Deltares

Enabling Delta Life

# Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling

Deltares

# Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling

Jos Vink
Bas van der Grift
Charlotte Schmidt

1203842-000

© Deltares, 2010

Deltares

**Titel**
Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling

| Opdrachtgever | Project | Kenmerk | Pagina's |
|---|---|---|---|
| Rijkswaterstaat Waterdienst | 1203842-000 | 1203842-000-BGS-0004 | 30 |

**Trefwoorden**
Achtergrondconcentratie, arseen, As, bergingslocatie, ecoregio, depot, geotop gebieden, grondwaterbelasting, grondwatertypen, putten.

**Samenvatting**
In de aanbevelingen van de commissie Verheijen wordt - bij berging van grond onder water - nadrukkelijk gewezen op de potentiële mobilisatie van arseen en transport ervan naar grondwater. Voor de implementatie van de Handreiking voor herinrichting van diepe plassen is het noodzakelijk dat de beoordeling van het risico van arseenmobilisatie naar grondwater wordt uitgewerkt op locatiespecifiek niveau.
Het doel van deze studie is tweeledig:
1) Het geven van een kwantitatief, ruimtelijk en waar mogelijk temporeel overzicht van arseenconcentraties in het grondwater in Nederland;
2) Mogelijkheden van een regionale indeling op basis van achtergrondconcentraties van arseen in het grondwater onderzoeken.

Natuurlijke arseen gehalten kennen een grote geografische spreiding. De aanwezigheid van bepaalde geologische formaties, en de aanwezigheid van arseenhoudende mineralen, hebben een belangrijke invloed heeft op het natuurlijke achtergrondgehalte. Grondwater met relatief hoge concentraties arseen komt voor in Zeeland (zeewatertype), ten zuiden van Amsterdam (verzoetingstype) en langs de IJssel (carbonaat type). De oorzaken verschillen per regio, maar de belangrijkste bodemprocessen hierachter zijn reductie van ijzerhoudende lagen rond hoger gelegen gebieden zoals stuwwallen, en de oxidatie van pyriet dat zich voornamelijk voordoet in mariene afzettingen, veen, en infiltratiegebieden van nitraat.

Er zijn verschillende indelingen mogelijk om de geografische spreiding van arseen in het grondwater op regionaal niveau te duiden:
- Indeling naar grondwatertype op basis van chemische samenstelling van hoofdcomponenten;
- Indeling naar ecoregio's op basis van ecologische districten;
- Indeling naar bodemtype en landgebruik;
- Indeling naar geotopgebieden op basis van geologische opbouw en hydrologische kenmerken.

Er is een zekere mate van overeenkomst tussen de indeling naar grondwatertypen enerzijds en de geotopgebieden anderzijds. Met name de regio's "rivierengebied" en "kustzone" zijn in hoge mate gerelateerd, zowel in geografische zin als in het onderscheid in arseenconcentraties in het grondwater. Bij de indeling in ecodistricten valt één regio op, namelijk het rivierengebied. Hier wordt in 20% van de oppervlakte de streefwaarde voor arseen overschreden. Dit relatief hoge percentage wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de natuurlijk verhoogde arseengehalten in de minerale bestanddelen van rivierafzettingen.

De indeling op basis van bodemtype en landgebruik laat in zijn algemeenheid zien dat de arseenconcentraties in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven duidelijk hoger zijn dan die onder bos en natuurlocaties.

De indeling in geotop gebieden is gebaseerd op het voorkomen en de samenstelling van geologische formaties. In het bovenste grondwater van Nederland is arseen hoofdzakelijk in

**Titel**
Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling

| Opdrachtgever | Project | Kenmerk | Pagina's |
|---|---|---|---|
| Rijkswaterstaat Waterdienst | 1203842-000 | 1203842-000-BGS-0004 | 30 |

de provincies Zuid-Holland bepaald. De drinkwater- en oppervlaktewaternormen worden hier vaak overschreden, vooral in duingebieden. Hoge arseenconcentraties komen ook voor in Zeeland en Utrecht langs de IJssel en de Maas. Het ondiepe grondwater (5-15m) laat een grotere ruimtelijke spreiding zien. Overschrijdingen komen niet veel meer voor in Zuid-Holland, behalve bij het Rotterdamse havengebied. Daarnaast komen er hoge arseenconcentraties voor in Zeeland, westelijk Brabant, rond het Naardermeer, langs de IJssel, Maas en Waal, en in de provincie Groningen. De hoge concentraties in deze gebieden lijken te zijn gerelateerd aan de toevoer van water van de zee of de grote rivieren.

| Datum | Auteur | Paraaf | Review | Paraaf | Goedkeuring | Paraaf |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-12-2010 | Jos Vink (Deltares)<br>Bas van der Grift (Deltares)<br>Charlotte Schmidt (Waterdienst) | | Niels Hartog | | Hilde Passier | |

**Status**
definitief

# Inhoud

**1 Inleiding** **1**

**2 Opzet en methoden** **2**

**3 Arseen in bodem en grondwater; oorzaken en beoordeling** **4**
3.1 Het natuurlijke achtergrondgehalte 4
3.2 Gedrag van arseen in het milieu 5
3.3 Meettechnische risico's en de interpretatie van monitoringdata en normtoetsing 8
3.4 Generieke normstelling 9

**4 Mogelijkheden voor regionale indeling** **11**
4.1 Indeling naar grondwatertypen 11
4.2 Indeling naar eco-regio's en eco-districten 15
4.3 Indeling naar bodemtype en bodemgebruik 17
4.4 Indeling naar geotop gebieden 19
4.5 Mogelijkheden voor regionale indeling 22

**5 Conclusies** **23**

**6 Gebruikte bronnen** **25**

**Bijlagen**

**A Indeling in eco-regio's** **A-1**

**B Indeling in geotop-gebieden** **B-1**

# 1 Inleiding

**Achtergrond**

In 2009 heeft de commissie Verheijen (Verantwoord grootschalig toepassen van grond en baggerspecie, 2009) nadrukkelijk gewezen op de potentiële mobilisatie van arseen en transport ervan via het grondwater bij berging van grond onder water.

Recent (op 17 augustus 2010) heeft de Technische Commissie Bodembescherming in haar advies aan de minister van VROM het volgende gesteld: “De TCB vindt het van belang dat voldoende kennis voorhanden is over de achtergrondconcentraties van metalen in het grondwater in de omgeving van de plas en dat de toetsingscriteria hierop worden afgestemd. Het is belangrijk om een betrouwbare methode te hebben voor de vaststelling van de lokale achtergrondconcentraties van anorganische stoffen (metalen) in het diepe grondwater. Het vaststellen van lokale achtergrondconcentraties kan echter kostbaar en arbeidsintensief zijn. Een andere mogelijkheid is om regionaal achtergrond-concentraties vast te stellen, die gekoppeld zijn aan de regionale geochemie en de schaal van een grondwaterlichaam. De TCB stelt voor om dergelijke regionale waarden af te leiden, die aansluiten bij de schaal van een grondwaterlichaam”.

Omdat van arseen bekend is dat er in Nederland forse concentratieverschillen bestaan in het grondwater en het relevant is deze kennis te betrekken bij de toetsingscriteria voor het toepassen van licht verontreinigde grond in zandwinputten heeft de Waterdienst in 2009 aan Deltares gevraagd om Toegepast Onderzoek uit te voeren naar het optreden van regionale en lokale verschillen in arseenconcentraties in Nederland en de mogelijke oorzaken daarvan, en daarmee de mogelijkheden voor regionale beoordeling van het toepassen van bagger en grond in zandwinputten uit te zoeken

Deze studie richt zich, gelet op het advies van de TCB, primair op het vaststellen van regionale achtergrondconcentraties. Daarnaast is getracht om de oorzaken van de waargenomen ruimtelijke variatie te verklaren aan de hand van reeds beschikbare regionale indelingen, zoals regionale grondwatertypen, ecologische en geologische regio’s, al dan niet in combinatie met bodemtype en landgebruik. Ook tijdwaarnemingen zijn zoveel mogelijk in de analyses gebruikt.

**Doel**

Het doel van deze studie is daarmee tweeledig:

1. Het geven van een kwantitatief, ruimtelijk en waar mogelijk temporeel overzicht van arseenconcentraties in het grondwater in Nederland.
2. Mogelijkheden van een regionale indeling op basis van achtergrondconcentraties van arseen in het grondwater onderzoeken.

<u>Definitie</u>
In deze studie wordt consequent met het woord concentratie de concentratie in het water bedoeld, bijvoorbeeld µg/l. Met gehalte wordt uitsluitend het gehalte in vaste fase bedoeld, bijvoorbeeld mg/kg ds.

# 2 Opzet en methoden

De opzet van het rapport volgt de in hoofdstuk 1 gestelde doelen. Voor de beantwoording van het eerste doel zijn literatuurstudies uitgevoerd en zijn door Deltares databases geraadpleegd en bewerkt. Voor het tweede doel zijn er indelingen verkend die mogelijkheden bieden voor regionale of locatiespecifieke indeling van arseenconcentraties in het Nederlandse grondwater.

Voor deze studie is een uitvoerige literatuurinventarisatie uitgevoerd naar beschikbare gegevens over arseenconcentraties in het grondwater in Nederland. Hierbij is bijzondere aandacht uitgegaan naar zowel de kwantitatieve als de kwalitatieve onderlinge verbanden tussen deze gegevens. Voor verzameling van metingen en monitoringsgegevens is vooral de Nederlandstalige literatuur verkend.

Voor de onderbouwing van chemische mechanismen (hoofdstuk 3) en de verklaringen van mogelijke regionale verschillen (hoofdstuk 4) is een aparte literatuurstudie uitgevoerd. Hierbij is met name gezocht in de Engelstalige vakliteratuur. Aan deze bronnen is in de tekst gerefereerd.

Er is een analyse uitgevoerd van binnen Deltares beschikbare databases waarin metingen van grondwatermonsters zijn opgenomen. Voor de koppeling van arseenconcentraties en de lokale geochemie (de zogenaamde geotop-gebieden) is een methodiek uitgewerkt. Voor deze analyse zijn de gegevens over concentraties arseen gebruikt uit het landelijk grondwater meetnet (LMG) en provinciaal meetnet grondwater (PMG). Daarnaast is gebruik gemaakt van gegevens uit de database van Data en Informatie van de Nederlandse Ondergrond (DINO). Het DINO-systeem is de centrale opslagplaats voor geowetenschappelijke gegevens over de diepe en ondiepe ondergrond van Nederland, waaronder ook grondwatergegevens.
Ten behoeve van de geotop karakterisering zijn alle gegevens na een kwaliteitscontrole en bewerking van de datasets samengevoegd tot één dataset. Dit is gedaan met de reeds bestaande gebiedsindeling volgens het geotopsysteem, d.w.z. het bovenste deel van de ondergrond vanaf maaiveld tot 15-30 m diep. Nederland is met deze methode in zeven geotopgebieden verdeeld die verder zijn onderverdeeld in 27 subgebieden. De gebieden zijn onderscheidend in geologische opbouw en hydrologische en hydrogeologische kenmerken.

Om te onderzoeken of geologie en processen in de ondergrond van invloed zijn op de samenstelling van grondwater met betrekking tot het voorkomen van arseen, is vanuit de dataset met concentraties sporenelementen in grondwater in Nederland onderzocht of verschillen bestaan tussen de samenstelling van grondwater tussen verschillende lithologische eenheden en geotop-gebieden. De kwaliteitscontrole heeft zich gericht op de aanwezigheid en juistheid van coördinaten (NAP) en de diepte van filterstellingen. Per meetpunt is de mediaan berekend van de concentraties van arseen. Voor meetpunten waar de maaiveldhoogte ontbrak is dit gegeven aangevuld met behulp van ArcGis.
Met behulp van het statistische softwareprogramma R (Deltares script) is per meetpunt de mediaan berekend van de concentraties. Het koppelen van meetpunten aan lithologische eenheden en geotopgebieden is uitgevoerd met behulp van een Deltares script in ArcMap. De berekening van percentielen is eveneens uitgevoerd met behulp van R.

Voor de indeling in grondwatertypen zijn statistische analyses van de aanwezige chemische relaties van hoofdcomponenten uitgevoerd. Hierna is onderzocht hoe de relaties liggen

tussen grondwatertypen en de voorkomende arseenconcentraties uit de geraadpleegde monitoring databases.

