

Zware metalen in het grondwater in Vlaanderen

DOCUMENTBESCHRIJVING

Titel

Zware metalen in het grondwater in Vlaanderen

Samenstellers

Afdeling Operationeel Waterbeheer, VMM
Dienst Grondwaterbeheer

Inhoud

Dit rapport bespreekt de in 2011 gemeten concentraties arseen, boor, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, nikkel en zink in het freatisch en primair grondwatermeetnet van de Vlaamse Milieumaatschappij. De ruimtelijke spreiding van die stoffen wordt op kaart voorgesteld en gerelateerd aan natuurlijke bronnen en aan menselijke activiteiten die een directe of indirecte invloed kunnen uitoefenen op de concentratie in het grondwater.

Wijze van refereren

VMM (2013). Zware metalen in het grondwater in Vlaanderen. Vlaamse Milieumaatschappij. Aalst.

Verantwoordelijke uitgever

Philippe D'Hondt, Afdelingshoofd Lucht, Milieu en Communicatie
Vlaamse Milieumaatschappij

Vragen in verband met dit rapport

VMM-Infoloket
A. Van de Maelestraat 96
9320 Erembodegem
Tel: 053 72 62 10
Fax: 053 71 10 78
info@vmm.be

Depotnummer

D/2013/6871/013

Samenvatting

De Vlaamse Milieumaatschappij onderzoekt tweemaal per jaar de grondwaterkwaliteit. Dit rapport gaat in op de meetresultaten van het jaar 2011 voor een aantal stoffen die we verderop 'zware metalen' zullen noemen: arseen, boor, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, nikkel en zink. De concentratie van die stoffen is in meer dan 5000 meetfilters bepaald. Dat maakt het mogelijk om de verspreiding van zware metalen in het grondwater in Vlaanderen in kaart brengen. Het uiteindelijke doel is te bepalen (1) welke stoffen een mogelijke bedreiging vormen en (2) welke watervoerende lagen het grootste risico lopen op het voorkomen van zware metalen in concentraties boven de grondwaterkwaliteitsnorm. De focus ligt op regionale verspreidingspatronen, dus op zones met verhoogde concentraties, niet op verontreinigingspluimen rond puntbronnen. Regionaal verhoogde gehalten aan zware metalen zijn niet altijd te wijten aan de mens. De aanwezigheid van zware metalen in het grondwater is in veel gevallen een natuurlijk verschijnsel. Een bijkomende doelstelling is dan ook na te gaan in hoeverre de problematiek van zware metalen te wijten is aan menselijke activiteiten.

Boor is van alle onderzochte stoffen het meest frequent aangetroffen in concentraties boven de grondwaterkwaliteitsnorm. De hoge boorconcentraties zijn meestal natuurlijk. Boor komt vrij bij de geleidelijke verzoeting van zout grondwater en wordt daarom bijna uitsluitend in hoge concentratie teruggevonden in watervoerende lagen die gedeeltelijk verzilt zijn. Dat wil zeggen: binnen het freatisch pakket alleen in het Kust- en Poldersysteem en binnen de gespannen watervoerende lagen in het westen voor het Paleoceen, het Krijt en de Sokkel en in het noorden voor de meer recente afzettingen (Ieperiaan, Ledo Paniseliaan Brusseliaan, Oligoceen). Boor komt relatief dikwijls samen voor met arseen. Dat komt doordat de milieucondities die de mobiliteit van boor en arseen bevorderen voor een stuk overlappen. Net als boor komt arseen veelvuldig voor in het Kust- en Poldersysteem en in gespannen watervoerende lagen. De hydrogeochemie van arseen is echter complex en in tegenstelling tot boor zou arseen op sommige plaatsen (bv. in de Kempen) wel van antropogene oorsprong kunnen zijn. De arseenproblematiek is bijgevolg veel ruimer verspreid dan de normoverschrijdingen voor boor: arseen kan in de meeste watervoerende lagen voorkomen in concentraties boven de norm.

Nikkel en zink zijn in veel onderzochte stalen teruggevonden, maar meestal in concentraties onder de grondwaterkwaliteitsnorm. De hoogste concentraties van nikkel en zink zijn te vinden in zure, oxiderende omstandigheden, die alleen in niet-verzilde freatische aquifers optreden. De normoverschrijdingen voor nikkel en zink zijn voor een deel een gevolg van antropogene beïnvloeding. Menselijke activiteiten kunnen een indirecte invloed uitoefenen, bijvoorbeeld door ingrepen die tot vermesting en verzuring leiden in afzettingen die van nature rijk zijn aan (nikkelbevattende) metaalsulfiden. Dergelijke mineralen zijn onder meer in het noorden van de provincie Antwerpen en in bepaalde regio's binnen West-Vlaanderen terug te vinden. Het teveel aan nitraat dat via bemesting wordt aangevoerd, kan er uitspoelen naar het grondwater en daar metaalsulfiden oxideren waardoor nikkel vrijkomt. Naast de indirecte antropogene impact, is er ook een duidelijke directe menselijke beïnvloeding van de concentraties van meerdere zware metalen op te merken in de meetgegevens van 2011. Die doet zich voornamelijk voor in de buurt van de metaalverwerkende fabrieken in het oosten van de provincie Antwerpen en in de noordelijke helft van Limburg. Hier zijn veel zware metalen in het milieu beland door de uitstoot van de fabrieken naar de lucht en doordat de assen uit de fabrieken verwerkt zijn in wegen. Dat resulteert tot op de dag van vandaag in hoge concentraties voor een hele reeks zware metalen, vooral nikkel, zink, cadmium en kobalt. Van cadmium zijn er geen natuurlijke bronnen in Vlaanderen gekend, dus het overvloedig voorkomen van cadmium in het grondwater in de Kempen is nagenoeg zeker te wijten aan de mens. Kobalt komt wel van nature voor, maar de aangetroffen concentraties zijn te hoog om volledig natuurlijk te kunnen zijn.

Chroom en lood zijn zelden aangetroffen in concentraties boven de grondwaterkwaliteitsnorm. Kwikconcentraties zijn in de onderzochte dataset steeds lager dan de norm. Chroom, lood en kwik worden sterk geadsorbeerd aan klei- en organische stofpartikels. Zelfs als er een zekere antropogene belasting is, zal de concentratie in het grondwater meestal beperkt blijven omdat de drie metalen zich gemakkelijk vasthechten aan de vaste fractie van de ondergrond.

De concentraties zware metalen in het grondwater kunnen op regionale schaal beperkt worden door het terugdringen van vermestende en verzurende depositie en het afbouwen van grondwaterwinningen in gespannen lagen die te kampen hebben met overexploitatie. Het is echter vrijwel onmogelijk om het gehalte zware metalen in het grondwater overal terug te brengen tot beneden de drinkwaternorm omdat de aanwezigheid van die metalen vaak een natuurlijk fenomeen is.

INHOUDSTAFEL

Samenvatting	3
1 Inleiding.....	9
2 Wat beïnvloedt het voorkomen van zware metalen in het grondwater?.....	11
2.1 Voorkomen van watervoerende lagen in de ondergrond	11
2.1.1 Freatische en gespannen watervoerende lagen.....	11
2.1.2 Voorkomen van watervoerende lagen in Vlaanderen: HCOV kartering	12
2.2 Mobiliteit van zware metalen	15
2.2.1 Processen die de mobiliteit beïnvloeden	15
2.2.2 Verdeelcoëfficiënt als indicator voor de mobiliteit van zware metalen	16
2.2.3 Invloed van de zuurtegraad op de mobiliteit van zware metalen.....	18
2.2.4 Invloed van de redoxpotentiaal op de mobiliteit van zware metalen	22
3 Zware metalen in het grondwater: resultaten meetcampagnes 2011	25
3.1 Welke zware metalen treffen we aan in het grondwater?	25
3.1.1 Wat, waar en wanneer wordt er gemeten?	25
3.1.2 Wanneer is het gehalte zware metalen te hoog?	26
3.1.3 Waar zijn er zware metalen aangetroffen in het grondwater?	27
3.1.4 Welke zware metalen komen het meest voor in het grondwater?	31
3.2 Wat verklaart het voorkomen van zware metalen in het grondwater?	32
3.2.1 Geanalyseerde verklarende variabelen	32
3.2.2 Arseen	33
3.2.3 Boor.....	40
3.2.4 Cadmium.....	45
3.2.5 Chroom	51
3.2.6 Kobalt	57
3.2.7 Koper.....	63
3.2.8 Kwik.....	68
3.2.9 Lood	71
3.2.10 Nikkel	76
3.2.11 Zink	82
3.2.12 Het gezamenlijk voorkomen van zware metalen	88
3.3 Samenvattend overzicht van hoge concentraties zware metalen in 2011	90
4 Besluit	95

FIGUREN

Figuur 1: Voorbeeld van een put met 3 meetfilters, waarvan 1 in een freatische, 1 in een semi-freatische en 1 in een gespannen watervoerende laag	12
Figuur 2: Hydrogeologische situering	13
Figuur 3: Processen die de oplosbaarheid van zware metalen in het grondwater beïnvloeden.....	16
Figuur 4: Variatie in de pH in functie van het voorkomen van zware metalen in het grondwater	18
Figuur 5: Achtergrondniveau van de gemiddelde pH voor de dagzomende freatische en de dieper gelegen freatische, semi-freatische en gespannen grondwaterlichamen.....	22
Figuur 6: Variatie in de redoxpotentiaal (Eh) in functie van het voorkomen van zware metalen in het grondwater.....	23
Figuur 7: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van zware metalen in het grondwater.....	28
Figuur 8: Percentage van de bemonsterde freatische, semi-freatische en gespannen filters waar zware metalen gerapporteerd zijn in concentraties boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm.....	29
Figuur 9: Voorkomen van zware metalen per grondwaterlichaam.....	30
Figuur 10: Percentage van de bemonsterde filters waarop zware metalen gerapporteerd zijn in een concentratie boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm: resultaten per metaal.....	31
Figuur 11: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van arseen in het grondwater	34
Figuur 12: Aandeel van de bemonsterde filters waar arseen is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	35
Figuur 13: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar arseen wel of niet is gerapporteerd	37
Figuur 14: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de arseenconcentratie van het grondwater voor de meetputten in het Centraal Kempisch en het Maassysteem	38
Figuur 15: Aandeel van de bemonsterde filters waar boor is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	40
Figuur 16: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van boor in het grondwater	41
Figuur 17: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar boor wel of niet is gerapporteerd	43
Figuur 18: Noord-zuid gradiënt in de boorconcentratie in het Oligoceen (HCOV 0400) en Ledo Paniseliaan Brusseliaan (HCOV 0600)	45
Figuur 19: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van cadmium in het grondwater.....	46
Figuur 20: Aandeel van de bemonsterde filters waar cadmium is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	47
Figuur 21: Relatie tussen de maximale cadmiumconcentratie van alle filters per meetput en de afstand tot een zinkassenweg.....	48
Figuur 22: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar cadmium wel of niet is gerapporteerd in MS_0100, MS_0200 en CKS_0200.....	49
Figuur 23: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de cadmiumconcentratie van het grondwater voor de meetputten in CKS_0200, MS_0100 en MS_0200.....	51
Figuur 24: Aandeel van de bemonsterde filters waar chroom is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	52
Figuur 25: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van chroom in het grondwater	53
Figuur 26: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar chroom wel of niet is gerapporteerd	55
Figuur 27: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van kobalt in het grondwater.....	58
Figuur 28: Aandeel van de bemonsterde filters waar kobalt is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	59
Figuur 29: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar kobalt wel of niet is gerapporteerd	61
Figuur 30: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de kobaltconcentratie van het grondwater voor de meetputten in het Centraal Kempisch Systeem en het Maassysteem	62
Figuur 31: Aandeel van de bemonsterde filters waar koper is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	63
Figuur 32: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van koper in het grondwater	64
Figuur 33: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar koper wel of niet is gerapporteerd	66
Figuur 34: Ligging van de meetfilters waar kwik is aangetroffen in 2011	68

