

o+bn

Kennisnetwerk OBN

Invloed van met nutriënten
verrijkt grondwater op
kwelafhankelijke ecosystemen



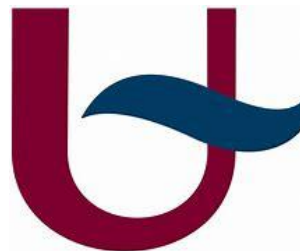
Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen

Drs. C.J.S. Aggenbach - KWR

Dr. J.J. Nijp - KWR

Msc. P. Huyghe – Universiteit Antwerpen

Prof. Dr. R. van Diggelen – Universiteit Antwerpen

The logo for KWR (Knowledge and Water Research Institute) features the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font. The letter 'K' is stylized with a light blue wave-like shape at its base, and the letter 'R' also has a light blue wave-like shape at its base.

ontwikkeling+beheer natuurkwaliteit

o+bn

provincie Drenthe

provincie limburg



provincie Overijssel

©2020 VBNE, Vereniging van Bos- en Natuurterreineigenaren

Rapport nummer 2020/OBN242-BE

OBN-2017-91-BE

Driebergen, 2020

Deze publicatie is tot stand gekomen met een financiële bijdrage van BIJ12, het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit en de provincie Drenthe, provincie Limburg en provincie Overijssel.

Teksten mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Dit rapport is ook verschenen als rapport R 020-R258 van de Universiteit Antwerpen, Ecosystem management Research Group.

Wijze van citeren: Aggenbach, C.J.S., J.J. Nijp, P. Huyghe, R. van Diggelen, 2020.

Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen. Rapport nummer 2020/OBN242-BE, VBNE, Driebergen.

Deze uitgave is online gepubliceerd op www.natuurkennis.nl

Samenstelling	Drs. C.J.S. Aggenbach - KWR Dr. J.J. Nijp - KWR Msc. P. Huyghe – Universiteit Antwerpen Prof. Dr. R. van Diggelen - Universiteit Antwerpen
Kwaliteitsborging	Prof. Dr. P.J. Stuyfzand, Dr. B. van der Grift

Foto voorkant	Geleenbeekdal kalkmoeras. Fotograaf: Camiel Aggenbach
---------------	---

Productie	Vereniging van Bos- en Natuurterreineigenaren (VBNE)
Adres:	Princenhof Park 7, 3972 NG Driebergen
Telefoon:	0343-745250
E-mail:	info@vbne.nl

Voorwoord

Behoud maar zeker ook het herstel van biodiversiteit behoort tot de kerndoelen van de overheid. Om dit doel te realiseren ontwikkelt en verspreidt het Kennisnetwerk Ontwikkeling en Beheer Natuurkwaliteit (OBN) daarvoor toepasbare kennis over herstelmaatregelen voor Natura 2000, de aanpak van stikstof, de leefgebiedenbenadering, de ontwikkeling van nieuwe natuur én het cultuurlandschap.

Verontreiniging van toestromend grondwater vormt een potentieel ernstige bedreiging voor grondwaterafhankelijke habitattypen. In beekdalen zijn zulke ecosystemen voor hun voortbestaan vaak afhankelijk van kwel. Grondwater is in het recente verleden en wordt nog steeds, vervuild met nitraat door (over)bemesting en door invang van atmosferische N-depositie in bossen. Door omzettingen in de ondergrond kunnen ook hoge sulfaatconcentraties ontstaan, die bij transport naar de standplaats een minstens zo groot nadelig effect kunnen hebben. Ook kunnen de concentraties van fosfaat, ijzer, calcium en de alkaliniteit sterk beïnvloed worden door biogeochemische processen in de (ondiepe) ondergrond.

De aanvoer van nitraat en/of sulfaat houdend grondwater heeft daarom niet alleen invloed op de trofietoestand van grondwaterafhankelijke systemen, maar ook op de zuurbuffering en beschikbaarheid van toxische stoffen. Het huidige beleid (o.a. KRW) richt zich nog niet op de sulfaatproblematiek in het grondwater en normen voor nitraat zijn niet afgestemd op vereisten die kwelafhankelijke natuur stelt aan de grondwaterkwaliteit.

De resultaten van het in dit rapport beschreven onderzoek naar 'Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen' geeft handvatten voor inrichting en beheer van natuurterreinen en hun omgeving om vast te stellen onder welke omstandigheden stofbelasting (aanvoer van nutriënten (N, P, K) en zwavel (S)) in toestromend grondwater een knelpunt voor natuurtypen in kwelgebieden zijn. Dit onderzoek is daarmee relevant voor beleidsmakers en beheerders. Het beoogt kennis en methoden aan te reiken waarmee de biogeochemische effecten van belastende stoffen in grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen kunnen worden geëvalueerd.

Ik wens u veel leesplezier,

Teo Wams
Voorzitter van de OBN Adviescommissie

Inhoud

Samenvatting	6	
Summary	14	
1. Inleiding	22	
1.1	Nutriëntenrijk grondwater en kwelafhankelijke natuur	22
1.2	Doel van het onderzoek	24
1.3	Onderzoeksvragen	24
1.4	Afbakening onderzoek	26
1.4.1	Landschappelijke en abiotische begrenzing van het studieonderwerp	26
1.4.2	Biotische begrenzing	27
1.5	Aanpak	28
2. Resultaten review	30	
2.1	Range van verblijftijden en kwelfluxen van grondwater	30
2.1.1	Introductie	30
2.1.2	Verblijftijden	31
2.1.3	Kwelfluxen	35
2.2	Concentraties nutriënten en macro-ionen in uitspoelingswater en bovenste grondwater	44
2.2.1	Introductie	44
2.2.2	Aanpak	44
2.2.3	Resultaat analyse provinciale meetnetten	45
2.2.4	Trends nitraatconcentratie in uitspoelingswater op nationale schaal	48
2.2.5	Trends van de nitraatconcentratie in het ondiepe grondwater op regionale schaal	49
2.2.6	Trends sulfaatconcentratie in uitspoelingswater op nationale schaal	52
2.2.7	Conclusies	53
2.3	Biogeochemische processen in watervoerende pakketten	54
2.3.1	Aanpak	54
2.3.2	Resultaat	54
2.3.3	Conclusies	61
2.4	Chemisch buffervermogen van watervoerende pakketten	62
2.4.1	Aanpak	62
2.4.2	Resultaat	62
2.4.3	Conclusies	79
2.5	Stofbelasting in kwelgebieden door toestroming grondwater	80
2.5.1	Aanpak	80
2.5.2	Resultaat	81

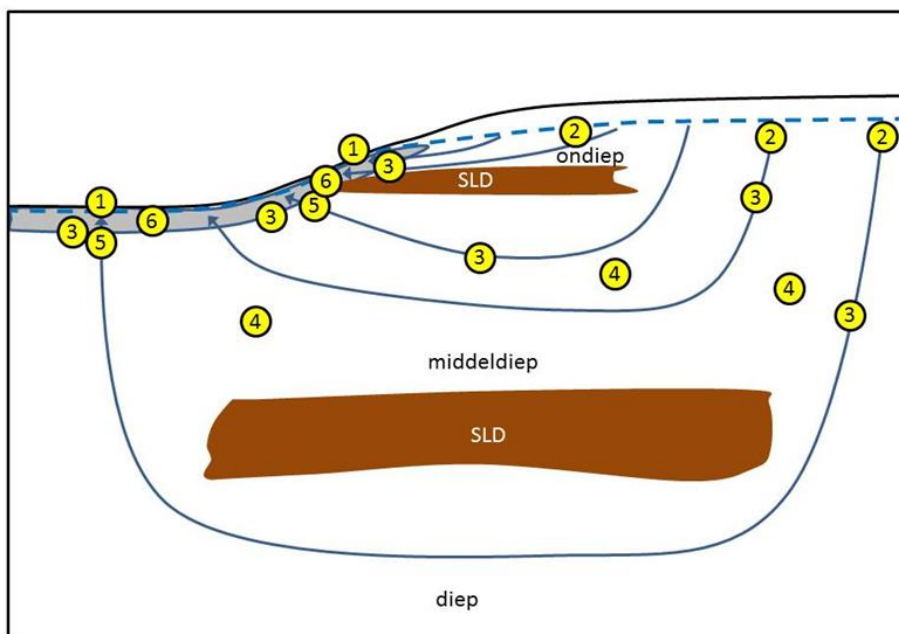
2.5.3	Conclusies	88
2.6	Consequenties van stofbelastingen op de korte en langere termijn voor de standplaatscondities van kwelzones	89
2.6.1	Aanpak	89
2.6.2	Resultaat	91
2.6.3	Conclusies	102
3.	Beoordeling effecten vermest grondwater en interne maatregelen	105
3.1	Bepalen kritische belasting met nutriënten en sulfaat voor natuur in kwelgebieden	105
3.1.1	Aanpak	105
3.1.2	Resultaat	106
3.1.3	Conclusies	112
3.2	Beoordelingsmethode effecten van vermest grondwater voor kwelafhankelijk natuurtypen	114
3.3	Mogelijke maatregelen binnen natuurterreinen tegengaan/ beperken negatieve effecten van vermest grondwater op kwelafhankelijke natuurtypen	121
4.	Vervolgonderzoek voor onderbouwen van maatregelen stoppen/ verminderen van vermesting van grondwater	125
4.1.1	Lacunes met betrekking tot inschatting wanneer toestromend vermest grondwater een risico vormt	125
4.1.2	Lacunes ten aanzien van uitwerking van maatregelen	127
5.	Literatuur	130

Samenvatting

Probleemstelling

Kwelgebieden, die onder andere voorkomen in beekdalen, worden gevoed met water dat op zekere afstand in de bodem infiltreert, ondergronds naar lager gelegen gebieden stroomt, en daar weer omhoog 'kwelt'. Kwelwater is onder natuurlijke omstandigheden veelal relatief voedselarm, heeft een lage zuurgraad (hoge pH), en bevat verhoogde gehalten basische kationen, zoals calcium, magnesium, en ijzer. Op plekken waar kwelwater de wortelzone bereikt, komt vaak waardevolle natuur voor met plantensoorten die gebonden zijn aan dit specifieke kwelmilieu.

De precieze chemische samenstelling van kwelwater wordt beïnvloed door een veelheid van natuurlijke en antropogene processen (figuur 1). In de afgelopen decennia zijn infiltratiegebieden als gevolg van landbouwkundig gebruik aanzienlijk bemest, en ook bij het huidige landgebruik kunnen ongewenste stoffen, waaronder nitraat, nog naar het grondwater uitspoelen en op termijn de kwelzone bereiken. Daarnaast kunnen deze uitgespoelde stoffen reageren in de ondergrond, waardoor de grondwaterkwaliteit verandert en onder andere de sulfaatconcentratie kan toenemen. Als als grondwater met hoge nitraat en/of sulfaatconcentraties de kwelzone bereikt, kunnen nutriëntenarme condities en de daaraan gebonden natuurtypen verdwijnen.



Figuur 1: Conceptueel schema van processen die optreden langs de stroombaan tussen infiltratiegebied en kwelzones in beekdalen, waarbij de getallen corresponderen met de eerste zes onderzoeksvragen. Kwelgebieden in beekdalen (1) worden gevoed met water dat op zekere afstand in de bodem infiltreert (2) en vandaar ondergronds naar het lager gelegen beekdal stroomt (3) en daar omhoog stroomt (5). De chemische samenstelling van kwelwater wordt beïnvloed door een veelheid van processen, zowel in het brongebied (het infiltratiegebied), langs de stroombaan van het grondwater, als in de kwelzone. Afhankelijk van de eigenschappen van de ondergrond (4) en de bodem van het kwelgebied (6) kan de chemische samenstelling van het grondwater dat de wortelzone in de kwelzone bereikt door geochemische processen in de ondergrond afwijken van het infiltrerend water. Het landgebruik in infiltratiegebieden bepaalt de samenstelling van het infiltrerende grondwater, en de hoogteligging en oppervlakte ervan de stroomsnelheid van het grondwater en daarmee de kwelflux.

Het besef dat antropogene invloeden in infiltratiegebieden de waardevolle natuur in kwelgebieden kunnen bedreigen neemt toe. Een duidelijk kader om te beoordelen bij welke kwaliteit het toestromend grondwater schadelijk is voor natuur ontbreekt echter. Een belangrijke oorzaak hiervoor is dat er geen eenduidige relatie is tussen stofconcentraties in het infiltratiewater en

effecten op kwelafhankelijke natuurtypen. Dit komt doordat 1) de grondwaterkwaliteit in de ondergrond verandert; 2) deze omzettingsprocessen kunnen veranderen door chemische uitloging van watervoerende pakketten; 3) de stofbelasting (concentratie x kwelflux) op kwelgebieden belangrijk is (en niet alleen de stofconcentratie); 4) in de reactieve bodem van kwelgebieden chemische omzettingen kunnen plaatsvinden.

Veelal zijn de omzettingsprocessen in de ondergrond van doorslaggevende betekenis voor de effecten op de biogeochemie van de bodem en vegetatie in kwelzones. Door de veelzijdige interacties is het lastig om generieke grenswaarden op te stellen voor stofconcentraties in relatie tot bescherming van kwelafhankelijke natuurtypen.

Doel en onderzoeksvragen

Het doel van dit onderzoek is om voor inrichting en beheer van natuurterreinen en hun omgeving handvatten te geven om vast te stellen onder welke omstandigheden stofbelasting (i.e., aanvoer van nutriënten (N, P, K), en zwavel (S)) in toestromend grondwater een knelpunt voor natuurtypen in kwelgebieden zijn. Dit onderzoek is daarmee relevant voor beleidsmakers en beheerders. Het beoogt kennis en methoden aan te reiken waarmee de biogeochemische effecten van belastende stoffen in grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen kunnen worden geëvalueerd. De aanbevelingen van dit onderzoek zullen worden gebruikt voor vervolgonderzoek dat bijdraagt aan het plannen en dimensioneren van preventieve maatregelen om de oorzaak van belastende stoffen weg te nemen, of terug te brengen naar een gewenst niveau.

Doordat het effect van stofbelasting op kwelvegetatie relatief onbekend terrein is, en door de gebrekkige beschikbaarheid van meetgegevens langs grondwaterstroombanen in/naar natuurgebieden, is de insteek van dit onderzoek noodgedwongen veelal theoretisch. De nadruk ligt daarmee vooral op het bieden van kwalitatieve handvatten en relatieve verschillen tussen verschillende situaties inzichtelijk te maken. Bij deze aanpak zijn de exacte getallen minder nauwkeurig, maar ook minder relevant. In een volgende fase, na het vullen van kennislacunes, zouden meer kwantitatieve richtlijnen gegeven kunnen worden.

Een tiental onderzoeksvragen, die betrekking hebben op de relevante aspecten langs de stroombaan van infiltratie- naar kwelgebied (zie Figuur 2) en de effecten op natuurtypen, vormden de leidraad voor dit onderzoek.

Vragen 1 t/m 6 hebben betrekking op processen op de stroombaan van infiltratiegebied naar kwelgebied. Op basis van de antwoorden op bovenstaande vragen worden de volgende vragen 7 t/10 beantwoord.

In onderstaande tekst volgt per vraag een korte samenvatting.

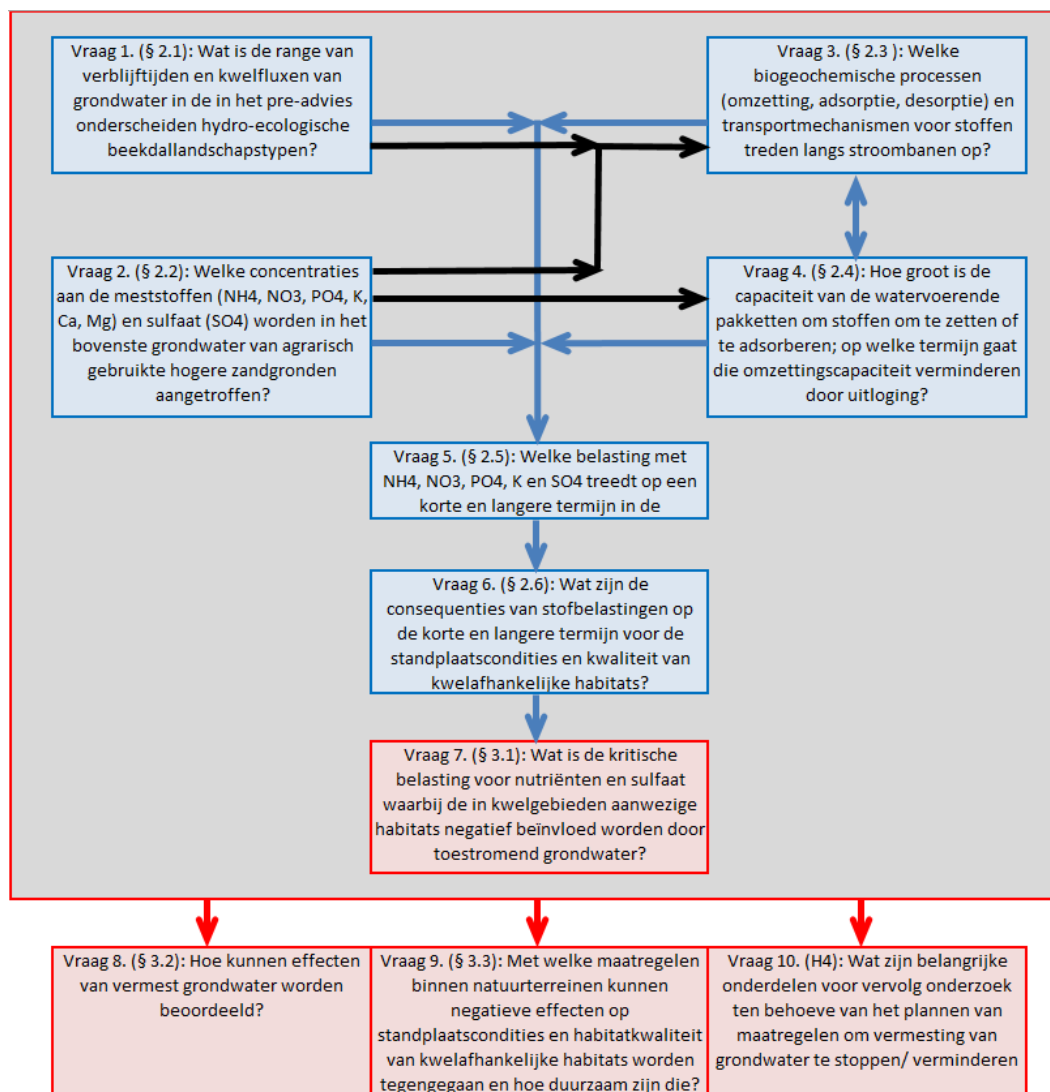
Range van verblijftijden en kwelfluxen van grondwater (vraag 1, par. 2.1)

Op basis van literatuurstudie is de range van verblijftijden en fluxen van grondwater dat kwelzones in beekdalen bereikt verkend. Beekdalen met een klein intrekgebied (tot enkele 100'en meters breed) hebben een geringe verblijftijd van enkele jaren tot ca. 20-30 jaar. Beekdalen die gevoed worden vanuit grotere intrekgebieden (breedte > 1 km) ontvangen naast jong grondwater ook ouder grondwater dat enkele eeuwen oud kan zijn.

Binnen de hoofdtypen van de hydro-ecologische beekdaltypen is een grote range aan kwelfluxen aanwezig. In beekdaltypen in regio's met weinig reliëf (hoofdtypen afvoerloze laagten en weinig hellende beekdalen variëren kwelfluxen sterk (0.1-35 mm/d). In sterk hellende beekdalen kan de kwelflux tot enkele tientallen mm/d bedragen. Ook binnen de hoofdtypen treden grote verschillen op tussen gebieden, en zelfs binnen een beekdal kan sprake zijn van grote ruimtelijke variatie van kwelfluxen. Ook de kwelflux vertoont grote variatie door de tijd.

Concentraties nutriënten en macro-ionen in uitspoelingswater en bovenste grondwater (vraag 2, par. 2.2)

De nitraatconcentratie (NO_3) in het uitspoelingswater van inzigggebieden hangt niet alleen sterk af van de N-bemesting, maar wordt ook sterk bepaald door de grondwaterstand in het inzigggebied. Onder droge bodems zijn NO_3 -concentraties veel hoger dan onder bodems met een hoge grondwaterstand. Dit komt door een sterkere denitrificatie in natte bodems. Sinds de piek in de jaren '80 (ca. 3 tot 4 mmol/l \approx 190-250 mg NO_3 /l) is de NO_3 -concentratie sterk gedaald naar 0.8-1.3 mmol/l (\approx 50-80 mg NO_3 /l). Deze piek van NO_3 -belasting in de jaren '80 werkte vertraagd (jaren '90) door in het ondiepe grondwater van zandgebieden. Op basis van de provinciale meetnetten zijn er voor de periode 2000-2017 geen duidelijke verschillen in gemiddelde NO_3 -concentraties van het uitspoelingswater en ondiepe grondwater tussen grasland op zand, akker op zand en akker op leem. Op basis van de gegevens uit het Landelijk Meetnet Mestbeleid (LMM) van zowel zand- als lössgronden blijkt de NO_3 -concentratie in het uitspoelingswater sinds 2005 bij akkerbouwbedrijven hoger te zijn dan bij melkveebedrijven. Ammonium concentraties zijn doorgaans laag (<0.3 mmol/l \approx <7 mg NH_4 /l) in verhouding tot NO_3 -concentraties. De gemiddelde totale fosfaatconcentraties in grondwater variëren van 0.2 tot 15 $\mu\text{mol/l}$ (\approx 0.02-0.42 mg PO_4 /l), en hangen niet duidelijk samen van landgebruik.



Figuur 2: Samenhang tussen de onderzoeksvragen en de onderdelen van het onderzoek.

De sulfaatconcentraties in het uitspoelingswater en ondiepe grondwater zijn op basis van de provinciale meetnetten sterk variabel (0.3 tot ca. 3 mmol/l \approx 29-290 mg/l) binnen gecombineerde landgebruik \times bodem categorieën. De hoogste uitschieters treden op in uitspoelingswater op zandgronden met akkers, graslanden en boomgaarden in Limburg. Gedurende de periode 2002-2015 zijn SO_4 -concentraties in het uitspoelingswater onder zand- en lössbodems hoger dan de concentratie die verwacht wordt op basis van de atmosferische S-depositie, vermoedelijk door een bijdrage van bemesting aan de uitspoeling van SO_4 . Door veranderingen in bemesting en het gebruik van zwavelhoudende reststoffen kan de sulfaatuitspoeling in de toekomst toenemen. Het moment van infiltratie is belangrijk voor de sulfaatconcentratie wegens de vroegere grote bijdrage van de S-depositie aan de sulfaatbelasting (piek in de jaren '60).

Biogeochemische processen in watervoerende pakketten (vraag 3, par. 2.3)

Het inspoelingswater in landbouwgronden voert nitraat en sulfaat aan naar het grondwater. Beide stoffen ondergaan redoxreacties in de ondergrond, die er voor kunnen zorgen dat deze belastende stoffen de kwelzone niet bereiken. Nitraat wordt gedenitrificeerd tot stikstofgas (N_2) door anaërobe afbraak van organisch materiaal en/of oxidatie van ijzersulfiden (pyriet). Bij oxidatie van ijzersulfiden worden sulfaat en ijzer gevormd die met het grondwater meegevoerd worden naar de kwelzone. Sulfaat kan verder op in de stroombaan in lagen met reactieve organische stof worden gereduceerd naar sulfiden in combinatie met anaërobe afbraak van organische stof en/of omzetting van ijzerhydroxiden. Gezien de grote rol van sulfaat in biochemische processen, is het voor de evaluatie van effecten van stofbelasting op kwelgebieden noodzakelijk om naar aanvoer van sulfaat te kijken.

Bovengenoemde redoxreacties vormen of consumeren zuur (H^+), en beïnvloeden daarmee de basenhuishouding en zuurgraad in het watervoerende pakket. Bij volledige pyrietoxidatie door nitraat komt H^+ vrij, wat leidt tot oplossing van kalk. Indien er geen kalk aanwezig is, of dit volledig opgelost is, leidt dit tot desorptie van basische kationen (Ca en Mg). Daarmee kan denitrificatie van nitraat door pyrietoxidatie leiden tot uitloging van kalk en basische kationen, en daarmee dus ook tot tijdelijk verhoogde Ca en Mg concentraties in het grondwater. Anaërobe afbraak van organische stof consumeert zuur, waardoor kalkoplossing en vrijkomen van basische kationen veel minder snel zal verlopen. De voorraad reactief pyriet en organisch stof in het watervoerend pakket bepaalt het netto effect op de zuurgraad.

Chemisch buffervermogen van watervoerende pakketten (vraag 4, par. 2.4)

De voorraad van pyriet en reactief organische stof, en daarmee het vermogen om nitraat- en sulfaatbelasting te bufferen, verschillen sterk per afzetting. Van de zandige afzettingen treden de hoogste pyrietgehalten op in de formatie van Kreftenheye (veel in het oostelijke zandgebied), terwijl andere zandige afzettingen vaak een laag pyrietgehalte hebben. Het organisch stofgehalte is over het algemeen laag, maar relatief hoge gehalten treden op in de formaties van Boxtel, Drachten, Drenthe, Echteld en Peelo. Het bufferend vermogen voor nitraatreductie is hiermee laag in de zandregio van midden-Nederland en Zuid-Limburg, waardoor nitraatrijk grondwater zich hier diep en ver langs de stroombaan kan verplaatsen. In de andere zandregio's (zuid, oost, noord) is het bufferend vermogen voor nitraatreductie vaak groter.

Buffercapaciteit tegen verzuring wordt gevormd door kalk en uitwisseling met basische kationen op het kationenadsorptiecomplex (CEC). De meest kalkrijke, ondiepe formatie in de zandregio's betreft de Formatie van Kreftenheye. Andere zandige sedimenten met een grote verspreiding in de ondiepe watervoerende pakketten van de zandregio's van noord, midden en zuid hebben een laag kalkgehalte ($<0.04\%$). In Zuid-Limburg komen veelal ondiep kalkhoudende afzettingen voor. De formaties van Drenthe en Peelo hebben relatief hoge CEC waarden. De combinatie van een laag kalkgehalte en lage CEC in de formaties van Beegden, Boxtel, Drachten maken betreffende afzettingen gevoelig voor het verbruiken van de zuurbuffercapaciteit en dus ook gevoelig voor verzuring van het grondwater.

Om een eerste orde inschatting te kunnen maken van de tijdsduur (jaar, decennia, eeuwen, millenia) waarop de ondergrond niet meer in staat is om nitraat- en zuuraanvoer richting kwelzone te bufferen is een eenvoudige, flexibele rekentool ontwikkeld. Met basale informatie kan zo voor een range grote tot kleine grondwatersystemen en geochemische eigenschappen (gehalte pyriet, organisch stof, kalk, klei) van watervoerende pakketen de ontwikkeling van de nitraat- en sulfaatconcentratie van het grondwater dat de kwelzone bereikt worden gevolgd.

Uit de modellering blijkt dat de nitraatbuffercapaciteit van de ondergrond veel eerder is verbruikt dan de zuurbuffercapaciteit. In kleine grondwatersystemen met een lage nitraatbuffercapaciteit van de ondergrond, kan op een tijdschaal in de orde van enkele decennia de nitraatbuffercapaciteit verbruikt zijn, en een verhoogde nitraatconcentratie de kwelzone bereiken. In geval van grotere grondwatersystemen en grotere nitraatbuffercapaciteit loopt die tijdsduur op naar ca. één eeuw tot meerdere millennia. In deze situaties zal een langdurige bijdrage van pyrietoxidatie aan denitrificatie gepaard gaan met een langdurig verhoogde sulfaatconcentratie.

Stofbelasting in kwelgebieden door toestroming grondwater (vraag 5, par. 2.5)

Stofbelastingen van nitraat, sulfaat, kalium en fosfaat in kwelzones door grondwater geïnfilteerd in landbouwgebied zijn sterk variabel en kunnen bij een combinatie van hoge concentraties en hoge kwelfluxen bijzonder groot zijn. Hierdoor is in veel kwelzones de aanvoer via grondwater veruit de grootste aanvoerpost voor de macronutriënten N, P en K en ook voor de oxiderende stof SO_4 . In situaties met weinig denitrificatie in de ondergrond (i.e. lage gehalten pyriet en reactief organisch stof) is de N-belasting door toestroming met nitraatrijk grondwater al vanaf relatief geringe kwelfluxen enkele tot vele malen hoger dan de atmosferische N-depositie. De aanvoer van sulfaat is zelfs bij zeer lage kwelfluxen al veel groter dan de huidige atmosferische S-depositie en wordt bij hogere kwelfluxen extreem hoog.

De grote variatie in kwelfluxen leidt ook tot een grote variatie in stofbelastingen (ca. 2 ordes van grootte = ca. factor 100). De gemeten sterke variatie in de PO_4 -concentratie van het ondiepe grondwater in inzigggebieden draagt samen met de genoemde variatie in kwelfluxen bij tot een zeer grote range in P-belastingen (3 ordes van grootte = factor 1000). De grote variatie in stofbelasting geeft aan dat geen algemeen geldende richtlijn voor stofbelasting is op te stellen voor concrete situaties. De sterke toename gedurende de tweede helft van de 20^e eeuw van bemesting leidde tot een grote stijging van de NO_3^- - en K-belasting van kwelzones. De bijdrage van bemesting aan de SO_4 -belasting van het grondwater is meer variabel geweest als gevolg van veranderingen in de bijdrage van atmosferische S-depositie. Hoge PO_4 -concentraties in het grondwater, en daarmee ook hoge P-belastingen in kwelzones, worden sterk bepaald door mobilisatie van fosfaat in het watervoerende pakket. Deze processen zijn deels natuurlijk en kunnen deels worden versterkt worden door redoxprocessen als gevolg van hoge nitraat- en sulfaatconcentraties in het infiltratiewater.

Consequenties van stofbelastingen op de korte en langere termijn voor de standplaatscondities van kwelzones (vraag 6, par. 2.6)

Op basis van chemische balansberekeningen blijkt dat nitraatrijk en sulfaatrijk grondwater potentieel grote gevolgen kan hebben op processen in kwelzones (zie Tabel 3-20). Zowel het gedrag van organische stof (vergroten afbraak), de ijzer- en zwavelchemie (meer omzetting van vrij ijzer naar sulfiden), de zuur/basenuitwisseling (meer opbouw verzuringscapaciteit en risico op verzuring bij droogval), de N-mineralisatie (verhoogd) en P-mobilisatie (verhoogd) worden beïnvloed. Bij specifieke combinaties van bodemeigenschappen kunnen bepaalde effecten al op korte termijn (<10 jaar) optreden.

Deze berekeningen houden geen rekening met vertraging van omzettingen als gevolg van beperkingen door reactiekinetiek en/of afbreekbaarheid van organisch materiaal, en geven vooral een eerste indruk van de potentiële consequenties. Bij de bespreking van de resultaten van de stofbalansberekeningen zijn daarom op basis van dergelijke inzichten verdere nuances aangebracht in de interpretatie van de resultaten.

Bepalen kritische belasting met nutriënten en sulfaat voor natuurtypen in kwelgebieden (vraag 7, par. 3.1)

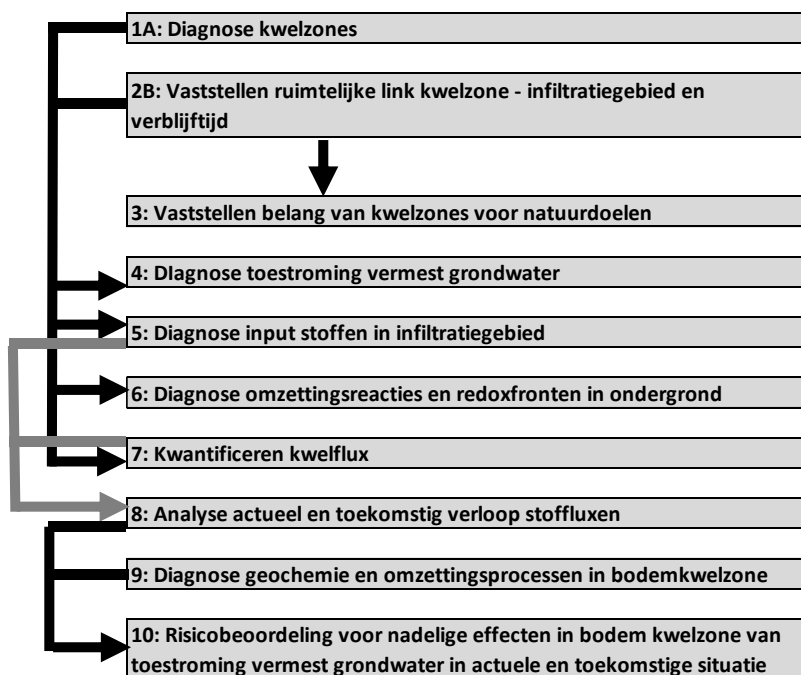
Op basis van gekozen bovengrenzen voor biochemische omzettingsprocessen (zie Tabel) en stofbalansberekeningen zijn bovengrenzen berekend voor fluxen en gemiddelde concentraties van nitraat en sulfaat ingeschat. Het betreft bovengrenzen voor een viertal processen: 1) nitraatbelasting, 2) afbraak van organische stof, 3) N-mineralisatie, en 4) opbouw van verzuringcapaciteit waarbij nadelige biogeochemische effecten op de bodem van kwelgebieden sterk wordt beperkt. Stofconcentraties en fluxen voor NO_3 en SO_4 zijn berekend afhankelijk van natuurtype en geochemische situatie (zie (zie Tabel 4 2, Tabel 4 4, Tabel 4 6 en Tabel 4 7).

Wanneer deze bovengrenzen worden geconfronteerd met toestroming van gemiddeld grondwater uit infiltratiegebied met bemesting, geeft dat het volgende beeld: 1) alle situaties met een hoge kwelflux (> 5 mm/d) worden potentieel bedreigd door een hoge afbraak van organische stof, een hoge N-mineralisatie en in geval van toestroming van sterk sulfaathoudend water, óók door de opbouw van veel verzuringscapaciteit; 2) deze potentiële bedreigingen spelen ook voor de combinatie van relatief lage kwelfluxen (<5 mm/d) met laag-productieve ecosystemen (risico op sterke veenafbraak, hoge N-mineralisatie) dan wel de combinatie van matige kwelfluxen en organische stofarme bodems (snelle opbouw van verzuringscapaciteit).

De analyse duidt er op dat voor situaties met een zeer geringe kwelflux (<0.1 mm/d) de toestroming van nitraat- en/of sulfaatrijk water niet potentieel bedreigend is voor de standplaatscondities. Een kanttekening bij deze uitkomst is dat zulke situaties met geringe kwelflux niet duurzaam kunnen zijn voor natuurtypen die gebonden zijn aan stabiele ondiepe waterstanden en/of een hoge basenrijkdom. Een belangrijke kanttekening bij de gevolgde aanpak is dat deze sterk theoretisch is. Een onderbouwing van grenswaarden voor stoffluxen door empirisch onderzoek ontbreken vrijwel geheel en zijn ook niet uitgewerkt per natuurtype.

Beoordelingsmethode effecten van stofbelasting in grondwater voor kwelafhankelijke natuurtypen (vraag 8, par. 3.2)

Er is een aanpak uitgewerkt waarmee kan worden beoordeeld in welke mate er sprake is van een probleem met toestroming van stoffen in grondwater voor kwelafhankelijke natuurtypen in beekdalen (zie Figuur 3, en voor een uitgebreide versie in Figuur). Het belang van kwelzones voor natuurdoelen wordt op standplaatsniveau bepaald (1 t/m 3), terwijl diagnose van belastende stoffen in grondwater (4 t/m 8) betrekking heeft op de ondergrond op een groter schaalniveau.



Figuur 3: *Stroomdiagram om tot een risicobeoordeling te komen voor de effecten van aangevoerde stoffen in grondwater op kwelafhankelijke natuur.*

Mogelijkheden binnen natuurterreinen om negatieve effecten van stoffen in grondwater op kwelafhankelijke natuurtypen tegen te gaan of beperken (vraag 9, par. 3.3)

Maatregelen om negatieve effecten van belastende stoffen in grondwater tegen te gaan kunnen zich richten op 1) de bron = de te hoge stofbelasting in het intrekgebied; 2) het voorkómen of verzachten van biogeochemische effecten in de directe ondergrond en/of de bodem van de kwelzone en/of 3) de effecten op de vegetatie. Er is een beperkt aantal maatregelen mogelijk binnen natuurterreinen waarvan de werking blijvend dan wel tijdelijk is (Figuur 4).

Wanneer het intrekgebied zich (deels) binnen het natuurterrein bevindt zijn maatregelen die de bemesting aldaar beëindigen gunstig om de kwaliteit van het kwelwater te verbeteren. Maatregelen waarmee de bodemtoelaag wordt verwijderd om de nadelige geochemische effecten van belastende stoffen in toestromend grondwater op de bovenste bodemlaag weg te nemen kunnen helpen, maar kunnen niet of slechts beperkt worden herhaald wegens de hydrologische effecten van maaiveldverlaging. Vegetatiebeheermaatregelen die pogen de effecten van eutrofiering te mitigeren (extra maaien, chopperen) werken vermoedelijk alleen op een korte termijn en kunnen bij langdurige toepassing nadelige effecten op de biotiek hebben. Maatregelen die de waterstand en afwatering van oppervlaktewater manipuleren om de fosfaatbeschikbaarheid te beperken kunnen snel werken en zijn herhaalbaar. Dieper uitzakkende waterstanden zijn echter geen optie voor natuurtypen die een hoge, weinig fluctuerende waterstand nodig hebben.

Vervolgonderzoek voor onderbouwen van maatregelen om stofbelasting in grondwater te verminderen (vraag 10, H4)

Mogelijk vervolgonderzoek kan bestaan uit invullen van verschillende kennislacunes, waarmee tot effecten van belastende stoffen in grondwater op kwelvegetatie beter kunnen worden ingeschat:

- A. *Vaststellen waar toestroming van belastende stoffen in grondwater een probleem is voor kwelafhankelijke natuurtypen:*
 1. Meten en betere documentatie (toegankelijke database) van hydrochemische data van grondwaterkwaliteit in het grondwater dat toestroomt naar kwelgebieden voordat het de reactieve bodem bereikt.
 2. Het kwantificeren van kwelfluxen op basis van tijdreeksen van waterstand en/of temperatuurdiepteprofiel; combinatie van 1 en 2 maakt kwantificering van stoffluxen op basis van metingen mogelijk.
- B. *Empirische onderbouwing van grenswaarden voor stoffluxen in relatie tot de bodem-biogeochemie en de effecten op natuurtypen:*
 3. Bodemprocessen zoals decompositie, N-mineralisatie, fosfaatmobilisatie en accumulatie van ijzersulfiden kwantificeren met metingen in relatie tot stoffluxen en geochemie van de bodem.
 4. Vaststellen omzettingsprocessen in de bodem van kwelzones met metingen van diepteprofielen van hydro- en geochemie in relatie tot stoffluxen en geochemie van de bodem.
 5. Effecten van stoffluxen op omzettingsprocessen en vegetatie meten in kolomproeven.
- C. *Invloed van belastende stoffen in grondwater op fosfaatconcentraties en fluxen:*
 6. Hydrochemisch onderzoek van grondwaterkwaliteit langs stroombanen, van infiltratie naar kwelgebied in diverse geochemische situaties.
- D. *Historie stofbelasting intrekgebieden met landbouw in relatie tot stofconcentratie dat de kwelzone bereikt:*
 7. Verder uitbreiden van de eenvoudige tool met een tijdsafhankelijke component en een beperkte set van chemische omzettingsreacties waarmee het concentratieverloop in het grondwater langs een aantal stroombanen in de ondergrond beter kan worden bepaald.
- E. *Veranderingen van nitraat- en sulfaatconcentraties in het transport van intrekgebied naar kwelzone:*
 8. Hydrochemisch onderzoek van grondwater langs stroombanen van infiltratie naar kwelgebied in diverse geochemische situaties.

Situatie	Maatregel	Effectiviteit/ werkingsduur	Herhaalbaarheid	Nadelen	Advies
<ul style="list-style-type: none"> bemesting in intrekzone binnen natuurgebied 	<ul style="list-style-type: none"> stoppen bemesting 	<ul style="list-style-type: none"> hoog; voor altijd na stoppen bemesting 	n.v.t.	<ul style="list-style-type: none"> geen nadeel voor kwelafhankelijke natuur voor intrekgebied biedt het mogelijkheids voor natuurontwikkeling/herstel 	<ul style="list-style-type: none"> altijd doen, no regret
<ul style="list-style-type: none"> uitmijnbeheer in intrekzone binnen natuurgebied; uitspoeling NO₃ door bemesting met kunstmest uitspoeling SO₄ bij gebruik van kaliumsulfaat voor K-gift toek uitspoeling NO₃ door sterke N-fixatie klavars 	<ul style="list-style-type: none"> stoppen/ beperken N-gift voor N-bemesting geen ammoniumsulfaat gebruiken gebruik van kaliumchloride i.p.v. kaliumsulfaat heroverwegen toepassen N-fixerende gewassen 	<ul style="list-style-type: none"> hoog; voor altijd na stoppen bemesting/ verminderen NO₃-uitspoeling 	n.v.t.	<ul style="list-style-type: none"> geen nadeel voor kwelafhankelijke natuur voor intrekgebied geen of beperkt uitmijnbeheer -> zijn alternatieve maatregelen voor verlagen nutriëntenrijkdom 	<ul style="list-style-type: none"> altijd doen, no regret
<ul style="list-style-type: none"> sterke interne eutrofiering in bodemtoplaag door toestroming vermest grondwater; door verhoogde N-mineralisatie en/of sterke fosfaat mobilisatie 	<ul style="list-style-type: none"> verwijderen bodemtoplaag 	<ul style="list-style-type: none"> op korte termijn: succes afhankelijk van realisatie standplaatscondities; zaadbank en lokale dispersie op een korte termijn: kan helpen als overlevingsmaatregel voor kwetsbare habitats/ soorten in aangrenzende delen en kan op afwachting verbetering kwaliteit toestromende grondwater op langere termijn weer eutrofiering bij blijvende toestroming van vermest grondwater en opbouw van organische stof op een langere termijn positief effect bij stoppen bemesting grondwater op korte termijn: succes afhankelijk van realisatie standplaatscondities; zaadbank en lokale dispersie op langere termijn: bij hoge SO₄-aanvoerflux afhankelijk balans van de SO₄-flux en snelheid waarmee zuurbuftercapaciteit kan worden opgebouwd; mogelijk niet effectief voor een lange termijn omdat SO₄-aanvoerflux hoog is versterkte afbraak door toestroming vermest grondwater beperkt opbouw organische stof en opbouw zuurbuftercapaciteit op langere termijn: wanneer aanvoerflux van SO₄ sterk wordt verminderd kan de maatregel ook op lange termijn effectief zijn 	<ul style="list-style-type: none"> door maaiveldverlaging in geplagde deel; verdriging en verzuring van omgeving met kwelafhankelijke habitats langdurige inundatie in geplagde deel 	<ul style="list-style-type: none"> terughoudend mee zijn bij toepassing zonder oplossing verhelpen vermesting grondwater; altijd plannen in de context van totale herstelbeheerstrategie voor het gebied alleen kleinschalig toepassen als overlevingsmaatregel; nooit op grote schaal zinnvolle herstelmaatregel nadat bemesting grondwater is gestopt; dan goed timen met wanneer (relatief) schoon grondwater de kwelzone bereikt 	
<ul style="list-style-type: none"> verzuringcapaciteit bodem is groter dan zuurbuftercapaciteit en daardoor hoog risico voor sterke verzuring in droge perioden 					
Situatie	Maatregel	Effectiviteit/ werkingsduur	Herhaalbaarheid	Nadelen	Advies
<ul style="list-style-type: none"> hoog productieve vegetatie en daardoor beperkingen voor laagproductieve plantensoorten en kleine fauna 	<ul style="list-style-type: none"> enkele jaren 2x per jaar maaien en afvoeren choppers 	<ul style="list-style-type: none"> op korte termijn: effectiviteit vermoedelijk variabel 	herhaalbaar	<ul style="list-style-type: none"> geen zaadzetting van plantensoorten nadeel voor terrestrische fauna die levenscyclus pas later in jaar volbrengt 	<ul style="list-style-type: none"> (periodiek) inzetten als overlevingsmaatregel bij verhelpen bemesting grondwater inzetten als tijdelijk herstelbeheer
<ul style="list-style-type: none"> interne P-eutrofiering door mobilisatie fosfaat a.g.v. hoge aanvoerflux van SO₄ stagnatie oppervlaktewater en sterke P-eutrofiering van waterlaag door fosfaatmobilisatie a.g.v. van hoge aanvoerflux van SO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> uitzakende waterstand in zomer voor binding van afwatering van oppervlaktewater mogelijk maken voor afvoer van fosfaat; variant daarvan is op periodiek fosfaatrijk oppervlaktewater te ozen 	<ul style="list-style-type: none"> korte termijn: kan snel fosfaatbeschikbaarheid verlagen lange termijn: blijft werken bij voortzetting 	<ul style="list-style-type: none"> herhaalbaar herhaalbaar 	<ul style="list-style-type: none"> niet mogelijk voor natuurtypen die een permanent hoge waterstand nodig hebben kan N-mineralisatie bevorderen kan verdriging en verzuring van aangrenzende delen veroorzaken 	<ul style="list-style-type: none"> gericht inzetten afwegen tegen gewenste vernatting

Figuur 4: Overzicht van maatregelen binnen natuurterreinen om nadelige effecten van belastende stoffen in grondwater tegen te gaan.

Summary

Background

Groundwater discharge areas, which occur for instance in brook valleys, are fed by water that infiltrates at some distance, flows through the subsurface to lower elevations, and wells upward in the seepage area. Under natural conditions, seepage water is generally relatively poor in nutrients, with a low acidity (high pH) and increased levels of base cations (such as calcium and magnesium) and iron. Where seepage water reaches the root zone, often valuable ecosystems are found with plant species that are bound to the specific environmental conditions of seepage areas.

The exact chemical composition of the seepage water is influenced by a variety of natural and anthropogenic processes (figure 1). In the past decades, recharge areas have been substantially enriched in nutrients by agricultural use. Also under the current land use, pollutants such as nitrate can leach to the groundwater and reach seepage areas. Moreover, these leached compounds can be subject to chemical reactions in the subsoil, which may for instance increase the sulphate concentration. If groundwater with high nitrate and/or sulphate concentrations reaches the seepage zone, nutrient-poor conditions and the accompanying ecosystem types may disappear.

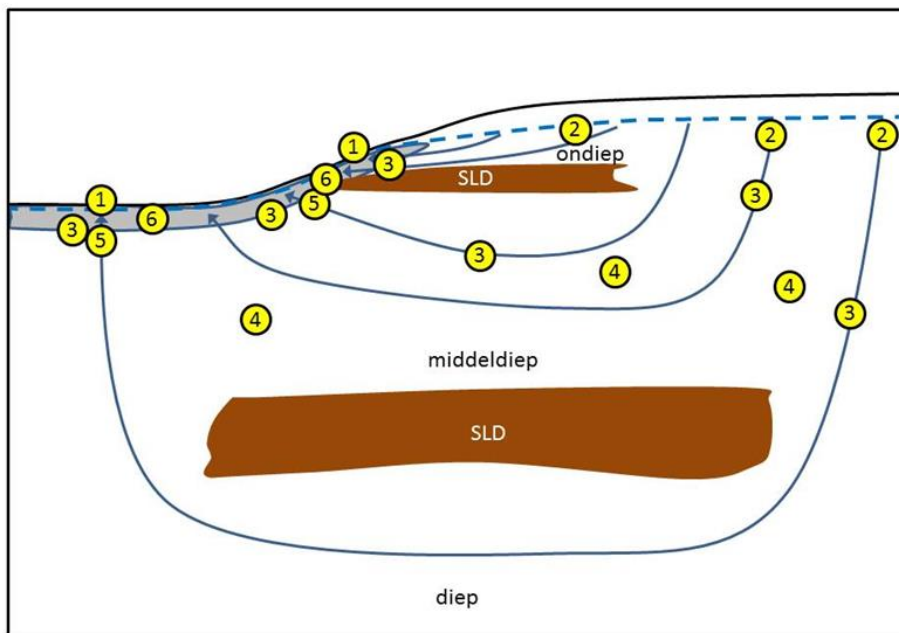


Figure 1: Schematisation of groundwater processes along the flow path from infiltration to discharge in brook valleys. Numbers correspond to the first six research questions. Seepage areas in brook valleys (1) are fed by water that infiltrates at some distance (2), flows towards the valley (3) and wells towards the surface (5). The composition of the groundwater in seepage areas is influenced by a variety of processes in the source (infiltration) area, along the flow path, and in the seepage area. The chemical composition of the groundwater reaching the root zone of the seepage area can differ from the original infiltrated water due to geochemical processes, depending on the characteristics of the subsurface (4) and the soil in the seepage area itself. The land use in the infiltration area determines the composition of the infiltrating groundwater; the elevation and extent of the infiltration area determine the flow velocity of the groundwater and therefore the seepage flux.

The awareness that anthropogenic influences in recharge areas may negatively affect valuable ecosystems in seepage areas is increasing. However, a clear framework to assess at which quality the incoming groundwater will have negative effects on ecosystems in seepage zones is lacking. An important reason for this is that there is no straightforward relation between concentrations of substances in the infiltrating water and effects on seepage-dependent ecosystem types.

This is due to 1) changes in groundwater quality in the subsoil; 2) potential changes in these chemical processes over time due to leaching of minerals from the aquifer; 3) the importance of the solid load (concentration * seepage flux) rather than the concentration only; 4) chemical conversions in the reactive soil of seepage areas. The chemical processes in the subsurface often strongly determine the effects on biogeochemistry of the soil and vegetation in seepage areas.

Aim and research questions

This study aims to provide guidance for nature management to determine under which conditions input of substances through groundwater (nutrients N, P, K and sulphur S) can negatively affect ecosystems in seepage areas. This research is therefore relevant for both policy makers and nature managers. It aims to provide knowledge and methods to enable the evaluation of biogeochemical effects of polluting substances in groundwater on seepage-dependent ecosystems. The recommendations following from this research will be used for follow-up research to contribute to the planning and dimensioning of preventive measures to remove the source of the pollutants, or reduce them to an acceptable level.

As the effect of solid loads on vegetation in seepage areas is relatively unexplored, and due to the lack of measurement data along the flow paths towards seepage nature areas, the approach of this research is mainly theoretical. The focus is on providing qualitative guidance and insight into the relative differences between situations. In this approach the exact levels are less precise, but also less relevant. In a next phase, after dealing with the remaining knowledge gaps, more quantitative guidelines could be provided.

The research is focused on ten research questions, that deal with the relevant processes along the flow path from recharge to seepage area (figure 2) and the effects on seepage-dependent ecosystems. Question 1-6 relate to the processes along the flow path from recharge to seepage area. Based on the answers to these questions the questions 7-10 about assessment, measures and follow-up research will be answered.

Here a short summary of the results is provided for each research question.

Range of residence times and seepage fluxes of groundwater (question 1, section 2.1)

With a literature study the range of residence times and fluxes of groundwater reaching seepage zones in brook valleys was explored. Brook valleys with a small recharge area (width up to several 100m) have a small residence time of several years to 20-30 years. Brook valleys fed by larger recharge areas (width >1 km) receive, besides young groundwater, also older groundwater of up to several centuries old.

The major hydro-ecological brook valley types show a wide range of seepage fluxes. Brook valley types in regions with little topography (types closed depressions and low-slope brook valleys) vary strongly in their seepage fluxes (0.1-35 mm/d). In strongly sloping brook valleys the seepage flux can amount to several cm per day. Also within the brook valley types there are large differences between regions, and even within a single brook valley the spatial variation in seepage fluxes may be large. Finally, the seepage flux can vary strongly in time due to seasonal variation in meteorology.

Concentrations of nutrients and macro-ions in infiltrating water and upper groundwater (question 2, section 2.2)

The nitrate (NO₃) concentration in infiltrating water in recharge areas is not only strongly dependent on N fertilisation, but also on the groundwater level in the recharge area. Under dry soils, NO₃ concentrations are much higher than under soils with a high groundwater level. This is due to a higher denitrification in wet soils. Since its peak in the 1980s (ca. 3-4 mmol/l ≈ 190-250 mg NO₃/l) the NO₃ concentration has dropped strongly to 0.8-1.3 mmol/l (≈ 50-80 mg NO₃/l). The peak of NO₃ input in the 1980s has had a delayed response in the concentration in the shallow groundwater of sandy areas. Based on provincial measurement networks, the mean NO₃ concentration of infiltrating water and shallow groundwater does not show clear differences between grasslands on sand, arable fields on sand and arable fields on loam.

Based on data from the national monitoring network (LMM) for both sand and loess soils, the NO_3 concentration in infiltrating water after 2005 is higher for arable farms than for dairy farms. Ammonium concentrations are usually low ($<0.3 \text{ mmol/l} \approx <7 \text{ mg NH}_4/\text{l}$) compared to NO_3 concentrations. The average total phosphate concentration in the groundwater varies from 0.2 to $0.5 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ($\approx 0.02\text{-}0.42 \text{ mg PO}_4/\text{l}$) and does not show a clear relation to land use.

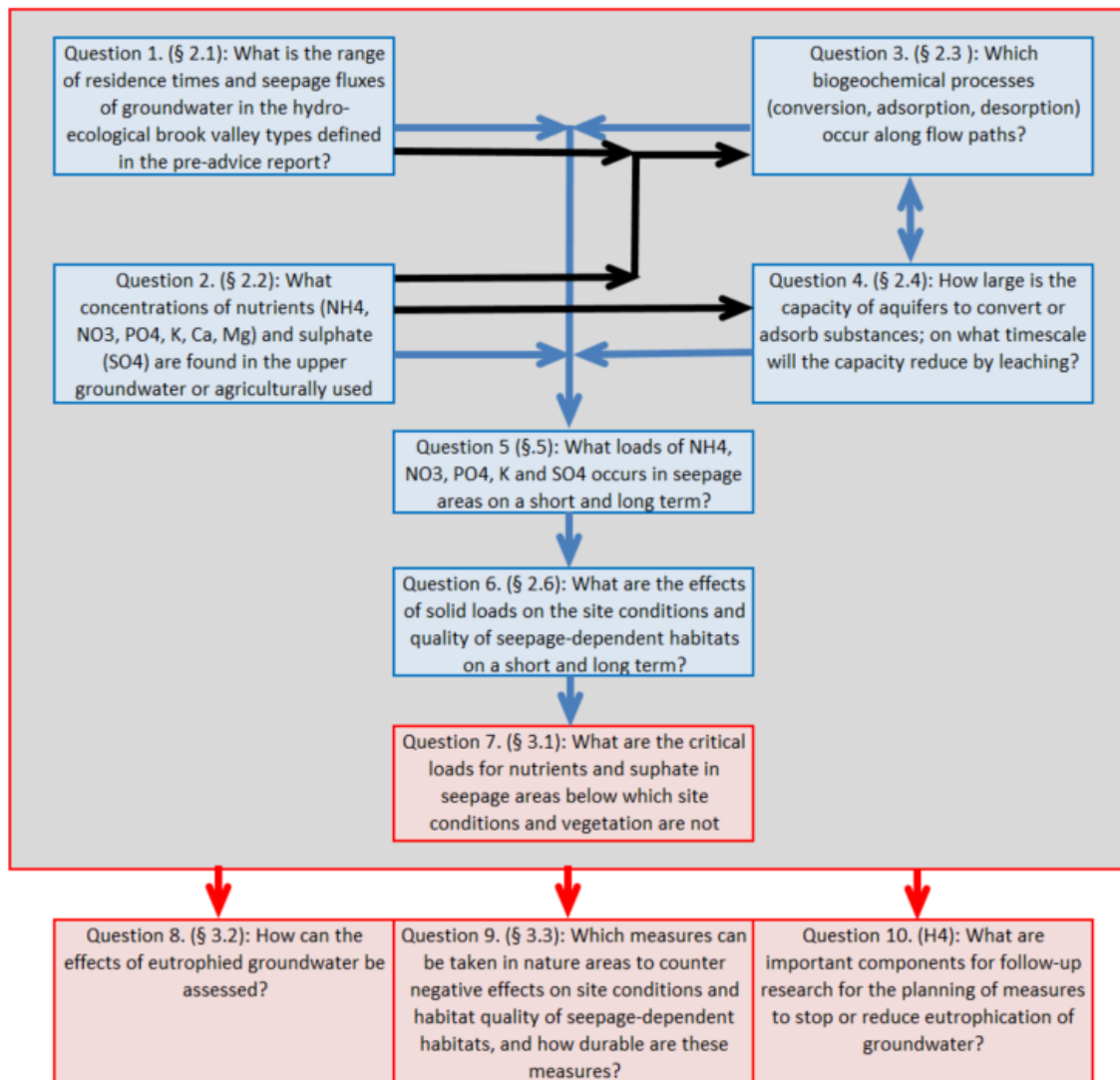


Figure 2: Relation between the research questions and the components of the study.

In the provincial measurement networks, the sulphate concentrations in the infiltrating water and shallow groundwater show a large variation (0.3 to ca. $3 \text{ mmol/l} \approx 29\text{-}290 \text{ mg/l}$) within combined land use * soil categories. The highest values are found in infiltrating water on sandy soils with arable fields, grasslands and orchards in Limburg. In the period 2002-2015 the SO_4 concentration in the leaching water below sand and loess soils is higher than expected based on the atmospheric S deposition, probably due to a contribution of fertilisation to SO_4 leaching. Changes in fertilisation practices and use of sulphur-containing residues may increase sulphate leaching in the future. The moment of infiltration is important for the sulphate concentration due to the high S deposition in the past (peak in the 1960s).

Biogeochemical processes in aquifers (question 3, section 2.3)

The infiltrating water in agricultural areas transports nitrate and sulphate to the groundwater. Both compounds are subject to redox reactions in the subsoil, which may prevent them from reaching

the seepage zone. Nitrate is denitrified to nitrogen gas (N_2) through anaerobic decomposition of organic material and/or oxidation of iron sulphide (pyrite). With the oxidation of iron sulphide sulphate and iron are formed, which are transported towards the seepage area. Further along the flow path, in layers with reactive organic matter, sulphate can be reduced to sulphides in combination with anaerobic decomposition of organic matter and/or conversion of iron hydroxides. Given the large role of sulphate in biogeochemical processes, accounting for the influx of sulphate is necessary for evaluating the effects of solid loads in seepage areas.

The aforementioned redox reactions either form or consume acidity (H^+), thus influencing the base status and acidity in the aquifer. Complete pyrite oxidation by nitrate produces H^+ , causing dissolution of calcium carbonate. If no calcium carbonate is present, or if it has been dissolved completely, this leads to desorption of base cations (Ca and Mg). Denitrification of nitrate by pyrite oxidation can thus lead to leaching of calcium carbonate and base cations, and therefore to temporarily increased Ca and Mg concentration in the groundwater. Anaerobic decomposition of organic matter consumes acid, causing a much slower calcium carbonate dissolution and release of base cations. The amount of reactive pyrite and organic matter in the aquifer determine the net effect on acidity.

Chemical buffer capacity of aquifers (question 4, section 2.4)

The pools of pyrite and reactive organic matter, and with that the ability to buffer nitrate and sulphate loads, differ strongly between geological deposits. Of the sandy deposits, the highest pyrite levels occur in the Kreftenheye formation (mainly in the eastern sand region), while other sandy deposits often have a low pyrite content. The organic matter content is generally low, but relatively high levels occur in the formations of Boxtel, Drachten, Drenthe, Echteld and Peel. The buffer capacity for nitrate reduction is therefore low in the sand regions of the central Netherlands and South Limburg, so that nitrate-rich groundwater can move deep and far along the flow path. In the other sand regions (south, east, north) the buffer capacity for nitrate reduction is often larger. Buffer capacity against acidification is provided by calcium carbonate and exchange with base cations on the cation exchange complex (CEC). The most calcareous, shallow formation in the sand regions is the Kreftenheye formation. The other sandy deposits with a wide distribution in the shallow aquifers of the central, northern and southern sand regions have a low calcium carbonate content (<0.04%). Shallow calcareous deposits often occur in South Limburg. The formations of Drenthe and Peel have relatively high CEC values. The combination of a low calcium carbonate content and low CEC in the formations of Beegden, Boxtel and Drachten makes these deposits sensitive to the depletion of the acid buffer capacity and therefore to acidification of the groundwater.

To enable an indicative estimate of the time period (years, decades, centuries, millennia) after which the subsurface will no longer be able to buffer nitrate and acid supply to the seepage zone, a simple, flexible calculation tool has been developed. Using basic information, the development of the nitrate and sulphate concentration of the groundwater can be followed for a range of groundwater systems and geochemical aquifer properties (content of pyrite, organic matter, calcium carbonate, clay).

The modelling shows that the nitrate buffer capacity of the subsurface is usually depleted much earlier than the acid buffer capacity. In small groundwater systems with a low subsurface nitrate buffer capacity, the nitrate buffer capacity may be exhausted within a time scale in the order of a few decades, causing increased amounts of nitrate to reach the seepage area. In the case of larger groundwater systems and larger nitrate buffer capacity, this period will increase from around one century to several millennia. In these situations, the long-term contribution of pyrite oxidation to denitrification will be accompanied by a structurally elevated sulphate concentration.

Solid loads by groundwater inflow in seepage areas (question 5, section 2.5)

Loads of nitrate, sulphate, potassium and phosphate resulting from groundwater infiltrated in agricultural areas are highly variable between seepage areas, and can be particularly large when high concentrations and high seepage fluxes coincide. As a result, in many seepage areas the groundwater is by far the largest source of the macronutrients N, P and K and the oxidizing

compound SO_4 . In situations with limited denitrification in the subsoil (i.e. low levels of pyrite and reactive organic matter), the N load due to the influx of nitrate-rich groundwater is several to many times higher than the atmospheric N deposition, even when seepage fluxes are relatively low. The supply of sulphate far exceeds the current atmospheric S deposition, even at very low seepage fluxes, and increases to extreme levels when seepage fluxes are larger.

The large variation in seepage fluxes also results in a large variation in solid loads (ca. 2 orders of magnitude = ca. factor 100). The observed variation in the PO_4 concentration of shallow groundwater in recharge areas, together with the aforementioned variation in seepage fluxes, contributes to a very large range in P loads (3 orders of magnitude = factor 1000). This large variation in loads implies that no generally applicable guidelines can be formulated for solid loads in concrete situations. The rising fertiliser use during the second half of the 20th century has caused a strong increase in the NO_3 and K loads in seepage areas. The contribution of fertilisation to the SO_4 load was more variable due to changes in atmospheric S deposition. PO_4 concentrations in the groundwater, and thus also in seepage zones, are strongly determined by the mobilisation of phosphate in the aquifer. These processes are partly natural but can be enhanced by redox processes as a result of high nitrate and sulphate concentrations in the infiltrating water.

Long- and short-term effects of solid loads on site conditions in seepage areas (question 6, section 2.6)

Chemical balance calculations show that nitrate- or sulphate-rich groundwater can potentially strongly affect biogeochemical processes in seepage zones (see Table 3-20). They can affect the behaviour of organic matter (increased degradation), the iron and sulphur chemistry (more conversion of free iron to sulphides), the acid / base balance (more build-up of acidification capacity and risk of acidification with drying), the N mineralisation (increased) and P mobilisation (increased). Under specific combinations of soil properties, effects can already occur on a short term (<10 years).

These calculations do not account for the delay in chemical conversions due to limitations posed by reaction kinetics and/or degradability of organic matter, and therefore only give a first impression of the potential effects. Based on these insights, in the results section of the solid balance calculations further nuances have been added to the interpretation of the results.

Determining critical loads for nutrients and sulphate for ecosystem types in seepage areas (question 7, section 3.1)

Based on selected upper limits for biochemical conversion processes (see table 3.1) and balance calculations, critical limits have been calculated for solid fluxes, and corresponding concentrations of nitrate and sulphate have been estimated. Critical limits, below which adverse biogeochemical effects on the soil of seepage areas remain very limited, were determined for four processes: 1) nitrate loading, 2) decomposition of organic matter, 3) N mineralisation, and 4) build-up of acidification capacity. The corresponding concentrations and fluxes for NO_3 and SO_4 were calculated for different ecosystem types and geochemical situations (see table 4.2, table 4.4, table 4.6 and table 4.7).

Comparing these upper limits to an average groundwater influx from a recharge area with fertilisation gives the following picture: 1) all situations with a high seepage flux (> 5 mm/d) are potentially threatened by a high organic matter decomposition, a high N mineralisation and, in case of influx of sulphate-rich water, also by the build-up of acidification capacity; 2) these potential threats are also present when relatively low seepage fluxes (<5 mm/d) coincide with low-productive ecosystems (risk of strong peat degradation, high N mineralisation) or the combination of moderate seepage fluxes and low-organic soils (fast build-up of acidification capacity).

