

Pyriet in de Nederlandse zeekleigebieden

1-2 m onder maaiveld

Cheryl van Kempen
Jasper Griffioen

1202900-000

Titel

Pyriet in de Nederlandse zeeleigebieden

Project

1202900-000

Kenmerk

1202900-000-BGS-0004

Trefwoorden

Pyriet, Nitraat, Zeeklei, Nederland, bodem, geochemie

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	maart 2011	Cheryl van Kempen	<i>JS</i>	Janneke Klein	<i>K</i>	Hilde Passier	<i>[Handwritten Signature]</i>
		Jasper Griffioen	<i>JS</i>				

Status

definitief

Inhoud

1	Inleiding	1
2	Geografische indeling	2
3	Geochemische data	3
3.1	Indeling in klassen	5
3.2	Beschikbaarheid van monsters	5
3.3	Optimalisatie van de beschikbare data	6
3.3.1	Samentrekken van geotopgebieden	6
3.3.2	Meest relevante gebieden	7
3.3.3	Diepere monsters	8
3.4	Conclusie over de beschikbare geochemische data	11
4	Lithologische data	12
4.1	Zand, veen en klei op 1 – 2 m diepte	12
5	Schatting Pyrietgehaltes op 1-2 m	15
5.1	Berekening van de pyrietgehaltes per eenheid	15
5.2	Analyse van de pyrietgehaltes per eenheid	15
5.3	Berekening pyrietgehaltes per 250x250 m	17
6	Conclusies	21
7	Referenties	22

Figuren

Figuur 2.1	Geotopgebieden.	2
Figuur 3.1	Gebruikte datasets in de verschillende geotopgebieden.	4
Figuur 3.2	Dikte van de Holocene afzettingen en herkomst naar diepte van de beschikbare monsters.	9
Figuur 3.3	Diepteprofielen (tot 5m-mv) van pyrietgehaltes voor een aantal geotopgebieden	10
Figuur 4.1	Voorkomen van klei/leem, veen en zand in de Nederlandse ondergrond op dieptes van 1 -2 m onder maaiveld uitgedrukt als percentage van het totale voorkomen aan klei/leem, veen en zand.	14
Figuur 5.1	Waarschijnlijke pyrietgehaltes op 1-2 m onder maaiveld op basis van p17.5, p82.5 en p50 van beschikbare data en aangevuld met de gemiddelde waarden indien er minder dan 5 monsters beschikbaar waren.	19
Figuur 5.2	Schatting van het pyrietgehalte op 1-2 m onder maaiveld op basis van het gemiddelde van de beschikbare data.	20

Tabellen

Tabel 3.1	Per geotopgebied de gebruikte dataset en de maximale diepte waarvan er gegevens zijn.	3
Tabel 3.2	Aantal op zwavel geanalyseerde monsters per eenheid (unieke geotop-lithologiecombinatie) voor diepte-interval 1-2 m-mv.	6
Tabel 3.3	Aantal beschikbare monsters per eenheid indien sommigegeotopgebieden worden gecombineerd.	7
Tabel 3.4	Aantal monsters per eenheid dat uit Holocene afzettingen komt tussen de 1 en 5 meter onder maaiveld.	8
Tabel 5.1	Aantal gebruikte monsters en hun gemiddelde pyrietwaardes voor de diepte 1-2 m –mv	16
Tabel 5.2	Uniformiteitscoëfficiënt en percentielen: p50, p17.5 en p82.5.	17
Tabel 5.3	Gebruikte waarden om de landelijke pyrietgehalten te genereren. Voor eenheden met een oranje achtergrond waren minder dan 5 monsters beschikbaar waardoor er geen pyrietgehalte bepaald kon worden op basis van percentielen. Bij de percentielen is voor deze eenheden daarom de gemiddelde waarde gebruikt.	18

1 Inleiding

In de Nederlandse klei- en veengebieden voldoet de kwaliteit van het grondwater op de meeste locaties aan de nitraatnorm van de EU. Uit de geografische verdeling van de monitoringsresultaten voor nitraat (2004-2006) in Nederland, blijkt dat een aantal meetpunten, vooral in zeekleigebieden van Zeeland en Flevoland, de norm van 50 mg NO₃/l nog te overschrijden (RIVM 2008). Deze meetpunten komen uit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM), welke is opgezet om de huidige kwaliteit van het door landbouw beïnvloede grond- en bodemwater te meten.

De Nitraatrichtlijn (91/676/EEG) is een Europese richtlijn met als doel de waterverontreiniging die wordt veroorzaakt door nitraat uit agrarische bronnen te verminderen en verdere verontreiniging te voorkomen. De EU hanteert hierbij de grenswaarde van 50 mg/l nitraat in grondwater. De richtlijn gebiedt lidstaten een actieprogramma op te stellen dat tenminste eens per 4 jaar opnieuw moet worden gezien en zo nodig te herzien.

De Kaderrichtlijn Water (2000/60/EC, KRW) heeft als belangrijkste doel de kwaliteit van watersystemen te beschermen en waar nodig te verbeteren. Het gaat hierbij om chemisch schoon en ecologisch gezond oppervlaktewater, chemisch schoon grondwater en het beschikbaar hebben van voldoende grondwater ten behoeve van terrestrische natuur.

Zowel voor de implementatie van de Nitraatrichtlijn als de KRW is inzicht nodig in de mogelijke oorzaken van het overschrijden van gehanteerde normen. Vanuit het Ministerie van EL&I bestaat dan ook de behoefte aan kwantitatief inzicht in de herkomst van nitraat in het grondwater in de kleigebieden van Zeeland en Flevoland, in de mogelijke bronnen van de stikstofbelasting van het oppervlaktewater en aan inzicht t.a.v. de stuurbaarheid van deze bronnen.

Naar aanleiding van dit probleem onderzoekt Alterra in samenwerking met RIVM en Deltares wat de belangrijkste oorzaken van de relatief hoge nitraatconcentraties in het ondiepe grondwater voor de zeekleigebieden in Zeeland en Flevoland zijn. Daarnaast wordt er gekeken naar de stikstofbronnen, de transportroutes en de relevante biogeochemische processen die bijdragen aan de hoge nitraatgehaltes en de stuurbaarheid van deze bronnen. Het projectresultaat hiervan kan vervolgens bijdragen aan het selecteren van (aanvullende) maatregelen voor het verbeteren van de grond- en oppervlaktewaterkwaliteit.

In het kader van bovengenoemd onderzoek is reeds een conceptueel raamwerk opgesteld en een workshop gehouden op 18 augustus 2010. Uit beide activiteiten bleek dat een nader onderzoek door Deltares gewenst was op twee punten:

1. Een beschrijving van de verschillen in kleimineralogie tussen de kleigebieden.
2. Een analyse van de aan- of afwezigheid van pyriet in de laag 1 tot 2 meter onder het maaiveld.

Het huidige rapport presenteert een uitwerking van analysegegevens van pyrietgehalten in de laag tussen 1 en 2 meter onder het maaiveld.

2 Geografische indeling

In Nederland wordt voor de regionale bepaling van geochemische informatie uitgegaan van een indeling in een aantal zogenaamde geotopgebieden (zie tekstkader). Deze geotopgebieden zijn in Figuur 2.1 weergegeven en worden verder in dit rapport veelvuldig gebruikt.

Geotop

Ten behoeve van de regionale, gewetenschappelijke karakterisering van de ondiepe ondergrond heeft TNO de geotop gedefinieerd. De geotop omvat het bovenste deel van de ondergrond dat zich bevindt vanaf maaiveld tot 15-30 meter diep afhankelijk van de geologische opbouw, de hydrogeologie en de geochemie van een gebied. Nederland is opgedeeld in 27 gebieden gegroepeerd in 7 hoofdgebieden (Vermooten et al., 2005) die van elkaar te onderscheiden zijn door verschillen in regionale geologische en hydrogeologische opbouw en in afzettingmilieu van de afzetting die aan het oppervlak ligt.



Figuur 2.1 Geotopgebieden.

3 Geochemische data

Geochemische data over de Nederlandse ondergrond is in de loop van de tijd gedurende meerdere onderzoeken verzameld. De verschillende datasets zijn samengebracht in een enkele dataset ondanks de soms verschillende karakteristieken (bijvoorbeeld tot welke diepte er gegevens zijn en welke parameters er bepaald zijn). In onderstaande Tabel 3.1 is per (groep van) geotopgebied(en) weergegeven van welke dataset er gebruik is gemaakt en tot welke diepte er gegevens zijn.