Figuur 35: Aandeel van de bemonsterde filters waar lood is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	71
Figuur 36: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van lood in het grondwater.....	72
Figuur 37: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar lood wel of niet is gerapporteerd	74
Figuur 38: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van nikkel in het grondwater	77
Figuur 39: Aandeel van de bemonsterde filters waar nikkel is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	78
Figuur 40: Relatie tussen de normoverschrijdingen voor nikkel en de hydrogeologisch homogene zones (HHZ) in West-Vlaanderen	79
Figuur 41: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar nikkel wel of niet is gerapporteerd	81
Figuur 42: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van zink in het grondwater	83
Figuur 43: Aandeel van de bemonsterde filters waar zink is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt	84
Figuur 44: Relatie tussen de maximale zinkconcentratie van alle filters per meetput en de afstand tot een zinkassenweg.....	84
Figuur 45: Relatie tussen de diepte van de meetfilter en de vastgestelde zinkconcentratie	85
Figuur 46: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar zink wel of niet is gerapporteerd	87
Figuur 47: Verband tussen de concentraties ($\mu\text{g/l}$) van verschillende zware metalen.....	89
Figuur 48: Aanwezigheid van hoge concentraties zware metalen in het freatisch grondwater	91
Figuur 49: Aanwezigheid van hoge concentraties zware metalen in gespannen watervoerende lagen.....	92

TABELLEN

Tabel 1: Hoofdeenheden en subeenheden voor de indeling van de ondergrond volgens de Hydrogeologisch Codering van de Ondergrond in Vlaanderen (HCOV).....	14
Tabel 2: Verdeelcoëfficiënten (K_d) van verschillende zware metalen	17
Tabel 3: Rapporteringsgrenzen en normen voor de aanwezigheid van zware metalen in het grondwater.....	26
Tabel 4: Rapporteringsgrenzen van de geanalyseerde anionen, kationen en andere variabelen.....	32
Tabel 5: De 9 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de arseenconcentratie	38
Tabel 6: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de boorconcentratie	44
Tabel 7: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de cadmiumconcentratie	50
Tabel 8: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de chroomconcentratie	56
Tabel 9: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de kobaltconcentratie	60
Tabel 10: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de koperconcentratie	67
Tabel 11: Chemische kenmerken van het grondwater op plaatsen waar kwik is teruggevonden vergeleken met de mediaanwaarde voor alle filters.....	69
Tabel 12: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de loodconcentratie	75
Tabel 13: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de nikkelconcentratie	82
Tabel 14: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de zinkconcentratie.....	86
Tabel 15: Correlaties tussen zware metalen	88

1 Inleiding

Met zware metalen worden meestal de metalen bedoeld die schadelijk kunnen zijn voor onze gezondheid als ze in hoge concentraties voorkomen in onze omgeving of onze voeding. Die metalen zijn vaak 'zwaar' in letterlijke zin: veel van die stoffen hebben een groot atoomgewicht of een hoge dichtheid. Er bestaat echter geen duidelijke drempelwaarde om te zeggen hoe zwaar of hoe schadelijk een metaal moet zijn vooraleer we het bij de zware metalen mogen rekenen. De term 'zware metalen' is dus vaag. Welke stoffen er precies mee bedoeld worden, verschilt van bron tot bron¹.

In dit rapport zullen we onder de noemer 'zware metalen' de volgende stoffen behandelen: Arseen (As), Boor, (B), Cadmium (Cd), Chroom (Cr), Kobalt (Co), Koper (Cu), Kwik (Hg), Lood (Pb), Nikkel (Ni) en Zink (Zn)². In natuurlijke omstandigheden komen die stoffen in lage concentraties voor in de lucht, de bodem en diepe ondergrond, het oppervlaktewater en grondwater, alsook in levende organismen. Mensen en andere levende organismen hebben een aantal van deze stoffen nodig om goed te kunnen functioneren. Niettemin kunnen zware metalen ook een negatieve invloed hebben op onze gezondheid. Als we voortdurend blootgesteld zijn aan licht verhoogde concentraties van deze stoffen, bestaat het risico dat ze gaan 'bioaccumuleren'. Dit wil zeggen dat de concentratie aan zware metalen in ons lichaam langzaam toeneemt. Zulke toename van het gehalte zware metalen kan na verloop van tijd allerlei gezondheidsproblemen met zich meebrengen.

Verontreinigd grondwater is één van de mogelijke wegen waarlangs we aan verhoogde concentraties zware metalen blootgesteld kunnen worden. Dat grondwater wordt namelijk onder meer gebruikt in de landbouw, in de voeding verwerkende industrie en voor de productie van drinkwater. Verhoogde concentraties zware metalen in het grondwater verminderen de bruikbaarheid van het grondwater voor al deze toepassingen. Bovendien kunnen hoge gehalten aan zware metalen in het grondwater ook schadelijk zijn voor planten en dieren. Dat probleem treedt op waar verontreinigd grondwater rivieren of poelen voedt, waar die planten en dieren leven.

Om de aanwezigheid van zware metalen in het grondwater in Vlaanderen in kaart te brengen, voert VMM tweemaal per jaar een meetcampagne uit. Dit rapport stelt de resultaten voor van de campagnes die uitgevoerd zijn in 2011. Daarbij is op verschillende plaatsen en op verschillende dieptes de concentratie zware metalen in het grondwater gemeten. De chemische kenmerken van de ondergrond, dus ook de gehalten zware metalen, variëren immers niet alleen ruimtelijk maar ook in de diepte. Door menselijke activiteiten kunnen zowel in diepe als in ondiepe watervoerende lagen verhoogde concentraties zware metalen ontstaan.

Verhoogde concentraties kunnen een direct of een indirect gevolg zijn van die menselijke activiteiten. Met 'direct' bedoelen we dat de hogere gehalten zware metalen in het grondwater te wijten zijn aan een toename van de depositie. Er komen dus meer metalen op de bodem terecht. Die metalen kunnen meegesleurd worden met het regenwater dat in de bodem infiltreert en zo uiteindelijk in het grondwater belanden. Een verhoogde depositie van zware metalen kan bijvoorbeeld te wijten zijn aan bemesting (zowel dierlijke mest als kunstmest kunnen zware metalen bevatten) of het storten van metaalhoudend afval maar ook aan de uitstoot van zware metalen naar de lucht, onder andere door verkeer en industrie. Bij die uitstoot komen grotere en kleinere stofdeeltjes vrij die zware metalen kunnen bevatten. De zwaarste deeltjes komen in de buurt van de verontreinigingsbron terecht en kunnen daar een puntverontreiniging doen ontstaan, dit is een sterk verhoogde concentratie aan zware metalen in de bodem en het grondwater nabij de verontreinigingsbron. Puntverontreinigingen nemen we in dit rapport niet in beschouwing want het grondwatermeetnet van VMM bevat geen meetlocaties op verontreinigde sites. Toch kunnen we op de meetlocaties van het VMM meetnet soms verontreiniging vaststellen die te wijten is aan de uitstoot door de industrie. Het gaat hier om metalen

¹ Voor een overzicht van de bestaande diversiteit aan definities van zware metalen, zie Duffus, H. 2002. "[Heavy metals](#)" – a meaningless term? Pure and Applied Chemistry 74, 793-807.

² Boor en arseen zijn eigenlijk geen metalen maar semi-metalen of metalloïden, waarvan de chemische kenmerken tussen die van metalen en die van niet-metalen zitten.

die meegevoerd zijn met de minder zware uitgestoten stofdeeltjes, die ver van de bron op de grond terechtkomen.

Diepe watervoerende lagen ondervinden weinig invloed van de depositie van zware metalen. Toch vinden we ook op grotere diepte soms hoge concentraties van de hier beschouwde stoffen terug. Die stoffen kunnen daar van nature aanwezig zijn, maar ze kunnen ook indirect teweeggebracht zijn door menselijke activiteiten. Zulke indirecte invloed kan zich voordoen bij activiteiten die de chemische toestand (zuurstofgehalte, pH, ...) van het grondwater wijzigen, bijvoorbeeld wanneer er teveel grondwater wordt gewonnen. De chemische toestand van de watervoerende laag bepaalt immers of zware metalen al dan niet in opgeloste vorm voorkomen, of ze met andere woorden in het grondwater zelf zitten of opgenomen zijn in de vaste fractie.

Hydrogeochemische kennis of kennis over de chemie van de ondergrond is dus onontbeerlijk om te verstaan waarom op een bepaalde plaats in het grondwater (te) veel zware metalen worden aangetroffen. Dit rapport begint dan ook met een kort overzicht van de kenmerken van de watervoerende lagen die in Vlaanderen benut worden voor grondwateronttrekking. Vervolgens bekijken we waar in die watervoerende lagen verhoogde concentraties zware metalen worden aangetroffen. Daarvoor gebruiken we de resultaten van de meetcampagnes die door VMM uitgevoerd zijn in 2011. We proberen de vastgestelde concentraties te verklaren aan de hand van de kenmerken van de ondergrond en de menselijke activiteiten in de omgeving. Daarbij focussen we ons op regionale patronen en tendensen, eerder dan op individuele sites.

2 Wat beïnvloedt het voorkomen van zware metalen in het grondwater?

De concentratie zware metalen in het grondwater varieert van plaats tot plaats. Deze variatie is deels natuurlijk, deels het gevolg van menselijke beïnvloeding. Hoe groter de uitstoot en depositie van zware metalen door menselijke activiteiten, des te groter is uiteraard de kans dat er in het grondwater verhoogde concentraties zware metalen voorkomen. Die kans is echter ook afhankelijk van de kenmerken van de watervoerende laag: het is mogelijk dat een zekere mate van menselijke beïnvloeding op sommige plaatsen geen kwaliteitsproblemen veroorzaakt terwijl dezelfde activiteit elders wel tot verhoogde concentraties zware metalen in het grondwater leidt. Zelfs grondwaterreservoirs die niet verstoord zijn door menselijke activiteiten (onttrekkingen, depositie, ...) kunnen grote verschillen vertonen qua concentratie zware metalen. Er is dus een aanzienlijke natuurlijke variatie in de gehalten zware metalen in het grondwater.

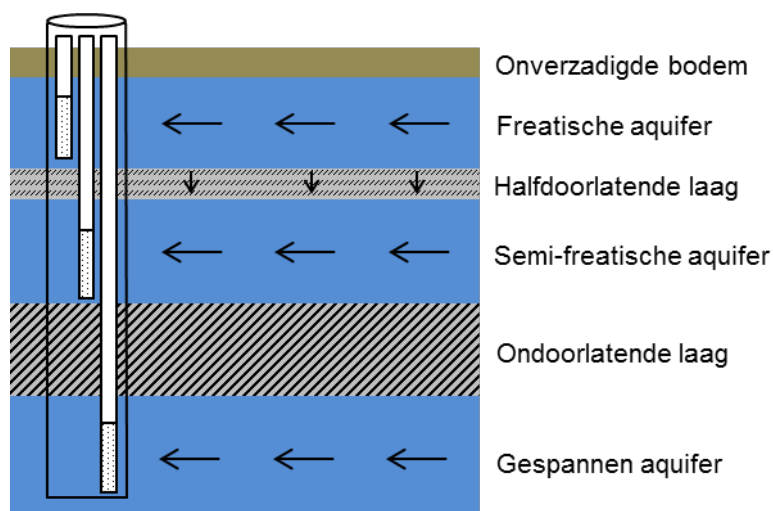
De natuurlijke variatie van de concentratie zware metalen in het grondwater komt voort uit de heterogeniteit van de ondergrond. De chemische eigenschappen en mineralogische samenstelling van de ondergrond verschillen van plaats tot plaats. Op een welbepaalde plaats varieert de samenstelling bovendien met de diepte. Die verticale heterogeniteit is ontstaan doordat de ondergrond bestaat uit lagen die in verschillende tijdsperiodes zijn afgezet. De afzetting heeft naargelang de tijdsperiode plaatsgevonden in andere omstandigheden en die omstandigheden weerspiegelen zich tot op de dag van vandaag in de samenstelling en eigenschappen van het afgezette materiaal. Willen we de natuurlijke variatie van de concentratie zware metalen in het grondwater kennen, dan moeten we dus eerst weten hoe de ondergrond is opgebouwd.

2.1 Voorkomen van watervoerende lagen in de ondergrond

2.1.1 Freatische en gespannen watervoerende lagen

De ondergrond van Vlaanderen is te schematiseren als een opeenstapeling van goed doorlatende zandlagen die watervoerend zijn en slecht doorlatende kleilagen. De grondwaterstroming gebeurt binnen de zandlagen voornamelijk horizontaal. In de mate dat er in de kleilagen stroming optreedt, verloopt die stroming zeer traag en overwegend in verticale richting. Uit de goed doorlatende zandlagen kan grondwater gewonnen worden. Bevindt zich boven de watervoerende laag een slecht doorlatende kleilaag of aquitard, dan spreken we van een gespannen watervoerende laag of gespannen aquifer. Watervoerende lagen zonder bovenliggende kleilaag noemen we freatisch. Semi-freatische aquifers zijn watervoerende lagen die zich onder een kleilaag van beperkte dikte bevinden. Het bovenliggend kleipakket is in dat geval minder ondoorlatend dan in een gespannen situatie.