The analysis indicates that for situations with a very low seepage flux (<0.1 mm / d), the inflow of nitrate and/or sulphate-rich water is not potentially threatening to the site conditions. It should be noted that such a low seepage flux cannot be sustainable for ecosystem types that are bound by stable shallow water levels and/or a high base status. It is also important to note that the followed approach is highly theoretical. Validation of the critical limits for solid fluxes by groundwater flow

by empirical research is almost entirely lacking. These limits have therefore not been specified for individual ecosystem types.

Assessment method for effects of solid loads in groundwater on seepage-dependent ecosystems (question 8, section 3.2)

An approach has been developed to assess to what extent the influx of substances with groundwater poses problems for seepage-dependent ecosystem types in brook valleys (see Figure 3, and for an extended version in Figure 3.1). The importance of seepage areas for nature targets is determined at the location level (1 to 3), while the assessment of polluting substances in groundwater (4 to 8) relates to the subsurface at a larger scale level.

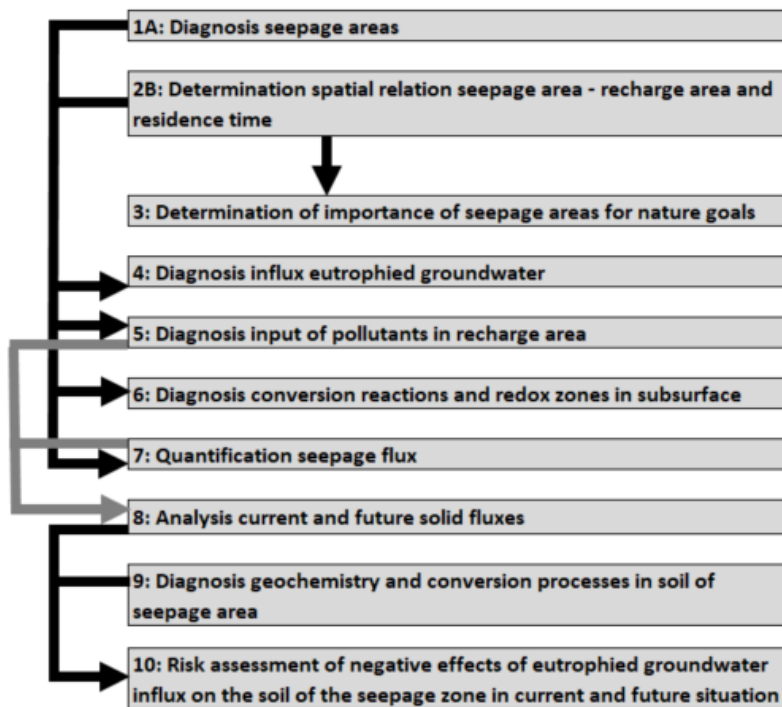


Figure 3: Flow diagram for risk assessment of the effects of groundwater-related chemical inputs on seepage-dependent ecosystems.

Possibilities within nature areas to counter or limit the negative effects of pollutants in groundwater on seepage-dependent ecosystems (question 9, section 3.3)

Measures to counteract the negative effects of polluting substances in groundwater can focus on 1) the source, reducing inputs of polluting substances in the infiltration area; 2) preventing or mitigating biogeochemical effects in the immediate subsurface and/or the soil of the seepage zone and/or 3) reducing the effects on the vegetation. A limited number of measures are possible within nature areas that have a permanent or temporary effect (Figure 4).

When the recharge area is (partly) located within the nature reserve, measures to stop fertilisation in these areas will improve the quality of the seepage water. Removing the topsoil to eliminate the adverse geochemical effects of polluting substances from seepage water on the upper soil can help, but can only be repeated to a limited extent due to the hydrological effects caused by lowering the surface level. Vegetation management measures that attempt to mitigate the effects of eutrophication (additional mowing, chopping) are likely to be effective only on a short term and can have adverse effects on biota when applied over long periods of time. Measures that manipulate the water level and drainage of surface water to limit phosphate availability can work quickly and are repeatable. However, applying deep drops in water levels are no option for ecosystem types that depend on stable wet conditions.

Follow-up research to identify measures for reducing soil loads in groundwater (question 10, Ch.4)

Possible follow-up research could consist of filling in the various knowledge gaps, so that the effects of polluting substances in groundwater on vegetation in seepage areas can be better estimated:

A. Determining where the influx of polluting substances with groundwater is problematic for seepage-dependent ecosystems:

1. Measurements and improved documentation (accessible database) of hydrochemical data of the groundwater before it reaches the reactive soil of seepage areas.

2. Quantifying seepage fluxes based on time series of water levels and/or temperature-depth profiles; a combination of 1 and 2 allows quantification of solid fluxes based on measurements.

B. Empirical validation of critical limits for pollution fluxes in relation to soil biogeochemistry and the effects on ecosystem types:

3. Quantifying soil processes such as decomposition, N mineralisation, phosphate mobilisation and accumulation of iron sulphides with measurements in relation to solid fluxes and geochemistry of the soil.

4. Quantifying chemical conversion processes in the soil of seepage zones by measuring depth profiles of hydro- and geochemistry in relation to solid fluxes and geochemistry of the soil.

5. Measuring the effects of solid fluxes on conversion processes and vegetation in column experiments.

C. Influence of pollutants in groundwater on phosphate concentrations and fluxes:

6. Hydrochemical investigation of groundwater quality along flow paths from infiltration to seepage area, in various geochemical situations.

D. History of pollution loads in recharge areas with agriculture in relation to substance concentrations reaching the seepage zone:

7. Further expansion of the simple tool with a time-dependent component and a limited set of chemical conversion reactions, so that the changes in solid concentrations in the groundwater along various flow paths in the subsurface can be better determined.

E. Changes in nitrate and sulphate concentrations during transport from recharge to discharge area:

8. Hydrochemical investigation of groundwater along flow paths from infiltration to seepage area in various geochemical situations.

Situation	Measure	Effectivity/durability	Repeatability	Negative effects	Advice
<ul style="list-style-type: none"> fertilisation in recharge area within nature reserve 	stopping fertilisation	<ul style="list-style-type: none"> high; lasting effect 	NA	<ul style="list-style-type: none"> no negative effects on seepage-dependent nature potential for nature development/restoration in recharge area 	always recommended, no regret
<ul style="list-style-type: none"> nutrient mining management in recharge area within nature reserve: NO3 leaching through fertilisation SO4 leaching in case of use of potassium sulphate potential leaching of NO3 through fixation by N-fixing crops 	<ul style="list-style-type: none"> stop or reduce N fertilisation stop use of ammonium sulphate for fertilisation use of potassium chloride instead of potassium sulphate re-evaluate use of N-fixing crops 	<ul style="list-style-type: none"> high; lasting effect after stopping fertilisation/reducing N leaching 	NA	<ul style="list-style-type: none"> no negative effects on seepage-dependent nature no or limited nutrient mining management in recharge area --> alternative measures possible for lowering nutrient richness 	always recommended, no regret
<ul style="list-style-type: none"> strong internal eutrophication in topsoil due to eutrophied groundwater influx, elevated N mineralisation or phosphate mobilisation 	topsoil removal	<ul style="list-style-type: none"> short term: success dependent on site conditions, seed bank and local dispersion short term: can be helpful for survival of threatened habitats/species before improvements in seepage water quality are reached long term: continued eutrophication if eutrophied groundwater influx and build-up of organic matter continue long term: positive effects if groundwater pollution is ended 	very limited, as topsoil removal lowers the surface level, leading to stronger drainage of neighbouring areas and potential inundation at the location itself	<ul style="list-style-type: none"> due to surface level lowering: drying and acidification in the surroundings long-lasting inundation at the lowered location 	<ul style="list-style-type: none"> be careful with measure if applied without reducing eutrophied groundwater inputs; always plan in larger context of restoration/management strategy of area only apply at small scale as survival measure, never at large scale valuable measure after eutrophication of groundwater is halted; requires proper timing with moment clean groundwater reaches seepage zone
<ul style="list-style-type: none"> soil acidification capacity larger than acid buffer capacity, leading to high acidification risk in dry periods 		<ul style="list-style-type: none"> short term: success dependent on site conditions, seed bank and local dispersion long term: potentially ineffective when SO4 influx is high, depending on the balance between SO4-influx and the speed at which acid buffer capacity can be built faster decomposition due to eutrophied groundwater influx, leading to limited build-up of organic matter and acid buffer capacity long term: potentially effective if SO4 influx is strongly reduced short term: effectivity probably variable 	repeatably	<ul style="list-style-type: none"> no seed production of plant species negative for terrestrial fauna completing their life cycle later in the season 	<ul style="list-style-type: none"> apply periodically as survival measure apply as temporary restoration management after seepage quality is improved
<ul style="list-style-type: none"> highly productive vegetation leading to limitations for low-productive plant species and small fauna 	<ul style="list-style-type: none"> mowing 2x/year during several years chopping 		repeatably		
<ul style="list-style-type: none"> internal P eutrophication caused by phosphate mobilisation as a result of high SO4 influx 	<ul style="list-style-type: none"> reducing groundwater level in summer for phosphate binding 	<ul style="list-style-type: none"> short term: potential for fast reduction of phosphate availability long term: remains effective if measure is continued 	repeatably	<ul style="list-style-type: none"> no option for nature types requiring a permanent high water table potential stimulation of N mineralisation potential drying and acidification of neighbouring areas 	<ul style="list-style-type: none"> apply selectively weigh against desired rewetting
<ul style="list-style-type: none"> surface water stagnation and strong P eutrophication of the water caused by phosphate mobilisation as a result of high SO4 influx 	<ul style="list-style-type: none"> enabling drainage of surface water for phosphate removal; alternatively, draining phosphate-rich surface water periodically 		repeatably		

Figure 4: Overview of measures within nature areas to counter negative effects of pollutant inputs with groundwater.

1. Inleiding

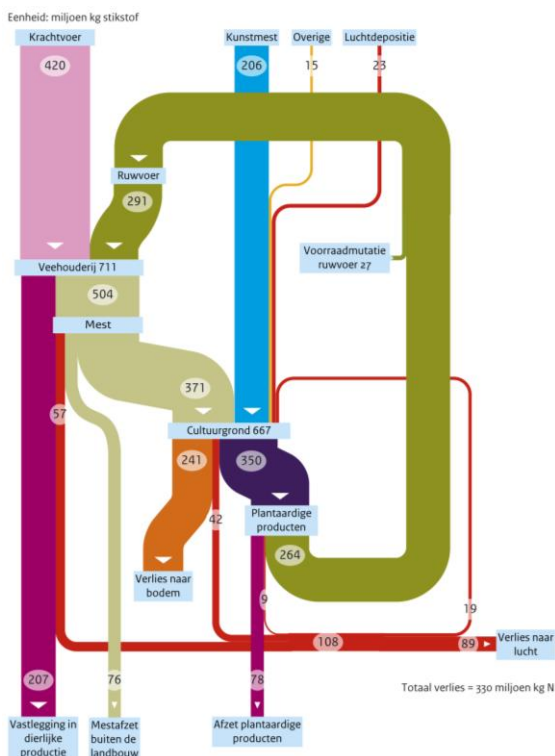
1.1 Nutriëntenrijk grondwater en kwelafhankelijke natuur

Kwelgebieden, die onder andere voorkomen in beekdalen, worden gevoed met water dat op zekere afstand in de bodem infiltreert, door de bodem en ondergrond naar lager gelegen gebieden stroomt, en daar weer omhoog 'kwelt'. Kwelwater is onder natuurlijke omstandigheden veelal relatief voedselarm, heeft een lage zuurgraad (hoge pH), en bevat verhoogde concentraties van ionen zoals Calcium, Magnesium, IJzer, en bicarbonaat. Op plekken waar kwelwater de wortelzone bereikt, komt waardevolle natuur voor met plantensoorten die gebonden zijn aan dit specifieke kwelmilieu.

De precieze samenstelling van kwelwater wordt beïnvloed door een veelheid van natuurlijke en antropogene processen.

In de afgelopen decennia is de invloed van de mens toegenomen, en zijn infiltratiegebieden ten behoeve van landbouwkundig gebruik bemest. Hierbij speelt vooral het stikstofoverschot in de landbouw een grote rol. Een aanzienlijk deel (36%) van de stikstofstroom binnen de Nederlandse landbouw 'verdwijnt' namelijk naar de bodem (Figuur 1-1) en draagt sterk bij aan de uitspoeling van nitraat naar het grondwater. Verhoogde nitraatconcentraties van grondwater hebben al geleid tot aanpassing van het gebruik ervan voor de drinkwaterwinning met maatregelen zoals vermindering van de hoeveelheid onttrokken grondwater en verdunning ervan met schoon grondwater.

Niet alleen voor drinkwater, maar ook voor natuur kan aanvoer van meststoffen in grondwater (hierna met nutriënten verrijkt grondwater genoemd) een groot risico vormen. Als deze belastende stoffen de kwelzone bereiken, kan namelijk het bijzondere kwelmilieu en de daaraan gebonden natuurtypen verdwijnen.



Figuur 1-1: De stikstofbalans van de Nederlandse landbouw in 2018 (bron: CBS). Een aanzienlijk deel van de input (36% = 241 miljoen ton N = ca. 132 kg N/ha/j) wordt verloren aan de bodem.
Figure 1-1: Nitrogen balance of agriculture in the Netherlands in 2018 (source: CBS). A considerable part of the input (36% = 241 million tons N = approx. 132 kg N/ha/y) is lost to the soil (orange).

Daarnaast kan toestroming van met nutriënten verrijkt grondwater effect hebben op kwelafhankelijke natuur, doordat geochemische reacties in de ondergrond leiden tot hoge sulfaatconcentraties in het grondwater. Zowel hoge nitraat- als hoge sulfaatconcentraties vormen een bedreiging voor kwelafhankelijke habitattypen.

Alhoewel negatieve effecten van aanvoer van vermestende stoffen op kwelafhankelijke ecosysteemttypen zijn gedocumenteerd, bestaat er in het milieu- en natuurbeleid geen duidelijk kader wanneer met stoffen belast grondwater schadelijk is voor natuur. Een reden hiervoor is dat de effecten van een verhoogde belastingen met nitraat en sulfaat voor de in kwelgebieden aanwezige natuurwaarden niet eenvoudig zijn te voorspellen.

Anders dan in systemen met stilstaand water is niet alleen de concentratie van belastende stoffen van belang, maar heeft juist de aanvoer (concentratie × stroomsnelheid) ervan consequenties voor kwelvegetatie. Hierdoor speelt ook het landgebruik in infiltratiegebieden een belangrijke rol. Niet alleen fungeren ze als leverancier van water met een bepaalde samenstelling, ook bepaalt de hoogteligging en oppervlakte ervan de hoeveelheid en continuïteit van toestromend grondwater in kwelgebieden.

Daarnaast zorgen reacties in de ondergrond voor chemische veranderingen 'en route', en kan het opkwellende water een chemische samenstelling hebben die sterk afwijkt van die in het infiltratiegebied. Hoewel diverse omzettingsreacties goed bekend zijn, is de chemische samenstelling van opkwellend grondwater hierdoor niet eenvoudig voorspelbaar. Na verloop van tijd kunnen omzettingsprocessen veranderen, bijvoorbeeld als gevolg van uitloging van het watervoerende pakket. Zo kan door een sterke nitraatbelasting na verloop van tijd de reductiecapaciteit in de ondergrond zijn verbruikt, en treedt de omzetting van nitraat naar stikstofgas niet of minder op. Naar verwachting zullen zulke uitlogingsverschijnselen in de toekomst een steeds grote rol gaan spelen in ondiepe grondwatersystemen.

In hoeverre en op welke termijn grondwaterverontreiniging leidt tot aantasting van grondwaterafhankelijke natuur is zonder nader onderzoek niet aan te geven. Dat is niet alleen afhankelijk van de lengte van de stroombaan en de snelheid waarmee verontreinigd grondwater wordt aangevoerd, maar ook van gehalten aan reactieve stoffen (o.a. organische stof, diverse ijzermaterialen) in de ondergrond. Daarbij zijn niet alleen de eigenschappen van de diepere ondergrond van belang, maar ook die van de ondiepe ondergrond en bodem in kwelgebieden, waar vaak sedimenten met veel reactieve stoffen aanwezig zijn (Smolders e.a. 2010; Cirkel et al. 2014; Emsens et al. 2016). Daarnaast kunnen oxidatie- en reductieprocessen in de bodem leiden tot chemische omzettingen die zowel negatief (vrijkomen nutriënten) als positief (denitrificatie, zuurbuffering, vastlegging nutriënten) kunnen uitwerken. Veelal zijn de indirecte chemische effecten van doorslaggevende betekenis voor de effecten op de vegetatie.

Door de veelzijdige hydrogeochemische interacties in de ondergrond en de bodem op verschillende schaalniveaus, zijn momenteel geen generieke normen op te stellen voor stofconcentraties in relatie tot bescherming van kwelafhankelijke natuurtypen. Een evaluatie van de effecten van belasting van het grondwater is alleen goed mogelijk wanneer die interacties kwantitatief in beeld worden gebracht. Deze kennis kan dan worden gebruikt om maatwerk te leveren in het nemen van maatregelen tegen vermeting van grondwater.

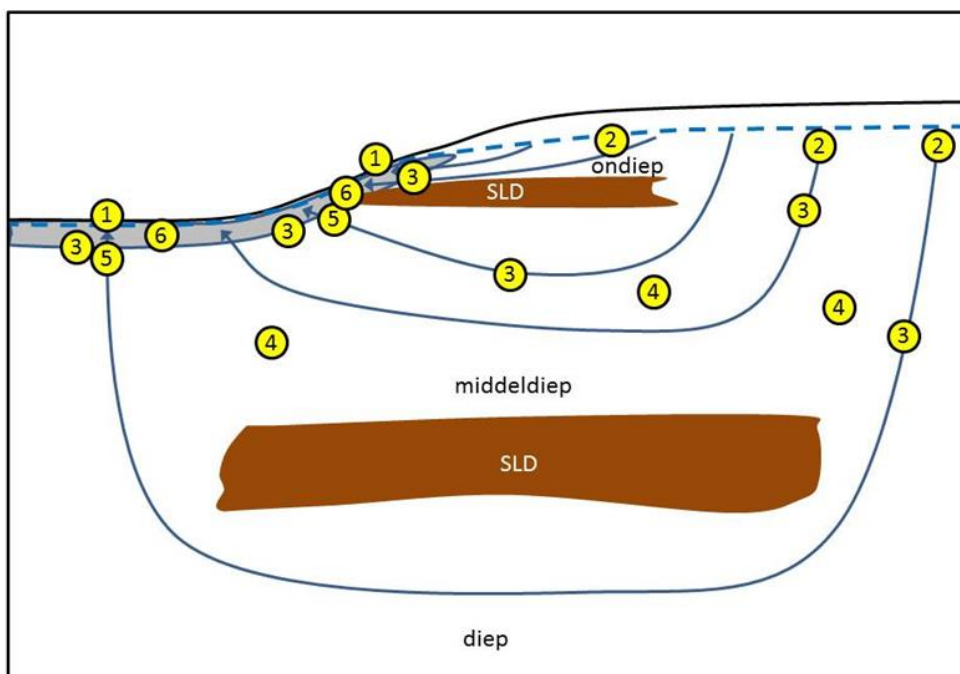
1.2 Doel van het onderzoek

Het doel van dit onderzoek is om voor inrichting en beheer van natuurterreinen en hun omgeving handvatten te geven om vast te stellen onder welke omstandigheden met nutriënten verrijkt grondwater een knelpunt voor natuurtypen in kwelgebieden is. Dit onderzoek is daarmee relevant voor zowel beleidsmakers als beheerders. Het beoogt kennis en methoden aan te reiken waarmee de biogeochemische effecten van belastende stoffen in grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen kunnen worden geëvalueerd.

Het onderzoek draagt daarmee bij aan het onderbouwen van de noodzaak om uitspoeling van meststoffen in infiltratiegebieden terug te dringen (preventieve maatregelen). Op basis van de resultaten wordt aangegeven met welke interne maatregelen in natuurgebieden (bijv. plaggen, regulatie waterregime) negatieve effecten van vermist grondwater op kwelafhankelijke habitats kunnen worden voorkomen c.q. verminderd (curatieve maatregelen). De aanbevelingen van dit onderzoek kunnen gebruikt worden voor vervolgonderzoek dat bijdraagt aan het plannen en dimensioneren van preventieve maatregelen om de oorzaak van belastende stoffen weg te nemen, of terug te brengen naar een gewenst niveau.

1.3 Onderzoeksvragen

Het onderzoek heeft betrekking op processen die de chemische samenstelling van grondwater beïnvloeden van infiltratiegebied, via de ondergrond, tot in de kwelzone. Daarnaast gaat het in op de effecten van deze processen op de kwelwaterkwaliteit en kwelafhankelijke natuur. De kennisvragen die hier uit voort komen hebben we geplaatst in een opeenvolging van de processen die optreden langs de stroombaan van grondwater tussen infiltratie- en kwelgebied (Figuur 1-2).



Figuur 1-2: Conceptueel schema van processen die optreden langs de stroombaan tussen infiltratiegebied en kwelzones in beekdalen, waarbij de getallen corresponderen met de eerste zes onderzoeksvragen. Kwelgebieden in beekdalen (1) worden gevoed met water dat op zekere afstand in de bodem infiltreert (2) en vandaar ondergronds naar het lager gelegen beekdal stroomt (3) en daar omhoog stroomt naar de bodem (5). De samenstelling van kwelwater wordt beïnvloed door

een veelheid van processen, zowel in het brongebied (het infiltratiegebied), langs de stroombaan van het grondwater, als in de kwelzone. Afhankelijk van de eigenschappen van de ondergrond (4) en de bodem (6) van de kwelzone kan de chemische samenstelling van het kwelwater door geochemische processen van het infiltrerend water. Het landgebruik in infiltratiegebieden bepaalt de samenstelling van het infiltrerende grondwater, en de hoogteligging en oppervlakte ervan de stroomsnelheid van het grondwater en daarmee de kwelflux. SLD = slecht doorlatende laag (bijvoorbeeld kleipakket).

Figure 1-2: Schematisation of processes along the groundwater flow path from infiltration to discharge in brook valleys. Numbers correspond to the first six research questions. Seepage areas in brook valleys (1) are fed by water that infiltrates at some distance (2), flows towards the valley (3) and flows upward to the soil (5). The composition of the groundwater in seepage areas is influenced by a variety of processes in the source (infiltration) area, along the flow path, and in the seepage area. The chemical composition of the groundwater reaching the root zone of the seepage area can differ from the original infiltrated water due to geochemical processes, depending on the characteristics of the subsurface (4) and the soil in the seepage area itself. The land use in the infiltration area determines the composition of the infiltrating groundwater; the elevation and extent of the infiltration area determine the flow velocity of the groundwater and therefore the seepage flux. SLD=aquitard, e.g. clay layer.

Kennisvragen met betrekking tot processen op de stroombaan van infiltratiegebied naar kwelgebied:

1. Wat is de range van verblijftijden en kwelfluxen van grondwater in de in het pre-advies beeklandschap onderscheiden hydro-ecologische beekdallandschapstypen?
2. Welke concentraties aan de meststoffen (NH_4 , NO_3 , PO_4 , K, Ca, Mg) en sulfaat (SO_4) worden in het bovenste grondwater van agrarisch gebruikte hogere zandgronden aangetroffen?
3. Welke biogeochemische processen en transportmechanismen voor stoffen treden langs stroombanen op?
4. Hoe groot is de capaciteit van watervoerende pakketten om stoffen om te zetten of te adsorberen; op welke termijn vermindert die omzettingcapaciteit door uitloging? Belangrijk zijn onder andere de reductiecapaciteit van organische stof en ijzermaneralen voor omzetting van nitraat, ontkalking, en uitloging van basische kationen.
5. Op basis van vraag 1 t/m 4: tot welke belasting met NH_4 , NO_3 , PO_4 , K en SO_4 leidt dit voor kwelgebieden op de korte en langere termijn? In hoeverre leidt dit tot voor habitattypen toxische concentraties van vrije sulfiden, NH_4 en Fe?
6. Wat zijn de consequenties van zulke veranderingen op de korte en langere termijn voor de standplaatscondities en kwaliteit van kwelafhankelijke habitats? Hierbij worden de effecten van de in 5 gekwantificeerde belasting onderverdeeld in effecten op (1) afbraak van organische stof/ veen (2) N-mineralisatie (3) interne eutrofiering (4) accumulatie van toxische stoffen als vrije sulfiden en NH_4 en (5) zuurgraad en basenhuishouding.

Op basis van de antwoorden op bovenstaande vragen worden tevens de volgende vragen met betrekking tot risicobeoordeling van toestromend vermest grondwater en (interne) maatregelen om effecten ervan te voorkomen beantwoord:

1. Wat is de kritische belasting voor nutriënten en sulfaat waarbij de in kwelgebieden aanwezige habitats negatief beïnvloed worden door toestromend grondwater?
2. Hoe kunnen effecten van vermest grondwater worden beoordeeld?
3. Met welke maatregelen binnen natuurterreinen kunnen negatieve effecten op standplaatscondities van kwelafhankelijke natuur worden tegengegaan, en hoe duurzaam zijn die?
4. Wat zijn belangrijke aandachtspunten om nader uit te werken, ten einde de verworven kennis pragmatische toe te passen om oorzaken van grondwatervermesting weg te nemen of te reduceren tot een niveau waarop geen negatieve effecten optreden?

1.4 Afbakening onderzoek

1.4.1 Landschappelijke en abiotische begrenzing van het studieonderwerp

Het onderzoek heeft de volgende afbakening:

- Kwelgevoede ecosystemen in hoog-Nederland (hogere zandgronden, beekdalen, heuvellandschap)
- De nadruk ligt op het evalueren van de effecten van potentieel eutrofiërende stoffen (nitraat, sulfaat, fosfaat, kalium). Toxische verbindingen worden alleen meegenomen voor zover ze ontstaan als bijproduct van redoxprocessen (H₂S, NH₄, Fe). Bestrijdingsmiddelen worden buiten beschouwing gelaten.
- Vooral ondiepe freatische situaties zijn van primaire maatschappelijke relevantie, omdat in deze situaties de verblijftijd van grondwater in de ondergrond relatief kort is (≈ 200 jaar). Van secundair belang zijn systemen die (in de zomer) gevoed worden met kwelwater afkomstig van regionale watervoerende pakketten, omdat de grondwaterkwaliteit (nog) (lang) niet onderworpen is aan antropogene invloeden.
- Verder is het onderzoek afgebakend tot processen die spelen in de verzadigde ondergrond. Processen die zich afspelen in de bodem van intrekgebieden genegeerd.

Als beekdalen beschouwen wij componenten van het landschap die grondwater draineren en daarom periodiek of permanent kwel van grondwater hebben. Zulke plekken hebben vaak een periode of permanente afvoer van oppervlaktewater, maar kunnen ook bestaan uit afvoerloze laagten met een duidelijke voedingscomponent door grondwater.

De studie maakt gebruik van de hydro-ecologische indeling van kwelgebieden zoals aangegeven in het pre-advies Beekdallandschappen (Aggenbach et al. 2009). Een vereenvoudigde samenvatting van deze indeling is gepresenteerd in Tabel 1-1. In de uitwerking van de studie wordt deze indeling gebruikt als kapstok om resultaten te koppelen aan hydro-ecologische situaties. Hierdoor is het mogelijk de resultaten van deze studie te plaatsen in een landschapsecologische context. Er zijn 6 hoofdtypen gedefinieerd, en een nadere onderverdeling in varianten voor toevoer van water en basenrijkdom geeft 17 subtypen. Het aantal van 17 subtypen is te groot om volledig in te vullen en zou voor de gebruiker ook tot een onoverzichtelijk resultaat leiden. Daarom is in dit onderzoek de indeling op hoofdtype-niveau gebruikt.

Tabel 1-1: Een vereenvoudigd overzicht van hydro-ecologische indeling van beekdalgebieden van de hogere zandgronden en het heuvelland (Aggenbach et al. 2009).

Tabel 1-1: Simplified hydro-ecological classification of brook valley areas of the higher sand regions and hill areas of the Netherlands (Aggenbach et al. 2009).

Positie in stroomgebied/ geomorfologie/ verval	Toevoer water	Varianten basenrijkdom/ bodem	Kenmerken bronnen en beken: permanentie, stroomsnelheid, morfologie
Natte infiltratiegebieden met lokale kwel hoge delen in zandgebieden, (zwak hellend) heuvelland	regenwatervoeding hooguit zeer lokale kwel in natte periode uit direct aanliggende ruggen	basenarm matig basenrijk basenrijk kalkhoudende bodems	Geen laaglandbeken, wel plaatselijk tijdelijk, stilstaand tot zwak stromend, ondiep water op maaiveld
Afvoerloze laagte laagten in oorspronggebied of op beekdallanken van zandgebieden	lokale kwel met in- of doorstroming van beekwater	met kalk in topsysteem, kwel basenrijk matig basenrijk tot basenrijk	Geen afvoer of beekbegeleidend kwelgebied en beek
Weinig hellende beekdalen met kwel beekdalen in zandgebieden inclusief keileemplateaus laaglandbeken met langzame stroming	lokale (sterke) kwel lokale kwel lokale kwel zwakke regionale kwel sterke regionale kwel lokale kwel lemige zand- en leemgronden overstroming van slibrijk water (sterke) bovenlokale/ regionale kwel	basenarm matig basenrijk basenrijk met kalk in topsysteem basenrijk basenrijk matig basenrijk basenrijk	Droogvallende of permanente, langzaam stromende bronnen of beekloopjes Droogvallende of permanente, langzaam stromende bronnen of beekloopjes of beekmoeras Permanente, langzaam stromende boven- of middenlopen of beekbegeleidend beekmoeras
Weinig hellende, vlakke beekdalen met sterke (voormalige) slobafzetting beekdalen op overgangen zandgebied naar Holoceen en overgangen Pleistoceen-Holoceen zonder duidelijke beekdal	overstroming van slibrijk water stagnatie en wat lokale kwel lokale kwel periodieke regionale kwel	matig basenrijk tot basenrijk matig basenrijk tot basenrijk grondwater (kalk)rijke kleigronden	Inunderende, langzaam stromende benedenlopen of riviertjes; beekbegeleidende wateren
Sterk hellend, hoge beekdalen met lokale kwel 'hoge' beekdalen op stuwwallen, heuvelland, diep ingesneden beekdalen in plateauranden intermediaire en heuvellandbeken met matige tot snelle stroming	sterke kwel in reliëfrijk gebied sterke kwel in reliëfrijk gebied	basenarm-matig basenrijke variant basenrijke variant eventueel met kalk in topsysteem	Droogvallende of permanente, (snel) stromende bronnen of beekloopjes Permanente stromende tot snel stromende beeklopen; beekmoeras
Sterk hellend, lage beekdalen met kwel diepe dalen in heuvelland heuvellandbeken met matige tot snelle stroming	sterke regionale kwel, eventueel ook lokale kwel overstroming met slibrijk beekwater	basenrijk grondwater basenrijke leem- en kleibodem	Permanente, snelstromende benedenlopen of riviertjes

1.4.2 Biotische begrenzing

Het onderzoek richt zich op de terrestrische, kwelafhankelijke natuurdoeltypen in beekdalen en het aangrenzende natte zandlandschap. Aquatische typen, zoals vennen en zwakgebufferde sloten, vallen buiten de scope van dit onderzoek.

In Tabel 1-2 wordt een overzicht gegeven van habitattypen die in beekdalen en de hogere zandgronden gebonden zijn aan kwel van grondwater en daarmee ook in potentie bedreigd worden door toestroming van vermist grondwater. In dit overzicht zijn ook Dotterbloemhoilanden en Grote zeggenmoerassen (bijvoorbeeld met Scherpe zegge) opgenomen die niet onder een habitatype van de Habitatrichtlijn vallen, maar wel kwelafhankelijk zijn.

Tabel 1-2: *Overzicht van habitattypen en plantengemeenschappen die in beekdalen en zandlandschappen vaak kwelafhankelijk zijn en waar vermist grondwater een bedreiging vormt voor de instandhouding.*

Table 1-2: *Overview of habitat types and plant communities that are frequently seepage-dependent in brook valleys and the higher sand regions, and where eutrophic groundwater is a threat to its conservation status.*

Natuurtype	Habitatnaam
H6230	Heischrale graslanden
H6410	Blauwgraslanden
H6430A	Ruigten en zomen (moerasspirea)

H6510B	Glanshaver- en vossenstaarthooilanden, grote vossenstaart
H7140A	Overgangs- en trilvenen, trilvenen
H7140B	Overgangs- en trilvenen, veenmosrietlanden
H7210	Galigaanmoerassen
H7220	Kalktufbronnen
H7230	Kalkmoerassen
H91D0	Hoogveenbossen
H91E0C	Vochtige alluviale bossen, beekbegeleidende bossen
	Dotterbloemhooilanden
	Grote zeggenmoerassen

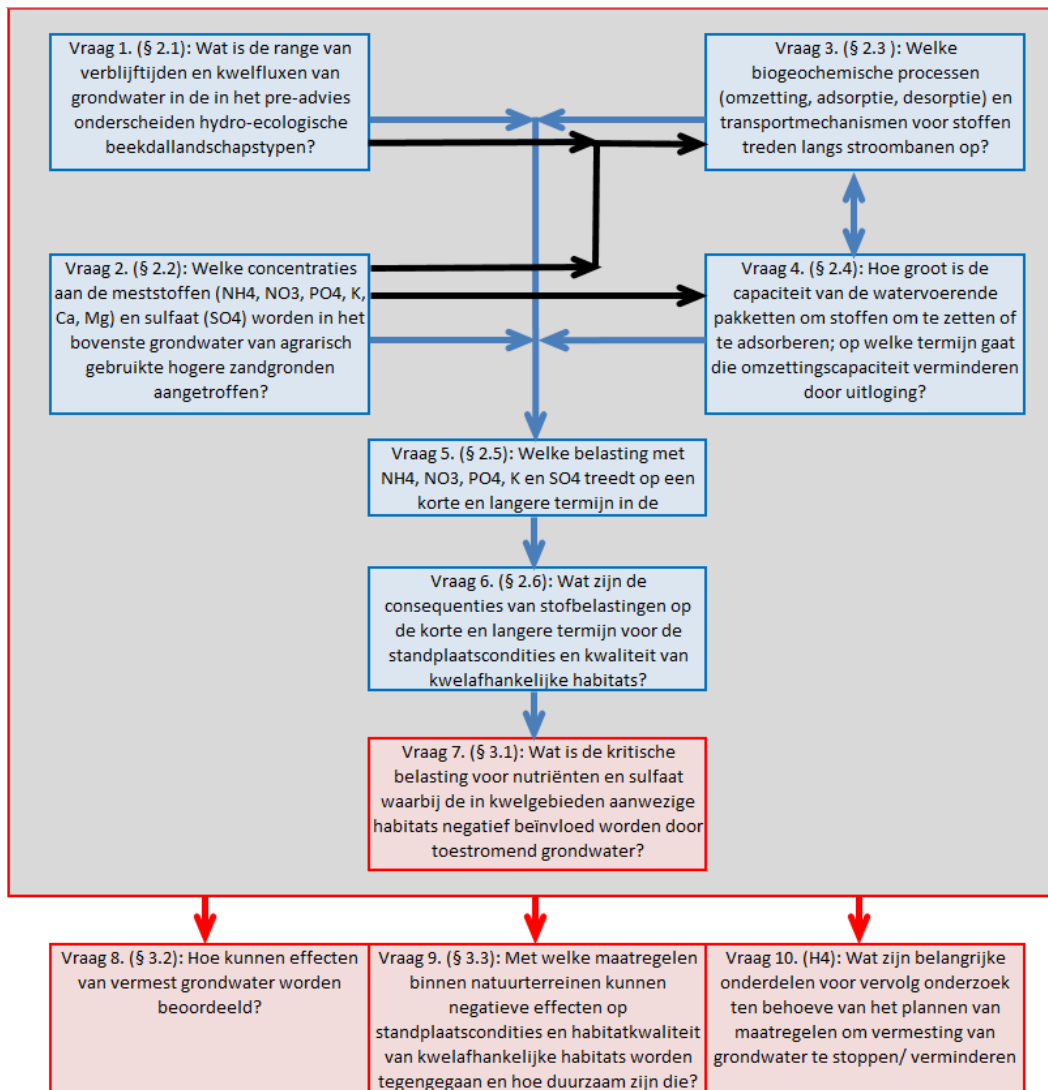
1.5 Aanpak

Doordat het effect van stofbelasting op kwelvegetatie relatief onbekend terrein is, en door de beperkte beschikbaarheid van meetgegevens langs grondwaterstroombanen in/naar natuurgebieden, is de insteek van dit onderzoek noodgedwongen veelal theoretisch. De nadruk ligt daarmee vooral op het bieden van kwalitatieve handvatten en relatieve verschillen tussen verschillende situaties inzichtelijk te maken. Bij deze aanpak zijn de exacte getallen minder nauwkeurig, maar ook minder relevant. In een volgende fase, na het vullen van kennislacunes, zouden meer kwantitatieve richtlijnen gegeven kunnen worden.

Het onderzoek is opgesplitst in:

- 1) een analyse op basis van publicaties, bestaande data en eigen berekeningen;
- 2) een uitwerking voor de praktijk met
 - a) een kritische belasting voor nutriënten en sulfaat in kwelgebieden,
 - b) beoordelingsmethode voor het bepalen van effecten van vermist grondwater,
 - c) identificatie van belangrijke onderwerpen voor vervolgonderzoek om vermist grondwater te stoppen/ verminderen in gebiedsplanning.

Het stroomschema in Figuur 1-3 geeft weer in welke volgorde de onderzoeksvragen worden beantwoord. De aanpak van de afzonderlijke onderdelen wordt toegelicht aan het begin van elk hoofdstuk met de resultaten.



Figuur 1-3: Samenhang tussen de onderzoeksvragen en de onderdelen van het onderzoek.
Figure 1-3: Relation between the research questions and components of the study.

2. Resultaten review

2.1 Range van verblijftijden en kwelfluxen van grondwater

2.1.1 Introductie

Dit hoofdstuk behandelt vraag 1:

Wat is de range van verblijftijden en kwelfluxen van grondwater in de in het pre-advies onderscheiden hydro-ecologische beekdallandschapstypen?

Nederland heeft een gematigd zeeklimaat met een jaarlijks neerslagoverschot (neerslag minus werkelijke verdamping). Door dit neerslagoverschot is in hoger gelegen gebieden de grondwaterstand hoger dan de in de lager gelegen beekdalen. Over het algemeen is de grondwaterstand een gematigde versie van het (macro)reliëf (Haitjema et al., 2005). Vanuit hydrologisch opzicht zijn beekdalen laagten die de hogere gebieden ontwateren en het neerslagoverschot vervolgens afvoeren. Beekdalen staan daardoor onder invloed van toestromend grondwater. De grondwaterstand is dicht aan of rond maaiveld, en op veel plaatsen is er sprake van kwel. Door het geringe verhang van de Nederlandse beekdalen treden in natte perioden inundaties op, zowel van oppervlaktewater dat van elders wordt aangevoerd, als van regenwater en grondwater dat ter plekke uittreedt.

Door de grote infiltratiecapaciteit van de bodem (in Pleistoceen Nederland betreft het veelal een zandig bodemtype) infiltreert de meeste neerslag op de in de hoger gelegen infiltratiegebieden tussen de beekdalen. Het geïnfilteerde water dat niet wordt gebruikt door planten voor transpiratie vult het grondwater aan, stroomt vervolgens door de ondergrond, en treedt uit in beekdalen. Toestroming kan daarbij optreden in kleine en grote oppervlakten. In geval er ontwatering en/of (diepliggende) beken, zal het meeste grondwater naar deze waterlopen afvoer stromen. Afvoer van neerslagwater over maaiveld ('surface runoff', oppervlakkige afvoer) treedt in het laagland voornamelijk op over korte afstanden bij hevige buien en bodems met een lage infiltratiecapaciteit of op bodems met een ondiepe grondwaterstand, waar geen water meer in de bodem 'past'.

Als neerslagwater in het infiltratiegebied inzijgt en via de onverzadigde zone het grondwater in de verzadigde zone bereikt, stroomt water volgens Darcy's Law. De richting van het grondwater wordt bepaald door verschillen in stijghoogte, een ander woord voor waterdruk. De richting van grondwaterstroming is altijd in de richting van het grootste drukverschil. Als gevolg hiervan kunnen stroombanen elkaar niet doorkruisen (Hillel 2004). Daarnaast neemt de lengte van stroombanen (en daarmee de verblijftijd in de ondergrond) toe naarmate de positie in het infiltratiegebied verder van het beekdal af ligt (Figuur 2-1 **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**). Het oudste grondwater (met langste verblijftijd) treedt het dichtst bij de beek uit. Een steiler macroreliëf leidt tot een steilere gradiënt in grondwater, en daarmee tot een hogere stroomsnelheid en kortere verblijftijd van het grondwater in de ondergrond.

Naast het verschil in stijghoogte wordt de stroomsnelheid van grondwater bepaald door de grootte van de poriën waardoor heen het water stroomt alsmede het drukverschil (Waterdoorlatendheid van de bodem). Bij bodems met een groter aandeel klei of leem zal de stroomsnelheid daarom lager zijn (verblijftijd groter) dan bij grof zand of grind. Pleistoceen Nederland wordt doorgaans gekarakteriseerd door dekzand en rivierzanden met een variabele doorlatendheid. De ruimtelijke verbreiding van slecht doorlatende klei- en leemafzettingen beïnvloeden spelen een belangrijke rol in het doorlaatvermogen en stroombanen van grondwater. Daarnaast wordt de grondwatergradiënt beïnvloedt door de grondwateraanvulling (neerslag minus verdamping), wateronttrekkingen (oppervlaktewater en grondwater) en beek- en ontwateringspeilen.

Al met al is de hoeveelheid grondwater die in beekdalen toestroomt (kwelflux) en de verblijftijd daarvan in de ondergrond van meerdere factoren afhankelijk en is daardoor sterk variabel.

2.1.2 Verbliftijden

Aanpak

Voor analyse van verblijftijden is zowel algemenere literatuur gebruikt als specifieke (lokale) modelstudies.

Resultaat

In het algemeen is in Nederland freatisch grondwater (eerste watervoerende pakket) veelal 2 – 200 jaar oud. De leeftijdsrange van freatisch grondwater in het Elbe bekken, dat een vergelijkbare afzettingsgeschiedenis heeft als hoog-Nederland, heeft een range: 1-250 jaar (Kunkel & Wendland 1999). De leeftijd van dieper grondwater onder een ondoorlatende laag kan echter sterk oplopen tot ca. 25.000 jaar (Mendizabal et al., 2011). Dateringen van grondwater met isotopen laten zien dat 50-80% van grondwater op een diepte van 10 – 30 m beneden maaiveld geïnfiltreerd is na 1950 (Griffioen, 2013). Een studie van Broers et al. (2004) demonstreert dat het aandeel van post '50water (na de jaren '50 geïnfiltreerd) in het diepere grondwater in het grondwater afhangt van de geohydrologische positie. Het diepere grondwater (15-30 m) in infiltratiegebieden in Drenthe en Noord-Brabant is grotendeels ouder dan 1950 (respectievelijk ca. 95% en ca. 70%). In sterk gedraineerde gebieden met veel kwel naar het waterlopenstelsel is het aandeel van water dat jonger is dan 1950 klein (resp. ca. 0% en ca. 15%). Het aandeel in ondiep grondwater (5-15 m) in sterk gedraineerde gebieden was voor beide regio's respectievelijk ca. 20% en ca. 30%. Uit diverse studies met numerieke grondwatermodellen van gebieden in Nederlandse en Belgische beekdalen (

Tabel) blijkt dat de verblijftijd van het grondwater dat in kwelgebieden en waterlopen uittreedt vaak korter is dan 50-100 jaar. Dit is belangrijk, want het betekent dat in veel kwelzones de kwelafhankelijke natuur gevoed wordt door grondwater dat geïnfiltreerd is in een periode met sterke industrialisatie en intensivering van de landbouw. Daardoor is de kans groter dat in dit grondwater verhoogde concentraties nitraat en/of sulfaat optreden.

Uit

Tabel blijkt dat beekdalgebieden met kleine grondwatersystemen (bijvoorbeeld Stroothuizen; de breedte van het infiltratiegebied (van beekdal naar waterscheiding) orde van honderden meters) en zwaar gedraineerde beekdalen korte verblijftijden (< 15-30 j) hebben. Hoe meer lokale drainage aanwezig is hoe meer lokale, korte stroombanen gaan optreden. Bij grotere grondwatersystemen (infiltratiegebied enkele kilometers breed) kunnen naast korte ook langere verblijftijden optreden. In Figuur 2-1 worden voorbeelden gegeven van de zonatie van verblijftijden in beekdalen.

In de kwelzones van beekdalen treedt zowel ruimtelijke als temporele variatie van verblijftijden op. Het grondwater met langste verblijftijd in de ondergrond treedt het dichtst bij de beek uit. Afhankelijk van de lokale geohydrologie in het beekdal wordt van deze theoretische vuistregel afgeweken. In kwelzones komt vaak een grote ruimtelijke variatie van de doorlatendheid in de ondergrond, doordat beekafzettingen met verschillende korrelgrootte op kleine schaal kunnen variëren. Het grondwater kiest de weg van de laagste weerstand, wat leidt tot preferente kwelstromen en variatie van verblijftijd op korte afstand in het beekdal en binnen kwelgebieden. Verblijftijden van uittredend grondwater in kwelzones kunnen daarnaast sterk variëren in de tijd. Dat gaat zeker op voor laaglandsystemen met watervoerende pakketten van zand en relatief geringe hoogteverschillen. Recent is in gedetailleerde modelstudies gekeken naar de dynamiek van verblijftijdverdelingen voor grondwater dat in beken en het drainagesysteem uittreedt. Uit onderzoek van Kaandorp et al. (2018) in stroomgebieden op de stuwwal van Ootmarsum blijkt dat de verblijftijdverdeling in kwelzones sterk reageert op de mate waarin het drainagesysteem het grondwater draineert. Deze afhankelijkheid treedt op in gebieden met een dicht drainagesysteem. In droge perioden valt een groot deel van het drainagesysteem droog door verlaging van de

grondwaterstand. De toestroming van jong grondwater wordt dan geringer en daarmee wordt het aandeel van ouder grondwater groter. In natte perioden stijgt de grondwaterstand en gaan bovenstroomse delen van het drainagestelsel weer stromen. Daardoor worden meer korte stroombanen gedraineerd en neemt het aandeel van jong grondwater dat de beek bereikt toe. Dit effect treedt duidelijk op in stroomgebieden met een dik watervoerend pakket en een dunne onverzadigde zone, zoals het geval is bij de Hupselbeek, Stringendalse beek en de Elsbeek. Hier heeft de verblijftijdverdeling een duidelijk seizoensmatig verloop. Doordat de grondwaterstand dicht aan maaiveld zit, heeft seizoensdynamiek een groot effect op welk deel van het drainagestelsel grondwater draineert. In stroomgebieden met een dun watervoerend pakket, zoals de Roelinksbeek, reageert de verdeling van de verblijftijden niet seizoensmatig. Deze beek is minder dynamisch omdat in het dunne watervoerende pakket weinig oud grondwater kan worden opgeslagen, en daardoor in droge periode het aandeel van jong grondwater niet sterk afneemt. Er kan dan immers alleen relatief jong grondwater blijven toestromen. Hieruit blijkt dat de reactie van de verblijftijdverdeling van grondwater in kwelgebieden op droge en natte periode sterk afhangt van de geohydrologische situatie.

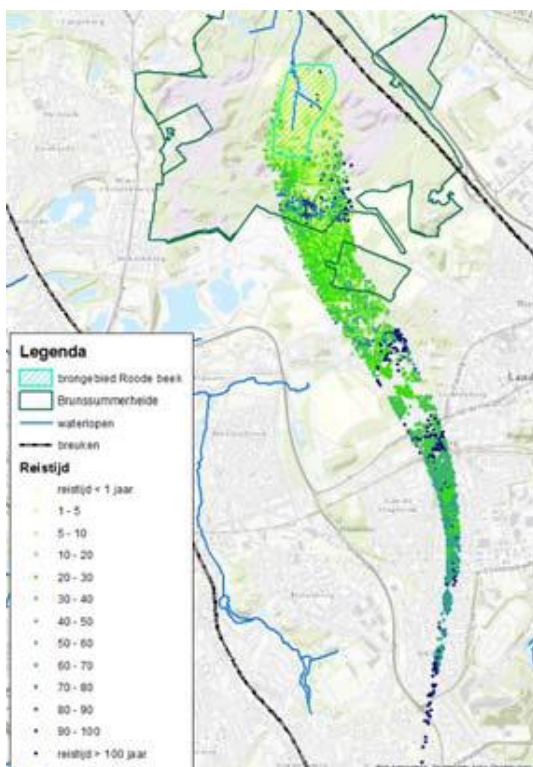
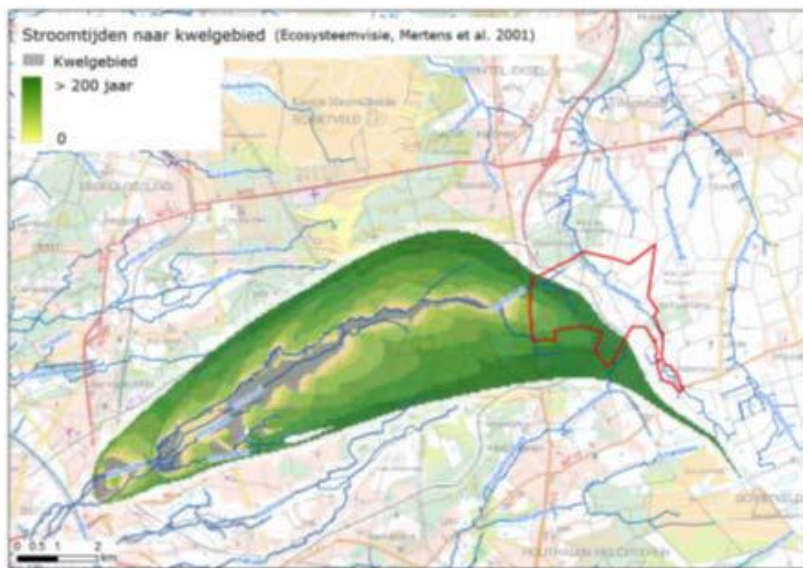
De waterkwaliteit, waaronder het nitraatgehalte van het toestromende grondwater, kan sterk afhangen van de verblijftijd (o.a. Bohlke & Denver 1995). Figuur 2-2 geeft een voorbeeld van de samenhang tussen de verblijftijd en vervuiling met nitraat en sulfaat in Stroothuizen. Ook kan de bovenbeschreven temporele variatie in verblijftijdverdeling doorwerken in de nitraat- en chlorideconcentraties in de Hupselbeek (Van der Velde et al. 2010). In natte perioden zijn die hoger omdat dan het aandeel van jong grondwater groter is. Het vervuilde grondwater door bemesting in het intrekgebied wordt dan minder verdund met oud, onvervuild grondwater. De nitraatconcentraties zijn in natte perioden ook hoger omdat in de kortere stroombanen van het jonge grondwater minder denitrificatie optreedt dan in de langere stroombanen van het oudere grondwater. De seizoensdynamiek van de NO_3^- en Cl^- concentratie kon grotendeels verklaart worden met modellering van de verblijftijdverdeling. De Springendaalse beek is een ander voorbeeld waarin de seizoensmatige variatie in verblijftijdverdeling sterk doorwerkt in de dynamiek van de nitraatconcentratie in het beekwater. In extreem natte periode kan ook afvoer van water over maaiveld sterk bijdragen aan hoge nutriëntenconcentraties in waterlopen.

De hierboven beschreven dynamiek van verblijftijdenverdeling is onderzocht voor het grondwater dat in het ontwateringsstelsel en diep drainerende beken uittreedt. Er zijn geen gepubliceerde studies te vinden waarin kwantitatief is gekeken naar de verblijftijdverdeling van grondwater in terrestrische kwelzones. Deze kunnen een sterke seizoensdynamiek vertonen in de kwelflux (zie sectie 2.1.3: Kwelfluxen). Vermoedelijk is een deel van de systemen ook sterk dynamisch in verblijftijdverdeling.

Conclusies

De verblijftijd (en daarmee de reistijd) van grondwater dat in beekdalen opkwelt kan variëren van enkele jaren tot enkele eeuwen. Beekdalen met een klein intrekgebied (tot enkele 100'en meters breed) hebben een geringe verblijftijd van enkele jaren tot ca. 20-30 jaar. Ook voor beekdalen met sterke ontwatering in het beekdal en/of intrekgebied hebben overwegend geringe verblijftijden (tot enkele tientallen jaren). Beekdalen die gevoed worden vanuit grotere intrekgebieden (breedte > 1 km) ontvangen naast jong grondwater ook ouder grondwater tot enkele eeuwen oud. Beekdalen ontvangt grondwater waarvan de verblijftijd een range heeft. In kwelzones kan daardoor een grote ruimtelijke variatie in verblijftijden optreden. De verblijftijdverdeling op beekdalschaal kan sterk dynamisch zijn en die hangt af van de freatische stand. In natte perioden zorgt een hoge grondwaterstand voor een groter aandeel van grondwater met een korte verblijftijd omdat dan ook kwel gaat optreden in bovenstroomse delen uit kleinere tijdelijke grondwaterstromingstelsels. Bij een lage waterstand wordt de toestroom uit het grotere grondwatersysteem belangrijker. Deze grote dynamiek van verblijftijdverdeling is onderzocht voor de

kwel naar de beek en het ontwateringsstelsel. Hoe groot en dynamisch de verblijftijdverdeling is op een kleinere ruimtelijke schaal van terrestrische kwelzones in beekdalen is minder goed bekend.

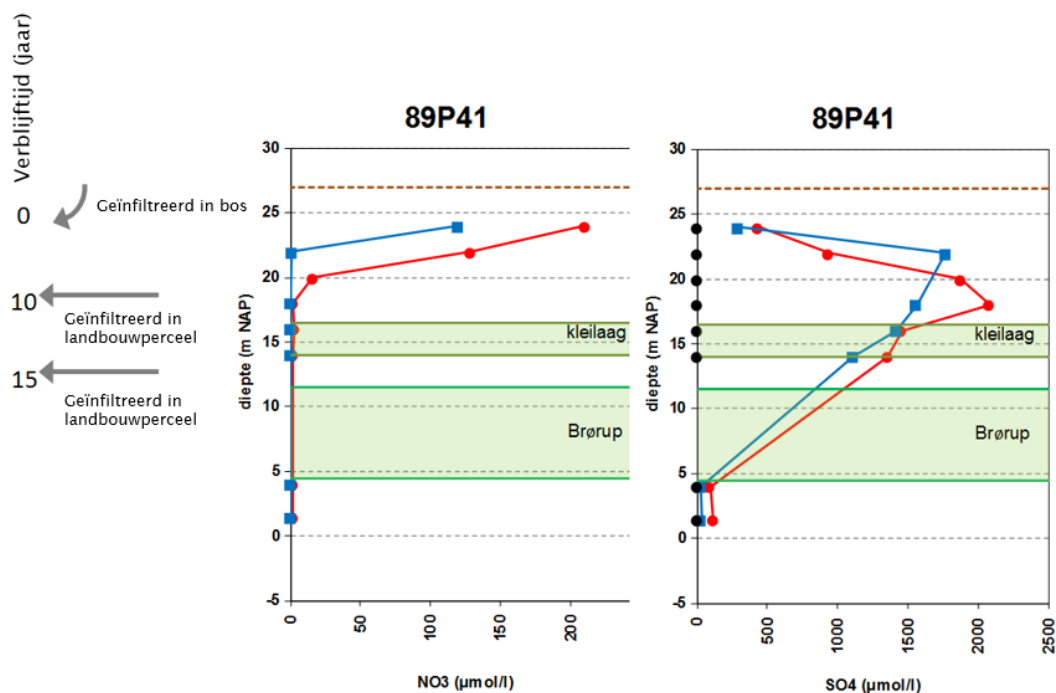


Figuur 2-1: Voorbeelden van zonatie van verblijftijden voor water dat infiltreert en opkwelt voor de Zwarte Beek (boven; uit Mertens & Meire 2001) en een doorstrommoeras in de bovenloop van de Rode Beek op de Brunsummerheide (onder; Royal Haskoning). Het betreft in beide gevallen de berekende verblijftijden op basis van stationaire modellering. Duidelijk te zien is dat het grondwater verder van het beekdal er langer over doet om de kwelzone te bereiken.

Figure 2-1: Examples of the zonation of residence times of water between infiltration and discharge, for the Zwarte Beek (above; from Mertens & Meire 2001) and a flow-through fen in the upper reaches of the Rode Beek on the Brunsummerheide (below; Royal-Haskoning). In both cases the residence times have been calculated based on stationary modeling. It is clearly visible that the groundwater further from the stream valley takes longer to reach the seepage zone.

Tabel 2-1: Overzicht van verblijftijden en verdelingen van verblijftijden gevonden in de literatuur.
Tabel 2-1: Overview of residence times and their distributions found in literature.

Type systeem	Locatie van exfiltratie	Locatie	Status	verblijftijdverdeling (jaar); f = fractie van verblijftijdrange in %	Methode	Opmerkingen/bijzonderheden	Referentie
beekdal	drainagesysteem + beek	stroomgebied Hupselbeek	sterk gedraineerd	0-27; piek ca. 3	nummeriek hydrologisch model	verblijftijdverdeling zeer dynamisch in de tijd door variatie in neerslag en verdamping; in droge perioden groter aandeel oud grondwater	Van der Velde et al. 2010
		Zwarte Beek; België	nauwelijks tot sterk gedraineerd	1->200 1->100	nummeriek hydrologisch model		Mertens & Meire 2001 Bataleaan & De Smedt 1994
beekdal	drainagesysteem + beek	Sprongendal	nauwelijks tot sterk gedraineerd	0 - >25; <1: 15-30%, f1-25: 60-70%, f>25: 10-20%	gedetailleerd instationair (nummeriek hydrologisch model, verblijftijden instationair berekend	verblijftijdverdeling weinig dynamisch in tijd, verdeling reageert door dun watervoerendpakket complex op verandering neerslagoverschot, in natte periode neemt flux van alle leef tijden toe	Kaandorp et al. 2017
		Roelinksbeek	sterk gedraineerd	0 - >25; <1: 30-60%, f1-25: 40-60%, f>25: 20-30%			
		Eisbeek	sterk gedraineerd	0 - >25; <1: 20-50%, f1-25: 20-30%, f>25: 25-65%		verblijftijdverdeling zeer dynamisch in tijd afhankelijk van neerslag en verdamping, in droge periode veel groter aandeel oud grondwater, in natte periode neemt flux van alle leef tijden toe, in natte periode neemt flux van alle leef tijden toe	
Beekdal	stroet	Stroothuizen	omgeving sterk gedraineerd	overwegend 0-10 j, klein deel tot 15 j	nummeriek hydrologisch model, verblijftijden stationair berekend	stroombanen met verblijftijd > 15 jaar gaan onder gebied door en exfiltreren in drainagesysteem omgeving	Bor 2017
Beekdal	bovenloop	door stroomoeras Rode Beek Brunssumnerheide	niet gedraineerd	1->100 jaar			
Beekdalen	beekdalen	omgeving Hengelo met situwaaI	sterk gedraineerd	overwegend < 60 j, bij waterscheidgningen > 1000 j	nummeriek hydrologisch model, verblijftijden stationair berekend		Visser et al 2004
Beekdal	brommen	St Jansberg	-	20-50 j	nummeriek hydrologisch model, verblijftijden stationair berekend		Provincie Limburg 2009



Figuur 2-2: Voorbeeld van de samenhang tussen chemische samenstelling (links nitraat, rechts sulfaat) van het grondwater en de verblijftijd van het grondwater in minifilters op verschillende diepten voor een meetpunt in Stroothuizen (naar Aggenbach et al. 2017). De chemische samenstelling is gemeten in 1990 (rood) en 2016 (blauw). De bruine stippellijn is het maaiveld, de groene lagen zijn slecht-doorlatend. Het bovenste jonge grondwater (verblijftijd 0-1 jaar) is lokaal geïnfiltreerd in een dennenbos. Relatief hoge nitraatconcentraties zijn daar een gevolg van atmosferische depositie. Het grondwater van 10 jaar oud is geïnfiltreerd in landbouwgebied en voedt een kwelzone. Dit water is volledig gedenitrificeerd en heeft door pyrietoxidatie hoge sulfaatgehalten. Het water onder de eerste scheidende laag (kleilaag) is 15 jaar oud en heeft minder hoge sulfaatconcentraties. Het sulfaatarme water onder de tweede scheidende laag (Brørup) is nog ouder (leeftijd onbekend) en is nog niet beïnvloed door vermessing.

Figure 2-2: Example of the relationship between chemical composition (left nitrate, right sulphate) and the residence time of the groundwater in mini filters at different depths for a location in Stroothuizen (after Aggenbach et al. 2017). The chemical composition has been measured in 1990 (red) and 2016 (blue). The brown dotted line is the soil surface, the green zones poorly permeable layers. The upper, young groundwater (retention time 0-1 year) has infiltrated locally in a pine forest. Relatively high nitrate concentrations in this water result from input by atmospheric deposition. The 10-year-old groundwater has infiltrated in an agricultural area and feeds a seepage zone. This water is completely denitrified and has high sulphate contents due to pyrite oxidation. The water under the first separating layer (clay layer) is 15 years old and has lower sulphate concentrations. The sulphate poor water under the second separating layer (Brørup) is even older (age unknown) and has not yet been affected by eutrophication.

2.1.3 Kwelfluxen

Aanpak

Per hydro-ecologische beekdaltype (Tabel 1-1) zijn voorbeelden verzameld waarvan kwantitatieve hydrologische data beschikbaar zijn. Bestaande hydrologische modelstudies, tracerstudies, waterbalansstudies en hydro-ecologische systeemanalyses zijn gebruikt om fluxen en verblijftijden te bepalen en de oppervlakte van de bijbehorende infiltratiegebieden te schatten. Op grond van meer gedetailleerde analyses is een beeld gevormd van de ruimtelijke en temporele variabiliteit in kwelfluxen.

Een kritische houding is hierbij op z'n plaats: direct meten van grondwaterfluxen is nog vrijwel onmogelijk (Cirkel et al., 2014). Weliswaar kan in aquatische systemen de kwelflux direct worden gemeten met kwelmers, in terrestrische systemen, waar de grondwaterstand een deel of permanent onder maaiveld staat, is dat niet mogelijk. Om deze reden maakt met gebruik van indirecte methodes waarbij de flux ofwel wordt berekend met een numeriek of analytisch hydrologisch model of wordt afgeleid uit de verplaatsing van een tracerstof of afvoermetingen van oppervlaktewater dat uit een kwelgebied stroomt. Een voorbeeld van een indirecte meetmethode is het afleiden van kwelfluxen uit gemeten temperatuurprofielen in de bodem.

In de meeste studies wordt gebruik gemaakt van numerieke hydrologische modellen. Deze modellen worden gevoed met een geschematiseerde opbouw van de ondergrond, een schatting van de grondwateraanvulling en doorlatendheden en weerstanden die gekalibreerd worden op basis van een zo klein mogelijk verschil tussen gemeten en berekende stijghoogtes. Afwijkingen in de grondwateraanvulling en daarmee de fluxen oplopend tot 20% zijn hierbij niet ondenkbaar. Daarnaast is de schematisatie van de modellen en de manier waarop de kwelflux wordt berekend van belang. Bij grote modelcellen wordt de ruimtelijke variatie van kwelfluxen uitgemiddeld binnen de modelcel zelf wat resulteert te lage of juist te hoge fluxen op lokale schaal (Hoogland et al., 2010). Daarbij worden o.a. ook de hoge kwelfluxen in sloten en beken en uitgemiddeld met lage kwelfluxen of een infiltratieflux in de percelen.

In Tekstkader 2-1 worden berekende kwelfluxen van numerieke grondwatermodellen vergeleken met twee kwelberekeningen op basis van lokale metingen. Betreffende grondwatermodellen hadden daarbij al een hoge ruimtelijk resolutie (25x25m). Daaruit blijkt dat numerieke modellen in gebieden met kleine zones waarin kwel en wegzijging elkaar afwisselen moeite hebben met het kwantificeren van kwelfluxen en ook met het nabootsen van een realistisch seizoenspatroon van de kwelflux. Moderne neerschalingstechnieken bieden mogelijk uitkomst om kwelfluxen in smalle zones beter te modelleren (Hoogland et al., 2010; Pauw et al, 2015).