Figuur 3.1 toont de locaties van de beschikbare monsters. Voor elke locatie geldt dat er monsters op verschillende dieptes genomen kunnen zijn. Het totaal aantal monsters dat is meegenomen in dit onderzoek ligt boven de 8000.

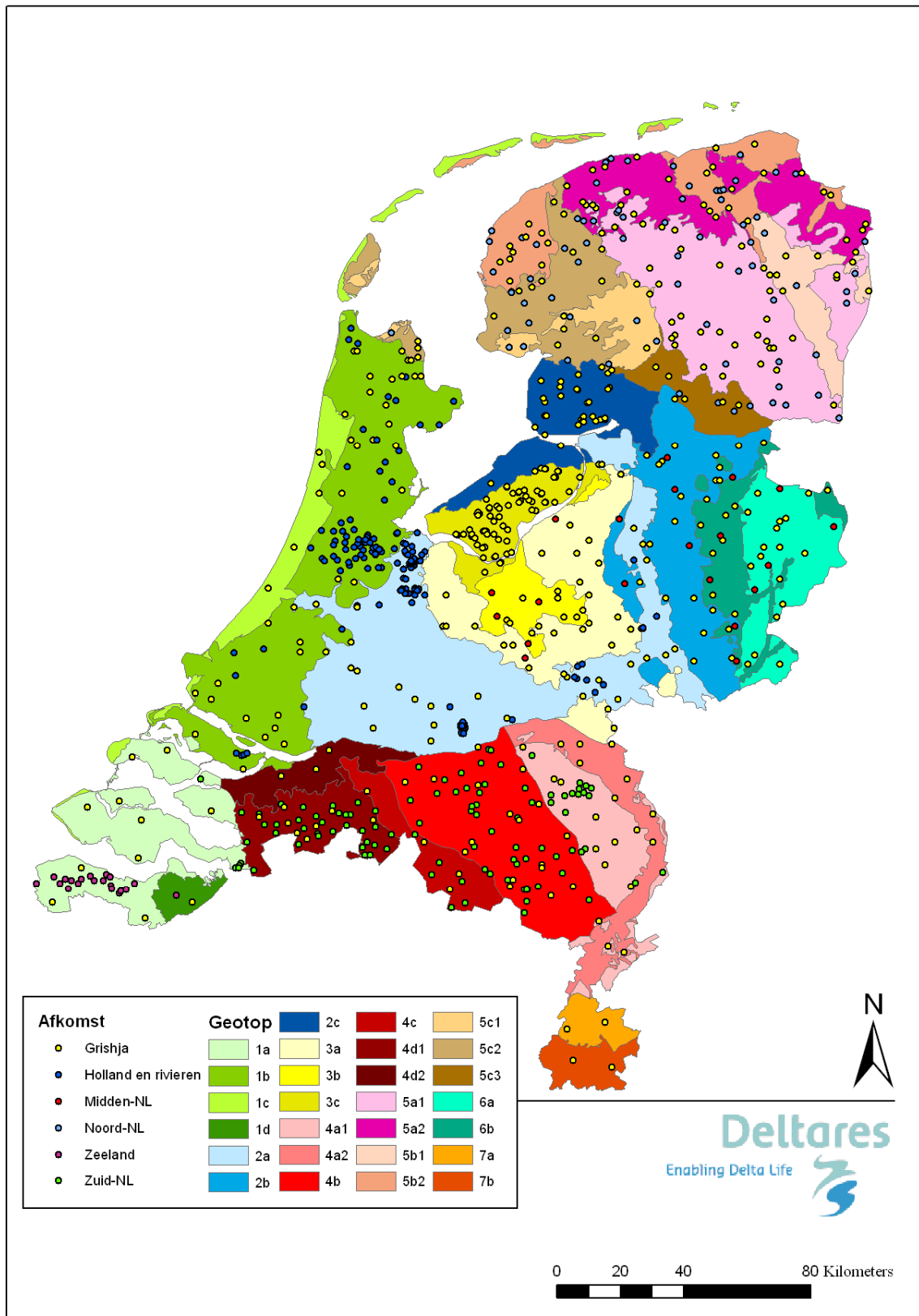
Slechts een gedeelte van dit aantal valt in het diepte-interval van 1 tot 2 meter. Verder is niet voor alle monsters het zwavelgehalte bepaald, waardoor pyrietgehalten niet altijd berekend kunnen worden. Het aantal monsters verspreid over Nederland dat in het diepte-interval van 1 tot 2 meter valt en waarvoor pyrietgehalten berekend kunnen worden, is 597.

In de volgende paragrafen zullen we eerst beschouwen of dit monster aantal statistisch gezien voldoende is om een 'landsdekkende' schatting van pyrietgehalten te maken. Omdat dit niet het geval bleek te zijn, is er naar alternatieven gezocht om alsnog tot een zo betrouwbaar en landsdekkend resultaat te komen als mogelijk.

Tabel 3.1 Per geotopgebied de gebruikte dataset en de maximale diepte waarvan er gegevens zijn.

Geotopgebied	Gebruikte dataset(s)	Diepte
1a (Zeeland)	gegevens Gunnink + dataset Van der Veer (2006) + dataset Bakker et al. (2007)	tot 51 m-mv
1b (Holland)	gegevens Van Gaans et al. (2007)	tot 37 m-mv
1c (duinen)	5 ondiepe monsters uit dataset Van der Veer (2006)	tot 1,1 m-mv
1d (Zeeland)	gegevens Gunnink (3 boringen) + 1 ondiep monster uit de dataset van Van der Veer (2006)	tot 30 m-mv
2a	gegevens Van Gaans et al. (2007)	tot 37 m-mv
2b/3a/3b	gegevens toetsdiepte nitraat (midden Nederland)*	tot 8 m-mv
2c	gegevens Van der Veer (2006)	tot 1,1 m-mv
3c	gegevens Van der Veer (2006)	tot 1,1 m-mv
4a1, 4a1, 4b, 4c, 4d1, 4d2	gegevens Bakker et al. (2007), Klein & Griffioen (2008)	< 50 m-mv
4a2, 4d2	gegevens Van der Veer (2006)	tot 1,1 m-mv
5a1, 5a2, 5b1, 5b2, 5c1, 5c2	gegevens Klein & Griffioen (2010)	tot 36 m-mv
6a, 6b	gegevens toetsdiepte nitraat (midden Nederland)*	tot 8 m-mv
7a, 7b	worden buiten beschouwing gelaten (löss- krijtgebied)	-

* Ten behoeve van het onderzoek van toetsdiepte nitraat (Griffioen et al., 2008; Groenendijk et al., 2008) zijn in Midden- en Oost Nederland nieuwe boringen gezet en de monsters zijn geanalyseerd. Van deze gegevens is gebruik gemaakt.



Figuur 3.1 Gebruikte datasets in de verschillende geotopgebieden.

3.1 Indeling in klassen

Alle monsters zijn in eerdere onderzoeken al ingedeeld in eenheden op basis van geotopgebied en lithologie. Op deze manier zouden er maximaal 75 verschillende eenheden ontstaan (exclusief de geotopgebieden 7a en 7b). Niet alle eenheden bestaan echter doordat niet in alle geotopgebieden op alle diepteniveaus alle verschillende lithologieklassen aanwezig zijn.

De lithologieklassen zijn gebaseerd op het gehalte aan lutum en organische stof. Een onderscheid wordt gemaakt tussen:

- zand
- klei/leem
- veen

Waarbij de volgende criteria zijn gehanteerd:

- monsters met een organisch stofgehalte > 15% zijn geclassificeerd als veen;
- monsters met een lutumgehalte >8% zijn geclassificeerd als klei/leem;
- monsters met een lutumgehalte < 8% zijn geclassificeerd als zand.

In dit onderzoek zijn dezelfde classificaties gebruikt zoals in eerdere onderzoeken zijn opgesteld. In een enkel geval kan de classificatiemethode daarom afwijken van het bovenstaande. Dit geldt mogelijk voor de monsters van Griffioen et al. (2008).

