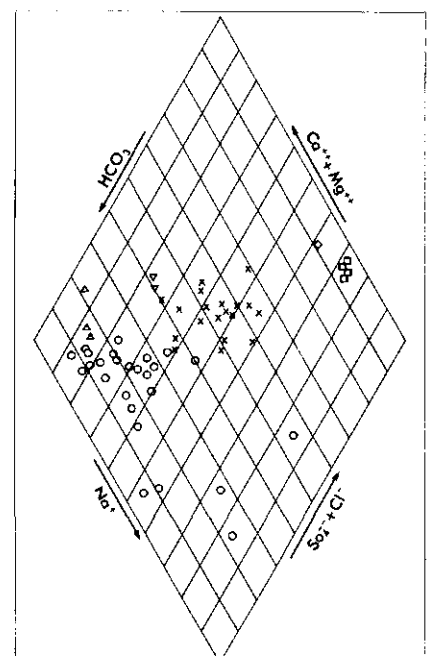
Tijdens de Holocene transgressie is verzilting opgetreden en is Na aan de kleien gebonden. Na het terugtrekken van de zee is door een zoete grondwaterstroming vanuit de Utrechtse Heuvelrug het zoute water door zoet vervangen, door kationenuitwisseling is dit water verrijkt aan Na. Het eerste optreden van  $NaHCO_3$  in het water komt overeen met de grens marien-continentaal Holoceen (afb. 15).

Na de inpoldering van de polder Groot-Mijdrecht is de zoutdome ontstaan en de verzoeting vanuit de heuvelrug is onderbroken.

In het westen is na de vorming van de duinen en de zoetwaterzak daar- onder de verzoeting in oostelijke rich-

ting begonnen. Deze verzoeting heeft alleen in een smalle strook langs de duinen menging tussen zoet en zout water opgeleverd. Dat hier menging en geen kationenuitwisseling optreedt heeft waarschijnlijk te maken

Afb. 17 - Piperdiagram van de verschillende wateranalyses in het gebied rond de polder Groot-Mijdrecht.



met de opwaartse stroming door de kwel.

## 6. Conclusies

In Nederland kan in de meeste gevallen een samenhang tussen zout water van mariene oorsprong en kationenuitwisseling gevonden worden. In de ondergrond van de duinen is dit het eenvoudigst aan te tonen. De vorming van de duinen en de bijbehorende zoetwaterzak is pas van recente datum, terwijl hiervoor alleen zout water ter plaatse aanwezig was. De opeenvolging van de verschillende soorten water in de infiltratiegebieden die met zout water in aanraking zijn geweest is: infiltratie water,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  water,  $\text{NaHCO}_3$  water,  $\text{NaCl}$  water. Deze opeenvolging bestaat in de duinen op Walcheren maar is minder duidelijk in de duinen bij Katwijk, vanwege het onttrekken van water voor de drinkwatervoorziening. Ook in de zoetwaterzak onder de Lek bestaat deze opeenvolging (Geirnaert, 1970). De opeenvolging in horizontale

richting is in Zeeuws-Vlaanderen en de Utrechtse Heuvelrug vanuit de infiltratiegebieden gezien dezelfde. In al deze gevallen kan van een zich steeds voortzettende verzoeting gesproken worden. De beperking van deze verzoeting is bij de duinen de wateronttrekking en het Badon Ghyben evenwicht tussen het zoete en het zoute water. Bij de Lek en de polder Groot-Mijdrecht zijn het de door de kwel optredende zoutwaterdome. In Friesland is door de dikke potklei afzettingen de voortdurende verzoeting moeilijk aan te tonen.

Het mengwater is een ander probleem. Waarom treedt in plaats van de menging geen kationenuitwisseling op. Hoewel met de laboratoriumproeven bewezen is dat de uitwisseling bijzonder snel gaat is het optreden van mengwater misschien te beschouwen als een stadium voor de vorming van  $\text{NaHCO}_3$ . De mengwaters in de Alblasserwaard en de polder Groot-Mijdrecht zijn van recente oorsprong namelijk sinds de inpoldering.

## Literatuur

- Beltman, J. H. en Van der Heide, S., 1965. *Hoofdstuk Hydrogeologie bij de Toelichting van de Geologische kaart van Nederland*. Blad Zeeuwsch-Vlaanderen, Rijks Geologische Dienst, Haarlem.
- Foster, M. D., 1951. *The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf Coastal Plains*. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 1.
- Geirnaert, W., 1969. *Preliminary Report on Hydrochemical investigations in the Western Netherlands*. *Geologie en Mijnbouw* vol. 48 (2).
- Geirnaert, W., 1970. *Hoofdstuk Hydrogeologie bij de toelichting van de Geologische kaart van Nederland*. Blad Gorinchem Oost, Rijks Geologische Dienst, Haarlem.
- Geologische kaart van Zeeuws-Vlaanderen, 1965. Rijks Geologische Dienst, Haarlem.
- Gischler, Chr. E., 1967. *A semi qualitative study of the hydrogeology of the North Netherlands*. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser.* 24.
- Griend, van der, J. H. en Beltman, J. H., 1957. *Chemische samenstelling van het grondwater*. H. VI van de Agrohdrologische Profielen van Zeeland. Staatsdrukkerij en Uitgeverijbedrijf.
- Hecht, G., 1964. *Über das Vorkommen natriumhydrogenkarbonathaliger Wässer in Thüringen*. *Z. f. angew. Geologie*, 10, H. 5.
- Lorié, J., 1899. *Onze brakke, ijzerhoudende en alkalische Bodemwateren*. *Verh. Kon. Akad. Wetensch.*, deel VI no. 8.
- Piper, A. M., 1944. *A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water-Analyses*. *Am. Geophys. Union Trans.*, V, 25.
- Rutten, M. G., 1949. *Exchange of Cations in Some Dutch Subterranean Waters*. *Geologie en Mijnbouw* 11, 4.
- Schwille, F., 1953. *Natriumhydrogenkarbonat- und Natriumchlorid- Wässer im tieferen Untergrund des Mainzer Beckens*. *Notizbl. Hess. L. A. Bodenforsch.*, 81.
- Schwille, F., 1956. *Ionentausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässern*. *Z. dt. Geol.*, Bd. 106.
- Versluys, J., 1915. *Chemical actions in the subsoil of the dunes*. *Proc. kon. Akad. Wetensch.*, Vol. XVIII, IV.

## Algemeen

- Hem, J. D., 1959. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. *Geol. Surv. Water-Supply Paper* 1473.
- Jelgersma, S., 1961. *Holocene Sea Level Changes in the Netherlands*. *Med. Geol. st. serie C.*, VI, no. 7.
- Pannekoek, A. J., et al, 1956. *Geologische Geschiedenis van Nederland*. Staatsdrukkerij- en Uitgeverijbedrijf, 's-Gravenhage.