Tekstkader 2-1: *Vergelijking van geschatte kwelflux met behulp van numerieke grondwatermodellen, lokale geochemische metingen, en inverse modellering van de onverzadigde zone.*

Achtergrond

In deze tekstbox worden drie methoden om de kwelflux te kwantificeren vergeleken voor twee locaties Stroothuizen (S2 en S6) in een kwelgevoede slenk en een hoog gelegen laagte in Punthuizen (P15). Beide zijn gelegen in noordoost Twente.

De methoden die worden vergeleken zijn:

- (1) Numeriek grondwatermodel
- (2) Inverse modellering
- (3) Geochemische metingen.

Bij de eerste methode is de kwelflux geschat met een numeriek grondwatermodel (25x25 m resolutie, grondwatermodel van TAUW). Zie Aggenbach & Cirkel (2017) voor meer details.

In de tweede methode wordt de kwelflux berekend op basis van inverse modellering van waterfluxen met een onverzadigde zone model (Cirkel et al., 2010). Hierbij bestaan de vereiste invoergegevens uit tijdreeksen van gemeten freatische grondwaterstand, stijghoogten in onderliggende lagen, en neerlag en verdamping, evenals een bodemfysische karakterisering van de bodem. Met deze benadering kunnen opwaartse, neerwaartse en netto fluxen worden berekend. De netto flux houdt daarbij rekening met de flux die niet de bodemtoplaag bereikt omdat een deel van het toestromend grondwater ook wordt afgevangen door beken en drainage.

Bij de derde methode wordt de kwelflux geschat uit de benodigde aanvoer van kwelwater die nodig is om een gemeten toename van geadsorbeerde basische kationen in de bodemtoplaag te verklaren. In beide gebieden zijn monitoringsreeksen van de basenrijkdom van de bodemtoplaag en de basenrijkdom van het toestromende grondwater beschikbaar (Aggenbach & Cirkel, 2017). Op basis van een stofbalansberekening is de minimale kwelflux te berekenen die de toename van de basenvoorraad kan verklaren.

Uitkomst (zie tabel)

De geschatte kwelflux met behulp van het numerieke grondwatermodel is voor locaties S2 en P15 lager dan de schatting op basis van inverse modellering en stofbalansen van de toplaag. Voor locatie S6 komt de geschatte kwelflux van het numerieke grondwatermodel (in de winter) beter overeen met de inverse modellering. Het seizoenspatroon van de numerieke modellering komt niet goed overeen met die van de inverse modellering. Voor beide locaties in Stroothuizen treedt geen kwel in de winter op, maar juist in het voorjaar en de zomer. Het numerieke model berekent de hoogste kwelflux in de winter en in de zomer wegzijging. Op beide locaties berekend het numerieke model hogere kwelfluxen dan wegzijgingsfluxen, terwijl met het inverse model netto wegzijging wordt bepaald. Omdat in werkelijkheid perioden met wegzijging optreden, is de jaargemiddelde flux van basenrijk grondwater naar de bodemtoplaag lager dan de kwelfluxen van het inverse model, zoals blijkt uit de geringe kwelfluxen berekend met de basenbalans.

Voor de locatie P15 in Punthuizen berekent het numerieke grondwatermodel het hele jaar infiltratie, terwijl het inverse model netto kwel berekend. Locatie P15 is in de rand van een slenk waarbij tijdens inundatie van de slenk sterke kwel optreedt. Dat hier kwel optreedt, blijkt ook uit de accumulatie van basische kationen in de bodemtoplaag. De zone waarin periodiek sterke kwel optreedt, is zeer smal (max 10-20 m). In de modelcellen van het numerieke model wordt de kwel in deze smalle zone uitgemiddeld met de infiltratieflux die elders optreedt.

Conclusie

Uit deze voorbeelden blijkt het lastig is om met numerieke grondwatermodellen grondwaterfluxen in kleine kwelzones te kwantificeren, en dat deze moeite hebben met het nabootsen van het seizoenmatige patroon van grondwaterfluxen.

Tabel: *Vergelijking van geschatte kwelflux middels de gemeten basenvoorraad, inverse modellering, en een numeriek grondwatermodel.*

Tabel: *Comparison of seepage fluxes estimated by measured base cation pools, inverse modelling, and a numerical groundwater model.*

Locatie	kwelflux (mm/d); postieve waarde is opwaartse stroming, negatieve waarde is neerwaartse stroming							
	op basis van toaname basische kationen in bodem na plaggen	op basis van inverse modellering uit gemeten waterstanden				op basis van numeriek model		
		opwaartse flux	neerwaartse flux	netto flux die rekening houdt met drainageflux omgeving	periode kwel	winter	voorjaar	zomer
S2	1.2	4.4	-0.2	-0.7	voorjaar-zomer	1.1	-0.1	-0.1
S6	0.3	2.4 tot 3.1	-0.3 tot -0.5	-0.5 tot -0.6	voorjaar-zomer	2.5	1.3	-0.2
P15	0.5	4.7	-0.4	2.9	winter-voorjaar	-0.2	-0.6	-0.4

Resultaat

In Tabel 1-1 wordt een overzicht gegeven van kwelfluxen in beekdalen. De kwelfluxen worden uitgedrukt in dagwaarden (mm/d) en betreffen doorgaans jaargemiddelde van de nettoflux. De nettoflux houdt in dat kwel- en wegzijgfluxen die elkaar gedurende het jaar kunnen afwisselen met elkaar verrekend zijn. Het overzicht bevat beekdalen met zowel ongestoorde veensystemen als systemen die door ontginning en ontwatering zijn beïnvloed. In de Nederlandse situatie hebben we altijd te maken met systemen waarin de ingrepen van de mens de waterhuishouding sterk hebben veranderd. De ongestoorde veensystemen zijn toegevoegd om een idee te geven hoe groot kwelfluxen kunnen zijn in situaties zonder kunstmatige ontwatering (geen sloten, geen verdiepte beken).

De opgaven van kwelfluxen zijn gerangschikt naar de hoofdtypen van de hydro-ecologische systeemtypen die zijn opgesteld in het prae-advies beekdallandschap (Aggenbach et al. 2009). Die betreffen afvoerloze laagten, weinig hellende beekdalen en sterk hellende beekdalen. Daarnaast zijn nog een aantal referenties opgenomen over kwelfluxen in de bedding van beken en rivieren die min of meer een bovengrens voor kwelfluxen vertegenwoordigen.

Van geïsoleerde laagten is één opgave van het reservaat Punthuizen in NO-Twenthe. Hier treedt aan de rand van een laagte een vrij hoge kwelflux (4-6 mm/d) op en dan periodiek in natte perioden als de laagte inundeert. In het centrum van de laagte is de kwelflux gering (0.9 mm/d). Dit geeft aan dat in zulke systemen, die een hoge regionale positie in het landschap hebben, lokaal een hoge kwelflux kunnen hebben, ondanks dat deze periodiek optreedt. Op gebiedsschaal is zo'n hoog gelegen systeem juist netto infiltrerend.

Van zwak hellende beekdalen zijn de meeste opgaven beschikbaar. Natuurlijke systemen met veenvorming onder invloed van grondwater hebben een grote range van kwelfluxen (van 2 mm/d wegzijging tot 20 mm/d kwel). Het betreft doorstromingvenen. Grote kwelfluxen treden op in een

zone dicht tegen de dalrand aan. Een groot deel van deze hoge kwelflux stroomt af over maaiveld. Verder verwijderd van de dalrand zijn de kwelfluxen lager, en kan ook infiltratie optreden (2 mm/d wegzijging tot 2 mm/d kwel). Deze zone wordt gekenmerkt door een ruimtelijke afwisseling van geringe infiltratie en kwel. Er zijn twee referenties van een gedraineerd veen dat weer vernat is. In Drentse Aa (Gasterensche Diep) bedraagt de kwelfluxen bedraagt 0.2 tot 9.6 mm/d en is vergelijkbaar met die van de ongestoorde doorstroomvenen. Mogelijk is daar lokaal de kwelflux nog hoger. Ook hier treden de hoogste kwelfluxen in een zone nabij de dalflank waar de beek afwezig is. Dichterbij de beek, die hier nog diep draineert, zijn de kwelfluxen laag. In Zwarte beek (België) is de range van kwelfluxen groter (0-35, regelmatig tot 25 mm/d). De hoogste kwelfluxen treden op in de meest natte delen waar drainage door de belangrijkste sloot en detailontwatering gering is. Deels betreft dit ook het daltraject dat vernat is. De zones van sterke kwelzones in vernatte veensystemen in beekdalen van de Benelux hebben daarmee vergelijkbare kwelfluxen als in de kwelzones van ongestoorde doorstroomvenen. Dit betreft kwelzones waar het hele jaar of een groot deel van het jaar grondwater aan maaiveld uittreedt en daardoor een waterstand hebben die constant of een groot deel van het jaar dicht bij het maaiveld zit. Een studie met een numeriek grondwatermodel van de Drentse Aa toen de middenlopen daar nog grotendeels zwaar ontwaterd waren, geeft geringere kwelfluxen op (0.8-3.5 mm/d) in de middenlopen. De kwelfluxen in sterke kwelzones kunnen hier echter onderschat in het gebruikte numerieke model door de grootte van modelcellen waar de kwelflux in kleine oppervlakten wordt gemiddeld in grotere modelcellen.

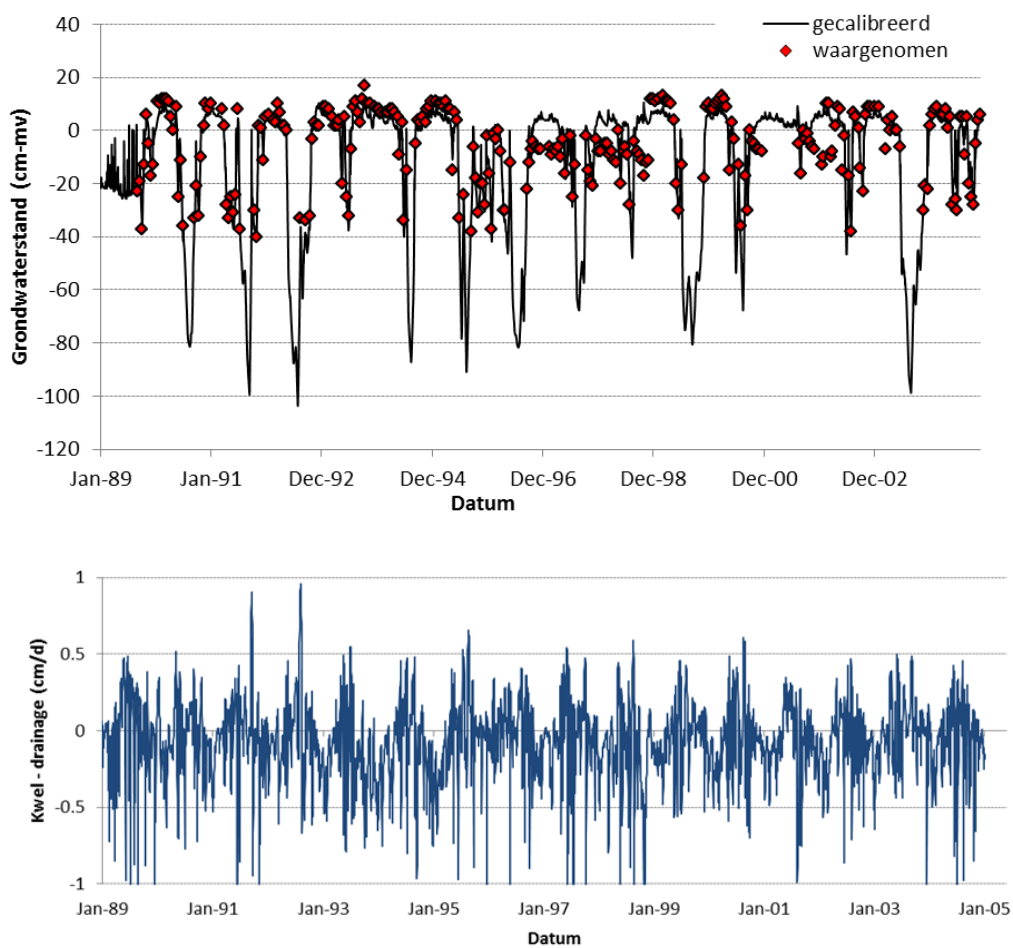
In zwak hellende beekdalen met kunstmatige ontwatering worden doorgaans relatief lage kwelfluxen opgegeven. Een deel van de gebieden heeft een kwelflux van < 1 mm kan zelfs ook netto infiltrerend zijn. Deels kunnen deze systemen hogere kwelfluxen (tot 5-10 mm/d) hebben zoals o.a. blijkt uit metingen op basis van puntlocaties in de Rheezermaten (modellering uit temperatuurprofielen). Het betreft delen die een geringe effect hebben van ontwatering en op locaties waar grondwaterstroombanen zich concentreren (bv onderaan dalflanken, rand van het dal, oude rivierlopen). In systemen met een zwakke kwelflux treedt veelal een afwisseling op van perioden met kwel en infiltratie. Een voorbeeld is Stroothuizen waar kwel vooral in het voorjaar en de zomer optreedt en momenten met aanvoer van grondwater naar de bodemtoplaag kortstondig zijn (Figuur 2-3; Aggenbach & Cirkel 2017). In zulke situaties kan de grondwaterflux berekend over meerdere jaren netto infiltrerend zijn. Tijdens de perioden met kwel kan er dan toch periodiek aanvoer van stoffen op treden naar de toplaag van de bodem, zoals blijkt uit een gemeten toename van de basenvoorraad in de toplaag van de bodem (Aggenbach & Cirkel 2017) (zie Tekstkader 2-1). Van sterk hellende beekdalen is één referentie opgenomen. Dit betreft kleine kwelgebieden in het beekdal van de Stiemer (Genk, België) met hoge kwelfluxen (26-31 mm/d) die is vastgesteld met debietmetingen van locaties met uitstroom van oppervlaktewater. Aannemelijk is dat in sterk hellende beekdalen afhankelijk van de geohydrologische situatie ook lagere kwelfluxen kunnen optreden, bv bij een opwaartse flux door een slechtdoorlatende deklaag. Ook is het mogelijk dat nog veel hogere fluxen mogelijk zijn, bij voorbeeld in zones met bronnen.

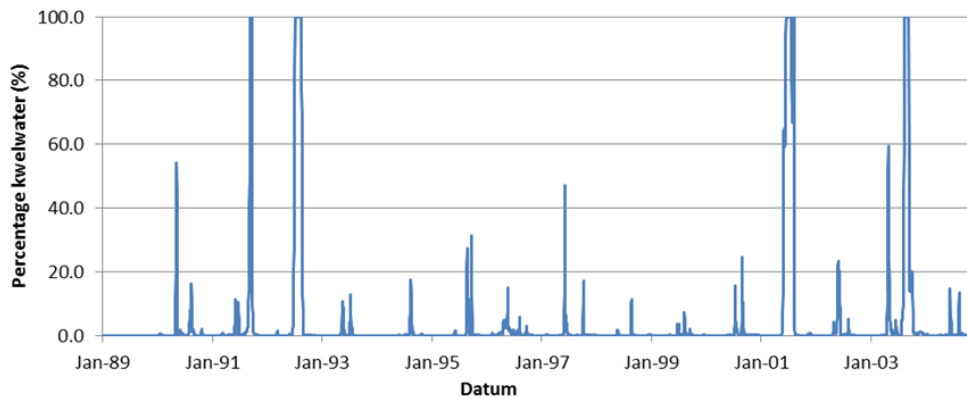
Er zijn ook een aantal studies beschikbaar waarbij kwelfluxen in beekbeddingen zijn bepaald. De kwelfluxen zijn hoog en kunnen 30-130 mm/d bedragen. Dat heeft uiteraard te maken met sterke drainage van deze beken die deels ook verdiept zijn.

Conclusies

Binnen de hoofdtypen van de hydro-ecologische beekdaltypen is een grote range aan kwelfluxen aanwezig. In beekdaltypen in regio's met weinig reliëf (hoofdtypen *afvoerloze laagten* en *weinig hellende beekdalen*) komen kwelfluxen voor van 0.1 tot ca. 10 mm/d met uitschieters tot 35 mm/d. In *sterk hellende beekdalen* kan de kwelflux tot enkele tientallen mm/d bedragen en dan is ook sprake van bronmilieus. Binnen de hoofdtypen treden grote verschillen op tussen gebieden en binnen een gebied kan sprake zijn van grote ruimtelijke variatie. De hoogste kwelfluxen treden op langs beekdalflanken en aan randen van laagten. Relatief grote fluxen kunnen optreden in beekdalen die zowel gevoed worden vanuit grote grondwatersystemen als vanuit kleine lokale

systemen. In geval van grote grondwatersystemen kunnen die kwelzones ook groot (bv 100'en meters breed) zijn, in geval van kleine lokale systemen betreft het zeer kleine zones (hooguit enkele tientallen meters breed). Beekdalzones met periodieke kwel kunnen op jaarbasis een lage tot vrij hoge kwelflux (tot 5-10 mm/d) hebben. In beekdalzones met netto wegzijging kan periodiek wel een opwaartse kwelflux bestaan die relevant is voor stoftransport naar de bodemtoelaag. Beekdalzones met sterke kwel (>5 mm/d) hebben eerder permanent of een groot deel van het jaar kwel.





Figuur 2-3: Voorbeeld van de dynamiek van de grondwaterstand, grondwaterflux en het aandeel van opwaarts gestroomd grondwater in de toplaag van de bodem in een situatie waarin kwel en infiltratie elkaar afwisselen. De locatie (S2) betreft een kleine zone in een laagte van Stroothuizen waar in de voorjaar+zomer kwel optreedt en in de winter, als de grondwaterstand hoog is, infiltratie. Grondwater dat toestroomt vanuit de ondergrond heeft alleen in het voorjaar en de zomer van sommige jaren kortstondig een hoog aandeel in het porievocht. Over meerdere jaren berekend is de netto flux neerwaarts (dus wegzijging). Een positieve waarde van 'kwel-drainage' is kwel (uit Aggenbach & Cirkel, 2017).

Figure 2-3: Example of the dynamics in groundwater level, groundwater flux and the fraction of groundwater originatin from upward flow in the topsoil in a situation with alternating seepage and infiltration conditions. A positive value of "seepage-drainage" in the second figure is upward flow. The measurement point (S2) is located in a depression near Stroothuizen, where seepage occurs in spring and summer and infiltration in winter, when the groundwater level is high. Upward flowing groundwater only forms a substantial contribution to the pore moisture during brief periods in spring and summer in some years. Calculated over multiple years, the net flux is downward (ie infiltration) (from Aggenbach & Cirkel, 2017).

Tabel 2-2: Kwelfluxen en bijbehorende eigenschappen uit literatuur.

Table 2-2: Seepage fluxes and corresponding characteristics from literature.

Type systeem	Locatie in systeem	Locatie	Status	Gemiddelde opwaartse flux (mm/d; positieve waarde is kwel)	Methode	Opmerkingen/bijzonderheden	Referentie
Atvoerlize laagte							
Laagte in heidelandschap zonder afvoer	Rand van laagte	Twerthe: Punthuizen	omgeving gedraineerd	0.5 mm/d	balans basenvoorraad top laag bodem inverse modellering op basis van freatische stand en	netto flux, afwisselend kwel en infiltratie	Aggenbach & Cirkel 2017
	Centrum laagte			4-6 mm/d 0.6 mm/d			
Weinig hellende beekdalen met kwel: niet ontwaterd en veenvormend							
Doorsstromingsveen	Kwelzone	Vechstreek, Nederland	Natuurlijk	> 10 mm/d	Paleo-reconstructie op basis van grondwatermodel	Kwel in nauwe zone op de overgang van zand naar veen	Van Loon et al., 2009a
Doorsstromingsveen	Kwelzone	Ob, Rusland	Natuurlijk	20 mm/d	Grondwatermodel	Kwelzone is 900 m breed	Schipper et al., 2007
Doorsstromingsveen	Centrum	Vechstreek, Nederland	Natuurlijk	~ 0	Paleo-reconstructie op basis van grondwatermodel	Meerendel van het veengebied wordt gekenmerkt door afwisselingen van zeer kleine opwaartse en neerwaartse fluxen	Van Loon et al., 2009a
Doorsstromingsveen	Centrum	Ob, Rusland	Natuurlijk	2 tot 2 mm/d	Grondwatermodel	Meerendel van het veengebied wordt gekenmerkt door afwisselingen van zeer kleine opwaartse en neerwaartse fluxen	Schipper et al., 2007.
beekdal, veen en fluviatiel sediment op zandsteen, steele flanken	Beekdal	USA, Wisconsin	onduidelijk, waterstand 15-30cm -mvl	1-1 mm/d	Darcy stroming (Slug Test Analyses, Gradient Measurements, and Darcy's Law Calculations)	grote onzekerheid, berekening voor grotere schaal, minder nauwkeuring voor puntlocatie door variatie in doorlatendheid	Hunt et al., 1996
				7-10 mm/d			
				10-2 mm/d			
				7-15 mm/d			
				8-13 mm/d			
4-4 mm/d	Modelering uit temperatuurprofielen	Water Balans Model	grote onzekerheid				
doorsroom/oversstromin gsveen	Beekdal	Drietsche Aa	Gedraineerd	0.8-3.5 mm/d	Grondwatermodellering	Middenlopen: 0.8 tot 3.5 mm/d	Streekkerk & Schipper, 1993
doorsroom/oversstromin gsveen	Beekdal	Drietsche Aa: Gasterensche diep	eerst gedraineerd en daarna vernat	0-10 mm/d	Stationaire modellering temperatuurprofielen	Gradient kwel flux van gering naar hoog van beek naar rand beekdal	Aggenbach et al., 2019
0-9 mm/d			Berekend uit dagelijkse waterstand, geeft onderschatting omdat laterale flux niet is meegeteld				
oude riviermeander en veen	Beekdal	Vecht (Overijssel): Rheezenmaten	oude rivier meander en riviervlakte met veen	0.11 + 1.16 mm/d 0 - > 10 mm/d	Afvoermetingen Modellering uit temperatuurprofielen	afvoermeting geeft gemiddelde flux van onderzochte deelgebiedjes, lokaal in in tlieven hogere fluxen (zie hier onder)	Kooijman & Van Dongen 2016
Beekdal	Laagste delen van het beekdal	Grote Nete, België	Gedraineerd	> 5 mm/d	Grondwatermodellering	Kwelzone is 500 m breed, waarvan 400 m met kwel flux 2-5 mm/d. Dominant bodemtype is (lemig) zand	Batelean et al., 2003
Beekdal	Laagste delen van het beekdal	Grote Nete, België	Gedraineerd	2-5 mm/d	Grondwatermodellering	Kwelzone is 500 m breed, waarvan 100 m met kwel flux 2-5 mm/d. Dominant bodemtype is (lemig) zand	Batelean et al., 2003

Type systeem	Locatie in systeem	Locatie	Status	Gemiddelde Opwaartse flux (mm/d; positieve waarde is kwel)	Methode	Opmerkingen/bijzonderheden	Referentie
Beekdal	Laagste delen van het beekda	Zwarte Beek, middenloop	Licht tot sterk gedraineerd en deels vernat	0-35 mm/d	Grondwatermodellering	In laagste delen hoogste kwelfluxen, in hogere delen van de dalvalle laag fluxen	Maes et al. 2018
Beekdal	Laagte	De Bruuk	Licht tot sterk gedraineerd	0-1 (klein deel 1->3) mm/d	Grondwatermodellering, flux laag1->laag2		Van den Berg 2018
Beekdal	vallei	Binnenveld: Bennekonse Meent, Hel, De Hellen	Licht tot sterk gedraineerd	0,7 mm/d	Grondwatermodellering		Van der Hoek en Van der Schaaf [1988]
laagte	percelen	Vijmens ven	gedraineerd	-0,5 - 2	Grondwatermodellering		memo van waterschap uit 2018
Beekdal	helling	Twenthe: Lenselemaalen	omgeving gedraineerd	0,3-0,8 mm/d	balans dasenvoorraad toplaaag bodem		data C. Aigenbach
Oorsprong beekdal	Stroet	Twenthe: Stroothuizen	omgeving gedraineerd	0,1-1,1 mm/d	balans Dasenvoorraad toplaaag bodem		Aigenbach & Cirkel 2017
				-0,5 - -0,7 mm/d (netto infiltratie)	Inverse modellering op basis van freatische stand en stijghoogte	netto flux, periodiek treedt kwel op	
Sterk hellend beekdal							
Beekdal	Laagste delen van het beekdal	Stiermer bij Genk, België	beek draineerd	26-31 mm/d	afvoermeting kwelgebied		Aigenbach et al. 2014
Beken							
Beek	bedding	Ferienbrink, NE Germany	Gedraineerd?	23,3 mm/d	Gekoppeld stromings-waarmetransport model	10 dagen infiltratie	Nutzmann et al., 2013
Beek	bedding	Aa, België	nat	20-130 mm/d	Modellering uit temperatuurprofielen	hoog in zandige riverbanken	Anibas et al. 2011
Beek	bedding	Biebrza, Polen	nat	0-40 mm/d	Modellering uit temperatuurprofielen	hoog dichtbij dalflank	Anibas et al. 2011

2.2 Concentraties nutriënten en macro-ionen in uitspoelingswater en bovenste grondwater

2.2.1 Introductie

Dit hoofdstuk behandelt vraag 2:

Welke concentraties aan de meststoffen (NH_4 , NO_3 , PO_4 , K, Ca, Mg) en sulfaat (SO_4) worden in het bovenste grondwater van agrarisch gebruikte gronden aangetroffen?

In intrekgebied met agrarische gebruikte gronden treedt aanvoer op van nutriënten (NH_4 , NO_3 , PO_4 , K) door het toedienen van organische mest en kunstmest. Nitraat (NO_3) en kalium (K) spoelen gemakkelijk uit, Terwijl fosfaat (PO_4) en ammonium (NH_4) door adsorptie juist minder goed uitspoelen. Chemische omzettingsreacties in de bodem en diepere ondergrond kunnen zorgen voor een verlaging van de NO_3 concentratie en een verhoging van de sulfaat (SO_4), calcium (Ca) en magnesium (Mg) concentratie (zie voor processen par. 2.3). De concentraties in het grondwater van deze laatste drie stoffen kunnen ook verhoogd worden door toevoer van in meststoffen (organische mest en zwavelhoudende kunstmest) en bekalking met dolomiet. In deze paragraaf wordt een analyse uitgevoerd van stofconcentraties in het porievocht van de onverzadigde zone, het bovenste grondwater (ongeveer de bovenste meter van het freatisch pakket) en ondiepe grondwater (enkele meters tot 30 m diep).

2.2.2 Aanpak

Van een aantal meetnetten zijn voor de provincies Drenthe, Gelderland, Limburg, Overijssel hydrochemische metingen van ondiep grondwater en porievocht in vergeleken. Hiervoor zijn het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) en enkele provinciale meetnetten gebruikt (Tabel 2-3). Voor de meeste meetnetten wordt grondwater bemonsterd, voor het Bodemvocht Meetnet Limburg wordt porievocht in de onverzadigde zone bemonsterd. Het betreft metingen die verricht zijn in agrarische gebruikte percelen. Er is onderscheid gemaakt in de gebruiksvormen akker (A), gras (G) en boomgaard (B) en bodemtypen zand (Z) en leem (L). Omdat niet in elke meetnet onderscheid is gemaakt in mais- en andere akkerbouw, zijn alle vormen van akkerbouw geaggregeerd naar de grondgebruiksklasse akker. Om een beeld te geven van de recente waterkwaliteit zijn metingen geselecteerd van enkele jaren tussen 2000 en 2017. Per combinatie van provincie, bodemtype, gebruiksvorm en jaar zijn gemiddelde, minima en maxima berekend. Van het Bodemvochtmeetnet van Limburg worden alleen Metingen van NO_3 en SO_4 gebruikt. Van dit meetnet worden concentraties van PO_4 , Ca en Mg niet besproken omdat deze sterk verhoogd zijn door desorptie tijdens de analyse.

Tevens worden nitraatgehalte in het bovenste grondwater gepresenteerd die zijn door Van Loon & Fraters (2018) zijn afgeleid uit LMM-database zijn afgeleid voor akker en grasland op zandgrond voor verschillende grondwatertrappen. LMM geeft de nitraatconcentratie per bedrijfstype. Op basis van de verdeling van grasland en akker per bedrijfstype zijn referentiewaarden bepaald voor grasland en akker. Met nitraatreductiefactoren van grondwatertrappen is vervolgens de nitraatconcentratie per grondwatertrap bepaald (zie voor methode Van Loon & Fraters 2018). Voorts worden ook trends besproken van het nitraatgehalte en sulfaatgehalte in het uitspoelingswater op basis van belastingscurves en het ondiepe grondwater op basis van de LMM-database.

Tabel 2-3: Meetnetten met hydrochemische metingen van ondiep grondwater en porievocht die in dit onderzoek zijn gebruikt.

Tabel 2-3: Monitoring systems for hydrochemical measurement of shallow groundwater and pore moisture used in this research.

Afkorting	Naam	Provincies	Monsterdiepte (m-mv)	Opmerking methode
BVM	Bodemvocht Meetnet	Limburg	1.3-1.4	porievocht door schudden in ultrapuur water, scheiding door centrifugeren
LMG	Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit	Drenthe, Gelderland, Limburg, Overijssel	tot 25	grondwatermonster uit peilbuizen; monster wordt gefilterd
MBK	Provinciaal meetnet voor bodemkwaliteit	Drenthe	bovenste grondwater	bemonstering grondwater in boorgaten; monster wordt gefilterd
MDA	Meetnet Drentsche Aa & Elperstroom	Drenthe	bovenste grondwater	bemonstering grondwater in filterbuizen
PMG	Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit	Drenthe, Gelderland, Limburg, Overijssel	tot 25	grondwatermonster uit peilbuizen; monster wordt gefilterd

2.2.3 Resultaat analyse provinciale meetnetten

Nitraat

Zandgronden en akker: Gemiddelde waarden variëren van zeer laag tot 4700 µmol/l. De hoogste maxima komen voor in Limburg (400 tot 2000 µmol/l). Binnen provincies zijn er deels grote verschillen tussen de meetnetten.

Leemgronden en akker: gemiddelde meetwaarden variëren van 400 tot 1000 µmol/l en maxima zijn nauwelijks hoger. Aantal meetpunten is overigens gering.

Zandgronden en grasland: gemiddelde waarden vertonen een vergelijkbare rang als akkers op zandgronden. Relatief hoge maxima (3400-4600 µmol/l) komen voor in Limburg en Drenthe. In Gelderland en Overijssel zijn de concentraties laag. In Limburg worden in bodemvocht uit de onverzadigde zone (BVM) veel hogere waarden gemeten dan in het ondiepe grondwater (LMG en PMG).

Zandgronden en boomgaarden: Er zijn alleen metingen van deze gebruiksvorm in Limburg en de concentratie zitten in de hogere range (gemiddeld 1000-2900 µmol/l) van akkers en graslanden.

De nitraatconcentraties, die zijn afgeleid uit de LMM-data voor de gebruiksvormen grasland en akkerbouw met onderscheid voor grondwatertrappen liggen in een range van 80 tot ca. 2100 µmol/l (Tabel 2-4). Duidelijk zichtbaar is dat de nitraatconcentratie oploopt naar mate de bodem droger is. In natte bodems treedt meer verlies van de aangevoerde nitraat door denitrificatie dan in drogere bodems. Wanneer deze nitraatconcentraties van de provinciale meetnetten worden vergeleken met die van het LMM in de zandregio dan overlappen die voor groot deel. Wel komen in de geanalyseerde provinciale meetnetten uitschieters voor boven de gemiddelde waarde die is berekend voor grondwatertrap VIII. Lokaal kunnen dus hogere nitraatconcentraties voorkomen in het uitspoelingswater en ondiepe grondwater dan op basis van de gemiddelde waarden van de LLM-database is berekend.

Tabel 2-4: Geschatte nitraatconcentratie (µmol/l) in het uitspoelingswater onder grasland en akkerbouw (Van Loon & Frater 2018) afhankelijk van grondwaterstand, op basis van de LMM-database.

Table 2-4: Estimated nitrate concentration (µmol/l) in leaching water under grassland ('grasland') and arable farms ('akkerbouw') (Van Loon & Frater 2018), based on the LMM database. Roman numbers represent a categorisation from of groundwater regime from wet to dry.

Periode	Land- gebruik	Grondwatertrap									
		II	II*	III	III*	IV	V	V*	VI	VII	VIII
		Nat					Droog				
2007-2014	Grasland	81	81	113	452	629	726	710	952	1210	1468
	akkerbouw	97	97	161	645	887	1032	984	1339	1710	2064
2010-2014	Grasland	65	65	113	419	581	677	645	871	1113	1339
	akkerbouw	97	97	145	581	806	935	903	1226	1564	1887

Ammonium

Ammonium concentraties zijn in verhouding tot nitraat relatief laag (gemiddelde < 300 $\mu\text{mol/l}$) en uitschieters in de concentratierange van nitraat komen af en toe voor (400-1100 $\mu\text{mol/l}$). Vaak zijn gemiddelde waarde hoger dan de concentratie van diep grondwater (Mendizabal et al. 2011). In Limburg worden in bodemvocht (BVM) hogere waarden gemeten dan in het ondiepe grondwater (LMG en PMG). Met uitzondering dat in boomgaarden op zand alleen hogere waarden zijn gemeten (alleen porievocht), vertonen de bodemtype/ grondgebruiksklasse geen duidelijke verschillen.

Ortho-fosfaat

De gemiddelde ortho-fosfaatconcentraties in grondwater variëren van 0.2 tot 15 $\mu\text{mol/l}$. Dit is eenzelfde range als in diep grondwater (Mendizabal et al. 2011). Tussen graslanden en akkers op zand zitten geen duidelijke verschillen. In Drenthe zitten er verschillen tussen meetnetten, waarbij het LMG de hoogste waarden heeft.

Totaal-fosfaat

De range van P-totaal concentraties in grondwater heeft een vergelijkbare range als die van ortho-fosfaat (gemiddeld 0.5-8.3 $\mu\text{mol/l}$). Dit geldt ook voor de afzonderlijke combinaties van bodemtype-landgebruik-provincie. Tussen graslanden en akkers op zand zitten geen duidelijke verschillen. Net als bij ortho-fosfaat vertoont Drenthe verschillen tussen de meetnetten, waarbij het LMG de hoogste waarden heeft.

Sulfaat

De gemiddelde concentraties variëren van 200 tot 2000 $\mu\text{mol/l}$ waarbij de meeste bodemtype-gebruikstypen min of meer dezelfde range hebben. In boomgaarden op zand zijn alleen porievochtmetingen beschikbaar met hoge concentraties. Spreiding van de concentraties is groot en hoge maxima (1000-5100 $\mu\text{mol/l}$) komen vaak voor. De hoogste maxima zijn in porievocht in Limburg gemeten.

Calcium

In akkers en graslanden varieert de gemiddelde concentratie van 400 tot 3700 $\mu\text{mol/l}$. In graslanden en akkers op zand is de range van de gemiddelde concentratie vergelijkbaar. Lage waarden komen voor in akkers op leem in Limburg, akkers en graslanden op zand in Drenthe.

Kalium

Kalium varieert sterk met gemiddelde waarden van 40 tot 600 $\mu\text{mol/l}$. Vaak zijn die waarden hoger dan het diepe grondwater (vgl Mendizabal et al. 2011). Akkers en graslanden zijn hebben een vergelijkbare range. Tussen de regio's zijn geen eenduidige verschillen traceerbaar.

IJzer

De gemiddelde concentraties variëren van 0 tot 270 $\mu\text{mol/l}$ waarbij de meeste bodemtype-gebruikstype min of meer dezelfde range hebben. Af en toe komen uitschieters voor (600-1600 $\mu\text{mol/l}$)

Zuurgraad

De pH is in diverse meetnetten niet gemeten waardoor verschillen niet altijd te koppelen zijn aan de regio. Binnen combinaties van landgebruik en bodemtype komt een vergelijkbare range voor (hele data set gemiddelde 5.5-7.3). De hoogste waarden zijn gemeten in Limburg en Gelderland, de laagste in Drenthe.

Tabel 2-5: Stofconcentraties in bodemvocht en ondiep grondwater van diverse meetnetten in de provincies Drenthe (DRN), Overijssel (OVE), Gelderland (GLD) en Limburg (LIM) uit de periode 2000-2017. Per combinatie van bodemtype (Z = zand, L = leem), grondgebruik (A = akker, G = grasland, B = boomgaard), provincie, meetnet en jaar worden gemiddelde, minima en maxima gegeven (tussen haakjes).

Tabel 2-5: Concentrations of substances in soil moisture and shallow groundwater from various monitoring networks in the provinces of Drenthe (DRN), Overijssel (OVE), Gelderland (GLD) and Limburg (LIM) during 2000-2017. For each combination of soil type (Z=sand, L=loam), land use (A=arable field, G=grassland, B=orchard), province, monitoring network and year, the mean values are given (range between brackets).

Categorie	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	PO4 µmol/l	P-totaal µmol/l
L-A-LIM-BVM-2000 n=2	824 (258-1390)			
L-A-LIM-BVM-2010 n=2	1037 (682-1392)			
L-A-LIM-BVM-2017 n=2	435 (323-547)			
L-A-LIM-PMG-2014 n=2	0 (0-0)	14,1 (13,9-14,4)	NA	3,9 (2,4-5,5)
L-G-GLD-PMG-2014 n=1	390 (390-390)	0,1 (0,1-0,1)	NA	2,6 (2,6-2,6)
L-G-LIM-PMG-2014 n=3	76 (1-226)	1,7 (0,1-3,3)	NA	1,8 (0-3,9)
Z-A-DRN-LMG-2017 n=1	2 (2-2)	23,8 (23,8-23,8)	15 (15-15)	8,3 (8,3-8,3)
Z-A-DRN-MBK-2011 n=18	1210 (34-3387)	3,1 (1,4-23,3)	0,2 (0,2-0,8)	1 (0,5-3,2)
Z-A-DRN-MDA-2011 n=12	1450 (274-2258)	2,5 (1,4-13,3)	0,2 (0,2-0,2)	0,5 (0,5-1)
Z-A-GLD-LMG-2017 n=4	1105 (467-2102)	1,8 (1,8-1,8)	0,9 (0,7-1,4)	0,8 (0,8-0,8)
Z-A-GLD-PMG-2014 n=4	88 (0-209)	5,6 (0,1-18,3)	NA	2,4 (0,1-3,8)
Z-A-LIM-BVM-2000 n=26	1393 (258-5564)			
Z-A-LIM-BVM-2010 n=26	884 (245-2693)			
Z-A-LIM-BVM-2017 n=26	1156 (52-4129)			
Z-A-LIM-LMG-2017 n=5	4699 (2-20095)	6,7 (1,8-20,3)	1,4 (0,4-3,6)	1,4 (0,8-3,6)
Z-A-LIM-PMG-2014 n=19	157 (0-710)	15,7 (0,1-61)	NA	4,1 (0-11,6)
Z-A-OVE-PMG-2014 n=5	0 (0-0)	2,8 (0,7-6,7)	NA	0,3 (0,1-1,3)
Z-B-LIM-BVM-2000 n=18	1093 (226-3080)			
Z-B-LIM-BVM-2010 n=18	1009 (195-2403)			
Z-B-LIM-BVM-2017 n=18	2870 (271-5177)			
Z-G-DRN-LMG-2017 n=9	401 (2-1546)	26,7 (1,8-86,5)	5,9 (0,4-15,7)	5,3 (17,4-17,4)
Z-G-DRN-MBK-2011 n=38	918 (4-3387)	44,2 (1,4-997,8)	0,5 (0,2-30,6)	2 (0,5-61,3)
Z-G-DRN-MDA-2011 n=4	1067 (82-1935)	3,2 (1,4-5)	0,7 (0,2-1,6)	1,8 (0,5-3,9)
Z-G-DRN-PMG-2011 n=17	694 (4-3226)	15,8 (1,4-110,9)	NA	7,3 (0,5-58,1)
Z-G-GLD-LMG-2017 n=13	2 (2-2)	292,8 (6,1-1952,5)	9,9 (0,4-25)	7,8 (0,8-29,3)
Z-G-GLD-PMG-2014 n=20	132 (0-1397)	17,7 (0,1-154,7)	NA	3,2 (0,1-7,7)
Z-G-LIM-BVM-2000 n=20	1296 (258-2855)			
Z-G-LIM-BVM-2010 n=20	1013 (108-4451)			
Z-G-LIM-BVM-2017 n=20	2810 (21-4645)			
Z-G-LIM-LMG-2017 n=4	322 (2-1279)	48,8 (2,5-1278,6)	6,2 (2,9-12,1)	5,2 (0,8-9)
Z-G-LIM-PMG-2014 n=10	29 (0-194)	29,2 (0,1-110,9)	NA	5,2 (0,6-11,3)
Z-G-OVE-LMG-2017 n=13	145 (2-783)	160,3 (1,8-1214,2)	8,6 (0,7-22,1)	5,5 (0,8-19,5)
Z-G-OVE-PMG-2014 n=18	88 (0-824)	5,1 (0-29,5)	NA	3,1 (0,1-18)

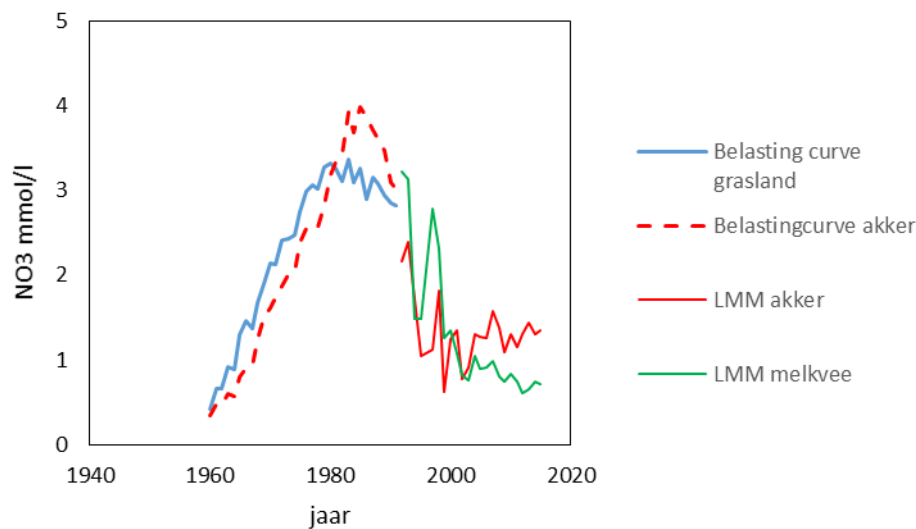
Categorie	Ca µmol/l	Mg µmol/l	K µmol/l	SO4 µmol/l	Fe µmol/l	pH
L-A-LIM-BVM-2000 n=2				1052 (886-1218)		7,3 (7-7,6)
L-A-LIM-BVM-2010 n=2				374 (318-430)		7,6 (7,6-7,6)
L-A-LIM-BVM-2017 n=2				467 (177-757)		7 (6,9-7,1)
L-A-LIM-PMG-2014 n=2	437 (374-499)	80 (53-107)	33 (21-46)	120 (1-239)	71,6 (53,7-89,5)	6,1 (5,9-6,3)
L-G-GLD-PMG-2014 n=1	1288 (1288-1288)	352 (352-352)	64 (64-64)	477 (477-477)	0 (0-0)	6,5 (6,5-6,5)
L-G-LIM-PMG-2014 n=3	2778 (2096-3743)	658 (535-864)	45 (22-64)	864 (396-1249)	28,1 (1,4-77)	7,1 (7-7,1)
Z-A-DRN-LMG-2017 n=1	1960 (1960-1885)	282 (283-283)	39 (39-39)	760 (760-760)	83 (83-83)	NA
Z-A-DRN-MBK-2011 n=18	1127 (614-1821)	205 (101-300)	174 (49-844)	310 (229-448)	2,7 (0,7-7,7)	NA
Z-A-DRN-MDA-2011 n=12	NA	NA	277 (110-563)	NA	NA	NA
Z-A-GLD-LMG-2017 n=4	2548 (2460-2630)	492 (342-592)	245 (15-600)	307 (246-375)	0,4 (0,4-0,4)	NA
Z-A-GLD-PMG-2014 n=4	2269 (1760-3603)	503 (187-830)	187 (37-427)	1107 (113-1901)	0 (0-0)	7,2 (6,3-7,7)
Z-A-LIM-BVM-2000 n=26				1264 (472-3800)		7,5 (6,4-8,4)
Z-A-LIM-BVM-2010 n=26				702 (183-3623)		7,7 (6,6-8,5)
Z-A-LIM-BVM-2017 n=26				685 (166-2488)		7 (5,9-8,5)
Z-A-LIM-LMG-2017 n=5	2303 (723-6678)	947 (176-2900)	602 (80-1775)	1352 (326-354)	76,8 (0,4-0,4)	NA
Z-A-LIM-PMG-2014 n=19	1845 (449-4491)	346 (99-782)	375 (19-1790)	NA	214,4 (0,1-859,5)	NA
Z-A-OVE-PMG-2014 n=5	1700 (107-2280)	29 (0-52)	225 (3-459)	304 (66-510)	24 (3,9-73,2)	6,9 (6,2-7,4)
Z-B-LIM-BVM-2000 n=18				1323 (743-2290)		6,8 (5,5-8)
Z-B-LIM-BVM-2010 n=18				1374 (132-5059)		7 (5,9-8,2)
Z-B-LIM-BVM-2017 n=18				1952 (274-3185)		6,6 (5,9-7,8)
Z-G-DRN-LMG-2017 n=9	930 (287-2527)	323 (104-713)	252 (37-934)	369 (2-836)	137 (0,4-381,4)	NA
Z-G-DRN-MBK-2011 n=38	485 (342-1821)	358 (263-531)	323 (18-921)	NA	1,6 (1,4-7,7)	NA
Z-G-DRN-MDA-2011 n=4	NA	NA	251 (151-409)	NA	NA	NA
Z-G-DRN-PMG-2011 n=17	554 (62-1761)	355 (72-1551)	223 (20-946)	395 (3-1270)	253,8 (0,2-1568,6)	5,5 (4,2-7,2)
Z-G-GLD-LMG-2017 n=13	3563 (998-10000)	627 (87-3898)	202 (24-1149)	532 (2-1222)	148,5 (20,4-314,1)	NA
Z-G-GLD-PMG-2014 n=20	2428 (475-5132)	382 (68-987)	275 (16-809)	460 (1-1068)	0 (0-0)	7,1 (5,8-7,8)
Z-G-LIM-BVM-2000 n=20				1245 (499-3321)		7,3 (6,3-8,5)
Z-G-LIM-BVM-2010 n=20				657 (87-2582)		7,2 (5,5-8,3)
Z-G-LIM-BVM-2017 n=20				1925 (152-3008)		7,3 (6-8,9)
Z-G-LIM-LMG-2017 n=4	1282 (667-1894)	328 (169-822)	429 (42-1383)	690 (519-829)	265,3 (0,4-0,4)	NA
Z-G-LIM-PMG-2014 n=10	1265 (202-2146)	308 (107-576)	323 (38-1662)	1193 (1-2811)	269,6 (2,9-537,2)	6,2 (5,7-6,7)
Z-G-OVE-LMG-2017 n=13	2832 (553-4144)	516 (145-2222)	442 (20-2091)	598 (2-2331)	207,7 (0,4-746,7)	NA
Z-G-OVE-PMG-2014 n=18	1114 (18-3220)	14 (0-60)	103 (3-422)	350 (6-1564)	41 (0-169,9)	6,2 (4,4-7,3)

2.2.4 Trends nitraatconcentratie in uitspoelingswater op nationale schaal

Om een idee te geven van de trends van het nitraatgehalte in het uitspoelingswater (meting in porievocht) in de zandgebieden zijn metingen van het LMM (Fraters et al., 2016) en een belastingscurve voor Oost-Nederland (De Jonge et al. 2007) met elkaar gecombineerd. Figuur 2-4 geeft de trends weer. Voor de jaren waarvan LMM data beschikbaar zijn (vanaf 1992) worden deze alleen gegeven. Voor de periode ervoor worden de berekende waarden van de belastingscurve weergegeven. Omdat de waarden van de berekende belastingscurve afwijken van de LMM metingen zijn deze met de gemiddelde ratio van belastingscurve : LMM op basis van de overlappende jaren 1992-1998 gecorrigeerd. De consequentie van de gevolgde methode is dat de exacte waarden van de periode voor 1992 mogelijk te laag worden ingeschat, dit verandert echter niets aan de trend. Het verloop van de belastingscurve geeft dan een indicatie wanneer de piek van nitraatbelasting optrad. Zichtbaar is dat de piek in nitraatconcentraties (3.3-4.0 mmol/l) optrad in de jaren '70 en '80. In de jaren '90 trad een daling op a.g.v. van het invoeren van het mestbeleid. Tussen grasland en akker (data belastingscurve) zitten geringe verschillen met hogere piek voor akkers. Voor de LMM reeksen gaan vanaf ca. 2000 akker – en melkveebedrijven meer uiteenlopen door een dalende trend bij melkveebedrijven en een licht stijgende trend bij akkerbouwbedrijven. De LMM-reeksen fluctueren meer als gevolg van meteorologische effecten op de nitraatconcentraties (die zijn niet gecorrigeerd voor weersinvloed). De waarde van de belastingscurven fluctueren minder omdat is gerekend met een gemiddelde grondwateraanvulling voor akker en grasland.

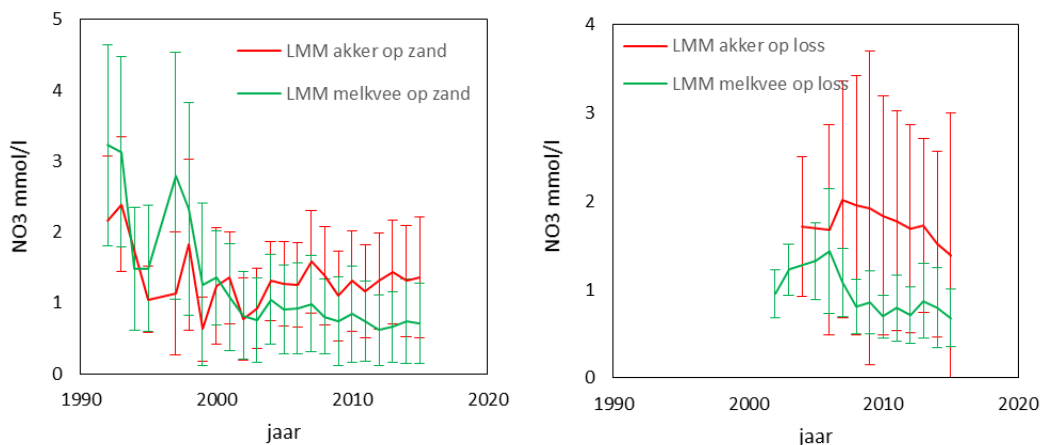
In Figuur 2-5 zijn de trends van de gemiddelde nitraatconcentraties in het uitspoelingswater met standaarddeviatie van akker- en melkveebedrijven in de zandgebieden weergegeven. Zichtbaar is de variatie in nitraatconcentraties groot is, en dan het meest in de jaren '90. In de lössgebieden van Zuid-Limburg zijn – net als in de zandgebieden – de nitraatconcentraties in bij akkerbouwbedrijven hoger dan bij melkveebedrijven.

De akkerbouwbedrijven vertonen daarbij een veel groter variatie in uitspoeling dan de melkveebedrijven. Voor beide bedrijfstypen zijn de concentraties in op de lössgronden hoger dan in op de zandgronden.



Figuur 2-4: Trends van de nitraatconcentratie in zandgebieden in Nederland. LMM: metingen in het uitspoelingswater voor bedrijfstype akkerbouw en melkvee. Belastingcurve: nitraatconcentratie op basis van stikstofbalans (mest, kunstmest, depositie en oogst) (De Jonge et al. 2007), de oorspronkelijk curve is verschaald (zie tekst).

Figure 2-4: Trends in nitrate concentration in the sand regions of the Netherlands. Red and green line: measurements in leaching water of arable (red) and dairy farms (green). Red dotted line: nitrate concentration profile under arable fields based on nitrogen balance (manure, fertilisers, deposition and harvest). Blue: the same for grassland (De Jonge et al. 2007). The original curves have been scaled (see text).



Figuur 2-5: Nitraatconcentraties in het uitspoelingswater in zand- en lössgebieden in Nederland voor twee bedrijfstypen (bron LMM-database). De lijn geeft de gemiddelde waarde en de verticale balkjes de standaarddeviatie.

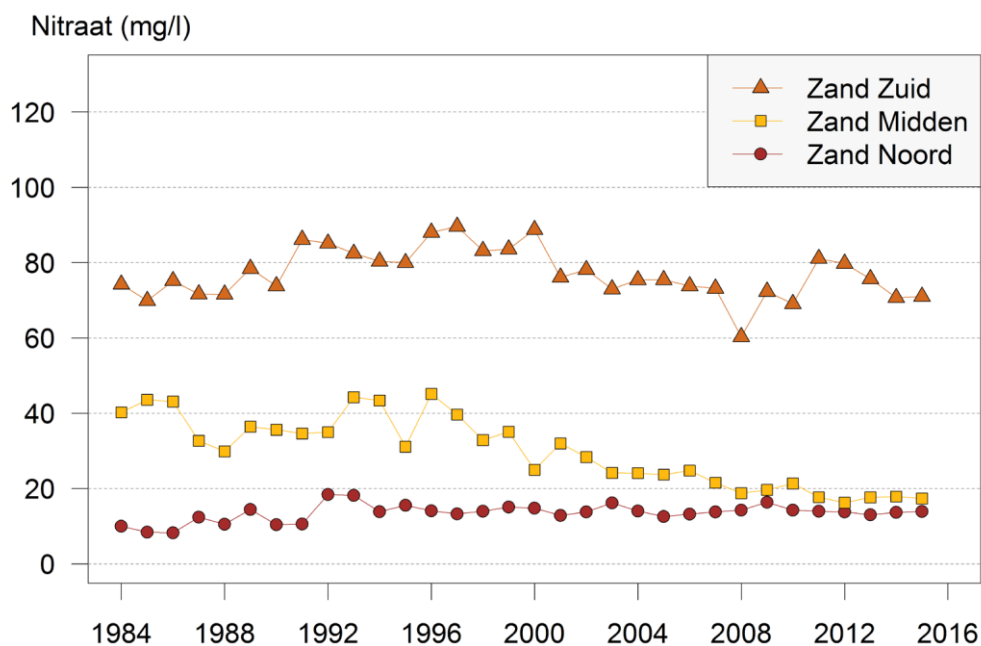
Figure 2-5: Nitrate concentrations in leaching water in sand and loess areas in the Netherlands for arable (red) and dairy farms (green) (source LMM database). The line represents the mean, the vertical bars the standard deviation.

2.2.5 Trends van de nitraatconcentratie in het ondiepe grondwater op regionale schaal

Onderstaande resultaten zijn afkomstig gebaseerd op de recente analyse van Fraters et al. (2017) op basis van de LMM-database. Trends van de drie zandregio's (zuid, midden en noord) en het lössgebied worden gesproken.

Nitratconcentraties in het ondiepe grondwater (5-15 m) bij landbouwkundig gebruik verschilt sterk de drie zandregio's in Nederland voor de periode 1984-2017. De hoogste gemiddelde waarden (60-90 mg NO₃/l = 970-1450 µmol/l) treden op in de zuidelijke zandregio waarbij in de jaren '90 een duidelijke piek optreedt. In deze regio is het aandeel meetlocaties met een hoge concentratie ook hoog (35% heeft NO₃ > 50 mg NO₃/l = 806 µmol/l). De noordelijke regio heeft de laagste concentraties met een stijging van ca. 10 naar 18 mg NO₃/l (= 160 naar 290 µmol/l). In de zandregio van midden-Nederland daalt de gemiddelde concentratie van ca. 40 naar 19 mg NO₃/l (=650 naar 310 µmol/l). In de zandregio van noord- en midden-Nederland is het aandeel van meetlocatie met hoge concentraties laag. De meeste locaties hebben een NO₃-concentratie < 1 mg NO₃/l (< 16 µmol/l). Veel locaties hebben dus een veel lagere concentratie dan wordt gemeten in het uitspoelingswater (Figuur 2-4 en Figuur 2-5). Dat impliceert tijdens het transport van de onverzadigde zone het grondwater op 5-15 m diepte op veel locaties sterke denitrificatie op treedt. De meeste meetlocaties hebben geen verandering tussen periode 2008-2011 en de periode 2012-2015 (Figuur 2-8, links). In de drie zandregio's zijn er zowel locaties die toenemen als afnemen. Dit geldt ook voor de lössregio en hier is het aandeel van stabiele locaties kleiner.

In de zandgebieden valt de piek in de jaren '90. Vooral in de zuidelijke regio is de piek het meest uitgesproken. De piek in het ondiepe grondwater is ca. 10 jaar na de piek in de belastingcurve. Door de verblijftijd in de het ondiepe watervoerende pakket volgt de daling van het nitraatgehalte vertraagd.



Figuur 2-6: Gemiddelde nitraatconcentratie in het ondiepe grondwater (5-15 m) in zandgebieden met landbouw (Fraters et al. 2017).

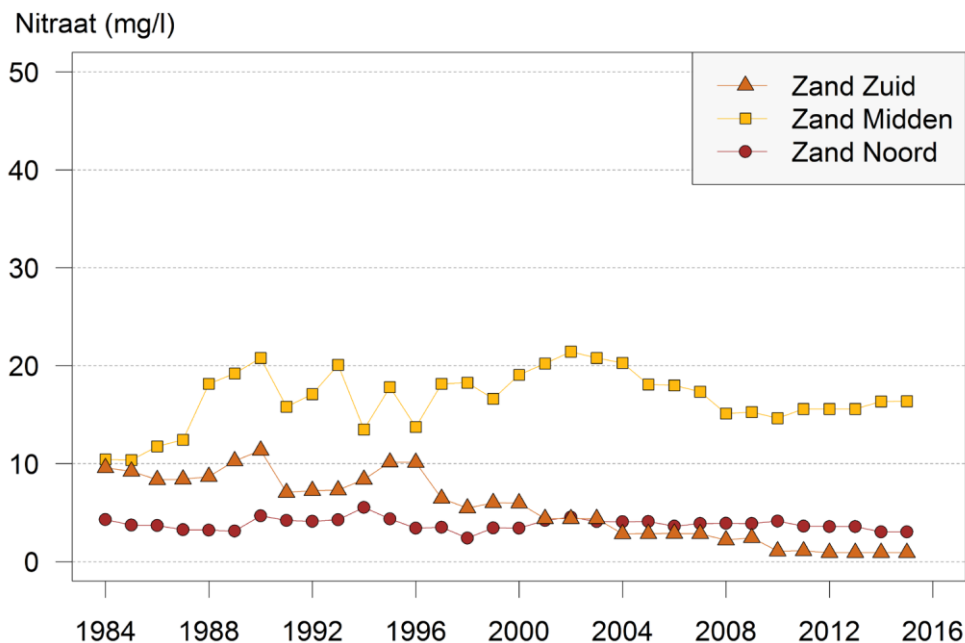
Figuur 2-6: Average nitrate concentration in shallow groundwater (5-15 m) in sand regions with agriculture (Fraters et al. 2017). Triangles=south, squares=middle, circles=north.

In het grondwater op 15 tot 30 m diepte in zandgebieden met landbouw is het patroon als volgt voor de periode 1984-2017. Voor al de drie zandregio's geldt dat de meeste locaties een NO₃-concentratie hebben van <1 mg NO₃/l (<16 µmol/l). De trends van de gemiddelde waarde per regio wordt dan sterk bepaald door enkele locaties met hoge waarden. Opvallend is dat in de zandregio midden de hoogste concentraties optreden en ook de meeste locaties zijn aangetroffen met een stijging. De zuidelijke zandregio zijn de concentraties lager, dit in tegenstelling tot het grondwater op 5-15 m diepte. De lagere concentraties in de zuidelijke zandregio worden in verband gebracht met sterkere nitraatreductie in de ondergrond (Broers et al. 2002). In de noordelijke

zandregio is de gemiddelde concentraties laag. De meeste meetlocaties hebben geen verandering tussen periode 2008-2011 en de periode 2012-2015 (Figuur 2-8, rechts). Opvallend zijn het hoge aandeel locaties in de zandregio midden. Blijkbaar is hier het nitraatfront dieper in het watervoerende pakket gedrongen. Dit geldt ook voor de lössregio.

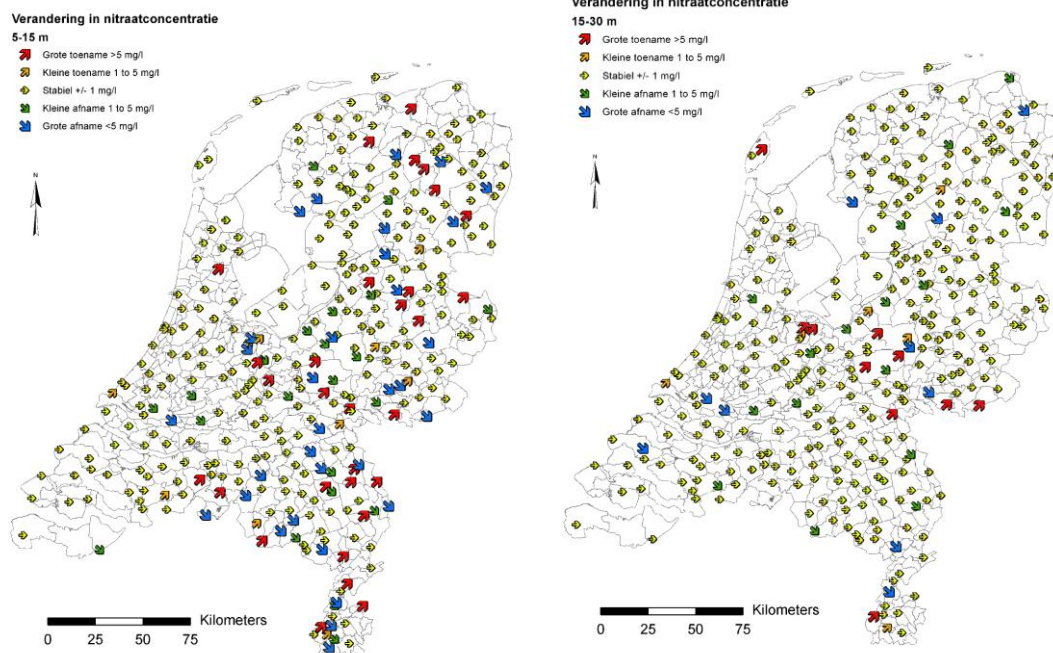
De patronen en trends van het nitraatgehalte in het grondwater hebben voor de zandregio's de volgende implicaties voor de nitraatconcentratie die naar stroomt kwelgebieden waarvan het intrekgebied uit landbouw bestaat:

- zandregio zuid: bij ondiepe grondwatersystemen veel kans op hoge concentraties en meestal stabiel, deels toe- of afnemend, bij diepere grondwatersystemen laag nitraatgehalte en stabiel
- zandregio midden: bij ondiepe grondwatersystemen veel kans op matig hoge concentraties en meestal stabiel, deels toe- of afnemend, bij diepere grondwatersystemen veel kans op toename
- zandregio noord bij ondiepe grondwatersystemen meestal lage concentraties geen afnemende trend en meestal stabiel, deels toe- of afnemend, bij diepere grondwatersystemen lage concentratie en stabiel



Figuur 2-7: Gemiddelde nitraatconcentratie van het grondwater op 15-30 m diepte in zandgebieden met landbouw (Fraters et al. 2017).

Figure 2-7: Average nitrate concentration in groundwater at 15-30 m in sand regions with agriculture (Fraters et al. 2017). Triangles=south, squares=middle, circles=north.



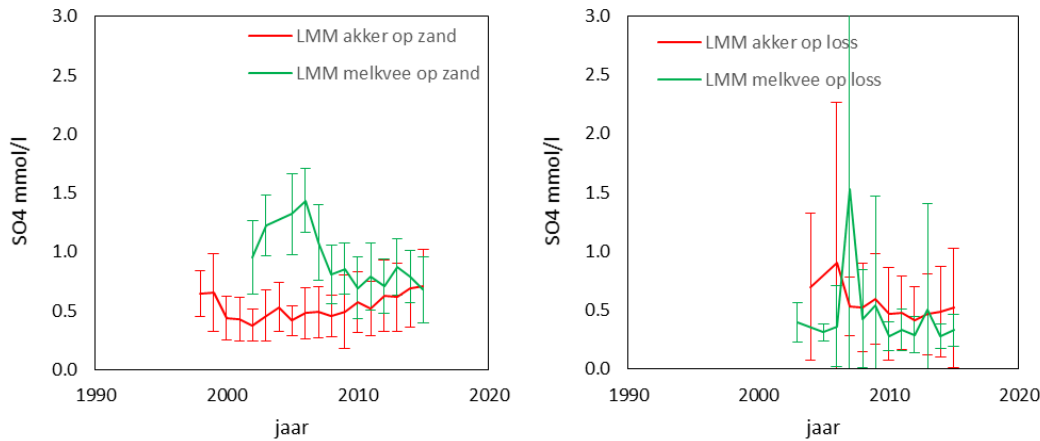
Figuur 2-8: Veranderingen in de nitraatconcentratie in grondwater op 5-15 m en op 15-30 m diepte tussen de periode 2008-2011 en de periode 2012-2015 (Fraters et al. 2017). Het betreft meetlocaties in de gebruikscategorieën landbouw, natuur en overig.