De meeste putten van de grondwatermeetnetten van VMM hebben filterelementen op verschillende dieptes, in sommige gevallen zowel in freatische als in gespannen aquifers. Bij de staalname wordt langs de filters grondwater onttrokken. Figuur 1 geeft een voorbeeld van een put met drie filters die zich in verschillende aquifers bevinden. De kwaliteit van het grondwater kan sterk verschillen van filter tot filter. De bovenste (freatische) filters zijn bijvoorbeeld gevoelig voor verontreiniging door menselijke activiteiten zoals uitstoot door fabrieken, verkeer, enz. Semi-freatisch en vooral gespannen grondwaterreserves zijn op dat vlak minder kwetsbaar. Het bovenliggend kleipakket werkt als een soort buffer die het transport van verontreinigende stoffen kan vertragen of tegenhouden. Naast de antropogene invloeden kan de kwaliteit van verschillende aquifers variëren naargelang de mineralogische samenstelling van de zanden waaruit die aquifers bestaan. Bepaalde mineralen bevatten van nature hogere concentraties zware metalen dan andere. Het kan dus ook voorvallen dat het grondwater op grotere diepte hogere concentraties zware metalen bevat dan het ondiep grondwater.



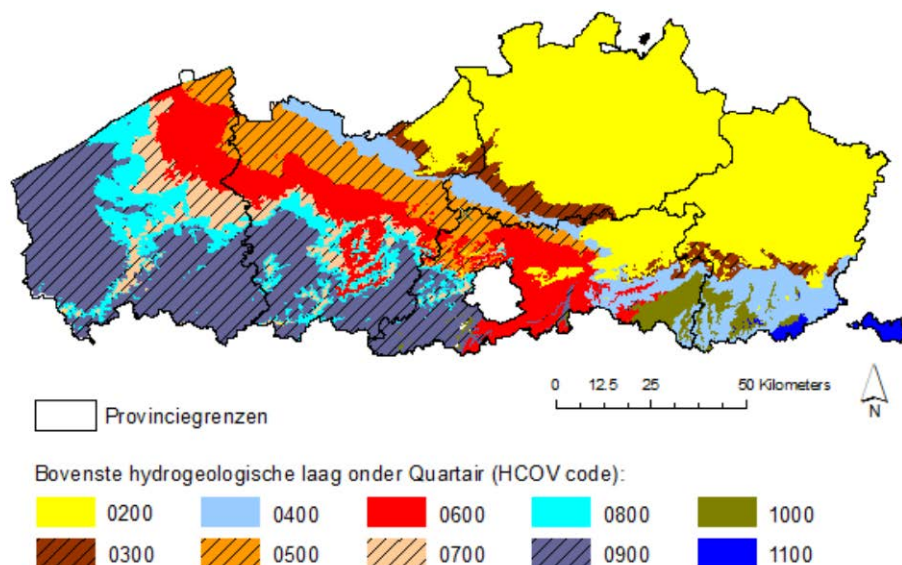
Figuur 1: Voorbeeld van een put met 3 meetfilters, waarvan 1 in een freatische, 1 in een semi-freatische en 1 in een gespannen watervoerende laag

2.1.2 Voorkomen van watervoerende lagen in Vlaanderen: HCOV kartering

Het voorkomen van freatische, semi-freatische en gespannen watervoerende lagen en van de tussenliggende kleilagen is voor het volledige grondgebied van Vlaanderen beschreven en in kaart gebracht. De lagen worden benoemd met een viercijferige code, de HCOV (Hydrogeologische Codering van de Ondergrond in Vlaanderen). De eerste twee cijfers van die code duiden de hoofdeenheid aan. Hoe kleiner dit getal, des te recenter de afzetting. De twee laatste cijfers geven een verdere detaillering. Een hoofdeenheid is immers niet altijd homogeen. Vaak kunnen er binnen die hoofdeenheid meer en minder kleirijke delen onderscheiden worden, die dan ondergebracht worden in verschillende sub- en basiseenheden. De sub- en basiseenheid wordt respectievelijk door het derde en vierde cijfer van de HCOV weergegeven.

De gelaagdheid van de ondergrond wordt in de HCOV voorgesteld in 13 hoofdeenheden. De jongste afzettingen zijn de **Quartaire afzettingen**, die ondergebracht zijn in **HCOV 0100**. Die afzettingen vinden we verspreid over heel Vlaanderen terug. Op sommige plaatsen is het Quartair geheel of gedeeltelijk weggeërodeerd, elders kan de dikte oplopen tot enkele tientallen meters. Quartaire afzettingen worden meestal tot het freatisch pakket gerekend, toch variëren ze qua eigenschappen. In de polders komen bijvoorbeeld Quartaire lagen voor met een vrij hoog kleigehalte.

In het noordoosten van Vlaanderen vinden we onder het Quartair **HCOV 0200, het Kempens Aquifersysteem**, terug. Buiten deze regio bevinden zich onder het Quartair alleen oudere afzettingen. Hoe verder zuidwestwaarts, des te ouder is de afzetting die zich net onder het Quartair bevindt (Figuur 2). Het Kempens Aquifersysteem is globaal gezien een freatisch systeem want erboven vinden we enkel de (overwegend zandige) afzettingen van het Quartair. Nabij de Maas en in het noorden van Vlaanderen komen er wel enkele kleilagen voor binnen het Kempens Aquifersysteem waardoor de diepere delen van dit systeem toch een semi-freatisch karakter hebben. Dat fenomeen vinden we trouwens bij meerdere freatische watervoerende lagen terug. Bekijken we de subeenheden die voorkomen binnen de hoofdeenheid waartoe zo'n laag behoort, dan zien we vaak een afwisseling van eerder kleiige en eerder zandige delen (Tabel 1). Daardoor kunnen delen van die freatische systemen toch een min of meer gespannen karakter hebben. Dat halfgespannen karakter gaat gepaard met een andere chemische toestand en kan daardoor het voorkomen van zware metalen in het grondwater beïnvloeden.



Figuur 2: Hydrogeologische situering

HCOV 0200 wordt onderaan begrensd door de Boomse klei of **Boom Aquitard (HCOV 0300)**. Onder de Boom Aquitard bevindt zich het **Oligoceen Aquifersysteem (HCOV 0400)**. Ten noorden van de regio waar de Boomse klei aan de oppervlakte komt, heeft het Oligoceen een gespannen karakter. Ten zuiden van deze dagzoom van de Boomse klei is het systeem overwegend freatisch. Het Oligoceen Aquifersysteem rust op de **Bartoon Aquitard (HCOV 0500)**, waaronder we het **Ledo Paniseliaan Brusseliaan Aquifersysteem (HCOV 0600)** terugvinden. Ten westen van Brussel wordt dit systeem ook wel 'Ledo Paniseliaan' genoemd, ten oosten 'Brusseliaan'. In het noorden wordt HCOV 0600 afgedekt door de Bartoonklei, nog verder noordelijk door zowel de Bartoonklei als de Boomse klei. Het noordelijk deel van het Ledo Paniseliaan en Brusseliaan is dus gespannen. Een uitzondering hierop is het noordoosten van de provincie Vlaams-Brabant. Hier zijn de afzettingen tussen HCOV 0200 en HCOV 0600 weggeërodeerd. Het Brusseliaan staat er in direct contact met het Kempens aquifersysteem, waardoor het als een freatische watervoerende laag te beschouwen is.

Het **Paniseliaan Aquitardsysteem (HCOV 0700)** komt net als de onderliggende **leperiaan Aquifer (HCOV 0800)** alleen in het westen van Vlaanderen voor. In het noorden komen beide lagen gebiedsdekkend voor, in het zuiden (heuvelstreek) is het voorkomen discontinu. Het meest noordelijke deel van de leperiaan Aquifer heeft een uitgesproken gespannen karakter: naast de Paniseliaan aquitard, is ook de Bartoon aquitard hier terug te vinden. In de heuvelstreek komen hier en daar bronnen voor op plaatsen waar het leperiaan dagzoomt.

Het **leperiaan Aquitardsysteem (HCOV 0900)** komt in het westen en het centrale deel van Vlaanderen voor. De iets oudere afzettingen van het **Paleoceen Aquifersysteem (HCOV 1000)** vinden we niet alleen centraal en westelijk, maar ook verder naar het oosten toe. Daardoor is het Paleoceen in het zuidoosten van Vlaanderen freatisch.

Onder het Paleoceen bevindt zich het **Krijt Aquifersysteem (HCOV 1100)**. Net als het Paleoceen is het Krijt alleen in het zuidoosten van Vlaanderen freatisch, elders is het afgesloten door één of meerdere kleilagen. Tenslotte is ook de **Sokkel (HCOV 1300)** een belangrijke watervoerende laag, die vooral in het westen van Vlaanderen wordt gebruikt voor waterwinning. De Sokkel heeft binnen Vlaanderen meestal een gespannen karakter.

Op basis van de HCOV kartering zijn er in Vlaanderen **grondwatersystemen en grondwaterlichamen** afgebakend. Binnen een grondwaterlichaam zijn de geochemische kenmerken min of meer constant. Een grondwaterlichaam is daarom een gepaste ruimtelijke eenheid om de kwalitatieve toestand van het grondwater - dus ook het gemiddeld gehalte zware metalen - te evalueren.

Tabel 1: Hoofdeenheden en subeenheden voor de indeling van de ondergrond volgens de Hydrogeologisch Codering van de Ondergrond in Vlaanderen (HCOV)³

Hoofdeenheid	Sub-eenheid
0100 Quartair Aquifersysteem	0110 Ophogingen
	0120 Duinen
	0130 Polderafzettingen
	0140 Alluviale deklagen
	0150 Deklagen
	0160 Pleistocene afzettingen
	0170 Maas- en Rijnafzettingen
0200 Kempens Aquifersysteem	0210 Afzettingen ten noorden van de Feldbiss-breukzone
	0220 Klei-zand-complex van de Kempen
	0230 Pleistoceen en Pliocene Aquifer
	0240 Pliocene kleiige laag
	0250 Mioceen Aquifersysteem
0300 Boom Aquitard	
0400 Oligoceen Aquifersysteem	0410 Zand van Kerniel
	0420 Klei van Kleine-Spouwen
	0430 Ruisbroek-Berg Aquifer
	0440 Tongeren Aquitard
	0450 Onder-Oligoceen Aquifersysteem
0500 Bartoon Aquitardsysteem	
0600 Ledo Paniseliaan Brusseliaan Aquifersysteem	0610 Wemmel-Lede Aquifer
	0620 Zand van Brussel
	0630 Afzettingen van het Boven-Paniseliaan
	0640 Zandige afzettingen van het Onder-Paniseliaan
0700 Paniseliaan Aquitardsysteem	
0800 Ieperiaan Aquifer	
0900 Ieperiaan Aquitardsysteem	0910 Silt van Kortemark
	0920 Afzettingen van Kortrijk
1000 Paleoceen Aquifersysteem	1010 Landeniaan Aquifersysteem
	1020 Landeniaan en Heersiaan Aquitard
	1030 Heersiaan en Opglabbeek Aquifersysteem
1100 Krijt Aquifersysteem	1110 Krijt Aquifer
	1120 Afzettingen van Vaals
	1130 Zand van Aken
	1140 Tuuronmergels op Massief van Brabant
	1150 Wealdiaan
1200 Jura - Trias - Perm	1210 Jura
	1220 Trias
	1230 Perm
1300 Sokkel	1310 Boven-Carboon
	1320 Kolenkalk
	1330 Devoon
	1340 Cambro-Siluur

³ Voor een lijst van de basiseenheden, zie <https://dov.vlaanderen.be/dovweb/html/3hcov.html>

Grondwatersystemen en grondwaterlichamen

Een **grondwatersysteem** is een deel van het grondwaterreservoir dat als een geïsoleerd systeem kan beschouwd worden. In Vlaanderen zijn zes grondwatersystemen te onderscheiden, die elk delen van verschillende HCOV eenheden omvatten. De grenzen tussen die systemen vallen samen met fysieke grenzen die een barrière vormen voor de grondwaterstroming: dikke kleilagen, geologische grenzen, enzovoort.

Omdat grondwatersystemen verschillende afzettingen omvatten, zijn de geochemische kenmerken binnen één systeem allesbehalve uniform. Die uiteenlopende geochemische karakteristieken zorgen er voor dat het gehalte zware metalen dat van nature in het grondwater aanwezig is binnen één grondwatersysteem sterk kan variëren.