De aanleiding en doelstellingen van het onderzoek zijn toegelicht in Hoofdstuk 1. Chemische mechanismen van arseen die de aanwezigheid in grondwater verklaren zijn toegelicht in Hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 worden de mogelijkheden voor regionale indeling op basis van de arseenconcentraties onderzocht.

# 3 Arseen in bodem en grondwater; oorzaken en beoordeling

## 3.1 Het natuurlijke achtergrondgehalte

Onder het natuurlijke achtergrondgehalte van een stof wordt verstaan: “het gehalte dat van nature aanwezig is zonder dat er beïnvloeding heeft plaatsgevonden door de mens”. Arseen komt als natuurlijk element voor in de aardkorst. Vooral in sedimentaire gesteenten komt het voor als sporenelement. Een zuiver natuurlijke achtergrondconcentratie is in beginsel afkomstig van geologische formaties en de diagenese en verwering daarvan. Verspreiding of concentratie van arseen wordt van nature veroorzaakt door geologische en hydrologische transportprocessen.

Natuurlijke arseen gehalten kennen een grote geografische spreiding. Tabel 1 geeft een overzicht van arseengehalten zoals die in verschillende geologische formaties en mineralen worden aangetroffen en dus als natuurlijke achtergrond kunnen worden beschouwd. Uit tabel 1 blijkt dat de aanwezigheid van bepaalde geologische formaties, en de aanwezigheid van arseenhoudende mineralen, een belangrijke invloed heeft op het natuurlijke achtergrondgehalte. Ook in vulkanische afzettingen worden soms zeer hoge gehalten arseen gevonden (Salomons & Förstner, 1984) die direct gerelateerd zijn aan de hoeveelheid gevormd pyriet waarin As als coprecipitaat aanwezig is.

*Tabel 1. Gemiddelde As gehalten (mg/kg) in geologische formaties en afzonderlijke mineralen.*

*Formaties*

| Aardkorst | Schalie | Diepzee klei | Zandsteen | Kalksteen | Rivier sediment |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,5 | 13 | 13 | 1 | 1 | 5 |
| Bowen (1979) | Turekian & Wedepohl (1961) | Turekian & Wedepohl (1961) | Bowen (1979) | Bowen (1979) | Martin & Meybeck (1979) |

*Mineralen*

| Pyriet[1] | Markasiet[1] | Jarosiet[2] | Maghemiet[3] | Hematiet[3] | Fe(III) oxyhydroxide[3] |
|---|---|---|---|---|---|
| 100-120.000 | 20-276.000 | 34-1.000 | 186.000 | 29.000 | 76.000 |
| Boyle & Jonasson (1973) | Boyle & Jonasson (1973) | Baur & Onishi (1969) | Boyle & Jonasson (1973) | Baur & Onishi (1969) | Baur & Onishi (1969) |

1 IJzersulfiden 2 IJzer- en sulfaathoudende mineralen 3IJzeroxiden en -hydroxiden

Emissie van stoffen vanaf de industriële revolutie hebben een grote invloed gehad op het gehalte van stoffen, waaronder arseen, in het milieu (Van den Hoop, 1996). Het is daarom zeer de vraag of natuurlijke achtergrondconcentraties nog wel gemeten kunnen worden. Problemen bij de bepaling van achtergrondconcentraties in grondwater zijn tweeledig. Enerzijds is niet met zekerheid vast te stellen of het compartiment waarin gemeten wordt wel of niet is beïnvloed door menselijke activiteit. Het is dus niet duidelijk of het getal een natuurlijke waarde of een operationele achtergrond vertegenwoordigt. Daarnaast kunnen er bij het vaststellen van achtergrondwaarden analytische problemen optreden in verband met

de detectielimiet. Ook contaminatie bij monstername, opwerking en analyse bemoeilijkt de bepaling van de werkelijke achtergrond.

In deze studie is niet geprobeerd om natuurlijke en antropogene (door de mens veroorzaakte) bronnen van arseen en de effecten op de belasting van het grondwater te scheiden. Pogingen daartoe zijn ondernomen door onder andere Runnels e.a. (1992), Van Gaans e.a. (2007) en Van der Weijden en Middelburg (1989). Ook zijn er methoden ontwikkeld om via geochemische “baselines” (Van der Veer, 2006), zoals het gebruik van een aluminium-proxy (Vijver e.a., 2008), een onderscheid te maken tussen antropogene en natuurlijke bronnen in bodems.

## 3.2 Gedrag van arseen in het milieu

Volgens de grondwaterrichtlijn van het Europees Parlement (EP, 2006) wordt arseen aangemerkt als een van de “*Substances or ions or indicators which may occur both naturally and/or as a result of human activities”*. Hiermee wordt aangegeven dat arseen zowel een natuurlijke als antropogene oorsprong kent. Arseen is een bioaccumulerende stof (o.a. Takatsu en Uchiumi, 1998) die al bij zeer lage concentraties toxisch is voor organismen, inclusief de mens. Bioaccumulatie door aquatische organismen (flora en fauna) is veelvuldig waargenomen (US-EPA, 2003). Over biomagnificatie (doorvergiftiging in de voedselketen) is vrij weinig bekend.

Afhankelijk van de heersende redoxcondities en zuurgraad komt arseen in het grondwater voor in twee verschillende valenties, namelijk als As(III), de gereduceerde vorm, en As(V), de geoxideerde vorm. Onder oxische omstandigheden is As voornamelijk aanwezig als $HAsO_4^{2-}$ (arsenaat, As(V)). Deze vorm is in water minder mobiel dan $H_3AsO_3$ (arseniet, As(III)), de dominante gereduceerde vorm. Onder gereduceerde condities rapporteren Vink en De Weert (2009) een gemiddelde verdelingscoëfficiënt (Kd) van 1914 l/kg (sd=2334).

In sediment en (grond)water kan methylering van arseen optreden via biochemische processen. Studies hiernaar zijn schaars. Duester e.a. (2008) toonden als eersten via poriewatermetingen overtuigend aan dat aan dat mono-, di- en tri-methylering van arseen de mobiliteit (transport) in sedimenten verhoogt. Een belangrijk gegeven is ook dat eutrofiering (door verhoogde fosfaatconcentraties) de mate van methylering verhoogt (Duester e.a., 2008). Mede door een hogere lipofiliteit van gemethyleerd arseen zou methylering als proces ook kunnen leiden tot verhoogde toxiciteit (Dopp e.a., 2004).

Mobilisatie van arseen wordt via verschillende bodemprocessen gereguleerd. In de Europese gematigde streken, waaronder Nederland, zijn vooral twee mechanismen verantwoordelijk voor de mobilisatie van arseen en de verspreiding in het grondwater. Het ene mechanisme is gebaseerd op reductie, het andere op oxidatie. Beide processen kunnen in de bodem dicht bij elkaar plaatsvinden en kunnen in kwantitatief opzicht een even belangrijke rol spelen in de aanwezigheid van arseen in grondwater.

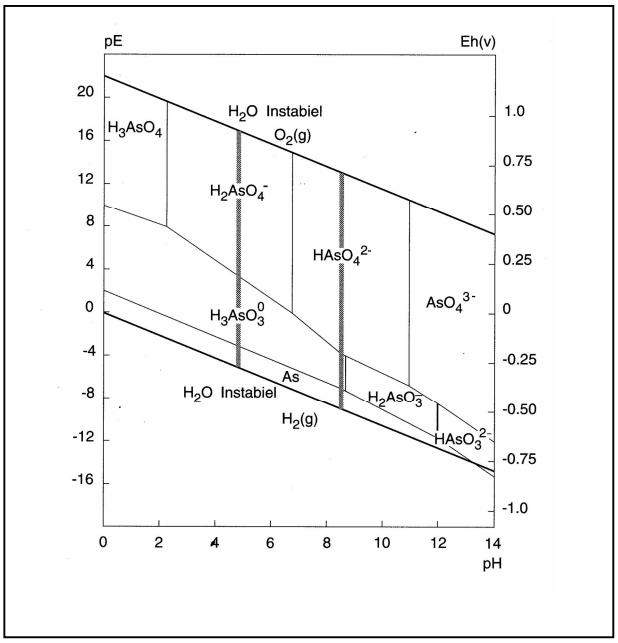



*Fig. 1. Vormen van arseen als functie van redoxpotentiaal (Eh, pE) en zuurgraad (pH). De gereduceerde en meest mobiele vorm, As(III), komt voor als $AsO_3^{3-}$ (arseniet), de geoxideerde vorm, As(V), komt voor als $AsO_4^{3-}$ (arsenaat).*

- **Reductie van ijzeroxides**

Anoxisch of anaeroob (grond)water wordt gekenmerkt door de afwezigheid van zuurstof en/of nitraat, en hoge concentraties opgelost ijzer. Als water uit een gereduceerde omgeving in contact komt met zuurstofhoudend water dan zal het opgelost ijzer minder oplosbaar worden en gaan neerslaan als slecht oplosbare ijzeroxiden en ijzerhydroxiden. Met het neerslaan van deze (hydr)oxiden wordt ook het opgeloste arseen ingevangen (aangeduid als co-precipitatie) en op deze manier onoplosbaar gemaakt en in meer of mindere mate vastgelegd. Deze vastlegging van arseen kan resulteren in een sterke concentratietoename van arseen in de vaste fase. Als de ijzer(hydr)oxiden na verloop van tijd in contact komen met water uit een reducerende omgeving dan gaan ijzer(hydr)oxiden weer in oplossing. Hierdoor komt ook het gecoprecipiteerde arseen versneld vrij, hetgeen kan leiden tot vaak hoge concentraties in oplossing.

In de Nederlandse bodem komen ijzerhoudende lagen veelvuldig voor. De ijzeroerbanken zijn daar het meest bekende voorbeeld van. Deze lagen met ijzer(hydr)oxiden zijn in het geologische verleden ontstaan onder invloed van zuurstofhoudend (grond)water. Deze lagen liggen in (dieper) ijzerreducerend grondwater. Dit proces vormt een constante bron van arseen in de Nederlandse bodem. De mate van het vrijkomen van arseen is afhankelijk van de mate waarin deze processen (oxidatie en reductieprocessen) plaatsvinden. Dit is uiteraard sterk afhankelijk van de lokale omstandigheden en de hydrologische dynamiek als gevolg van neerslag, inzijging, kwel en antropogene maatregelen.

Bepaalde typen bacteriën kunnen ijzeroxiden reduceren, zonder tussenkomst van hydrologische veranderingen. Door microbiële reductie komt de aan ijzeroxide gebonden arseen vrij. Deze reductie van ijzeroxiden kan ook onder oxische omstandigheden plaatsvinden (e.g., Mukherjee et al., 2008).

- **Oxydatie van pyriet ($FeS_2$)**

Dit mechanisme is gerelateerd aan het voorkomen van pyriet, een stabiele verbinding van ijzer en sulfide. Zie figuur 2. Zeewater bevat van nature relatief veel sulfaat, en onder reducerende omstandigheden vormt dit sulfaat samen met ijzer het pyriet. Ook veenbodems kenmerken zich door hoge sulfaatconcentraties en pyrietvorming. Bij de vorming van pyriet wordt arseen als het ware ingevangen in de matrix als co-precipitaat, waardoor pyriet relatief veel arseen kan bevatten (arsenopyriet, FeAsS).

Het gehalte arseen in pyriet is nogal variabel, en sterk afhankelijk van het milieu waarin pyriet is gevormd (zie tabel 1). Broers en Buijs (1997) geven voor de Nederlandse situatie een gemiddeld gehalte van 29 µmol per mol Fe in pleistocene watervoerende zandlagen. Huerta-Diaz en Morse (1992) geven een range van 0,4 tot 92 µmol As per mol Fe voor gereduceerde mariene sedimenten.

Als pyriet in aanraking komt met zuurstofhoudend en/of nitraathoudend grondwater dan zal oxidatie van sulfide optreden. Nitraat treedt hierbij op als electronacceptor. Sulfide wordt hierbij omgezet naar sulfaat. Het pyriet wordt daardoor ontbonden in de individuele componenten Fe en $SO_4$. Hierbij komt ook het arseen weer vrij. Afhankelijk van de lokale redoxpotentiaal kan dat zowel de As(III) als de As(V) vorm zijn.