Figure 2-8: Changes in the nitrate concentration in groundwater at 5-15 m (left) and 15-30 m (right) between the period 2008-2011 and the period 2012-2015 (Fraters et al. 2017). Red = increase, yellow=stable, green/blue=decrease.

2.2.6 Trends sulfaatconcentratie in uitspoelingswater op nationale schaal

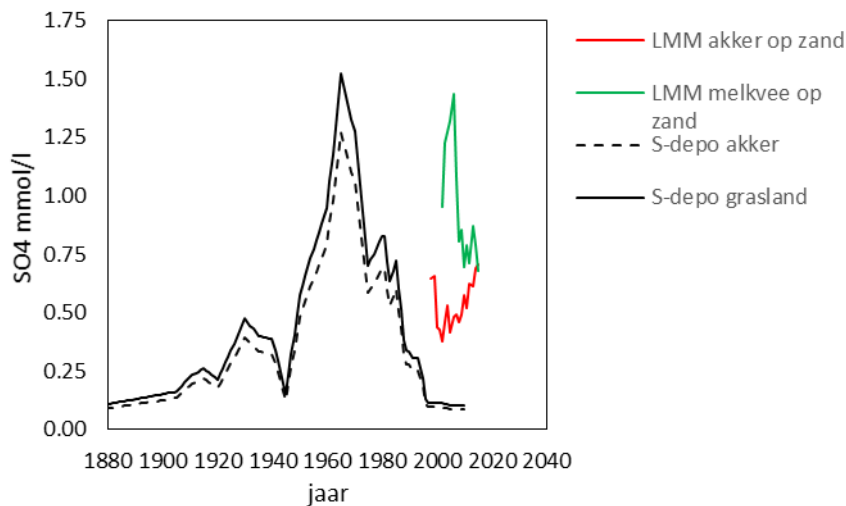
In het uitspoelingswater (i.e. ondiep grondwater) worden in landbouwgebied op zand- en lössgronden hoge sulfaatconcentraties gevonden (gemiddelde waarden 0.25 tot 1.5 mmol/l; Figuur 2-9). Deze concentraties liggen gedurende 2002-2015 een stuk hoger dan de concentraties die kunnen worden verwacht op basis van belasting met alleen atmosferische S-depositie (Figuur 2-10). Dit duidt er op dat de zwavelbelasting door organische mest en kunstmest op het grondwater nog steeds aanzienlijk is en zorgt voor hoge SO_4 -concentraties. In de zandregio wordt door Fraters & Goffau (2014) een toenemende SO_4 concentratie gevonden in de volgorde akkerbouw \geq melkvee > overig dier > hokdier. Dit komt overeen met een oplopende dierlijke mestproductie in deze reeks. Een additionele oorzaak is een toename van bemesting met zwavelhoudende kunstmest sinds de sterke daling van de atmosferische S-depositie. Door de afgenomen S-depositie is zwavel op hoogproductieve landbouwgronden een beperkend nutriënt geworden voor de productiviteit van diverse gewassen en ook voor de kwaliteit van snijgras. Recente bemestingsadviezen voor zandgronden variëren tussen 0 en 50 kg S/ha en voor lössgrond 0-45 kg S/ha. Het gemiddelde overschot aan zwavel op Nederlandse landbouwgronden bedraagt 14 kg S/ha/j en daarvan spoelt gemiddeld 9 kg S/ha/ja uit (Schils et al. 2016). Naast bijdrage uit landbouw kan verdroging zorgen voor verhoogde SO_4 concentraties door droogval van pyriethoudende lagen. Deze laatste oorzaak levert vermoedelijk een geringe verklaring voor de SO_4 -concentraties van het uitspoelingswater in de onverzadigde zone in de periode na 1998. De sterkste verdroging en dus droogval van pyriethoudende lagen is veel eerder tijdens ruilverkavelingen (jaren '50-'70 van de 20e eeuw) opgetreden.

In de zandregio hebben melkvee bedrijven een hogere SO_4 -concentratie in het uitspoelingswater dan akkerbouwbedrijven. Hier is de concentratie bij melkveebedrijven fluctuerend en treedt mogelijk bij akkerbouwbedrijven sinds ca. 1995 een stijging op. In de lössregio verschillen beide bedrijfstypen niet (Figuur 2-9).



Figuur 2-9: Sulfaatconcentraties in zand- en lössgebieden voor twee bedrijfstypen (bron LMM-database). De lijn geeft de gemiddelde waarde en de vertikale lijnen de standaarddeviatie.

Figure 2-9: Sulphate concentrations in sand and loess regions for arable (red) and dairy farms (green) (source LMM database). The line represents the mean, vertical lines the standard deviation.



Figuur 2-10: Gemiddelde sulfaatconcentratie in het uitspoelingswater in landbouwgebied. LMM: metingen in het uitspoelingswater voor bedrijfstype akkerbouw en melkvee op zandgronden. S-depo: berekende bijdrage van atmosferische S-depositie aan de SO_4 -concentratie van het uitspoelingswater (De Jonge et al. 2007).

Figure 2-10: Average sulphate concentration in leaching water in agricultural areas. Red and green lines: measurements in the leaching water for arable (red) and dairy farms (green) on sandy soils. Black lines: calculated contribution of atmospheric S-deposition to the SO_4 concentration of the leaching water for arable fields (dotted) and grassland (continued) (De Jonge et al. 2007).

2.2.7 Conclusies

De nitraatconcentraties in het uitspoelingswater van inziggebieden hangen niet alleen sterk af van de hoeveelheid N-bemesting, maar worden ook sterk bepaald door de grondwaterstand. Onder droge bodems zijn NO_3 -concentraties veel hoger dan onder bodems met een ondiepe grondwaterstand, vanwege de veel sterkere denitrificatie in natte bodems. Sinds een piek in de jaren '80 (ca. 3 tot 4 mmol/l) is de NO_3 -concentratie in het ondiepe grondwater (bovenste meter van het grondwater) gedaald naar 0.8-1.3 mmol/l. Deze piek van NO_3 -belasting werkte vertraagd (jaren '90) door in het ondiepe grondwater van zandgebieden.

Metingen in de provinciale meetnetten laten voor de periode 2000-2017 geen duidelijke verschillen zien in de gemiddelde NO_3 -concentraties van het ondiepe grondwater (bovenste meter van het grondwater) tussen grasland op zand, akker op zand en akker op leem. Op basis van de LMM-data

van zowel zand- als lössgronden is sinds 2005 de NO₃-concentratie in het uitspoelingswater bij akkerbouwbedrijven hoger dan bij melkveebedrijven. Ammonium concentraties zijn doorgaans laag (<0.3 mmol/l).

De NO₃ trends in het relatief diepe grondwater (15-30 m) lijken sterk bepaald te worden door verbruik van of gebrek aan nitraatbuffercapaciteit in de ondergrond. In de zandregio midden (geringe buffercapaciteit) treedt wel een NO₃ toename op in het diepere grondwater; in de zuidelijke en noordelijke zandregio's (veel buffercapaciteit) niet. Bij melkveebedrijven heeft de dalende trend in het uitspoelingswater sinds de jaren '80 trend zich tot 2017 voortgezet. Bij akkerbouwbedrijven op zand treedt sinds ca. 1995 geen dalende NO₃ trend meer op. Op basis van de provinciale meetnetten zijn er voor de periode 2000-2017 geen duidelijke verschillen in gemiddelde NO₃-concentraties van het uitspoelingswater en ondiepe grondwater tussen grasland op zand, akker op zand en akker op leem. De variatie binnen landgebruik/ bodemtype categorieën zijn groot. De hoogste NO₃ concentraties zijn gemeten in vooral Limburg en daarnaast in Drenthe. Wanneer op basis van de LMM-data wordt gekeken naar verschillen in bedrijfstype dan is sinds 2005 de NO₃-concentratie in het uitspoelingswater bij akkerbouwbedrijven hoger dan bij melkvee bedrijven. Dat geldt zowel voor de zand -als lössgronden.

De sulfaatconcentraties in het uitspoelingswater en ondiepe grondwater zijn op basis van de provinciale meetnetten sterk variabel (0.3 tot ca. 3 mmol/l). De hoogste waarden komen voor in uitspoelingswater op zandgronden met akkers, graslanden en boomgaarden in Limburg. Gedurende de periode 2002-2015 zijn SO₄-concentraties in het uitspoelingswater onder zand- en lössbodems hoger dan de concentratie die verwacht wordt op basis van de atmosferische S-depositie. Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de bijdrage van bemesting aan de uitspoeling van SO₄. Belasting van het grondwater door zwavelbemesting is daarom een relevant aspect bij de sulfaataanvoer naar natuurgebieden. Het toenemende gebruik van zwavelhoudende meststoffen in de landbouw kan leiden tot een toename in uitspoeling van sulfaat (Schils 2016). Op dit moment wordt de sulfaatconcentratie in het grondwater in hoge mate bepaald door de periode waarin het grondwater infiltreerde. Hierbij speelt vooral de grote bijdrage van S-depositie aan de sulfaatbelasting in het verleden met een piek in de jaren '60 een grote rol.

2.3 Biogeochemische processen in watervoerende pakketten

2.3.1 Aanpak

Dit hoofdstuk behandelt de vraag:

Welke en in welke mate biogeochemische processen (omzetting, adsorptie, desorptie) treden langs de stroombanen?

Behalve fysische factoren die het transport van stoffen kunnen beïnvloeden, zorgen biologische en chemische processen ervoor dat de meegevoerde stoffen worden omgezet in andere chemische vormen of adsorberen. Daarnaast kunnen stofconcentraties ook toenemen als gevolg van chemische processen. De geochemische eigenschappen van de ondergrond, en de omzettingsprocessen, zijn daarbij van groot belang voor het lot van opgeloste stoffen. Van praktische betekenis zijn voornamelijk reacties waarbij evenwicht bereikt wordt binnen de verblijftijd van grondwater in de ondergrond. Onderstaand volgt een overzicht van de belangrijkste geochemische processen en eigenschappen die de kwaliteit van grondwater kunnen beïnvloeden.

2.3.2 Resultaat

Redox reacties

Als gevolg van inzijging van vermest water kunnen redox processen optreden. Redox reacties kunnen er voor zorgen dat mineralen in oplossing gaan, uitgespoelde stoffen getransformeerd

worden in andere stoffen met potentieel minder negatieve gevolgen voor kwelvegetatie, en leiden tot het vrijkomen of de consumptie van zuur. Oplossing kan mineralen kan ook zorgen voor negatieve effecten op kwelvegetatie.

In een redox reactie vindt uitwisseling van elektronen plaats tussen een elektron donor en elektron acceptor. De levering en opname van elektronen vindt dusdanig plaats dat de bodem neutraal geladen blijft. De meeste redoxprocessen verlopen doorgaans langzaam, maar kunnen worden bespoedigd door de aanwezigheid van bacteriën. Dergelijke reacties spelen dus niet alleen in de diepe ondergrond, maar ook juist in de bodem van zowel het kwel- als infiltratiegebied. Redox reacties bestaan uit twee halfreacties: een oxidatie en reductie component. Welke oxidatie- en reductiereactie precies optreedt, is afhankelijk van de elektronenactiviteit (E_h ; gemeten in Volt) en de beschikbaarheid van elektron donoren en -acceptoren. Met afnemende elektronenactiviteit zullen onder natuurlijke omstandigheden de volgende reductie-reacties plaatsvinden (Tabel 2-6) (Ohlsson 1979).

Tabel 2-6: Redox sequentie in natuurlijke omgeving. De componenten aan de linkerzijde van de reactie zijn elektron acceptoren (oxidatoren).

Tabel 2-6: Redox sequence in natural environments. The components on the left side of the reaction are electron acceptors (oxidizers).

Proces	Oxidator	Halfreactie reductie	E_h (V)
Reductie van zuurstof	O_2	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	+0.812
Anaerobe denitrificatie	NO_3^-	$2 NO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow N_2 + 3 H_2O$	+0.747
Nitraatreductie naar ammonium	NO_3^-	$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$	
Mangaanreductie	MnO_2	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$	+0.526
IJzer(III)reductie	Fe(III)	$Fe(OH)_3 + 3 H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3 H_2O$	-0.047
Sulfaatreductie	SO_4^{2-}	$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$	-0.221
CO ₂ reductie / methaan vorming	CO_2	$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-0.244

In water, en dus onder waterverzadigde omstandigheden, is diffusie van zuurstof beperkt. Pas nadat het aanwezige zuurstof geconsumeerd is kunnen onder waterverzadigde omstandigheden nitraatreductie en de daaropvolgende halfreacties plaatsvinden. Deze reactie kan erg snel verlopen, zoals blijkt uit een laboratorium experiment van Ohlsson (1979). Redox reacties treden niet op als slechts één van de halfreacties kan plaatsvinden. De elektronen die vereist zijn in bovenstaande reductiereacties moeten ook worden afgestaan door een elektrondonor. Goed afbreekbaar organisch materiaal is doorgaans een belangrijke elektrondonor (reductor):



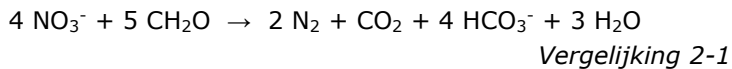
De mate waarin reductie van stoffen optreedt, hangt vaak af van de mate waarin goed afbreekbaar materiaal aanwezig is. Dit hangt af van de totale hoeveelheid organische stof en de kwaliteit daarvan. Verse organische stof, zoals bijvoorbeeld recent afgestorven plantenwortels, is meer reactief dan oude organische stof die reeds vergaand is gehumificeerd. Alhoewel de totale hoeveelheid organisch materiaal goed meetbaar is, laat de kwaliteit ervan zich minder gemakkelijk kwantificeren (zie paragraaf 0). Hoe meer reactief organische stof aanwezig is hoe sneller redoxreacties waarin afbraak van organische stof optreedt verlopen. Naast de elektronenactiviteit speelt de zuurgraad een sterke rol. Zoals te zien is in bovenstaande reacties, is H^+ vaak een cruciale component in redox reacties en de H^+ -concentratie heeft daardoor invloed op het reactie-evenwicht. De zuurgraad (pH) is daardoor sterk bepalend welke reacties optreden en welke

eindproducten worden aangetroffen (Appelo et al. 2004). Daarnaast is de zuurproductie, en daarmee de zuurgraad, ook een resultante van de redoxreacties.

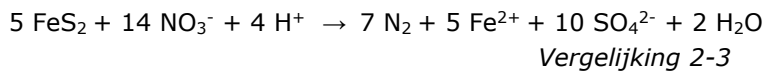
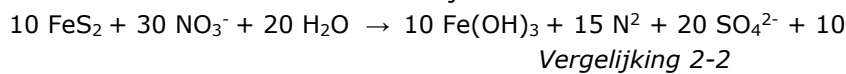
Uit bovenstaande Tabel 2-6. blijkt dat uitspoeling van bemeste (landbouw)gronden direct effect kan hebben op redoxprocessen. Met de aanvoer van nitraat en sulfaat in het inspoelingswater wordt de ondergrond belast met oxiderende stoffen, en vinden processen plaats die onder natuurlijke omstandigheden niet of trager zouden plaatsvinden.

De volgende reacties kunnen optreden als gevolg van aanvoer van nitraat en sulfaat:

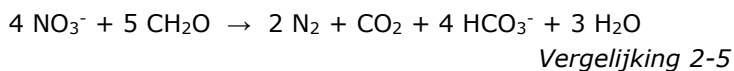
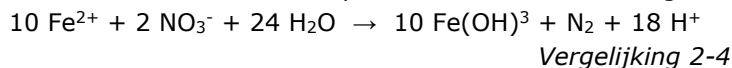
Reductie van nitraat door anaerobe afbraak van organische stof:



Reductie van nitraat door oxidatie van ijzersulfide:

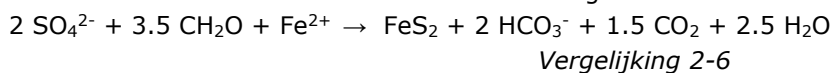


Reductie van nitraat kan ook optreden door oxidatie van gereduceerd ijzer (Fe^{2+}):



Bij *Vergelijking* treedt complete oxidatie op van ijzersulfiden (FeS_2) naar Fe^{3+} en bij *Vergelijking* een gedeeltelijke omzetting naar Fe^{2+} . Bij de complete oxidatie van pyriet en oxidatie van gereduceerd ijzer wordt zuur gevormd, wat leidt tot een toename van de hardheid van het grondwater (zie onder).

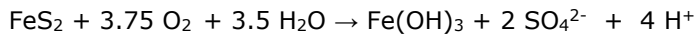
Reductie van sulfaat door anaerobe afbraak van organische stof vindt als volgt plaats:



Deze reactie kan in deelstappen plaatsvinden waarbij eerst ijzer monosulfiden (FeS) wordt gevormd en vervolgens ijzerdisulfide (pyriet, FeS_2) (Appelo & Postma 1993).

Deze reacties *Vergelijking* en *Vergelijking* zorgen voor zuurconsumptie en versnelde afbraak van organisch materiaal. Voor de reductie van nitraat en sulfaat speelt de aanwezigheid van goed afbreekbaar organisch materiaal en pyriet een belangrijke rol. De reductie van sulfaat kan optreden door het infiltreren van sulfaatrijk water dat met mest wordt aangevoerd en ook door atmosferische depositie. Het sulfaat dat wordt gevormd door oxidatie van pyriet (*Vergelijking*) kan verder op de stroombaan weer gereduceerd worden naar sulfiden wanneer de redoxpotentiaal voldoende laag en er goed afbreekbare organische stof aanwezig is (*Vergelijking*). Dit kan plaatsvinden bij het passeren van veen- of andere organisch stofrijke lagen in het watervoerende pakket en ook wanneer het grondwater organisch stofrijke bodems in kwelgebieden bereikt.

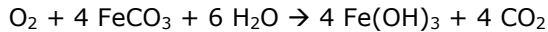
Oxidatie van pyriet door nitraat is niet het enige proces waarbij sulfaat kan vrijkomen. Zuurstof kan ook pyriet oxideren volgens de reactie:



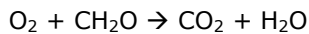
Vergelijking 2-7

Bij deze reactie wordt ook zuur gevormd.

Bij wegzijging van zuurstofhoudend neerslag dat wegzijgt in een watervoerend pakket zorgt oxidatie door zuurstof slechts voor een geringe verhoging van de sulfaatconcentratie. De hoeveelheid zuurstof is namelijk beperkt (bijv. bij 10°C 0.3 mmol/L. Daarnaast zijn kunnen ook andere stoffen geoxideerd worden door zuurstof waaronder sideriet (FeCO_3) en organische stof:



Vergelijking 2-8

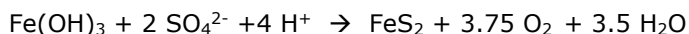


Vergelijking 2-9

Pyriet, sideriet en reactieve organische stof (CH_2O) kunnen allen sterk bijdragen aan reductie van zuurstof (Den Hartog et al. 2002).

Bij droogval van sulfidenhoudende lagen door verlaging van de grondwaterstand of tijdelijk diepe grondwaterstanden in droge perioden kan veel meer zuurstof bijdragen aan de oxidatie, waardoor sulfaatgehalte hoog kunnen oplopen. De bijdrage van zuurstof aan pyrietoxidatie varieert. Deze is bijvoorbeeld hoog bij kleine stuwwallen waar pyrietrijke bodems door verdroging zijn drooggevallen (Van Beek et al. 2006). Bij de oxidatie van ijzersulfiden door zuurstof komt zuur vrij wat zorgt voor de toename van de hardheid (zie onder). Kwelgebieden hebben in het (recente) verleden veel ijzersulfiden geaccumuleerd door aanvoer ijzerhoudend grondwater en toevoer van sulfaat uit de atmosfeer. Bij verdroging of tijdens droge perioden kan hier veel sulfiden oxideren.

Het sulfaat dat in oplossing gaat, stroomt door wegzijging dieper de ondergrond in. Wanneer dieper in het watervoerende pakket de sulfaat reduceert, verplaatsten ijzersulfiden zich dus naar beneden. De reactie *Vergelijking 2-10* treedt dan in omgekeerde richting op:



Vergelijking 2-10

Bij deze reactie worden ijzerhydroxiden verbruikt. Een bijeffect daarvan is dat de adsorptiecapaciteit van fosfaat afneemt en desorptie van fosfaat optreedt. Wanneer dit proces optreedt in de bodem van kwelgebieden kan dit leiden tot interne eutrofiering met fosfaat (litrefs).

Uitloging van kalk en basische kationen

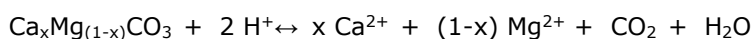
Bij de volledige oxidatie van ijzersulfiden door nitraat komt zuur vrij en zorgt bij aanwezigheid van kalk voor:

oplossing van calciumcarbonaat (kalk) indien het watervoerende pakket kalkhoudend is:



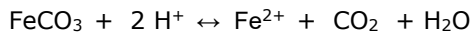
Vergelijking 2-11

Omdat in sedimenten in de Nederlandse ondergrond in de carbonaten ook magnesium bevatten geeft oplossing van carbonaten ook een verhoging van de Mg-concentratie::



Vergelijking 2-12

In de ondergrond kan ook ijzercarbonaat (FeCO_3 , sideriet) voorkomen en zuur bufferen:



Vergelijking 2-13

Sideriet wordt gevormd bij een hoge pH en sterk anaerobe omstandigheden. In kwelgebieden kan de vorming van sideriet ook wordt bevorderd door ontgassing van het grondwater tijdens opwaartse stroming (Den Hartog et al. 2005).

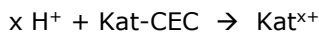
Verder lossen carbonaten ook op door CO_2 :



Vergelijking 2-14

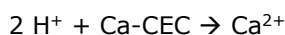
In de bodems is CO_2 afkomstig wortelademhaling en afbraak door micro-organismen. In de onverzadigde zone draagt CO_2 sterk bij aan kalkoplossing omdat daar veel CO_2 aanwezig is. In de verzadigde zone is de bijdrage geringer wegens een geringere beschikbaarheid van de CO_2 . Wel kan in een watervoerend pakket CO_2 worden gevormd door anaerobe afbraak van lokaal organisch materiaal. Anaërobe afbraak door reductie van nitraat (*Vergelijking*) en sulfaat (*Vergelijking*) kan daarmee ook bijdragen aan kalkoplossing.

Als de kalk in een watervoerend pakket door oplossing op raakt of als het watervoerende pakket als kalkarm is zorgt zuurvorming oxidatie van ijzersulfiden door nitraat (*Vergelijking*) ook voor uitloging van basische kationen die zijn geadsorbeerd op het kationadsorptiecomplex volgens de reactie:



Vergelijking 2-15

Wanneer het sediment nog een hoge basenverzadiging heeft is calcium het belangrijkste basische kation. Zuurvormende reacties in zorgen dan vooral voor desorptie van calcium:



Vergelijking 2-16

De zuurvorming bij oxidatie van ijzersulfiden door nitraat neemt de calcium en magnesium concentratie in het grondwater toe (water wordt 'harder'). Zo lang kalk kan op lossen of basische kationen kunnen desorberen wordt de zuurgraad van het grondwater nog gebufferd. Wanneer de kalk op geraakt en de basenverzadiging van het adsorptiecomplex laag wordt, zal het grondwater verzuren.

Herkennen van vervuiling van grondwater aan de hydrochemische samenstelling

Verschillende oorzaken kunnen ten grondslag liggen voor met nutriënten verrijkt grondwater. Op de hogere zandgronden en buiten de stedelijke zones dragen bemesting en atmosferische depositie sterk bij aan de input van nitraat en sulfaat naar het grondwater. Daarnaast zorgt bemesting ook voor aanvoer van fosfaat, kalium, en draagt bekalking bij aan aanvoer van calcium en magnesium. Bemesting met kunstmest zorgt bovendien voor extra aanvoer van chloride. De stofaanvoer via bemesting en atmosferische depositie varieert zowel in de ruimte als in de tijd.

Via de bovenbeschreven chemische processen kan nitraat worden omgezet naar stikstofgas (N_2) en zorgen voor een verhoging van het sulfaatgehalte. Het sulfaatgehalte kan tevens worden verhoogd

door oxidatie van pyriethoudende lagen als gevolg van van verdroging. De grondwaterkwaliteit geeft daarmee dus een indicatie van de invloed van bemesting, atmosferische depositie en verdroging. Omdat deze drie oorzaken deels effect hebben op concentraties van dezelfde stoffen (NO_3 , SO_4 , Ca, Mg) is het niet mogelijk om op basis van alleen hydrochemische analyses van grondwater uitsluitend te geven over de bijdrage van de diverse processen. Bij beschikbaarheid van hydrochemische data (macro-ionen, pH, HCO_3 , NO_3 , NH_4 en PO_4) op een stroombaan is het mogelijk om met massabalansberekeningen chemische reacties te kwantificeren (zie voorbeeld in Tekstkader 2-2).

Met de volgende stelregels kan indicatief worden vastgesteld of er sprake is van met nutriënten vervuild grondwater:

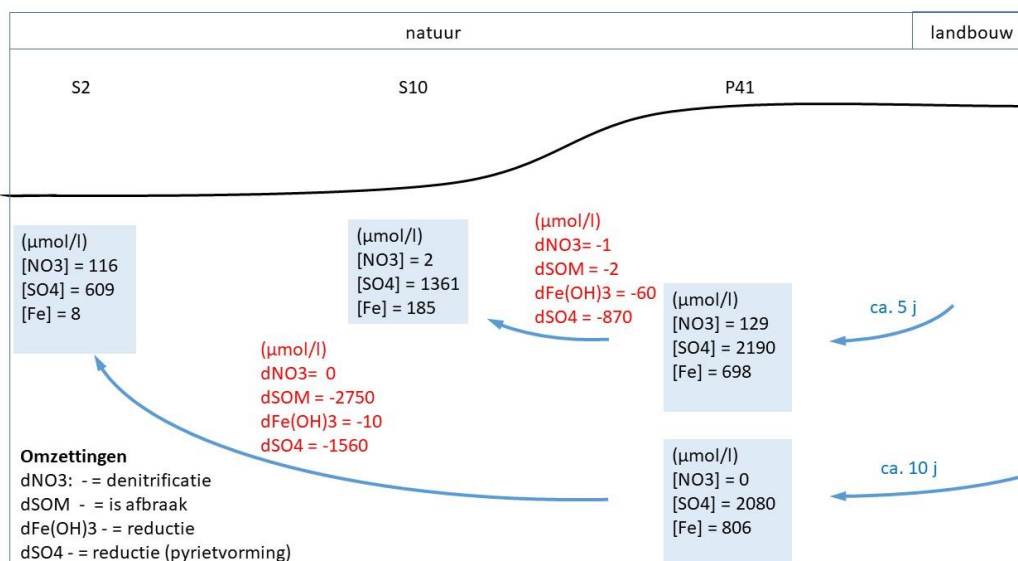
- Een waarde van de som van de nitraat en sulfaat concentratie ($\text{NO}_3 + \text{SO}_4$; in meq/l) > 0.1 duidt op invloed van bemesting, atmosferische depositie en/of verdroging. In grondwater van voor 1900 is deze waarde kleiner dan 0.2 meq/l (Jalink & Van Beek 2000).
- Cl-concentraties $> 420 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 15 \text{ mg/l}$) duiden op vervuild grondwater (Jalink & Van Beek 2000); water dat in landbouwgebied voor 1985 is geïnfiltreerd had verhoogde Cl-concentraties; daarna is een afname opgetreden (Visser et al. 2009);
- K-concentraties $> 50 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 2 \text{ mg/l}$) duiden op recente landbouwactiviteit; kalium is dan verhoogd door het gebruik van kunstmest (Jalink & Van Beek 2000);
- Een zeer hoge hardheid (Ca+Mg) is een aanwijzing voor pyrietoxidatie in kalkrijk sediment. De oorzaak kan zowel bemesting (oxidatie door nitraat) als verdroging zijn (oxidatie door zuurstof) (Jalink & Van Beek 2000).
- Een ratio van carbonaatgehalte/totale hardheid ($\text{HCO}_3 / (\text{Ca} + \text{Mg})$ in mol/mol) die veel lager is dan 2 in kalkverzadigd water duidt op kalkoplossing door sterk zuur (Jalink & Van Beek 2000). Oorzaken kunnen zijn nitraattoevoer door bemesting en/of verdroging die leiden tot oxidatie van ijzersulfiden, aanvoer/ vorming van sterke zuren door atmosferische depositie
- Een ratio magnesiumgehalte/totale hardheid ($\text{Mg} / (\text{Ca} + \text{Mg})$; mol/mol) > 0.20 duidt op invloed van bekalking met dolokalk wat veel gedaan wordt om de zuurgraad van landbouwgronden op peil te houden. In onvervuild, basenrijk grondwater is deze verhouding in basenrijk milieu vaak kleiner dan 0.15 (Jalink & Van Beek 2000).
- Verhoogde concentraties van nikkel (Ni), zink (Zn) en arseen (As) duiden op oxidatie van pyriet. Deze metalen zijn vastgelegd in ijzersulfiden. Op basis van Visser et al. (2009) zijn er globale grenswaarden voor pyriet oxidatie: Ni $> 0.5 \mu\text{mol/l} \approx 29 \mu\text{g/l}$, Zn $> 1 \mu\text{mol/l} \approx 65 \mu\text{g/l}$, As $> 0.5 \mu\text{mol/l} \approx 11 \mu\text{g/l}$.

Om oorzaken voor vervuiling van grondwater en de relatieve bijdrage van verschillende processen te achterhalen, is het noodzakelijk om stofbelasting in het intrekgebied te bepalen en hoe deze doorwerkt op de stofconcentraties.

Tekstkader 2-2: Voorbeeld chemische omzettingen in de stroombaan: Natuurgebied Stroothuizen (Twenthe)

Het natuurgebied Stroothuizen ligt in een dekzandlandschap. In het reservaat ligt een slenkvormige stroet waarin op een aantal lage plekken periodiek zwakke kwel optreedt. De toevoer van grondwater vindt hoofdzakelijk plaats via een dun freatisch pakket boven een slechtdoorlatende laag. Het intrekgebied bestaat bemeste landbouwgronden. In Figuur 2-11 wordt een doorsnede gegeven met metingen aan hydrochemie van enkele filters en met stroombanen die gebaseerd zijn op de uitkomsten van een lokaal grondwatermodel. Hiermee kan voor enkele stroombanen in het reservaat worden afgeleid welke chemische omzettingen worden gekwantificeerd met het chemisch reactiebalansprogramma REACTIONS+ (Stuyfzand 2011).

Op de bovenstroomse rand van het reservaat (locatie P41; Figuur 2-11) stroomt in de lagere delen van het freatisch pakket vervuild grondwater toe. Dit water is reeds grotendeels gedenitrificeerd, zoals blijkt uit de lage NO_3 concentratie. De hoge sulfaat- en ijzerconcentraties duiden er op dat pyrietoxidatie sterk heeft bijgedragen aan deze denitrificatie. Locatie S10 ligt bovenstrooms in de slenk en ontvangt het ondiepere deel van het met nutriënten verrijkte grondwater op locatie P41. Dit water is nog steeds SO_4 -rijk en ijzerhoudend. Op basis van de REACTIONS+ berekening kan worden afgeleid dat onderweg reductie van sulfaat is opgetreden naar pyriet. Als redoxkoppel fungeert daarbij vooral afbraak van organische stof. Het diepere vermeste grondwater stroomt meer benedenstrooms naar locatie S2. Ook hier treedt onderweg veel reductie op van sulfaat en afbraak van organische stof. Het ondiepe (12 cm-mv) grondwater op locaties S2 en S10 heeft ondanks de opgetreden reductie van sulfaat nog steeds een hoge sulfaatconcentratie. Dit heeft vermoedelijk te maken met lokale oxidatie van pyriet in de bodem als gevolg van twee droge jaren (Lucassen et al., 2005). De gevonden patronen geven aan dat de slenk van Stroothuizen sterk belast wordt met sulfaat. Hierdoor kunnen in de ondiepe ondergrond en bodem veel sulfiden geaccumuleerd zijn. In de droge zomer van 2018 stierf op een plek met sterke kwel na sterke droogval de vegetatie compleet af. Dit is vermoedelijk te wijten aan extreme verzuring door oxidatie van sulfiden (zie foto). Dit voorbeeld laat ook zien dat hier de denitrificatie optreedt in het intrekgebied, vermoedelijk in belangrijke mate door pyrietoxidatie. Daarnaast illustreert het dat sulfaatreductie optreedt in de ondergrond van het natuurgebied en de ondiepe bodem in de kwelzone.



Figuur 2-11: Doorsnede van een grondwatergevoede slenk in Stroothuizen. Met de stofconcentraties in het grondwater in enkele filters (blauwe vakken) en omvang van chemische reacties (rood; negatieve waarde is afname van een stof). SOM = organische stof in de bodem.

Figure 2-11: Cross section of a groundwater-fed depression in Stroothuizen. Blue boxes: substance concentrations in the groundwater in a few filters; red values: chemical conversions, negative values represent decrease of a substance. SOM = soil organic matter.



Foto: Afgestorven vegetatie in een kwelzone in Stroothuizen (NO-Twente) met toestroming van sulfaatrijk grondwater (foto F. Eysink). Na een droge periode met lage grondwaterstanden is oxidatie van in de bodem geaccumuleerde sulfiden opgetreden waardoor deze sterk is verzuurd. De groene vegetatie rond de afgestorven plek geeft aan dat er geen sprake is van droogtestress.

Photo: Dead vegetation in a seepage zone in Stroothuizen (NE-Twente) with an influx of sulphate-rich groundwater (photo F. Eysink). After a dry period with low groundwater levels, the sulphides accumulated in the soil have oxidised, causing a high acidity. The green vegetation surrounding the dead spot indicates that there is no drought stress.

2.3.3 Conclusies

Op gronden waar bemest wordt, transporteert het inzijgende water nitraat en sulfaat naar het grondwater. Daar nemen beide ionen deel aan anaërobe redoxreacties waarbij nitraat wordt gedenitrificeerd tot stikstofgas (N_2) door anaërobe afbraak van organisch materiaal en oxidatie van ijzersulfiden. Bij dit proces worden sulfaat en ijzer gevormd, die met het grondwater naar het kwelgebied meegevoerd worden. Sulfaat, op haar beurt, kan in lagen met reactieve organische stof weer worden gereduceerd naar sulfiden door anaerobe oxidatie van organische stof en/of omzetting van ijzerhydroxiden. Als dit proces in de bodem van kwelgebieden optreedt, kan dat leiden tot desorptie van fosfaat. Gezien de grote rol van sulfaat in biochemische processen, is het voor een evaluatie van de effecten van met nitraat belast grondwater op kwelgebieden noodzakelijk om ook de sulfaataanvoer mee te nemen in een risico-analyse.

De bovengenoemde reacties beïnvloeden de basenhuishouding in watervoerende pakketten doordat, afhankelijk van welke reactie plaatsvindt en domineert, er zuur geproduceerd danwel geconsumeerd wordt. Bij oxidatie van pyriet door nitraat kan H^+ vrij komen en dit leidt weer tot de oplossing van kalk of -bij afwezigheid van kalk- tot desorptie van de basische kationen Ca en Mg. Daarmee kan denitrificatie van nitraat via pyrietoxidatie leiden tot uitloging van kalk en/of basische kationen in de watervoerende pakketten en tot (tijdelijk) verhoogde Ca en Mg concentraties in het grondwater. Anaërobe afbraak van organische stof consumeert zuur en leidt daarmee eveneens tot pH verhoging van het grondwater, terwijl oxidatie van pyriet de pH verlaagt. Het netto effect hangt af van de aanwezige reactieve stoffen in de ondergrond.

2.4 Chemisch buffervermogen van watervoerende pakketten

2.4.1 Aanpak

Dit hoofdstuk behandelt de vraag:

Hoe groot is de capaciteit van de watervoerende pakketten om stoffen om te zetten of te adsorberen; op welke termijn gaat die omzettingcapaciteit verminderen door uitloging?

De Nederlandse ondergrond bevat op veel plaatsen een geochemisch buffervermogen, dat ervoor zorgt dat verontreinigingen zoals nitraat en een hoge zuurlast door natuurlijke reacties worden tegengehouden/ afgebroken (Stuyfzand, 1998). Deze bufferende werking duurt echter niet oneindig voort, omdat tegelijkertijd die bestanddelen van het sediment (o.a. pyriet, kalk, organische stof) langzaam verbruikt worden als ze met genoemde stoffen reageren. Tekenen van dergelijke uitloging zijn bijvoorbeeld de geleidelijke concentratietoenames van aluminium, nitraat, sulfaat, calcium en magnesium in het grondwater. In hoeverre de buffercapaciteit van de Nederlandse ondergrond is aangetast, is echter nog vrij weinig bekend. Om de onderzoeksvraag te kunnen beantwoorden stellen we de volgende aanpak voor:

1. Inventarisatie van de hoeveelheid bestanddelen in het sediment die geochemisch buffervermogen bezitten, waar deze bodembestanddelen in ondergrondse geologische formaties voorkomen, en wat de belangrijkste bodemreacties met infiltratiewater zijn die het buffervermogen aantasten.
2. Algemene beschouwing van de potentiële impact van bodemuitloging op de omzettingcapaciteit op basis van een eenvoudige rekentool.

Voor de uitwerking van het eerste onderdeel maken we gebruiken we specifieke literatuur over de geochemie en redoxcapaciteit van Nederlandse sedimenten (bv Griffioen et al., 2016, Hartog et al., 2002, Hartog, 2003; Stuyfzand, 1998). Voor kwantificering van uitloging maken we gebruik van een eenvoudig model waarin de uitloogsnelheid wordt bepaald op basis van combinaties van belasting met stoffen in het intrekgebied, geohydrologische situatie en de geochemische samenstelling van het watervoerende pakket wordt bepaald. Deze rekentool berekent voor een aantal stoffen de concentraties van het grondwater dat de kwelzone bereikt. De resultaten van deze tool dienen voor een eerste orde risico-beoordeling, en dus niet voor een exacte voorspelling van stofconcentraties en moment waarop deze in de kwelzone aankomen. De gemaakte aannames en begrenzing van toepassing van de rekentool komen nader aan de orde in de volgende paragraaf.

2.4.2 Resultaat

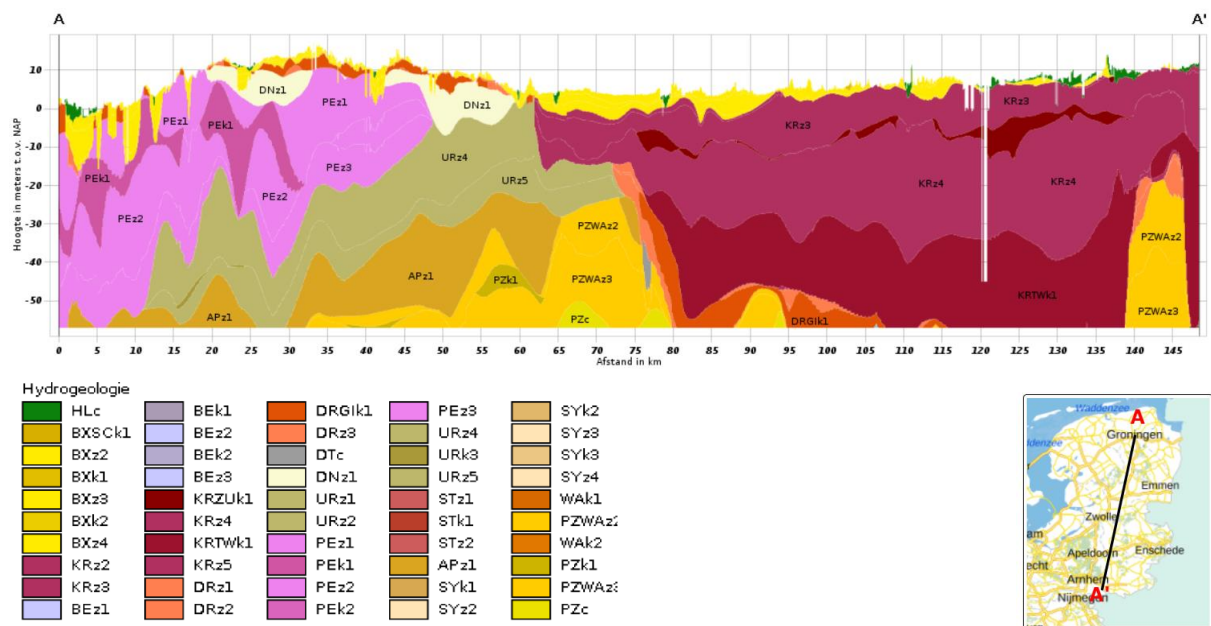
Inventarisatie van reactieve bestanddelen in de Nederlandse ondergrond

De ondergrond bevat bestanddelen die nitraattoevoer naar kwelafhankelijke natuurgebieden kunnen bufferen en verzuring kunnen tegengaan dan wel veroorzaken. Voor nitraatbuffering zijn dat reactief organisch stof en pyriet van belang (par. 2.3). Voor buffering tegen verzuring zijn dat carbonaten (vooral kalk) en de basische kationen op het kationenadsorbtielcomplex (CEC). De gehalten en reactiviteit van zulke stoffen en daarmee de buffercapaciteit van de ondergrond is echter niet overal gelijk (van der Grift & Stuyfzand, 2019). Als gevolg van verschillen tussen geologische formaties en bijbehorende geochemische eigenschappen, en het historisch landgebruik, treden grote verschillen in de ruimte op. Afhankelijk van de formaties die het grondwater passeert gedurende het ondergrondse traject naar kwelgebieden, zullen de in sectie 2.3 genoemde bufferende processen in meerdere of mindere mate optreden.

In Nederland is de geologie van de ondergrond relatief goed in kaart gebracht. Met behulp van het DINO loket (www.dinoloket.nl) kunnen gegevens van de ondergrond worden opgevraagd van het

ondergrondmodel REGIS, dat zeker op regionale schaal een goed beeld geeft (Figuur 2-12). Omdat de geohydrologie gekoppeld is aan afzetting (milieu), geeft het daarmee indirect een goed beeld van de geochemische eigenschappen van de ondergrond. Echter, ook binnen formaties kan aanzienlijke ruimtelijke variatie in geochemie aanwezig zijn. Uit Figuur 2-12 blijkt dat in de zandgebieden voornamelijk de formaties van Boxtel, Peelo, Drenthe, Drachten, Kreftenheye, en Urk in de ondiepe ondergrond voorkomen en kwetsbaar zijn voor vermisting en antropogene uitloging.

Door Huismans e.a. (2016) is een grote hoeveelheid data en literatuur (van der Grift e.a., 1999; Hartog e.a., 2004; Griffioen e.a., 2013; Griffioen e.a., 2016) met betrekking tot de ondergrond van Nederland samengevat per formatie en Geotop district (districten met min of meer dezelfde geologische opbouw (Vernes e.a., 2005)). Op basis van deze literatuur is een algemenere samenvatting op formatieniveau gepresenteerd voor zandige afzettingen binnen relevante formaties van de hoge zandgronden in Nederland. Per formatie, per regio in Nederland, wordt per lithostratigrafische eenheid (zand, klei+leem, veen) de reactiviteit van de ondergrond beschreven. De beschikbaarheid van gegevens van de ondergrond neemt sterk af met de diepte ten opzichte van maaiveld, en vooral in het Pleistocene deel zijn gegevens schaars. Deze data kunnen worden toegepast op regionale schaal en hebben soms vrij ruime onzekerheidsmarges in vergelijking tot de mate waarin de Nederlandse ondergrond in kaart is gebracht. Desalniettemin is dit tot heden één van de meest volledige bronnen van informatie met betrekking tot een statistische karakterisering van de Nederlandse ondergrond, en vormt daarom ook de basis van parameterisatie van de buffercapaciteit van de ondergrond in dit onderzoek.



Figuur 2-12: Geologische dwarsdoorsnede van de ondiepe ondergrond van Nederland langs een transect van Groningen naar Nijmegen. PE = formatie van Peelo; KR = Kreftenheye formatie, DR = formatie van Drenthe, BX = formatie van Boxtel, UR = formatie van URK; z = zand (watervoerend pakket), k = klei (slecht doorlatende laag). Dwarsdoorsnede afkomstig van www.dinoloket.nl; REGIS v2.2.

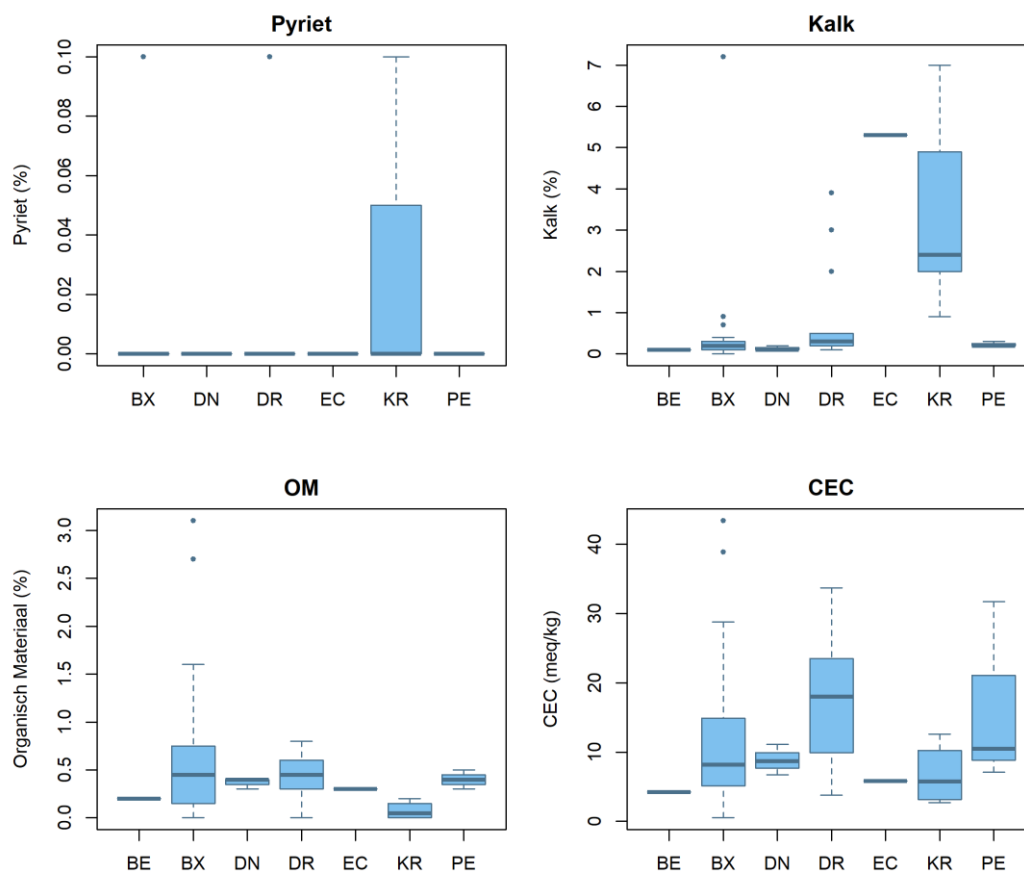
Figure 2-12: Geological cross-section of the shallow subsurface of the Netherlands along a transect from Groningen to Nijmegen. PE = Peelo formation; KR = Kreftenheye formation, DR = Drenthe formation, BX = Boxtel formation, UR = URK formation; z = sand (aquifer), k = clay (poorly permeable layer). Cross-section from www.dinoloket.nl; REGIS v2.2.

In Figuur

Figuur 2-13 is een samenvattend overzicht gepresenteerd van de geochemische eigenschappen van zandige afzettingen, dat gebaseerd is op mediaan waarden per formatie. Het stofgehalte kan echter binnen combinaties van formatie en Geotop-regio nog aanzienlijk variëren. Figuur 2-13 dient dus slechts als globale indicatie voor relatieve verschillen tussen formaties.

In vergelijking met andere formaties, waaronder mariene, zijn de pyrietgehalten (mediaan 0-0.1%) van de zandige afzettingen in de hoge zandgronden van Nederland erg laag. Alleen in de Kreftenheye formatie komen af en toe hogere pyrietgehalten voor. In de formatie van Nieuwkoop (veen) en in de Eem formatie (kleiig) kunnen bijvoorbeeld wel veel hogere massapercentages van respectievelijk 2% of zelfs 8% voorkomen. Zulke afzettingen zijn relevant voor het chemisch buffervermogen wanneer ze doorstroomt worden. De variatie in organisch stofgehalten (OM) is beperkt tussen verschillende zandige formaties met mediane waarden tussen de 0.1 en 0.5 %. De laagste gehalten zijn gemeten in de Formaties van Beegden en Kreftenheye. Opvallend is dat de formatie van Boxtel een grote spreiding in organisch stofgehalte heeft, wat voornamelijk veroorzaakt wordt door karakteristieken van verschillende laagpakketten en hogere waarden in de provincies Drenthe, Friesland en Groningen.

In de meeste formaties is het kalkgehalte laag (<0.4 %), terwijl in de Kreftenheye formatie het kalkgehalte ca. 8 maal hoger dan in andere formaties in het pleistocene deel van Nederland. Ook in de formatie van Echteld is het kalkgehalte erg hoog (ca. 5.5 %), wat echter gebaseerd is op een enkele meting. De twee laatst genoemde formaties hebben daarmee een groter vermogen om effecten van verzuring tegen te gaan. De kationadsorptiecapaciteit (CEC) verschilt aanzienlijk per formatie en hangt deels samen met het organisch stofgehalte. Een lage CEC gaat samen met lage gehalten van organische stof. De formaties van Drenthe en Peelo hebben een hoge CEC. De CEC van de onderzochte zandige afzettingen is laag (ca. 5-25 meq/kg) in vergelijking met veenafzettingen uit de Formatie van Nieuwkoop (Holocene veenpakketten in west Nederland en rivierengebied, welke een CEC van meer dan 1000 meq/kg kunnen bereiken).



Figuur 2-13: Samenvatting van reactieve bestanddelen van zandige afzettingen in een aantal karakteristieke formaties in de ondiepe ondergrond van Pleistoceen Nederland. Boxplots zijn gebaseerd op de mediaan waarden van medianen per GeoTop regio zoals gepresenteerd in Huismans e.a. (2016). Geologische formaties: BE = Beegden, BX = Boxtel, DN = Drachten, DR = Drenthe, EC = Echteld, KR = Kreftenheye, PE = Peelo. Gehalten in massapercentages en afgerond op eerste decimaal.

Figure 2-13: Overview of reactive components in sandy deposits in a number of characteristic geological formations in the shallow subsurface in the Pleistocene part of the Netherlands. Box plots are based on the median values of medians per GeoTop region as presented in Huismans et al. (2016). Geological formations: BE = Beegden, BX = Boxtel, DN = Drachten, DR = Drenthe, EC = Echteld, KR = Kreftenheye, PE = Peelo. Contents in percentages by mass and rounded to one decimal.

Oxidatie van pyriet kan sterk bijdragen aan de buffercapaciteit van nitraat. Uit geochemische modelstudies blijkt dat de snelheid waarmee het redoxfront bij indringing van nitraatrijk grondwater opschuift een inverse relatie heeft met het pyrietgehalte. Hoe hoger het pyrietgehalte, hoe geringer de verplaatsing is. De opschuiving van het redoxfront weerspiegelt ook de uitloogsnelheid van pyriet. In Tabel 2-7 worden berekende snelheden van het redoxfront gegeven in situaties met inzijing van nitraatrijk grondwater. Bij de lage pyrietgehalte van 0.01 tot 0.09 % bedraagt de verticale verplaatsing 0.1 tot 10 cm. Bij hoog pyrietgehalte van 0.5 % is een verticale verplaatsing van 2.5 cm gevonden. Één berekende horizontale verplaatsing is veel groter wat samenhangt met een grote horizontale flux van het grondwater.

Tabel 2-7: Snelheden waarmee het redoxfront bij indringing van nitraatrijk water verplaatst in het watervoerend pakket op basis van modellering.

Table 2-7: Travel rate of the redox front in the aquifer upon influx of nitrate-rich water, based on modeling.

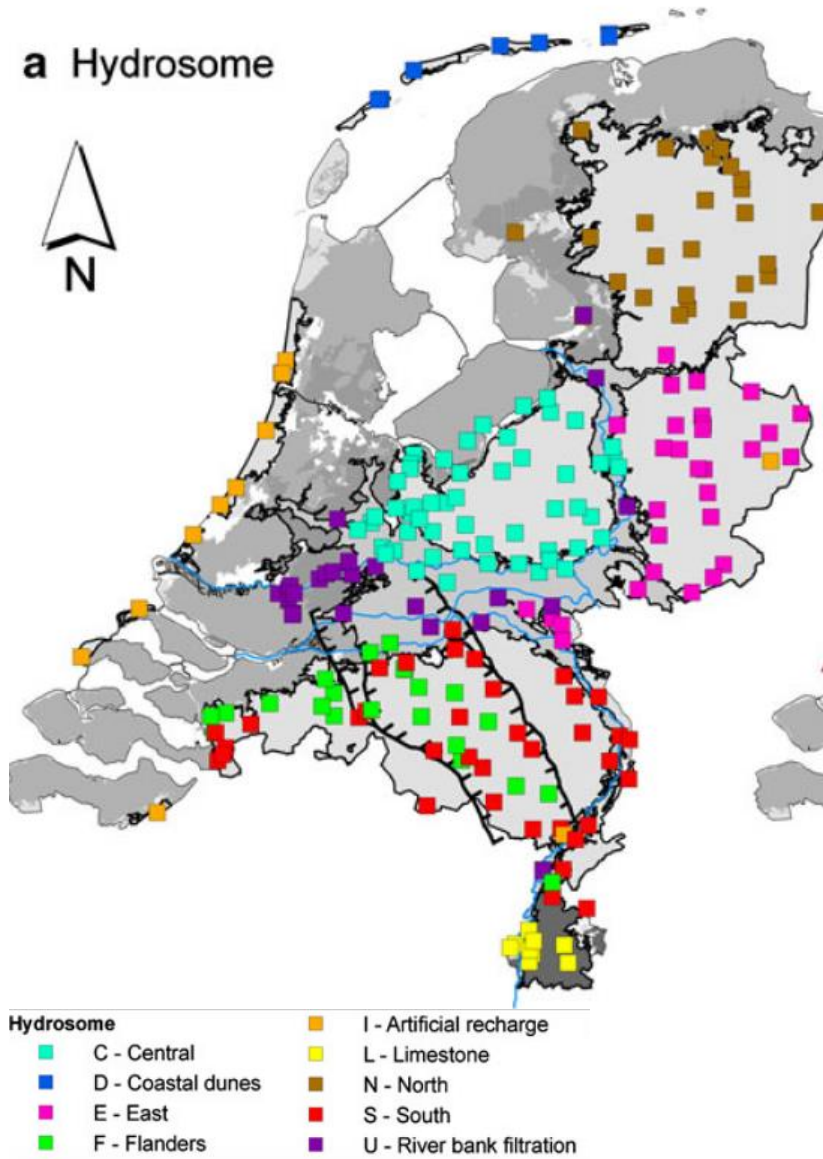
Pyrietgehalte sediment		Snelheid verplaatsing redoxfront	Bron
mmol/kg	% DG	cm/j	
0.8	0.01	verticaal: 10	Wriedt & Rode 2006
1.0	0.01	verticaal: 5	Postma et al. 1999
3.1	0.04	verticaal: 2	Bohlke et al 2002
3.6	0.04	verticaal: 0.4 horizontaal: 23-120	Postma et al. 1999
7.3	0.09	verticaal: 0.1	Robertson et al 1996
41.7	0.50	verticaal: 2.5	Zhang et al., 2009

Indeling in regio's op basis van geochemische karakteristieken van het topsysteem

Op basis van de chemische samenstelling van grondwater in drinkwaterputten kunnen regio's worden onderscheiden die gelinkt is aan de geochemische karakteristieken van de bovenste watervoerende pakketten. Daarvoor zijn indelingen gemaakt door o.a. Van Beek et al. (2005+2006), Mendizabal et al. (2011), en Vernes e.a. (2005)). Figuur 2-14 geeft een indeling van Mendizabal et al. 2011. Tabel 2-8 geeft een beschrijving van die indeling. Voor de geochemie is die ook aangevuld met bevindingen van Van Beek et al. 2005 en voor hydrochemie ook met bevindingen in paragraaf 2.2.

Tussen de regio's zitten aanzienlijke verschillen in hydrochemie van het grondwater wat sterk samenhangt met de geochemie van de ondergrond. In het centrale zandgebied kan nitraatrijk grondwater diep doordringen wegens een zeer laag gehalte van pyriet en reactief organische stof. De stuwwalmassieven zijn hier reeds door hun hoge ouderdom diep uitgelopen. Dit is ook het geval in Zuid-Limburg ('kalksteengebied') waar de bovenste afzettingen weinig pyriet en organische stof bevatten. In de andere zandgebieden wordt nitraat vaak relatief ondiep, in het freatische pakket

gedenitrificeerd wegens de aanwezigheid van voldoende pyriet en reactief organische stof. Het noordelijke zandgebied wijkt tevens af met een lage Ca en HCO₃ concentratie in het freatisch pakket wegens een laag kalkgehalte van de bovenste sedimenten.



Figuur 2-14: Indeling van regio's op basis van de hydrochemische samenstelling van grondwater uit waterwinningen (uit Mendizabal et al. 2011).

Figure 2-14: Classification of regions based on the hydrochemical composition of groundwater from abstraction wells (from Mendizabal et al. 2011).

Tabel 2-8: Geo- en hydrochemische karakteristieken van de regio's in de hoge delen van Nederland gebaseerd op analyse van Mendizabal et al. (2011) en Van Beek et al. (2005) en par. 2.2.

Table 2-8: Geo- and hydrochemical characteristics of the regions in the higher parts of the Netherlands based on analysis by Mendizabal et al. (2011) and Van Beek et al. (2005) and section 2.2.

Regio/hydrosome	materiaal watervoerend pakket	geologische periode	afzettings milieu	geohydrologie	geochemie	landgebruik	waterkwaliteit en geochemische processen
C: centrale zandgebied	zand	Pleistoceen	glaciaal + fluviatiel	dik watervoerend pakket	50-70 m diep sterk uitgeloozd; lage gehalten van calciet, pyriet en organisch materiaal; dieper calciet aanwezig	groot aandeel natuur; deels landbouw	bovenste grondwater: lage hardheid, alkaliniteit, K, nog geringe sterke verzuring door geringe grondwateraanvulling. in gebieden met landbouw hoog NO ₃ dat door sterke uitloging niet wordt gedenitrificeerd. Diepste grondwater hoge HCO ₃
E: oostelijke zandgebied	zand	Pleistoceen	glaciaal + fluviatiel	dun watervoerend pakket op ondoorlatende Tertiaire kleilagen	in algemeen rijk aan calciet pyriet en organisch materiaal; lokaal stuwallen met die variabel zijn in calciet, pyriet en organisch materiaal; stuwallen deels sterk uitgeloozd	veel landbouw	hoge NO ₃ , SO ₄ , Cl en K door bemesting; door pyrietoxidatie SO ₄ , Fe, As, Co, Ni en Zn hoog; verzuring door depositie en pyrietoxidatie vooral gebufferd door oplossing van calciet, daardoor relatief hoge pH, hardheid en HCO ₃ ; lokaal ondiep water van stuwallen met lage Ca
N: noordelijke zandgebied	zand	Pleistoceen	glaciaal + fluviatiel	zandig plateau, deels met ondiepe morene laag; daaronder zandige pakketten	bovenste deel laag calciet gehalte, dieper deel laag gehalte calciet, pyriet en organisch materiaal	veel landbouw	bovenste freatische water laag Ca, HCO ₃ en pH; in landbouwgebied hoog NO ₃ en SO ₄ ; diepere oudere grondwater hoog Fe, NH ₄ en PO ₄
S: zuidelijke zandgebied	zand	Pleistoceen	fluviatiel	dekzanden op zandige watervoerende pakketten	grote ruimtelijke heterogeniteit in calciet, pyriet en organische stof	veel landbouw	bovenste freatische water in landbouwgebied hoog NO ₃ en SO ₄ ; diep oud grondwater in centrale slenk onvervuld; ondiep grondwater deels lage HCO ₃ en hoog Al, deels SO ₄ hoog door pyrietoxidatie
F: Vlaanderen	zand	Tertiair	marien + fluviatiel	diep afgesloten watervoerend pakket met oud grondwater (> 1000 j)	gluconaat	veel landbouw	bovenste freatische water in landbouwgebied hoog NO ₃ en SO ₄ ; diepe pakket sterk anoxisch, laag SO ₄ en Cl
L: kalksteen	kalksteen	Boven-Krijt, afgedekt met en Pleistoceen, deels ook afgedekt Tertiair	lagune + marien	die open pakket waar kalksteen alleen door löss is afgedekt; veellagig watervoerende pakket bij Tertiaire afzetting op kalksteen	in bovenste deel weinig pyriet en organisch stof; diverse sedimenten zeer kalkrijk	veel landbouw	hoogste Ca en HCO ₃ door oplossing kalk in onverzadigde zone en zuurdepositie, hoogste NO ₃ door bemesting; hoog SO ₄ o.a. door depositie, Mg hoog door oplossing uit mineralen

Risicobeoordeling effecten vermist grondwater op bufferend vermogen van de de ondergrond

Om inzicht te krijgen in het bufferend vermogen van de ondergrond, en op welke termijn effecten van veranderd landgebruik kunnen doorwerken op natuurgebieden is een inschatting nodig op welke termijn het bufferend vermogen tegen nitraat en verzuring wordt uitgeput. In dit hoofdstuk wordt een methodiek beschreven om inzicht te verkrijgen in dergelijke factoren.

Een grote hoeveelheid software is reeds beschikbaar om transport van stoffen in bodem en ondergrond te voorspellen (bijvoorbeeld STONE, PHREEQC, MODFLOW-MT3D (Parkhurst & Appelo, 1999; Wolf e.a., 2003; Bedekar e.a., 2016)). Dergelijke modellen vereisen echter zeer gedetailleerde informatie van de ondergrond die over het algemeen niet met voldoende nauwkeurigheid beschikbaar is. Vaak is er grote onzekerheid in de precieze opbouw van de ondergrond en stofgehalten (bijvoorbeeld pyriet, kalk). Gezien de onzekerheid en beperkte beschikbaarheid van gegevens van de ondergrond zijn aanvullende geochemische analyses vereist, wat financieel vaak niet haalbaar is. Alhoewel gedetailleerde en specialistische modelstudies voor specifieke situaties meer zekerheid kunnen geven en rekening houden met meer en complexere processen, is het de vraag hoezeer dergelijke modeluitkomsten overdraagbaar zijn naar andere locaties. Om op basis van beperkte gegevens tóch een grove inschatting te kunnen maken van

effecten van vermist grondwater op kwelvegetatie, is in dit onderzoek een nieuwe rekentool ontwikkeld.

Doel rekentool en begrenzing toepassing

Deze eenvoudige en doeltreffende rekentool heeft als doel om tot een eerste grove risico-inschatting te kunnen komen. Voor een willekeurige beekdal locatie in Nederland kan zo op basis van minimale beschikbare data een globaal inzicht verkregen worden in de termijn waarop effecten van vermist grondwater optreden, afhankelijk van geochemische karakteristieken van de ondergrond en de geohydrologische positie van het betreffende beekdal in het landschap. De ontwikkelde tool levert een snelle eerste-orde inschatting van de grootte en termijn waarop de gevolgen van vermist grondwater merkbaar zijn aan de onderkant van een kwelgebied (onder de reactieve bodem in de kwelzone (i.e. dus onder veenpakketten)). De ruimtelijke schaal is vrij grof (denk aan een kwelgebied van ca 50x50 m); en ruimtelijke heterogeniteit van kwelfluxen binnen een kwelzone wordt niet verdisconteerd.

Deze tool is dus alleen geschikt om een beeld te vormen van de orde-grootte van gevoeligheid van kwelgebieden voor toestromend met nutriënten verrijkt grondwater, en is gezien het grote aantal aannames ongeschikt voor gedetailleerdere voorspellingen. De gemaakte aannames zijn in de tekst vermeld.