De grondwatersystemen zijn verder opgedeeld in **grondwaterlichamen** die wel min of meer uniform zijn qua geochemische eigenschappen. In totaal zijn er in Vlaanderen 42 grondwaterlichamen afgebakend, waarvan er 25 freatisch zijn en 17 gespannen. Omdat een grondwaterlichaam uniforme geochemische eigenschappen heeft, is er binnen een grondwaterlichaam niet zo veel variatie in (1) de hoeveelheid zware metalen die er van nature aanwezig is en (2) de condities (pH, redoxpotentiaal, geleidbaarheid, ...) die bepalend zijn voor het verloop van chemische reacties waarbij zware metalen neerslaan of in oplossing gaan. Daarom zal een belasting met een welbepaalde hoeveelheid zware metalen (die door menselijk toedoen in het milieu zijn terechtgekomen) binnen één grondwaterlichaam steeds een gelijkaardig effect hebben op de concentratie van die metalen in het grondwater.

2.2 Mobiliteit van zware metalen

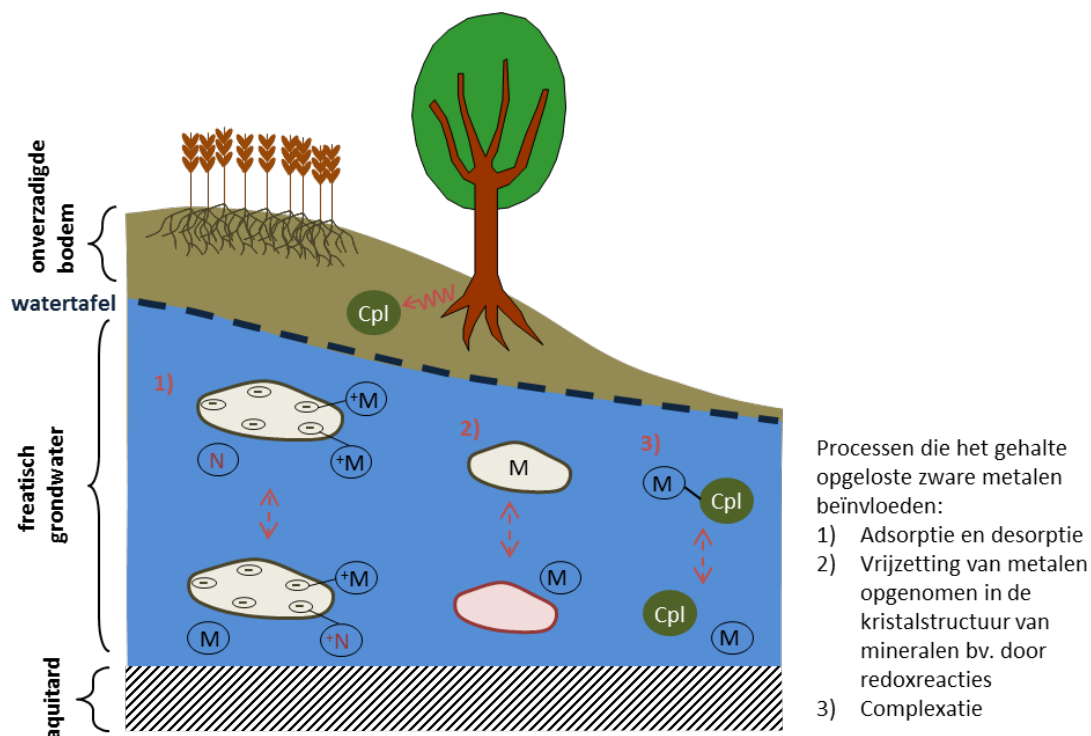
2.2.1 Processen die de mobiliteit beïnvloeden

Zware metalen komen onder verschillende vormen voor in de ondergrond. Met de '**speciatie**' van een metaal wordt de vorm of vormen bedoeld waaronder dat metaal op een bepaalde plaats terug te vinden is. Dit kunnen in principe vaste, opgeloste of vluchtige verbindingen zijn, al zijn die laatste minder relevant voor de problematiek van zware metalen in het grondwater. Zware metalen die behoren tot de vaste fractie van de ondergrond kunnen deel uitmaken van het kristalrooster van mineralen. Ze kunnen opgenomen zijn zand- of kleipartikels (silicaten o.a. glauconiet), in zouten (sulfiden zoals pyriet, carbonaten) of in oxiden of hydroxiden van ijzer (Fe), aluminium (Al) of mangaan (Mn). Daarnaast kunnen zware metalen in de vaste fractie vastgehecht of geadsorbeerd zijn aan het oppervlak van partikels, voornamelijk aan klei, oxiden of organische stofpartikels. Het oppervlak van die partikels is negatief geladen waardoor (positief geladen) metaalionen zich erop kunnen vastzetten.

De **oplosbaarheid van metaalverbindingen** is bepalend voor de snelheid waarmee die metalen zich in het grondwater kunnen verspreiden: des te hoger de oplosbaarheid, des te makkelijker zullen metalen met het grondwater meegevoerd worden. Verschillende processen kunnen ervoor zorgen dat zware metalen uit de vaste fractie in oplossing gaan of omgekeerd. De meest relevante processen zijn redoxreacties, adsorptie/desorptie en complexatie (Figuur 3):

- Bij een **redoxreactie** wordt het metaal omgezet naar een andere vorm die meer of minder oplosbaar kan zijn, wat de metaalconcentratie in het grondwater kan doen stijgen of dalen. Een voorbeeld van een redoxreactie is de oxidatie van het mineraal pyriet (ijzersulfide), een proces dat een belangrijke invloed uitoefent op de concentraties zware metalen in verschillende Vlaamse grondwaterlichamen.

- Bij **adsorptie of desorptie** worden de beschikbare plaatsen op het oppervlak van de klei- of organische stofpartikels door andere ionen ingenomen. Daarbij kunnen geadsorbeerde metalen vrijkomen of kunnen metalen uit het grondwater geadsorbeerd worden.
- Geadsorbeerde metalen kunnen onder meer in oplossing gaan door **complexen** te vormen met anorganische stoffen (hydroxide, chloride, ...) of met organische verbindingen die bv. door planten uitgescheiden worden. De complexatie van metalen in oplossing kan evenzeer leiden tot neerslagvorming en tot een daling van de concentratie van dat metaal in het grondwater.



Figuur 3: Processen die de oplosbaarheid van zware metalen in het grondwater beïnvloeden (Cpl: complexerende stof, M: zwaar metaal; N: ander kation)

2.2.2 Verdeelcoëfficiënt als indicator voor de mobiliteit van zware metalen

Het effect van geochemische processen op de metaalconcentratie in het grondwater verschilt van stof tot stof en is bovendien afhankelijk van omgevingsvariabelen zoals de zuurtegraad. De **verdeelcoëfficiënt (Kd, liter/kg)** is een maat voor de mobiliteit van zware metalen in het grondwater. Kd is de verhouding van de concentratie van een metaal (mg/kg) in de vaste fase ten opzichte van de concentratie opgelost in het grondwater of het bodemvocht (mg/liter). Des te groter Kd, des te meer metalen vastgehouden worden in de vaste fase, des te minder snel metalen in oplossing zullen gaan. Een grote Kd wijst dus op een relatief lage kans dat het metaal aangetroffen wordt in het grondwater. Kd is echter niet alleen afhankelijk van de stof, maar ook van omgevingskenmerken zoals de zuurtegraad (pH). Eenzelfde metaal kan zich in verschillende omgevingen anders gedragen. De Kd zal bovendien een andere waarde aannemen in de onverzadigde bodem (die overwegend zuurstofrijk en dus oxiderend is) als in het grondwater. Kd-waarden van eenzelfde stof kunnen onder uiteenlopende omstandigheden meer dan een factor 100 afwijken. Dat blijkt onder meer uit de Kd-waarden vastgesteld i.o.v. OVAM (Tabel 2) bij bodemverontreiniging in Vlaanderen. Kd-waarden gerapporteerd in andere bronnen⁴ vallen bovendien niet altijd binnen de range opgegeven in Tabel 2.

⁴ Bv. literatuuroverzicht van de US EPA: Allison, J.D., Allison, T.L. 2005. [Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste](#). EPA/600/R-05/074.

Vanwege die grote variabiliteit, moeten we voorzichtig omspringen met literatuurwaarden over Kd als we die waarden willen gebruiken om metaalconcentraties in grondwater te verklaren. Desalniettemin zijn er enkele algemene trends af te leiden:

- **Zeswaardig chroom** is volgens vrijwel alle bronnen zeer mobiel (zeer lage Kd) in alle omstandigheden
- **Cadmium en zink** hebben eveneens een lage Kd, maar de oplosbaarheid neemt sneller af bij ongunstige omstandigheden (hogere pH). Dat verklaart waarom het literatuuroverzicht van US EPA vrij hoge maximale waarden meldt voor deze twee metalen. De maxima liggen in de buurt van de maximale Kd van lood, een metaal dat weinig mobiel is.
- **Arseen, nikkel en koper** hebben volgens Tabel 2 een gemiddelde Kd-waarde. Het literatuuroverzicht van US EPA vermeldt daarentegen eerder lage Kd-waarden voor nikkel en koper maar bevestigt wel de gemiddelde waarde voor arseen.
- **Lood, kwik en driewaardig chroom** hebben volgens nagenoeg alle bronnen een hoge Kd (relatief weinig metaal aanwezig in grondwater).

Tabel 2: Verdeelcoëfficiënten (Kd) van verschillende zware metalen. Hoe hoger Kd, des te minder mobiel het metaal.

Metaal	Kd (liter/kg)*		Voornaamste beïnvloedende factoren
	Minimum	Maximum	
Arseen (As)	90	28000	Kd neemt toe bij hoger totaal As-gehalte en bij hoger kleigehalte
Cadmium (Cd)	15	2700	Kd neemt toe bij hogere pH en bij hogere CEC (kationenuitwisselingscapaciteit)
Chroom III (Cr)	1700	22000	Kd neemt toe bij hogere pH
Chroom VI (Cr)	1	50	Kd neemt toe bij lage pH
Koper (Cu)	300	31000	Kd neemt toe bij hogere pH en bij hogere koolstofgehalte
Nikkel (Ni)	200	1530	Kd neemt toe bij hoge pH
Lood (Pb)	1400	456000	Kd neemt toe bij hogere pH en bij hogere totaal Pb gehalte
Zink (Zn)	10	3100	Kd neemt toe bij hogere pH

* Kd waarden afgeleid uit Smolders, E., Degryse, F., De Brouwere, K., Van Den Brande, K., Cornelis, C., Seuntjens, P. Bepaling van veldgemeten verdelingsfactoren van zware metalen bij bodemverontreiniging in Vlaanderen. Studie i.o.v. OVAM. Deze studie bevat geen waarden voor kwik, boor, en kobalt.

Over boor en kobalt geven de studie van US EPA en de studie i.o.v. OVAM geen informatie. Elders⁵ wordt vermeld dat **kobalt** mobieler is dan lood, (driewaardig) chroom, nikkel en zink, maar minder mobiel dan cadmium. Bij hogere pH neemt de hoeveelheid kobalt in oplossing af door adsorptie en de vorming van onoplosbare (hydroxide-)verbindingen. **Boor** zou in vergelijking met andere zware metalen een hoge mobiliteit hebben⁶. De mobiliteit van boor neemt af naarmate de pH toeneemt⁷.

⁵ p. 10 in Kim, J.H., Gibb, H.J., Howe, P.D. 2006. Concise international chemical assessment document 69. Cobalt and inorganic cobalt compounds. World Health Organization.

⁶ Er zijn weinig literatuurgegevens over de mobiliteit van boor. Mahmood-UI-Hassan et al. (2008, 'Boron and zinc transport through intact columns of calcareous soils', gepubliceerd in Pedosphere 18, 524-532) bepaalden de Kd van boor en zink door een studie op kalkgronden en stelden vast dat de Kd van boor in die omstandigheden meer dan een factor 10 lager is dan de Kd van zink.

⁷ Goldberg, S. 1997. Reaction of boron with soils. Plant and soil 193, 35-48.