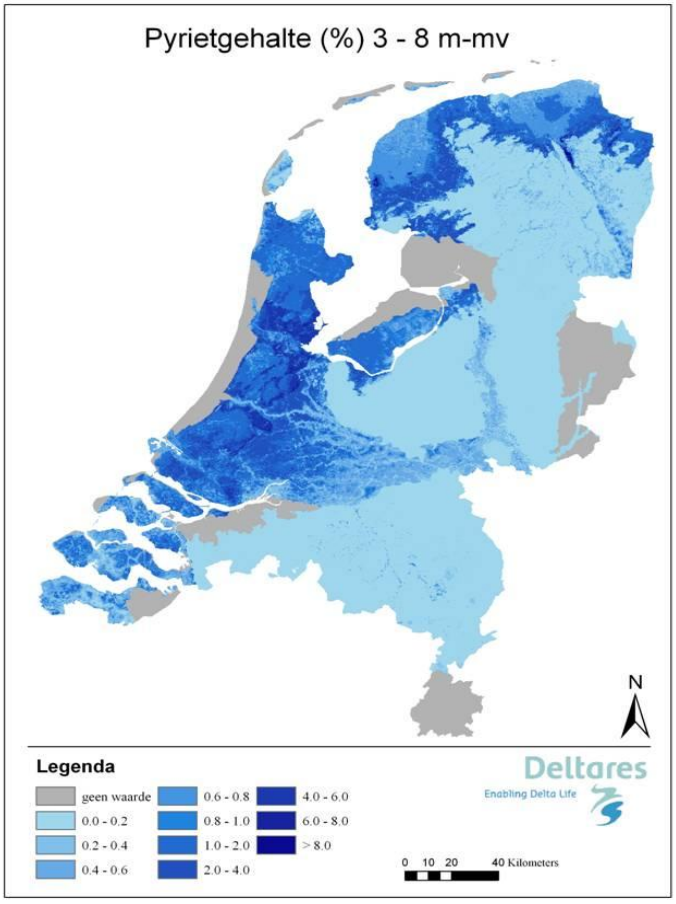



*Fig. 2. Pyrietgehalte in de ondiepe ondergrond van Nederland.*

Eén van de oorzaken waardoor het pyriet oxideert is een wisselende of verlaagde grondwaterstand. Deze wisseling kan worden veroorzaakt door getijdewerking, maar ook door natuurlijke of antropogeen veroorzaakte hydrologische dynamiek (o.a. peilveranderingen, ontgravingen, in/ontpolderingen). De modellering van pyrietoxidatie is onder meer beschreven door Groenendijk e.a. (2009) en Postma en Larsen (1991).

Naast de twee bovengenoemde mechanismen zijn van nog een aantal andere oorzaken aangetoond die van invloed kunnen zijn op de concentraties arseen in het grondwater. Deze worden hier kort behandeld.

- *Verdringing arseen van ijzeroxide door bicarbonaat en fosfaat*
  Dit mechanisme veronderstelt dat bicarbonaat en (antropogene toevoeging van) fosfaat het arseen van het ijzeroxide complex kunnen verdringen, waardoor het ijzer in oplossing gaat (Appelo, 2008).
- *Methylering*
  De methylering van arseen (aanhechting van mono-, di- en trimethyl groepen) resulteert in een hogere mobiliteit in sedimenten en mogelijk transport naar grondwater, met name onder eutrofe condities (Duester e.a., 2008).
- *Lokale bodemsamenstelling en -opbouw*
  Lokale omstandigheden, zoals de reactiviteit en gelaagdheid van de bodem, hebben een grote invloed op de binding en transport van arseen (Nath et al., 2008). Onder reactieve componenten vallen met name Fe, S en organisch materiaal.
- *Bemesting*
  Naast de genoemde natuurlijke mechanismen zijn ook een aantal door de mens geïnduceerde mechanismen bekend. Zo wordt gesteld dat verhoogde arseenconcentraties in Brabant zouden worden veroorzaakt door bemesting, waardoor verhoogde nitraatconcentraties in het grondwater voorkomen. Nitraat is goed in staat om de oxidatie van sulfide te faciliteren. Hierdoor wordt sulfide – als stabiel complex – omgezet in oplosbaar sulfaat, waarbij het gebonden arseen in oplossing gaat. In beginsel resulteert de toename van nitraatbelasting tot dezelfde grootte-orde van toename van arseen.
- *Andere antropogene oorzaken*
  Hieronder vallen civieltechnische ingrepen, zoals veranderingen in peilbeheer en afwateringsmaatregelen, en de aanleg van bodemwinningswerken (zandwinputten e.d.) die invloed hebben op de lokale hydrologie en de daaruit voortvloeiende verandering in de heersende redoxcondities.

### 3.3 Meettechnische risico's en de interpretatie van monitoringdata en normtoetsing

Uit de beschrijving van het stofgedrag (par. 2.1) blijkt dat arseen behoort tot één van de meest redoxgevoelige componenten die in het milieu voorkomen. Dit heeft te maken met het feit dat arseen vrij gemakkelijk zogenaamde valentie-overgangen doorloopt, dit wil zeggen dat het kan overgaan van een vijfwaardige naar een driewaardige electrostatische lading en omgekeerd (aangeduid met respectievelijk As(V) en As(III)). Uit het pE-pH diagram van figuur 1 blijkt al dat arseen onder reductieve omstandigheden voorkomt als As(III) en om die reden in verbindingen voorkomt die veel mobieler zijn dan de As(V) vormen die onder oxidatieve omstandigheden voorkomen.

Uit het bovenstaande wordt duidelijk dat de monstername van arseen erg nauwkeurig moet geschieden. De monstername moet namelijk plaats vinden onder zogenaamde "redox-discrete" omstandigheden. Met andere woorden: als het grondwater, dat bemonsterd wordt, aangemerkt kan worden als reductief, dan moet monstername, transport, opslag en voorbehandeling onder dezelfde omstandigheden plaatsvinden. Gebeurt dat niet, dan bestaat de kans op oxidatie, neerslag van gereduceerd ijzer en coprecipitatie van arseen. Het in de

oplossing aanwezige arseen zal in de monsterfles neerslaan. Soms is deze neerslag met het blote oog waarneembaar als roodbruine verkleuring aan de wand, maar heel vaak ook niet. De gemeten concentraties zullen in dat geval ordes van grootte lager uitvallen dan ze onder veldomstandigheden daadwerkelijk zijn.

Het nemen van en meten in watermonsters onder reducerende condities (suboxisch of anaeroob) is een redelijk gespecialiseerde activiteit. Bij de geraadpleegde bronnen en databases is niet (altijd) duidelijk of bij de monstername in de meetprogramma's altijd voldoende aandacht is besteed aan redoxdiscrete omstandigheden. Kwaliteitsborging of kalibratie wordt zeer zelden gerapporteerd. Het risico van *onderschatting* bij monstername en analyse van arseen, en derhalve de interpretatie van de meetresultaten, is daarom aanzienlijk.

## 3.4 Generieke normstelling

De normstelling voor arseen is ondermeer vastgelegd in de Circulaire bodemsanering (VROM, 2008). Voor grondwater zijn in Nederland de volgende waarden vastgesteld:

*Tabel 2. Grondwaternormen voor arseen (VROM, 2008).*

| Streefwaarde ondiep grondwater (< 10m -mv) in µg/l | Streefwaarde diep grondwater (> 10m -mv) in µg/l | Landelijke achtergrond concentratie (AC) diep (> 10m -mv) in µg/l | Interventiewaarde (µg/l) |
|---|---|---|---|
| 10 | 7,2 | 7 | 60 |

Streefwaarden grondwater geven aan wat het ijkpunt is voor de milieukwaliteit op de lange termijn, uitgaande van Verwaarloosbare Risico's voor het ecosysteem. Voor metalen en arseen wordt er onderscheid gemaakt tussen diep en ondiep grondwater. Reden hiervoor is het verschil in achtergrondconcentraties tussen diep en ondiep grondwater. Als grens tussen diep en ondiep grondwater wordt een arbitraire - en dus indicatieve - grens van 10 m gebruikt. Indien informatie voorhanden is dat een andere grens aannemelijk is voor de te beoordelen locatie, dan kan een andere grens genomen worden. Hierbij valt te denken aan informatie over de grens tussen het freatische grondwater en het eerste watervoerend pakket.

De streefwaarden voor ondiep grondwater (< 10 m) zijn gebaseerd op achtergrondconcentraties en gelden hierbij als handreiking. Voor diep grondwater (> 10 m) bestaat de streefwaarde uit de van nature aanwezige achtergrond-concentratie (AC) plus de Verwaarloosbare Toevoeging (VT). De VT correspondeert met 1/100 van de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT). Omdat de VT zeer gering is in vergelijking met de achtergrondconcentratie, zijn de streefwaarden in de praktijk gelijk aan de achtergrondconcentraties zoals deze in de Circulaire bodemsanering zijn opgenomen. Deze achtergrondconcentraties zijn afgeleid van 90-percentiel waarden van niet overmatig belaste gebieden in Nederland en houden dus rekening met een zekere antropogene beïnvloeding. Ze zijn niet gelijk aan natuurlijke achtergrondconcentraties. Door Fraters et al. (2001) zijn natuurlijke achtergrondconcentraties voor arseen in grondwater gepresenteerd die in veel gevallen lager zijn dan de streefwaarden. In beide gevallen geldt dat de gegeven achtergrondconcentratie als indicatie moet worden gezien. Indien informatie voorhanden is over de locale achtergrondconcentratie dan kan deze in combinatie met de Verwaarloosbare Toevoeging als streefwaarde worden gebruikt.

De interventiewaarden geven aan wanneer de functionele eigenschappen die de bodem heeft ernstig zijn verminderd of dreigen te worden verminderd. Ze zijn representatief voor het verontreinigingsniveau waarboven volgens de Wet Bodembescherming sprake is van een geval van ernstige verontreiniging van het grondwater.

# 4 Mogelijkheden voor regionale indeling

Eén van de doelen van deze studie is het geven van een aanzet een voor regio-specifieke beoordeling van arseen in grondwater, gebaseerd op mechanistische oorzaken van regionale variatie. In deze paragraaf worden indelingen op basis van deze regionale variatie uitgewerkt. In § 4.1 wordt de bestaande regionale indeling op basis van grondwatertypen beschouwd. In § 4.2 en § 4.3 wordt de relatie tussen arseenconcentraties en de bestaande indeling naar eco-regio's, bodemtype en landgebruik beschouwd. In §4.4 wordt de bestaande indeling in geotopgebieden beschouwd en verder uitgewerkt, en in §4.5 worden de bevindingen samengevat.

## 4.1 Indeling naar grondwatertypen

Als eerste mogelijkheid voor regionale indeling is gekeken naar de verschillende grondwatertypen in Nederland. De geochemische karakterisatie van de grondwatertypen is gebaseerd op de methode die begin jaren '90 is gebruikt door Frapporti e.a. (1996). Hierbij wordt gebruik gemaakt van een statistische techniek om op basis van aanwezige chemische relaties in een grondwatermonster de monsters in te delen in afzonderlijk groepen. Deze techniek wordt fuzzy c-means clustering (FCM) genoemd (Vriend e.a. 1988). Kenmerk van FCM is dat een monsterpunt deels tot het ene grondwatertype kan horen en deels tot een ander grondwatertype. Van de verschillende grondwatertypen kunnen de kenmerken vastgesteld worden. Deze kenmerken kunnen bijvoorbeeld zijn zoet/zout grondwater, oxiderend/reducerend grondwater, ijzerhoudend grondwater etc. Van de grondwatertypen met hoge arseenconcentraties kan vervolgens uitgezocht worden welke kenmerken zij hebben en of dit overeenkomt met bekende mechanismen.

De indeling in grondwatertypen is gemaakt op basis van de chemische samenstelling van de hoofdcomponenten. Hierin is arseen expliciet niet opgenomen. Zo ontstaat een indeling die onafhankelijk is van arseen. Vervolgens kan worden onderzocht welke grondwatertypen hoge arseenconcentraties bevatten en kunnen de kenmerken worden vastgesteld. Zou arseen meegenomen worden in de FCM analyse dan heeft arseen invloed op de indeling in grondwatertypen en kunnen de kenmerken van deze grondwatertypen niet onafhankelijk van de arseenconcentraties worden vastgesteld.
Op basis van de aanwezige gegevens is er voor gekozen om de FCM uit te voeren op alle grondwatergegevens afkomstig uit filters die dieper liggen dan 5 meter zodat het meeste freatische grondwater geen onderdeel is van de analyse. Er heeft geen aggregatie plaatsgevonden van monsters of aggregatie over tijd (bijvoorbeeld mediane waarden van monsters genomen binnen een jaar) of over diepte. Deze vormen van aggregatie kunnen een negatief effect hebben op de statistische relatie (covariabiliteit) in de dataset. Er is verder voor de FCM geen onderscheid gemaakt in de diepte van het grondwater, verondersteld wordt dat iedere type grondwater op iedere diepte kan voorkomen.