3.2 Beschikbaarheid van monsters

In de onderstaande tabel 3.2 staat voor het diepte-interval 1-2 m-mv het aantal monsters per eenheid (klasse met een unieke lithologie-geotop combinatie) waarvoor pyriet bekend is. De eenheden waarvoor helemaal geen data beschikbaar is zijn aangegeven in rood. Eenheden waarin 1 t/m 4 monsters zijn geanalyseerd zijn in oranje aangeduid. Statistisch gezien is er voor deze eenheden te weinig data om een betrouwbare schatting te maken van hun pyrietgehalten. In geel zijn de eenheden waarvoor 5 t/m 9 monsters beschikbaar zijn en in het wit zijn de eenheden waarvoor meer dan 10 monsters beschikbaar zijn. De geschatte pyrietgehalten van de laatstgenoemde zijn het meest betrouwbaar.

Zoals de rode vlakken tonen zijn er voor 19 eenheden helemaal geen gegevens over het voorkomen van pyriet. Dat is 25% van alle eenheden. Voor nog eens 17 eenheden zijn er te weinig gegevens om een statistisch verantwoorde schatting te maken (23%). Voor 35% van de eenheden zijn dusdanig veel monsters beschikbaar dat een statistische berekening opgesteld kan worden met enige zeggingskracht.

Om een goede schatting te geven van de pyrietgehalten is de dataset als volgt geoptimaliseerd:

- 1) Er is gekeken of gebieden samengevoegd konden worden met vergelijkbare ondiepe geologie zodat statistieken op meer monsters gebaseerd zouden zijn.
- 2) Er is gekeken welke gebieden het meest relevant zijn voor dit onderzoek (groen en lichtgroen in onderstaande tabel) en daarom prioriteit moeten krijgen bij optimalisatie.
- 3) Er is gekeken of het mogelijk is monsters van grotere diepten te gebruiken.

Tabel 3.2 Aantal op zwavel geanalyseerde monsters per eenheid (unieke geotop-lithologiecombinatie) voor diepte-interval 1-2 m-mv.

Geotop	L/K	V	Z	Totaal
1a	12	1	5	18
1b	14	11	8	33
1c	1		4	5
1d	1		1	2
2a	67	29	27	123
2b	1	1	18	20
2c	16	8	1	25
3a			7	7
3b			10	10
3c	29	27	10	66
4a1	2		11	13
4a2	3		8	11
4b	12	8	36	56
4c			6	6
4d1	24		55	79
4d2	2	1		3
5a1	25		33	58
5a2	14	8	7	29
5b1		4	4	8
5b2	25	1	12	38
5c1	5		13	18
5c2	7	10	9	26
5c3	1		14	15
6a			12	12
6b	1		8	9
Totaal	262	109	319	690

3.3 Optimalisatie van de beschikbare data

3.3.1 Samentrekken van geotopgebieden

Op basis van de lithologie van de verschillende geotopgebieden kunnen de volgende gebieden worden samengetrokken:

- Comb 1 = 1a + 1d + 4d2
- Comb 2 = 2c + 3c
- Comb 5 = 5a2 + 5b2

Gebied 1d onderscheidt zich van gebied 1a op de geologie onder de Holocene deklaag en op regionale schaal zijn geen grote verschillen te verwachten voor de Holocene deklaag. Gebied 4d2 is een overgangsgebied tussen het estuariene gebied van Zeeland en het rivierengebied van Midden-Nederland. Het is hier bij de Zeelandse geotopgebieden getrokken is, omdat de interesse in dit project bij de zeekleigebieden ligt. De resultaten zullen voor het westelijk deel meer zeggingskracht hebben dan voor het oostelijk deel, omdat daar geen mariene invloed is geweest zoals wel in gebied 1a en het westelijk deel van 4d2.

De gebieden 2c en 3c vormen samen de nieuwe polders in de voormalige Zuiderzee. Het onderscheid in geotopgebied wordt hier ook bepaald door de geologische formaties onder de

dunne Holocene deklaag en niet door de deklaag zelf. Voor de gebieden 5a2 en 5b2 geldt iets vergelijkbaars. Het onderscheid wordt bepaald door de geologische formatie onder de deklaag. Bovendien zijn deze twee gebieden met elkaar verweven omdat de formaties onder de deklaag een grillig voorkomen hebben op regionale schaal. Gebied 5c2 is wel apart gehouden omdat het hier primair om veengronden in plaats van kleigronden gaat.

Het geheel leidt tot de statistieken zoals weergegeven in Tabel 3.3. Voor 17 van de 75 eenheden (23%) is nog steeds geen pyriet te bepalen. Voor 13 van de 75 eenheden (17%) is er statistisch gezien te weinig data om een betrouwbare schatting te maken. Door geotopgebieden te combineren kan er dus een betere dekkingsgraad verkregen worden voor de Holocene zeekleigebieden bij de schatting van pyrietgehaltenes op 1–2 meter diepte. Bovendien kan nu voor 41% van de eenheden een betrouwbare schatting gemaakt worden (eerder was dat 35%). Hierbij moet opgemerkt worden dat het mogelijk is dat een bepaalde eenheid ook weinig voorkomt binnen het dieptetraject van 1-2 m-mv. In dat geval is er ook geen algemene behoefte aan analysegegevens.

Tabel 3.3 Aantal beschikbare monsters per eenheid indien sommige geotopgebieden worden gecombineerd.

	L/K	V	Z	Totaal
Comb 1	15	2	6	23
1b	14	11	8	33
1c	1		4	5
2a	67	29	27	123
2b	1	1	18	20
Comb 2	45	35	11	91
3a			7	7
3b			10	10
4a1	2		11	13
4a2	3		8	11
4b	12	8	36	56
4c			6	6
4d1	24		55	79
5a1	25		33	58
Comb 5	39	9	19	67
5b1		4	4	8
5c1	5		13	18
5c2	7	10	9	26
5c3	1		14	15
6a			12	12
6b	1		8	9
	262	109	319	690

3.3.2 Meest relevante gebieden

Voor dit onderzoek is het voor een aantal gebieden van groter belang om goede betrouwbare resultaten te krijgen dan voor de andere: de zeekleigebieden zijn onderwerp van dit project. Deze gebieden zijn in de tabellen Tabel 3.2 en Tabel 3.3 in het groen aangeduid. De gebieden die kunnen worden samengetrokken met een ander gebied, maar wel van belang zijn, zijn in Tabel 3.2 lichtgroen gemaakt.

De beschikbaarheid van monsters voor sommige minder relevante gebieden suggereert dat deze gebieden buiten beschouwing gelaten kunnen worden. Het gaat daarbij met name om de geotopgebieden 3a, 4a2, 5b1, 6a en 6b. Ook voor 1c zijn er te weinig monsters beschikbaar, maar dit gebied kan helaas niet worden samengevoegd met een ander gebied. Bij gebrek aan data kunnen er voor dit gebied momenteel geen regionale pyrietgehalten bepaald worden.

3.3.3 Diepere monsters

Voor de meeste geotopgebieden zijn er ook monsters beschikbaar van grotere diepten. Monsters van grotere diepte, maar die binnen de Holocene afzettingen vallen zijn mogelijk geschikt om pyrietwaarden op de diepte van 1 tot 2 meter onder maaiveld te bepalen. Figuur 3.2 toont de diepte van de Holocene afzettingen in Nederland en of de monsters die hier gebruikt zijn uit deze Holocene afzettingen komen, of uit diepere afzettingen.

Voor de monsters die binnen het diepte-interval van 1 tot 5 meter vallen en die uit de Holocene afzettingen genomen zijn, zijn diepteprofielen gemaakt (Figuur 3.3). In totaal zouden 910 monsters in deze klasse vallen (zie Tabel 3.4). Merk op dat de Holocene afzettingen in delen van Holoceen Nederland dun zijn. In het eerste overzicht van het aantal beschikbare monsters voor het interval 1-2 m onder maaiveld (Tabel 3.2) zijn dientengevolge zowel monsters opgenomen die uit de Holocene afzettingen komen, als ook monsters die daar niet uit komen.

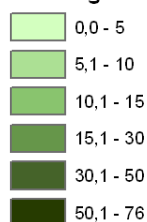
Tabel 3.4 Aantal monsters per eenheid dat uit Holocene afzettingen komt tussen de 1 en 5 meter onder maaiveld.