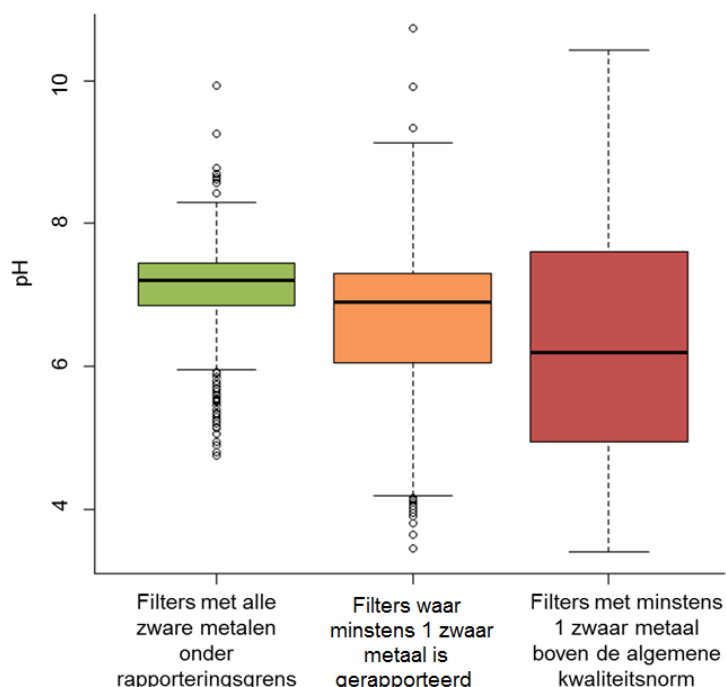
2.2.3 Invloed van de zuurtegraad op de mobiliteit van zware metalen

De meeste zware metalen treffen we als kation (positief geladen deeltje) aan in het grondwater. Die metalen zijn meer mobiel in een zuur dan in een neutraal of basisch milieu. In zure omstandigheden is het oppervlak van kleipartikels immers positief geladen. Daardoor wordt de adsorptie van positief geladen zware metalenionen bemoeilijkt. In watervoerende lagen met een lagere pH is de kans dus relatief groot dat we die zware metalen in het grondwater aantreffen.

Arseen en chroom kunnen als anion (negatief geladen deeltje) voorkomen. Arseen vinden we zelfs uitsluitend als anion terug (als 5-waardig arsenaat of 3-waardig arseniet). Verhoging van de pH belemmert bijgevolg de adsorptie van arseen. De mobiliteit neemt daardoor af. Chroom kan zowel in anion- (6-waardige chroom) als in kationvorm (3-waardige vorm) aangetroffen worden. De impact van de pH op de adsorptie van chroom - en dus ook de kans dat chroom in het grondwater terecht komt – hangt af van de vorm waaronder chroom voorkomt. Vandaar dat in Tabel 2 twee Kd waarden zijn vermeld. De mobiliteit van 6-waardig chroom is hoog en neemt toe bij stijgende pH. 3-waardig chroom is daarentegen minder mobiel en de mobiliteit ervan verlaagt naarmate de pH hoger wordt.

Figuur 4 geeft de variatie van de pH weer in functie van het voorkomen van zware metalen in het grondwater volgens metingen uitgevoerd door VMM in 2011. De figuur bevestigt tot op zekere hoogte de algemene verwachting dat de mobiliteit van de meeste zware metalen toeneemt naarmate de pH daalt. De mediaan van de pH is bijvoorbeeld lager voor de filters waar een of meer zware metalen zijn gerapporteerd in concentraties boven de grondwaterkwaliteitsnorm (weergegeven in rood) dan op filters waarvoor geen zware metalen zijn gerapporteerd (in groen).

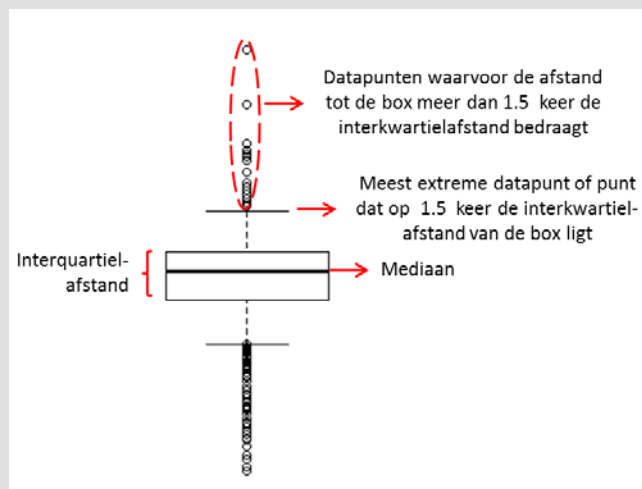
Figuur 4 toont eveneens aan dat er binnen de filters waar hoge concentraties zware metalen voorkomen een grote variatie optreedt qua pH. Dat wil zeggen dat problemen met zware metalen in het grondwater niet uit te sluiten zijn in basische milieus. Wellicht is de aard van de problematiek in die milieus verschillend van deze in zure omstandigheden. Daar zullen we verderop in dit rapport op ingaan, wanneer de verklarende factoren van het voorkomen van zware metalen per stof besproken worden (3.2).



Figuur 4: Variatie in de pH in functie van het voorkomen van zware metalen in het grondwater⁸

⁸ Gegevens van de meetnetten van VMM voor 2011. Zie 3.1.1 voor de beschrijving van de dataset en 3.1.2 voor de normering.

Hoe een boxplot interpreteren?



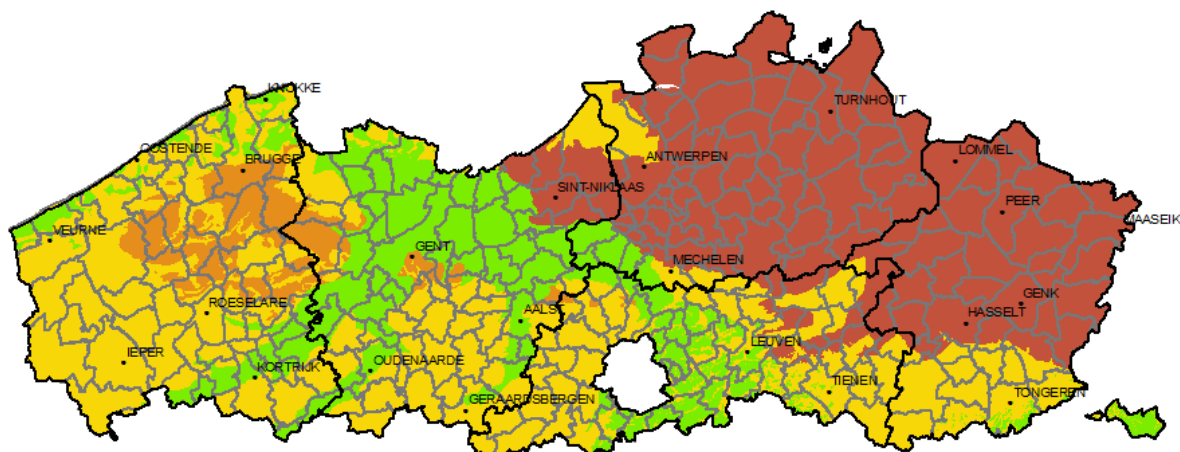
Een boxplot vat de statistische verdeling van data samen. De helft van de datapunten bevinden zich in de box. De horizontale lijn binnen de box duidt de mediaan aan. Boven- en onderkant van de box bevinden zich ter hoogte van het 25^{ste} en 75^{ste} percentiel. De dikte van de box stemt dus overeen met de interkwartielafstand. De lijnen die vertrekken vanuit de box reiken tot het meest extreme datapunt. Als er datapunten zijn die meer dan 1.5 keer de interkwartielafstand van de box verwijderd zijn, dan wordt de lengte van de lijn beperkt tot die afstand. Meer extreme datapunten

worden apart weergegeven. Die punten zijn als uitbijters ('outliers') te beschouwen. Ze hebben een uitzonderlijk hoge of lage waarde, wat erop kan wijzen dat de waarneming in bijzondere omstandigheden is gebeurd, dat er meetfouten zijn opgetreden, enz.

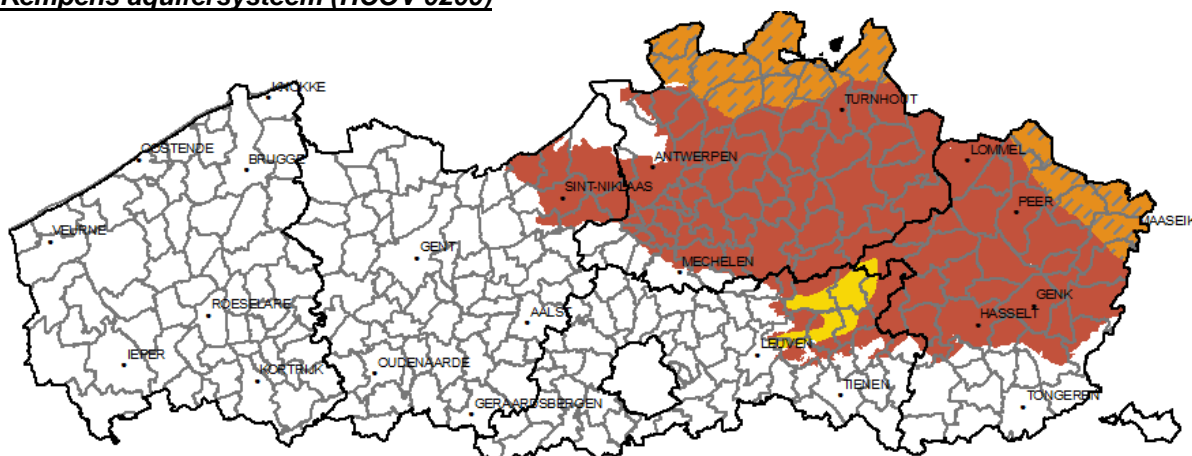
De zuurtegraad van het grondwater varieert binnen Vlaanderen aanzienlijk van plaats tot plaats, maar is binnen eenzelfde grondwaterlichaam toch enigszins uniform. Dat maakte het mogelijk om achtergrondniveaus te bepalen per grondwaterlichaam. Die achtergrondniveaus zijn wettelijk vastgelegd. In de wetgeving is een minimale en een maximale waarde vermeld, die samen indicatief zijn voor de pH bij normale (d.i. weinig door de mens beïnvloede) condities. Figuur 5 geeft het gemiddelde van het wettelijk bepaalde minimale en maximale achtergrondniveau weer. De eerste kaart van Figuur 5 gaat over de pH in de dagzomende delen van de freatische grondwaterlichamen. Op de overige kaarten is de pH van de diepere grondwaterlichamen voorgesteld. Uit Figuur 5 blijkt dat het freatisch grondwater in de meeste gevallen zuur tot neutraal is. Binnen het freatisch grondwater vinden we enkel aan de Kust, in het zuidoosten van Vlaanderen (Tongeren, Voeren) en in de Vlaamse Vallei (grote riviervalleien in de provincies Oost- en West-Vlaanderen en in het oosten van Vlaams-Brabant) licht basische condities terug. Langs de Kust kan deze wat hogere pH aan twee zaken te wijten zijn. Ten eerste is het grondwater er verzilt en zout water heeft steeds een hogere pH dan zoet water (pH zeewater = 8.5). Ten tweede bevatten de afzettingen aan de Kust veel schelpresten die rijk zijn aan kalk. Kalk beschermt tegen verzuring: de kalk gaat met zure elementen reageren waardoor deze geneutraliseerd worden. Kalk verhoogt met andere woorden de buffercapaciteit van sedimenten en leidt daardoor tot een hogere pH. De hogere buffercapaciteit door de aanwezigheid van kalk verklaart eveneens de hoge pH in het zuidoosten van Vlaanderen, waar het freatisch pakket bestaat uit kalkrijk krijtgesteente. Hetzelfde proces speelt mogelijk ook in de Vlaamse Vallei een rol. In het Kempens Aquifer Systeem in de provincie Antwerpen en het noorden van de provincie Limburg zien we het omgekeerde gebeuren. De ondergrond bestaat hier uit ontkalkt zand, dat een lage buffercapaciteit heeft. Dat verklaart waarom we in de Kempen uitgesproken zuur (gemiddelde pH < 6) grondwater aantreffen.

Semi-freatische en gespannen grondwaterlichamen hebben in het algemeen een hogere pH dan de freatische grondwaterlichamen. Het is opvallend dat binnen eenzelfde HCOV- eenheid, dus binnen afzettingen met gelijkaardige mineralogie, de gespannen delen een iets hogere pH hebben dan de semi-freatische delen, die op hun beurt iets basischer zijn dan de freatische delen. In de Sokkel vinden we de hoogste pH-waarden terug. Dat komt doordat er nog zout aanwezig is in de diepere delen van de Sokkel. Het Sokkelwater is plaatselijk nog aan het verzoeten en is elders pas recent verzoet. Daarom heeft het een andere chemische samenstelling dan de ondiepere watervoerende lagen, onder meer een hogere pH.