Beschrijving rekentool

De rekentool berekend op basis van minimale invoer hoe lang het (ongeveer) duurt alvorens hydrochemische effecten optreden in het grondwater dat de kwelzone bereikt vlak voordat het de doorgaans de sterk reactieve bodem bereikt. De benodigde invoergegevens bestaan uit (1) stofconcentraties van reactieve stoffen in het bovenste grondwater in het infiltratiegebied, (2) een schatting van de beschikbare voorraad reactieve stoffen in de ondergrond en (3) basale hydrogeologische informatie en neerslagoverschot (Figuur 2-15).

Op basis van metingen of een schatting op basis van landgebruik, bodemtype, en locatie (Tabel 2-5) kunnen stofconcentraties van het uitspoelingswater in het infiltratiegebied opgegeven worden (Stap 1). Vervolgens wordt op basis van landschapspositie van het beekdalsysteem en hydrogeologische situatie afkomstig van DINO Loket of lokale informatie bepaald wat de transporttijd van het grondwater tussen bovenste grondwater en kwelzone is (Stap 2). In de tool wordt de ondergrond waar het grondwater doorheen stroomt van infiltratiegebied tot kwelzone versimpeld tot een drietal lagen. Voor elke laag kan de gebruiker gehalten van pyriet, organisch materiaal, kalk, en kationuitwisselingscapaciteit (CEC) opgeven, bijvoorbeeld op basis van de samenvatting van Huismans e.a. (2016), lokale gedetailleerde metingen, of de voorgaande paragraaf (Stap 3). Op deze manier kan ook rekening gehouden worden met de uitlogingshistorie, door bijvoorbeeld voor stuwwalcomplexen met langdurige uitloging (~100.000 jaar) de gehalten van reactieve stoffen in de eerste laag van de ondergrond op (zo goed als) nul te zetten. De rekentool neemt aan dat de samenstelling van het uitspoelingswater niet varieert door de tijd.

In de rekentool wordt bovenstaande informatie gecombineerd om op basis van molaire verhoudingen te bepalen op welke termijn de ondergrond geen capaciteit meer heeft om nitraat te reduceren, en op welke termijn de voorraden aan kalk en uitwisselbare basische kationen uitgeput raken om aanvoer van zuur te bufferen. In de volgende paragrafen wordt de rekentool in meer detail beschreven.



Figuur 2-15: Benodigde invoergegevens voor de rekentool t.b.v. risicoanalyse voor vermindering buffervermogen van de ondergrond door landgebruiksveranderingen.

Figure 2-15: Required input data for the calculation tool for risk analysis of a reduction in the subsurface buffer capacity due to land use changes.

Aanname grondwaterstroming

De transporttijd is gebaseerd op de aanname dat water als 'piston flow' (grondwaterstroombuis) stroomt (Figuur 2-16). Dat wil zeggen dat een 'pakket' water zich zonder te mengen verplaatst en opgeloste stoffen zich niet binnen het waterpakket verplaatsen. In hydrologische termen is er dan geen sprake van is van vertraagd transport van een opgeloste stof (retardatie), willekeurige beweging van opgeloste deeltjes (diffusie) en verplaatsing van opgeloste deeltjes van delen met een hoge naar een lage concentratie (dispersie). Een effect van uit gaan van 'piston flow', is ook dat er een scherp concentratiefront kan verplaatsen en dat dit front op een bepaald moment de kwelzone zal bereiken.

Bepalen transporttijd grondwater

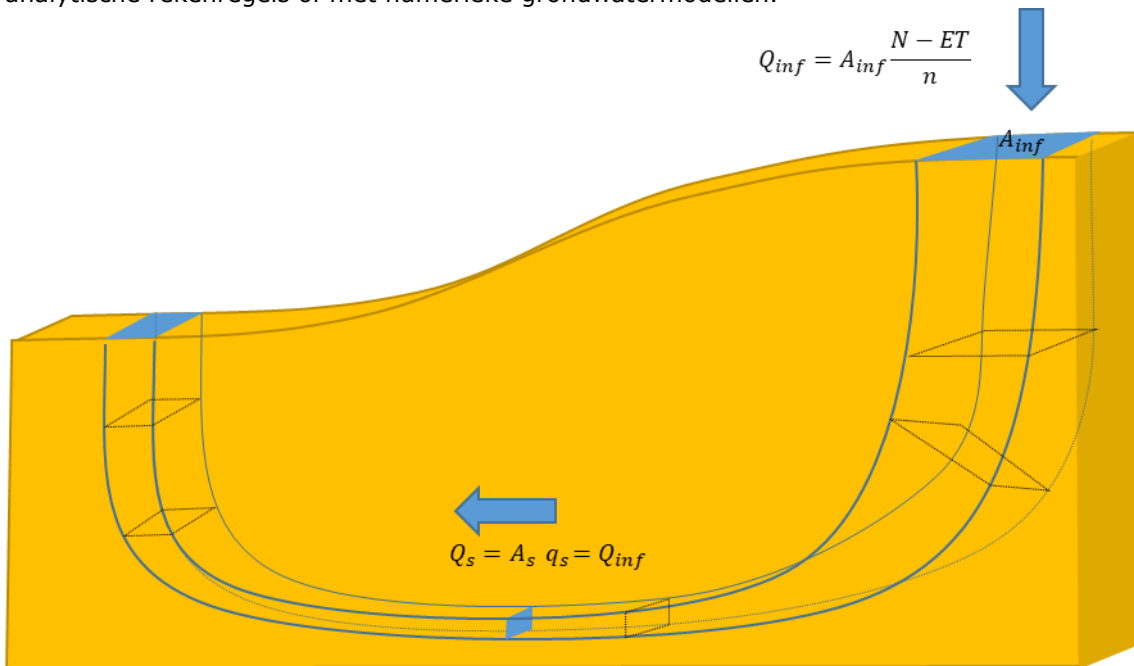
Voor het evalueren van toekomstige stofbelastingen van in kwelgebieden door toestroming van grondwater is het nodig de transporttijd van het grondwater tussen de locatie van infiltratie en kwel te bepalen. De jaarlijkse grondwateraanvulling (q_{inf} ; in m/jaar) vanuit de onverzadigde zone kan worden geschat op basis van het gemiddelde neerslagoverschot en de porositeit van het watervoerende pakket als (Appelo & Postma, 2004):

$$\text{Vergelijking 2-17} \quad q_{inf} = \frac{N-ET}{n} \quad (\text{m/jaar})$$

Waarbij

- N = gemiddelde jaarsom neerslag (m/jaar)
- ET = gemiddelde jaarsom verdamping (m/jaar)
- n = effectieve porositeit (m³/m³)

Hierbij wordt aangenomen dat de ondergrond in het infiltratiegebied goed doorlatend is, zodat er geen water wordt afgevoerd door drainage of bovengrondse afstroming. Vermenigvuldigd met het infiltratieoppervlak levert q_{inf} een schatting van het volume water dat aangevoerd wordt. Deze vergelijking is gestoeld op de aanname dat transport verticaal is, en wordt vaak gebruikt om bijvoorbeeld de termijn te bepalen waarop kalk uit een bodem volledig is opgelost. Grondwatertransport is echter veelal horizontaal, aangezien de dikte van het watervoerend pakket (D ; in m) vele malen kleiner is dan de horizontale afstand naar een watergang of kwelgebied (x ; in m). De bovengenoemde 'verticale percolatie-benadering' kan daar dus niet voor gebruikt worden. Daarvoor in de plaats wordt de transporttijd van grondwater geschat worden met behulp van analytische rekenregels of met numerieke grondwatermodellen.



Figuur 2-16: Vervorming van een 'grondwaterstroombuis' van infiltratiegebied, via de ondergrond, naar kwelgebied. Het gele vlak stelt een watervoerend pakket voor. De verticale schaal is sterk vergroot ten opzichte van de horizontale schaal.

Figure 2-16: Deformation of the 'groundwater piston flow' from infiltration area through the subsurface to the seepage area. The yellow area represents an aquifer. The vertical scale has been magnified relative to the horizontal scale.

Voor een nauwkeurigere schatting van de reistijd kunnen numerieke (grondwater)modellen (bijvoorbeeld MODFLOW, MicroFEM) gebruikt worden. In dergelijke modellen kan rekening gehouden worden met heterogeniteit in de ondergrond (bijvoorbeeld kleilagen), ruimtelijk variabele grondwateraanvulling, en aanvullende kwelflux vanuit een dieper watervoerend pakket. Voor een modelmatige aanpak zijn echter meer gegevens vereist, en zijn bovendien alleen te implementeren met specifieke kennis van softwarepakketten. Daarom wordt hier de transporttijd van grondwater (t ; in jaar) geschat volgens Ernst (1973) op basis van de porositeit (n ; -), netto gemiddelde jaarlijkse grondwateraanvulling ($N-ET$; in m/jaar), gemiddelde dikte van het watervoerend pakket (D ; in m), de afstand tussen hoogste punt (waterscheiding) en kwelgebied ($L/2$; in m; L is de afstand tussen twee drains of kwelgebieden met daartussen een infiltratiegebied), en afstand tussen positie in infiltratiegebied en waterscheiding (x ; m):

$$\text{Vergelijking 2-18} \quad t(x) = \frac{nD}{N-ET} \left\{ \ln \left(\frac{L-2D}{2x} \right) + \frac{\pi D}{2L} \right\}$$

De gemiddelde aquiferdikte kan worden afgeleid op basis van DINO gegevens of hydrogeologische studies. Geïsoleerde discontinue ondoorlatende pakketten (kleilagen) in de ondergrond dragen nauwelijks bij aan grondwaterstroming, en dienen buiten beschouwing te worden gelaten bij het

bepalen van de gemiddelde porositeit. $L/2$ kan worden bepaald op basis van hoogtegegevens (AHN), waarbij het hoogste punt de topografische waterscheiding vertegenwoordigt. De grondwateraanvulling kan worden geschat op basis van landgebruik en neerslag- en verdampingsdata, en bedraagt veelal 0.20 – 0.30 meter per jaar. Deze schatting van transporttijd is vaak een overschatting voor kwelgebieden omdat er geen rekening gehouden wordt met een kwelflux aan de onderrand die het water nog 'omhoog drukt' of ontwatering (sloten en greppels) die de diepte van het hydrologisch systeem beperkt. Deze rekenregel kan worden toegepast in condities dat de dikte van de watervoerende laag minstens 5x kleiner is dan de lengte tussen de waterscheiding bovenop de helling en de beek. Aannames in deze benadering zijn:

- Freatisch pakket
- Ruimtelijk uniforme en in de tijd constante grondwateraanvulling
- Homogene doorlatendheid ondergrond (porositeit)
- Aan alle drie zijden van het stroomdomein vindt geen grondwaterstroming plaats (wat het geval is met een ondoorlatende laag met grote weerstand, een groter beekdalsysteem met watergang, de waterscheiding juist is gedefinieerd
- Het te beschouwen beekdal is de enige plek waar water omhoog kwelt, i.e. er is geen sprake van een 'genest' grondwatersysteem met meerdere grote drainerende watergangen of kwelzones.

De transportafstand kan geschat worden op basis van de afstand tussen infiltratie en kwelgebied gezien de verticale grondwaterstromingscomponent – zeker bij grotere systemen – verwaarloosbaar is. Met deze gegevens kan ook de gemiddelde flux van het grondwater geschat worden (afstand / tijd, i.e. $L/2/t$). Voor de stroomsnelheid (v_{H_2O}) moet deze nog gedeeld worden door de effectieve porositeit (n). Hierbij wordt aangenomen dat de stroomsnelheid van het grondwater overal gelijk is.

Bepalen doorstroomd volume grondwaterstroombuis

Door vervorming van de stroombaan Figuur 2-16 ⁽¹⁾ zal het gemiddelde doorstroomde oppervlak (A_s) vele malen kleiner zijn dan het infiltratieoppervlak. Het doorstroomde oppervlak is van belang om te schatten welk volume ondergrond het geïnfiltreerde grondwater langs een stroomlijn passeert. Het beïnvloedt daarmee de hoeveelheid reactieve bodembestanddelen die beschikbaar zijn. De potentie voor chemische buffering neemt toe met een groter doorstroomd volume. A_s kan worden afgeleid uit het continuïteitsprincipe, waarbij de geïnfiltreerde hoeveelheid (op een horizontaal oppervlak) het bovenste grondwater gelijk is aan de hoeveelheid water dat een (verticaal) oppervlak langs de stroombaan passeert (Q_s):

$$\text{Vergelijking 2-19} \quad Q_{inf} = Q_s = A_{inf} q_{inf} = A_s q_s$$

Herschikking levert

$$\text{Vergelijking 2-20} \quad A_s = \frac{A_{inf} q_{inf}}{q_s}$$

Het volume ondergrond die de grondwaterstroombuis passeert (stroombaanvolume V_s ; m^3) kan daarmee geschat worden als $V_s = A_s \cdot \frac{(L-x)}{2}$. Dit volume is van belang om de hoeveelheid reactieve stoffen langs de stroombaan te kunnen schatten.

Bepalen buffercapaciteit ondergrond

Zoals vermeld in paragraaf 2.3 kunnen de hydrochemische effecten van bemesting in het infiltratiegebied sterk worden beïnvloed door reactieve stoffen in de ondergrond. Deze processen hebben effect op concentratie van nitraat, sulfaat, calcium en magnesium en de pH van het

¹ Bij een infiltratieoppervlak van bijvoorbeeld 1 ha zal het doorstroomde oppervlak niet gelijk zijn aan 100 x 100m. Dat zou immers tot onrealistisch dikke watervoerende pakketten leiden.

grondwater dat e kwelzone bereikt (Tabel 2-9). In onderstaande wordt beschreven hoe reacties in de ondergrond geïmplementeerd zijn in de rekentool.

Tabel 2-9: Samenvattend overzicht van de rol van reactieve stoffen in de ondergrond en grondwater.

Tabel 2-9: Overview of the role of reactive compounds in the subsurface and groundwater.

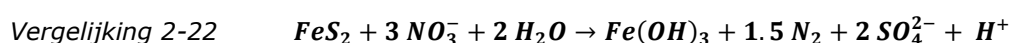
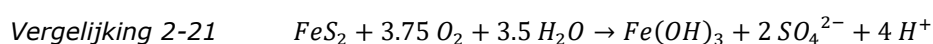
Reactieve stoffen in grondwater		Proces
Zuurstof	O ₂	oxidatie van pyriet en organisch materiaal; vervormende reacties
Nitraat	NO ₃	oxidatie van pyriet en organisch materiaal; volledige oxidatie van pyriet is zuurvormend, oxidatie van organisch materiaal alkaliserend
Sulfaat	SO ₄	oxidatie van organisch materiaal en vorming van pyriet; niet meegenomen in dit model
Zuur	H ⁺	oplossing van kalk: verlies zuurbufferend vermogen
Koolstofdioxide	CO ₂	oplossing van kalk: verlies zuurbufferend vermogen
Reactieve stoffen ondergrond		
Pyriet	FeS ₂	Pyrietoxidatie buffert aanvoer nitraat en zuurstof in kwelwater, maar leidt bij volledige oxidatie tot een verlaging van de zuurgraad.
Organisch materiaal	OM	Oxidatie van organisch materiaal buffert de aanvoer van nitraat en zuurstof in kwelwater, en kan leiden tot zowel verhoging als verlaging zuurgraad.
Kalk	CaCO ₃	Kalkoplossing buffert zuur
Adsorptiecomplex	CEC	Door ionuitwisseling kan H ⁺ omgewisseld worden met andere kationen (vooral calcium) en daarmee zuur bufferen.

(1) Buffering van nitraataanvoer

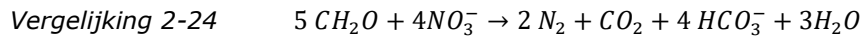
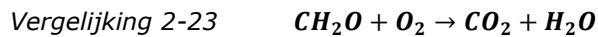
Door redoxreacties met pyriet en organisch materiaal (OM) kan nitraat omgezet (gereduceerd) worden naar stikstofgas, waardoor de aanvoer van nitraat naar de kwelzone voor een bepaalde tijd gebufferd kan worden. Ook andere ijzerhoudende mineralen kunnen net als pyriet en organisch materiaal een rol spelen (bv Sideriet, Glauconiet) in de omzetting van nitraat naar stikstofgas. Wegens gebrek aan kwantitatieve informatie over de voorraad van gereduceerd ijzer is dit proces echter niet meegenomen in het model. De consequentie is dat de voorraad reactieve bestanddelen in de ondergrond onderschat wordt, en de doorbraak van nitraat daardoor te vroeg wordt ingeschat.

De duur van de buffering hangt af van de gehalten van pyriet (FeS₂) en organisch materiaal (OM) in de ondergrond, de NO₃ concentratie, en de stroomsnelheid van het grondwater. De voorraad beschikbaar pyriet en organisch materiaal wordt echter ook opgesoupeerd door redoxreacties met zuurstof, waardoor het bufferend vermogen verminderd. De O₂ concentratie van het uitspoelingswater is daarom ook van belang voor de uitloging van FeS₂ en organisch materiaal. Op basis van molverhoudingen kan middels onderstaande reactievergelijkingen (zie ook par. 2.3) bepaald worden hoeveel pyriet er uitloopt bij een gegeven aanvoer van nitraat en zuurstof:

Reacties met pyriet:



Reacties met organisch materiaal:



Hieruit blijkt bijvoorbeeld dat aanvoer van 3 mol NO_3 leidt tot oxidatie van 1 mol FeS_2 , bij de aanname dat pyrietoxidatie volledig plaatsvindt. De aanvoer van nitraat (q_{NO_3} ; mmol/jaar) wordt berekend op basis van de gemiddelde stroomsnelheid van het grondwater ($v_{\text{H}_2\text{O}}$; dm/jaar), het gemiddelde doorstroomde oppervlak (A_s ; dm^2) en de nitraat concentratie in het bovenste grondwater ($[\text{NO}_3^-]$; mmol/l):

$$\text{Vergelijking 2-25} \quad v_{\text{NO}_3} = \frac{1}{3} v_{\text{H}_2\text{O}} A_s [\text{NO}_3^-]$$

Hierbij wordt aangenomen dat het grondwater dermate traag stroomt dat (1) zowel zuurstof als nitraat voldoende tijd hebben om uit te reageren met organisch materiaal en pyriet waardoor ze volledig geconsumeerd worden aan het uitlogingsfront, en (2) zuurstofarme omstandigheden ontstaan waardoor ook nitraatreductie kan optreden.

De aangevoerde zuurstof kan zowel reageren met pyriet als organisch materiaal. Oxidatie-experimenten met O_2 laten zien dat meerdere elektron donoren simultaan geoxideerd kunnen worden (Hartog e.a., 2004). Op basis van Stuyfzand en Lüers (2002) is de fractie O_2 gebruikt voor pyrietoxidatie gezet op 0.75. De overige 25% wordt gebruikt voor oxidatie van organisch materiaal. Voor organisch materiaal is aangenomen dat dit voor de helft bestaat uit koolstof (Klingenuß e.a., 2014).

Voor de verdeling van NO_3 consumptie over pyriet en organisch materiaal wordt een 50-50% verdeling aangenomen (Stuyfzand & Lüers, 2002). Deze fracties kunnen aangepast worden op basis van expertkennis en eigenschappen van de ondergrond in de tool. Er is echter weinig bekend hoe de reactiviteit van pyriet en organisch materiaal ruimtelijk verschilt en deze parameters zijn dan ook vrij onzeker.

Om rekening te houden met het feit dat niet de volledige voorraad organisch materiaal reageert met O_2 en NO_3 is een inerte organische stof fractie ($f_{\text{INERT,OM}} = 0.2$) ingebouwd. Er wordt aangenomen dat de volledige pyrietvoorraad kan oxideren, maar de fractie oxideerbaar pyriet is instelbaar door de gebruiker van de Tool. Beide fracties kunnen door de gebruiker ingesteld worden.

De uitloogsnelheid van FeS_2 en OM (mmol/jaar) kan dan berekend worden middels:

$$\text{Vergelijking 2-26} \quad v_{\text{FeS}_2} = v_{\text{H}_2\text{O}} A_s \left(0.75 \cdot \frac{1}{3.75} \cdot [\text{O}_2] + 0.5 \cdot \frac{1}{3} \cdot [\text{NO}_3] \right)$$

$$\text{Vergelijking 2-27} \quad v_{\text{OM}} = v_{\text{H}_2\text{O}} A_s \left(0.25 \cdot [\text{O}_2] + 0.5 \cdot \frac{5}{4} \cdot [\text{NO}_3] \right)$$

Samen met het doorstroomd volume ondergrond en gehalten van pyriet en organisch materiaal kan de tijdsduur bepaald worden tot deze verdwenen zijn en grondwater met verhoogde concentratie NO_3 onder de kwelzone arriveert. In werkelijkheid zal veelal een overmaat van ofwel FeS_2 of OM aanwezig zijn. In de rekentool wordt hier rekening mee gehouden door de verdelingscoëfficiënten aan te passen als een van beide volledig geconsumeerd is, waardoor ook de hoeveelheden van reactieproducten beïnvloedt worden. Dit heeft gevolgen voor de productie van zuur (bij zuurvormende reacties) en van alkaliniteit (bij HCO_3^- -vormende reacties).

Op vergelijkbare wijze kan met een massabalans-benadering uit bovenstaande reactievergelijkingen bepaald worden hoe oxidatie van pyriet tot verhoogde sulfaatconcentraties kan leiden. Samen met de stroomsnelheid van het grondwater kan geschat worden wanneer grondwater met verhoogde sulfaatconcentratie arriveert onder de kwelzone. In de rekentool wordt rekening gehouden met de verschillende lagen, waardoor de sulfaatconcentratie door de tijd veranderd.

(2) Effect van nitraatreductie op zuurgraad

Bij de omzetting van nitraat naar stikstofgas kan zowel zuur, CO₂ als HCO₃ geproduceerd worden (Vergelijking 2-1 t/m Vergelijking 2-4). Bij oxidatie van organisch materiaal door nitraat wordt HCO₃ geproduceerd, wat leidt tot een buffering van pH doordat het zuur consumeert en reageert tot water en koolstofdioxide:



Per mol NO₃ wordt er in de reactie met organisch materiaal 4 mol HCO₃ geproduceerd, wat volgens bovenstaande reactievergelijking ook 4 mol H⁺ kan bufferen. In tegenstelling tot oxidatie van organisch materiaal komt bij volledige oxidatie van pyriet zuur vrij. De molverhouding tussen nitraataanvoer en H⁺ productie door pyrietoxidatie is 3:1 (NO₃⁻ : H⁺) (vergelijking 2-16). Hierbij is het uitgangspunt dat het vrijgekomen Fe(II) verder oxideert naar Fe(III) en vervolgens neerslaat als Fe(OH)₃. Indien Fe(II) niet oxideert is de reactie niet verzurend. De mate waarin Fe(II) verder oxideert en hoe dit ruimtelijk verschilt, is echter onbekend. Wij zijn er van uit gegaan dat de volledige reactie plaatsvindt. Op vergelijkbare wijze als voor organische stof kan bepaald worden hoe zuurstofaanvoer bijdraagt aan verzuring van de ondergrond.

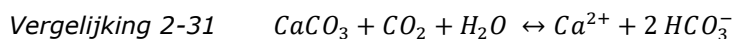
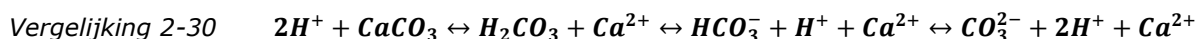
(3) Kalkbuffering

Zowel door aanvoer met het inspoelingswater als door redoxreacties (zie vorige paragraaf) kan verzuring van het grondwater optreden. Bij aanwezigheid van kalk in de ondergrond kan deze verzuring voor een bepaalde periode gebufferd worden. Hoe lang dat duurt hangt af van de totale hoeveelheid kalk langs de stroombaan en de netto aanvoer van zuur (mmol/jaar; zie Vergelijking 2-21 t/m Vergelijking 2-22):

$$\text{Vergelijking 2-29} \quad Q_{\text{H}^+ \text{net}} = Q_{\text{H}^+ \text{in}} + Q_{\text{H}^+ \text{FeS}_2, \text{O}_2} + Q_{\text{H}^+ \text{FeS}_2, \text{NO}_3} - Q_{\text{H}^+ \text{OM}, \text{NO}_3}$$

Daarnaast kan kalk oplossen door reactie met CO₂ dat is aangevoerd met het inspoelingswater of is geproduceerd door redoxreacties met organisch materiaal. In werkelijkheid zal de verhouding van geproduceerd CO₂ en HCO₃ in vergelijking 3-4 afhangen van zuurgraad (Appelo & Postma, 2004). Deze complexiteit is echter niet meegenomen.

In de rekentool wordt de pH van het bovenste grondwater omgerekend naar mmol H⁺/l, en wordt vervolgens bepaald hoe de netto aanvoer van H⁺ en CO₂ tot kalkoplossing leidt middels onderstaande reactievergelijkingen:



Uit de reactiostoichiometrie blijkt dat 2 mol H⁺ leidt tot oplossen van 1 mol kalk, die afhankelijk van de zuurgraad leidt tot dominantie van H₂CO₃ (pH < 6.3) dan wel HCO₃ (pH > 6.3) (Appelo & Postma, 2004). In de meeste grondwatersystemen gaat het (nog) om HCO₃. In de reactie lost 1 mol CO₂ 1 mol kalk op. De duur voordat de kalkbuffer uitgelooft is (t_{CaCO_3} ; jaar), wordt vervolgens berekend als

$$\text{Vergelijking 2-32} \quad t_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{0.5 Q_{\text{H}^+ \text{net}} + Q_{\text{CO}_2}}$$

Waarbij

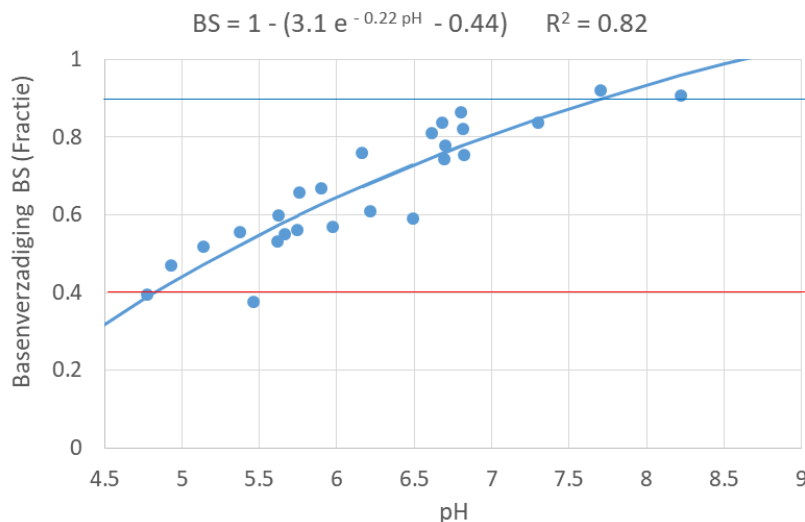
$Q_{\text{H}^+ \text{net}}$	Netto aanvoer zuur (mmol/jaar)
Q_{CO_2}	Aanvoer CO ₂ (mmol/jaar)
M_{CaCO_3}	Totale hoeveelheid kalk (mmol) in de gedefinieerde laag

Deze bufferperiode voor kalk wordt berekend voor alle gedefinieerde lagen. Dat betekent dat de netto aanvoer van zuur en CO₂ afhangen van de reacties in voorgaande lagen. De rekentool kan

dus rekening houden met het feit dat een kalkrijke laag de aanvoer van zuur voor de volgende te passeren laag buffert. Echter, er is geen rekening gehouden met tijdsafhankelijke carbonaatevenwichten en evenwichtsreacties tussen H^+ , CO_2 , HCO_3^- , en CO_3^{2-} (Appelo & Postma, 2004). De resultaten van de rekentool moeten daarom indicatief worden gebruikt zonder sterk af te gaan op de absolute uitkomsten. De rekentool dient vooral als relatieve risicobeoordeling voor verschillende situaties. Modeluitvoer van zuurgraad wordt om deze reden niet gepresenteerd.

(4) Buffering zuuraanvoer en -productie door CEC

Naast dat veranderingen in zuurgraad gebufferd kunnen worden door kalkoplossing, speelt ook kation-uitwisseling met het adsorptiecomplex een rol. H^+ ionen kunnen uitgewisseld worden tegen basische kationen op het adsorptiecomplex (Ca, Mg, K, Na). De mate waarin dit kan gebeuren hangt af van de basenverzadiging en de pH van het inspoelingswater: met een hogere bezetting van basische kationen (vooral calcium) is het vermogen om pH verlaging te bufferen hoger. De basenverzadiging is een functie van de zuurgraad van het grondwater. Voor Nederlandse (kalkloze) bodems is deze relatie vastgesteld (Van der Molen, 1958; Appelo, 1994). Op basis van deze empirische relatie is de basenverzadiging (BS; base saturation) te schatten uit de zuurgraad van het grondwater (Figuur 2-17).



Figuur 2-17: Empirische relatie tussen zuurgraad en basenverzadiging van het adsorptiecomplex. Als voorbeeld voor het berekenen van CEC_{buffer} : De blauwe horizontale lijn geeft de basenverzadiging weer bij grondwater met een hoge pH (7.75), de rode lijn de basenbezetting van infiltrerend grondwater met lage pH (bijvoorbeeld door bemesting; 4.75). Het verschil in basenverzadiging kan gebruikt worden voor uitwisseling van basen met grondwater en buffering zuurgraad.

Figure 2-17: Empirical relationship between acidity (pH) and base saturation (BS) of the adsorption complex. As an example for calculating CEC_{buffer} : The blue horizontal line shows the base saturation for groundwater with a high pH (7.75), the red line the base saturation of infiltrating groundwater with a low pH (for example due to fertilization; 4.75). The difference in base saturation can be used for exchange of bases with groundwater and buffering acidity.

Uiteindelijk, na een periode van buffering, zal de basenverzadiging in evenwicht komen met de grondwatersamenstelling (pH) van het intrekgebied (rode lijn in Figuur 2-17). Dit betekent dat het CEC dat effectief gebruikt kan worden voor H^+ uitwisseling afhangt van het verschil in pH tussen initieel en bovenste infiltrerend grondwater. Dit vraagt echter wel dat de pH van het (diepe) grondwater bekend is. Omdat deze informatie vaak ontbreekt, wordt aangenomen dat de initiële basenverzadiging in de ondergrond 90% is, en het inspoelingswater vanuit de onverzadigde zone een pH van 4.75 heeft. Dit betekent dat bij een scherp verzuringsfront ongeveer 50% van de basen op het adsorptiecomplex vervangen kan worden met H^+ (Verschil blauwe en rode lijn in Figuur 2-17). 50% van het de totale adsorptiecapaciteit kan dus gebruikt worden om effecten van

zuur op kwelvegetatie te bufferen. Deze CEC fractie ($f_{CEC} = 0.5$) kan door de gebruiker aangepast worden. In de rekentool kan de totale CEC (meq/kg) worden opgegeven door de gebruiker of worden geschat op basis van het gehalte organisch stof en lutum (gebaseerd op Stuyfzand en Lüers (2002)):

$$\text{Vergelijking 2-33} \quad CEC = 5 \cdot Lutum (\%dw) + 27.25 OM (\%dw)$$

De totale effectieve CEC (CEC_{eff} ; meq) die gebruikt kan worden voor zuurbuffering is berekend als:

$$\text{Vergelijking 2-34} \quad CEC_{eff} = CEC \cdot BD \cdot A_s \cdot \frac{L}{2} \cdot f_{CEC} \quad (meq)$$

In de rekentool wordt op basis van voorgaande reacties bepaald of er nog zuur over blijft. Indien dat het geval is, kan dit uitgewisseld worden met het adsorptiecomplex. De tijdsperiode die het adsorptiecomplex biedt om veranderingen in zuurgraad te bufferen is bepaald als

$$\text{Vergelijking 2-35} \quad t_{CEC} = \frac{[H^+]}{CEC_{eff} Q_{H_2O}} \quad (jaar)$$

Door oxidatie van organisch materiaal, kan een belangrijk deel van het adsorptiecomplex verdwijnen. Als al het organisch materiaal gebruikt is voor redoxreacties, wordt het CEC daarom bijgesteld naar $5 \cdot Lutum$ (gebaseerd op Vergelijking 3-26) voor de tijdsperiode nadat het organisch materiaal verdwenen is. Bij deze afbraak komen ook basen vrij, maar dit effect wordt verder niet meegenomen in de rekentool gezien de naar verwachting geringe rol. Daarnaast zal door kalkoplossing de concentratie Ca op het adsorptiecomplex toenemen. Deze processen vereisen gedetailleerdere informatie van grondwaterkwaliteit en zijn ten opzichte van de overige processen van ondergeschikt belang, en zijn daarom buiten beschouwing gelaten in de rekentool.

(5) Historische belasting

De belangrijkste potentiële veranderingen in aanvoer van nutriënten hebben plaatsgevonden na ca. 1950 (zie Figuur 2-4), waarna een forse verhoging van de nitraatconcentratie in het uitspoelingswater is opgetreden. Er zijn drie manieren om met deze historische belasting om te gaan. De eerste is om te rekenen met een tijdsgewogen gemiddelde belasting. Hierdoor is het exacte concentratieverloop door de tijd onbetrouwbaar, maar kunnen wel inzichten in de tijdsperiode van bufferende effecten verkregen worden. De tweede optie is om in de rekentool meerdere scenario's in serie aaneen te schakelen waarbij de uitvoer van het ene scenario gebruikt wordt voor het volgende (met andere nutriëntenlast). De derde optie is om de gehalten van reactieve stoffen aan te passen en de eerste laag als uitgeloopte laag te definiëren waarin kalk en organisch materiaal op zijn, en alle basen van het CEC zijn verdreven. Dit is goed mogelijk in de rekentool.

Beperkingen toepassing rekentool

Bij het gebruik van de rekentool dient in acht genomen te worden dat dit een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid is. Er wordt geen rekening gehouden met tijdsaspecten in het landgebruik, ruimtelijke variabiliteit van grondgebruik en geochemie, en kwaliteit van het inspoelingswater, en er wordt uitgegaan van één enkele stroombaan. Daarnaast worden dispersie en diffusie genegeerd en wordt geen rekening gehouden dat het toestromende grondwater door de seizoensdynamiek van de het watersysteem een verdeling heeft van verblijftijden van het toestromende grondwater. Het gehele stroomdomein is uiteraard een versimpeling van de werkelijkheid. Bovendien zijn de chemische reacties gekwantificeerd op basis van massabalansen en niet op reactiekinetiek.

Ondanks de grote hoeveelheid aannames, is de geschatte uitvoer geschikt om te bepalen onder welke omstandigheden met nutriënten verrijkt grondwater een risico vormt voor kwelafhankelijke natuur, zonder dat daar een grote hoeveelheid aan gedetailleerde gegevens voor benodigd is. Zeker indien niet de absolute waarden, maar scenario's ten opzichte van elkaar worden vergeleken, levert dit belangrijke inzichten.

Risico-analyse: Scenario's

Om een eerste idee te verkrijgen van situaties waarin risico's optreden voor beekdalecosystemen zijn een aantal uiteenlopende scenario's opgezet (Zie eerste acht kolommen in Tabel 2-11). Deze scenario's zijn gebaseerd op een landelijk gemiddelde van de NO₃ en SO₄ concentraties in het inspoelingswater gedurende 1960-2010, landschapspositie van het beekdalsysteem en geohydrologie (vooral transporttijd), en de geochemie van de afzettingen waar het grondwater doorheen stroomt.

Voor de geohydrologische situering van het beekdal is de transporttijd afgeleid voor verschillende dikten van het freatische grondwaterpakket en grootte van het beekdalsysteem (Tabel 2-10). Hierbij is uitgegaan van een gemiddeld jaarlijks neerslagoverschot van 275 mm. De transporttijd is bepaald als de mediaan transporttijd van een infiltratiegebied dat een gebied beslaat van 75-95% van de afstand tussen beekdal en waterscheiding.

De gemiddelde concentraties van NO₃ en SO₄ in het bovenste grondwater (bovenste meter van het grondwater) zijn gebaseerd op een combinatie van een belastingscurve (De Jonge et al. 2007) op basis van 50% grasland en 50% mais (periode 1960-1991) en de gemiddelde waarde van de gemeten concentraties in inspoelingswater van alle bedrijfstypen van het LMM. Verder zijn waarden voor pH, CO₂, O₂, gekozen op basis van metingen in het uitspoelingswater en voor CO₂ een aanname (Tabel 2-10).

De geochemie van de afzettingen is gebaseerd op de ranges van reactieve stoffen die zijn aangetroffen in het literatuuronderzoek in de paragraaf 'Inventarisatie van reactieve stoffen' varieert van kalkrijk tot kalkarm (0-6 % DS) en pyrietarm tot pyrietrijk (0.001 tot 0.02) en van een zeer lage tot lage CEC (5.5-33.6 meq/kg). Voor kalkarm sediment is het kalkgehalte op 0 % gesteld, alhoewel hier waarden van >0 tot 0.3 % worden gemeten. Bij kalkgehalte onder 0.25% treedt normaal gesproken geen kalkbuffering meer op. Omdat uit de scenario berekeningen blijkt dat een zeer geringe kalkgehalte van 0.01 % al een groot effect heeft op de zuurbuffercapaciteit is voor kalkarme sedimenten uitgegaan van 0 % kalk. Verder is voor alle scenario's aangenomen dat pyriet, kalk, organisch materiaal en CEC voor de eerste 10 meter van de stroombaan vanuit het infiltratiegebied uitgelooft zijn om rekening te houden met uitloging in het verleden. De rekentool kan eenvoudig ingezet worden voor andere specifieke gewenste scenario's en het toepassen van meer lagen.

Tabel 2-10: Gebruikte invoerwaarden voor stofconcentraties in het inspoelingswater in de scenario-analyse met behulp van de ontwikkelde rekentool.

Tabel 2-10: Input values of substance concentrations in infiltrated water for the scenario analysis using the developed calculation tool.

Stof	Waarde	Eenheid	Gebaseerd op
NO ₃	2.03	mmol/l	1960-1991: verschaalde belastingscurve van De Jonge et al. (2007) op basis van 50% grasland en 50% mais; 1992-2010: concentraties in inspoelingswater gemiddelde alle bedrijfstypen uit LMM
SO ₄	0.93	mmol/l	1960-1991: belastingscurve van De Jonge et al. (2007) op basis van 50% grasland en 50% mais; 1992-2010: concentraties in inspoelingswater gemiddelde alle bedrijfstypen uit LMM
pH	6.2	-	Gemiddelde van ondiep grondwater onder zand- en leem bodem uit Tabel 2.5
CO ₂	0.24	mmol/l	waarde gebruikt voor scenario analyses in studie 't Klooster
O ₂	0.21	mmol/l	Gemiddelde van ondiep grondwater onder zand- en leem bodem LGM

Resultaten: Inschatting bufferend vermogen ondergrond

Van de volgende aspecten is met behulp van de rekentool een inschatting gemaakt voor de verschillende scenario's:

- Tijdsduur denitrificatiebuffer: de tijdsduur (jaar) waarin in de stroombaan de buffercapaciteit voor denitrificatie is verbruikt;
- Tijdsduur zuurbuffer: de tijdsduur (jaar) dat in de stroombaan de buffercapaciteit tegen verzuring is verbruikt;
- Start sulfaatstijging in kwelzone: het tijdstip (jaar vanaf start scenario) wanneer de SO_4 -concentratie van het grondwater dat de onderrand van de bodem in de kwelzone bereikt, begint te stijgen;
- Tijdsduur verhoogde sulfaatconcentratie in kwelzone: de tijdsduur met verhoogde SO_4 -concentratie van het toestromende grondwater dat de kwelzone bereikt; na deze periode is de buffercapaciteit voor nitraatreductie verbruikt en stijgt de nitraatconcentratie naar het niveau van het uitspoelingswater.
- De sulfaatconcentratie in de periode dat volledig gedenitrificeerd water de kwelzone bereikt ($[\text{SO}_4]_{\text{MAX}}$).

De resultaten geven aan dat kwelsystemen voornamelijk gevoelig zijn voor aanvoer van grondwater met een hoge nitraatconcentratie en minder voor verzuring. Dat geeft aan dat in de ondergrond de capaciteit om nitraataanvoer te bufferen eerder is uitgewerkt dan de capaciteit om zuuraanvoer te bufferen.

Beekdalen met een klein intrekgebied, een dun watervoerend pakket en lage gehalten aan pyriet en organische stof in het watervoerende pakket, hebben een relatief snelle doorslag (ca. 30-60 jaar) van nitraat. In grotere systemen met een lage nitraatbuffercapaciteit treedt nitraatdoorslag op een langere termijn op (ca. 100-400 jaar). In situaties met een hoge nitraatbuffercapaciteit duurt het veel langer voordat deze verbruikt is: in kleine grondwatersystemen meer dan 250 jaar en in grotere systemen vanaf ca. één tot meerdere millennia. Voor zulke systemen is de keerzijde van een lange levensduur van de nitraatbuffer dat verhoogde sulfaatconcentraties door pyrietoxidatie ook lang zullen duren. In kleinere beekdalsystemen bedraagt deze duur al snel twee eeuwen, in grotere systemen enkele millennia. Dat betekent dat in veel systemen waar de nitraatbuffercapaciteit nog zeer lang (eeuwen tot millennia) standhoudt, een hoge sulfaatbelasting een langdurig knelpunt zal vormen in kwelzones van natuurgebieden bij verhoogde nitraataanvoer in het intrekgebied. Verhoogde sulfaatconcentraties door denitrificatie met pyrietoxidatie treden al snel op. In kleine grondwatersystemen kan dit al binnen één tot twee decennia optreden, en voor grotere systemen loopt het op naar ca. één eeuw. Dit wordt bepaald door de stroomsnelheid van het grondwater.

De concentratie van de periode met een verhoogde sulfaatbelasting is afhankelijk van het pyriet- en organisch stofgehalte het watervoerende pakket. Bij afwezigheid van pyriet is die gelijk aan de SO_4 concentratie in het uitspoelingswater (in dit geval 0.9 mmol/l). Voor de scenario's met pyriethoudende watervoerende pakketten is de geschatte SO_4 concentratie 1.7 en 2.4 mmol/l. Ook bij afwezigheid van pyriet is de sulfaatconcentratie al hoog. De rekentool houdt echter geen rekening met reductie van sulfaat dat wordt aangevoerd door het uitspoelingswater. In watervoerende pakketten met reactief organische stof zal de sulfaatconcentratie van het water dat naar de kwelzone stroomt daarom tijdelijk (veel) lager zijn.

De duur waarin de zuurbuffercapaciteit verbruikt wordt, varieert in kalkarme systemen met een laag organisch stofgehalte van enkele eeuwen tot millennia, afhankelijk van de omvang van het grondwatersysteem. Al bij geringe kalkgehalten en met hoge organisch stofgehalten is er gedurende enkele tot tientallen millennia nog capaciteit aanwezig om aanvoer van zuur te bufferen. Voor systemen met een kalkloos watervoerend pakket bedraagt dit één tot enkele tientallen millennia, afhankelijk van de geohydrologie en het CEC.

Tabel 2-11: *Resultaten risico-beoordeling vermest grondwater voor een aantal verschillende combinaties van geohydrologische situaties en geochemische eigenschappen van het sediment in het watervoerende pakket.*

Tabel 2-11: Results of the eutrophied groundwater risk assessment for a number of combinations of geohydrological situations and aquifer geochemical properties.

Scenario ondergrond	Geohydrologie			Geochemie				Duur buffer		Pyrietoxidatie		
	Aquifer dikte	Afstand beek tot water- scheiding	Reis tijd	Pyriet	Org. stof	Kalk	CEC	denitrificatie	verzuring	Start verhoogd SO ₄	Duur verhoogd SO ₄	[SO ₄] _{MAX}
	m	m	jaar	% dw	% dw	%dw	meq/kg	jaar	jaar	jaar	jaar	mmol/l
Matige nitraatbuffercap/ grote zuur buffer cap.	5	50	11	0.0	0.3	5.3	5.8	80	11346	nvt	nvt	0.93
	10	100	22	0.0	0.3	5.3	5.8	179	25528	nvt	nvt	0.93
	20	250	46	0.0	0.3	5.3	5.8	399	56934	nvt	nvt	0.93
	50	1000	117	0.0	0.3	5.3	5.8	1048	149337	nvt	nvt	0.93
Grote nitraatbuffercap/ grote zuur buffer cap.	5	50	11	0.2	0.8	6	15.6	254	12755	11	216	2.40
	10	100	22	0.2	0.8	6	15.6	571	28698	22	486	2.40
	20	250	46	0.2	0.8	6	15.6	1273	64006	46	1084	2.40
	50	1000	117	0.2	0.8	6	15.6	3339	167884	117	2843	2.40
Lage nitraatbuffercap/ lage zuur buffer cap.	5	50	11	0.0	0.1	0.0	7.2	27	336	nvt	nvt	0.93
	10	100	22	0.0	0.1	0.0	7.2	60	756	nvt	nvt	0.93
	20	250	46	0.0	0.1	0.0	7.2	133	1685	nvt	nvt	0.93
	50	1000	117	0.0	0.1	0.0	7.2	349	4421	nvt	nvt	0.93
Zeer hoge nitraatbuffercap/ matige zuur buffer cap.	5	50	11	0.2	6.9	0.0	33.6	1727	3257	11	216	1.69
	10	100	22	0.2	6.9	0.0	33.6	3886	7328	22	486	1.69
	20	250	46	0.2	6.9	0.0	33.6	8667	16344	46	1084	1.69
	50	1000	117	0.2	6.9	0.0	33.6	22733	42869	117	2843	1.69

2.4.3 Conclusies

De grootte van de voorraad van pyriet en reactief organische stof in de ondergrond dragen in hoge mate bij aan de mate van chemische buffervermogen aldaar voor reductie van nitraat. Deze voorraden vertonen grote verschillen in de diverse ondiepe zandige sedimenten in Nederland. De hoogste pyrietgehalten worden gevonden in de formatie van Kreftenheye, terwijl andere zandige afzettingen vaak een veel lager pyrietgehalte hebben met een percentage tussen 0 en 0.1 % van het totale drooggewicht. Organisch stofgehalte zijn over het algemeen laag in ondiepe zandige sedimenten. Relatief hoge gehalten treden op in de formaties van Boxtel, Drachten, Drenthe, Echteld en Peelo, terwijl die in de formaties van Beegden en Kreftenheye juist laag zijn. Het bufferend vermogen voor nitraat is laag in de zandregio van midden-Nederland en Zuid-Limburg zijn waardoor nitraatrijk grondwater tot grotere diepte kan doordringen. In de andere zandregio's (zuid, oost, noord) is het bufferend vermogen voor nitraatreductie groter. Dieper in de ondergrond nemen de nitraatconcentraties snel af en die van sulfaat juist toe. Op kleinere schaal kan het bufferend vermogen afwijken door lokale en variatie in pyriet en organische stofgehalte.

Buffercapaciteit tegen verzuring is variabel door verschillen in kalkgehalte en de kationenadsorptiecapaciteit. De meest kalkrijke, ondiepe formatie in de zandregio's betreft de Formatie van Kreftenheye die in het oostelijke zandgebied wijd verspreid is. In Zuid-Limburg komen veelal ondiep kalkhoudende afzettingen voor (diepere delen van het lösspakket, kalksteen, diverse Tertiaire afzettingen). Dikkere zure en basenarme zones in het ondiepe grondwaterpakket komen voor in de infiltratiegebieden van de zandregio's noord, midden en zuid.

Met een eenvoudige rekentool is voor een combinaties van beekdalgrootte en geochemische eigenschappen van het watervoerend pakket bepaald wat het effect van nitraatreductie is op de ontwikkeling van de nitraat- en sulfaatconcentratie in het grondwater dat de kwelzone intreedt. De tool laat zien dat de nitraatbuffercapaciteit van de ondergrond veel eerder is verbruikt dan de

zuurbuftercapaciteit. Nitraatdoorslag in kwelzones vormt daardoor veel eerder een probleem dan toestroming van verzuurd grondwater. In kleine grondwatersystemen (dun watervoerend pakket van ca 5-10 m en een korte transportafstand van ca 50-100 m) met een lage nitraatbuffercapaciteit van de ondergrond, kan op een tijdschaal van enkele decennia de nitraatbuffercapaciteit verbruikt zijn. In andere gevallen (groter grondwatersysteem en/of grotere nitraatbuffercapaciteit) loopt die tijdsduur op van ca. één eeuw tot meerdere millennia. De stroomsnelheid bepaalt hoe snel verhoogde sulfaatconcentraties als gevolg van overbemesting optreden. In kleine grondwatersystemen is dit al binnen één tot twee decennia het geval, voor grotere systemen loopt dat op naar ca. één eeuw. Het voorgaande betekent ook dat het beëindigen van nitraatbelasting in het intrekgebied binnen dezelfde tijd resulteert in een verlaging. In watervoerende pakketten met een relatief hoog pyrietgehalte treden langdurig (twee eeuwen tot enkele millennia voor respectievelijk kleine tot grotere grondwatersystemen) verhoogde sulfaatconcentraties op in de kwelzones.

De sulfaatconcentratie van het grondwater dat de kwelzone bereikt wordt niet alleen bepaald door verhoogde nitraatgehaltes in het uitspoelingswater en daaraan gekoppelde pyrietoxidatie. Ook de vrij hoge sulfaatgehalten in het uitspoelingswater van infiltratiegebieden spelen daarbij een rol, zelfs na de sterke vermindering van de zwavel-depositie in de laatste decennia. Daarmee zijn de redoxcapaciteit en reactiviteit van het organische stof in het watervoerende pakket ook van belang voor het bufferen van sulfaat.

2.5 Stofbelasting in kwelgebieden door toestroming grondwater

2.5.1 Aanpak

Dit hoofdstuk behandelt de vraag:

Welke belasting met nitraat, sulfaat, kalium en fosfaat treedt op een korte en langere termijn in de kwelgebieden?

De stofbelasting in kwelgebieden hangt af van zowel de concentratie in het toestromende grondwater als de flux van dit water. De concentratie van het toestromende water wordt bepaald door de historische belasting in het infiltratiegebied en in hoeverre chemische processen in het watervoerende pakket optreden. Vereenvoudigde berekeningen zijn uitgevoerd om de stofbelasting te schatten voor scenario's die bestaan uit combinaties van 1) stofbelastingen voor nitraat en sulfaat die typisch zijn voor verschillende perioden in het verleden, 2) of er geen dan wel volledige denitrificatie optreedt en 3) verschillende fluxen van het grondwater dat in en kwelzone toestroomt. De berekende stofbelasting kan betrekking hebben op meerdere ruimtelijke schaalniveaus, maar is met name relevant op het schaalniveau waarop de vegetatie is beschreven. Gezien vegetatie zich aanpast aan standplaatscondities, komt dit schaalniveau overeen met de lokale hydrologische omstandigheden waarin ruimtelijke variatie in kwelflux verdisconteerd is.

Voor de stofbelasting met nitraat, sulfaat en kalium zijn drie perioden die zich onderscheiden in de belasting met nitraat en sulfaat als gevolg van de trends in bemestingsintensiteit en atmosferische depositie. De perioden en herkomst van concentraties in het uitspoelingswater betreffen:

- 1961-1970: de periode met de zwavel-depositie piek, bemesting matig hoog; SO_4 concentratie afgeleid uit belastingcurve (De Jonge et al. 2007), NO_3 concentratie afgeleid uit verschaalde belastingcurve van De Jonge et al. (2007).
- 1971-2000: zwaveldepositie dalend naar relatief lage waarde, langdurige piek N-bemesting; t/m 1991 SO_4 concentratie afgeleid uit belastingcurve (De Jonge et al. 2007), NO_3 concentratie t/m 1991 uit verschaalde belastingcurve van De Jonge et al. (2007) en daarna deels uit metingen van LMM uit zandgebieden.

- 2001-2015: zwaveldepositie relatief laag, NO₃-belasting door mest verminderd; SO₄⁻, NO₃, K concentratie op basis van metingen LMM.

Voor de concentratie afgeleid uit de belastingscurve is uitgegaan van een oppervlakteverdeling van 1/2 intensief grasland en 1/2 maisakker. Voor de concentratie op basis van LMM-metingen is uitgegaan van een oppervlakteverdeling van 2/3 melkveebedrijf en 1/3 akkerbouwbedrijf.

Er is een tweetal geochemische situaties doorgerekend. De eerste situatie is dat de nitraatreductiecapaciteit van de ondergrond volledig verbruikt is en het grondwater dat in de kwelzone toestroomt de NO₃⁻ en SO₄⁻ concentratie van het uitspoelingswater in het intrekgebied heeft. De tweede situatie is dat nitraat volledig door pyrietoxidatie wordt gedenitrificeerd. In dat geval heeft het grondwater in de kwelzone een verwaarloosbaar lage NO₃⁻ concentratie en een SO₄⁻ concentratie die de som is van de concentratie in het uitspoelingswater en concentratieverhoging als gevolg van pyrietoxidatie. Er wordt tevens van uit gegaan dat bij stroming door het watervoerende pakket na volledige denitrificatie geen reductie van SO₄ optreedt. Beide scenario's geven daarmee twee extremen voor de hydrochemie van het grondwater dat het kwelgebied bereikt: een situatie met de potentieel maximale belasting van nitraat en een ander met de potentieel maximale belasting met sulfaat. In werkelijkheid kunnen door geochemische processen en de beschikbaarheid van ijzer in de ondergrond de NO₃ en SO₄ concentratie lager uitvallen dan de prognoses in de scenario's. Ondanks dat deze gedetailleerdere geochemische processen niet meegenomen worden, geven de berekeningen een goede indruk van orde groote van effecten en kwetsbare situaties.

De belasting met kalium wordt alleen voor de periode 2001-2015 berekend omdat er weinig kwantitatieve informatie over de vroegere belasting met kalium is. Voor kalium wordt er daarom van uitgegaan dat de concentratie tijdens stroming door het watervoerende pakket niet verandert.

Verder is een reeks van zes kwelfluxen doorgerekend (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d) die de range aan kwelfluxen in beekdalen weerspiegelt (zie paragraaf 3.1). Bij de berekeningen is niet uitgegaan van een verblijftijdverdeling van het toestromende grondwater in een kwelzone wegens de complexiteit en de vele scenario's die dit zou opleveren.

Voor fosfaat zijn scenario's doorgerekend met een range voor de P-ortho concentratie in het uitspoelingswater en ondiepe grondwater. Daarbij is geen rekening gehouden met geochemische processen die de PO₄-ortho concentratie beïnvloeden. Voor concentraties in het uitspoelingswater zijn gemiddelde waarden van de jaarlijkse gemiddelde van het LMM gebruikt van de periode 1999-2015 met onderscheid voor melkvee-, akkerbouw en hokveebedrijven. Voor meetwaarden in het ondiepe grondwater zijn metingen van de provinciale meetnetten die voor de analyse in paragraaf 2.2 zijn gebruikt. Daarbij zijn de onder- en bovenkant van meetrange van uit de periode 2000-2017 gebruikt. Omdat er geen duidelijke verschillen zijn voor type agrarisch gebruik is daarvoor geen onderscheid gemaakt.

Nadrukkelijk vermelden wij dat de resultaten een orde groote van stofbelastingen in kwelgebieden geven om te bepalen onder welke omstandigheden toestromende nutriënten een potentiële bedreiging vormen. De resultaten worden tevens gebruikt om de effecten op de bodemchemie in kwelzones in beeld te brengen (vraag 6, paragraaf 2.6).

2.5.2 Resultaat

Nitraat- en sulfaat-belasting in kwelzones

In Figuur 2-18 en Tabel 2-12 worden de berekende stofbelastingen in kwelzones weergegeven voor de uiteenlopende scenario's. Wat eerst opvalt, is dat de stofbelasting zeer hoog kan zijn door de aanzienlijke hoeveelheden grondwater die de kwelzone bereiken. Door vermenigvuldiging met hoge stofconcentraties levert dit ook hoge stoffluxen. Zo stroomt bij een geringe kwelflux van 1 mm/d in

een jaar tijd 365 liter grondwater per vierkante meter toe. Bij een kwelflux van 10 mm/d is dat 3650 l/m²/j. De jaarlijkse stoffluxen komen daardoor uit op veelal tientallen tot duizenden mmol/m²/j of kg stof/ha/j. Absoluut gezien hebben kwelgebieden waar vermist grondwater toestroomt daardoor te maken met aanzienlijke tot extreem hoge stoffluxen van nitraat en/of sulfaat en ook van kalium.

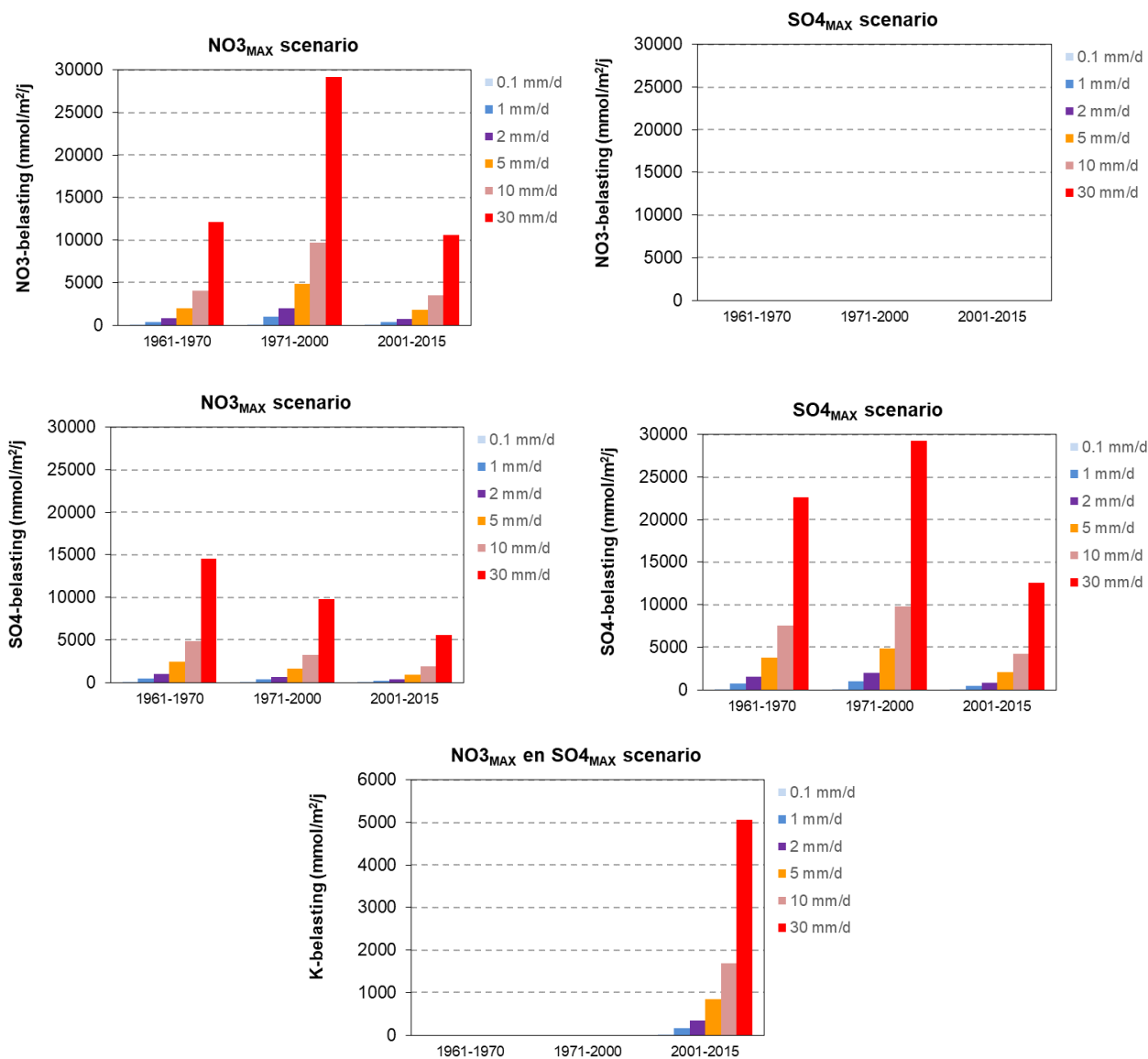
In geval van dat geen denitrificatie optreedt (NO₃MAX scenario) varieert de NO₃-belasting in het kwelgebied van ca. 40 tot 11000 mmol/m²/j). Wanneer dit wordt vergeleken met het landelijke gemiddelde van de atmosferische stikstof depositie (1961-1970: 1813 mol/ha/j = 181 mmol/m²/j, 1971-2000: 2674 mol/ha/j = 267 mmol/m²/j, 2001-2015: 1874 mol/ha/j = 187 mmol/m²/j) dan is de stikstofbelasting door vermist grondwater bij een kwelfluxen vanaf 1 mm/d reeds veel hoger dan de atmosferische N-depositie. Bij een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d treden N-belastingen op die lager liggen dan de huidige N-depositie. De periode waarin het grondwater is geïnfiltrerd, heeft ook effect op de aanvoer van stikstof. De periode 2001-2015 geeft daarbij de laagste NO₃ belasting. De opgetreden vermindering van N-uitspoeling leidt daarmee tot lagere belastingen in kwelgebieden, maar deze lagere belastingen zijn absoluut gezien echter nog steeds zeer hoog bij kwelfluxen vanaf 0.1 mm/d.

De sulfaatbelasting van de NO₃MAX scenario's met kwelfluxen vanaf 1 mm/d hebben ook vaak een zeer hoge SO₄-belasting. Alleen bij een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d hebben die een zelfde orde grootte als de huidige zwaveldepositie. De sulfaatbelasting is volledig terug te voeren in op de SO₄ concentratie in het uitspoelingswater van het intrekgebied in combinatie met kwelflux. De sulfaatbelasting verschilt sterk tussen de periode: het hoogst in de periode 1961-1970 als gevolg van de piek van atmosferische zwaveldepositie en daarna (1971-2000) ook nog gemiddeld hoog toen de S-depositie daalde. Wanneer gekeken wordt naar de bijdrage van de atmosferische zwaveldepositie aan de sulfaatbelasting in kwelgebieden dan is die sterk afgenomen van 92 % in de periode 1961-1970, 52 % in de periode 1971-2000 en 19 % in de periode 2001-2015 (betreft dan voor het tijdstip van infiltratie in het intrekgebied).
1961-1970, 1971-2000 en 2001-2015

In het SO₄MAX scenario is geen sprake meer van belasting met nitraat in de kwelzone door toestroming van grondwater omdat is aangenomen dat er geen nitraat meer aanwezig is. Een tweetal lokale stofbalansstudies op basis van metingen in situaties met toestroming van nitraatarm grondwater gaven lage N-belastingen (0-140 mmol/m²/j) door opwaartse toestroming van grondwater (Olde-Venterink et al. 2002; Koerselman 1990; Tekstkader 2-3). De volledige denitrificatie door pyrietoxidatie vergroot sterk de SO₄-belasting t.o.v. de NO₃MAX-scenario's (een factor 1.6, 2.0 en 2.3 voor resp. de perioden 1961-1970, 1971-2000 en 2001-2015). De SO₄-belasting varieert dan van ca. 40 tot 29000 mmol/m²/j (= ca. 10-9400 kg S/ha/j). Wanneer dit wordt vergeleken met de atmosferische zwaveldepositie tijdens de piek (ca. 80 kg/ha/j) dan is de SO₄-belasting bij kwelfluxen vanaf 0.1 mm/d reeds als hoog te kwalificeren en bij hogere kwelfluxen extreem hoog. De sterkste belastingen treden bij grondwater dat in de periode 1971-2000 is geïnfiltrerd. Weliswaar was dat S-depositie toen dalend, maar de piekende nitraatuitspoeling door droog toen sterk bij aan de SO₄ concentratie van het inspoelingswater. De bijdrage van S-depositie was toen echter nog steeds hoog, en samen met bijdrage van sulfaatvorming door denitrificatie geeft dat de hoogste SO₄-belasting in de kwelzone. De bijdrage van S-depositie aan de SO₄-belasting is sterk afgenomen van 44 % in de periode 1961-1970, 19 % in de periode 1971-2000 en 17 % in de periode 2001-2015.

Kalium belasting in kwelzones

De belasting met kalium is alleen voor de meest recente periode (2001-2015) berekend (Figuur 2-18 en Tabel 2-12). Deze varieert van ca. 15 tot 1700 mmol/m²/j (= 5-650 kg K/ha/j). Vanaf een lage kwelflux van 1 mm/d kan de K-belasting daarmee zeer groot zijn en ligt in of ver boven de range van bemestingsgiften in de reguliere landbouw.