Geotop	L/K	V	Z	Totaal
Comb 1	26	5	10	41
1b	69	98	7	174
1c			2	2
2a	179	110	66	355
2b				
Comb 2	32	23	2	57
3a				
3b				
4a1				
4a2	1			1
4b	1		10	11
4c				
4d1	7		25	32
5a1	3		3	6
Comb 5	122	8	51	181
5b1				
5c1				
5c2	15	18	17	50
6a				
6b				
Grand Total	455	262	193	910

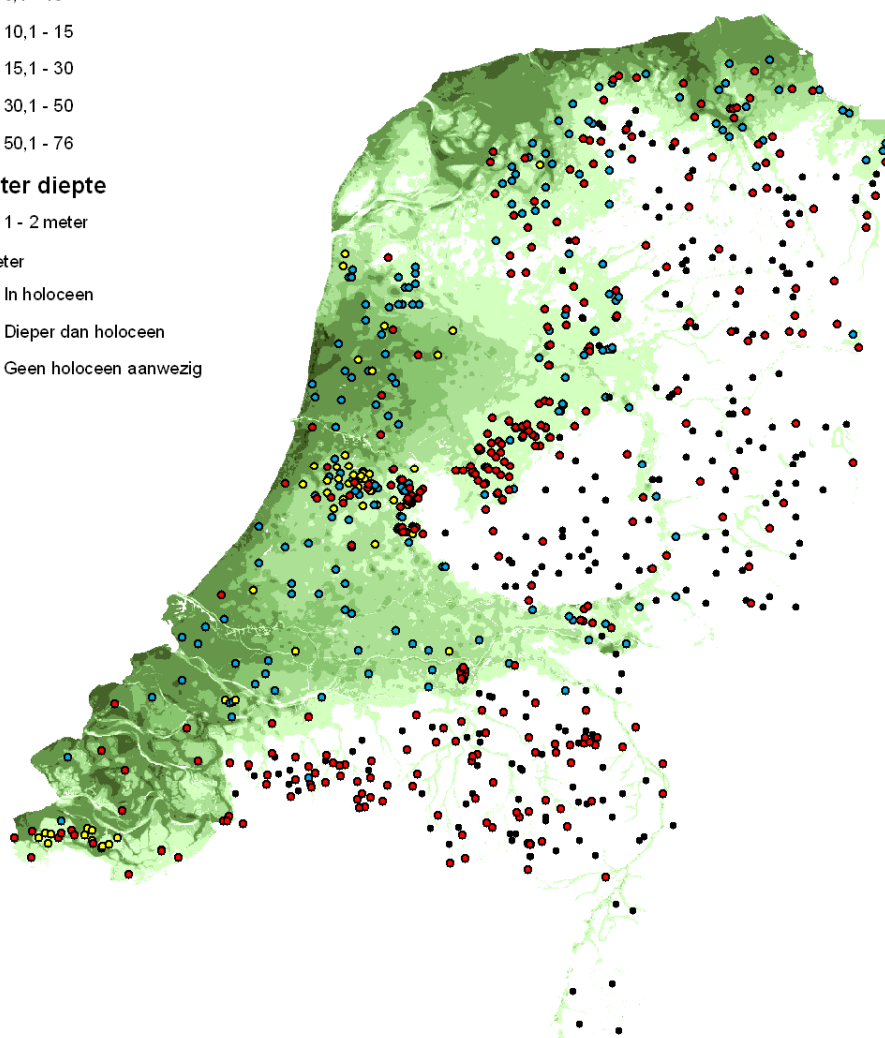
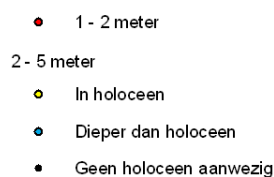
Uit de diepteprofielen (Figuur 3.3) blijkt de monsters van grotere diepte niet veel bijdragen aan een verbetering van de schatting van het regionale pyrietgehalte. De grootste winst zou

gehaald zijn bij de schatting van de pyrietwaarden in zand van Comb 1 en 1b, en ook leem/klei gebieden en veen van 5c2. In de overige gevallen hadden alle eenheden in de gecombineerde dataset al voldoende monsters per eenheid om statistisch verantwoorde conclusies te trekken. Bovendien is in veel gevallen sprake van een stijging van het pyrietgehalte met de diepte. Het is dan niet verantwoord om diepe monsters mee te nemen als het interessegebied ondiep is: dit zou tot overschatting leiden van het waarschijnlijke gehalte. Er is daarom besloten de diepere monsters niet te gebruiken bij de schatting van de pyrietgehaltenes.

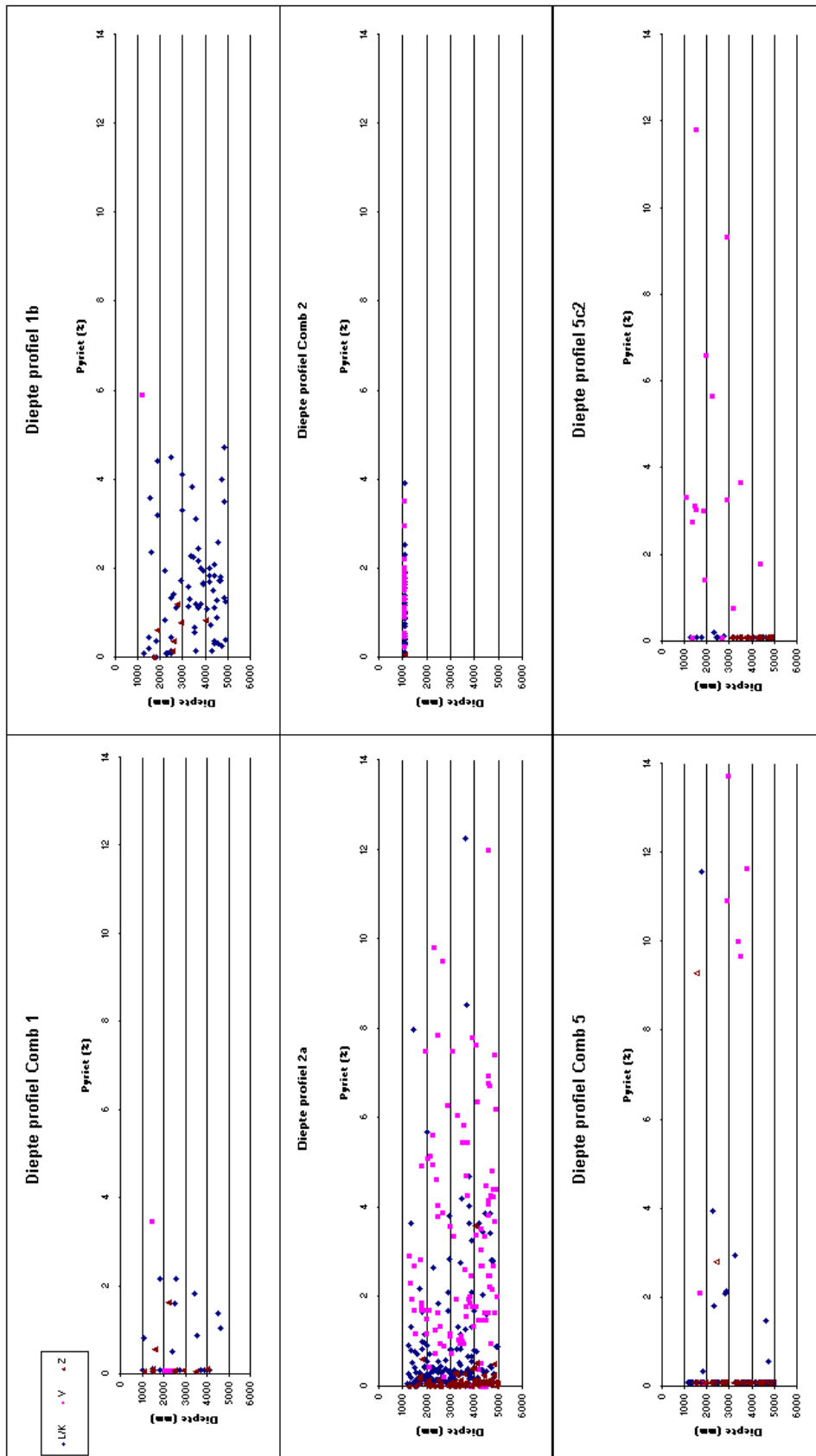
Dikte (in m) van de Formaties van Naaldwijk, Nieuwkoop, Echteld, en Beegden (alleen Holocene Maasafzettingen)



Monster diepte



Figuur 3.2 Dikte van de Holocene afzettingen en herkomst naar diepte van de beschikbare monsters.