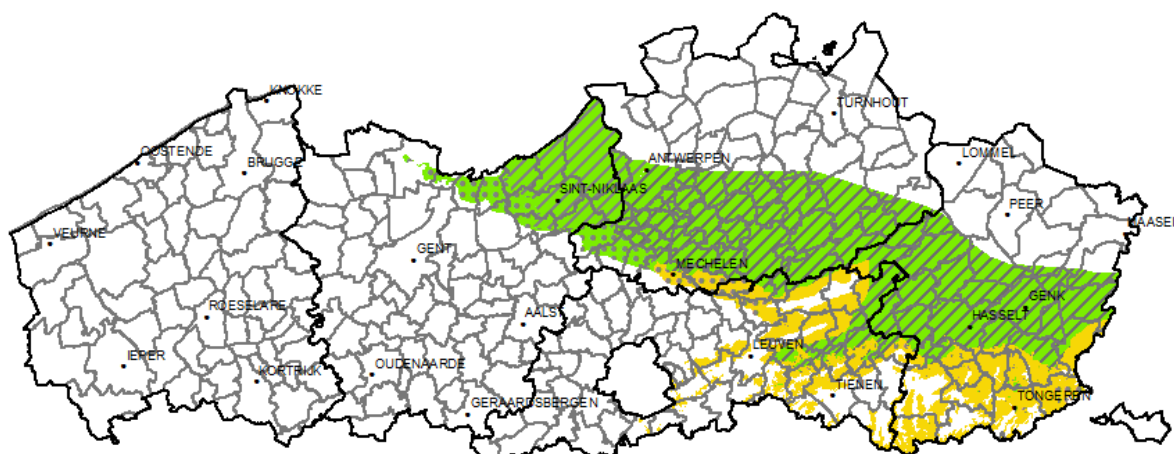
Dagzomende freatische grondwaterlichamen



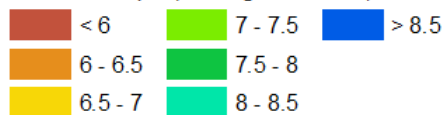
Kempens aquifersysteem (HCOV 0200)



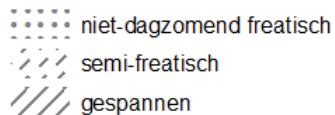
Oligoceen Aquifersysteem (HCOV 0400)





Gemiddelde pH (achtergrondniveau):



Regime:

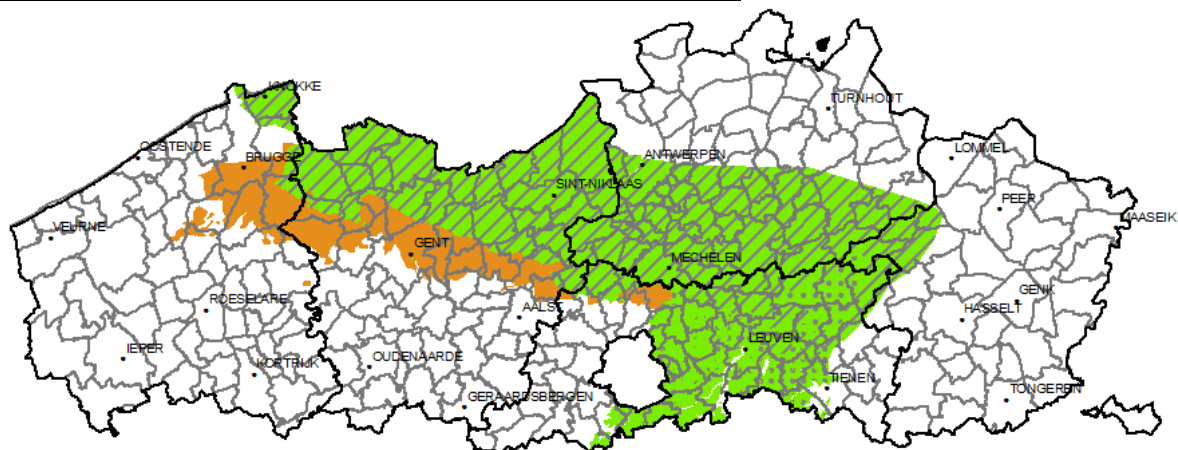


 Provinciegrens

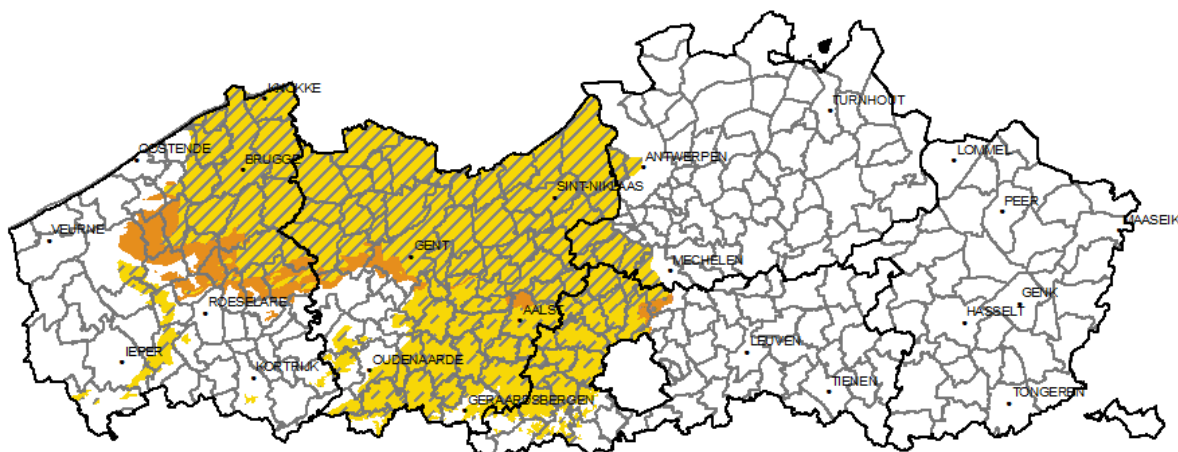
 Gemeentegrens



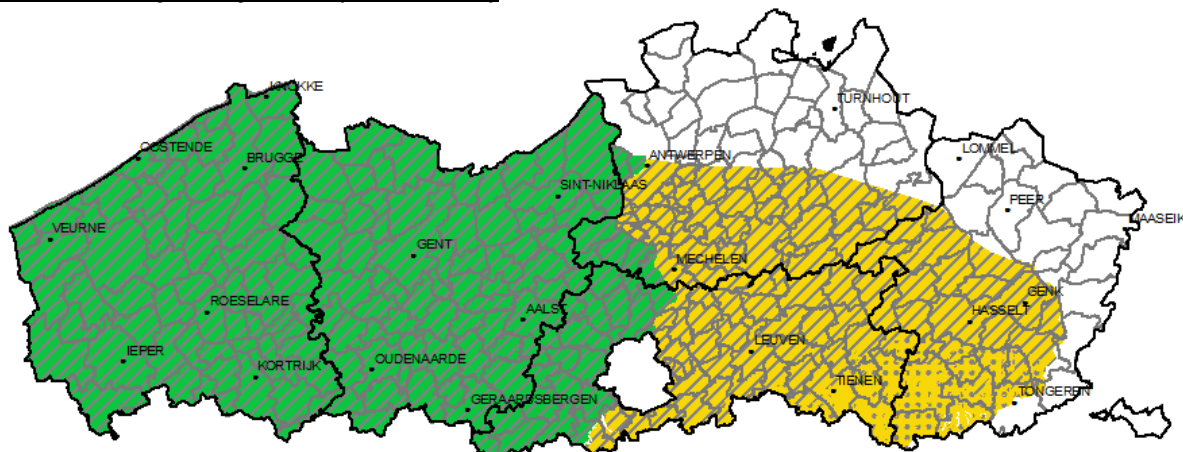
Leido Paniseliaan Brusseliana Aquifersysteem (HCOV 0600)



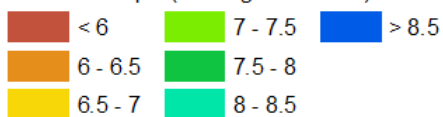
Ieperiaan Aquifersysteem (HCOV 0800)



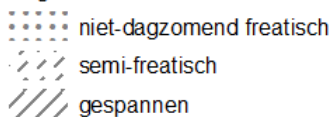
Paleoceen Aquifersysteem (HCOV 1000)





Gemiddelde pH (achtergrondniveau):

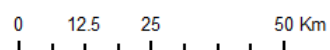


Regime:

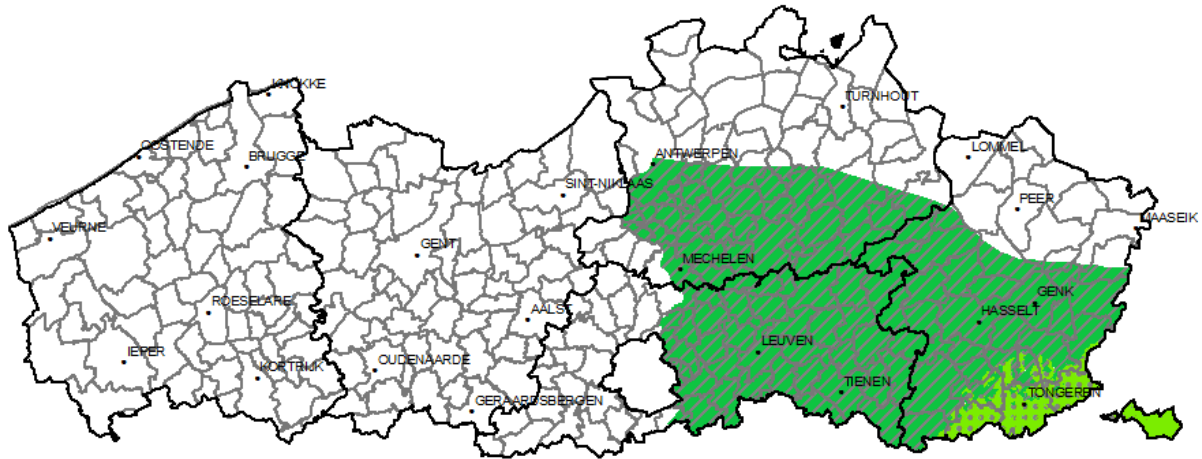


 Provinciegrens

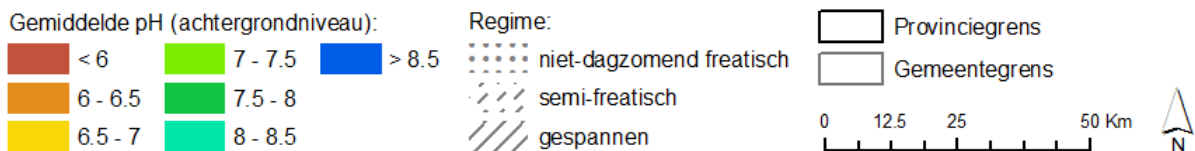
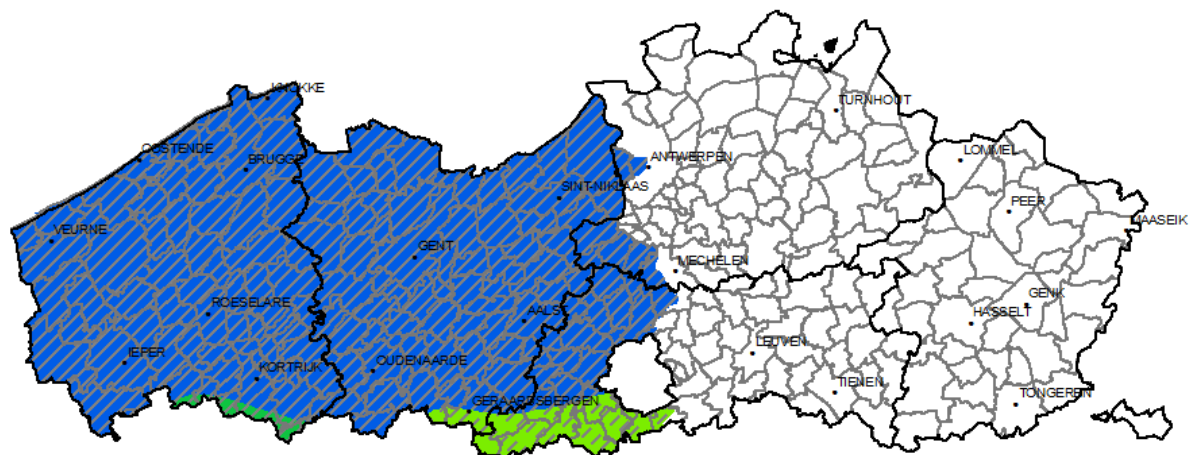
 Gemeentegrens



Krijt Aquifersysteem (HCOV 1100)



Sokkel (HCOV 1300)



Figuur 5: Achtergrondniveau van de gemiddelde pH voor de dagzomende freatische en de dieper gelegen freatische, semi-freatische en gespannen grondwaterlichamen