Figuur 2-18: Belasting van kwelzones met nitraat, sulfaat en kalium uitgaande van de stofbelasting in intrekgebieden. Voor drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met volledige nitraatreductie door pyrietoxidatie) en zes verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). NO_3max = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO_4max = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie.

Figure 2-18: Nitrate (upper panels), sulphate (middle panels) and potassium loads (lower panels) in seepage areas, based on the load in recharge areas. Results are given for three periods, two geochemical situations (without and with complete nitrate reduction through pyrite oxidation) and six seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d). NO_3max =potential maximum nitrate flux after full use of the nitrate reduction capacity. SO_4max =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation.

Tabel 2-12: Belasting van kwelzones met nitraat, sulfaat en kalium uitgaande van de stofbelasting in intrekgebieden. Voor in drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met volledige nitraatreductie door pyrietoxidatie) en zes verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). NO_3max = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO_4max = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie. NA = not available.

Table 2-12: Nitrate, sulphate and potassium loads in seepage areas, based on the load in recharge areas. For three periods, two geochemical situations (without and with complete nitrate reduction through pyrite oxidation) and six seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d).

$NO3_{max}$ =potential maximum nitrate flux after full use of the nitrate reduction capacity. $SO4_{max}$ =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation. NA = not available.

Periode ↓	Kwel-flux	concentratie in uitspoelingswater intrekgebied			concentratie grondwater onder kwelgebied voor bodempassage				
					NO3 _{MAX}		SO4 _{MAX}		NO3 _{MAX} + SO4 _{MAX}
Scenario →		NO3	SO4	K	NO3	SO4	NO3	SO4	K
Variabele →		NO3	SO4	K	NO3	SO4	NO3	SO4	K
Eenheid →	mm/d	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1961-1970	0.1	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	0.1	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	0.1	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46
1961-1970	1	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	1	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	1	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46
1961-1970	2	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	2	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	2	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46
1961-1970	5	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	5	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	5	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46
1961-1970	10	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	10	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	10	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46
1961-1970	30	1.11	1.33	NA	1.11	1.33	0.00	2.07	NA
1971-2000	30	2.67	0.90	NA	2.67	0.90	0.00	2.67	NA
2001-2015	30	0.97	0.51	0.46	0.97	0.51	0.00	1.15	0.46

Periode ↓	Kwel-flux	stofbelasting in kwelgebied					stofbelasting in kwelgebied				
		NO3 _{MAX}		SO4 _{MAX}		NO3 _{MAX}	NO3 _{MAX}		SO4 _{MAX}		NO3 _{MAX}
Scenario →		NO3	SO4	NO3	SO4	K	NO3	SO4	NO3	SO4	K
Variabele →		NO3	SO4	NO3	SO4	K	NO3	SO4	NO3	SO4	K
Eenheid →	mm/d	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	kg N/ha/j	kg S/ha/j	kg N/ha/j	kg S/ha/j	kg K/ha/j
1961-1970	0.1	40	49	0	76	NA	6	16	0	24	NA
1971-2000	0.1	97	33	0	98	NA	14	10	0	31	NA
2001-2015	0.1	35	18	0	42	17	5	6	0	13	7
1961-1970	1	404	486	0	755	NA	57	156	0	242	NA
1971-2000	1	973	327	0	976	NA	136	105	0	313	NA
2001-2015	1	353	185	0	420	169	49	59	0	135	66
1961-1970	2	808	973	0	1511	NA	113	312	0	484	NA
1971-2000	2	1947	653	0	1951	NA	273	210	0	626	NA
2001-2015	2	707	369	0	841	337	99	118	0	270	132
1961-1970	5	2019	2431	0	3777	NA	283	780	0	1211	NA
1971-2000	5	4867	1633	0	4878	NA	682	524	0	1564	NA
2001-2015	5	1767	924	0	2101	843	247	296	0	674	330
1961-1970	10	4038	4863	0	7555	NA	566	1559	0	2422	NA
1971-2000	10	9735	3267	0	9757	NA	1364	1048	0	3128	NA
2001-2015	10	3533	1847	0	4203	1686	495	592	0	1348	659
1961-1970	30	12115	14588	0	22665	NA	1697	4677	0	7267	NA
1971-2000	30	29204	9801	0	29270	NA	4091	3143	0	9385	NA
2001-2015	30	10600	5542	0	12609	5059	1485	1777	0	4043	1978

Tekstkader 2-3: Inzichten van stofbelasting door toestroming van grondwater uit stofbalansstudies

In een tweetal stofbalansstudies is de bijdrage van stofbelasting door aanvoer van grondwater bekeken. Eén betreft een studie aan hooilandvegetaties in beekdalen (Dommel in Nederland en Zwarte Beek in België) door Olde-Venterink et al. (2002) en een ander aan trilveenvegetaties in kraggenverlandingen (Vechtplassen gebied) door Koerselman (1990). Tabel 2-13 geeft de uitkomsten van deze studies voor fluxen van mineraal N ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4$). De balansstudies laten zien dat atmosferische depositie de grootste post is voor de aanvoer van mineraal N. Daarbij is op te merken dat beiden studies plaatsvonden ten tijde van de N-depositiepiek (42-43 kg N/ha/jaar). In kraggeverlandingen zijn daarnaast opwaartse stroming van grondwater en deels ook laterale aanvoer belangrijk. In beekdalsituaties levert laterale aanvoer in de vorm van overstroming een belangrijke bijdrage voor een deel van de locaties (zie onderstaande tabel). Voor de afvoer van stikstof is maaien een grote post en in kraggeverlandingen is ook laterale afvoer belangrijk. De metingen van netto N-mineralisatie laten zien dat deze interne flux groot is en dezelfde orde grootte heeft als de input- en outputflux.

Tabel 2-13: Stikstofbalans voor een aantal vegetatietypen op basis van literatuur in mmol (bovenste subtabel) en kilogram (onderste subtabel). NA = not available.

Table 2-13: Nitrogen balance for a number of vegetation types based on literature in mmol (upper table) and kilograms (lower table). NA=not available.

Vegetatietype/ ecosysteemtype	Input fluxen				Interne fluxen		Output fluxen			
	Atmosferische depositie	N-fixatie	Opwaartse stroming grondwater (kwel)	Laterale aanvoer water (inclusief)	Netto mineralisatie	Immobilisatie	Denitrificatie	Wegzijing grondwater	Laterale afvoer water	Maaien
	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j
basenrijke trilveenvegetatie in kragge verlanding	300	91	140	9	NA	NA	8	2	149	470
basenrijke trilveenvegetatie in kragge verlanding	312	15	0	52	NA	NA	10	7	66	268
Blauwgrasland	307	NA	3	0	207	NA	NA	NA	3	336
Dotterbloem hooiland	307	NA	4	31	321	NA	NA	NA	5	530
Gestreepte witbol hooiland	307	NA	16	1	771	NA	NA	NA	79	653
Liesgras vegetatie	307	NA	7	79	950	NA	NA	NA	37	921
Kleine zeggen vegetatie met Zwarte zegge	307	NA	13	1	136	NA	NA	NA	11	367
Kleine zeggen vegetatie met Zompzegge	307	NA	20	2	307	NA	NA	NA	4	551
Scherpe zegge vegetatie	307	NA	9	2	414	NA	NA	NA	4	755

Vegetatietype/ ecosysteemtype	Input fluxen				Interne fluxen		Output fluxen			
	Atmosferische depositie	N-fixatie	Opwaartse stroming grondwater	Laterale aanvoer water (inclusief)	Netto mineralisatie	Immobilisatie	Denitrificatie	Wegzijing grondwater	Laterale afvoer water	Maaien
	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j
basenrijke trilveenvegetatie in kragge verlanding	42	12.7	19.6	1.3	NA	NA	1.1	0.3	20.9	65.9
basenrijke trilveenvegetatie in kragge verlanding	43.7	2.1	0	7.3	NA	NA	1.4	1	9.3	37.6
Blauwgrasland	43	NA	0.4 ± 0.0	0	29 ± 6	NA	NA	NA	0.4 ± 0.1	47
Dotterbloem hooiland	43	NA	0.5 ± 0.1	4.3 ± 0.7	45 ± 14	NA	NA	NA	0.7 ± 0.2	74
Gestreepte witbol hooiland	43	NA	2.2 ± 1.2	0.1 ± 0.1	108 ± 24	NA	NA	NA	11 ± 4.4	91
Liesgras vegetatie	43	NA	1.0 ± 0.1	11 ± 1.4	133 ± 23	NA	NA	NA	5.2 ± 2.4	129
Kleine zeggen vegetatie met Zwarte zegge	43	NA	1.8 ± 0.8	0.1 ± 0.1	19 ± 9	NA	NA	NA	1.5 ± 0.7	51
Kleine zeggen vegetatie met Zompzegge	43	NA	2.8 ± 0.2	0.3 ± 0.3	43 ± 13	NA	NA	NA	0.6 ± 0.3	77
Scherpe zegge vegetatie	43	NA	1.3 ± 0.2	0.3 ± 0.2	58 ± 10	NA	NA	NA	0.5 ± 0.3	106

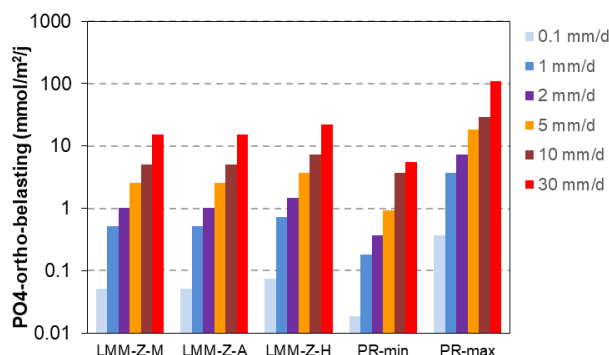
De berekende N belasting door opwaartse toestroming van deze studies is veel lager dan berekend is op basis van de theoretische balansberekeningen op basis van stofconcentraties het grondwater dat de kwelzones in beekdalen bereikt in geval dat geen denitrificatie in het watervoerende pakket is opgetreden.

Deze varieert van ca. 40-100 mmol/m²/j voor een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d tot 10000-30000 mmol/m²/j voor een zeer hoge kwelflux van 30 mm/d (par. 2.5.2). Een eerste oorzaak voor de geringe N-belasting door grondwater in de studies is de geringe concentratie van NO₃ en NH₄ van het toestromende grondwater. De minerale N-concentratie van het toestromende grondwater is gering (0.01-0.13 mmol/l) omdat dit grondwater sterk is gedenitrificeerd. Voor de balansstudie met de beekdallicaties geldt dat er gewerkt met lage kwelfluxen (0.3-0.8 mm/d). Mogelijk zijn de berekende kwelfluxen (afgeleid op basis van de waterbalans uit laag-frequente waterstandmetingen, neerslag en verdamping) veel lager dan de werkelijke fluxen. Zo bevat de studie kleine zeggen locaties uit de Zwarte Beek. Zulke vegetaties komen daar vooral voor op plekken met sterke kwel. Met een numeriek hydrologisch model zijn daar kwelfluxen tot 35 mm/d berekend (Maes et al. 2018). Als kwelfluxen op zeer natte beekdallicaties zijn onderschat geldt dat ook voor de laterale afvoerflux die zeer laag was geschat (0-0.4 mm/d).

De vrij grote outputflux door laterale afvoer van water die in een kraggelocatie is gemeten hangt samen met een vrij grote laterale flux van water (3.5 mm/d). De laterale afvoer kan in beekdalen ook belangrijk zijn. In zeer natte situaties met veel kwel zal de laterale flux van water over maaiveld en in de toplaag van veen groot zijn. Op basis van een hydrologische studie in een vernet beekdalveen in de Drentse Aa wordt deze geschat op ca. 2 tot 19 mm/d (Aggenbach et al. 2020). Grote laterale fluxen kunnen potentieel veel stoffen afvoeren.

Fosfaatbelasting kwelzones

De fosfaatbelasting in kwelzones is sterk variabel over een range van drie ordegrottes. Uiteraard werkt de kwelflux lineair door op de belasting. De belasting die berekend is op basis van de fosfaatconcentratie in het uitspoelingswater onder landbouwgrond is lager dan wanneer uit wordt gegaan van concentraties in het ondiepe grondwater. Dit is een effect van mobilisatie van fosfaat in de ondergrond. Bij een hoge concentratie in het ondiepe grondwater en/of hoge kwelfluxen treedt een hoge fosfaatbelasting op in de range van ca. 1-110 mmol/m²/j (= ca. 0.3-34 kg P/ha/j). Kwelzones kunnen dus zeer sterk belast worden met fosfaat. Dit verklaart bijvoorbeeld de grote P-vorraden in ijzer- en fosfaatrijke venen met sterke kwel. Daar kan 1 m veen enkele duizenden kg P/ha bevatten (data Emsens et al. 2016). In deze analyse kan geen uitspraak worden gedaan over de invloed geochemische processen in de ondergrond als gevolg van toevoer van vermist grondwater. Hoge fosfaatconcentraties treden ook op in ijzerrijk grondwater dat al is geïnfiltreerd vóór de piek van nitraatuitspoeling en zwaveldepositie.



Figuur 2-19: Belasting van kwelzones met orthofosfaat op basis van concentraties in het uitspoelingswater in landbouwgebied met zandbodem (periode 1999-2015; data LMM) en in het ondiepe grondwater met zand- of löss bodem (periode 2000-2017; provinciale meetnetten, zie par. 2.2). Scenario's: LMM-Z-M = uitspoelingswater melkveebedrijven; LMM-Z-A = uitspoelingswater

akkerbouwbedrijven; LMM-Z-H = uitspoelingswater hokdierbedrijven; PR-min = ondergrens ondiep grondwater; PR-max = bovengrens ondiep grondwater.

Figure 2-19: Orthophosphate loads in seepage areas based on concentrations in the leaching water in agricultural areas with sandy soil (period 1999-2015; data LMM) and in the shallow groundwater with sandy or loess soil (period 2000-2017; provincial monitoring networks, see section 2.2). Scenarios: LMM-Z-M=leaching water dairy farms; LMM-Z-A=leaching water arable farms; LMM-Z-H=leaching water livestock bioindustry farms; PR-min= lower limit in shallow groundwater; PR-max = upper limit in shallow groundwater.

Tabel 2-14: Belasting van kwelzones met orthofosfaat op basis van concentraties in het uitspoelingswater in landbouwgebied met zandbodem (periode 1999-2015; data LMM) en in het ondiepe grondwater met zand- of löss bodem (periode 2000-2017; provinciale meetnetten, zie par. 2.2). Scenario's: LMM-Z-M = uitspoelingswater melkveebedrijven; LMM-Z-A = uitspoelingswater akkerbouwbedrijven; LMM-Z-H = uitspoelingswater hokdierbedrijven; PR-min = ondergrens ondiep grondwater; PR-max = bovengrens ondiep grondwater.

Tabel 2-14: Orthophosphate loads in seepage areas based on concentrations in the leaching water in agricultural areas with sandy soil (period 1999-2015; data LMM) and in the shallow groundwater with sandy or loess soil (period 2000-2017; provincial monitoring networks, see section 2.2). Scenarios: LMM-Z-M=leaching water dairy farms; LMM-Z-A=leaching water arable farms; LMM-Z-H=leaching water livestock bioindustry farms; PR-min= lower limit in shallow groundwater; PR-max = upper limit in shallow groundwater.

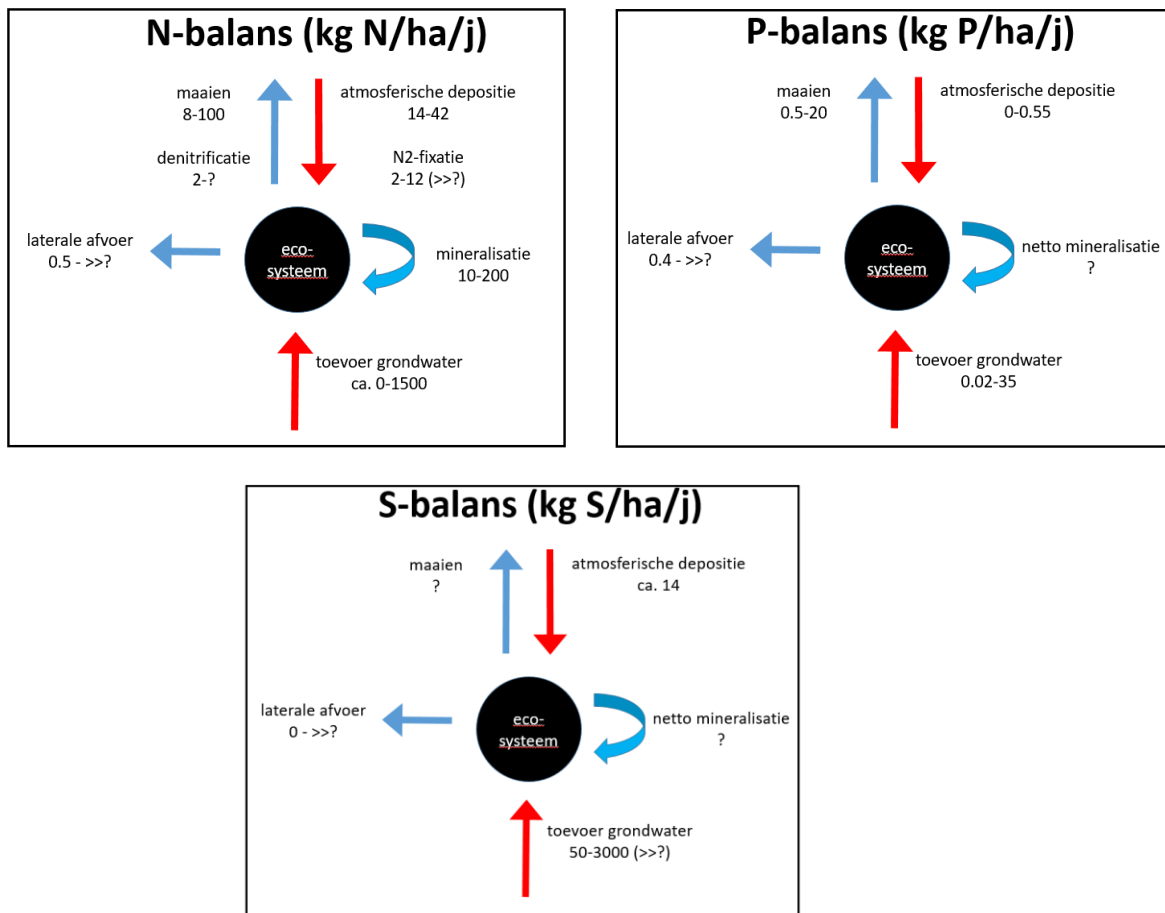
input ↓	Periode	Kwel-flux	concentratie in uitspoelingswater in intrekgebied/ ondiepe grondwater	stofbelasting in kwelgebied	stofbelasting in kwelgebied
Variabele →			ortho-PO4	P	P
Eenheid →			mm/d	umol/l	mmol/m ² /j
LMM-Z-M	1999-2017	0.1	1.40	0.05	0.02
LMM-Z-A	1999-2017	0.1	1.40	0.05	0.02
LMM-Z-H	1999-2017	0.1	2.00	0.07	0.02
PR-min	2000-2017	0.1	0.50	0.02	0.01
PR-max	2000-2017	0.1	10.00	0.37	0.11
LMM-Z-M	1999-2017	1	1.40	0.51	0.16
LMM-Z-A	1999-2017	1	1.40	0.51	0.16
LMM-Z-H	1999-2017	1	2.00	0.73	0.23
PR-min	2000-2017	1	0.50	0.18	0.06
PR-max	2000-2017	1	10.00	3.65	1.13
LMM-Z-M	1999-2017	2	1.40	1.02	0.32
LMM-Z-A	1999-2017	2	1.40	1.02	0.32
LMM-Z-H	1999-2017	2	2.00	1.46	0.45
PR-min	2000-2017	2	0.50	0.37	0.11
PR-max	2000-2017	2	10.00	7.30	2.26
LMM-Z-M	1999-2017	5	1.40	2.56	0.79
LMM-Z-A	1999-2017	5	1.40	2.56	0.79
LMM-Z-H	1999-2017	5	2.00	3.65	1.13
PR-min	2000-2017	5	0.50	0.91	0.28
PR-max	2000-2017	5	10.00	18.25	5.65
LMM-Z-M	1999-2017	10	1.40	5.11	1.58
LMM-Z-A	1999-2017	10	1.40	5.11	1.58
LMM-Z-H	1999-2017	10	2.00	7.30	2.26
PR-min	2000-2017	10	1.00	3.65	1.13
PR-max	2000-2017	10	8.00	29.20	9.04
LMM-Z-M	1999-2017	30	1.40	15.33	4.75
LMM-Z-A	1999-2017	30	1.40	15.33	4.75
LMM-Z-H	1999-2017	30	2.00	21.90	6.78
PR-min	2000-2017	30	0.50	5.48	1.70
PR-max	2000-2017	30	10.00	109.50	33.92

2.5.3 Conclusies

Stofbelastingen in kwelzones waarbij nitraat, sulfaat, kalium en/of fosfaat met het grondwater worden aangevoerd zijn sterk variabel en kunnen bij een combinatie van hoge concentraties en hoge kwelfluxen bijzonder groot zijn. Hierdoor is in veel kwelzones de aanvoer via grondwater veruit de grootste aanvoerpost voor de macronutriënten N, P en K en ook voor de oxiderende stof SO_4 (Figuur 2-20). Met uitzondering van die situaties waar sprake is van sterke denitrificatie van het grondwater voordat de kwelzone bereikt is, is de N-belasting door toestroming met nitraatrijk grondwater al bij (zeer) geringe kwel (vanaf 0.1-1.0 mm/d) enkele tot vele malen hoger dan de atmosferische N-depositie. De aanvoer van sulfaat is zelfs bij zeer lage kwel al veel groter dan de huidige atmosferische S-depositie en wordt bij hogere kwelfluxen nog vele malen hoger. De genoemde grote variatie in kwelfluxen leidt ook tot een grote variatie in stofbelastingen (ca. 2 ordes van grootte = ca. factor 100). Ondanks dat de vereenvoudigde berekeningen met grove aannames over de geochemie en waarbij geen rekening gehouden met de beschikbaarheid van ijzer, de interpretatie van precieze getallen niet toelaten, geven de grote verschillen en bijzonder grote aanvoerfluxen duidelijk aan dat toestromend grondwater een bedreiging voor natuur in kwelzones kan vormen.

De NO_3^- en SO_4 -belasting in kwelzones met voeding van in landbouwgebied geïnfiltreerd grondwater hangt daarnaast sterk af van de mate waarin denitrificatie optreedt en pyriet wordt geoxideerd in de ondergrond. De gemeten sterke variatie in de PO_4 -concentratie van het ondiepe grondwater draagt samen met de genoemde variatie in kwelfluxen bij tot een zeer grote range in P-belastingen (3 ordes van grootte = factor 1000). Bij hoge kwelfluxen en hoge fosfaatconcentraties in het grondwater is de P-belasting extreem hoog, terwijl de belasting bij lage PO_4 -concentraties laag is. De grote variatie in stofbelasting geeft aan dat voor concrete situaties geen algemeen geldende conclusie voor stofbelasting geldt. Stofbelastingen kunnen niet gerelateerd worden aan hydro-ecologische beekdaltypen wegens de grote variatie in de chemische samenstelling van het toestromende grondwater, variatie in geochemie van de ondergrond en kwelintensiteit binnen de afzonderlijke beekdaltypen. Voor het kwantificeren van stofbelasting zijn daarom lokale metingen nodig van kwelflux en concentratie in het aangevoerde grondwater.

De sterke toename gedurende de tweede helft van de 20^e eeuw van bemesting, ook in landbouwgebieden in infiltratiezones, leidde tot een grote stijging van de NO_3 concentratie in het inzijsende water en heeft in grote mate bijgedragen aan een sterk verhoogde NO_3 belasting in kwelzones. De bijdrage van bemesting aan de SO_4 -belasting van het grondwater is meer variabel geweest als gevolg van veranderingen in de bijdrage van atmosferische S-depositie. Door het gebruik van zwavelhoudende brandstoffen in de 60'er jaren van de vorige eeuw was de S-emissie zeer hoog en leidde tot een hoge atmosferische S-depositie. Daarna nam de emissie sterk af en bedraagt momenteel ca. 13% van de emissie in de 60er jaren. Door de combinatie van zowel een hoge S-depositie als hoge nitraat concentraties in het bodemvocht is grondwater dat in de periode tussen ca. 1971-2000 is geïnfiltreerd bijzonder reactief. Via anaerobe oxidatie van pyriet FeS_2 door met nitraat belast grondwater levert bemesting een aanzienlijke bijdrage aan de SO_4 -belasting van kwelgebieden op. Hoge PO_4 -concentraties in het grondwater, en daarmee ook hoge P-belastingen in kwelzones, worden sterk bepaald door mobilisatie van fosfaat in het watervoerende pakket. Deze processen zijn deels natuurlijk en kunnen versterkt worden door redoxprocessen als gevolg van hoge nitraat- en sulfaatconcentraties in het infiltratiewater.



Figuur 2-20: De bijdrage van minerale stikstof, fosfor en zwavel in de stofbalans van kwelzones. Aanvoerfluxen door toestroming van grondwater zijn gebaseerd op dit onderzoek. Voor N en P gaan die uit van grondwater vanuit bemeste intrekgebieden. Voor de P-belasting is er geen eenduidig verband met bemesting in intrekgebied. N- en S-depositie zijn gebaseerd op recente gemodelleerde depositie en overige fluxen op literatuur. Voor afvoer door maaien zijn ook meetgegevens van Universiteit Antwerpen gebruikt. In de balans is aanvoer door overstrooming weggelaten. Betekenis >>? = mogelijk zeer hoog of nog hoger.

Figure 2-20: Contribution of mineral nitrogen, phosphorus and sulphur to the solid balance of seepage zones. Supply fluxes due to groundwater inflow ('toevoer grondwater') are based on this study. For N and P, these are based on groundwater from fertilised recharge areas. For the P-load there is no unambiguous relationship with fertilisation in the recharge area. N and S deposition ('atmosferische depositie') are based on recently modelled deposition; other fluxes are based on literature. Measurement data from the University of Antwerp has been used for removal by mowing ('maaien'). Supply by flooding has been omitted. Meaning >>? = possibly very high or even higher.

2.6 Consequenties van stofbelastingen op de korte en langere termijn voor de standplaatscondities van kwelzones

2.6.1 Aanpak

Dit hoofdstuk behandelt de vraag:

Wat zijn de consequenties van stofbelastingen op de korte en langere termijn voor de standplaatscondities en kwaliteit van kwelafhankelijke habitats?

Met behulp van de berekende stofbelastingen van NO_3 , K en SO_4 in toestromend grondwater (paragraaf 2.5), wordt op basis van massabalansen het effect van deze stoffen op de geochemie van de bodem kwelzones gekwantificeerd. Door de (noodgedwongen) aannames dient deze kwantificering vooral om in te schatten onder welke condities vermist grondwater een risico vormt voor standplaatscondities van kwelvegetatie. Met de gehanteerde aanpak kunnen relatieve verschillen tussen situaties in kaart gebracht worden en dient om gevoel te krijgen van orde van grootte van risico's. De benadering is niet bedoeld om exacte getallen te duiden omdat deze door de aannames onzeker zijn. Het ruimtelijke schaalniveau van deze berekeningen heeft, net als in paragraaf 2.5, betrekking op de schaal waarop variatie in vegetatiepatronen en standplaatscondities in kwelzones tot uiting komen.

De effecten van een belasting met NO_3 , K, en SO_4 is sterk afhankelijk van de geochemie van de bodem (bijv. organische stofgehalte, gehalte aan reduceerbare ijzerhydroxiden, zuurbuftercapaciteit). Op basis van beschikbare datasets met geochemische karakteristieken van zandbodems in beekdalen (Giessen & Geurts 2007; Aggenbach et al. 2017; Van Diggelen et al. 2016) en veenbodems in beekdalen (Aggenbach et al. 2011; Emsens et al. 2016) zijn indicatief de chemische effecten van de belasting met de reactieve stoffen nitraat en sulfaat gekwantificeerd. De geochemie van bodems is gekarakteriseerd met boven- en ondergrenzen voor organisch stofvoorraad, oxalaat-extraheerbaar ijzer (maat voor reduceerbare ijzerhydroxiden), totaal-ijzer, P-oxalaat (maat voor geadsorbeerd fosfaat) en C/N-ratio. We kijken naar de potentiële effecten op basis van omzettingprocessen op de afbraak van organisch materiaal (door anaërobe afbraak door reductie van NO_3 en SO_4 de stikstofhuishouding, de vorming van pyriet (reductie van SO_4), N-mineralisatie als gevolg van afbraak organische stof als gevolg van het toestromende vermeste grondwater en het desorberen van fosfaat door het reductie van ijzerhydroxiden. De berekeningen zijn uitgevoerd op basis van massabalansen. Ook is berekend hoe lang het duurt dat de organische stof en ijzervoorraad in de bodem zijn verbruikt. Voor minerale bodems is uitgegaan van de stofvoorraden in de toplaag (0-10 of 0-20 cm diepte). Bij veenbodems is zoveel mogelijk uitgegaan van de voorraden in een veraarde veenlaag van 50 cm dikte.

Aannames

In aanvulling op de hierboven genoemde uitgangspunten zijn de volgende aannames gemaakt:

- Het toestromende grondwater is zuurstofloos, en aërobe afbraak wordt niet meegenomen. Over het algemeen is het zuurstofgehalte in grondwater verwaarloosbaar doordat het gebruikt is in redox processen
- Door de massabalansbenadering wordt reactie-kinetiek niet meegenomen. Zowel nitraat als sulfaat worden daarom in deze analyse verondersteld volledig gereduceerd te worden. Nitraatreductie verloopt snel (Betlach & Tiedje, 1981) en in veenbodems wordt dan ook vaak geen nitraat aangetroffen (zie bijv. Emsens et al. 2016). Uit laboratoriumexperimenten met een bioreactor van Moosa et al. (2005) blijkt dat sulfaat bij hoge temperaturen (35 °C, pH = 8) en lage aanvoersnelheden (<5 mmol/l/d SO_4) vrijwel volledig gereduceerd kan worden. Bij 20 °C kan zo'n 40% van het aangevoerde SO_4 omgezet worden, en bij een bodemtemperatuur van 11°C zal dit nog veel lager zijn. Echter, deze laboratoriumexperimenten houden geen rekening met de substraatdikte; bij een dikker veenpakket zal de reductiecapaciteit van sulfaat toenemen. Daarnaast zijn er onzekere factoren als microbiële biomassa en zuurgraad die de reactiekinetiek van sulfaatreductie beïnvloeden en onzeker maken.
- Al het in de bodem aanwezige organisch stof is reactief, en kan bij aanvoer van nitraat en sulfaat geoxideerd worden. De aanname dat een groot deel van de organisch stof reactief is, wordt ondersteund door literatuur (o.a. van Beek et al., 2003), waaruit blijkt dat dit meer dan 70% is, en veldexperimenten (REPEAT project).
- Er wordt geen rekening gehouden met de vorming van nieuw organisch stof.

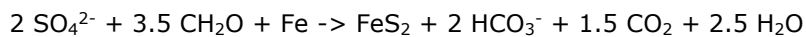
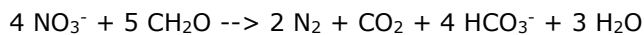
- De aanvoer van sulfaat is limiterend voor pyrietvorming, en wordt niet gelimiteerd door de aanvoer van IJzer (waarvan dus aangenomen wordt dat dit in de bodem aanwezig is of voldoende met grondwater wordt aangevoerd).
- De gehele voorraad IJzermineralen (IJzer(hydr)oxiden) is reactief.

Ondanks dat er noodgedwongen de nodige aannames gemaakt zijn door gebrek aan meetgegevens, heeft dit geen effect op de orde van grootte van schattingen en geeft de analyse. Vooral wanneer relatieve verschillen tussen scenario's worden bekeken, geven de resultaten een goede inschatting van wanneer toestromend met nutriënten verrijkt grondwater een knelpunt vormt voor standplaatscondities in kwelzones.

2.6.2 Resultaat

Afbraak van organische stof

Door toevoer van de oxidatoren NO₃ en SO₄ gaat in kwelgebieden anaerobe afbraak van de reactieve organische stof in de bodem optreden volgens de volgende reactievergelijkingen:



Op basis van deze reactie vergelijkingen en de eerder berekende fluxen van NO₃ en SO₄ is berekend hoeveel organische stof jaarlijks wordt afgebroken. Vervolgens is op basis van de organisch stofvoorraad van een humusarme minerale bodem, een humusrijke minerale bodem en een veraarde veenbodem van 0.5 m dikte berekend hoelang het duurt voordat al de aanwezige organische stof is verdwenen. Er wordt daarbij geen rekening gehouden met de vorming van nieuw reactief organische stof in de bodem door input van strooisel uit bovengrondse biomassa en wortels. Vanwege de uitgangspunten betreffen deze berekeningen een 'worst-case' benadering met de maximaal mogelijke afbraaksnelheid. Vooral voor SO₄ is hier enige onzekerheid mee gemoeid, maar blijven de orde van grootte schattingen en relatieve verschillen relevant.

In Tabel 2-15 worden de resultaten van de berekeningen gegeven. In de scenario's met volledige denitrificatie van het toestromende grondwater in het watervoerende pakket (SO_{4MAX}) wordt ongeveer even veel organische stof afgebroken als in de scenario's zonder denitrificatie (NO_{3MAX}). Voor de snelheid van organische stof afbraak in een kwelgebied geeft de denitrificatie van nitraat door pyrietoxidatie dus nauwelijks een verschil. Bij lage kwelfluxen is de afbraak gering, bij hogere kwelfluxen is die aanzienlijk en ligt dan ook in de range van gemeten accumulatiesnelheden van organische stof in kwelgebieden (60-380 g/m²/j; data C. Aggenbach). De hogere waarden liggen ook in dezelfde orde van grootte als de productiviteit van bovengrondse biomassa in korte vegetaties. Dat kan betekenen dat de hogere afbraaksnelheden tot een netto afname van de organische stof voorraad in de bodem leiden, of deze benaderen. In vernalle beekdalvenen kan een hoge kwelflux in combinatie met een hoge concentratie nitraat en/of sulfaat daarom de netto accumulatie van organische stof (= veenvorming) belemmeren.

De berekende periode waarover de organische stofvoorraad verdwijnt door oxidatie (zonder rekening te houden met jaarlijkse input van biomassa door de vegetatie) is zeer variabel (Tabel 2-15). Deze variatie wordt voornamelijk bepaald door de voorraad organisch stof (zeer lange tijdsduur in humusrijke zandbodems en veenbodems) en de kwelflux (snellere consumptie bij hogere kwelfluxen). In humusarme zandbodems kan bij kwelfluxen vanaf 2 mm/d reeds binnen enkele jaren tot 4 decennia alle organische stof verdwenen zijn. Voor de NO_{3MAX} en SO_{4MIN} scenario's is voor humusrijke zandbodems een kwelflux van minstens 5 mm/d nodig om binnen enkele decennia een volledige afbraak te realiseren. Voor een veenlaag van 0.5 m vergt volledige afbraak door nitraat en sulfaat bij hoge kwelfluxen ca. één eeuw tot verschillende millennia. Omdat het grondwater van onderaf het veen instroomt, zal in eerste instantie vooral de veenbasis worden

afgebroken. Een veen zou daardoor in de toplaag organische stof kunnen accumuleren en aan de onderkant verliezen.

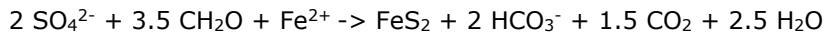
Tabel 2-15: *Potentiële afbraak van organische stof in de bodem van kwelgebieden door belasting met nitraat- en/of sulfaatrijk grondwater. Er zijn scenario's voor de stofbelasting in intrekgebieden in drie perioden, drie geochemische situaties, zes verschillende kwelfluxen en drie uitgangssituaties voor de bodem (humusarme minerale bodem, humusrijke minerale bodem, dunne veraarde veenbodem). NO_{3MAX} = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit (oxidatie van pyriet en organisch stof). SO_{4MAX} = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie.*

Tabel 2-15: *Potential decomposition rates of soil organic matter in seepage areas resulting from exposure to nitrate and/or sulphate-rich groundwater. There are scenarios for the load in recharge areas in three periods, three geochemical situations, six seepage fluxes and three initial soil types (low-humus mineral soil, humus-rich mineral soil, thin degraded peat soil). NO_{3MAX} =potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity (oxidation of pyrite and organic matter). SO_{4MAX} =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation.*

Periode ↓ Variabele →	Kwelflux	afbraak organische stof in bodem kwelzone		duur verbruik organisch stof voorraad bodem					
		NO_{3MAX}	SO_{4MAX}	NO_{3MAX}			SO_{4MAX}		
Scenario →				minerale, humus- arme toplaag	minerale, humus- rijke toplaag	0.5 m veraard veen	minerale, humus- arme toplaag	minerale, humus- rijke toplaag	0.5 m veraard veen
Uitgangs- situatie bodem →									
Voorraad org. stof →				1 kg/m ²	10 kg/m ²	110 kg/m ²	1 kg/m ²	10 kg/m ²	110 kg/m ²
Eenheid →	mm/d	g/m ² /j	g/m ² /j	j	j	j	j	j	j
1961-1970	0.1	3.3	3.2	307	3070	33775	315	3149	34635
1971-2000	0.1	4.3	4.1	233	2327	25602	244	2438	26818
2001-2015	0.1	1.8	1.8	544	5442	59860	566	5660	62256
1961-1970	1	33	32	31	307	3378	31	315	3463
1971-2000	1	43	41	23	233	2560	24	244	2682
2001-2015	1	18	18	54	544	5986	57	566	6226
1961-1970	2	65	64	15	154	1689	16	157	1732
1971-2000	2	86	82	12	116	1280	12	122	1341
2001-2015	2	37	35	27	272	2993	28	283	3113
1961-1970	5	163	159	6	61	676	6	63	693
1971-2000	5	215	205	5	47	512	5	49	536
2001-2015	5	92	88	11	109	1197	11	113	1245
1961-1970	10	326	318	3	31	338	3	31	346
1971-2000	10	430	410	2	23	256	2	24	268
2001-2015	10	184	177	5	54	599	6	57	623
1961-1970	30	977	953	1	10	113	1	10	115
1971-2000	30	1289	1230	1	8	85	1	8	89
2001-2015	30	551	530	2	18	200	2	19	208

Pyrietvorming door toevoer van sulfaathoudend grondwater

In geval sulfaathoudend grondwater een bodem met organisch stof in een kwelgebied bereikt, wordt in combinatie met aerobe afbraak pyriet in de kwelbodem gevormd volgens de reactievergelijking:



Het ijzer is veelal afkomstig uit Fe-hydroxiden en kan ook aangevoerd worden met kwelwater. Op basis van de eerder berekende toevoerflux van sulfaat wordt met deze reactievergelijking berekend hoeveel pyriet wordt gevormd. Er wordt van uitgegaan dat de beschikbare hoeveelheid van reactief ijzer overeenkomt met de oxalaat-extraheerbare fractie in de bodem. Op basis van metingen door Giessen & Geurts (2007), Aggenbach et al. (2008) en Emsens et al (2016) is voor diverse geochemische typische situaties van de bodem met een voorraad van reactief ijzer gekozen. Deze bestrijken in belangrijk mate de range van de reactieve ijzervoorraad die in kwelzones van beekdalen voorkomt. De geochemische situaties betreffen een ijzer arme minerale bodem (100 mmol FeS₂/m²), een ijzerrijke minerale bodem (25000 mmol FeS₂/m²), een ijzerarme veenbodem van 0.5 m dik (400 mmol FeS₂/m²) en een ijzerrijke veenbodem van 0.5 m dik (75000 mmol FeS₂/m²). Aanvoer van ijzer met toestromend grondwater is hierin niet meegenomen, maar zou tot een grotere pyrietvoorraad kunnen leiden.

De resultaten zijn als volgt (Tabel 2-16). Door de hoge sulfaatbelasting, zeker bij kwelfluxen vanaf 1 mm/d, kan er jaarlijks een aanzienlijke hoeveelheid pyriet worden gevormd in de bodem. Voor nitraathoudend grondwater dat niet is gedenitrificeerd (NO_{3MAX}), bedraagt de pyrietvorming ca. 50 tot ca. 5000 mmol FeS₂/m²/j en voor nitraatarm grondwater met volledige denitrificatie (SO_{4MAX}) ca. 150 tot 15000 mmol FeS₂/m²/j voor het scenario). De meeste pyrietvorming treedt op bij grondwater dat infiltreerde in de periode 1961-2000, bij een hoge S-depositie. Extra sterke pyrietvorming komt voor bij grondwater dat in de periode 1971-2000 infiltreerde en volledig denitrificeerde door pyrietoxidatie in het watervoerende pakket (SO_{4MAX}). Afhankelijk van de ijzervoorraad, die in zowel minerale als in veenbodems een grote range bestrijkt, loopt die tijdsduur waarbinnen het reactieve ijzer wordt verbruikt ook sterk uiteen.

Wegens de groter aanvoer van sulfaat in het SO_{4MAX} scenario, zijn daar de tijdsduren voor uitputting van de reactieve ijzervoorraad korter dan in het NO_{3MAX} scenario. In ijzerarme minerale bodems kan bij kwelfluxen vanaf 1 mm/d de ijzervoorraad zeer snel (<1 tot 2 jaren) worden verbruikt. Dit geldt ook voor ijzerarme venen. Bij een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d duurt dat voor beide bodemtype respectievelijk enkele jaren tot ca. 85 jaar. In ijzerrijke bodems (humeuze minerale- en veenbodems) treedt een grote range in tijdsduur op afhankelijk van de kwelflux. Bij lage kwelfluxen vergt het opsouperen van de ijzerpool honderden tot duizenden jaren. Bij de hoge kwelfluxen kan juist weer vaak binnen enkele jaren tot decennia uitputting van ijzer optreden, tenzij voldoende ijzer met het kwelwater wordt aangevoerd. Daarmee zijn zelfs ijzerrijke beekdalvenen met een hoge kwelflux en met een dunne veenlaag op korte termijn al gevoelig voor uitputting van reactief ijzer.

Wanneer de beschikbaarheid van reactief ijzer door sulfaatreductie wordt uitgeput, worden vrije sulfiden gevormd (HS⁻ en H₂S), wat voor diverse plantensoorten bij lage concentraties toxisch kan zijn. Dit kan snel optreden in ijzerarme bodem bij de hele range van kwelfluxen en in ijzerrijke bodems combinaties bij hoge kwelfluxen.

Tabel 2-16: Potentiële vorming van pyriet in de bodem van kwelgebieden door belasting met sulfaatrijk grondwater en de tijdsduur dat de voorraad ijzer volledig is omgezet in sulfiden. Er zijn scenario's voor de stofbelasting in intrekgebieden in drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met nitraatreductie) en vijf verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). NO_{3MAX} = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO_{4MAX} = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie.

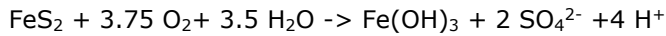
Tabel 2-16: Potential pyrite formation in soil of seepage areas resulting from exposure to sulphate-rich groundwater and the time required for the iron pool to be completely converted into sulphides. There are scenarios for the load in recharge areas in three periods, two geochemical situations (without and with nitrate reduction) and five seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d).

NO_{3MAX} = potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity. SO_{4MAX} = potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation.

Variabele →	Kwelflux	vorming pyriet (FeS ₂) in		duur verbruik reduceerbare Fe-voorraad in bodem door vorming pyriet								
Scenario →		NO _{3MAX}	SO _{4MAX}	NO _{3MAX}				SO _{4MAX}				
Voorraad reduceerbaar ijzer →					Fe-arme minerale top laag	Fe-rijk minerale top laag	Fe-arm veen van 0.5 m dik	Fe-rijk veen van 0.5 m dik	Fe-arme minerale top laag	Fe-rijk minerale top laag	Fe-arm veen van 0.5 m dik	Fe-rijk veen van 0.5 m dik
					100 mmol Fe/m ²	25000 mmol Fe/m ²	400 mmol Fe/m ²	75000 mmol Fe/m ²	100 mmol Fe/m ²	25000 mmol Fe/m ²	400 mmol Fe/m ²	75000 mmol Fe/m ²
Variabele		FeS ₂	FeS ₂	tijd	tijd	tijd	tijd	tijd	tijd	tijd	tijd	
Periode ↓	mm/d	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	j	j	j	j	j	j	j	j	
1961-1970	0.1	24	38	4.1	1028	16.5	3085	2.6	662	10.6	1985	
1971-2000	0.1	16	49	6.1	1530	24.5	4591	2.0	512	8.2	1537	
2001-2015	0.1	9	21	10.8	2706	43.3	8119	4.8	1190	19.0	3569	
1961-1970	1	243	378	0.4	103	1.6	308	0.3	66	1.1	199	
1971-2000	1	163	488	0.6	153	2.4	459	0.2	51	0.8	154	
2001-2015	1	92	210	1.1	271	4.3	812	0.5	119	1.9	357	
1961-1970	2	486	755	0.2	51	0.8	154	0.1	33	0.5	99	
1971-2000	2	327	976	0.3	77	1.2	230	0.1	26	0.4	77	
2001-2015	2	185	420	0.5	135	2.2	406	0.2	59	1.0	178	
1961-1970	5	1216	1889	0.1	21	0.3	62	0.1	13	0.2	40	
1971-2000	5	817	2439	0.1	31	0.5	92	0.0	10	0.2	31	
2001-2015	5	462	1051	0.2	54	0.9	162	0.1	24	0.4	71	
1961-1970	10	2431	3777	0.0	10	0.2	31	0.0	7	0.1	20	
1971-2000	10	1633	4878	0.1	15	0.2	46	0.0	5	0.1	15	
2001-2015	10	924	2101	0.1	27	0.4	81	0.0	12	0.2	36	
1961-1970	30	7294	11332	0.0	3	0.1	10	0.0	2	0.0	7	
1971-2000	30	4900	14635	0.0	5	0.1	15	0.0	2	0.0	5	
2001-2015	30	2771	6304	0.0	9	0.1	27	0.0	4	0.1	12	

Opbouw verzuringscapaciteit door pyrietvorming

Pyriet dat door sulfaatreductie in bodems van kwelzones wordt opgebouwd kan in aanwezigheid van zuurstof in de bodem in droge perioden (i.e. diepere grondwaterstanden) weer oxideren. Bij deze reactie wordt zuur gevormd:



Dat dit proces vaak optreedt in bodems in kwelgebieden, blijkt uit verhoogde SO_4 -concentraties in perioden met een diepe grondwaterstand, wanneer aeratie van de bodem plaatsvindt. Opbouw van grote pyrietvoorraden door langdurige blootstelling aan grondwater met verhoogde SO_4 concentraties vormt daardoor een risico voor het optreden van extreme verzuring in droge perioden (Lucassen et al., 2002). Dat is zeker het geval wanneer opbouw van verzuringscapaciteit niet samengaat met een equivalente opbouw van zuurbuftercapaciteit. Of sterke verzuring optreedt, wordt dan bepaald door de balans tussen verzuringscapaciteit en zuurbuftercapaciteit. In veel kwelgebieden van beekdalen wordt de zuurbuftercapaciteit vooral bepaald door de voorraad geadsorbeerde basische kationen (Ca, Mg, Na, K) op het kationenadsorbtiecomplex. De omvang van het kationenadsorbtiecomplex (CEC) geeft een bovengrens voor de hoeveelheid basische kationen die geadsorbeerd kunnen zijn. Wanneer de bodem in een kwelzone weinig organische stof accumuleert bij een hoge basenverzadiging, kan het aangevoerde Ca-rijke grondwater niet meer het adsorbtiecomplex 'opladen' en de zuurbuftercapaciteit vergroten. Zuurbuftering door oplossing van kalk speelt geen grote rol, omdat in slechts weinig kwelgebieden kalk gevormd wordt. In zeer natte, ijzerrijke kwelzones kan wel zuurbuftering door sideriet (FeCO_3) optreden, dat gevormd wordt bij oververzadiging van sideriet in porievocht (Emsens et al. 2016). Ondanks het belang van sideriet, is het (vrijwel) niet gemeten in bodems onder kwelinvloed. Voor analyse van het risico op verzuring wordt voor de zuurbuftering daarom in eerste instantie uitgegaan van alleen het kationenadsorbtiecomplex voor een drietal bodemtypen: organisch stofarme, minerale bodems met een CEC van 3 mol+/m², organisch stofrijke, minerale bodems met een CEC van 30 mol+/m² en een veenbodem van 0.5 m dik met een CEC van 165 mol+/m². Hierbij is het CEC afgeleid uit de voorraad organisch stof. In minerale bodem bedraagt de CEC 3 mol+/kg org. stof en voor veenbodems is uitgegaan van een lagere CEC van 1.5 mol+/kg org. stof.

De berekeningen van verzuringscapaciteit en zuurbuftercapaciteit zijn als volgt uitgevoerd: Er is berekend hoeveel verzuringscapaciteit er wordt opgebouwd bij aanvoer van sulfaat na 1, 5, 10 en 20 jaar (Tabel 2-17). Daarvoor wordt de jaarlijkse accumulatiesnelheid van pyriet gebruikt die is berekend voor het $\text{NO}_{3\text{MAX}}$ en $\text{SO}_{4\text{MIN}}$ scenario in combinatie met zes verschillende realistische kwelfluxen. Omdat we hier geïnteresseerd zijn in de verzuringscapaciteit door effecten van grondwater, is verzuring door atmosferische depositie in de berekeningen buiten beschouwing gelaten.

Vervolgens is de verzuringscapaciteit vergeleken met de zuurbuftercapaciteit van de drie bovengenoemde bodemtypen. In de tabel geven kleuren aan bij welke bodemtype de zuurbuftercapaciteit groter is dan de verzuringscapaciteit en dus sprake is van een groot risico op sterke verzuring in droge perioden ('zuurbom').

Geen verzuring bij droogval kan bij alle bodemtypen optreden bij een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d, en combinaties van matig hoge kwelfluxen (vooral 1-5 mm/d) met een korte periode waarin verzuringscapaciteit wordt opgebouwd (1-5 jaar). Bij hogere kwelfluxen en/of een langere duur van opbouw van verzuringscapaciteit kunnen bodems potentieel gaan verzuren. Het meest gevoelig zijn uiteraard humusarme minerale bodems met een geringe zuurbuftercapaciteit. Sterk organische bodems met een hoge zuurbuftercapaciteit verzuren bij een combinatie van ≥ 5 mm/d kwel en een opbouwtijd van verzuringscapaciteit ≥ 5 jaar.

De kwaliteit van het toestromende grondwater heeft een groot effect op de opbouw van verzuringscapaciteit. Bij het $\text{NO}_{3\text{MAX}}$ scenario treedt de snelste opbouw van verzuringscapaciteit NO_3 op bij toestroming van grondwater dat tijdens de S-depositiepiek is geïnfiltrerd (1961-1970).

In geval van het SO₄MAX scenario is dat het geval voor grondwater dat in de periode 1970-2000 is geïnfiltreerd. Bij toestroming van grondwater met een kwaliteit van recenter geïnfiltreerd water (2000-2015) is de opbouw van verzuringscapaciteit het laagst. Voor een sterk organische bodem duurt het uiteraard relatief lang voordat er voldoende zuurbuffercapaciteit is opgebouwd. Bij hogere kwelfluxen kan dit in humusrijke minerale bodems wel al optreden vanaf 5 tot 10 jaar en in een veraarde veen bodem van 0.5 m dikte vanaf 10-50 jaar.

Bij zeer lage kwelfluxen van minder dan 1 mm/d zou volgens de berekening geen verzuring kunnen optreden. Het is de vraag of dat de werkelijkheid goed weergeeft. Uit een stofbalansanalyse van kwelplekken in de reservaten Stroothuizen en Punthuizen in Twente (Aggenbach & Cirkel, 2016) blijkt dat de benodigde kwelflux om een hoge basenverzadiging te handhaven minstens 1 tot 5 mm/d moet bedragen. Deze kwelfluxrange is nodig voor het compenseren van verzurende atmosferische depositie, een toename van het CEC door accumulatie van organisch stof in de bodem, en afvoer van basische kationen door maaien. Uit lange meetreeksen van de basenrijkdom en bodem-pH blijkt dat ook in deze gebieden verzuring optreedt bij een lage kwelflux. Bij hogere kwelfluxen is het wel mogelijk om om een hoge basenverzadiging te realiseren. In geval van aanvoer van sulfaatrijk water gaat dit juist ook gepaard met een opbouw van verzuringscapaciteit die de zuurbuffercapaciteit overschrijdt. Opvallend is dat uit de rekenexercitie voor deze studie blijkt dat bij matige kwelfluxen (1-5 mm/d) de zuurbuffercapaciteit snel (1-10 jaar) wordt overtroffen door de verzuringscapaciteit. Dat is het sterkst het geval bij grondwatersystemen waarin de sulfaatconcentraties sterk verhoogd zijn door sterke denitrificatie in combinatie met oxidatie van pyriet (SO₄MAX scenario). Zodra een sulfaatfront een kwelzone bereikt bij een matige tot hoge kwelflux, zal de bodem snel gevoelig worden voor sterke verzuring in droge perioden. Bij toevoer van sulfaatrijk grondwater zit de duurzaamheid van basenrijke kwelzones daardoor 'klem' tussen enerzijds voldoende kwelflux voor handhaven van een hoge basenrijkdom, en anderzijds een lage kwelflux om opbouw van een 'zuurbom' te vermijden. De snelle opbouw van verzuringscapaciteit zorgt ervoor dat de zuurbom frequent kan 'exploderen', als de frequentie van droge jaren hoog is, of door verandering in klimaat en/of waterhuishouding hoger gaat worden.

Zoals hierboven reeds is vermeld, is er geen rekening gehouden met zuurbuffering door het oplossing van carbonaten. Het veen van ijzerrijke beekdalvenen bevat vermoedelijk sideriet. Als wordt aangenomen dat het FeCO₃-gehalte 1% DS is, dan geeft dat voor een veraarde veenbodem van 0.5 m dikte een extra zuurbuffercapaciteit van ca. 35 mol+/m² bovenop de 165 mol+/m² op basis van kationuitwisseling. Dit betekent dat de aanwezigheid van sideriet de bodem minder gevoelig maakt voor verzuring in droge perioden, maar dit verandert het geschetste beeld van verzuringsgevoeligheid niet drastisch. Er zijn veel hogere siderietgehalten nodig (enkele procenten en meer) om bij langdurige toestroming van sulfaatrijk grondwater bestand te zijn tegen verzuring in droge perioden.

Daarnaast komt bij het oplossen van sideriet Fe²⁺ vrij. Bij droogval kan dit door zuurstof worden geoxideerd naar Fe³⁺, waarbij zuur wordt gevormd. Oplossing van sideriet met oxidatie van ijzer is dan voor zuurvorming neutraal. Hierdoor kan de bijdrage van sideriet aan verzuring bij door sterke droogval beperkt zijn.

Een kanttekening bij de resultaten voor het NO₃MAX scenario, waarbij nitraatrijk grondwater de bodem van de kwelzone bereikt, is dat hoge nitraatconcentraties sulfidenvorming blokkeren. Eerst wordt nitraat preferent gereduceerd alvorens sulfaat kan reduceren. In broekbossen met toestroming van vermest grondwater wordt bij een porievochtconcentratie in de bodem van >100 µmol NO₃/l de reductie van sulfaat geblokkeerd omdat NO₃ preferent wordt gereduceerd (Lucassen et al. 2004). In dunne bodems kan daardoor sulfaatreductie achterwege blijven. In dikkere organisch stofrijke bodems zal het nitraat aan de onderkant van de bodem snel verdwijnen en wordt het bodemprofiel daarboven doorstroomt met nitraatarm, maar sulfaatrijk grondwater. Daar kan dan wel sulfaatreductie optreden. Verder kunnen wisselende waterstanden de opbouw van een 'zuurbom' voorkomen, en de temporele variatie in zuurgraad stabiliseren.

Tabel 2-17: Potentiële opbouw van verzuringscapaciteit door vorming van pyriet in de bodem van kwelgebieden voor verschillende perioden met belasting van sulfaatrijk grondwater (kolommen), en de benodigde periode die nodig is om de voorraad ijzer volledig om te zetten in sulfiden. De tabellen laat verschillende combinaties van stofbelasting in infiltratiegebieden (3 perioden), geochemische situatie (met en zonder nitraatreductie) en 5 verschillende kwelfluxen zien (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). NO_{3MAX} = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO_{4MAX} = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie. De kleuren geven voor elke combinatie aan welke typen bodems kunnen verzuren bij droogval.

Tabel 2-17: Potential build-up of acidification capacity through pyrite formation in the soil of seepage areas for different durations of sulphate-rich groundwater influx (columns), and the time required to fully convert the iron pool into sulphides. The tables show different combinations of loads in recharge areas (3 periods), geochemical situation (with and without nitrate reduction) and 5 seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d). NO_{3MAX} =potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity. SO_{4MAX} =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation. The colors indicate the risk of acidification upon drying (green=no risk, red=risk for all soil types).

Scenario →	Kwel-flux ↓	NO _{3MAX}							
		vorming pyriet in bodem	duur opbouw verzuringcapaciteit door vorming pyriet in bodem						
Duur →			1 j	5 j	10 j	20 j	50 j	100 j	1000 j
Variabele →		FeS ₂	verzuringcapaciteit						
Periode ↓	mm/d	mmol/m ² /j	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²
1961-1970	0.1	24	0.0	0.2	0.5	1.0	2.4	4.9	48.6
1971-2000	0.1	16	0.0	0.2	0.3	0.7	1.6	3.3	32.7
2001-2015	0.1	9	0.0	0.1	0.2	0.4	0.9	1.8	18.5
1961-1970	1	243	0.5	2.4	4.9	9.7	24.3	48.6	486.3
1971-2000	1	163	0.3	1.6	3.3	6.5	16.3	32.7	326.7
2001-2015	1	92	0.2	0.9	1.8	3.7	9.2	18.5	184.7
1961-1970	2	486	1.0	4.9	9.7	19.5	48.6	97.3	972.5
1971-2000	2	327	0.7	3.3	6.5	13.1	32.7	65.3	653.4
2001-2015	2	185	0.4	1.8	3.7	7.4	18.5	36.9	369.5
1961-1970	5	1216	2.4	12.2	24.3	48.6	121.6	243.1	2431.3
1971-2000	5	817	1.6	8.2	16.3	32.7	81.7	163.3	1633.5
2001-2015	5	462	0.9	4.6	9.2	18.5	46.2	92.4	923.7
1961-1970	10	2431	4.9	24.3	48.6	97.3	243.1	486.3	4862.6
1971-2000	10	1633	3.3	16.3	32.7	65.3	163.3	326.7	3267.0
2001-2015	10	924	1.8	9.2	18.5	36.9	92.4	184.7	1847.5
1961-1970	30	7294	14.6	72.9	145.9	291.8	729.4	1458.8	14587.8
1971-2000	30	4900	9.8	49.0	98.0	196.0	490.0	980.1	9800.9
2001-2015	30	2771	5.5	27.7	55.4	110.8	277.1	554.2	5542.4

Scenario →	Kwel-flux ↓	SO _{4MAX}							
		vorming pyriet in bodem	opbouw verzuringcapaciteit door vorming pyriet in bodem						
Duur →			1 j	5 j	10 j	20 j	50 j	100 j	1000 j
Variabele →		FeS ₂	verzuringcapaciteit						
Periode ↓	mm/d	mmol/m ² /j	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²	mol+/m ²
1961-1970	0.1	24	0.1	0.4	0.8	1.5	3.8	7.6	75.5
1971-2000	0.1	16	0.1	0.5	1.0	2.0	4.9	9.8	97.6
2001-2015	0.1	9	0.0	0.2	0.4	0.8	2.1	4.2	42.0
1961-1970	1	243	0.8	3.8	7.6	15.1	37.8	75.5	755.5
1971-2000	1	163	1.0	4.9	9.8	19.5	48.8	97.6	975.7
2001-2015	1	92	0.4	2.1	4.2	8.4	21.0	42.0	420.3
1961-1970	2	486	1.5	7.6	15.1	30.2	75.5	151.1	1511.0
1971-2000	2	327	2.0	9.8	19.5	39.0	97.6	195.1	1951.4
2001-2015	2	185	0.8	4.2	8.4	16.8	42.0	84.1	840.6
1961-1970	5	1216	3.8	18.9	37.8	75.5	188.9	377.7	3777.4
1971-2000	5	817	4.9	24.4	48.8	97.6	243.9	487.8	4878.4
2001-2015	5	462	2.1	10.5	21.0	42.0	105.1	210.1	2101.5
1961-1970	10	2431	7.6	37.8	75.5	151.1	377.7	755.5	7554.9
1971-2000	10	1633	9.8	48.8	97.6	195.1	487.8	975.7	9756.8
2001-2015	10	924	4.2	21.0	42.0	84.1	210.1	420.3	4203.0
1961-1970	30	7294	22.7	113.3	226.6	453.3	1133.2	2266.5	22664.6
1971-2000	30	4900	29.3	146.4	292.7	585.4	1463.5	2927.0	29270.4
2001-2015	30	2771	12.6	63.0	126.1	252.2	630.4	1260.9	12608.9

Legenda: verzuringscapaciteit > zuurbuftercapaciteit ('zuurbom')	
	niet
	voor humusarme minerale bodem met zuurbuftercapaciteit van 3 mol+/m ²
	ook voor humusrijke minerale bodem met zuurbuftercapaciteit van 30 mol+/m ²
	ook voor veraarde veenbodem van 0.5 m dikte met zuurbuftercapaciteit van 165 mol+/m ²

Stikstofmineralisatie

Organische stof in bodems bevat stikstof. De C/N verhouding (g/g) in bodems van beekdalen ligt in de range van ca. 10 tot 20. Bij afbraak van organische stof treedt mineralisatie van dit organisch stikstof op, die daarmee beschikbaar komt voor planten en microben. Op basis van de eerder berekende afbraaksnelheden en genoemde C/N verhoudingen is de potentiële N-mineralisatie berekend. In werkelijkheid zal de netto N-mineralisatie geringer zijn doordat een deel van het vrijgekomen N wordt opgeslagen in in micro-organismen. Verder kan een deel van de NH₄ die gevormd wordt door bacteriën direct worden omgezet in stikstofgas met behulp van anoxische ammonium oxidatie (Strous et al. 1999), mits er ook nitraat beschikbaar is (Hu et al., 2011). Er is daarom voor de netto mineralisatie gewerkt met een factor 0.5 voor de N die vrijkomt bij de afbraak van organische stof. In Tabel 2-19 worden de resultaten weergegeven.

Bij een zeer lage kwelflux van 0.1 mm/d is de geschatte N-mineralisatie relatief gering (ca. 0.5-2 kg N/ha/j). Vanaf een kwelflux van 1 mm/d wordt de N-mineralisatie groot. Bij 1 mm/d is dat ca. 5 tot 20 kg N/ha/j en dat loopt bij een extreem hoge kwelflux van 30 mm/d op naar ca. 100-500 kg N/ha/j (Tabel 2-18). Ter vergelijking: het landelijke gemiddelde van de atmosferische stikstof depositie was 1961-1970: 25.4 kg N/ha/j, 1971-2000: 37.5 kg N/ha/j, 2001-2015: 26.2 kg N/ha/j (data RIVM). De NO₃MAX en SO₄ MAX scenario's hebben vergelijkbare waarden. De mate van denitrificatie van het grondwater voordat het kwelgebied bereikt maakt blijkbaar weinig uit voor de N-mineralisatie in de bodem van het kwelgebied. Bij toestroming van grondwater met de kwaliteit van recent (2001-2015) infiltratiewater is de N-mineralisatie een stuk lager dan de twee voorgaande periode.