De uit de FCM resulterende onderscheiden grondwatertypen zijn:

**1. Carbonaat/oppervlaktewater**

Kenmerkend voor dit grondwatertype is de gemiddelde samenstelling. Het grondwatertype bevat lage concentraties Cl en Na en kan daarom als zoet worden gekarakteriseerd. De relatief hoge bicarbonaat ($HCO_3^-$) concentratie ten opzichte van de overige zoete grondwatertypen (grondwatertype 2, 5 en 6) geeft aan dat het grondwater carbonaatrijk is.

**2. Antropogeen oxiderend**

Dit grondwatertype bevat hoge concentraties aan $NO_3$ wat wijst op een antropogene invloed. De lage concentraties aan Fe en Mn geven aan dat het water mogelijk (sub)oxisch is.

**3. Zeewater**

De hoge Cl concentraties in dit grondwatertype geven aan dat het sterk wordt beïnvloed door zeewater. Hierdoor zijn ook andere componenten, zoals $SO_4$, Na en Ca sterk verhoogd.

**4. Verzoeting**

De relatief hoge Cl concentraties zijn lager dan die in het zeewater type, maar nog steeds hoger dan de overige grondwatertypen.

**5. Antropogeen reducerend**

Ook dit grondwatertype heeft hoge concentraties aan $NO_3$. Ten opzichte van het antropogeen oxiderend type (type 2) zijn de Mn concentraties hoger, wat wijst op een reducerende omgeving. De pH is significant lager dan de eerdere grondwatertypen wat zou kunnen wijzen op verzuring.

**6. Neerslag**

Dit grondwatertype heeft veel overeenkomsten met het eerste grondwatertype (carbonaat). Voornaamste verschillen zijn de relatief lagere concentraties aan $HCO_3$ en Ca, daarnaast is de pH ook gemiddeld lager. De Mn-concentraties zijn lager dan de meeste andere grondwatertypen (uitgezonderd 2) wat wijst op een licht oxischer grondwatertype. Mogelijk dat dit grondwatertype gerelateerd is aan infiltrerend regenwater.

*Tabel 3. Mediaan concentraties en spreiding in verschillende grondwatertypen en regio's.*

| Grondwatertype | Belangrijke regio's | As-concentratie (µg/l) | |
|---|---|---|---|
| | | Mediaan | Spreiding |
| 1 Carbonaat/oppervlaktewater | Utrecht-Noord<br>Amstelland<br>West-Brabant<br>Betuwe<br>Noord-IJssel<br>Twente-Achterhoek<br>Lauwersmeer | 3,2 | 0,1 - 112 |
| 2 Antropogeen oxiderend | Maasvallei (Roermond - Nijmegen)<br>Gelderse Vallei<br>Drenthe<br>Oost-Groningen<br>Zuid-Oost Friesland | 0,6 | 0,03 – 5,6 |
| 3 Zeewater | Zeeland en Zuid-Hollandse eilanden | 15,8 | 3,2 - 112 |
| 4 Verzoeting | Noord-Holland<br>Zuid-Holland | 3,2 | 0,1 -141 |
| 5 Antropogeen reducerend | Maasvallei (zuid)<br>Achterhoek<br>Veluwe | 0,8 | 0,1 – 5,6 |
| 6 Neerslag | Oost-Groningen<br>Zuid-West Brabant | 2,5 | 0,1 - 25,1 |

Uit Tabel 3 blijkt dat relatief hoge arseenconcentraties voorkomen:

- **Ten zuiden van Amsterdam (type 4: Verzoeting).**

De meest waarschijnlijke oorzaak voor hoge arseenconcentraties is hier de oxidatie van pyriet en mogelijk reductie van ijzeroxiden als gevolg van de grondwaterstandsdalingen die optraden door inpoldering. Naar dit gebied is uitvoerig onderzoek gedaan door Van Rossum (1996). De verticale distributie van arseen in verschillende aquifers liet, naast zeer hoge concentraties (tot 825 µg/l), ook een grote spreiding zien naar de diepte (figuur 3; inzetten).

- **Zeeland (type 3: Zeewater**)

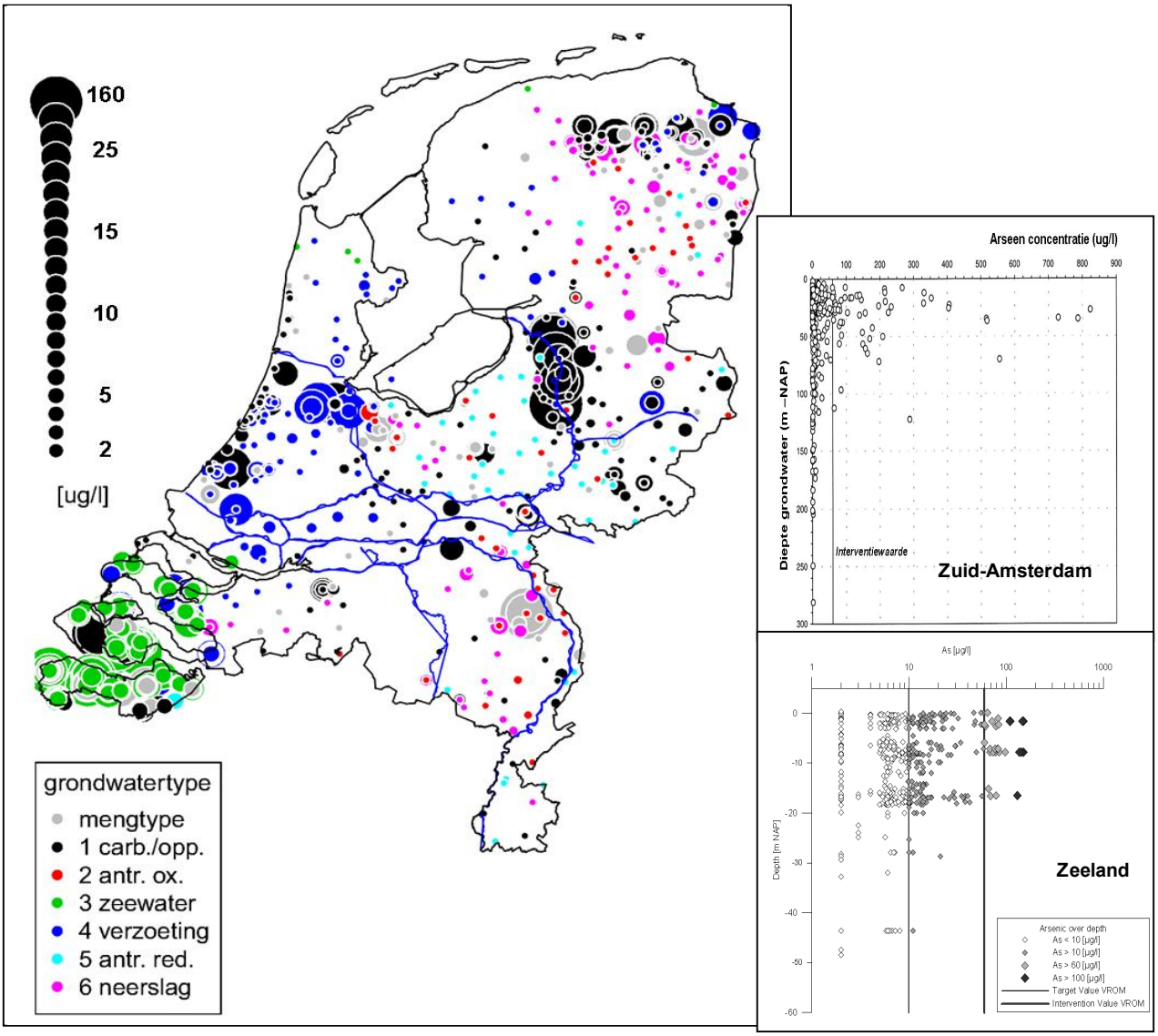
Een mogelijke oorzaak voor het voorkomen van hoge concentraties in deze regio is de mobilisatie van aan zeeklei geadsorbeerd arseen, dat wordt vrijgemaakt door competitieve uitwisseling van bicarbonaat en mogelijk fosfaat. Oxidatie van pyriet en/of reductie van ijzer(hydr)oxiden wordt niet waarschijnlijk geacht vanwege de hydrologische intredingsrichting. In Zeeland is een intensief meetprogramma uitgevoerd door De Roo (2007), waarbij gekeken is naar de verticale distributie in grondwater.

- **Langs de IJssel (type 1: Carbonaat/oppervlaktewater)**

Meest waarschijnlijke oorzaak in deze regio is de reductie van ijzeroxiden.

Uit tabel 3 blijkt ook dat de spreiding rond de mediaan groot kan zijn. Lokaal worden zeer lage, maar soms ook zeer hoge concentraties arseen in het grondwater gemeten. Daarnaast zijn er gebieden waar het grondwater niet kan worden ingedeeld in een bepaald type. Ook in dit zogenaamde mengtype worden lokaal hoge concentraties arseen aangetroffen.

Met de beschikbare gegevens voor dit onderzoek en op basis van de beschikbare wetenschappelijke literatuur is het niet mogelijk om aan te tonen wat de relatieve bijdragen zijn van de genoemde mechanismen op de hoge arseenconcentraties. De beschreven processen zijn voornamelijk van natuurlijke aard en komen in meer of mindere mate gelijktijdig voor. Om de invloed van (antropogene) vermesting te kwantificeren zou een relatie moeten worden gelegd met het lokale landgebruik. Bepaalde typen akkerbouw (mais) en de gebieden met intensieve veehouderij staan bekend om hun hoge nitraatlasten op de bodem.




*Figuur 3. Concentraties arseen in het grondwater. De grootte van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur het grondwatertype. De concentraties zijn gebaseerd op de statistische verdeling waarbij de nadruk ligt op de hoogste concentraties (Spijker, 2008). De figuren rechts laten de concentraties zien naar de diepte van het grondwater in de regio ten zuiden van Amsterdam (Van Rossum, 1996) en in Zeeland (De Roo, 2007).*

Op basis van deze indeling kan geconcludeerd worden dat relatief hoge arseenconcentraties in specifieke regio's (Zeeland, langs de IJssel, Zuiden van Amsterdam) voor kunnen komen. Er is geen verband aangetoond tussen deze hoge concentraties en antropogene beïnvloeding van het grondwater door vermesting en nitraatbelasting. Grootschalige beïnvloeding van het grondwater als gevolg van inpoldering en aanpassingen van het grondwaterpeilbeheer hebben vrijwel zeker een belangrijk effect gehad op de oxidatie van pyriet in veenbodems waardoor arseen is gemobiliseerd.