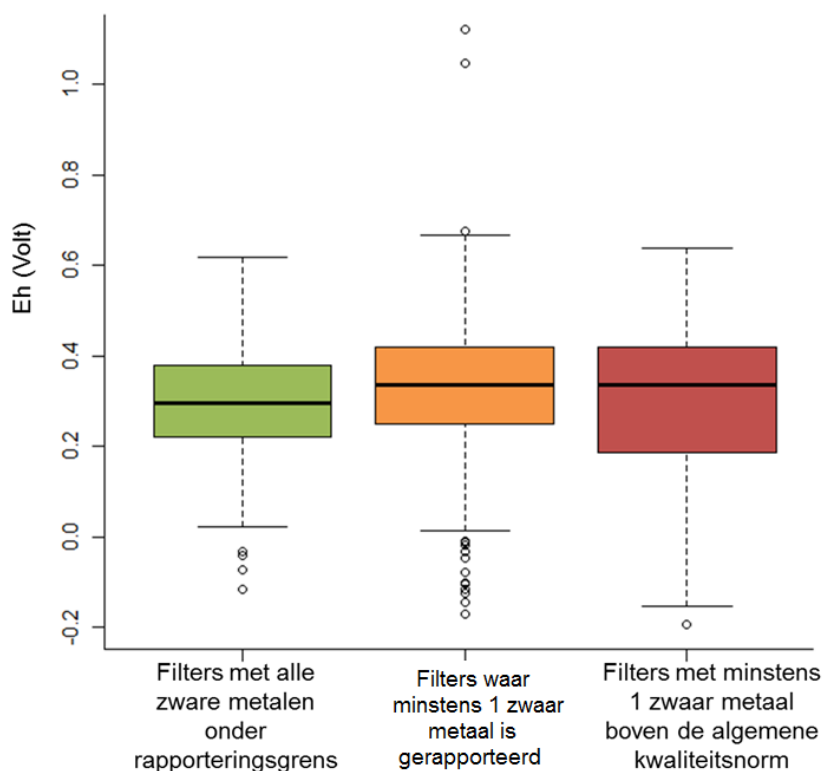
2.2.4 Invloed van de redoxpotentiaal op de mobiliteit van zware metalen

De redoxpotentiaal (Eh, uitgedrukt in Volt) is een maat voor het oxiderend of reducerend karakter van een (grondwater)milieu. Hoe hoger de redoxpotentiaal, des te meer oxiderend is de omgeving. In een freatisch grondwaterreservoir neemt de redoxpotentiaal gewoonlijk af met de diepte. Juist onder de watertafel zijn de meest oxiderende omstandigheden terug te vinden, terwijl we op grote diepte meestal uitgesproken reducerende condities aantreffen. In gespannen watervoerende lagen worden normaal gezien - als er geen significante beïnvloeding is door de mens - reducerende condities teruggevonden. Als er uit een gespannen laag te veel grondwater onttrokken wordt kan het gespannen karakter van die laag echter verloren gaan. Dan kan er zuurstof aangezogen worden zodat er toch oxidatie kan plaatsgrijpen.

Oxidatie en reductie kunnen ertoe leiden dat zware metalen onder een andere vorm gaan voorkomen in de ondergrond waardoor die metalen sneller in het grondwater kunnen belanden of net opgenomen gaan worden in de matrix. In de meeste gevallen neemt de mobiliteit van zware metalen af als de redoxpotentiaal kleiner wordt⁹, maar ook het omgekeerde kan zich voordoen. Wat precies het effect is van de redoxpotentiaal op de mobiliteit van zware metalen, verschilt van stof tot stof. Die verschillen laten we hier voorlopig buiten beschouwing. In ieder geval kunnen menselijke activiteiten die de redoxomstandigheden veranderen (bv. overexploitatie van gespannen watervoerende lagen) een belangrijke indirecte invloed uitoefenen op de concentraties zware metalen in het grondwater.

Het meten van de redoxpotentiaal van een grondwaterstaal is geen eenvoudige taak. Om een betrouwbare meting te verkrijgen, mogen de redoxomstandigheden niet wijzigen tijdens de staalname en de meting. Het staal mag daarom niet in contact komen met lucht en dat is praktisch moeilijk te realiseren.

Figuur 6 geeft de variatie weer in de redoxpotentialen gemeten tijdens de campagnes die in 2011 in opdracht van VMM zijn uitgevoerd (3.1). Er is op het eerste gezicht weinig verschil tussen de gemiddelde redoxpotentiaal van de filters waarvoor geen zware metalen zijn gerapporteerd (in groen) en deze waar zware metalen zijn gevonden in concentraties onder of boven de grondwaterkwaliteitsnorm (in oranje en rood). Het is wel opmerkelijk dat bij de laatste twee groepen iets meer extreme potentialen gemeten zijn, zowel extreem hoge als extreem lage waarden



Figuur 6: Variatie in de redoxpotentiaal (Eh) in functie van het voorkomen van zware metalen in het grondwater¹⁰

De afwezigheid van een duidelijk verband tussen de redoxpotentiaal en het voorkomen van zware metalen in het grondwater maakt nogmaals duidelijk dat de concentraties zware metalen in het

⁹ Zie p. 24 in: [Steketee, J. 2007. Zware metalen. SKB Cahier. 74 p.](#)

¹⁰ Gegevens van de meetnetten van VMM voor 2011. Zie 3.1.1 voor de beschrijving van de dataset en 3.1.2 voor de normering.

grondwater niet afdoende verklaard kunnen worden door één dominant mechanisme. Integendeel, er zijn uiteenlopende processen aan het werk. Sommige van die processen worden in gang gezet in reducerende omstandigheden, andere in oxiderende. Welke processen een bepalende rol kunnen spelen is afhankelijk van de stof (3.2). Of die processen daadwerkelijk plaatsgrijpen hangt niet alleen af van de redoxcondities, maar ook van de mineralogische samenstelling van de ondergrond en de aanvoer van oxidatoren. Afhankelijk van de locatie binnen het grondwaterreservoir kunnen verschillende stoffen als oxidator optreden: zuurstof, nitraat, mangaan- of ijzeroxide, ... (zie kader). Extra aanvoer van oxidatoren door menselijke activiteiten (i.h.b. aanvoer nitraat door overbemesting) kan bijgevolg een invloed hebben op de concentratie zware metalen in het grondwater.

Verticale variatie van de redoxpotential in freatische grondwaterlichamen

In freatische grondwaterlichamen vertoont de redoxpotential een verticale gradiënt waarin verschillende zones te onderscheiden zijn, naargelang welke stof als oxidator zal optreden¹¹:

1. **Oxische zone:** bevindt zich nabij de watertafel. Zuurstof treedt op als oxidator en kan bv. sulfiden, ijzer of mangaan oxideren.
2. **Anoxische zone:** hier komt geen opgeloste zuurstof voor in het grondwater. De zone wordt verder onderverdeeld in 3 delen:
 - a. **Postoxische zone:** er bevinden zich geen meetbare concentraties opgeloste sulfiden in het grondwater. In deze zone fungeren de volgende stoffen achtereenvolgens als oxidator:
 - i. Nitraat
 - ii. Mangaan- en ijzeroxiden
 - b. **Sulfidische zone:** door de bacteriële reductie van sulfaat ontstaan meetbare concentraties sulfide in het grondwater
 - c. **Methanische zone:** bij de reductie van ijzeroxides m.b.v. bacteriën wordt methaan gevormd

Metaal(hydr)oxiden en –sulfiden kunnen geassocieerd zijn met zware metalen. Bij de vorming of afbraak van die verbindingen kunnen bijgevolg zware metalen vastgelegd of vrijgezet worden.

¹¹ Vereenvoudigde voorstelling van de classificatie van Berner, R.A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. Journal of Sedimentary Petrology 51, 359-365.

3 Zware metalen in het grondwater: resultaten meetcampagnes 2011

3.1 Welke zware metalen treffen we aan in het grondwater?

3.1.1 Wat, waar en wanneer wordt er gemeten?

De Vlaamse Milieumaatschappij beheert twee meetnetten waar op regelmatige basis grondwaterstalen worden genomen en onderzocht op de aanwezigheid van zware metalen: het freatisch en het primair grondwatermeetnet. Het freatisch meetnet wordt twee maal per jaar bemonsterd. Het is opgezet om te voldoen aan de verplichtingen in het kader van de Nitraatrichtlijn en de Kaderrichtlijn Water. De filters waarlangs grondwater bij de staalname onttrokken wordt, bevinden zich bijna steeds in freatische watervoerende lagen. Een put van het freatisch meetnet kan wel meerdere filters bevatten. Die filters bevinden zich dan op verschillende dieptes. Het primair meetnet heeft een andere doelstelling dan het freatisch meetnet. Het is opgericht om de kwaliteit en kwantiteit van de grondwatervoorraden op te volgen. De filters zijn geïnstalleerd in aquifers die een significante bijdrage leveren tot de watervoorziening. Dat kunnen zowel gespannen als freatische lagen zijn. Op de filters van het primair meetnet worden maximaal een keer per jaar kwaliteitsanalyses uitgevoerd.

In dit rapport worden de resultaten van de meetcampagnes die uitgevoerd zijn in 2011 voorgesteld. Daarbij is gebruik gemaakt van de metingen op zowel het primair als het freatisch meetnet. In totaal is de aanwezigheid van zware metalen in 2011 voor 5192 filters onderzocht geweest. Die filters bevinden zich verspreid over 2472 putten. Indien er voor eenzelfde filter in 2011 twee metingen zijn uitgevoerd voor eenzelfde stof wordt in dit rapport de gemiddelde waarde gepresenteerd.

De volgende stoffen komen aan bod: arseen (As), boor (B), cadmium (Cd), chroom (Cr), kobalt (Co), koper (Cu), kwik (Hg), nikkel (Ni), lood (Pb) en zink (Zn). Boorconcentraties zijn in 2011 alleen voor de filters van het primair meetnet onderzocht. De aanwezigheid van de overige stoffen is zowel voor het freatisch meetnet als voor het primair meetnet geanalyseerd. Bij alle staalnames zijn de meest courante kwaliteitskenmerken (hoofdanionen, hoofdkationen en algemene kwaliteitskenmerken zoals geleidbaarheid, pH, ...) gemeten. Die resultaten zullen we verderop in dit rapport gebruiken om de mogelijke oorzaken van het voorkomen van zware metalen in het grondwater te onderzoeken.

Rapporteringsgrenzen en berekening van de gemiddelde concentratie per meetfilter

Wat is een rapporteringsgrens? De minimale concentratie waarin een metaal moet aanwezig zijn in het grondwaterstaal opdat de concentratie met voldoende zekerheid gekwantificeerd kan worden¹².

Wat als de concentratie beneden de rapporteringsgrens ligt? Dan wordt de concentratie gelijk gesteld met de helft van de rapporteringsgrens. De analyses zijn echter door verschillende labo's uitgevoerd en soms gebruiken labo's voor eenzelfde metaal verschillende rapporteringsgrenzen. In dat geval zijn alle meetwaarden beneden de hoogste gebruikte rapporteringsgrens gelijk gesteld aan de helft van die hoogste grenswaarde. De hoogste gebruikte rapporteringsgrenzen in 2011 zijn weergegeven in Tabel 3.

¹² De rapporteringsgrens is dus groter of gelijk aan de detectielimiet d.i. de minimale concentratie waarin een metaal moet aanwezig zijn in het grondwaterstaal opdat het door het labo teruggevonden zou worden.

3.1.2 Wanneer is het gehalte zware metalen te hoog?

Het is niet abnormaal dat we zware metalen aantreffen in het grondwater, want de meeste van die metalen komen van nature in het grondwater voor. Sommige zijn zelfs cruciaal voor de gezondheid van planten, dieren of mensen. Te hoge concentraties kunnen echter schadelijk zijn. Om in te schatten of een bepaalde concentratie van een welbepaald zwaar metaal nog aanvaardbaar is, bestaan er wettelijke normen die als toetsingskader kunnen dienen.