Tabel 2-18: *Potentiële N-mineralisatie in de bodem van kwelgebieden door anaerobe afbraak als gevolg van toestroming van nitraat- en/of sulfaatrijk grondwater. Er zijn scenario's voor de stofbelasting in intrekgebieden in drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met nitraatreductie) en vijf verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10, 30 mm/d). NO₃max = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO₄max = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie.*

Tabel 2-18: *Potential N mineralisation in the soil of seepage areas through anaerobic degradation resulting from nitrate and/or sulphate-rich groundwater influx. There are scenarios for the load in recharge areas in three periods, two geochemical situations (without and with nitrate reduction) and five seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10, 30 mm/d). NO₃max = potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity. SO₄max = potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation.*

Periode ↓ Variabele →	Kwelflux	N-mineralisatie door afbraak organische stof				N-mineralisatie door afbraak organische stof			
		NO ₃ MAX	SO ₄ MAX	NO ₃ MAX	SO ₄ MAX	NO ₃ MAX	SO ₄ MAX	NO ₃ MAX	SO ₄ MAX
Scenario →		bij C/N = 10		bij C/N = 20		bij C/N = 10		bij C/N = 20	
C/N-ratio org. stof →		bij C/N = 10		bij C/N = 20		bij C/N = 10		bij C/N = 20	
Eenheid →	mm/d	mol/m ² /j	mol/m ² /j	mol/m ² /j	mol/m ² /j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j	kg N/ha/j
1961-1970	0.1	2.3	2.2	1.1	1.1	1.6	1.6	0.8	0.8
1971-2000	0.1	3.0	2.9	1.5	1.4	2.1	2.1	1.1	1.0
2001-2015	0.1	1.3	1.2	0.6	0.6	0.9	0.9	0.5	0.4
1961-1970	1	23	22	11	11	16	16	8	8
1971-2000	1	30	29	15	14	21	21	11	10
2001-2015	1	13	12	6	6	9	9	5	4
1961-1970	2	46	44	23	22	33	32	16	16
1971-2000	2	60	57	30	29	43	41	21	21
2001-2015	2	26	25	13	12	18	18	9	9
1961-1970	5	114	111	57	56	81	79	41	40
1971-2000	5	150	144	75	72	107	103	54	51
2001-2015	5	64	62	32	31	46	44	23	22
1961-1970	10	228	222	114	111	163	159	81	79
1971-2000	10	301	287	150	144	215	205	107	103
2001-2015	10	129	124	64	62	92	88	46	44
1961-1970	30	684	667	342	334	489	476	244	238
1971-2000	30	903	862	451	431	644	615	322	308
2001-2015	30	386	371	193	186	276	265	138	133

Fosfaatmobilisatie

In de pleistocene beekdalen is een groot deel van de anorganische fosfaat geadsorbeerd aan ijzerhydroxiden. Dit geldt voor zowel kalkarme minerale- als veenbodems (Aggenbach et al. 2013; Emsens et al 2016). Het omzetten van reactief ijzer in sulfiden als gevolg van pyrietoxidatie door aanvoer van sulfaat verlaagd de voorraad van reduceerbaar ijzer en kan daarmee desorbti van fosfaat bevorderen (Lucassen et al. 2004).

Daarom is indicatief berekend hoeveel fosfaat (P-oxalaat fractie) desorbeert als reduceerbaar ijzer (Fe-oxalaat fractie) wordt omgezet naar sulfiden. Daarbij is aangenomen dat het fosfaat dat op de omgezette ijzerfractie was geadsorbeerd vrijkomt en niet opnieuw adsorbeert aan de overgebleven Fe-fractie. De snelheid wordt dan bepaald door de eerder berekende snelheid waarmee de reduceerbare ijzer voorraad wordt verbruikt en de ratio van geadsorbeerde fosfaat en reactief ijzer. Deze ratio is gebaseerd op de ratio van oxalaat-extraheerbaar fosfaat en ijzer van de bodem, voor een viertal verschillende bodemtypen: fosfaatarme minerale bodem (ratio Fe/P = 0.05 mol/mol, Fe_{oxa} = 100 mmol/m²), fosfaatrijkere minerale bodem (ratio Fe/P = 0.10 mol/mol, Fe_{oxa} = 25000 mmol/m²), een fosfaatarme veenbodem van 0.5 m dik (ratio Fe/P = 0.10 mol/mol, Fe_{oxa} = 400 mmol/m²) en een fosfaatrijke veenbodem van 0.5 m dik (ratio Fe/P = 0.20 mol/mol, Fe_{oxa} = 75000 mmol/m²).

De resultaten zijn als volgt. In fosfaatarme minerale bodems komt relatief weinig fosfaat vrij (Tabel 2-19). Bij hogere kwelfluxen komt bij deze bodems al in het eerste jaar alle geadsorbeerde fosfaat vrij. Bij een zeer lage kwelflux (0.1 mm/d) is de P-mobilisatie voor alle vier bodemtypen gering. In fosfaatarme veenbodems loopt fosfaatmobilisatie op met toenemende kwelflux, maar de toename wordt beperkt doordat bij deze bodems bij hoge kwelfluxen het geadsorbeerde fosfaat binnen 1 jaar is uitgeloozd. Bij fosfaatrijke bodems (mineraal en veen) neemt de fosfaatmobilisatie lineair toe met de kwelflux. Dit is mogelijk door een grote voorraad reduceerbaar ijzer. Bij organisch stofrijke bodems hebben SO₄MAX scenario's wegens de grotere toevoer van sulfaat altijd hogere waarden voor desorptie dan de NO₃MAX scenario's.

Als controle zijn de berekende mobilisatiefluxen van fosfaat omgerekend naar porievocht concentraties van PO₄ (P-mobilisatie gedeeld door de kwelflux) (Tabel 2-19). Voor P-arme bodems

worden daarbij bij hogere kwelfluxen realistische concentraties in de range van 1 tot 55 $\mu\text{mol/l}$ berekend. Bij lage kwelfluxen (0.1-1.0 mm/d) lopen de P-concentratie van het porievocht in alle bodemtypen hoog op. Dat geldt ook voor P-rijke bodems, bij de hele range van kwelfluxen. Een deel van deze hoge waarden (tot honderden $\mu\text{mol/l}$) liggen ver boven de gemeten range in porievocht van beekdalbodems waarin fosfaatmobilisatie optreedt. Zo werd in broekbossen met toestroom van sulfaatrijk en nitraatarm grondwater een PO_4 -concentratie tot ca. 60 $\mu\text{mol/l}$ gemeten (Lucassen et al., 2004). In een bevoeid broekbos traden onder invloed van stagnerend oppervlaktewater porievochtconcentraties op tot 80 $\mu\text{mol/l}$ (Aggenbach, 2011). De berekende hoge P-mobilisatie waarden lijken daarmee een sterke overschatting te zijn. Een oorzaak is dat wordt uitgegaan dat alle aangevoerde sulfaat reduceert in de bodem. Dat hoeft echter niet het geval te zijn als gevolg van een relatief reactiekinetiek c.q. trage microbiële omzettingen bij lage temperatuur (Moosa et al., 2005). Een deel van de aangevoerde sulfaat zal daarom de kwelzone ook verlaten door afvoer van kwelwater. Daarnaast verloopt de reductie van sulfaat in het winterhalfjaar bij koude bodemtemperaturen veel langzamer. Daardoor is in sulfaatbelaste kwelzones gedurende de winter de porievochtconcentratie van sulfaat in de bodem veel hoger dan in de zomer, terwijl de porievocht P-concentratie juist een omgekeerd patroon heeft (Lucassen et al. 2005). Daarom zal in de winter de mobilisatie van fosfaat minder groot zijn dan is aangenomen. Een andere sterke overschatting kan treden voor het $\text{NO}_{3\text{MAX}}$ scenario waarbij nitraatrijk grondwater de bodemtoplaag bereikt. Bij een NO_3 concentratie in het porievocht van $> 100 \mu\text{mol/l}$ wordt reductie van sulfaat geblokkeerd omdat NO_3 preferent wordt gereduceerd (Lucassen et al., 2004). Door het ontbreken van sulfaatreductie wordt daardoor ook geen of nauwelijks fosfaat gemobiliseerd en is de porievocht PO_4 -concentratie laag (meestal 0-3 $\mu\text{mol/l}$). Zolang voldoende nitraat de bodemtoplaag indringt zal, ondanks de sterke aanvoer van sulfaat fosfaatmobilisatie zeer beperkt zijn. Als het nitraat echter al dieper in de bodem volledig reduceert, kan hoger op in de bodem wel sterke fosfaatmobilisatie optreden.

Voor P-arme bodems laten de berekeningen zien dat bij hoge kwelfluxen de hele geadsorbeerde fosfaat voorraad snel zou kunnen vrijkomen. Bij hoge kwelfluxen zou dat leiden tot een snelle uitloging. Bij zeer lage kwelfluxen kan dat langer duren en kunnen potentieel de fosfaatconcentraties in het porievocht hoog oplopen (Tabel 2-19) omdat er wel veel sulfaat wordt aangevoerd om vrij veel fosfaat te desorberen maar er weinig grondwater wordt aangevoerd om het vrijgekomen fosfaat te verdunnen tot lage concentraties.

Tabel 2-19: *Potentiële P-mobilisatie door reductie van ijzer als gevolg van toestroming van sulfaatrijk grondwater. Er zijn scenario's voor de stofbelasting in intrekgebieden in drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met nitraatreductie) en vijf verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). $\text{NO}_{3\text{MAX}}$ = potentiële maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. $\text{SO}_{4\text{MAX}}$ = potentiële maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie. De tabel boven zijn resultaten in $\text{mmol P/m}^2/\text{j}$ en de tabel onder in kg P/ha/j . Grijze arcering geeft situaties weer waar al het geadsorbeerde fosfaat binnen 1 jaar gemobiliseerd wordt.*

Tabel 2-19: *Potential P mobilisation through iron reduction resulting from an influx of sulphate-rich groundwater. There are scenarios for the load in recharge areas in three periods, two geochemical situations (without and with nitrate reduction) and five seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d). $\text{NO}_{3\text{MAX}}$ =potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity. $\text{SO}_{4\text{MAX}}$ =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation. Upper table: results in $\text{mmol P/m}^2/\text{y}$; lower table: results in kg P/ha/y . Gray shading shows situations where all adsorbed phosphate is mobilised within 1 year.*

Periode ↓	Kwelflux	P-mobilisatie door sulfidenvorming (mmol P/m ² /j)							
		NO ₃ MAX				SO ₄ MAX			
Scenario →		P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P- arm veen van 0.5 m dik	P- rijk veen van 0.5 m dik	P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P- arm veen van 0.5 m dik	P- rijk veen van 0.5 m dik
Bodemtype/ P-oxalaat voorraad →		0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)	0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)
P _{oxa} /Fe _{oxa}									
Eenheid →	mm/d	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j	mmol P/m ² /j
1961-1970	0.1	1.2	2.4	2.4	4.9	1.9	3.8	3.8	7.6
1971-2000	0.1	0.8	1.6	1.6	3.3	2.4	4.9	4.9	9.8
2001-2015	0.1	0.5	0.9	0.9	1.8	1.1	2.1	2.1	4.2
1961-1970	1	5.0	24	24	49	5	38	38	76
1971-2000	1	5.0	16	16	33	5	49	40	98
2001-2015	1	4.6	9	9	18	5	21	21	42
1961-1970	2	5.0	49	40	97	5	76	40	151
1971-2000	2	5.0	33	33	65	5	98	40	195
2001-2015	2	5.0	18	18	37	5	42	40	84
1961-1970	5	5.0	122	40	243	5	189	40	378
1971-2000	5	5.0	82	40	163	5	244	40	488
2001-2015	5	5.0	46	40	92	5	105	40	210
1961-1970	10	5.0	243	40	486	5	378	40	755
1971-2000	10	5.0	163	40	327	5	488	40	976
2001-2015	10	5.0	92	40	185	5	210	40	420
1961-1970	10	5.0	729	40	1459	5	1133	40	2266
1971-2000	10	5.0	490	40	980	5	1464	40	2927
2001-2015	10	5.0	277	40	554	5	630	40	1261

Periode ↓	Kwelflux	P-mobilisatie door sulfidenvorming (kg P/ha/j)							
		NO ₃ MAX				SO ₄ MAX			
Scenario →		P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P- arm veen van 0.5 m dik	P- rijk veen van 0.5 m dik	P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P- arm veen van 0.5 m dik	P- rijk veen van 0.5 m dik
Bodemtype/ P-oxalaat voorraad →		0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)	0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)
P _{oxa} /Fe _{oxa}									
Eenheid →	mm/d	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j	kg P/ha/j
1961-1970	0.1	0.4	0.8	0.8	1.5	0.6	1.2	1.2	2.3
1971-2000	0.1	0.3	0.5	0.5	1.0	0.8	1.5	1.5	3.0
2001-2015	0.1	0.1	0.3	0.3	0.6	0.3	0.7	0.7	1.3
1961-1970	1	1.5	8	8	15	1.5	12	12	23
1971-2000	1	1.5	5	5	10	1.5	15	12	30
2001-2015	1	1.4	3	3	6	1.5	7	7	13
1961-1970	2	1.5	15	12	30	1.5	23	12	47
1971-2000	2	1.5	10	10	20	1.5	30	12	60
2001-2015	2	1.5	6	6	11	1.5	13	12	26
1961-1970	5	1.5	38	12	75	1.5	59	12	117
1971-2000	5	1.5	25	12	51	1.5	76	12	151
2001-2015	5	1.5	14	12	29	1.5	33	12	65
1961-1970	10	1.5	75	12	151	1.5	117	12	234
1971-2000	10	1.5	51	12	101	1.5	151	12	302
2001-2015	10	1.5	29	12	57	1.5	65	12	130
1961-1970	10	1.5	226	12	452	1.5	351	12	702
1971-2000	10	1.5	152	12	304	1.5	453	12	907
2001-2015	10	1.5	86	12	172	1.5	195	12	391

Tabel 2-20: Potentiele porievochtconcentraties van fosfaat door reductie van ijzer als gevolg van toestroming van sulfaatrijk grondwater. Er zijn scenario's voor de stofbelasting in intrekgebieden in drie perioden, twee geochemische situaties (zonder en met nitraatreductie) en vijf verschillende kwelfluxen (0.1, 1, 2, 5, 10 en 30 mm/d). NO_{3MAX} = potentiele maximale nitraatflux na volledig verbruik van de nitraatreductiecapaciteit. SO_{4MAX} = potentiele maximale sulfaatflux wanneer nitraat volledig wordt gedenitrificeerd door pyrietoxidatie. Grijs arcering geeft situaties waar al het geadsorbeerde fosfaat binnen 1 jaar gemobiliseerd wordt.

Tabel 2-20: Potential pore water phosphate concentrations due to reduction of iron resulting from influx of sulphate-rich groundwater. There are scenarios for the load in recharge areas in three periods, two geochemical situations (without and with nitrate reduction) and five seepage fluxes (0.1, 1, 2, 5, 10 and 30 mm/d). NO_{3MAX} =potential maximum nitrate flux after full consumption of the nitrate reduction capacity. SO_{4MAX} =potential maximum sulphate flux when nitrate is completely denitrified by pyrite oxidation. Gray shading indicates situations where all adsorbed phosphate is mobilised within 1 year.

Periode ↓ Scenario →	Kwelflux	P-concentratie in porievocht door P-mobilisatie door sulfidenvorming (mmol P/m ² /j)							
		NO_{3MAX}				SO_{4MAX}			
Bodentype/ P-oxalaat voorraad →		P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P-arm veen van 0.5 m dik	P-rijk veen van 0.5 m dik	P-arme minerale toplaag	P-rijk minerale toplaag	P-arm veen van 0.5 m dik	P-rijk veen van 0.5 m dik
P_{oxa}/Fe_{oxa}		0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)	0.05 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.10 (mol/mol)	0.20 (mol/mol)
Eenheid →	mm/d	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l
1961-1970	0.1	33	67	67	133	52	103	103	207
1971-2000	0.1	22	45	45	90	67	134	134	267
2001-2015	0.1	13	25	25	51	29	58	58	115
1961-1970	1	14	67	67	133	14	103	103	207
1971-2000	1	14	45	45	90	14	134	110	267
2001-2015	1	13	25	25	51	14	58	58	115
1961-1970	2	7	67	55	133	7	103	55	207
1971-2000	2	7	45	45	90	7	134	55	267
2001-2015	2	7	25	25	51	7	58	55	115
1961-1970	5	3	67	22	133	3	103	22	207
1971-2000	5	3	45	22	90	3	134	22	267
2001-2015	5	3	25	22	51	3	58	22	115
1961-1970	10	1	67	11	133	1	103	11	207
1971-2000	10	1	45	11	90	1	134	11	267
2001-2015	10	1	25	11	51	1	58	11	115
1961-1970	10	1	200	11	400	1	310	11	621
1971-2000	10	1	134	11	269	1	401	11	802
2001-2015	10	1	76	11	152	1	173	11	345

2.6.3 Conclusies

Op basis van chemische balansberekeningen blijkt dat nitraatrijk en sulfaatrijk grondwater potentieel voor grote effecten kan zorgen. Zowel het gedrag van organische stof (vergroten afbraak) wordt beïnvloed, als ook de ijzer- en zwavelchemie (meer omzetting van vrij ijzer naar sulfiden), de zuur/basenuitwisseling (meer opbouw verzuringscapaciteit en risico op verzuring bij droogval), de N-mineralisatie (verhoogd) en P-mobilisatie (verhoogd). Bij specifieke combinaties van bodemeigenschappen kunnen bepaalde effecten ook al op korte termijn (<10 jaar) optreden. De geochemische effecten van toestroming van vermist grondwater zijn samengevat in Tabel 2-21.

Tabel 2-21: Globale evaluatie van de biogeochemische effecten in kwelzones van toestromend nitraat en/of sulfaatrijk grondwater. De aangegeven ranges voor duur en stoffluxen zijn indicatief op basis van massabalansberekeningen en dienen vooral om eerste orde inzicht te verkrijgen in de condities waarin nutriëntenrijke kwel een risico vormt.

Tabel 2-21: General evaluation of the biogeochemical effects of incoming nitrate and/or sulphate-rich groundwater in seepage zones. The indicated ranges for duration and solid fluxes are indicative based on mass balance calculations and mainly serve to obtain a first-order insight into the conditions in which nutrient-rich seepage poses a risk.

Tijdsduur sterke afbraak voorraad organische stof door aanvoer van nitraat en/of sulfaat			
Kwelflux (mm/d)	Type bodem		
	Humusarm mineraal	Humusrijk mineraal	Dun veen
<1			
1-5			
>5			

Tijdsduur verbruiken voorraad reactief ijzer door aanvoer van					Legenda tijdsduur (j)	
Kwelflux (mm/d)	Type bodem				<1	
	Fe-arm	Fe-rijk	Fe-arm veen	Fe-rijk veen	1-10	
<1					10-100	
1-5					100-1000	
>5					>1000	

Tijdsduur (jaar) voor opbouw verzuringscapaciteit groter dan zuurbuffercapaciteit door aanvoer van sulfaat ('zuurbom')			
Kwelflux (mm/d)	Type bodem		
	Humusarm	Humusrijk	Dun veen
<1	1?	1?	?
1-5	≥5	≥20	≥50
>5	≥1-10	≥5	≥10

N-mineralisatie (kg N/ha/j) door afbraak organische stof a.g.v. aanvoer van nitraat en/of sulfaat		
Kwelflux (mm/d)	C:N ratio organische stof	
	10	20
<1	1-20	0.5-10
1-5	20-100	10-50
>5	100-1000	50-500

P-mobilisatie (kg P/ha/j) door aanvoer van sulfaat				
Kwelflux (mm/d)	Type bodem			
	P-arm	P-rijk	P-arm veen	P-rijk veen
<1	0.1-1	1-10	1-10	1-10
1-5	ca. 2*	10-100	ca.10*	10-100
>5	ca. 2*	100-1000	ca.10*	100-1000

* = voorraad geadsorbeerde fosfaat snel (1 j) volledig gemobiliseerd

Opgemerkt wordt dat de gebruikte berekeningen alleen op massabalansen zijn gebaseerd en daarmee geen rekening houden met vertraging van omzettingen als gevolg van beperkingen door reactiekinetiek en/of afbreekbaarheid van organisch materiaal. Voor sulfaat speelt reactiekinetiek een grote rol: bij lage bodemtemperaturen verloopt sulfaatreductie langzaam. De nitraatconcentratie beïnvloedt reacties waarbij sulfaat betrokken is, sterk omdat nitraat preferent wordt gereduceerd. Bij toestroming van water dat zowel nitraat- als sulfaatrijk is wordt er daarom nauwelijks sulfaat gereduceerd zolang er nog voldoende nitraat aanwezig is. Daarnaast spelen ook de ruimtelijke verdeling van reactieve stoffen in de bodem en de dikte van een eventuele sterk organische laag een grote rol. Zo kan in dunne bodems nitraatrijk grondwater de reductie van sulfaat -en daarmee ook de mobilisatie van fosfaat- onderdrukken, terwijl in dikkere organische profielen meerdere redoxfronten aanwezig kunnen zijn. Aan de onderkant van het profiel kan sprake zijn van nitraatreductie terwijl hoger in het profiel reductie van sulfaat plaatsvindt. Bij de bespreking van de resultaten van de stofbalansberekeningen zijn daarom op basis van dergelijke inzichten verdere nuances aangebracht in de interpretatie van de resultaten.

De balansberekeningen laten zien dat de biochemische effecten van verschillende grondwaterkwaliteit groot kunnen zijn en in specifieke situaties ook op korte termijn grote effecten kunnen hebben op de bodem in kwelzones. Deze grote effecten kunnen deels worden verklaard doordat een relatief kleine oppervlakte in kwelgebieden grondwater ontvangt uit een veel grotere oppervlakte aan intrekgebied. De water- en stofflux wordt daarmee langs de stroombaan geconcentreerd. Een hoge concentratie aan NO_3 en/of SO_4 in het infiltratiegebied vermenigvuldigt zich zo met de geconcentreerde waterflux tot (zeer) hoge stofbelastingen. Dit geldt in nog sterkere mate voor gebieden met veel kwel. Hoge stoffluxen leiden dan bij bodems met een geringe voorraad aan organische stof, reactief ijzer en een gering zuurbuffervermogen tot snelle en grote hydro- en geochemische veranderingen. Bodems met veel organisch stof en reactief ijzer zijn beter gebufferd tegen uitputting en opbouw van een verzuringscapaciteit die de zuurbuffercapaciteit overschrijdt ('zuurbom'). Maar bij hoge kwelfluxen en bijbehorende hoge belastingen met nitraat en/of sulfaat kunnen zelfs dergelijke bodems sterk veranderen.

Op basis van de stofbalansberekeningen blijkt het bodemchemisch effect van volledig gedenitrificeerd grondwater slechts weinig te verschillen van niet gedenitrificeerd water. De effecten op afbraak van organische stof bij een lagere nitraatbelasting in het denitrificatie scenario worden in sterke mate vervangen door een afbraak als gevolg van de verhoogde sulfaatbelasting. Wel leidt een hogere sulfaatbelasting in het denitrificatie scenario tot meer pyrietvorming, meer opbouw van verzuringscapaciteit en kan ook tot verhoogde mobilisatie van fosfaat leiden. Wanneer denitrificatie in het watervoerende pakket voornamelijk plaatsvindt door afbraak van organische stof, zal de sulfaatbelasting geringer zijn en daarmee ook de chemische effecten in de bodem van kwelgebieden.

In het verleden heeft de hoge zwaveldepositie sterk bijgedragen aan een verhoogde sulfaatbelasting van het grondwater. De toestroming van matig oud grondwater dat in deze periode is geïnfiltrerd vormt daarmee ook een groot risico voor de geochemische duurzaamheid van kwelgebieden. Zo kan in 2020 een kwelzone worden gevoed met 55 jaar oud grondwater dat in 1965 bij zeer hoge S-depositie is geïnfiltrerd. De diverse geochemische effecten zijn het sterkst voor water dat in de periode 1970-2000 is geïnfiltrerd. De chemische samenstelling van dit grondwater wordt zowel bepaald door de hoge S-depositie als ook de (zeer) hoge nitraatbelasting door de hoge bemestingsdruk uit die periode. Grondwater dat meer recent (na 2000) is geïnfiltrerd heeft als gevolg van sterk verlaagde S-emissies en strengere N-bemestingsnormen gemiddeld een lagere belasting aan nitraat en sulfaat. Absoluut gezien is die echter nog steeds hoog en zorgt daarmee nog steeds voor grote effecten in kwelgebieden.

3. Beoordeling effecten vermist grondwater en interne maatregelen

3.1 Bepalen kritische belasting met nutriënten en sulfaat voor natuur in kwelgebieden

3.1.1 Aanpak

Vraag 7:

Wat is de kritische belasting voor nutriënten en sulfaat in kwelgebieden waarboven de in beekdallandschappen aanwezige habitats niet langer in staat zijn veranderde stoffluxen zonder negatieve verandering van standplaatscondities op te vangen en er sprake is van blijvende vermindering in habitatkwaliteit?

Voor het bepalen van kritische belastingen van stoffen die door grondwater worden aangevoerd zijn in theorie twee benaderingen mogelijk. De eerste is een empirische aanpak door vast te stellen hoe het functioneren en kwaliteit van ecosystemen wordt beïnvloed door uiteenlopende niveaus van stoffluxen. De tweede is een modelmatige aanpak waarbij met een model wordt nagegaan hoe een belasting door werkt op het functioneren en de kwaliteit van ecosystemen.

Een empirische aanpak kan bestaan uit een veld- of mesocosmos experiment waarbij de blootstelling aan bepaalde belasting wordt geëvalueerd. Zulke experimenten in relatie tot nutriëntenbelasting door toestroming van grondwater zijn op dit moment weinig uitgevoerd. Als er al experimenten zijn gedaan, betreft het experimenten waarbij een ecosysteem of mesocosmos aan een bepaalde stofconcentratie wordt blootgesteld en niet aan een specifieke aanvoer (flux). Voor aanvoer van stikstof uit de lucht is wel veel experimenteel onderzoek verricht in een brede range van ecosystemen door blootstelling aan uiteenlopende fluxen van stikstof met bemestingsexperimenten (Bobbink & Hettelingh 2011). Op basis daarvan, in combinatie met modellering van nutriëntenfluxen, zijn kritische depositie waarden voor stikstofdepositie afgeleid waarboven een ecosysteem wordt aangetast.

Een andere empirische aanpak kan bestaan uit het vergelijken van uiteenlopende situaties in het veld. Zulke studies zijn bijvoorbeeld uitgevoerd in broekbossen door (Lucassen et al. 2005) en door De Mars et al (2019) in kalktufbronnen. In zulke studies is gekeken naar de relatie van de ecosysteemtoestand (vegetatie, voorkomen/ abundantie van soorten) met de concentratie van het porievocht en (uitstromende) oppervlaktewater en de effecten daarvan op biogeochemische processen. In zulke studies is echter niet gekeken naar stofbelasting. De reden waarom wel de stofconcentratie, maar niet de flux gemeten wordt, is dat concentraties eenvoudig meetbaar zijn. Stoffluxen zijn niet direct meetbaar, en vergen naast de concentratie ook kwantificering van de kwelflux.

Een zeldzaam voorbeeld waarbij de bijdrage van de stofflux door grondwatertoevoer is gekwantificeerd in veldsituaties van terrestrische beekdalecosystemen is gedaan door Olde-Venterink et al. (2002). Daarbij zijn op basis van uitgebreide metingen stofbalansen voor N en P opgesteld. Een ander voorbeeld van kwantificering van toevoer van nutriënten door grondwater is een studie van Koerselman (1990) in kraggeverlandingen. De accuraatheid van zulke stofbalansstudies voor de bijdrage van grondwater hangt dan onder andere af van hoe goed grondwaterfluxen naar de toplaag van de bodem gekwantificeerd worden met indirecte metingen (zie par. 2.1.3 en Tekstkader 2-3). Voor aquatische systemen als meren, rivieren en kustwateren zijn bijzonder veel voorbeelden te vinden van stofbelasting van het aquatische systeem door kwel. Belangrijke praktische redenen hiervoor zijn dat op schaal van een meer of plas het relatief gemakkelijk is de waterbalans te bepalen en onder water de uitwisseling van water tussen bodem en oppervlaktewater direct kan worden gemeten met kwelometers.

Een modelmatige aanpak is in theorie mogelijk door een combinatie van modellering van grondwaterstroming, stoftransport, biogeochemische en ecologische processen. Een realistische modellering van de biogeochemische en ecologische processen zal zulke modellen snel zeer complex maken.

Aangezien er nauwelijks literatuur is voor een onderbouwing van aanvoerfluxen door grondwatertransport in terrestrische ecosysteemtypen, volgen we hier een vereenvoudigde rekenmethode. Hierbij maken we gebruik van de eerder uitgevoerde kwantificering van stoffluxen (par.2.5) en de potentiële consequenties voor omzettingsprocessen in de bodem van kwelzones (par.2.6). Op basis van een aantal criteria die zijn gebaseerd op biogeochemische effecten in de bodem worden bovengrenzen gesteld aan stoffluxen voor NO₃ en SO₄ (Tabel 3-1). Vervolgens wordt afhankelijk van de kwelflux de bijbehorende stofconcentratie berekend.

De betreffende situatie wordt potentieel bedreigd met een te hoge stofflux wanneer de berekende stofconcentratie lager is dan de gemiddelde stofconcentratie van het toestromende grondwater dat ontstaan is uit recent geïnfiltreerd water in landbouwgebied (2001-2015; voor NO₃ 0.97 mmol/l en voor SO₄ 1.15 mmol/l; zie Tabel 2-12, 'at risk'). Deze aanpak levert een grove inschatting van de risico's van hoge stoffluxen in kwelgebieden. Deze geeft dus geen 'harde' grenswaarden, maar wel een risico-inschatting wanneer grondwater gevoede ecosystemen potentieel een groot risico lopen voor degradatie, en hoe dat samenhangt met ecosysteemtype, bodemtype en kwelflux.

3.1.2 Resultaat

Voor grondwater gevoede ecosystemen zijn indicatieve maximale waarden voor de stofbelasting van het kwelgebied en voor de stofconcentratie van het grondwater dat de kwelzone voedt, uitgewerkt op basis van de belasting met minerale stikstof, afbraak van organische stof, N-mineralisatie en opbouw van verzuringscapaciteit. In Tabel 3-1 wordt voor elk van deze vier processen een criterium gegeven met toelichting en uitgangspunten voor de uitwerking van grenswaarden voor stofbelasting.

Tabel 3-1: *Overzicht van processen en criteria voor grenswaarden voor stofbelasting voor grondwater gevoede ecosystemen.*

Tabel 3-1: *Overview of processes and criteria determining critical limits for solid loads in groundwater-fed ecosystems.*

Proces	Criterium	Onderbouwing	Uitgangspunten voor onderbouwing
Belasting met minerale stikstof door toevoer van NO ₃	Moet lager zijn dan de kritische depositiewaarde voor atmosferische stikstofdepositie	<ul style="list-style-type: none"> • Extra input van minerale stikstof kan een groot effect hebben op het functioneren van het ecosysteem; kritische depositiewaarde voor N-depositie zijn wetenschappelijk onderbouwd; • Het criterium houdt geen rekening met dat toevoer van nitraat door grondwater een andere effect kan hebben op de stikstofhuishouding dan toevoer via atmosferische depositie • Het criterium houdt geen rekening met het feit dat in de Nederlandse situatie de kritische depositiewaarde wordt overschreden door de atmosferische depositie 	Er wordt gewerkt met de kritische depositiewaarden die in Nederland voor habitattypen worden gebuikt
Anaërobe afbraak van organische stof door toevoer van NO ₃ en SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Moet lager zijn dan 5% van de primaire productie van het ecosysteem 	<ul style="list-style-type: none"> • Een nat terrestrisch ecosysteem moet organisch stof kunnen accumuleren en veenvorming moet mogelijk blijven; • Een grenswaarde voor de afbraak is lastig te bepalen; deze moet in ieder geval een stuk lager zijn dan de primaire productie, 	<ul style="list-style-type: none"> • Voor primaire productie gerekend met boven en ondergrondse productie door de vegetatie; • Een globale range wordt afgeleid uit literatuur; wegens de beperkte beschikbaarheid van metingen wordt met een range voor laag productieve en hoog productieve habitattypen gewerkt

extra N-mineralisatie a.g.v. anaerobe afbraak van organische stof door toevoer van NO ₃ en SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Moet lager zijn dan 20% van de netto N-mineralisatie van het ecosysteem 	<ul style="list-style-type: none"> • De netto N-mineralisatie is vaak een grote flux op de N-balans; sterke toename daarvan kan een groot effect hebben op de stikstofbeschikbaarheid; • Een grenswaarde is lastig te bepalen; deze moet in ieder geval een stuk lager zijn dan de netto N-mineralisatie van een goed functionerend ecosysteem 	<ul style="list-style-type: none"> • Voor netto N-mineralisatie wordt gewerkt met opgave in de literatuur; wegens de beperkte beschikbaarheid van metingen wordt met een range voor laag productieve en hoog productieve habitattypen gewerkt
Opbouw verzuringscapaciteit door aanvoer van SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Toename van verzuringscapaciteit in 30 jaar moet lager zijn dan 20 % van de zuurbuftercapaciteit 	<ul style="list-style-type: none"> • Handhaven van hoge basenrijkdom en het voorkomen van extreme verzuring moet op een lange gewaarborgd zijn; • Een grenswaarde voor de verzuringscapaciteit is lastig te bepalen; de verzuringscapaciteit moet in geval veel lager zijn dan de zuurbuftercapaciteit ten einde sterke verzuring te voorkomen 	<ul style="list-style-type: none"> • Er wordt uitgegaan van zuurgraadbuffering door alleen kationuitwisseling; • De analyse wordt uitgevoerd voor drie situaties van de bodem: een organisch stofarme zandbodem (lage buftercapaciteit), een organisch stofrijke zandbodem (hoge buftercapaciteit) en een dunne veenbodem van 0.5 dik (relatief hoge buftercapaciteit)

Belasting met minerale stikstof door toevoer van nitraat

Gesteld is dat de belasting met minerale stikstof door aanvoer van grondwater naar een kwelzone lager moet zijn dan de kritische depositiewaarde voor atmosferische stikstofdepositie voor een voortbestaan van een habitatype. De kritische depositiewaarde voor stikstof is voor de uitwerking van het Programma Aanpak Stikstof (PAS) gedefinieerd als *"de grens, waarboven het risico niet kan worden uitgesloten dat de kwaliteit van het habitatype significant wordt aangetast als gevolg van de verzurende en/of vermestende invloed van de atmosferische stikstofdepositie"* (Van Dobben & Van Hinsberg 2008). Kritische depositie waarden voor habitattypen en natuurtypen zijn afkomstig uit de herstelstrategieën van de PAS. Wanneer deze waarden worden vertaald naar nitraatconcentratie van het toestromende grondwater afhankelijk van de kwelflux dan blijkt er een grote range te bestaan van de maximale nitraatconcentratie van het toestromende grondwater. Deze is zeer laag (enkele <0.05 mmol/l) voor kwelfluxen hoger dan 1 mm/d en hoog (1.5-4.9 mmol/l) bij zeer lage kwelfluxen van 0.1 mm/d. Dat betekent dat bij toestroming van weinig gedenitrificeerd grondwater uit intrekgebied met bemesting bij relatief hoge kwelfluxen er een belasting op treedt die hoger is dan de kritische waarden voor N-depositie.

Tabel 3-2: *Maximale fluxen en concentraties van nitraat en sulfaat van het toestromende grondwater naar de kwelzone op basis van een aanname voor een maximaal belasting met stikstof die overeenkomt met de kritische waarde voor N-depositie. Op basis van maximale stoffluxen zijn voor verschillende waarde van de kwelflux stofconcentraties berekend. Rode cellen zijn situaties "at risk" waarin de NO₃-concentratie van het toestromende grondwater dat recent is geïnfilteerd vaak hoger is de berekende maximale concentratie.*

Tabel 3-2: *Critical fluxes and concentrations of nitrate and sulphate from the incoming groundwater to the seepage zone for different nature types, based on an assumed critical nitrogen load corresponding to the existing critical value for N deposition. Concentrations have been calculated for different seepage fluxes based on the critical fluxes. Red cells are situations "at risk", where the NO₃ concentration of recently infiltrated groundwater is often higher than the calculated critical concentration.*

Habitattype/ natuurtipe	Kritische waarden voor atmosferische N-depositie		maximale NO ₃ concentratie toestromende grondwater bij kwelflux:					
	kg N/ha/j	mmol/m ² /j	0.1 mm/d	1 mm/d	2 mm/d	5 mm/d	10 mm/d	30 mm/d
			mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Zwakgebufferde vennen (H3130)	9	57.1	1.564	0.156	0.078	0.031	0.016	0.005
Zure vennen (H3160)	10	74.1	2.030	0.203	0.102	0.041	0.020	0.007
Vochtige heiden, hogere zandgronden (H4010A)	17	121.4	3.326	0.333	0.166	0.067	0.033	0.011
Heischrale graslanden (H6230), vochtige kalkarme variant	10	74.1	2.030	0.203	0.102	0.041	0.020	0.007
Blauwgraslanden (H6410)	15	107.1	2.934	0.293	0.147	0.059	0.029	0.010
Overgangs- en trilvenen, trilvenen (H7140A)	17	121.4	3.326	0.333	0.166	0.067	0.033	0.011
Galigaanmoerassen (H7210)	22	157.1	4.304	0.430	0.215	0.086	0.043	0.014
Kalktufbronnen (H7220)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Kalkmoerassen (H7230)	16	114.2	3.129	0.313	0.156	0.063	0.031	0.010
Hoogveenbossen (H91D0)	25	180	4.932	0.493	0.247	0.099	0.049	0.016
Vochtige alluviale bossen, beekbegeleidende bossen (H91E0C)	26	185.7	5.088	0.509	0.254	0.102	0.051	0.017
Bron en bovenloop	19	135.7	3.718	0.372	0.186	0.074	0.037	0.012
Grote-zeggenmoeras	24	171.4	4.696	0.470	0.235	0.094	0.047	0.016
Dotterbloemgrasland van beekdalen	20	142.9	3.915	0.392	0.196	0.078	0.039	0.013

Anaërobe afbraak van organische stof door toevoer van nitraat en sulfaat

Voor de maximale afbraak door toevoer van NO₃ en SO₄ door toestroming van grondwater wordt gesteld dat deze maar een geringe fractie (5%) mag bedragen van de netto primaire productie van grondwatergevoede ecosystemen. Over de netto primaire productie van grondwatergevoede natuurtypen in Nederlandse beekdalen is zeer weinig informatie. Bovengrondse productiviteit of peak standing crop van vaatplanten wordt wel regelmatig gemeten, maar metingen aan ondergrondse productiviteit (wortels) en mossen vindt nauwelijks plaats. Het meenemen van productie van wortelbiomassa en mossen is belangrijk omdat de ondergrondse productiviteit en die van mossen sterk kan bijdragen aan de totale productiviteit (Bérubé & Rochefort 2018). Studies waarin boven- en ondergrondse productiviteit is gemeten in (half)natuurlijke vegetaties zijn schaars. Een beperkte screening van literatuur leverde diverse opgaven op voor veenvegetaties in het noordelijk deel noordelijk halfrond (Tabel 3-3). De range is groot en sterk afhankelijk van de nutriëntenrijkdom. Lage productiviteit is gemeten in basenarme trilvenen en de hoogste in begroeiingen van grote helofyten waartoe ook grote zeggenvegetaties en rietlanden behoren. Veel van de gerefereerde metingen zijn afkomstig zijn uit de boreale zone en kunnen daarom minder representatief zijn voor de netto productiviteit in de gematigde klimaatzone waar de temperatuur hoger is, het groeiseizoen langer en de zomer kortere dagen heeft. Voor (half)natuurlijke grondwaterafhankelijke graslanden zijn geen opgaven gevonden. We vermoeden dat die binnen de totale meetrange van vegetatietypen in Tabel 3-3 vallen.

Voor het afleiden van bovengrenzen voor stofbelasting met NO₃ en SO₄ zijn we uitgegaan van een laag productieve vegetatie (200 g/m²/j), een matig productieve vegetatie (500 g/m²/j) en een sterk productieve vegetatie (1000 g/m²/j).

Voor de berekening van de maximale stofbelasting in een kwelgebied is uitgegaan van dat niet meer dan 5 % van de primaire productie door NO₃ of SO₄ mag worden afgebroken. Verder is uitgegaan dat van een koolstofgehalte van 50 % in de plantenbiomassa. Er is een situatie met uiteenlopende kwelfluxen doorgerekend voor belasting met NO₃ en ook voor belasting met SO₄ op basis van respectievelijk vergelijking 2-1 en 2-2.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 3-4. De belasting met NO₃ kan hoger zijn dan die met SO₄ op basis van mmol/m²/j. Deze belastingen leveren bij diverse combinaties van een hoge kwelflux en productiviteit van de vegetatie lage stofconcentraties op voor nitraat en sulfaat die snel worden overschreden bij toestroming van vermest grondwater ('at risk'; rode cellen in Tabel 3-4). Bij een lage kwelflux (0.1 mm/d voor NO₃ en 0.1-1 mm/d voor SO₄) kunnen de concentraties extreem

hoog zijn. Het ecosysteem zou dan weinig gevoelig zijn voor afbraak door toestroming van vermist grondwater. In meer productieve ecosystemen is dit ook het geval bij matige kwelfluxen. Deze uitwerking laat zien bij hogere kwelfluxen er een risico is voor te sterke afbraak van organische stof door toestroming van NO₃ of SO₄-rijk grondwater. Laag-productieve ecosystemen zijn ook al gevoelig bij relatief lage kwelfluxen.

Tabel 3-3: *Overzicht van netto primaire productie moerasvegetaties in hoeveelheid droge stof biomassa. Alle opgaven betreft het noordelijk deel van het noordelijke halfmond. Het getal zonder haakjes is de gemiddelde waarde en getallen tussen haakjes zijn de minimum en maximum waarden.*

Tabel 3-3: *Overview of net primary production of different wetland vegetation types from literature, in units of dry biomass. All values apply to the northern part of the northern hemisphere. Mean value; minimum and maximum in brackets.*

Type ecosysteem	Netto productiviteit g/m ² /j	Referentie
trilveenvegetatie basenarm (poor fen)	217 (41-365)	Bona et al. (2018)
trilvenen matig basenrijk (moderately rich fen)	(366-514)	Bérubé & Rochefort (2018)
trilveenvegetatie basenrijk (rich fen)	280 (122-505)	Bona et al. (2018)
middelgrote en grote zeggen vegetatie	(700-1500)	Brinson et al. (1981)
grote zeggen, andere hoge helofytvegetatie, rietgras vegetatie (march)	1167 (297-2297)	Bona et al. (2018)
natte bossen en struwelen (swamp)	892 (483-1699)	Bona et al. (2018)

Tabel 3-4: *Maximale fluxen en concentraties van nitraat en sulfaat van het toestromende grondwater naar de kwelzone op basis van maximaal 5% extra afbraak door deze stoffen t.o.v. de 'normale' netto primaire productie. De bovenste tabel betreft berekeningen met afbraak door alleen nitraat en de onderste tabel met afbraak door alleen sulfaat en geen nitraat. Op basis van de maximale stoffluxen zijn voor verschillende waarde van de kwelflux stofconcentraties berekend. Rode cellen zijn situaties 'at risk' waarin de stofconcentratie van het toestromende grondwater dat recent is geïnfiltrerd vaak hoger is de berekende maximale concentratie.*

Tabel 3-4: *Critical fluxes and concentrations of nitrate and sulphate from the incoming groundwater to the seepage zone, based on a maximum of 5% extra degradation by these substances compared to the 'normal' net primary production. The upper table shows calculations assuming breakdown by nitrate only, the lower table assuming breakdown by sulphate only. Based on the critical fluxes, concentrations have been calculated for different seepage fluxes. Red cells are situations 'at risk', where the substance concentration of recently infiltrated groundwater is often higher than the calculated critical concentration.*

Productiviteit ↓ Variabele →	Netto primaire productiviteit (NPP)	Maximale afbraak door vermist grondwater (5% van NPP)	Maximale flux NO ₃	Maximale NO ₃ concentratie toestromende grondwater					
				0.1 mm/d	1 mm/d	2 mm/d	5 mm/d	10 mm/d	30 mm/d
Eenheid →	g/m ² /j	g/m ² /j	mmol/ m ² /j	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
laag	200	10	416	11.40	1.14	0.57	0.23	0.11	0.04
matig	500	25	1041	28.51	2.85	1.43	0.57	0.29	0.10
sterk	1500	75	3122	85.54	8.55	4.28	1.71	0.86	0.29

Productiviteit ↓ Variabele →	Netto primaire productiviteit (NPP)	Maximale afbraak door vermest grondwater (5% van NPP)	Maximale flux SO ₄	Maximale SO ₄ concentratie toestromende grondwater					
				0.1 mm/d	1 mm/d	2 mm/d	5 mm/d	10 mm/d	30 mm/d
Eenheid →	g/m ² /j	g/m ² /j	mmol/ m ² /j	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
laag	200	10	238	6.52	0.65	0.33	0.13	0.07	0.02
matig	500	25	595	16.29	1.63	0.81	0.33	0.16	0.05
sterk	1500	75	1784	48.88	4.89	2.44	0.98	0.49	0.16

Extra N-mineralisatie door anaerobe afbraak van organische stof door toevoer van NO₃ en SO₄

Voor de maximale afbraak door toevoer van NO₃ en SO₄ door toestroming van grondwater wordt gesteld dat extra N-mineralisatie door toevoer van vermest grondwater hooguit 20% van de 'normale' netto N-mineralisatie mag bedragen. In Tabel 3-5 wordt een overzicht gegeven van literatuuropgaven van netto N-mineralisatie. De meeste daarvan betreft metingen in Nederland en België. Die van Olde Venterink et al. (2002) zijn afkomstig uit beekdalen. De netto N-mineralisatie bestrijkt een grote range (16-1434 mmol/m²/j = 2-201 kg N/ha/j). Uit opgave op niveau van vegetatietype blijkt dat vegetatietypen die bekend staan als nutriëntenarm (Blauwgrasland, kleine-zegge slaapmosvegetatie) een lage N-mineralisatie hebben en eutrafente vegetatietypen een hoge. Er wordt voor de berekeningen uitgegaan van een 'normale' N-mineralisatie van 200 mmol/m²/j voor nutriëntenarme vegetatietypen, 400 mmol/m²/j voor matig nutriëntenrijke vegetatietypen en 1000 mmol/m²/j voor nutriëntenrijke vegetatietypen.

Voor de rest van de berekeningen zijn de volgende stappen uitgevoerd. Uitgangspunt is dat extra N-mineralisatie als gevolg van anaerobe afbraak door aanvoer van NO₃ of SO₄ hooguit 20% mag bedragen van de normale netto N-mineralisatie. Vervolgens is berekend op basis van een C:N ratio van 15 voor het organische stof in de bodem hoeveel afbraak daarvoor nodig is. Op basis van deze afbraakflux is berekend hoeveel belasting met NO₃ of SO₄ nodig volgens respectievelijk Vergelijking 2-1 en Vergelijking 2-2. De aldus verkregen maximale fluxen voor NO₃ en SO₄ zijn vertaald naar stofconcentraties afhankelijk van de kwelflux.

De resultaten staan in Tabel 3-6 en geeft een sterk vergelijkbaar beeld met de uitkomsten van de analyse op basis van een maximum voor extra afbraak van organische stof (zie boven). Bij hogere kwelfluxen gaat in alle situaties voor nutriëntenrijkdom van de bodem te veel extra N-mineralisatie optreden. Bij lage kwelfluxen (0.1-1 mm/d voor N-mineralisatie door NO₃ en 0.1 mm/d voor N-mineralisatie door SO₄) vormt extra N-mineralisatie nog geen groot risico. Deze uitwerking laat zien bij hogere kwelfluxen er een risico is voor te sterke afbraak van organische stof door toestroming van NO₃ of SO₄-rijk grondwater. Ecosystemen die een lage N-mineralisatie hebben zijn ook al gevoelig bij relatief lage kwelfluxen.

Tabel 3-5: Overzicht van gemeten netto N-mineralisatie in vegetatietypen. Het getal zonder haakjes is de gemiddelde waarde, het getal achter '±' is de standaardfout en getallen tussen haakjes zijn de minimum en maximum waarden.

Tabel 3-5: Overview of measured net N mineralization in different vegetation types. Values are given as mean standard error; numbers in brackets are the minimum and maximum.

Type vegetatie ↓	Land	Netto N-mineralisatie kg N/ha/j	Netto N-mineralisatie mmol/m2/j	Aantal meetpunten	Referentie
Eenheid →					
Blauwgrasland (Molinion)	NL+BE	29 ± 6	207 ± 43	8	Olde-Venterink et al. 2002
Dotterbloem-hooiland (Calthion)	NL+BE	45 ± 14	321 ± 100	7	Olde-Venterink et al. 2002
Gestreepte witbol grasland	NL+BE	108 ± 24	771 ± 171	6	Olde-Venterink et al. 2002
Kleine zeggen vegetatie van Zwarte zegge (Caricion curto-nigrae)	NL+BE	19 ± 9	136 ± 64	6	Olde-Venterink et al. 2002
Kleine zeggen vegetatie van Zompzegge (Caricion curto-nigrae)	NL+BE	43 ± 13	307 ± 93	3	Olde-Venterink et al. 2002
Kleine zegge -slaapmos vegetatie	Finland	21	150	1	Hartsok et al. 2016
Scherpe zegge moeras (Magnocaricion)	NL+BE	58 ± 10	414 ± 71	5	Olde-Venterink et al. 2002
Glyceria maxima vegetatie	NL+BE	133 ± 23	950 ± 164	9	Olde-Venterink et al. 2002
korte vegetaties	NL+BE	(2-201)	(16-1434)	110	Fujita et al. 2013
struweel	NL+BE	(4-74)	(32-528)	19	Fujita et al. 2013
loofbos	NL+BE	(6-74)	(43-528)	12	Fujita et al. 2013

Tabel 3-6: Maximale fluxen en concentraties van nitraat en sulfaat van het toestromende grondwater naar de kwelzone op basis na maximaal 20% extra netto N-mineralisatie door deze stoffen t.o.v. de 'normale' N-mineralisatie. De bovenste tabel is voor wanneer alleen gerekend wordt met afbraak door nitraat en de onderste tabel voor wanneer alleen sulfaat en geen nitraat bijdraagt aan afbraak van organisch materiaal. Op basis van maximale stoffluxen zijn voor verschillende waarde van de kwelflux stofconcentraties berekend. Rode arcering zijn situaties 'at risk' waarin de stofconcentratie van het toestromende grondwater dat recent is geïnfiltrerd vaak hoger is de berekende maximale concentratie.

Tabel 3-6: Critical fluxes and concentrations of nitrate and sulphate from the incoming groundwater to the seepage zone, based on a maximum of 20% extra net N mineralisation by these substances compared to the 'normal' N mineralisation. The upper table assumes only nitrate is used for decomposition of organic material; the lower table assumes sulphate use only. Concentrations have been calculated for different seepage fluxes based on the critical fluxes. Red shading indicates situations 'at risk', where the substance concentration of recently infiltrated groundwater is often higher than the calculated maximum concentration.

nutrienten-rijkdom bodem ↓ Kwelflux →	Normale netto N-mineralisatie ↓ mmol/m2/j	Maximale N-mineralisatie door vermost grondwater (20%) mmol/m2/j	Maximale decompositie mmol/m2/j	Maximale NO3 flux mmol/m2/j	Maximale NO3 concentratie toestromende grondwater					
					0.1 mm/d mmol/l	1 mm/d mmol/l	2 mm/d mmol/l	5 mm/d mmol/l	10 mm/d mmol/l	30 mm/d mmol/l
Eenheid →										
laag	200	40	700	560	15.34	1.53	0.77	0.31	0.15	0.05
matig	500	100	1749	1399	38.34	3.83	1.92	0.77	0.38	0.13
sterk	1000	200	3499	2799	76.68	7.67	3.83	1.53	0.77	0.26
nutrienten-rijkdom bodem ↓ Kwelflux →	Normale netto N-mineralisatie ↓ mmol/m2/j	Maximale N-mineralisatie door vermost grondwater (20%) mmol/m2/j	Maximale decompositie mmol/m2/j	Maximale SO4 flux mmol/m2/j	Maximale SO4 concentratie toestromende grondwater					
					0.1 mm/d mmol/l	1 mm/d mmol/l	2 mm/d mmol/l	5 mm/d mmol/l	10 mm/d mmol/l	30 mm/d mmol/l
Eenheid →										
laag	200	40	700	400	10.95	1.10	0.55	0.22	0.11	0.04
matig	500	100	1749	1000	27.39	2.74	1.37	0.55	0.27	0.09
sterk	1000	200	3499	1999	54.77	5.48	2.74	1.10	0.55	0.18

Opbouw verzuringscapaciteit door aanvoer van sulfaat

Zoals in paragraaf 2.6.2 is aangegeven vormt toevoer van sulfaatrijk grondwater een risico voor sterke verzuring door opbouw van een 'zuurbom'. Het aangevoerde sulfaat wordt onder anaerobe omstandigheden door reductie in de bodem van een kwelgebied omgezet naar pyriet. Daarmee wordt verzuringscapaciteit opgebouwd en droge perioden kan dan veel zuur vrijkomen door oxidatie van pyriet. Extreme bodemverzuring treedt op als de verzuringscapaciteit groter is geworden dan de zuurbuffercapaciteit. In deze analyse gaan we uit dat bij 30 jaar opbouw van verzuringscapaciteit door aanvoer van sulfaat de verzuringscapaciteit maximaal 20 % van de zuurbuffercapaciteit kan verbruiken.

Dit betekent dat op een middellange termijn nog geen 'zuurbom' in de bodem aanwezig is en in een droge periode zuurproductie nog goed door kationuitwisseling kan worden gebufferd

De berekeningen zijn als volgt gemaakt. Er wordt uitgegaan van drie bodemtypen die verschillen in zuurbuftercapaciteit op basis van kationuitwisseling (zie ook par. 2.6.2). Dit betreffen: een humusarme minerale bodem, humusrijke minerale bodem en veraarde veenbodem van 0.5 m dikte met een zuurbuftercapaciteit van respectievelijk 3, 30 en 165 mol⁺/m². De maximale verzuringscapaciteit bedraagt van 20% van de deze waarde. Op basis van de chemische reacties in Vergelijking 2-7 wordt vervolgens de maximale SO₄-flux naar de kwelzone berekend en vertaald naar de maximale SO₄-concentratie voor de verschillende kwelfluxen.

De gebruikte randvoorwaarde voor opbouw van verzuringscapaciteit laat zien dat de aanvoerfluxen van sulfaat relatief laag moeten zijn. Ook verdragen de meeste combinaties van bodemtype en kwelflux alleen maar lage SO₄-concentraties van het grondwater. Alleen voor bodems met een relatief hoge zuurbuftercapaciteit (>30 mol/m² en geringe kwelflux kunnen hogere SO₄-concentraties aan. Veel situaties zijn dus bij toestroming van vermist grondwater 'at risk' voor bodemverzuring in droge jaren.

Tabel 3-7: Maximale fluxen en concentraties van sulfaat van het toestromende grondwater naar de kwelzone op basis van de opbouw van verzuringscapaciteit in 30 jaar die maximaal 20% van de zuurbuftercapaciteit bedraagt. Op basis van maximale stoffluxen zijn voor verschillende waarde van de kwelflux stofconcentraties berekend. Rode arcering zijn situaties 'at risk' waarin de stofconcentratie van het toestromende grondwater dat recent is geïnfiltrerd vaak hoger is de berekende maximale concentratie.

Tabel 3-7: Critical fluxes and concentrations of sulphate from the incoming groundwater to the seepage zone, assuming that the build-up of acidification capacity over 30 years should remain below 20% of the acid buffer capacity. Concentrations have been calculated for different seepage fluxes based on the critical fluxes. Red shading indicates situations 'at risk', where the substance concentration of recently infiltrated groundwater is often higher than the calculated critical concentration.

bodemtype ↓ Kwelflux →	Zuur- buffer- capaciteit	Maximale verzurings- capaciteit na 30 jaar (20%)	Maximale SO ₄ flux in 30 jaar	Maximale SO ₄ flux per jaar	Maximale SO ₄ concentratie toestromende grondwater					
					0.1 mm/d	1 mm/d	2 mm/d	5 mm/d	10 mm/d	30 mm/d
Eenheid →	mol ⁺ /m ²	mol ⁺ /m ²	mmol/ m ²	mmol/ m ² /j	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
humusarme minerale bodem	3	0.6	300	10	0.274	0.027	0.014	0.005	0.003	0.001
humusrijke minerale bodem	30	6	3000	100	2.740	0.274	0.137	0.055	0.027	0.009
veraarde veenbodem van 0.5 m dikte	165	33	16500	550	15.068	1.507	0.753	0.301	0.151	0.050

3.1.3 Conclusies

We hebben op basis van een aantal uitgangspunten de bovengrenzen voor fluxen en concentraties van nitraat en sulfaat ingeschat om nadelige biogeochemische effecten op de bodem van kwelgebieden te voorkomen of sterk te beperken. Het betreft hier een 'theoretische' exercitie die gebaseerd is op eenvoudige stofbalansberekeningen en reeds bekende omzettingsprocessen die in de bodem van kwelgebieden optreden. De bovengrenzen van stoffluxen en stofconcentraties hangen af van de kwelflux en zijn voor uiteenlopende situaties samengevat in de Tabel 3-2, Tabel 3-4, Tabel 3-6 en Tabel 3-7.

Om de betekenis van deze bovengrenzen voor beheer en beleid te duiden is geanalyseerd hoe deze zich verhouden tot een gemiddelde nitraatconcentratie van niet-gedenitrificeerd en de gemiddelde sulfaatconcentratie van volledig gedenitrificeerd grondwater. De N-belasting door toestroming van niet of weinig gedenitrificeerd grondwater uit een landbouwkundig gebruikt intrekgebied is vanaf kwelfluxen van 1 mm/d in veel gevallen hoger dan de kritische waarde voor atmosferische

stikstofdepositie. Dit geeft aan dat zulke N-belastingen in een range liggen waarbij voor uiteenlopende natuurtypen nadelige effecten zijn aangetoond.

Een hoge N-belasting van het grondwater hoeft echter niet volledig door te werken in een hoge N-beschikbaarheid voor de vegetatie. Een belangrijk verschil met de input via de lucht is dat met grondwater aangevoerd nitraat in de meeste gevallen een anaerobe bodem met reactieve organische stof bereikt. Zeker in veenbodems en minerale bodems met een dikke organisch laag wordt veel nitraat gedenitrificeerd voordat het de toplaag bereikt. Een aanzienlijk deel van de aangevoerde nitraat kan daardoor in stikstofgas worden omgezet en is daarmee niet meer beschikbaar als nutriënt. Zo is in diepteprofielen in grondwater gevoede beekdalvenen geen indringing van nitraathoudend grondwater in het veen gemeten (Emsens et al., 2016). Zeker bij een hoge kwelflux kan nitraatrijk grondwater in minerale bodems met een dunne organische laag echter wel gemakkelijk de toplaag bereiken en de N-balans van het ecosysteem sterk beïnvloeden.

Wanneer bovengrenzen die zijn geformuleerd voor de afbraak van organische stof, N-mineralisatie en opbouw van verzuringscapaciteit (zie Tabel 3-1) worden geconfronteerd met toestroming van gemiddeld grondwater uit infiltratiegebied met bemesting geeft dat de volgende beeld:

1. **Alle** situaties met een hoge kwelflux (> 5 mm/d) worden bedreigd door een hoge afbraak van organische stof, een hoge N-mineralisatie en in geval van toestroming van sterk sulfaathoudend water ook door de opbouw van veel verzuringscapaciteit.
2. Deze bedreigingen spelen ook voor de combinatie van relatief lage kwelfluxen (<5 mm/d) met laag-productieve ecosystemen (risico op sterke veenafbraak, hoge N-mineralisatie) dan wel de combinatie van matige kwelfluxen en organische stofarme bodems (snelle opbouw van verzuringscapaciteit).

Voor situaties met een zeer geringe kwelflux (<0.1 mm/d) duidt de analyse er op dat de toestroming van nitraat- en/of sulfaatrijk water niet bedreigend is voor de standplaatscondities daar. De lage kwelflux 'bescherm' de kwelafhankelijke vegetatie dan tegen hoge stoffluxen. Een kanttekening bij deze uitkomst is dat zulke situaties niet duurzaam zijn voor natuurtypen als trilveenvegetatie, kalkmoerassen, blauwgraslanden die gebonden zijn aan stabiele hoge waterstanden en/of een hoge basenrijkdom. Een lage kwelflux kan het wegzakken van de grondwaterstand in perioden met weinig neerslag en hoge verdamping niet voorkomen. Zelfs een laag-productieve vegetatie als een kleine zeggen begroeiing heeft in de zomer al een verdamping van 0.5 tot 3.5 mm/dag (Koerselman 1990; Aggenbach et al. 2020). Een zeer geringe kwelflux kan daarnaast ook zorgen dat de aanvoer van basische kationen en bicarbonaat te gering zijn om verzuring te voorkomen (Aggenbach & Cirkel, 2016).

Opbouw van een hoge verzuringscapaciteit als gevolg van de aanvoer van sulfaatrijk grondwater kan ook optreden bij zeer lage kwelfluxen in bodems met weinig organische stof (en daardoor geringe kation adsorptiecapaciteit) dat zuur zou kunnen bufferen. Daar wordt op lange termijn de verzuringscapaciteit door opbouw van pyriet te groot in verhouding tot de lage zuurbuffercapaciteit. Basenrijke habitattypen op minerale bodems met toestroming van sulfaatrijk grondwater zijn daardoor bijzonder kwetsbaar. Plaggen in dergelijke situaties vergroot de gevoeligheid door een verdere verkleining van de voorraad aan organisch stof.

Een belangrijke kanttekening bij de gevolgde aanpak is dat deze sterk theoretisch is. Ze leunt sterk op een beperkt aantal uiteenlopende geochemische uitgangssituaties waarbij nitraatrijk en (matig) sulfaatrijk grondwater of sterk gedenitrificeerd sulfaatrijk grondwater toestroomt. Tot nu toe heeft onderzoek waaruit grenswaarden zouden kunnen volgen, zich vooral gericht op stofconcentraties in het toestromende grondwater. Het risico daarbij is dat de nadelige effecten van matig hoge stofconcentraties bij hoge kwelfluxen en de daaruit resulterende hoge stoffluxen niet onderkend worden. Een onderbouwing van grenswaarden voor stoffluxen door empirisch onderzoek ontbreken vrijwel geheel en zijn ook niet natuurtype-specifiek uitgewerkt.

3.2 Beoordelingsmethode effecten van vermist grondwater voor kwelafhankelijk natuurtypen

Deze paragraaf beantwoordt Vraag 8: *Hoe kunnen effecten van vermist grondwater worden beoordeeld?*

Op basis van de resultaten van het voorgaande wordt in Figuur 3-1 een stoomschema gepresenteerd waarmee in stappen in een gebiedsanalyse kan worden ingeschat in welke mate toestroming van vermist grondwater een risico vormt voor kwelafhankelijk natuur. In de volgende tekst worden de te ondernemen stappen nader besproken.

Stap 1: Diagnose kwelzones

Stap 2: Vaststellen ruimtelijke link kwelzone - infiltratiegebied en verblijftijd

Voor deze twee onderdelen zijn allerlei activiteiten nodig die normaal ook bij een landschapsecologische systeemanalyse (LESA) worden uitgevoerd. Voor veel gebieden kan daarom worden teruggevallen op eerder uitgevoerde gebiedsanalyses en in meerdere gevallen ook op hydrologische modelleringen. Van belang is om een scherp beeld te krijgen van de ruimtelijke positie van de betreffende kwelzone en een begrenzing van het bijbehorende intrekgebied waarmee het door stroombanen verbonden is. De afbakening van de kwelzone betreft hier een specifieke locatie binnen een gebied, maar kan afhankelijk van hoe algemeen natuurdoelen zijn gespecificeerd ook een groter gebied betreffen. Voor de vervolgstappen is het essentieel om een idee te krijgen over verblijftijden van grondwater in de ondergrond. Wanneer dat gedaan wordt met een numeriek grondwatermodel, vraagt dat al snel om een gedetailleerd model. Bij afwezigheid van zo'n model kunnen de verblijftijden op basis van analytische berekeningen en informatie over de geohydrologische opbouw en hydrologisch regime worden ingeschat, zoals dat ook gedaan is met de rekentool in paragraaf 0. Belangrijk is om altijd de ligging van kwelzones die uit hydrologische berekeningen volgt te controleren met metingen (stijghoogteverschillen) en/of veldwaarnemingen (visuele kwelverschijnselen).

Stap 3: Vaststellen belang van kwel voor natuurdoelen

In beekdalen zijn natte vegetatietypen vaak afhankelijk van de standplaatscondities die opkwellend grondwater teweeg brengt. Natuurdoelen die in deze zones worden nagestreefd zijn dat daarom ook. Het specifieke natuurdoel dat opgesteld is bepaalt in deze stap de ruimtelijke schaal. Over het algemeen zal het gaan om een vrij grof vegetatiekundig niveau (habitattypen), waardoor ook de kwelkarakteristieken op een grof ruimtelijk niveau beschreven worden. Indien specifieke plantengemeenschappen aan bod komen, zullen ook standplaatscondities en benodigde kwelflux om die te verkrijgen nader specificerbaar zijn. Kwel is van belang voor de volgende standplaatscondities:

1. Handhaven van een hoge, relatief stabiele waterstand aan maaiveld. Een hoge kwelflux kan in droge perioden het verlies van water door verdamping compenseren. Natuurdoeltypen die aan zeer natte condities met een weinig fluctuerende waterstand zijn gebonden vergen daarom vaak een hoge kwelflux in de zomer.
2. Basenminnende natuurdoeltypen in van nature kalkarme bodems in beekdalen, hebben aanvoer van basen nodig. Voor veel situaties is daarbij aanvoer door grondwater de belangrijkste bron. De aanvoerflux van basen in het grondwater moet daarbij voldoende zijn om de verzurende effecten van atmosferische zuurdepositie, afvoer van basische kationen door maaibeheer en wortelademhaling te compenseren. In ecosystemen die organische stof accumuleren is extra aanvoer van basische kationen nodig om te zorgen voor een hoge basenverzadiging van de nieuwe organische stof.