Figuur 3.3 Diepteprofielen (tot 5m-mv) van pyrietgehalten voor een aantal geotopgebieden

3.4 Conclusie over de beschikbare geochemische data

Van de data van meer dan 8000 bodemonsters die voor dit onderzoek beschikbaar waren, komen er 597 uit het diepte-interval van 1–2 meter onder maaiveld en is er zwavel bepaald d.m.v. XRF- of CS-analyse. Een gedeelte van deze monsters komt uit Holocene afzettingen. Omdat de dikte van de Holocene afzettingen in een groot gedeelte van Nederland klein is, of geheel afwezig komt een aantal van deze monsters ook uit oudere afzettingen.

Per geotopgebied en lithologieklasse is er vervolgens gekeken of er voldoende monsters waren om op basis van de beschikbare data pyrietgehalten te bepalen. Voor 25% van de eenheden was helemaal geen data beschikbaar. Voor 30% van de eenheden was een schatting statistisch onverantwoord. Voor 35% van de eenheden zou een regionale schatting gebaseerd zijn op een redelijk tot groot aantal monsters.

Om een goede schatting te geven van de pyrietgehalten zijn de volgende stappen ondernomen:

- 1) Er is gekeken of het samenvoegen van gebieden tot betere resultaten zou leiden. Dit bleek het geval. Door 7 geotopgebieden te combineren tot 3 nieuwe gebieden kon het aantal eenheden waarvoor geen pyriet bepaald kon worden, worden teruggebracht tot 21% (van het oorspronkelijk aantal eenheden), voor 26% zou de schatting nog steeds onbetrouwbaar zijn en voor 43% zou deze nu wel betrouwbaar zijn.
- 2) Er is gekeken of de gebieden die voor dit onderzoek het meest relevant waren resultaten van voldoende kwaliteit zouden opleveren. Dit bleek het geval voor alle relevante gebieden met uitzondering van geotop 1c, waarvoor te weinig data beschikbaar was voor zowel zand, veen als klei/leem.
- 3) Er is gekeken of monsters van 1 tot 5 meter diepte uit Holocene afzettingen gebruikt konden worden om de pyrietgehalten op 1 tot 2 meter diepte te bepalen. Diepteprofielen wezen echter uit dat dit niet verdedigbaar was.

Er is besloten om de pyrietgehalten te bepalen aan de hand van de gecombineerde gebieden. Hierbij is het criterium gehanteerd dat er een minimum van 5 monsters beschikbaar moet zijn om de pyrietgehalten voor een eenheid te kunnen bepalen.

4 Lithologische data

4.1 Zand, veen en klei op 1 – 2 m diepte

TNO heeft een 3D model ontwikkeld van de Nederlandse ondergrond, het voxel model. Dit is een 3D grid van blokjes waarbij elk blokje een volume grond voorstelt en een waarde kan aannemen. Deze waarde kan bijvoorbeeld een geochemische eigenschap voorstellen, of zoals in dit geval het gehalte aan zand, klei en veen.

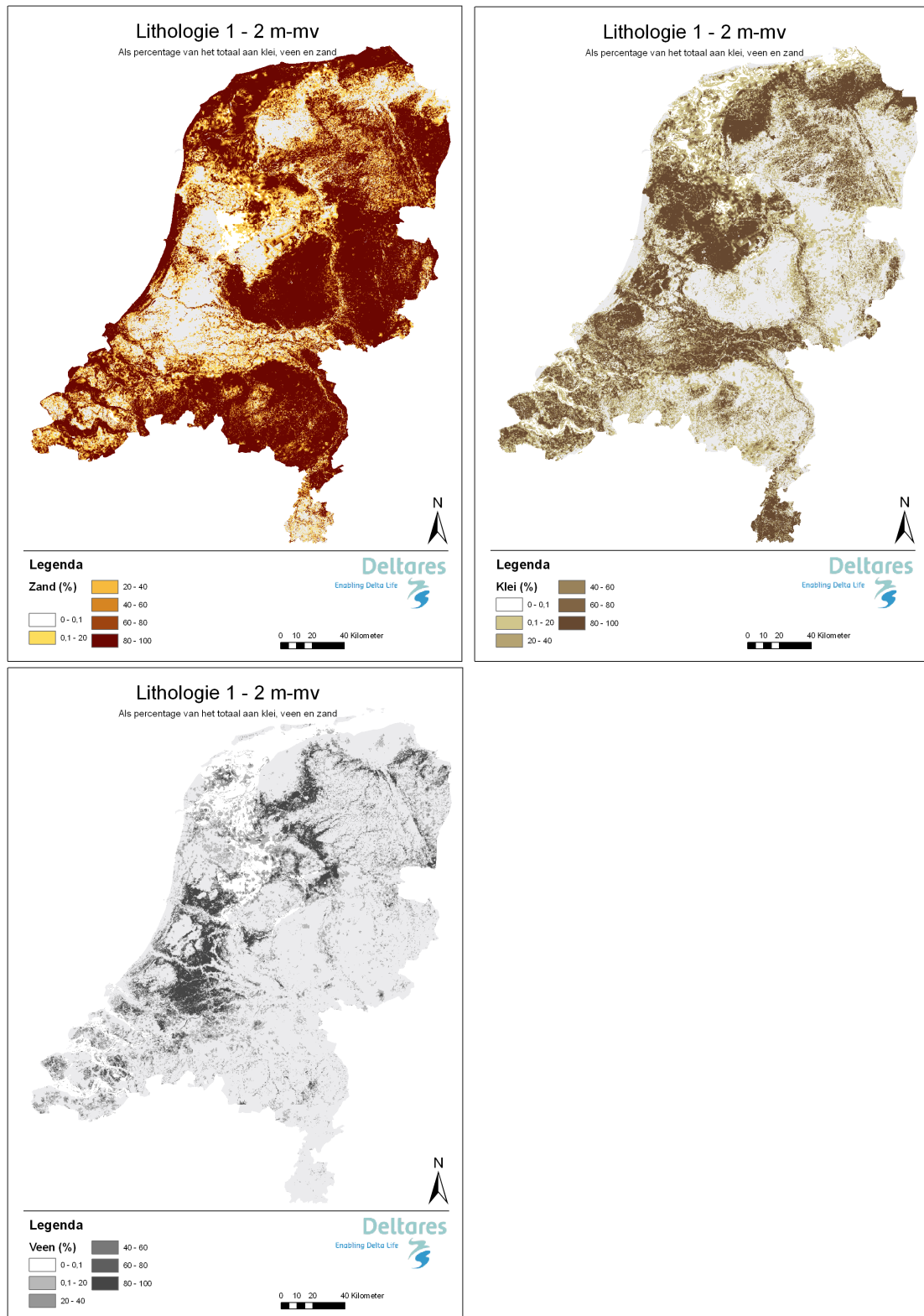
In dit model is voor rastercellen van 250 bij 250 meter het gehalte aan zand, klei en veen bepaald voor de diepte 1-2 m onder maaiveld (zie Figuur 4.1). Per geotopgebied is berekend wat het gemiddelde percentage zand, klei en veen is. Deze percentages zijn weergegeven in onderstaande Tabel 4.1.

Tabel 4.1: Percentage (%) voorkomen van lithologieklassen (L/K: leem/klei, V: veen, Z: zand) in de verschillende geotopgebieden. In licht blauw zijn de percentages kleiner dan 10% weergegeven en in het paars de percentages tussen 10 en 20%.