*Perspectief*
*+ Deze indeling heeft een mechanistische grondslag met mogelijk significante verbanden.*
*- Er is vooralsnog geen duidelijke geografische begrenzing aan te geven.*

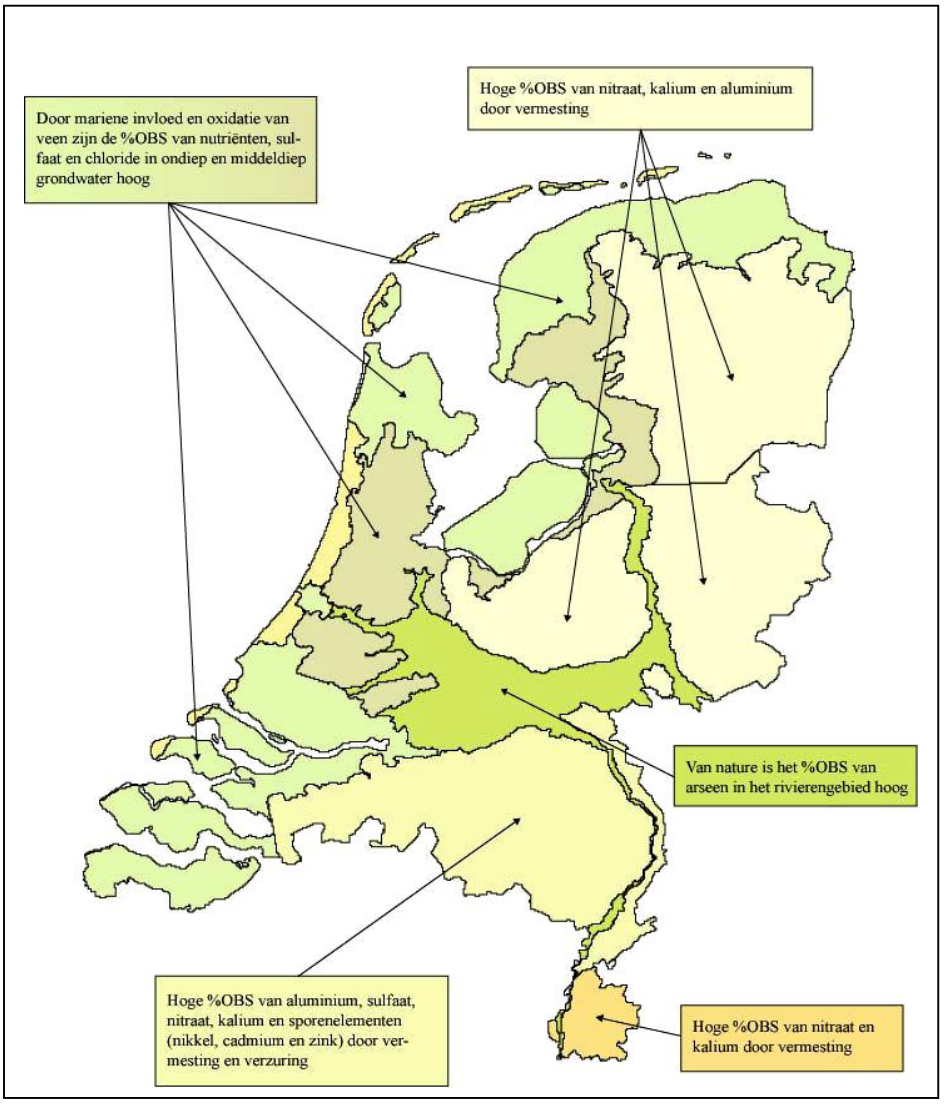
## 4.2 Indeling naar eco-regio's en eco-districten

Met deze indeling is getracht om verbanden te leggen tussen eco-regio's, bodemtype en landgebruik. De indeling in eco-regio's en -districten is beschreven door Klijn (1988). De methode hanteert een indeling van Nederland op basis van habitat standplaatsfactoren. In totaal zijn er 15 ecodistricten gedefinieerd. Deze kunnen op basis van hun bodemtype worden geclusterd tot een vijftal ecoregio's. Deze zijn geografisch weergegeven in bijlage1. Voor het doel van deze inventarisatie volstaat de indeling in eco-regio's; deze regio's zijn samengevat in tabel 4.

*Tabel 4. Indeling in ecoregio's.*

| Ecoregio | Voornaamste gebieden | Nr eco-district |
|---|---|---|
| Krijt-, lössgebied | Zuid-Limburg | 1 |
| Zandgebieden | Midden- en Noord-Limburg<br>Noord-Brabant<br>Utrechtse Heuvelrug / Veluwe<br>Achterhoek<br>Overijssel<br>Drenthe<br>Oost-Groningen<br>Zuid-Oost Friesland | 2-10 |
| Rivierengebied | Maas<br>Waal<br>Rijn/Lek<br>Oude Rijn<br>IJssel | 11 |
| Laagveen- en zeekleigebied | Noord- en Zuid-Holland<br>Zeeland<br>Flevoland<br>Noordoost-polder<br>West – en Noord-Friesland<br>Noord-Groningen | 12-14 |
| Duinen en strandwallen | Gehele kust | 15 |

In twee studies naar de samenstelling van het ondiepe grondwater (2 tot 10 m beneden de grondwaterstand) is gekeken naar het percentage van het oppervlak waarvan de streefwaarde van het grondwater wordt overschreden per ecoregio/-district (OBS; Reijnders e.a., 2004; Van Vliet e.a., 2010). Voor arseen valt daarbij één ecoregio op, namelijk het rivierengebied. Hier is de oppervlakte boven de streefwaarde groter dan 20%. Dit relatief hoge percentage wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de natuurlijk verhoogde arseengehalten in de minerale bestanddelen van rivierafzettingen.




*Figuur 4. Samenstelling van ondiep grondwater (2-10 m -GWS in Nederland) geclusterd naar ecodistricten. OBS=oppervlakte boven streefwaarde (Reijnders e.a., 2004).*

Op basis van de eco-regio's wordt voor arseen dus een eenvoudige, maar mogelijk beperkte indeling verkregen, namelijk het rivierengebied (met gemiddeld verhoogde As achtergrond in het ondiepe grondwater) en overige regio's van Nederland. De concentraties in deze regio variëren van 0-22 µg/l, met een 80-percentielwaarde van 10,2 µg/l (80 percentiel).

*Perspectief*
*+ Duidelijke geografische begrenzing op basis van bodemtype en ecosysteem.*
*- Relatie leeflaag en grondwatersamenstelling (nog) niet voldoende duidelijk.*

## 4.3 Indeling naar bodemtype en bodemgebruik

De indeling naar eco-districten is voor een belangrijk deel gebaseerd op het bodemtype, maar ook het bodemgebruik speelt een rol. De indeling naar bodemtype, gecombineerd met het gebruik van de bodem (landgebruik), is in deze paragraaf verder uitgewerkt. Hierbij zijn de gegevens gebruikt die in de literatuur beschikbaar zijn voor de Nederlandse situatie. De onderliggende gegevens bleken in de meeste gevallen afkomstig van dezelfde bron, namelijk het landelijke grondwatermeetnet, al dan niet aangevuld met locale waarnemingen.

In een studie van Reijnders e.a. (2004) is gekeken naar concentraties in grondwater, waarbij een indeling is gemaakt in bodemtype onder verschillend landgebruik (samengevat in tabel 5).

*Tabel 5. Arseen in grondwater naar bodemtype en bodemgebruik.*

| **Bodemtype** | **Bodemgebruik** | **80%-betrouwbaarheidsinterval van gemiddelde As-concentratie (µg/l)*** | |
|---|---|---|---|
| | | **Ondiep <10m - GWS** | **Diep 10-20 m –GWS** |
| Duinzand | bos & natuur | 1,5 - 7 | 0,5 – 3 |
| | tuinbouw | 1 - 40 | 1,5 – 4,5 |
| Laagveen | Gras | 1,5 – 3 | 0,5 – 2 |
| Zeeklei | Gras | 1 – 2,5 | 0 – 15 |
| | akkerbouw | 1 – 3 | 0,5 – 1,5 |
| | bebouwd | 2 – 15,5 | 0,2 – 11,5 |
| Rivierklei | Gras/mais | 0 - 22 | 2,5 – 15 |
| | bebouwd | 0 - 23,5 | 0 – 7 |
| Zand | Gras/mais | 2- 3 | 3 – 5 |
| | akkerbouw | 1,5 – 5 | 2 -5 |
| | bos & natuur | 1,5 – 3,5 | 1,5 – 3,5 |
| | bebouwd | 1,5 - 4 | 2 – 5 |

* 80% van de gevallen hebben de concentratie die vallen binnen de aangegeven grenzen (Reijnders e.a., 2004).

In een uitvoerige studie naar het voorkomen van sporenelementen in grondwater in Nederland (Fraters e.a., 2001) is specifiek gekeken naar het bovenste grondwater (<5m -mv). Ook deze resultaten zijn gecategoriseerd naar bodemtype en bodemgebruik. De resultaten zijn weergegeven in tabel 6. In tabel 7 is de samenvatting gegeven van een analyse naar norm-overschijding in de tijd, voor de combinaties bodemtype en landgebruik.

*Tabel 6. Arseen in ondiep grondwater naar bodemtype en bodemgebruik.*

| **Bodemtype** | **Bodemgebruik** | **As-concentratie (µg/l)** | |
|---|---|---|---|
| | | **Percentiel 50 *** | **Percentiel 90 *** |
| Zand | landbouw | 0,92 (0,67-1,5) | 6,1 (4,2-14) |
| Zeeklei | landbouw | 3,4 (3,0-4,8) | 9,7 (6,1-20) |
| Rivierklei | landbouw | 2,9 (2,4-4,4) | 6,1 (5,2-25) |
| Veen | landbouw | 1,7 (1,5-2,2) | 3,2 (2,6-4,5) |
| Zand | natuur | 0,37 (0,15-0,82)[1] | 9,3 (4,0-22)[1] |
| Zand | bos | <0,15 (<0,15) | 0,3 (0,22-3,0) |

***** 90% betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde

[1] Regio Nederland Zuid

*Tabel 7: Tijdreeks voor arseen in ondiep grondwater. De getallen zijn percentages van de waarnemingen waarbij de streefwaarde werd overschreden. Afgeleid uit het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit, RIVM.*

| Bodemtype/gebruik | 1990 | 1995 | 2000 | 2005 | 2006 | 2007 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zand + landbouw | 4 | 4 | 2 | 4 | 5 | 5 |
| Zand + natuur | 2 | 0 | 2 | 2 | 2 | 7 |
| Rivierklei + landbouw | 16 | 21 | 16 | 10 | 10 | 10 |
| Zeeklei + landbouw | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Veen + landbouw | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

In het algemeen kan worden geconstateerd dat de arseenconcentraties in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven duidelijk hoger zijn dan die onder bos en natuurlocaties. Een vergelijking tussen landbouw op zand en natuur op zand laat geringe verschillen zien.
Er lijkt geen duidelijke samenhang te zijn tussen de arseenconcentraties naar diepte in het grondwater, en de factoren bodemgebruik, bodemtype en regio (Fraters e.a., 2001). Een uitzondering wordt gevormd in het ondiepe grondwater onder landbouw op zand. Hier is de 90-percentielwaarde duidelijk hoger dan die van natuur op zand. In het middeldiepe grondwater zijn die verschillen niet duidelijk.

De verschillen tussen de gevonden concentraties arseen onder landbouw en natuur bij het bodemtype zand zijn waarschijnlijk terug te voeren op verschillen in vochtgehalten van bodem; natuur komt vooral voor op de drogere zandgronden, terwijl landbouw op de vochtigere zandgronden wordt bedreven.

In een studie van het RIVM (Fraters e.a. 2001) is gebruik gemaakt van gecombineerde gegevens uit landelijke meetnetten (Landelijk Grondwatermeetnet, Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid, Trendmeetnet Verzuring en Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit). Hierbij is gekeken naar combinaties van bodemtypen en concentraties aan sporenelementen. Voor het bovenste grondwater kon een verband worden gelegd tussen zandgronden en kleigronden enerzijds en veengronden anderzijds. Voor zand en kleigronden zou eenzelfde achtergrondconcentratie kunnen worden gehanteerd (10 µg/l), terwijl deze voor veengebieden lager is (5,4 µg/l). Dit resulteert in nieuwe indeling, namelijk die van bodemtype en diepte van het grondwater. Deze achtergrondconcentraties zijn allemaal gelijk of lager dan de streefwaarde voor ondiep grondwater (=10 µg/l).

*Tabel 8. Achtergrondconcentraties As (µg/l)[1] ingedeeld naar diepte van het grondwater en bodemtype.*

| Bodemtype | Grondwaterdiepte | | |
|---|---|---|---|
| | <5 m -mv | 10m -mv | 25m -mv |
| Zand en klei | 10 | 5,4 | 5,4 |
| Veen | 5,4 | 5,4 | 5,4 |

1 Bovengrens van 90p-waarde

Van den Hoop (1995) leidde een algemene achtergrondconcentratie voor arseen af van 7 µg/l. Dit is iets hoger dan de hierboven vermelde waarde van 5,4 µg/l.

Een indeling voor gronden met lage en hoge pH waarden wordt gegeven door Stuyfzand (1991). Voor relatief lage pH waarden (pH < 6,2) ligt de concentratie arseen tussen 1 en 6 µg/l, voor relatief hoge waarden (pH > 6,2) is dit tussen 0,1 en 80 µg/l.