3. Aanvoer van Calcium kan onder bepaalde omstandigheden bijdragen tot een lage beschikbaarheid van fosfaat. In kalkrijke ecosystemen, zoals kalkmoerassen, is veel van het anorganisch fosfaat gebonden aan calcium.

Er is lange tijd verondersteld dat aanvoer van ijzer door grondwatertoestroming gunstig is voor een lage fosfaatbeschikbaarheid in kwelzones. In beekdalvenen is meestal de ijzergebonden fosfaatfractie de belangrijkste anorganische fosfaatfractie (Aggenbach et al. 2013). Toevoer van ijzer kan daarmee belangrijk zijn bij de regulatie van de fosfaatbeschikbaarheid. Recente inzichten laten zien dat veel aanvoer van ijzer met grondwater ook gepaard gaat met aanvoer van fosfaat en dat aan ijzer geadsorbeerd fosfor niet automatisch slecht bereikbaar is voor moerasplanten (Emsens et al. 2016). Aanvoer van veel ijzer leidt daarom niet automatisch tot een geringe fosfaatbeschikbaarheid (Emsens et al. 2017).

Figuur 3-1: *Stroomschema voor de beoordeling van effecten van vermist grondwater in kwelzones van beekdalen. Betekenis tekstkleuren: Vet = relatief gemakkelijk uitvoerbaar, cursief = vergt veel inspanning/ relatief duur.*

Figure 3-1: *Flow chart for assessment of the effects of eutrophied groundwater in seepage zones of brook valleys. Bold = relatively easy to implement; italics = requires large effort/ relatively expensive.*



Stap 4: Diagnose toestroming vermest grondwater

Vaststellen of vermest grondwater toestroomt, moet bij voorkeur worden vastgesteld met behulp van hydrochemische metingen. Bemonstering van grondwater in de wat diepere lagen in een kwelzone maken het mogelijk de chemische samenstelling ervan te meten voordat het de bodem bereikt. Bij een hoge reactiviteit van de bodem kan de samenstelling van het instromende grondwater namelijk behoorlijk van karakter veranderen. Om bijmenging van basenarm neerslagwater (ook een kwelgebied kan een neerslaglens hebben) in het monster uit te sluiten is bemonstering van 1 m tot enkele meters diepte wenselijk. In geval van een veenpakket dient het filter voor bemonstering onder het veen te worden geplaatst.

Bemonstering langs de stroombanen tussen kwelgebied en intrekgebied en in het intrekgebied zelf is uiterst wenselijk. De plaatsing van monsterbuizen vergt dan een inzicht in het stroombanenpatroon. Een optie is het installeren van meerdere minifilters boven elkaar waarmee een beeld wordt verkregen van de verticale gelaagdheid van watertypen.

Voor een betrouwbare hydrochemische analyse wordt sterk aangeraden om de monsters gefiltreerd te nemen en alle macro-ionen (Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄, en HCO₃ of beter nog TIC), nutriënten (PO₄-ortho of P met ICP, NO₃, NH₄), pH en EGV₂₀ te meten. Alhoewel nog meer elementen meegenomen kunnen worden, is deze set aan gegevens benodigd om een goed beeld te vormen van geochemische processen in de ondergrond en nutriëntenstatus van het grondwater.

Voor een beoordeling of de grondwaterchemie beïnvloed is door vervuiling kunnen diverse hydrochemische indicatoren worden gebruikt (Tabel 3-9; zie ook paragraaf 2.3.2 *Herkennen van vervuiling van grondwater aan de hydrochemische samenstelling*). Voor een betrouwbaarder oordeel kunnen het beste meerdere indicatoren worden gebruikt. Zowel bemesting als atmosferische depositie kan zorgen voor een verhoging van nitraat- en sulfaatconcentraties. Ook oxidatie van pyriet door waterstandsverlaging kan leiden tot verhoogde sulfaatconcentraties. Aanvullende metingen van zware metalen (Ni, Zn, As) kunnen dienen als extra aanwijzing voor pyrietoxidatie. De bijdrage van atmosferische depositie aan de grondwaterchemie in toestromend grondwater kan worden afgetrokken van de gemeten concentraties als bekend is wanneer het water is geïnfiltreerd. Voor nitraat omvat dat dan ook de bijdrage van bemesting.

Tabel 3-9: Hydrochemische indicatoren voor vervuiling van grondwater.**Tabel 3-9: Hydrochemical indicators for groundwater contamination.**

Hydrochemische indicator	Proces	Nadere toelichting
nitraat en sulfaat: $\text{NO}_3 + \text{SO}_4 > 0.1$ (in meq/l)	invloed van bemesting, atmosferische depositie en/of verdroging	in grondwater van voor 1900 is $\text{NO}_3 + \text{SO}_4 <$ kleiner dan 0.2 meq/l
chloride: $\text{Cl} > 420 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 15 \text{ mg/l}$)	vaak vervuild water door bemesting	water dat in landbouwgebied voor 1985 is geïnfiltreerd had verhoogde Cl-concentraties; daarna is een afname opgetreden
kaliüm: $\text{K} > 50 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 2 \text{ mg/l}$)	vervuild water door bemesting	
zeer hoge hardheid: Ca+Mg	aanwijzing voor pyrietoxidatie in kalkrijk sediment door bemesting (oxidatie door nitraat) en/of verdroging (oxidatie door zuurstof)	hoogte hardheid binnen context van geochemie van sediment bekijken: hardheid in sediment waar kalk in onverzadigde zone kan oplossen is van nature al hoog
ratio alkaliniteit:hardheid: $\text{HCO}_3 / (\text{Ca} + \text{Mg}) \ll 2$ (in mol/mol) in kalkverzadigd water	kalkoplossing door sterk zuur door nitraattoevoer door bemesting en/of verdroging die leiden tot oxidatie van ijzersulfiden, aanvoer/ vorming van sterke zuren door atmosferische depositie	
ratio magnesium:hardheid: $\text{Mg} / (\text{Ca} + \text{Mg}) > 0.20$ (mol/mol)	duidt op invloed van bekalking met dolokalk wat veel gedaan wordt om de zuurgraad van landbouwgronden op peil te houden	
zware metalen: nikkel: $\text{Ni} > 0.5 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 29 \mu\text{g/l}$) zink: $\text{Zn} > 1 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 65 \mu\text{g/l}$) arseen: $\text{As} > 0.5 \mu\text{mol/l}$ ($\approx 11 \mu\text{g/l}$)	duidt op pyrietoxidatie	concentraties kunnen bij pyrietoxidatie ook laag blijven wanneer metalen die vrij komen uit pyriet worden gebonden

Stap 5: Diagnose input stoffen in infiltratiegebied

Een kwelgebied ontvangt grondwater dat in het verleden is geïnfiltreerd. De stofbelasting van NO_3 en SO_4 in kwelzones en daarmee de duurzaamheid van de natuurtypen in een kwelzone hangen daarmee af van de verblijftijd en de lokale belastingscurve in het intrekgebied. Voor het beoordelen van de toekomstige belasting is het daarmee zinvol om te weten hoe de stofconcentratie van toestromend grondwater zich zal gaan ontwikkelen. Het meest nauwkeurig kan dit worden bepaald met behulp van lokale bemestingsdata maar in de praktijk zal dat vaak lastig zijn (beschikbaarheid/ privacy) en zal gewerkt moeten worden met regionale waarden. Wanneer uitwerking van belastingscurves niet haalbaar is kunnen ook voor een aantal perioden grovere schattingen worden gemaakt van stofbelasting in het intrekgebied.

Stap 6: Diagnose omzettingsreacties en redoxfronten in ondergrond

Afhankelijk van de geochemische eigenschappen van het watervoerende pakket kunnen NO_3^- en SO_4 concentraties door omzettingsreacties veranderen. De belangrijkste reacties zijn denitrificatie door pyrietoxidatie, denitrificatie door afbraak van organisch materiaal, reductie van sulfaat, oplossing van kalk, en kationuitwisseling (zie par. 2.3.2). Voor het traceren van deze processen kunnen dezelfde gegevens gebruikt worden als voor onderdeel 4 en kunnen de hydrochemische indicatoren van Tabel 3-9 worden gebruikt. Wanneer op de stroombanen van infiltratiegebied naar kwelzone de chemische samenstelling van het grondwater wordt bemonsterd, is het mogelijk een meer kwantitatief inzicht te verkrijgen in het aandeel van de verschillende processen. Hydrochemische metingen langs stroombanen kunnen ook inzicht verschaffen in hoeverre sulfaat- en nitraatfronten zijn doorgedrongen in het watervoerende pakket.

Gegevens over gehalten van pyriet, organische stof en kalk van de sedimenten van het watervoerend pakket zijn van belang bij de interpretatie van omzettingsreacties in het watervoerende pakket. Helaas zijn dergelijke gegevens vaak lokaal niet beschikbaar en is men aangewezen op een globale karakterisering (zie bijv. paragraaf 2.4 of Huismans et al., 2016).

Een praktische en financieel aantrekkelijke overweging is om de plaatsing van nieuwe peilbuizen te combineren met bemonstering van het sediment op diverse diepten, en deze monsters te analyseren op de geochemische samenstelling.

De nieuw ontwikkelde rekentool kan worden gebruikt om in te schatten wat de concentraties van sulfaat en nitraat zijn in het grondwater dat de kwelzone bereikt, en hoe lang het ongeveer duurt voordat de bufferende werking van de ondergrond voortduurt (paragraaf 2.4.2). De ontwikkelde rekentool is nog niet beschikbaar voor publiek gebruik, maar zou met een paar aanpassingen beschikbaar gesteld kunnen worden. Wanneer voldoende locatiespecifieke gegevens van de ondergrond beschikbaar zijn, is het mogelijk het concentratieverloop en doorbraak in kwelzone te voorspellen met een gedetailleerder geochemisch stoftransportmodel dat gekoppeld is aan een hydrologisch model (Bijvoorbeeld PHREEQC, Parkhurst & Appelo, 1999) of MT3DMS (Zheng & Wang, 1999).

Stap 7: Kwantificeren kwelflux

Door de grote verscheidenheid van kwelfluxen (0-35 mm/d) die binnen kwelgebieden van beekdalen kan optreden, is het voor het bepalen van stofbelastingen in kwelgebieden essentieel om de kwelflux te kwantificeren. Met numerieke grondwatermodellen kunnen kwelfluxen worden berekend, maar zulke modellen worden zelden gekalibreerd op een gemeten waterbalans of stijghoogteverschillen. Daarnaast berekenen zulke modellen technisch gezien vaak de flux over een slecht doorlatende laag en niet de hoeveelheid water die de wortelzone bereikt. Numerieke modellen hebben ook moeite met het berekenen van kwelfluxen in (zeer) smalle kwelzones (kleiner dan de modelcellen) en voor grondwatersystemen met periodieke kwel. De fluxberekeningen van dergelijke modellen zijn daardoor niet altijd betrouwbaar en dienen daarom met de nodige voorzichtigheid te worden gebruikt.

Een meer betrouwbare waarde kan voor puntlocaties worden verkregen met berekeningen van kwelfluxen uit meetreeksen van freatische stand en stijghoogten. Met inverse modellering is het mogelijk om verticale fluxen in de tijd te berekenen (Cirkel et al. 2010). Het beschikbaar komen van kwalitatief goede, hoog-frevente waterstandsreeksen in natuurgebieden maakt het in toenemende mate mogelijk om deze methode toe te passen.

Een andere geschikte optie is inverse modellering van kwelfluxen uit gemeten diepteprofielen van de bodemtemperatuur. Met een momentopname van het temperatuurprofiel is het mogelijk om met stationaire modellering tijdens de omslagmomenten van het temperatuurprofiel de flux te berekenen (Anibas et al. 2009). Eenmalige metingen kunnen vrij snel op meerdere plekken met een speciale temperatuursonde worden uitgevoerd, zeker in veenbodems. De omslagmomenten vallen ca. in begin maart en in augustus/september. Met continuumetingen van het temperatuurprofiel is het mogelijk om een tijdreeks van de kwelflux te berekenen (Anibas et al. 2009). Continuumetingen van bodemtemperatuur vergen vaste meetopstellingen met loggers.

Tot slot kan in situaties die zich er voor lenen de kwelflux worden afgeleid uit waterbalansberekeningen. Daarvoor is het nodig dat een kwelzone met een bekende oppervlakte een traceerbare afvoer van oppervlaktewater heeft waarvan het debiet kan worden gemeten. Met verrekening van de neerslag en verdamping van een nabij gelegen meteostation kan de kwelflux worden berekend.

Stap 8: Analyse actueel en toekomstig verloop stoffluxen

Op basis van een combinatie van de kwelflux (onderdeel 7) en in het grondwater onder de kwelzone gemeten stofconcentraties (onderdeel 4) is het mogelijk de actuele stofbelasting voor NO_3 en SO_4 te berekenen (flux * concentratie). Dit ook mogelijk op basis van toekomstige stofconcentraties (onderdeel 5). Praktisch is om voor kwelfluxen uit te gaan van het jaargemiddelde van de kwelflux, zodat jaarlijkse stofbelastingen kunnen worden berekend.

Stap 9: Diagnose geochemie en omzettingsprocessen in bodem kwelzone

Metingen aan geochemie en hydrochemie in het bodemprofiel van kwelgebieden kunnen inzicht geven in belangrijke omzettingsprocessen. Vooral metingen op verschillende dieptes in de bovenste meters zijn daarbij zinvol. Geochemische metingen hoeven slechts éénmalig te worden uitgevoerd terwijl hydrochemische metingen beter enkele malen verspreid over een jaar of meerdere jaren dienen te worden uitgevoerd, zeker in systemen met een fluctuerende waterstand. Door de grote invloed van de waterstand op de redoxchemie in het bovenste deel van de bodem is het ook zeer waardevol om te beschikken over een waterstandsreeks. Wanneer éénmalige metingen worden uitgevoerd kunnen deze het beste plaatsvinden in natte perioden met kwel, omdat dan grotere kans is dat de chemische processen worden getraceerd die samenhangen met de toestroming van grondwater. De metingen kunnen zichtbaar maken in hoeverre en op welke diepte in de bodem reductie van nitraat en/of sulfaat optreedt, pyriet wordt gevormd, waar veel afbraak van organische stof en N-mineralisatie plaatsvindt, en waar sterke desorptie van fosfaat optreedt. In Tabel 3-10 worden (niet uitputtend) aanwijzingen gegeven voor het interpreteren van hydrochemische en geochemische patronen. Tevens kan gebruik worden gemaakt van de hydrochemische indicatoren in Tabel 3-9.

Tabel 3-10: Aanwijzingen voor analyse invloed vermist grondwater op hydrogeochemie van de bodem in kwelzones.

Table 3-10: Indicators for analysis of the effects of eutrophied groundwater on soil hydrogeochemistry in seepage areas.

Patroon in bodem/ ondergrond kwelgebied	Proces/ variabele	Nadere toelichting
hydrochemie		
diepere grondwater: NO ₃ -rijk + ondiepe grondwater NO ₃ -arm	denitrificatie van NO ₃	
diepere grondwater: SO ₄ -rijk + ondiepe grondwater SO ₄ -arm	reductie van SO ₄	
diepere grondwater: SO ₄ -arm, rel. Ca-arm, HCO ₃ -rijk + ondiepe grondwater SO ₄ -rijk, Ca-rijk, HCO ₃ -arm	zuurvorming en desorptie Ca door oxidatie van ijzersulfiden	
diepere grondwater: SO ₄ -arm rel. HCO ₃ -rijk + ondiepe grondwater SO ₄ -rijk, HCO ₃ -rijk	reductie SO ₄ met anaerobe afbraak en alkalinisatie	
diepere grondwater: relatief NH ₄ -arm + ondiepe grondwater NH ₄ -rijk	N-mineralisatie onder invloed van anaerobe afbraak	
laag met verhoogde PO ₄ concentratie	kan duiden op desorbtie fosfaat	
geochemie		
voorraad organische stof	geeft toestand voor voorraad	
voorraad uitwisselbare basische kationen (Ca _{uitw} +Mg _{uitw} +Ca _{uitw} +Na _{uitw})	geeft zuurbuffercapaciteit	
basenverzadiging: (Ca _{uitw} +Mg _{uitw} +Ca _{uitw} +Na _{uitw})/ CEC (equ/equ) of (Ca _{uitw} +Mg _{uitw} +Ca _{uitw} +Na _{uitw})/ som kationen (equ/equ)	toestand basenverzadiging: > 0.7 is hoog, 0.3-0.7 is matig, 0.3 is laag	
proxi voor basenverzadiging: ratio (Ca+Mg+Ca+Na)/ organische stof (meq/kg DS)	maximale waarde (hoge basenverzadiging): in sterk gehumificeerd materiaal is 3000 meq/kg DS	
verzuringspotentie bij droogval: $S_{\text{totaal}} / (Ca_{\text{totaal}} + Mg_{\text{totaal}}) > 0.66$	boven de grenswaarde is er bij droogval grote kans op verzuring	bij verzuringspotentie is geen 'ruimte' meer voor accumulatie van sulfiden door aanvoer van grondwater
pH na aeratie veel lager dan pH vers veldvochtig monster	eenvoudige test voor verzuringspotentie bij droogval	

Stap 10: Risicobeoordeling voor nadelige effecten in bodem kwelzone van toestroming vermist grondwater in actuele en toekomstige situatie

Een risicobeoordeling kan worden uitgevoerd door de effecten op de biochemische toestand van de bodem in te schatten op basis van actuele of toekomstige stoffluxen. Vooralsnog kan dat alleen tamelijk globaal bij gebrek aan gedetailleerde empirische data.

3.3 Mogelijke maatregelen binnen natuurterreinen tegengaan/beperken negatieve effecten van vermist grondwater op kwelafhankelijke natuurtypen

Vraag:

Met welke maatregelen binnen natuurterreinen kunnen negatieve effecten op standplaatscondities en habitatkwaliteit van kwelafhankelijke habitats worden tegengegaan en hoe duurzaam zijn die?

Maatregelen om negatieve effecten van toestroming van vermist grondwater tegen te gaan kunnen zich richten op de oorzaak (te hoge stofbelasting in het intrekgebied), dan wel het voorkomen of verzachten van biogeochemisch effecten in de bodem en/of effecten op de vegetatie. Bovenstaande vraag komt voort uit de wens van natuurbeheerders te weten wat ze in hun eigen terreinen kunnen doen om negatieve effecten te mitigeren.

Tabel 3-11 geeft een overzicht van mogelijke opties. Alle maatregelen zijn gekoppeld aan de actuele situatie in een natuurterrein. Er wordt aangegeven wat de effectiviteit kan zijn, zowel op korte als op lange termijn. Een inschatting voor de effectiviteit van maatregelen op de lange termijn wordt gekoppeld aan een situatie waarin nog steeds nitraat en/of sulfaatrijk grondwater toestroomt als ook aan een situatie waarin de kwaliteit van het toestromende grondwater sterk is verbeterd. Tevens wordt aangegeven of de maatregel herhaalbaar is voor het geval er alleen een kortstondig gunstig effect is. Voor het afwegen van maatregelen worden ook mogelijke nadelen aangegeven voor de zone waarop de maatregel is gericht en voor de omgeving daarvan. Resumerend wordt een advies gegeven hoe om te gaan met dergelijke maatregelen en aangegeven welke opties mogelijk zijn in de beheerplanning.

Er zijn een beperkt aantal maatregelen mogelijk waarvan de werking blijvend dan wel tijdelijk is. Wanneer het intrekgebied zich (deels) binnen het natuurterrein bevindt zijn maatregelen die de bemesting aldaar beëindigen altijd gunstig om uit te voeren. Bovendien omvatten ze geen risico's voor natuurwaarden in het gebied. Maatregelen waarmee de bodemtoplaag in het kwelgebied wordt verwijderd om de nadelige geochemische effecten van toestromend vermist grondwater op de bovenste bodemlaag weg te nemen kunnen helpen bij een breed scala aan natuurtypen, maar de vraag is of ze op een langere termijn soelaas bieden wanneer de toestroom van vervuild grondwater blijft voortduren. Een belangrijk aspect hierbij is dat een dergelijke maatregel niet of slechts weinig kan worden herhaald vanwege de maaiveldverlaging. Maaiveldverlaging in het maatregelgebied kan zorgen voor een (verdere) verdroging en verzuring van aangrenzende delen. Ook kan het leiden tot te diepe en langdurige inundatie op plekken waar geplagd of afgegraven wordt. Verwijderen van de bodemtoplaag kan het beste gereserveerd worden voor 1) een maatregel om een gunstige Ausgangssituatie te creëren voor herstel van kwelafhankelijke natuurtypen nadat de kwaliteit van het toestromende grondwater sterk is verbeterd, 2) als (kleinschalige) overlevingsmaatregel van een natuurtype of doelsoorten voor een korte termijn voor sterk bedreigde natuurtypen of populaties van doelsoorten.

Vegetatiebeheermaatregelen die pogen de effecten van eutrofiering te mitigeren (extra maaien, chopperen) werken vermoedelijk alleen op een korte termijn terwijl de effectiviteit ervan op de wat langere termijn beperkt is in situaties waarin de toestroming van vervuild grondwater blijft voortduren. Tevens kan een intensiever beheer nadelen hebben voor de biotiek zoals een gebrekkige zaadzetting van doelsoorten of het voorkomen van kleine fauna sterk bedreigen.

Maatregelen die de waterstand en afwatering van oppervlaktewater manipuleren om de fosfaatbeschikbaarheid te beperken kunnen snel werken en zijn herhaalbaar.

Net als bij ingrijpen in de bodem geldt hier dat de hydrologische effecten op gebiedsschaal moeten worden afgewogen. Verder geldt dat het bevorderen van dieper uitzakkende waterstanden geen optie is voor natuurtypen die een hoge, weinig fluctuerende waterstand rond maaiveld nodig hebben (bijv. trilveenvegetaties en bronbossen). Voor meer eutrofe moerassen daarentegen is het wel een optie om erger te voorkomen.

Gezien het bovenstaande dienen maatregelen die ingrijpen in de bodem en waterhuishouding integraal te worden afgewogen in een herstel- en beheervisie op het hele gebied en worden onderbouwd met vooronderzoek. De 'Handreiking voor omvorming landbouwgronden naar schrale natuur' (Aggenbach et al. 2017) geeft een raamwerk hoe individuele maatregelen die ingrijpen in de bodem binnen het grotere geheel van een landschappelijke context en gebiedsdoelen kunnen worden afgewogen.

Bij het uitwerken van herstelmaatregelen en beheer voor natuurgebieden in beekdalen speelt verder dat maatregelen die de waterhuishouding herstellen, kunnen leiden tot herstel van kwel of de toename van kwelflux. Herstel van kwel betreft vaak herstel of duurzame instandhouding van zones met een hoge grondwaterstand in de zomer en het waarborgen van een hoge basenrijkdom van de bodem. Meer kwel in een situatie met toestroming van vervuild grondwater heeft dan als nadeel een toename van de stofbelasting met nitraat/ en of sulfaat. Hierbij moet echter wel worden overwogen dat de bodem niet in oneindige mate sulfaat kan reduceren omdat boven een bepaalde flux de snelheid van de afbraak van organisch materiaal niet meer wordt bepaald door de beschikbaarheid van de elektronenacceptor (sulfaat) maar beperkt wordt door reactiekinetiek. Het zou daardoor goed kunnen zijn dat boven een drempelwaarde van kwelflux meer kwel positief uitwerkt – zelfs wanneer die belast is met sulfaat en/of nitraat – omdat hiermee lokaal gemobiliseerde nutriënten worden afgevoerd. Bij het plannen van maatregelen in de waterhuishouding en lokale herstelmaatregelen is het daarom van belang het gehele hydrologische systeem, van infiltratiegebied tot kwelgebied, en zowel waterkwantiteit- als kwaliteit, mee te nemen in de overwegingen.

Tabel 3-11: Mogelijke maatregelen om negatieve effecten van toestroming van vermist grondwater tegen te gaan of weg te nemen.

Tabel 3-11: Potential measures to counter or remove negative effects of eutrophied groundwater influx.

Situatie	Maatregel	Effectiviteit/ werkingduur	Herhaalbaarheid	Nadelen	Advies
<ul style="list-style-type: none"> • bemesting in intrekzone binnen natuurgebied 	<ul style="list-style-type: none"> • stoppen bemesting 	<ul style="list-style-type: none"> • hoog • voor altijd na stoppen bemesting 	n.v.t.	<ul style="list-style-type: none"> • geen nadeel voor kwelafhankelijke natuur • voor intrekgebied biedt het mogelijkheids voor natuurontwikkeling/herstel 	altijd doen, no regret
<ul style="list-style-type: none"> • uitrijnbeheer in intrekzone binnen natuurgebied: • uitspoeling NO3 door bemesting met kunstmest • uitspoeling SO4 bij gebruik van kaliumsulfaat voor K-gift • Zoek uitspoeling NO3 door sterke N-fixatie klavers 	<ul style="list-style-type: none"> • stoppen/ beperken N-gift • voor N-bemesting geen ammoniumsulfaat gebruiken • gebruik van kaliumchloride i. p. v. kaliumsulfaat • heroverwegen toepassen N-fixerende gewassen 	<ul style="list-style-type: none"> • hoog • voor altijd na stoppen bemesting/ verminderen NO3-uitspoeling 	n.v.t.	<ul style="list-style-type: none"> • geen nadeel voor kwelafhankelijke natuur • voor intrekgebied geen of beperkt uitrijnbeheer -> zijn alternatieve maatregelen voor verlagen nutriëntentijdzaam 	altijd doen, no regret
<ul style="list-style-type: none"> • sterke interne eutrofiëring in bodemtoplaag door toestroming vermist grondwater: door verhoogde N-mineralisatie en/of sterke fosfaat mobilisatie 	<ul style="list-style-type: none"> • verwijderen bodemtoplaag 	<ul style="list-style-type: none"> • op korte termijn: succes afhankelijk van realisatie standplaatscondities, zaadbank en lokale dispersie • op een korte termijn: kan helpen als overlevingsmaatregel voor kwetsbare habitats/soorten in afwachting verbetering kwaliteit toestromende grondwater • op langere termijn weer eutrofiëring bij blijvende toestroming van vermist grondwater en opbouw van organische stof • op een langere termijn positief effect bij stoppen bemesting grondwater 	<ul style="list-style-type: none"> • zeer beperkt, omdat plaggen leidt tot maaveld verlagings -> leidt tot sterkere drainage aangrenzende delen en kan op plaglocatie leiden tot langdurige inundatie 	<ul style="list-style-type: none"> • door maaveldverlagings in geplagde deel: • verdroging en verzuring van omgeving met kwelafhankelijke habitats • langdurige inundatie in geplagde deel 	<ul style="list-style-type: none"> • terughoudend mee zijn bij toepassing zonder oplossing verhelpen bemesting grondwater; altijd plannen in de context van totale herstel/beheerstrategie voor het gebied • alleen kleinschalig toepassen als overlevingsmaatregel, nooit op grote schaal • zinvolle herstelmaatregel nadat bemesting grondwater is gestopt, dan goed timen met wanneer (relatief) schoon grondwater de kwelzone bereikt
<ul style="list-style-type: none"> • verzuringscapaciteit bodem is groter dan zuurbuftercapaciteit en daardoor hoog risico voor sterke verzuring in droge perioden 		<ul style="list-style-type: none"> • op korte termijn: succes afhankelijk van realisatie standplaatscondities, zaadbank en lokale dispersie • op langere termijn: bij hoge SO4-aanvoerflux afhankelijk balans van de SO4-flux en snelheid waarmee zuurbuftercapaciteit kan worden opgebouwd, mogelijk niet effectief voor een lange termijn omdat SO4-aanvoerflux hoog is • versterkte afbraak door toestroming vermist grondwater beperkt opbouw organische stof en opbouw zuurbuftercapaciteit • op langere termijn: wanneer aanvoerflux van SO4 sterk wordt verminderd kan de maatregel ook op lange termijn effectief zijn 			

Situatie	Maatregel	Effectiviteit/ werkingduur	Herhaalbaarheid	Nadelen	Advies
hoog productieve vegetatie en daardoor beperkingen voor laagproductieve plantensoorten en kleine fauna	enkele jaren 2x per jaar maaien en afvoeren	<ul style="list-style-type: none"> ● op korte termijn: effectiviteit vermoedelijk variabel 	herhaalbaar	<ul style="list-style-type: none"> ● geen zaadzetting van plantensoorten ● nadeel voor terrestrische fauna die levenscyclus pas later in jaar volbrengt 	<ul style="list-style-type: none"> ● (periodiek) inzetten als overlevingsmaatregel ● bij verhelpen vernesting grondwater inzetten als tijdelijk herstelbeheer
	uitzakkende waterstand in zomer voor binding van fosfaat		herhaalbaar		
interne P-eutrofiëring door mobilisatie fosfaat a.g.v. hoge aanvoerflux van SO ₄	afwatering van oppervlaktewater en sterke P-eutrofiëring van waterlaag door fosfaatmobilisatie a.g.v. van hoge aanvoerflux van SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> ● korte termijn: kan snel fosfaatbeschikbaarheid verlagen ● lange termijn: blijft werken bij voortzetting 	herhaalbaar	<ul style="list-style-type: none"> ● niet mogelijk voor natuurtypen die een permanent hoge waterstand nodig hebben ● kan N-mineralisatie bevorderen ● kan verdroging en verzuring van aangrenzende delen veroorzaken 	<ul style="list-style-type: none"> ● gericht inzetten ● afwegen tegen gewenste vernatting

4. Vervolgonderzoek voor onderbouwen van maatregelen stoppen/verminderen van vermisting van grondwater

Vraag:

Wat zijn belangrijke onderdelen om uit te werken ten einde de verworven kennis op een pragmatische wijze te gebruiken het plannen en dimensioneren van maatregelen om oorzaken van grondwatervermisting weg te nemen of te reduceren tot niveau waarop geen negatieve effecten op kwelafhankelijke habitats optreden?

Op basis van het uitgevoerde onderzoek zijn een aantal lacunes in kennis en gegevens aan te wijzen. Deze kennislacunes zijn ingedeeld in twee categorieën. Allereerst worden kennislacunes beschreven voor het beantwoorden van de vraag onder welke omstandigheden toestroming van vermist grondwater een risico vormt voor kwelafhankelijke natuurtypen. De tweede categorie beschrijft lacunes die te maken hebben met de onderbouwing van maatregelen om negatieve effecten van toestromend vermist grondwater zoveel mogelijk te mitigeren en van maatregelen die de stofbelasting in intrekgebieden verminderen.

4.1.1 Lacunes met betrekking tot inschatting wanneer toestromend vermist grondwater een risico vormt

Gebrekkige kwantificering van stoffluxen door toestroming van vervuild grondwater naar kwelzones

Lacune

Eenzijds heeft deze lacune te maken met een gebrek aan hydrochemische data van toestromend grondwater voordat het een kwelgebied bereikt. Voor veel natuurgebieden met toestroming van vermist grondwater ontbreken recente gegevens over de hydrochemie van het toestromende grondwater. Wanneer er hydrochemische metingen beschikbaar zijn hebben die vrijwel altijd betrekking op (zeer) ondiepe monsters van grondwater in de reactieve bodem. Ook zijn er nauwelijks betrouwbare metingen/ berekeningen van kwelfluxen beschikbaar. Technieken om kwelfluxen af te leiden uit metingen bestaan maar zijn nog (te) weinig operationeel om ze snel en efficiënt in te zetten. Toepassing van dergelijke technieken vergt adequate monitoring van freatische standen en stijghoogten en/of metingen van temperatuurprofielen. Kwel- en daarmee ook stoffluxen- zijn situatie afhankelijk en kunnen niet gekoppeld worden aan hydro-ecologische beekdaltypen waardoor een schatting van kwel- c.q. stoffluxen vanuit een beekdaltypologie geen uitkomst biedt.

Voorstel voor vervolg

Optie 1: Het gebrek aan hydrochemische metingen aan de samenstelling van het grondwater in kwelzones kan in principe relatief eenvoudig worden opgelost door deze metingen te gaan uitvoeren als onderdeel van gebiedsstudies. Een belangrijk aandachtspunt is dat de toegang tot zulke data zeer slecht georganiseerd is omdat data verzameld in projecten nauwelijks worden opgeslagen in centrale databases. Het bijeenbrengen van data in gecentraliseerde databases is een tijdrovend en daarmee kostbaar proces maar potentieel zeer kostenefficiënt.

Optie 2: Het gebrek aan betrouwbare kwantificering van kwelfluxen kan sterk worden verbeterd door: a) het opzetten van adequate monitoring van freatische standen en stijghoogten in kwelzones van beekdalen. Deels kan dit worden uitgevoerd binnen lopende meetprogramma's bij provincies, deels kunnen deze geoptimaliseerd worden door peilbuislocaties te plannen in belangrijke kwelzones en daar hoogfrequent te gaan meten; b) Inverse modellering van kwelfluxen

uit meetreeksen van waterstanden met een onverzadigde zone model (Cirkel, et al. 2010) uit te proberen op een grotere dataset. Dit biedt ook de mogelijkheid om deze methode efficiënter te maken; c) Uitkomsten daarvan op een deel van de locaties te vergelijken met inverse modellering van kwelfluxen uit gemeten temperatuurprofielen in de bodem. Hiervoor zijn nieuwe metingen nodig van temperatuurprofielen in een reeks van voorbeeldgebieden. Het is daarbij ook relevant om uit continu-metingen van temperatuurprofielen kwelfluxen in de tijd te modelleren. d) Door in een aantal voorbeeldgebieden zowel metingen van stofconcentraties als ook kwelfluxen te bepalen is het mogelijk meer zicht te krijgen op de range van stoffluxen in beekdal.

Gebrek aan empirische onderbouwing voor bovengrenzen van stoffluxen in relatie tot de bodem-biogeochemie en de effecten op natuurtypen

Lacune

Onderzoek aan de effecten van biogeochemie van de bodem in kwelzones is hoofdzakelijk beperkt tot een analyse van de relatie tussen stofconcentraties (veelal NO_3 en SO_4) en biochemische processen die de nutriënten rijkdom en de zuur/basenuishouding beïnvloeden. Grenswaarden voor stofconcentraties die zijn afgeleid uit dergelijk onderzoek zijn relatief gemakkelijk en eenduidig toepasbaar in risico-analyses, maar hebben als groot nadeel dat negatieve effecten van hogere aanvoer van stoffen als gevolg van een hogere kwelflux worden genegeerd.

Er is vrijwel geen onderzoek beschikbaar dat zich richt op de invloed van stofbelastingen door grondwatertoevoer en de (negatieve) effecten daarvan op het ecosysteem. Opvallend genoeg is zo'n aanpak wel al enkele decennia gemeengoed in de omgang met zuur- en stikstofpositie (normstelling op basis van stofflux), maar ontbreekt deze bij de problematiek van vermist grondwater waarbij kwelzones met nog veel grotere stofbelastingen van stikstof en zwavel kunnen worden geconfronteerd dan bij atmosferische depositie het geval is.

Voorstel voor vervolg

Een aantal oplossingsrichtingen zijn denkbaar:

Optie 3: Bodemprocessen zoals decompositie, N-mineralisatie, fosfaatmobilisatie en accumulatie van ijzersulfiden kwantificeren in een reeks van voorbeeldgebieden waar stoffluxen worden bepaald (zie boven). Tevens kunnen ecosysteem effecten worden getraceerd met een bepaling van de soortensamenstelling, vegetatiestructuur, bovengrondse productiviteit en nutriëntengehalten in de biomassa. Dergelijke voorbeeldgebieden kunnen volgens een stratificatiemethode worden geselecteerd waarbij gelet wordt op de chemische samenstelling van het toestromende grondwater (NO_3 - en SO_4 -rijk grondwater, gedenitrificeerd SO_4 -rijk, variatie in Fe-concentratie), biochemie van de bodem (organische stofvoorraad, dikte organisch profiel, Fe- en P-gehalte), waterstandsregime (permanent nat, fluctuerend), productiviteit van het ecosysteem, natuurtypen.

Vanwege de veelheid aan combinaties van factoren zal hier een beperkte keus in gemaakt moeten worden. Een eerste inperking zou kunnen bestaan uit laagproductieve, nutriëntenarme, (zeer) natte natuurtypen waar eutrofiëring potentieel de grootste effecten hebben op de kwaliteit.

Optie 4: In de voorbeeldgebieden die worden onderzocht in Optie 3 worden diepteprofielen van hydro- en geochemie gemeten zodat meer inzicht ontstaat welke chemische omzettingen in welke dieptezones plaatsvinden. Dit kan ook helpen bij het kwantificeren van omzettingsprocessen (bv. in een situatie met toestroming van SO_4 -rijk grondwater is op een diepte van 50 cm al het sulfaat verdwenen en dus omgezet).

Optie 5: In experimenten met bodemkolommen inclusief vegetatie waarin een range van stoffluxen kan worden nagebootst. Hier kunnen soortgelijke metingen uitvoeren als bij Optie 3. Doordat omstandigheden kunnen worden gecontroleerd is het mogelijk de invloed van afzonderlijke factoren en hun gecombineerde invloed beter te traceren dan met veldonderzoek. Er kan gevarieerd worden met bijvoorbeeld de chemische samenstelling van het voedende water, de waterflux en geochemie van de bodemkolom. Ook is het mogelijk om de reactie van de vegetatie op stoffluxen te evalueren.

Invloed van vermest grondwater op fosfaatconcentraties en fluxen

Lacune

Tot nu toe is weinig aandacht besteed aan de kans op een verhoogde toevoer van fosfaat met toestromend grondwater. De kans dat een hoge fosfaatbemesting van intrekgebieden via de ondergrond kwelzone bereikt is gering omdat het bemestingsoverschot tot nu toe vooral in bodem accumuleert, afstroomt over maaiveld of in de natte periode via zeer korte stroombanen het drainagestelsel bereikt. Veranderingen in de toestroming van fosfaat naar kwelzones worden in veel sterkere mate bepaald door hydrogeochemische omzettingen in het watervoerende pakket. Door de sterke effecten van nitraat- en sulfaatrijk grondwater op de redoxchemie van het watervoerende pakket kunnen neergeslagen ijzerhydroxiden enerzijds weer worden opgelost, anderzijds weer neerslaan, reduceren dan wel oxideren. Dergelijke verschuivingen hebben sterke invloed op de fosfaatfractie die is geadsorbeerd aan hydroxiden. Afhankelijk van de redoxsituatie kan desorptie dan wel adsorptie van fosfaat optreden. Daarnaast kan afbraak van organische stof als gevolg van nitraat- of sulfaatreductie in het watervoerende pakket leiden tot P-mineralisatie. In welke richting redoxprocessen doorwerken op de fosfaatconcentratie van het grondwater is op dit moment nauwelijks in te schatten. Tegelijk kan de aanvoer van ijzerrijk grondwater naar kwelzones hand in hand gaan met de aanvoer van fosfaat (zie par. 2.5.2). De toevoer van fosfaat via ijzerhoudend grondwater is daarmee een belangrijke post op de fosfaatbalans van kwelzones.

Voorstel voor vervolg

Optie 6: In het voorgestelde transect-onderzoek voor hydrochemisch patronen langs stroombanen van *Optie 8* (par. 4.1.2) wordt ook het patroon van fosfaatconcentraties in het grondwater geanalyseerd. Veranderingen in fosfaatconcentraties kunnen daarmee worden gekoppeld aan andere hydrochemische processen. Het is dan ook zinvol om metingen aan de P-totaal concentratie van het grondwater te verrichten omdat fosfaat ook kan worden getransporteerd door zeer kleine gesuspendeerde deeltjes.

4.1.2 Lacunes ten aanzien van uitwerking van maatregelen

Historie stofbelasting intrekgebieden met landbouw in relatie tot stofconcentratie dat de kwelzone bereikt

Lacune

Wanneer er sprake is van toestroming van vermest grondwater als gevolg van bemesting in het intrekgebied en dit onderkend wordt als een knelpunt voor kwelafhankelijke natuur speelt al snel de vraag wat de bijdrage is van bemesting t.o.v. atmosferische depositie en in hoeverre omzettingsreacties in de ondergrond de stofconcentraties veranderen. Een complicerende factor daarbij is dat de langere ondergrondse verblijftijd leidt tot een aanzienlijke vertraging tussen de stofbelasting in het intrekgebied en de stofconcentratie in de kwelzone. Zonder een onderbouwing hoe bemesting doorwerkt op stofconcentraties in de kwelzone is het lastig maatregelen ten aanzien van bemesting of grondgebruik te motiveren. Dit vergt informatie over de historische stofbelasting, de verdeling van verblijftijden in de kwelzone en kwantificering van omzettingsreacties. Er bestaan verschillende gecombineerde hydrologische, stoftransport- en geochemische modellen waarmee de effecten van diverse landgebruiksscenario's kunnen worden doorgerekend. Zulke modellen vergen echter een grote input van data en veel tijd om te kalibreren en valideren en zijn daarom maar voor een beperkt aantal regio's ontwikkeld. In veel gevallen is het niet haalbaar om met zulke geavanceerde modellen te werken, maar zou een quickscan op basis van een eenvoudiger aanpak kunnen bijdragen tot een kwantificering van de relatie tussen de bemestingsdruk in het intrekgebied en de daardoor gegenereerde stofstromen naar kwelzones.

Voorstel voor vervolg

Optie 7: Er kan een eenvoudige tool worden ontwikkeld op basis van 2-D modellering van stroombanen en een beperkte set van chemische omzettingsreacties om het concentratieverloop in het grondwater langs een aantal stroombanen in de ondergrond te berekenen. Zo'n model zou kan worden gebruikt om de verandering van stofconcentratie (NO_3 , SO_4) te bepalen in een aantal situaties die representatief zijn voor verschillende grondwatersystemen. De input bestaat uit 1) stofbelasting in het intrekgebied (eventueel in de vorm van een belastingscurve in de tijd), 2) grondwateraanvulling in het intrekgebied, 3) een eenvoudige geohydrologische schematisatie op basis van geologische gegevens 4) geochemische samenstelling van het sediment. Zo'n model kan voortbouwen op de rekentool die is ontwikkeld voor de risicobeoordeling van vermist grondwater op het bufferend vermogen van de ondergrond (par. 2.4.2). Een dergelijke tool kan worden ontwikkeld voor gebruikers met een basale kennis van geohydrologie en hydrogeochemie die in staat zijn de benodigde invoerdata te verkrijgen. Het model kan worden uitgetest in voorbeeldgebieden waar met andere modellen meer gedetailleerde analyses zijn gemaakt (stroombanen, verblijftijden, geochemische reacties) en waar de hydrochemische samenstelling langs stroombanen gemeten is (zie Optie 8).

Veranderingen van nitraat- en sulfaatconcentraties in het transport van intrekgebied naar kwelzone

Lacune

Samenhangend met de voorgaande lacune speelt bij de problematiek van vermist grondwater snel de vraag of chemische omzettingen in het watervoerenpakket geen sterke bijdrage leveren aan 'vervuild' grondwater. Dit speelt sterk bij gedenitrificeerd grondwater met een hoog sulfaatgehalte. Voor beekdalen met kwelzones zijn er nauwelijks studies beschikbaar waarbij de chemische veranderingen langs de belangrijkste stroombanen van intrekgebied naar kwelzone zijn gemeten. Bestaande provinciale en landelijke meetnetten hebben daarvoor een te lage dichtheid.

Voorstel voor vervolg

Optie 8: In een aantal voorbeeldgebieden transecten met filterbuizen installeren met filters in belangrijke stroombanen van intrekgebied naar kwelzone en de chemische samenstelling van het grondwater te bepalen. Voorbeeldgebieden kunnen variëren in reactiviteit van de ondergrond (bv zeer laag organisch stofgehalte + pyrietarm, laag organisch stofgehalte + matig pyrietrijk, hoog organisch stofgehalte + pyrietrijk) en grootte c.q. verblijfsduur van het water in het grondwatersysteem. Met isotoopbepalingen kan de ouderdom van het grondwater worden geschat. Dergelijk onderzoek is kostbaar en zal daarom flinke cofinanciering vergen.

5. Literatuur

- Aggenbach, C.J.S. (2011). Herstelexperiment voor elzenbroek door bevloeiing met oppervlaktewater in 't Lankheet. 2011/OBN148-BE, Directie Kennis en Innovatie, Ministerie van Economische Zaken Landbouw en Innovatie, Den Haag.
- Aggenbach, C.J.S., R. van Diggelen, A.P. Grootjans, H. van Kleef, L.P.M. Lamers & F. Smolders (2011). Pilotstudie herstel veenvormende zeggenbegroeiingen in beekdalen. 2011/OBN145-BE, Directie Kennis en Innovatie, Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie. Den Haag.
- Aggenbach C.J.S., H. Backx, W. Emsens, A.P. Grootjans, L.P.M. Lamers, A.J.P. Smolders, P.J. Stuyfzand, L. Wołejko & R. Van Diggelen (2013). Do high iron concentrations in rewetted rich fens hamper restoration? *Preslia* 85: 405-420.
- Aggenbach, C.J.S., N. Desmet, Y. Lizner, J. Patyn & F. Vanderhaeghe & R. Van Diggelen (2014). Ecohydrologische studie SBZ-H De Maten. ECOBE 014-R182 hoofdrapport en bijlagenrapport. Onderzoeksgroep Ecosysteembeheer ECOBE/ VITO/ INBO, Antwerpen.
- Aggenbach, C.J.S & D.G. Cirkel (2017). Analyse van actuele en vereiste kwelfluxen voor basenminnende habitattypen in Stroothuizen en Punthuizen. KWR 2016.115, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Aggenbach, C.J.S & D.G. Cirkel (2017). Analyse actuele toestand en trends grondwaterkwaliteit Stroothuizen. KWR 2016.093, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Aggenbach, C.J.S., M. Berg, J. Frouz, T. Hiemstra, L. Norda, J. Roymans, R. van Diggelen (2017). Evaluatie strategieën omgang met overmatige voedingsstoffen. OBN2017/ 214-NZ, Vereniging van Bos- en Natuureigenaren. Driebergen.
- Aggenbach, C.J.S., M. Berg, J. Frouz, T. Hiemstra, L. Norda, J. Roymans, R. van Diggelen (samenstelling); I. Borkend, G. van Duinhoven & W. Wiersinga (redactie) (2017). Handreiking voor omvorming landbouwgronden naar schrale natuur. Vereniging van Bos- en Natuureigenaren. Driebergen. Aggenbach et al. 2020 HBD
- Anibas, C., J. H. Fleckenstein, N. Volze, K. Buis, R. Verhoeven, P. Meire, and O. Batelaan (2009). Transient or steady-state? Using vertical temperature profiles to quantify groundwater-surface water exchange. *Hydrological Processes* 23:2165-2177.
- Anibas, C., K. Buis, R. Verhoeven, P. Meire, and O. Batelaan. 2011. A simple thermal mapping method for seasonal spatial patterns of groundwater-surface water interaction. *Journal of Hydrology* 397:93-104.
- Appelo, C.A.J., & D. Postma (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. xvi + 536 pp. Rotterdam, Brookfield.
- Appelo, C.A.J. (1994) Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research*, 30, 2793-2805.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2004) *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Batelaan, O., F. De Smedt, and L. Triest. 2003. Regional groundwater discharge: phreatophyte mapping, groundwater modelling and impact analysis of land-use change. *Journal of Hydrology* 275:86-108.
- Bartlett, M.S., Brown, L.C., Hanes, N.B. and Nickerson, N.H. 1979. Denitrification in Freshwater Wetland Soil. *Journal of Environmental Quality*, 8: 460-464.
doi:10.2134/jeq1979.00472425000800040004x
- Bedekar, V., Morway, E.D., Langevin, C.D. & Tonkin, M.J. (2016) MT3D-USGS version 1: A US Geological Survey release of MT3DMS updated with new and expanded transport capabilities for use with MODFLOW. In. US Geological Survey.
- Berube, V., and L. Rochefort. 2018. Production and decomposition rates of different fen species as targets for restoration. *Ecological Indicators* 91:105-115.
- Betlach, M.R. & Tiedje, J.M. 1981. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification. *Applied and environmental microbiology*, 42, 1074-1084.
- Bobbink, R. & J.-P. Hettelingh (2011). Review and revision of empirical critical loads and dose-response relationships (2010). Proceedings of an expert workshop, Noordwijkerhout, 23-25 June 2010. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Bohlke, J.K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G., Landon, M., 2002. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water resources Research* 38 (7), 10.1-10.26.
- Bohlke, J. K., and J. M. Denver. 1995. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in 2 agricultural watersheds, Atlantic coastal-plain, Maryland. *Water Resources Research* 31:2319-2339.

- Bor, M. (2017). Hydrologische effectberekeningen PAS-maatregelen Punthuizen en Stroothuizen.
- Bradley, C., A. Clay, N. J. Clifford, J. Gerrard, and A. M. Gurnell. 2010. Variations in saturated and unsaturated water movement through an upland floodplain wetland, mid-Wales, UK. *Journal of Hydrology* 393:349-361.
- Broers, H. P. 2004. The spatial distribution of groundwater age for different geohydrological situations in the Netherlands: implications for groundwater quality monitoring at the regional scale. *Journal of Hydrology* 299:84-106.
- Cirkel, D. G., J.-P. M. Witte & S. E. A. T. M. van der Zee (2010). Estimating seepage intensities from groundwater level time series by inverse modelling: A sensitivity analysis on wet meadow scenarios. *Journal of Hydrology* 385(1-4): 132-142.
- De Jonge, M., V. Lagendijk, K.J. Raat en C. Vink (2007). Testcase Respond. Goor, Herikerberg, Holten. Rapport Vitens Watertechnologie.
- Emsens, W.-J., C.J.S Aggenbach, D.G. Cirkel, A.J.P. Smolders, P.J. Stuyfzand & R. van Diggelen (2016). Onderzoek aan biochemie en experimentele maatregelen voor het herstel van beekdalvenen. Eindrapport. 2016/ OBN204-BE, Vereniging van Bos- en Natuureigenaren. Driebergen.
- Emsens, J.-W., C.J.S. Aggenbach, A.J.P. Smolders, D. zak, R. van Diggelen (2017). Restoration of endangered fen communities: the ambiguity of iron-phosphorus binding and phosphorus limitation.. *Journal of Applied Ecology*.
- Ernst, L. (1973) De bepaling van de transporttijd van het grondwater bij stroming in de verzadigde zone. In. ICW
- Giessen & Geurts (2007). De fosfaat- en basentoestand van de bodem in percelen van Gelderland en Overijssel. Giessen & Geurts/ DLG.
- Griffioen, J., Vermooten, S. & Janssen, G. (2013) Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands. *Applied geochemistry*, 39, 129-149.
- Griffioen, J., Klaver, G. & Westerhoff, W. (2016) The mineralogy of suspended matter, fresh and Cenozoic sediments in the fluvio-deltaic Rhine–Meuse–Scheldt–Ems area, the Netherlands: An overview and review. *Netherlands Journal of Geosciences*, 95, 23-107.
- Fraters, B. & A. de Goffau (2014). Sulfaat in grondwater en oppervlaktewater in Nederland. Overzicht van meetresultaten van nationale meetnetten. RIVM Briefrapport 2014-0120, RIVM.
- Fraters, B., A.E.J. Hooijboer, G.B.J. Rijs (auteur), N. van Duijnhoven, J.C. Rozemeijer (2016). Waterkwaliteit in Nederland; toestand (2012-2015) en trend (1992-2015) Addendum bij rapport 2016-0076, DOI 10.21945/RIVM-2017-0008.
- Hartog, N., P. F. van Bergen, J. Griffioen, J. W. De Leeuw, and C. H. van der Weijden. 2002. Sedimentary organic matter in aquifers: composition and reactivity. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66:A313-A313.
- Hartog, N., P. F. Van Bergen, J. W. De Leeuw, and J. Griffioen. 2004. Reactivity of organic matter in aquifer sediments: Geological and geochemical controls. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68:1281-1292.
- Hartog, N., J. Griffioen, and P. F. van Bergen. 2005. Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. *Chemical Geology* 216:113-131.
- Hartog, N., Van Bergen, P., De Leeuw, J. & Griffioen, J. (2004) Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1281-1292.
- Huisman, H., van Vliet, M., Goldberg, T. & Griffioen, J. (2016) Statistische karakterisering van de reactiecapaciteit van de Nederlandse ondergrond ten behoeve van de parametrisering van het modelinstrument NHI-Kwaliteit (TNO rapport R10839).
- Hunt, R.J., Krabbenhoft, D.P., Anderson, M.P. 1996. Groundwater Inflow Measurements in Wetland Systems, *Water Resour. Res.*, 32 (3), 495– 507, doi:10.1029/95WR03724.
- Hu B., Rush D., van der Biezen E., Zheng P., van Mullekom M., Schouten S., Sinninghe Damsté J., Smolders A.J.P., Jetten M.C.M. & Kartal B. 2011. New anaerobic, ammonium-oxidizing community enriched from peat soil. *Environmental and Applied Microbiology* 77: 966-971.
- Jalink, M.H., Beek, van, C.G.E.M., 2000: Lithoclien grondwater in Noord-Brabantse natuurgebieden. Herkomst, processen en kenmerken. Rapport BTO 2000.101(c), Kiwa N.V. Nieuwegein.
- Kaandorp, V. P., P. G. B. de Louw, Y. van der Velde, and H. P. Broers. 2018. Transient Groundwater Travel Time Distributions and Age-Ranked Storage-Discharge Relationships of Three Lowland Catchments. *Water Resources Research* 54:4519-4536.
- Klingenfuß, C., Roßkopf, N., Walter, J., Heller, C. & Zeitz, J. (2014) Soil organic matter to soil organic carbon ratios of peatland soil substrates. *Geoderma*, 235, 410-417.
- Koerselman, W. (1990). Hydrology and nutrientsbudgets of fens in an agricultural landscape. Dissertation, R.U. Utrecht.

- Kooijman, G. & R. Van Dongen (2016). Landschapsecologische systeemanalyse en herstelplan: Rheezermaten. Staatsbosbeheer/ waterschap Vechtstromen, Referentie Opdrachtgever: 2015/0100277.
- Kunkel, R., Wendland, F., 1999. Das Weg-/Zeitverhalten des grundwasserburtigen Abflusses im Elbeeinzugsgebiet. Schriften des Forschungszentrums Julich Reihe Umwelt, vol. 19 , Julich, Germany.
- Loon A., C.J.S. Aggenbach, I. Ferrario, R. Van Diggelen & K. Buis (2019). Waterhuishouding van herstellende beekdalvenen. Ontwikkeling, bepalende factoren en mogelijkheden voor herstel. OBN20xx/ 65-BE, Vereniging van Bos- en Natuureigenaren. Driebergen.
- Lucassen, E., A. J. P. Smolders, L. P. M. Lamers, and J. G. M. Roelofs. 2005. Water table fluctuations and groundwater supply are important in preventing phosphate-eutrophication in sulphate-rich fens: Consequences for wetland restoration. *Plant and Soil* 269:109-115.
- Lucassen E.C.H.E.T., Smolders A.J.P. & Roelofs J.G.M., 2002. Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilisation of heavy metals: the sediment S/(Ca+Mg) ratio as diagnostic tool. *Environmental Pollution* 120: 635-646.
- Lucassen et al., 2005. Water table fluctuations and groundwater supply are important in preventing phosphate-eutrophication in sulphate-rich fens: Consequences for wetland restoration
- Maes D., De Becker P., Denys L., Packet J. & De Keersmaeker L. (2018). PAS-Gebiedsanalyse in het kader van herstelmaatregelen voor BE2200029 Vallei- en brongebieden van de Zwarte Beek, Bolisserbeek en Dommel met heide en vengebieden. Rapporten van het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek 2018 (17). Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel. DOI: doi.org/10.21436/inbor.14122244.
- De Mars, H., G. van Dijk, van der Weijden, B. Grootjans, A. & Smolders , F. (2019). Nederlandse kalktufbronnen, de meest vervuilde bronnen van Europa. *De Levende Natuur* 120: 193-199.
- Mendizabal, I., P. J. Stuyfzand, and A. P. Wiersma. 2011. Hydrochemical system analysis of public supply well fields, to reveal water-quality patterns and define groundwater bodies: The Netherlands. *Hydrogeology Journal* 19:83-100.
- Mertens, W. & P. Meire (2001). Ontwerp van ecosysteemvisie voor de vallei van de Zwarte Beek. Deel III: Systeembeschrijving. Universitaire Instelling Antwerpen.
- Moosa, S., Nemati, M. & Harrison, S.T.L. 2005. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part II: incorporation of temperature effects in the kinetic model. *Chemical Engineering Science*, 60, 3517-3524.
- Nutzmann, G., C. Levers, and J. Lewandowski. 2014. Coupled groundwater flow and heat transport simulation for estimating transient aquifer-stream exchange at the lowland River Spree (Germany). *Hydrological Processes* 28:4078-4090.
- Ohlsson, T. 1979. Redox reactions in soils sequence of redox reactions in a waterlogged soil. *Nordic Hydrology* 10:89-98.
- Olde-Venterink, H. O., N. M. Pieterse, J. D. M. Belgers, M. J. Wassen, and O. D. de Ruiter. 2002. N, P and K budgets along nutrient availability and productivity gradients in wetlands. *Ecological Applications* 12:1010-1026.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 99, 312.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research* 27 (8), 2027-2045.
- Provincie Limburg (2009). Concept-Beheerplan SINT JANSBERG, 9 augustus 2009.
- Robertson, W.D., Russel, B.M., Cherry, J.A., 1996. Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario. *Journal of Hydrology* 180, 267-281.
- Schils, R. (2016). 30 vragen en antwoorden over zwavel. Alterra Wageningen UR.
- Schipper, P.C. & J.G. Streefkerk, 1993. Van stroomdal naar droomdal. Integratie van hydrologisch en oecologisch onderzoek ten behoeve van het beheer in de Drentse Aa. Rapport, Staatsbosbeheer afdeling Terreinbeheer, Driebergen.
- Schipper AM, Zeefat R, Tanneberger F, Zuidam JP van, Hahne W, Schep SA, Loos S, Bleuten W, Joosten H, Lapshina ED, Wassen MJ (2007) Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristin mire in the Ob River valley (Western Siberia). *Plant Ecol* 193: 131-145. Doi: 10.1007/s11258-006-9253-x
- Strous, M., J. G. Kuenen, and M. S. M. Jetten. 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology* 65:3248-3250.
- Stuyfzand, P.J. & A.J. Vogelaar (1998). Infiltratieproef Project Infiltratie Maaskant; kwaliteitsveranderingen bij bodempassage. Kiwa-rapport KOA 98.059, 116p.
- Stuyfzand, P.J. & Lüers, F. (2002) Modelling the Quality Changes upon Artificial Recharge and Bank Infiltration. Principles and User's Guide of EASY-LEACHER 4.6. In. KWR, Nieuwegein.

- Stuyfzand, P.J. (2011). Hydrogeochemical processes during river bank filtration and artificial recharge of polluted surface waters: zonation, identification and quantification. In C. Ray and M. Shamrukh (eds), *Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries*, Nato Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 97-128.
- Stuyfzand, P.J., C.J.S. Aggenbach & Y. Fujita (2019). Ontkalking en verzuring van de Nederlandse kustduinen: status quo, toekomst en maatregelen. KWR 2019.045, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Van Beek, K., G. Van den Berg & P. Heslen (2005) Geochemische typologie als hulpmiddel bij grondwaterkwaliteitsbeheer. *bodem 5*: 178-181.
- Van Beek, K, P. Van Heslen, J. Kappelhof & K. Vink (2006). Consequenties huidige vermessing voor de waterbedrijven. *H₂O 11*: 25-28.
- Van den Berg, H. (2018). Grondwatermodellering De Bruuk. Geohydrologische effectberekening Maatregelenpakket PAS De Bruuk 2018. Rapport SWNL0229503, SWECO.
- Van der Hoek en Van der Schaaf 1988 grondwatermodell 'Binnenveld: Bennekomse Meent, Hel, De Hellen
- Van Diggelen, R., C.J.S. Aggenbach, L. Norda, Y. Liczner & D. van der Elst (2016). Overzicht van de in de zomer 2014 genomen bodemonsters in de provincie Drenthe. Rapport 015-R183, Universiteit Antwerpen ECOBE/ Paludosa Research.
- Dobben, H.F van & A. van Hinsberg, 2008. Overzicht van kritische depositiewaarden voor stikstof, toegepast op habitattypen en Natura2000-gebieden. Alterra-rapport 169954, Wageningen.
- Van Beek, Hummelink, E.W.J., Velthof, G.L., Oenema, O. 2003. Denitrification rates in relation to groundwater level in a peat soil under grassland. *Biology and Fertility of Soils* volume 39, 329–336.
- Van der Grift, B., Hartog, N. & Griffioen, J. (1999) Reactiviteit van natuurlijke reductoren in aquifer sediment. *H₂O*, 25, 16-18.
- Van der Grift, B., P. J. Stuyfzand, and M. L. van der Schans. 2019. Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond. KWR.
- Van der Velde, Y., G. H. de Rooij, J. C. Rozemeijer, F. C. van Geer, and H. P. Broers. 2010. Nitrate response of a lowland catchment: On the relation between stream concentration and travel time distribution dynamics. *Water Resources Research* 46.
- Van der Molen, W.H. (1958) The Exchangeable Cations in Soils Flooded with Sea Water,. In, p. 167 pp, The Hague.
- Van Loon AH, Schot PP, Griffioen J, Bierkens MFP, Wassen MJ (2009a) Palaeo-hydrological reconstruction of a managed fen area in The Netherlands. *J of Hydr* 378, 205-217, doi:10.1016/j.jhydrol.2009.09.014
- Van Loon, A. & D. Fraters (2018). De gevolgen van mestgebruik voor drinkwaterwinning. Een tussenbalans. KWR 2016.023b, KWR Water Research institute/ RIVM.
- Visser, M., P. Schipper & P. Van Gaans (2004). Stromingen in grondwaterkwaliteitskaarten. *Stromingen 10*: 15-26.
- Visser, A., H. P. Broers, R. Heerdink, and M. F. P. Bierkens. 2009. Trends in pollutant concentrations in relation to time of recharge and reactive transport at the groundwater body scale. *Journal of Hydrology* 369:427-439.
- Vernes, R., Van Doorn, T.H., Bierkens, M., Van Gessel, S. & De Heer, E. (2005) Van gidslaag naar hydrogeologische eenheid: toelichting op de totstandkoming van de dataset REGIS II. TNO.
- Wriedt, G., and M. Rode. 2006. Modelling nitrate transport and turnover in a lowland catchment system. *Journal of Hydrology* 328:157-176.
- Weng, L.P., Van Riemsdijk, W.H. and Hiemstra, T. (2012) Factors Controlling Phosphate Interaction with Iron Oxides. *J. Environ. Qual.* 41, 628-635.
- Wolf, J., Beusen, A., Groenendijk, P., Kroon, T., Rötter, R. & Van Zeijts, H. (2003) The integrated modeling system STONE for calculating nutrient emissions from agriculture in the Netherlands. *Environmental Modelling & Software*, 18, 597-617.
- Zhang, Y. C., C. P. Slomp, H. P. Broers, H. F. Passier, and P. Van Cappellen. 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73:6716-6726.
- Zheng, C. and Wang P. 1999. MT3DMS - A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. U.S. Army Engineer Research and Development Center. Washington DC, United States.

ontwikkeling+beheer natuurkwaliteit

o+bn

Het Kennisnetwerk Ontwikkeling Beheer Natuurkwaliteit:

- is een onafhankelijk en innovatief platform waarin beheer, beleid en wetenschap op het gebied van natuurherstel en -beheer samenwerken;
- ontwikkelt en verspreidt kennis met als doel het structureel herstel en beheer van natuurkwaliteit.



Kennisnetwerk OBN wordt gecoördineerd door de VBNE en gefinancierd door het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit en BIJ12

Vereniging van bos- en natuurterreineigenaren (VBNE)

Princenhof Park 7
3972 NG Driebergen
0343-745250
info@vbne.nl

Alle publicaties en
producten van het
OBN Kennisnetwerk
zijn te vinden op
www.natuurkennis.nl

ontwikkeling+beheer natuurkwaliteit

o+bn



Ministerie van Landbouw,
Natuur en Voedselkwaliteit