Geotop	L/K	V	Z
1a	52	9	39
1b	56	19	25
1c	8	5	85
1d	43	6	51
2a	45	23	31
2b	4	2	94
2c	42	21	38
3a	7	1	92
3b	2	2	96
3c	59	11	30
4a1	6	2	91
4a2	22	0	77
4b	15	2	83
4c	6	1	92
4d1	13	2	84
4d2	35	12	53
5a1	28	5	67
5a2	56	16	27
5b1	3	8	88
5b2	65	3	32
5c1	30	4	66
5c2	27	27	46
6a	18	2	79
6b	5	1	93
gemiddeld	27	8	65

In deze tabel is te zien dat in veel eenheden zand de dominante lithologieklass is. Voor de Holocene zeekleigebieden is dit echter zoals te verwachten is, niet het geval. Het percentage zand is in alle eenheden groter dan een kwart, ook bij de zeekleigebieden. Veen is de lithologie die het minste voorkomt. In slechts 3 geotopgebieden komt in het dieptetraject 1-2

meter–mv meer dan 10% veen voor: in 2a, 2c en 5c2. Gebied 2c is interessegebied van deze studie en onderscheidt zich hierin dus van 3c, waarmee de sedimentanalyses geclusterd zijn. De meeste eenheden bevatten op deze diepte meer klei/lutum dan veen. Uitzondering daarop zijn 5c2 en 3b, welke evenveel klei als veen bevatten.



Figuur 4.1 Voorkomen van klei/leem, veen en zand in de Nederlandse ondergrond op dieptes van 1 -2 m onder maaiveld uitgedrukt als percentage van het totale voorkomen aan klei/leem, veen en zand.

5 Schatting pyrietgehalten op 1-2 m

5.1 Berekening van de pyrietgehalten per eenheid

Voor 973 monsters van 1-2 meter diepte waren zwavel-gehalten beschikbaar zoals bepaald m.b.v. de XRF en/of de CS-analyser. Voor monsters uit de lithologie veen is een correctie uitgevoerd door het organisch zwavelgehalte van de gemeten zwavelgehalte af te trekken. De zwavel-correctie is gebaseerd op de wetenschap dat organisch materiaal voor de helft uit organisch koolstof bestaat, en dat deze koolstof in een gewichtsverhouding 100:1 met organisch zwavel voorkomt.

Van de gecorrigeerde zwavelgehalten zijn vervolgens pyrietgehalten berekend volgens onderstaande formule. Indien zowel XRF als CS-analyser gegevens beschikbaar waren, werd de voorkeur gegeven aan de laatstgenoemde daar deze als betrouwbaarder aangemerkt worden. De correctie van de veenmonsters op organisch zwavel leidt soms tot negatieve pyrietgehalten. Dit is natuurlijk onmogelijk en het pyrietgehalte is dan op 0% gesteld. In werkelijkheid is dat zeer de vraag, want pyriet komt veelvuldig voor in veen, zeker als het bloot gestaan heeft aan mariene invloed.

Berekening van pyriet:

$$\text{Pyriet} = M_{\text{FeS}_2} / 2M_{\text{S}} S$$

waarbij de variabele S staat voor het zwavel en M_X de molmassa van de verbinding of chemische formule X is.

5.2 Analyse van de pyrietgehalten per eenheid

Aantal monsters en gemiddelden

Tabel 5.1 toont wederom het aantal monsters dat in deze analyse gebruikt is, en hun gemiddelde pyrietwaardes. De eerste helft van de tabel komt dus overeen met Tabel 3.3. De kleurcodes zoals afgeleid van het aantal monsters is ook toegepast op het gemiddelde, zodat visueel een indruk kan worden verkregen van de betrouwbaarheid van de getallen.

De uniformiteitscoëfficiënt

Met behulp van de percentielen $p_{17,5}$, mediaan en de $p_{82,5}$ is de uniformiteitscoëfficiënt (U) berekend uit de beschikbare pyrietgehalten. De volgende definitie voor U is in een voorgaand onderzoek opgesteld (Klein et al., 2007):

$$U = \frac{P_{82,5} - P_{17,5}}{P_{50}}$$

U stelt een gebiedseigenschap voor die een beeld geeft van de uniformiteit dan wel heterogeniteit van die parameter in het gebied: een groot getal voor de uniformiteitscoëfficiënt geeft een grote heterogeniteit weer, een laag getal betekent dat er meer uniformiteit/homogeniteit binnen een eenheid is. Het typische bereik in uniformiteitscoëfficiënt kan voor verschillende stoffen verschillen omdat sommige stoffen bijvoorbeeld ook beneden de detectielimiet kunnen voorkomen en andere niet of omdat de herkomst van stoffen verschillend is.

Tabel 5.1 Aantal gebruikte monsters en hun gemiddelde pyrietwaarden voor de diepte 1-2 m –mv

	Aantal monsters				Gemiddelde		
	L/K	V	Z	Totaal	L/K	V	Z
Comb 1	15	2	6	23	0,41	1,88	0,27
1b	14	11	8	33	1,26	4,95	0,40
1c	1		4	5	0,04		0,04
2a	67	29	27	123	0,55	1,61	0,22
2b	1	1	18	20	0,09	0,45	0,09
Comb 2	45	35	11	91	0,98	2,64	0,21
3a			7	7			0,09
3b			10	10			0,09
4a1	2		11	13	0,42		0,09
4a2	3		8	11	0,04		0,06
4b	12	8	36	56	0,11	1,37	0,06
4c			6	6			0,04
4d1	24		55	79	0,05		0,06
5a1	25		33	58	0,09		0,09
Comb 5	39	9	19	67	0,40	2,64	0,82
5b1		4	4	8		1,90	0,12
5c1	5		13	18	0,09		0,09
5c2	7	10	9	26	0,09	4,70	0,09
5c3	1		14	15	0,04		0,09
6a			12	12			0,09
6b	1		8	9	0,09		0,10

Tabel 5.2 toont de p50, p17.5, p82.5 en de UC voor de beschikbare monsters. Eenheden waarvoor minder dan 5 monsters beschikbaar waren zijn niet beschouwd. Drie gebieden willen we hierbij nader bespreken: comb1/veen, Comb1/zand en 1b/zand. Het beschikbaar aantal analyses is hiervoor respectievelijk 2, 6 en 8. Het regionaal voorkomen in de dieptetraject 1-2 m-mv is respectievelijk 9, 39 en 25%. Zeker in het geval van is dus sprake van een gebrek aan gegevens en daarmee van aanzienlijke onzekerheid in het waarschijnlijke pyrietgehalte voor het dieptetraject 1-2 m-mv. Het pyrietgehalte is hoger in veenmonsters dan in leem/kleimonsters. Het pyrietgehalte is het laagste in zandmonsters. In het zandgebied van Zuid-Nederland komen de minst hoge pyrietgehalten voor.

De uniformiteitcoëfficiënt voor pyriet is vaak 0 voor zand in Pleistoceen Nederland, omdat de berekende pyrietgehalten in de meeste monsters onder detectielimiet lagen. In zand komen drie gebieden voor waar U groter is dan 5: in 1b, Comb 1 en Comb 2. In veen is U over het algemeen laag met een uitschieter tot bijna 4 in geotopgebied 4b en een zeer hoge uitschieter in Comb5. Hiervoor speelt wel het probleem van de berekening van pyriet-S uit totaal-S.

Tabel 5.2 Uniformiteitscoëfficiënt en percentielen: p50, p17.5 en p82.5.

	p175			p50			p825			U		
	L/K	V	Z	L/K	V	Z	L/K	V	Z	L/K	V	Z
Comb 1	0,04		0,04	0,09		0,07	0,50		0,59	4,90		7,36
1b	0,11	2,90	0,06	0,42	4,94	0,13	2,96	5,60	0,94	6,82	0,55	6,99
1c						0,04			0,04			1,00
2a	0,05	0,58	0,00	0,22	1,27	0,09	0,80	2,36	0,34	3,36	1,39	3,56
2b			0,09			0,09			0,09			0,00
Comb 2	0,32	1,20	0,04	0,76	1,80	0,04	1,65	2,91	0,34	1,75	0,95	7,01
3a			0,09			0,09			0,09			0,00
3b			0,09			0,09			0,09			0,00
4a1			0,04			0,09			0,09			0,54
4a2			0,04			0,04			0,04			0,00
4b	0,09	0,35	0,04	0,09	0,61	0,04	0,15	2,74	0,09	0,58	3,93	1,17
4c			0,04			0,04			0,04			0,00
4d1	0,04		0,04	0,04		0,04	0,04		0,08	0,00		0,90
5a1	0,09		0,09	0,09		0,09	0,09		0,09	0,00		0,00
Comb 5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	2,10	0,12	0,00	21,44	0,27
5b1												
5c1	0,09		0,09	0,09		0,09	0,09		0,09	0,00		0,00
5c2	0,09	2,19	0,09	0,09	3,10	0,09	0,09	8,81	0,09	0,00	2,14	0,00
5c3			0,09			0,09			0,09			0,00
6a			0,09			0,09			0,09			0,00
6b			0,09			0,09			0,09			0,00