*Perspectief*
*+ Bodemtype en bodemgebruik zijn ruimtelijk in detail bekend. Kan dienen als verfijning bij andere indelingen.*
*- Statistische onderbouwing van de relatie op grondwaterkwaliteit is noodzakelijk.*

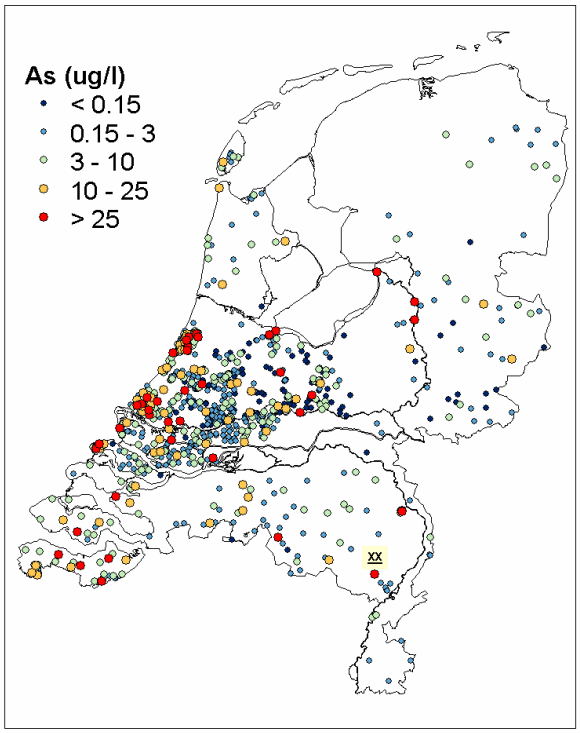
## 4.4 Indeling naar geotop gebieden

"Geotop" is een samenvattende term voor geologisch topsysteem. Er bestaan uiteenlopende definities over wat het topsysteem inhoudt. Volgens Kroon e.a. (2001) is dit het systeem waarbinnen nog radiale stroming richting de ontwateringsmiddelen optreedt". Van der Linden e.a. (2001) beschrijven het als het ondiepe deel van de ondergrond, de weerstandbiedende deklaag boven het eerste watervoerende pakket. De geowetenschappelijke karakterisering van de eerste tientallen meters van de ondergrond gebeurt in het TOPINTEGRAAL-project (Heerdink en Griffioen, 2010).

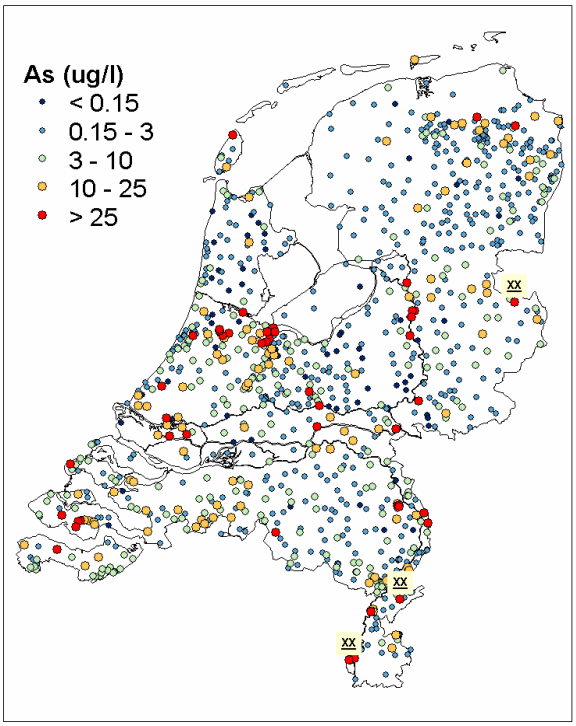
In een studie naar geografische karakterisering van de Nederlandse ondergrond en de samenhangende sporenelementen in het grondwater (Van der Meulen en Van der Grift, 2008) wordt een indeling gehanteerd in geotop-gebieden. De indeling in geotop-gebieden is gebaseerd op het voorkomen en de samenstelling van geologische formaties. De methodiek is eerder uitvoerig beschreven (Van der Meulen en Van der Grift, 2008). Een toelichting op de methodiek voor de karakterisering en indeling van de geotoplaag wordt beschreven door Vermooten e.a. (2005). De resultaten van deze indeling zijn in figuur 5 samengevat.
De geotop-gebieden zijn onderscheidend in geologische opbouw en hydro(geo)logische kenmerken. Deze zijn grafisch weergegeven in bijlage B. Deze studie heeft gebruik gemaakt van de gegevens die beschikbaar waren in onder meer de DINO database. Deze gegevens zijn verwerkt in een overzicht (Bakker en Van der Grift, 2008) en weergegeven in figuur 5.

Arseen is in het bovenste grondwater van Nederland hoofdzakelijk in de provincies Zuid-Holland bepaald. De drinkwater- en oppervlaktewaternormen worden hier vaak overschreden, vooral in duingebieden. Hoge arseenconcentraties komen ook voor in Zeeland en Utrecht langs de IJssel en de Maas.
Het ondiepe grondwater (5-15m) laat een grotere ruimtelijke spreiding zien. Overschrijdingen komen niet veel meer voor in Zuid-Holland, behalve bij het Rotterdamse havengebied en het Hollandsch Diep (Stuyfzand et al., 1998). Daarnaast komen er hoge arseenconcentraties voor in Zeeland, westelijk Brabant, rond het Naardermeer, langs de IJssel, Maas en Waal, en in de provincie Groningen. De hoge concentraties in deze gebieden lijken te zijn gerelateerd aan de toevoer van water van de zee of de grote rivieren.
In het diepe grondwater (>15m) komen verhoogde concentraties voor langs het Naardermeer, nu ook met een deel van Amsterdam er bij, en de provincies Zeeland en Groningen. In Overijssel en Gelderland wordt de drinkwaternorm op enkele locaties overschreden. Veel hoge arseenconcentraties in Limburg zijn verdacht en niet verwerkt in figuur 5.

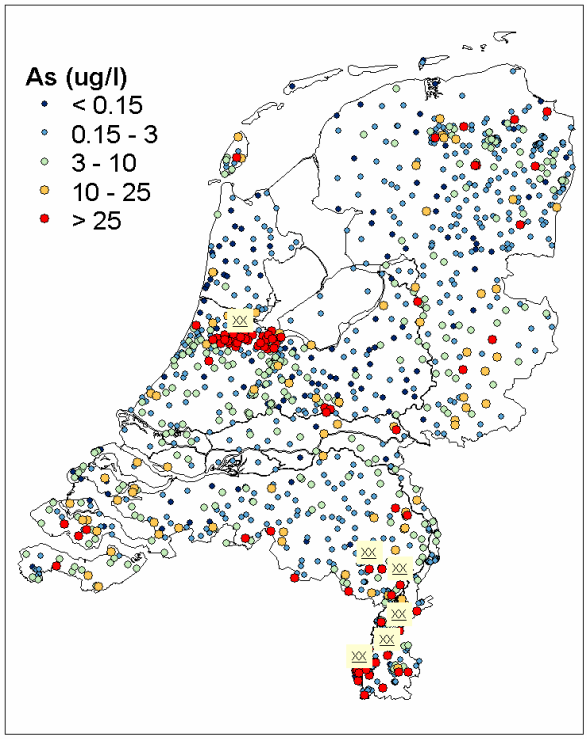
Arseen in grondwater <5 m-mv



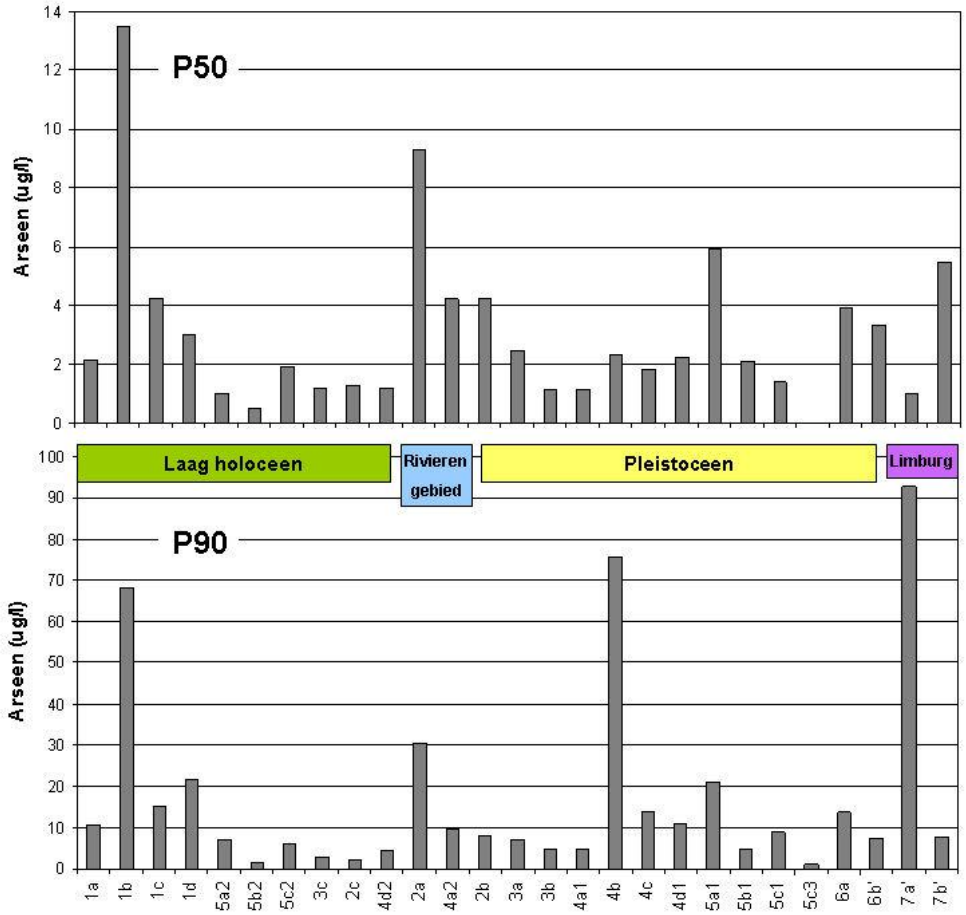

Arseen in grondwater 5-15 m-mv




Arseen in grondwater >15 m-mv




*Figuur 5. Arseen concentraties in het ondiepe, middeldiepe en diepe grondwater. Locaties aangeduid met x zijn om uiteenlopende redenen niet betrouwbaar.*
*De legenda-schalen hangen samen met de analytische detectielimiet (<0,15 µg/l), maximale detectielimiet (3 µg/l), de drinkwaternorm (10 µg/l) en MTR oppervlaktewater (25 µg/l).*




*Figuur 6. Geotop gebieden (voor nummerverwijzing zie bijlage B) met verhoogde arseenconcentraties (50 en 90 percentielwaarden). Een 50-percentielwaarde, ofwel de mediaan, is het concentratieniveau waarbij 50% van de metingen wordt overschreden. Een 90-percentiel is het concentratieniveau dat in 10% van de metingen wordt overschreden.*

In de diepe polders van Holland, vooral in de zone tussen Amsterdam en het zuidwesten van Zuid-Holland, worden de verhoogde concentraties arseen waarschijnlijk veroorzaakt door het vrijkomen van arseen uit ijzerhydroxides in kwelzones (Vermooten en Gunnink, 2006). Ook pyrietoxidatie zal kunnen leiden tot verhoogde arseenconcentraties in Holland en het rivierengebied. IJzerhydroxides komen ook voor in de ondergrond van de geotop Centraal Drents plateau. In het wat diepere anaerobe grondwater kunnen deze oplossen waarbij arseen vrijkomt. Maar ook pyrietoxidatie zal leiden tot verhoogde arseenconcentraties in Holland en het Rivierengebied.

De juistheid en eventuele oorzaak van de verhoogde arseenconcentraties in de Roerdalslenk en Zuid-Limburg dienen verder geanalyseerd te worden.

*Perspectief*
*+ De geografisch begrensde formaties zijn gerelateerd aan (natuurlijke) brontermen.*
*- De relatie op grondwaterkwaliteit (via hydrologische kenmerken) moet statistisch onderbouwd worden.*

## 4.5 Mogelijkheden voor regionale indeling

In dit hoofdstuk zijn verschillende bestaande regionale indelingen gebruikt om de geografische spreiding van arseenconcentraties in het grondwater op regionaal niveau te duiden:

1. Indeling naar grondwatertype op basis van macrochemische samenstelling van het grondwater;
2. Indeling naar ecoregio's op basis van ecologische districten;
3. Indeling naar bodemtype en landgebruik;
4. Indeling naar geotopgebieden op basis van geologische opbouw en hydrologische kenmerken.

Deze verschillende typen van indeling overlappen slechts in geringe mate. Alleen de geotopgebieden 'rivierengebied' en "kustzone" laten een overeenkomst zien met de indeling naar grondwatertypen. In beide genoemde gebieden worden verhoogde arseenconcentraties in het grondwater aangetroffen. Grondwater met relatief hoge concentraties arseen komt ook voor in Zeeland (zeewatertype), ten zuiden van Amsterdam (verzoetingstype) en rond de bovenloop van de IJssel (carbonaat type).

De indeling naar ecoregio's en –districten levert de voor arseen belangrijke regio "rivierengebied" op, die gekenmerkt wordt door regelmatig hoge arseenconcentraties met voor een belangrijk deel een natuurlijke oorsprong. Daarnaast geldt dat arseenconcentraties in het bovenste grondwater met een landbouwkundig gebruik in het algemeen hoger zijn dan die onder natuur en bos. Dit is zeer waarschijnlijk terug te voeren op de selectie van gronden bij de landelijke inrichting. Voor het bovenste grondwater kan onderscheid gemaakt worden in arseenconcentraties tussen zand- en kleigronden enerzijds, en veengronden anderzijds.

Een belangrijke constatering is dat arseenconcentraties soms lokaal de streefwaarden en zelfs interventiewaarden voor grondwater overschrijden. Deze overschrijdingen zijn echter geografisch gezien eerder lokaal dan regionaal begrensd.

Uit de sterke variatie in arseenconcentraties in het grondwater volgt dat uitsluitend gesteld kan worden dat in Nederland (deel)gebieden aangegeven kunnen worden waar de kans op verhoogde concentraties van arseen in het grondwater groter is dan in de rest van Nederland. In deze deelgebieden kan echter zonder uitwerking van de per indeling aangegeven aanbevelingen nu nog geen voorspelling gedaan worden van de arseenconcentraties in het grondwater.

# 5 Conclusies

1 De natuurlijke bronnen van arseen zijn geologische formaties en arseenhoudende mineralen. In het rivierengebied worden hoge arseenconcentraties in het grondwater aangetroffen waarvan een deel waarschijnlijk een natuurlijke oorsprong kent.

2 Arseen dat aanwezig is in de vaste fase van sediment wordt vooral gemobiliseerd via de reductie van ijzeroxiden of de oxidatie van pyriet. Beide processen kunnen optreden als gevolg van o.a. wisselende grondwaterstanden, grondwaterstromingen, intrusie van zout water en infiltratie van nitraat. Grootschalige beïnvloeding van het grondwater, ten gevolge van inpoldering en aanpassingen in het peilbeheer, hebben een belangrijk effect gehad op de mobilisatie van arseen.

3 Methylering van arseen onder eutrofe condities verdient aandacht omdat dit proces leidt tot mobilisering en mogelijk tot verhoogde toxiciteit.

4 Arseenconcentraties overschrijden lokaal de generieke normen voor grondwater. Streefwaarden voor ondiep of diep grondwater en zelfs interventiewaarden worden op lokale schaal (ruim) overschreden.

5 Grondwater met relatief hoge concentraties arseen komt voor in Zeeland (zeewatertype), ten zuiden van Amsterdam (verzoetingstype) en langs de IJssel (carbonaat type). De belangrijkste bodemprocessen hierachter zijn reductie van ijzerhoudende lagen rond hoger gelegen gebieden zoals stuwwallen, en de oxidatie van pyriet dat zich voornamelijk voordoet in mariene afzettingen, veen, en in landbouwgebieden waar nitraat inspoelt.

6 Verhoogde arseenconcentraties in de geotop-gebieden Rivierengebied en Kuststrook komen overeen met die van de indeling in grondwatertype. Ook uit de indeling volgens ecoregio’s volgt het rivierengebied als regio met verhoogde arseenconcentraties.

7 Arseenconcentraties in het bovenste grondwater met een landbouwkundig gebruik zijn in het algemeen hoger dan die onder natuur en bos. Dit is zeer waarschijnlijk terug te voeren op de selectie van gronden bij de landelijke inrichting. Voor het bovenste grondwater zou mogelijk een onderscheid kunnen worden gemaakt tussen zand- en kleigronden enerzijds en veengronden anderzijds.

**Eindconclusie**
Uit de metingen van concentraties blijkt zich een zeer grote variatie voor te doen in concentraties van arseen in het grondwater. Bovendien zijn geen gebieden te onderscheiden met hogere achtergrondconcentraties van arseen op grondwaterlichaam-schaalgrootte. Om voorspellingen te kunnen doen op regionale schaal zijn statistische analyses noodzakelijk om de begrenzingen van een mogelijke indeling te onderbouwen.

Gebieden waar op voorhand wel van gezegd kan worden dat de kans bestaat dat hogere achtergrondconcentraties aangetroffen kunnen worden, zijn:

- Zeeland
- Het gebied ten zuiden van Amsterdam
- Langs het noordelijk deel van de IJssel

- Langs de Zuid-Hollandse kust
- Limburg
- Een deel van Groningen
- Het rivierengebied

# 6 Gebruikte bronnen

Appelo, T. (2008). Arsenic in groundwater, A World Problem. NNC-IAH Publication No.5.

Bakker, I., B. van der Grift (2008). Spoorelementen in grondwater; overzicht en eerste verkenningen van beschikbare gegevens. TNO rapport 2008-U-R1106/A, Utrecht.

Baur, W.H., B.M.H. Onishi (1969). Arsenic. In: Handbook of geochemistry (Ed.: K.H. Wedepohl). Springer, Berlijn.

Boumans, L.J.M., B. Fraters (1993). Cadmium, chroom, lood, zink en arseen in het freatisch grondwater van de zandgebieden van Nederland, onder bos en heidevelden. RIVM-rapport 712300001, Bilthoven.

Boyle, R.W., I.R. Jonasson (1979). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. Journal of Geochemical Exploration 2 :251-296.

Bowen, H.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic, London, 333p.

Broers, H.P., E.A. Buijs (1997). De herkomst van sporenmetalen en arseen in het waterwingebied Oostrum. Speurwerk naar de rol van reactief sediment bij de totstandkoming van de grondwatersamenstelling. TNO Rapport 97-198-A, Utrecht.

Dopp, E., L.M. Harmann, A.M. Florea, A.W. Rettenmeier, A.V. Hirner (2004). Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds. Crit. Rev. Toxicol. 3:301-333.

Duester, L., J.P.M. Vink, A.V. Hirner (2008). Methylantimony and –arsenic species in sediment pore water tested with the Sediment or Fauna Incubation Experiment (SOFIE). Environ. Sci. Technol. 16:5866-5871.

EP, 2006. Directive of the European Parliament and of the council on the on the protection of groundwater against pollution and deterioration. C6-0382/2006, Brussel.

Frapporti, G., S.P. Vriend, P. van Gaans (1996). Trace elements in the shallow groundwater of The Netherlands. A geochemical and statistical interpretation of the national monitoring network data. Aquatic geochemistry 1:51-80.

Fraters, B., L.J.M. Boumans, H.P. Prins (2001). Achtergrondconcentraties van 17 sporenmetalen in grondwater van Nederland. RIVM rapport 711701017/2001, Bilthoven.

Gemeente Leeuwarden (2003). Beoordelingsmodel voor verhoogde arseenconcentraties in grondwater gemeente Leeuwarden. Stadsontwikkeling en beheer, 21 februari 2003, Leeuwarden.

Groenendijk, P., L.V. Renaud, J. Roelsma, G.M.C.M. Janssen, S. Jansen, R. Heerdink, J. Griffioen, B. van der Grift (2009). A new compliance checking level for nitrate in groundwater. Modelling nitrate leaching and the fate of nitrogen in the upper 5 meter of the groundwater system. Alterra rapport 1820, Wageningen.

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, W.J. Willems, T. de Haan, P. del Castilho (1996). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit, resultaten 1993; RIVM-rapport nr. 714801007, Bilthoven.

Heerdink, R., J. Griffioen (2010). Hoofd- en sporenelementen in sedimentafzettingen in de ondergrond van Noord-Nederland: gehaltes, associaties en geobeschikbaarheid. TNO/Deltares rapport in prep., Utrecht.

Huerta-Diaz, M.A., J.W. Morse (1992). Pyritization of trace elements in anoxic marine sediments. Geochemica et cosmochimica acta 56:2681-2702.

Klijn, F., 1988. Milieubeheergebieden; Deel A: indeling van Nederland in ecoregio's en ecodistricten. RIVM rapport 758702001, Bilthoven.

Kroon, T., Finke, P., Peereboom, I., Beusen, A., 2001. Redesign STONE. De nieuwe schematisatie voor STONE: de ruimtelijke indeling en de toekenning van hydrologische en bodemchemische parameters. RIZA rapport 2001.017, Lelystad.

Linden, W. van der, Weerts, H.J.T., Kremers, A., te Stroet, C.B.M. 2001 Landsdekkende karakterisatie topsysteem; Vooronderzoek naar een aanpak. TNO- rapport NITG01-195-A, Utrecht.

Martin, J.M., M. Meybeck (1979). Elemental mass balance of material carried by major world rivers. Marine Chemistry 7:173-206.

Mukherjee A., A.E. Fryar (2008). Deeper groundwater chemistry and geochemical modeling of the arsenic affected western Bengal basin, west Bengal, India. Applied geochemistry 4:863-894.

Nath, B., Z. Berner, D. Chatterjee, S.B. Mallik, D. StBen (2008). Mobility of arsenic in west Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part II: Comparative geochemical profile and leaching study. Applied geochemistry 5:996-1011.

Postma, D., F. Larsen (1991). Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer; water chemistry, reduction processes and geochemical modeling. Water resources research 27:2027-2045.

Reijnders, H.F.R., G. van Drecht, H.F. Prins, J.J.B. Bronswijk, L.J.M. Boumans (2004). De kwaliteit van ondiep en middeldiep grondwater in NL in 2000 en verandering in 1984-2000 RIVM 714801030/2004, Bilthoven.

Roo, K. de (2007). Arsenic in Zeeland; a study towards the behaviour of arsenic in the soil, sediment and groundwater system of the province of Zeeland, on provincial, regional and local scale. Thesis report, TNO/University Utrecht.

Rossum, P. van (1996). Verspreiding van arseen in de bodem en het grondwater van de provincie Noord-Holland. ONderzoeksrapport met hypothesen over de herkomst en het mobilisatiemechanisme. Vrije Universiteit Amsterdam, Faculteit Aardwetenschappen, Amsterdam.

Runnels, D.D., T.A. Shepherd, E.E. Angino (1992). Metals in determining natural background concentrations in mineralized areas. Environ. Sci. Technol. 26:2316-2327.

Salomons, W., U. Förstner (1984). Metals in the hydrocycle. Springer, Berlijn, 349p.

Spijker, J. (2008). Arseen in Nederlands grondwater. RIVM briefrapport 607300009/2008, Bilthoven.

Stuyfzand, P.J. (1991). Sporenelementen in grondwater in Nederland. H2O 24:756-762.

Stuyfzand, P.J. A. Zindler, W.J. de Lange (1998). Ouderdom en stroming van water geïnfiltreerd in het Hollandsch Diep, volgens de hydrochemie.Kiwa-rapport KOA 99.206, 59p.

Takatsu, A., A. Uchiumi (1998). Abnormal arsenic accumulation by fish living in a naturally acidified lake. Analyst 123:73-75.

Turekian, K.K., K.H. Wedepohl (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bulletin Geological Society America 72:175-192.

U.S. Environmental Protection Agency (2003). Technical summary of information available on the bioaccumulation of arsenic in aquatic organisms. Office of Science and Technology, EPA, Washington.

Van Gaans, P.F.M., J. Spijker, S.P. Vriend, J.N. de Jong (2007). Patterns in soil quality: natural geochemical variability versus anthropogenic impact in soils of Zeeland, The Netherlands. International Journal of geographical information science 21:569-587.

Van den Hoop, M.A.G.T. (1995). Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater, RIVM-rapport nr. 719101019, Bilthoven.

Van der Meulen, E.M., B. van der Grift (2008). Herkomst van sporenelementen in grondwater. TNO rapport 2008-U-R1263/A, Utrecht.

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. ISBN 978-90-6809-388-9.

Van Vliet, M.E., A. Vrijhoef, L.J.M. Boumans, E.J.W. Wattel-Koekkoek (2010). De kwaliteit van ondiep en middeldiep grondwater in Nederland. In het jaar 2008 en de verandering daarvan in 1984-2008. RIVM rapport 680721005/2010, Bilthoven.

Van der Weijden, C.H., J.J. Middelburg (1989). Hydrochemistry of the river Rhine: long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. Water Res.23:1247-1256

Vermooten, S., J. Gunnink (2006). Arsenic in the Dutch coastal provences. In: Arsenic in groundwater - a world problem (Ed. T. Appelo). Proceedings NNC-IAH 5, Utrecht.