5.3 Berekening pyrietgehaltes per 250x250 m

Door de geschatte pyrietgehaltes per eenheid te vermenigvuldigen met de veen-, zand- en klei/leemfracties uit het voxelmodel, kan het waarschijnlijke pyrietgehalte op 1-2 meter onder maaiveld berekend worden per gridcel van 250x250 m volgens de volgende formule:

$$\text{Pyriet}_{b,g} = E_{LK,b,g} * f(LK) + E_{V,b,g} * f(V) + E_{Z,b,g} * f(Z)$$

waarbij

E = het bepaalde pyrietgehalte is voor elk van de eenheden op basis van:

g = het geotopgebied

b = de statistiek waarvoor het waarschijnlijke pyrietgehalte wordt bepaald. Dit kan de p50, p17.5, p82.5 of het gemiddelde zijn.

LK, V en Z de lithologieën leem/klei, veen en zand betreffen

f(X) = de fractie van lithologie X in een gridcel zoals uit het voxelmodel bepaald en afgebeeld in Figuur 4.1.

Om de pyrietgehaltes met bovenstaande formule te berekenen moeten alle waarden bekend zijn. Dit betekent dat op basis van de percentiel-gegevens het met deze methode alleen mogelijk is pyriet te bepalen voor de gebieden 1b, 2a, Comb2, Comb5 en 5c2. Om op basis van percentielen een pyrietgehalte te bepalen zijn namelijk minimaal 5 monsters nodig en voor veel eenheden waren er niet zo veel monsters beschikbaar.

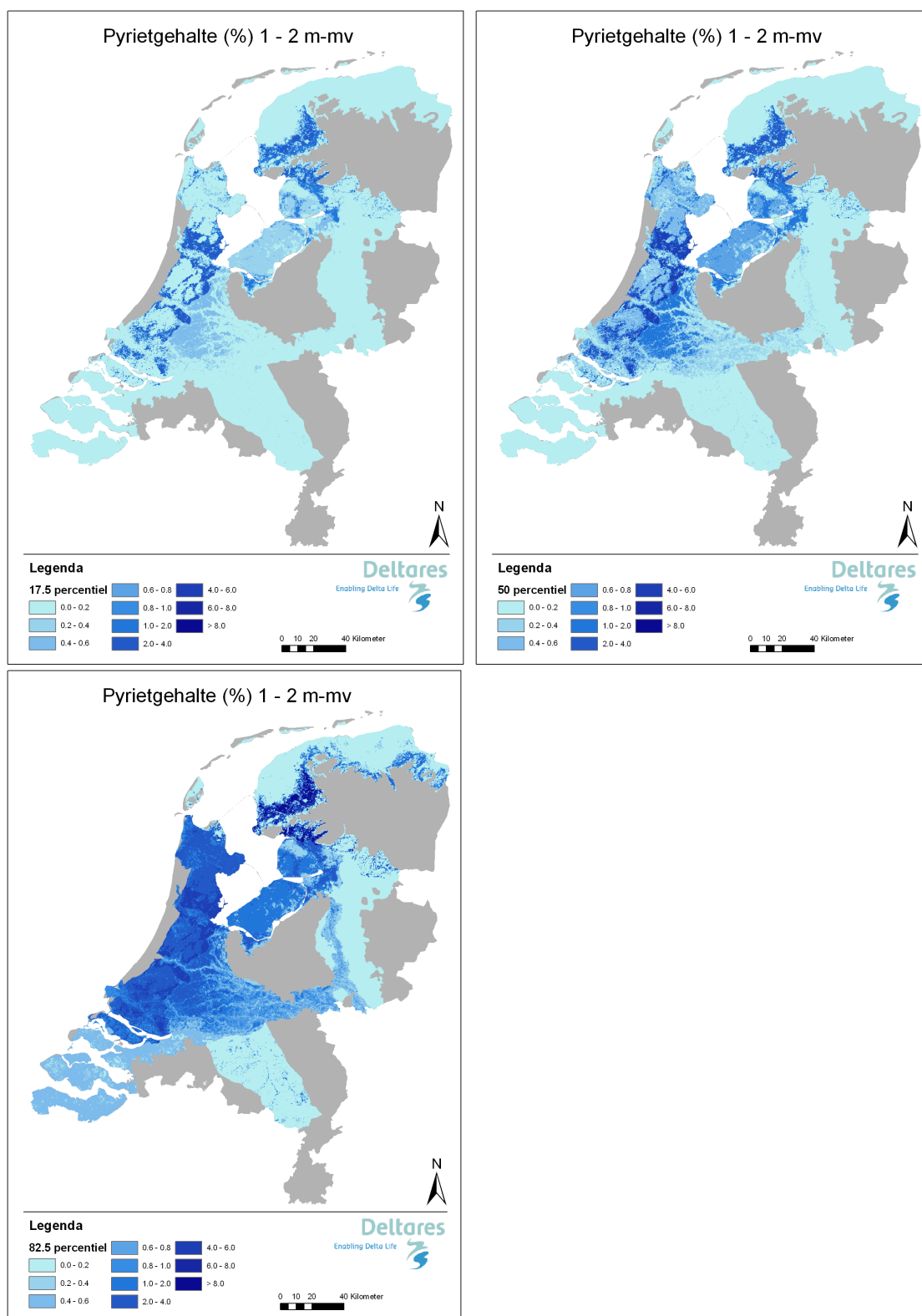
Een gemiddelde kan wel bepaald worden bij een klein aantal monsters. De resultaten op basis van het gemiddelde beslaan daarom een groter gedeelte van het land.

Om toch ook op basis van de percentielen resultaten te kunnen tonen voor een groter aantal geotopgebieden, zijn voor de eenheden met minder dan 5 monsters de gemiddelde waardes gebruikt.

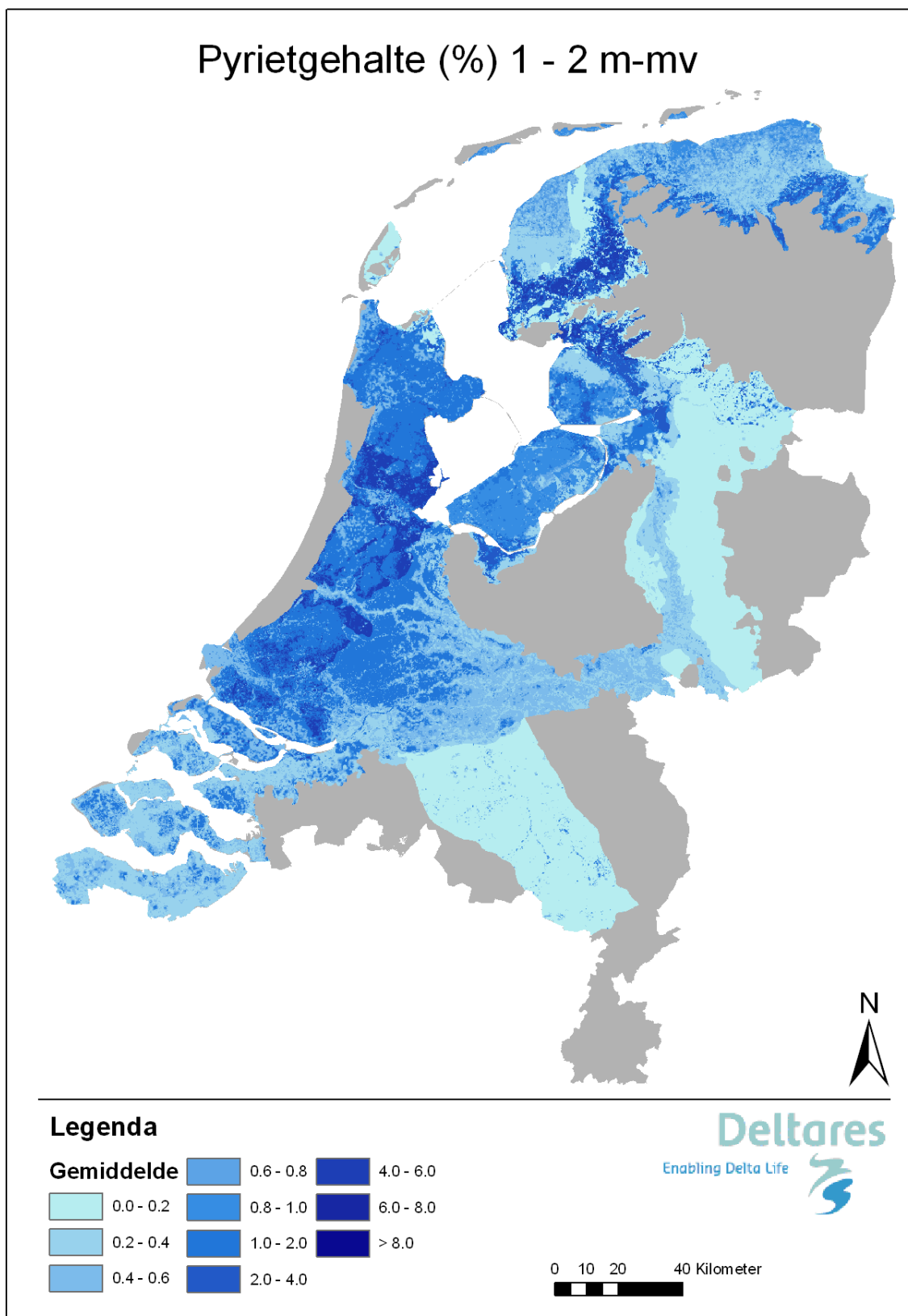
Tabel 5.3 Gebruikte waarden om de landelijke pyrietgehalten te genereren. Voor eenheden met een oranje achtergrond waren minder dan 5 monsters beschikbaar waardoor er geen pyrietgehalte bepaald kon worden op basis van percentielen. Bij de percentielen is voor deze eenheden daarom de gemiddelde waarde gebruikt.