Vermooten, J.S.A., L. Vasak, J. Griffioen, G.T. Klaver, R.W. Vernes, H.J.T. Weerts (2005). Afbakening van het topsysteem voor de karakterisering van de reactiviteit van de Nederlandse ondergrond. TNO rapport NITG05-121-A, Utrecht.

Vijver, M.G., J. Spijker, J.P.M. Vink, L. Posthuma (2008). Determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid-solution partitioning measurements and modelling. Environ. Poll. 156:832-839.

Vink, J.P.M. (2009). The origin of speciation; trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. Environ. Poll. 157:519-527.

Vink, J.P.M., J. de Weert (2009). Verdelingscoëfficiënten van zware metalen in aquatische systemen. Deltares, Rapport 0911-0252, Utrecht.

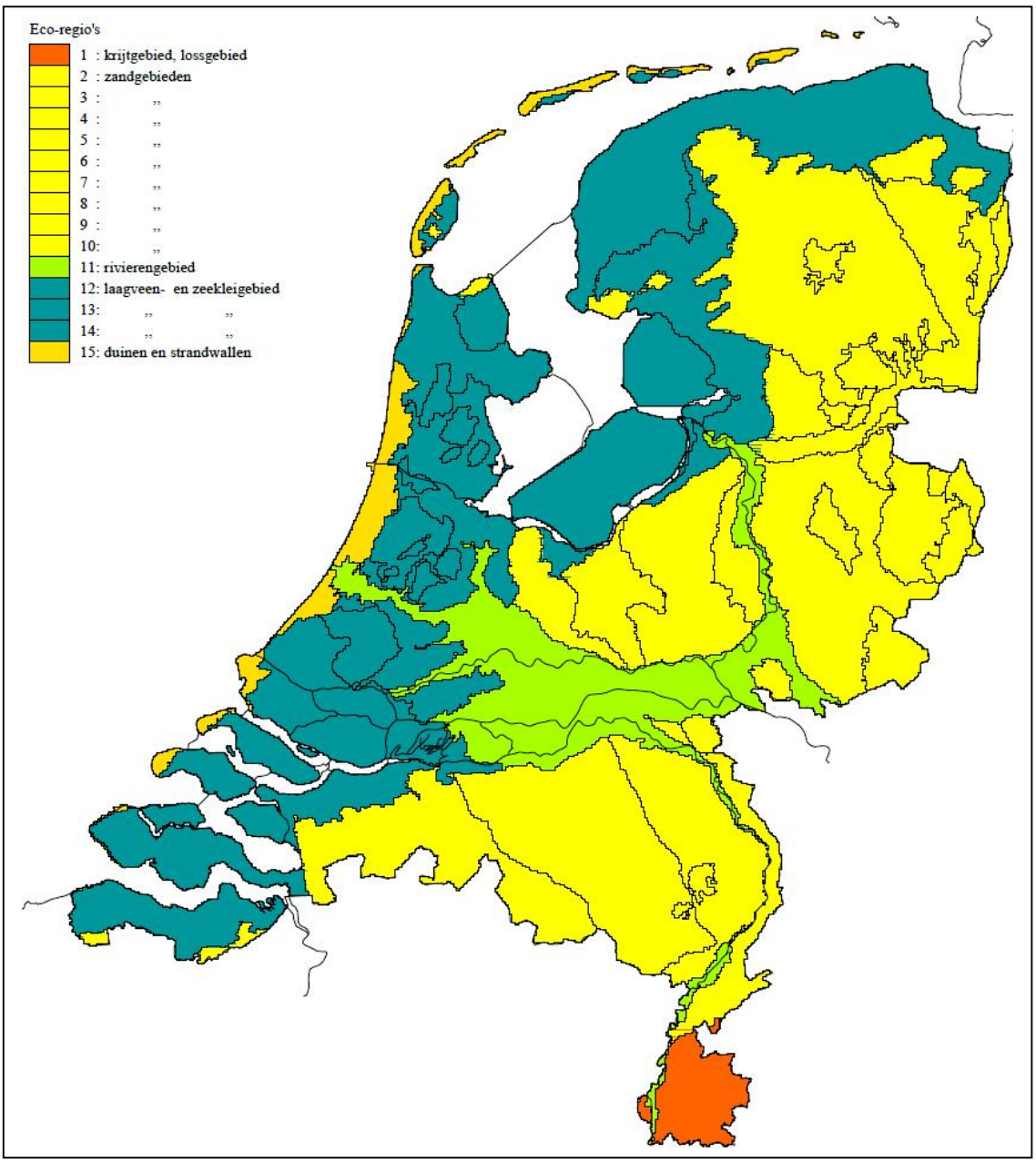
Vink, J.P.M., J. Harmsen, H. Rijnaarts (2010). Delayed immobilization of heavy metals in soils and sediments under reducing and anaerobic conditions. Consequences for flooding and storage. Journal of Soils and Sediments 8:1633-1645.

Vriend, S.P., P.F.M. van Gaans, J. Middelburg, A. de Nijs (1988). The application of fuzzy c-means cluster analysis and non-linear mapping to geochemical datasets: examples from Portugal. AG 3:213-224.

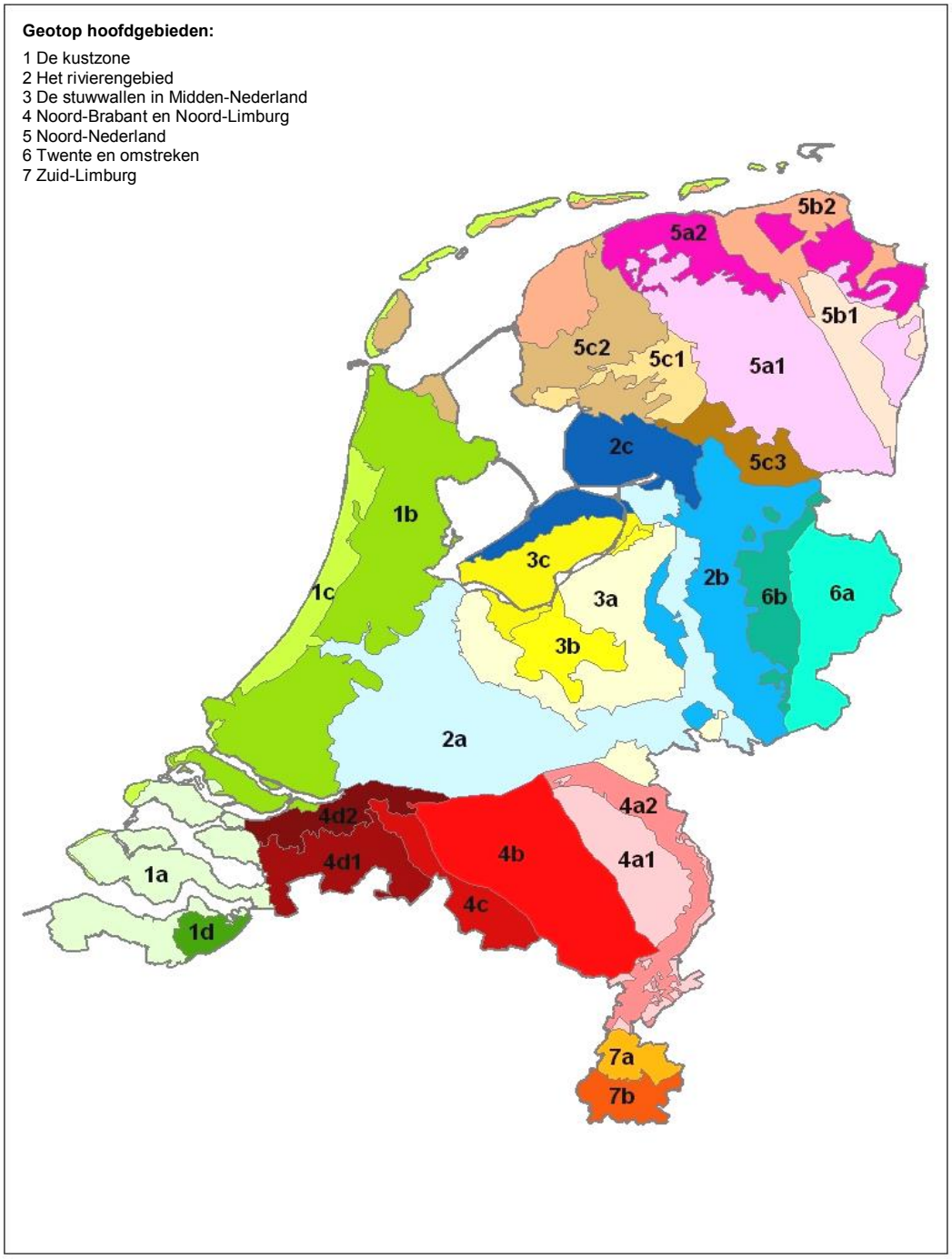
VROM, 2008. Circulaire bodemsanering. Staatscourant 10 juli 2008, nr. 131 / pag. 23.

# A Indeling in eco-regio's

In onderstaande kaart zijn de 15 ecodistricten samengevoegd tot 5 ecoregio's, gebaseerd op bodemtype.



# B Indeling in geotop-gebieden



**1 De kustzone**
**1a Zeeland** (met uitzondering van het oostelijk deel van Zeeuws-Vlaanderen en de duingebieden) en een gedeelte van Goeree-Overflakkee
**1b Holland;** de westelijke Hollandse poldergebieden en de Zuid-Hollandse eilanden
**1c Duinen**, de duingebieden (inclusief grote delen van de Waddeneilanden en met uitzondering van een deel van Texel)
**1d Oost Zeeuws-Vlaanderen**; oostelijke deel van Zeeuws-Vlaanderen

**2 Het rivierengebied**
**2a Rijndelta en IJssel;** het deel met rivierafzettingen aan de oppervlakte
**2b IJsselvallei en de westelijke Achterhoek**: het deel met stuif- of dekzandafzettingen aan de oppervlakte
**2c Noordoostpolder en noordelijke deel van de Flevopolders**: het deel met mariene of veenafzettingen aan de oppervlakte

**3 De stuwwallen in Midden-Nederland**
**3a Stuwwallen Midden-Nederland**
**3b Gelderse Vallei - dekzand;** deel van Gelderse Vallei waar dekzanden aan de oppervlakte liggen
**3c Gelderse Vallei - holoceen en zuidelijke Flevopolders;** gebied aan weerszijden van Veluwemeer en Gooimeer, waar mariene afzettingen aan de oppervlakte liggen

**4 Noord-Brabant en Noord-Limburg**
**4a1 De Peelhorst en Venloslenk**
**4a2 Het Maasdal**
**4b De Roerdalslenk**
**4c Het Kempisch Plateau en Midden-Brabant**
**4d1 Westelijk Noord-Brabant**
**4d2 Holoceen westelijk Noord-Brabant;** westelijk Noord-Brabant met een dek van de Formatie van Naaldwijk

**5 Noord-Nederland**
**5a1 Centraal Drents Plateau;** centrale deel van Drents Plateau met Formatie van Peelo
**5a2 Fries-Groningse kustzone – ondiepe Formatie van Peelo**; gebied met ondiep Formatie van Peelo en aan de oppervlakte Formatie van Naaldwijk of Nieuwkoop
**5b1 Hunzedal,** gebied met Formatie van Boxtel zonder Formatie van Peelo, en ook zonder Formatie van Naaldwijk of Nieuwkoop aan de oppervlakte
**5b2 Fries-Groningse kustzone - marien**; noordelijk kustgebied met ondiep Formatie van Boxtel en vooral Formatie van Naaldwijk aan de oppervlakte (ook groot deel van Texel hoort hierbij)
**5c1 Westelijk Drents Plateau en Gaasterland**; deel van Drents Plateau zonder Formatie van Peelo en ondiep Formaties van Drenthe en/of Drachten en/of deel van Formatie van Urk
**5c2; Friesland met veen, Wieringermeer en Texel;** deel van Friesland met Formatie van Naaldwijk of Nieuwkoop aan de oppervlakte en goed doorlatend wvp eronder (ook gebied bij Wieringen en Texel hoort hierbij)
**5c3 Zuidelijk Drents Plateau;** gebied zonder Formatie van Peelo maar met ondiep slechtdoorlatende laag, waar een deel van het Laagpakket van Veenhuizen (of Formatie van Urk) ook tot de geotop behoort.

**6 Twente en omstreken**
**6a Twente-Oost en de oostelijke Achterhoek**
**6b Twente-West**

**7 Zuid-Limburg**
**7a Noordelijk Zuid-Limburg**
**7b Zuidelijke kalksteenplateaus**