Geotop	Gemiddelde			p17.5			p50			p82.5		
	L/K	V	Z	L/K	V	Z	L/K	V	Z	L/K	V	Z
Comb 1	0,41	1,88	0,27	0,04	1,88	0,04	0,09	1,88	0,07	0,50	1,88	0,59
1b	1,26	4,95	0,40	0,11	2,90	0,06	0,42	4,94	0,13	2,96	5,60	0,94
2a	0,55	1,61	0,22	0,05	0,58	0,00	0,22	1,27	0,09	0,80	2,36	0,34
2b	0,09	0,45	0,09	0,09	0,45	0,09	0,09	0,45	0,09	0,09	0,45	0,09
Comb 2	0,98	2,64	0,21	0,32	1,20	0,04	0,76	1,80	0,04	1,65	2,91	0,34
4b	0,11	1,37	0,06	0,09	0,35	0,04	0,09	0,61	0,04	0,15	2,74	0,09
Comb 5	0,40	2,64	0,82	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	2,10	0,12
5c2	0,09	4,70	0,09	0,09	2,19	0,09	0,09	3,10	0,09	0,09	8,81	0,09

De resultaten voor de aangevulde p17.5, p82.5, p50 en de gemiddelde waarden zijn weergegeven in Figuur 5.1 en Figuur 5.2. Dit zijn allemaal waarschijnlijke gehalten, ofwel in geval van p17.5 is er 17,5% kans dat het pyrietgehalte kleiner is dan de aangegeven waarde en 82,5% dat het gehalte groter is dan deze waarde. Bij een groot verschil tussen p17.5 en p82.5, ofwel een grote uniformiteitcoëfficiënt, is er sprake van grote onzekerheid in het werkelijke gehalte.



Figuur 5.1 Waarschijnlijke pyrietgehalten op 1-2 m onder maaiveld op basis van p17.5, p82.5 en p50 van beschikbare data en aangevuld met de gemiddelde waarden indien er minder dan 5 monsters beschikbaar waren.



Figuur 5.2 Schatting van het pyrietgehalte op 1-2 m onder maaiveld op basis van het gemiddelde van de beschikbare data.

6 Conclusies

Vergelijking van de geschatte pyrietgehalten op basis van de gemiddelde waarden toont de volgende regionale patronen. In Zeeland zijn de pyrietgehalten op 1-2 meter diepte over het algemeen lager dan langs de waddenkust van Friesland en Groningen. Deze zijn weer lager dan de pyrietgehalten in de Flevopolders en grote delen van Noord- en Zuid-Holland. De hoogste pyrietgehalten komen in Noord-Holland voor in gebieden waar relatief veel veen zit. Ook in Groningen, Friesland en Overijssel kan men in de veerrijke gebieden de hoogste pyrietgehalten verwachten. Dit geldt ook voor Zeeland op basis van de resultaten berekend met de gemiddelde waarden. Op basis van de percentielen vallen de te verwachten pyrietwaardes veel lager uit.

Omdat er minder veen voorkomt in de Holocene deklaag van Zeeland, zijn de te verwachten pyrietgehalten hier lager dan in de andere delen van het land. Dit hangt samen met de geologische ontstaansgeschiedenis van Zeeland versus de rest van Holoceen Nederland. Zuidwestelijk Nederland is in het Holoceen voor een groot deel van de tijd een estuarien gebied geweest met de monding van de Schelde, Maas en ook nog de Rijn. In grote delen van Holoceen Nederland is meestal wel een periode geweest waarin actieve veenvorming voor kwam behalve voor het Fries/Gronings waddegebied en de aanverwante inlandige strook (een gebied grotendeels gelijk aan de geotopgebieden 5a2 en 5b2; zie Fig. 2.1).

7 Referenties

- Bakker, I., Kiden, P., Schokker, J. & Griffioen, J. (2007). De geotop van de ondergrond: Een reactievat. Deelrapport 2. Eerste statistische karakterisatie van de geochemische reactiecapaciteit van het topsysteem in Noord-Brabant en het noorden van Limburg. TNO Bouw en Ondergrond, rapportno. 2007-U-R0324/A.
- Griffioen, J., Janssen, G., Jansen, S., Mutsaers, R., Velthof, G., Nelemans, J. (2008). Compliance checking level of nitrate in groundwater. A field and laboratory campaign to collect geochemical data for the shallow subsurface below agricultural fields in the Central Netherlands. Deltares-TNO-Alterra.
- Groenendijk, P., Renaud, L.V., Roelsma, J., Janssen, G., Jansen, S., Heerdink, R., Griffioen, J. & Van der Grift, B. (2008). Compliance checking level of nitrate in groundwater. Investigations of lowering the depth to 5 m below the phreatic surface with a regional leaching model. Alterra, Deltares.
- Klein, J., Griffioen, J. & Vermooten, S. (2007). Karakterisering van de regionale grondwater-samenstelling voor 1945 in geotopgebieden in Nederland. TNO Bouw en Ondergrond, rapportno. 2007-U-0335/A.
- Klein, J. & Griffioen, J. (2008). Het topsysteem van de ondergrond: Een reactievat. Deelrapport 8. Pilot-studie naar de reactiecapaciteit van twee geologische formaties in Noord-Brabant. TNO-Alterra Rapport 2008-U-R0797/A.
- Klein, J. & Griffioen, J. (2010). Geochemische karakterisering van de geotop van Noord-Nederland (hoofdgebied 5). De reactiecapaciteit van afzettingen in de geotop van Noord-Nederland. TNO rapportno. TNO-034-UT-2010-01286, eindconcept.
- RIVM (2008), Agricultural practice and water quality in the Netherlands in 1992-2006 period, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, RIVM report 680716003/2008.
- Van der Veer, G. (2006). Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors. Ph.D thesis, Utrecht University, 245 pp.
- Van Gaans, P.F.M., Hartog, N., Bakker, I.J.I., Kiden, P. & Griffioen, J. (2007). Het topsysteem van de ondergrond: Een reactievat. Deelrapport 3. Eerste statistische karakterisering van de geochemische reactiecapaciteit van de geotopgebieden Holland en Rivierengebied. TNO Bouw en Ondergrond/Alterra, rapportno. 2007-U-R1172/A.