In 2010 zijn de **milieukwaliteitsnormen voor grondwater** (verderop 'grondwaterkwaliteitsnormen' genoemd) vastgelegd¹³. Concentraties boven de algemene grondwaterkwaliteitsnorm (Tabel 3) zijn echter niet noodzakelijk te wijten aan vervuiling. Sommige afzettingen bevatten nu eenmaal hoge gehalten aan zware metalen, wat ertoe kan leiden dat de concentratie zware metalen in het grondwater boven de algemene grondwaterkwaliteitsnorm ligt, ook al is het grondwaterreservoir ongerept. Om dat op te vangen is het begrip **achtergrondniveau** ingevoerd. Achtergrondniveaus geven de verwachte concentratie aan voor een bepaalde stof in een bepaald grondwaterlichaam. Ligt het achtergrondniveau boven de algemene grondwaterkwaliteitsnorm, dan duiden concentraties boven de algemene norm niet noodzakelijk op een grote menselijke impact en dient het achtergrondniveau als basis voor de beoordeling van de grondwaterkwaliteit. Voor de volgende metalen en grondwaterlichamen gebeurt de kwaliteitsbeoordeling daarom op basis van niveaus die afwijken van deze in Tabel 3:

- Arseen in de kust- en polderafzettingen: in de grondwaterlichamen binnen KPS_0160 bedraagt het achtergrondniveau 60 µg per liter.
- Nikkel in delen van het Maassysteem en het Centraal Kempisch systeem: er is een achtergrondniveau van 60 µg per liter in MS_0200_GWL_1 (HCOV 0200 ten zuiden van breukzone) en van 50 µg per liter in CKS_0220_GWL_1 (noordelijk deel van het Centraal Kempisch Systeem, freatisch deel boven het klei-zand complex van de Kempen).

Tabel 3: Rapporteringsgrenzen (hoogst gebruikte grens voor de campagnes in 2011) en normen voor de aanwezigheid van zware metalen in het grondwater

Metaal	Rapporteringsgrens (µg/liter)	Algemene grondwaterkwaliteitsnorm (µg/liter)	Drinkwaternorm (µg/liter)
Arseen (As ^{tot})	5	20	10
Boor (B ^{tot})	100	1000	1000
Cadmium (Cd ²⁺)	0.5	5	5*
Chroom (Cr ^{tot})	5	50	50
Kobalt (Co ^{tot})	5	n.a.	n.a.
Koper (Cu ^{tot})	5	100	2000**
Kwik (Hg ^{tot})	0.5	1	1
Lood (Pb ^{tot})	5	20	10***
Nikkel (Ni ²⁺)	5	40	20
Zink (Zn ²⁺)	10	500	5000****

* streefwaarde: 3 µg/liter

** streefwaarden: 100 µg/liter aan ingang waterdistributienetwerk en 1000 µg/liter aan de grens tussen het waterdistributienetwerk en het huishoudelijke leidingnet

*** geldig vanaf 25.12.2013 en gemeten aan de kraan. Tot die datum bedraagt de norm 25 µg/liter.

**** streefwaarde aan uitgang waterzuiveringsinstallatie: 200 µg/liter

¹³ Bijlage 2.4.1 van het Besluit van de Vlaamse Regering van 1 juni 1995 aangepast via het Besluit van de Vlaamse Regering van 21 mei 2010.

Achtergrondniveaus zijn afgeleid van gemeten concentraties zware metalen in 2006, namelijk door het 90^{ste} percentiel te bepalen van de gemeten concentraties in stalen zonder merkbare menselijke beïnvloeding. Zo werden bv. stalen met een nitraatgehalte groter dan 10 mg per liter niet mee genomen in de analyse.

Naast de grondwaterkwaliteitsnormen zijn de **drinkwaternormen**¹⁴ richtinggevend om het gehalte zware metalen in het grondwater te evalueren. Die normen gelden in principe voor de kwaliteit van het water aan de kraan, dat wil zeggen, na zuivering van het grondwater en transport tot bij de gebruiker. Voor sommige stoffen (arseen, nikkel, lood) is de drinkwaternorm strenger dan de algemene grondwaterkwaliteitsnorm, voor andere stoffen (koper, zink) geldt het omgekeerde. Dat laatste doet zich voor bij stoffen die weinig toxisch zijn en die in ons drinkwater kunnen belanden tijdens het transport van bron tot kraan, door corrosie van waterleidingen. In die gevallen vermeldt de wetgeving ook een streefwaarde aan de uitgang van de waterzuiveringsinstallatie. Die streefwaarde bedraagt slechts 4 à 5 % van de norm en is relevanter voor de beoordeling van de kwaliteit van het grondwater. Lood kan eveneens in het drinkwater terechtkomen door corrosie van waterleidingen, maar is in tegenstelling tot koper en zink reeds toxisch in kleine concentraties. Vandaar dat de drinkwaternorm laag is en weinig verschilt van de grondwaterkwaliteitsnorm.

3.1.3 Waar zijn er zware metalen aangetroffen in het grondwater?

Op de meeste plaatsen in Vlaanderen komen een of meer zware metalen voor in het grondwater. In 72% van de onderzochte putten en 69% van de geanalyseerde stalen is in 2011 minstens een zwaar metaal gerapporteerd. Daarenboven is in 19% van de putten en 12% van de filters minstens een stof gevonden in een concentratie boven de grondwaterkwaliteitsnorm. Figuur 7 geeft weer voor welke putten zware metalen zijn gerapporteerd. Daaruit blijkt dat de problematiek van zware metalen in het grondwater zich voornamelijk manifesteert in het noorden van de provincie Limburg, het noorden en oosten van de provincie Antwerpen, de heuvelzone ten oosten van Leper en in de Polders (incl. noorden van de provincie Oost-Vlaanderen). Binnen die regio's zijn in de meerderheid van de putten concentraties vastgesteld boven de grondwaterkwaliteitsnorm. Ook buiten die regio's komen zware metalen in het grondwater voor, maar het percentage normoverschrijdingen is er aanzienlijk lager.

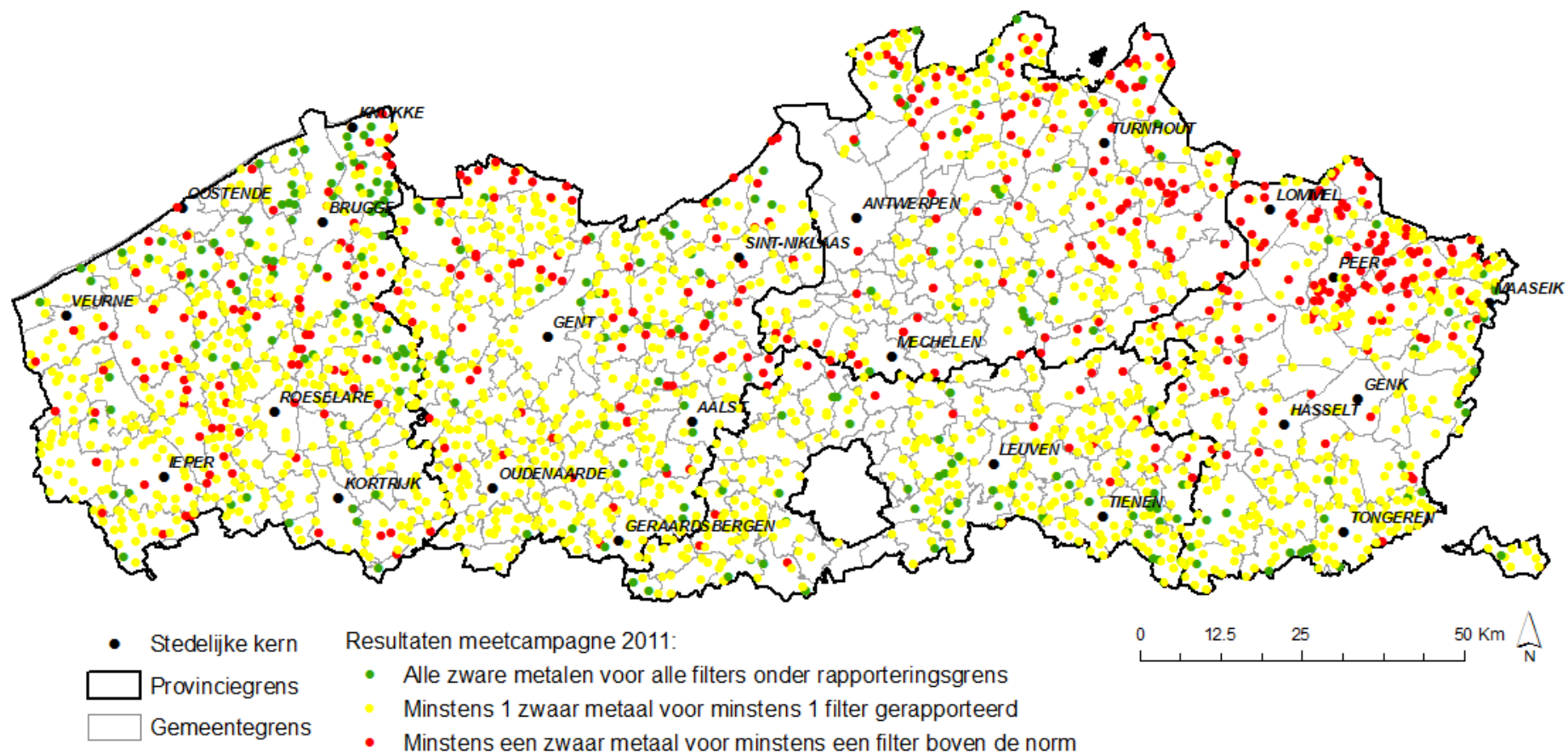
Als een meetlocatie op Figuur 7 rood is ingekleurd, dan zit in minstens een van de watervoerende lagen die daar voorkomen minstens een zwaar metaal in een concentratie boven de norm. Daarmee weten we nog niet in welke watervoerende laag of lagen het probleem zich situeert. Doen de problemen zich vooral voor in het freatisch pakket of in gespannen grondwaterlichamen? Figuur 8 zegt daarover al iets meer. Die figuur duidt per regime (freatisch, semi-freatisch, gespannen) aan op hoeveel % van de bemonsterde filters zware metalen gerapporteerd zijn in concentraties boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm.

Op de gespannen filters worden de beschouwde stoffen het meest frequent gerapporteerd en zijn relatief gezien ook de meeste normoverschrijdingen te vinden. Freatische en semi-freatische filters zijn blijkbaar minder gevoelig voor verontreiniging met de in dit rapport beschouwde zware metalen. Dat kan enigszins verrassend zijn omdat de directe menselijke beïnvloeding (uitspoelen van zware metalen uit stortplaatsen of andere vormen van bodemverontreiniging) groter is in freatische lagen. Hoge concentraties zware metalen in gespannen watervoerende lagen zijn veelal van natuurlijke oorsprong. De natuurlijke bronnen en processen verschillen sterk van stof tot stof¹⁵. Zoals verderop in dit rapport duidelijk zal worden, zorgen een beperkt aantal stoffen voor het groot aantal normoverschrijdingen in gespannen lagen.

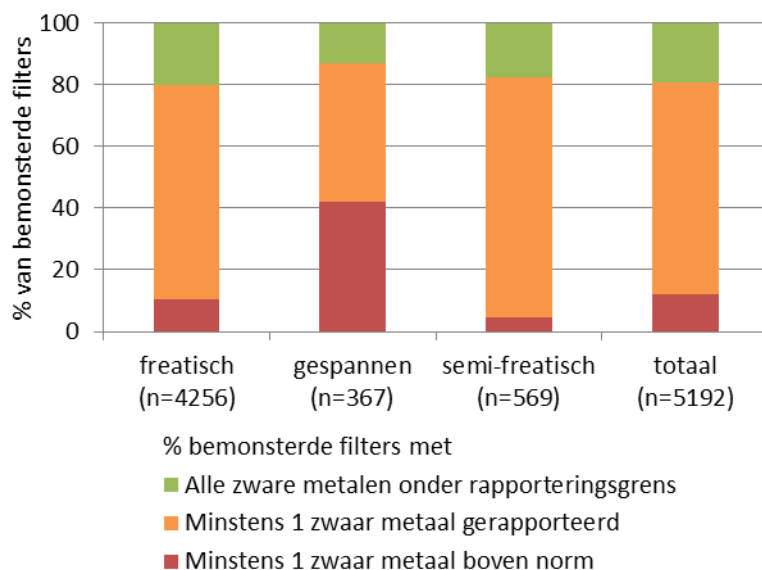
Dat semi-freatische aquifers doorgaans lagere concentraties zware metalen vertonen dan freatische lagen, is verwacht, gezien de lokale aanwezigheid van een minder doorlatende laag boven de aquifer. In die kleilaag kunnen zware metalen die met het grondwater meegevoerd zijn, geadsorbeerd worden zodat de hoeveelheid zware metalen in oplossing afneemt.

¹⁴ Besluit van de Vlaamse Regering van 13 december 2002

¹⁵ Zie sectie 3.2 voor een bespreking van de voornaamste natuurlijke processen per metaal



Figuur 7: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van zware metalen in het grondwater



Figuur 8: Percentage van de bemonsterde freatische, semi-freatische en gespannen filters waar zware metalen gerapporteerd zijn in concentraties boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm

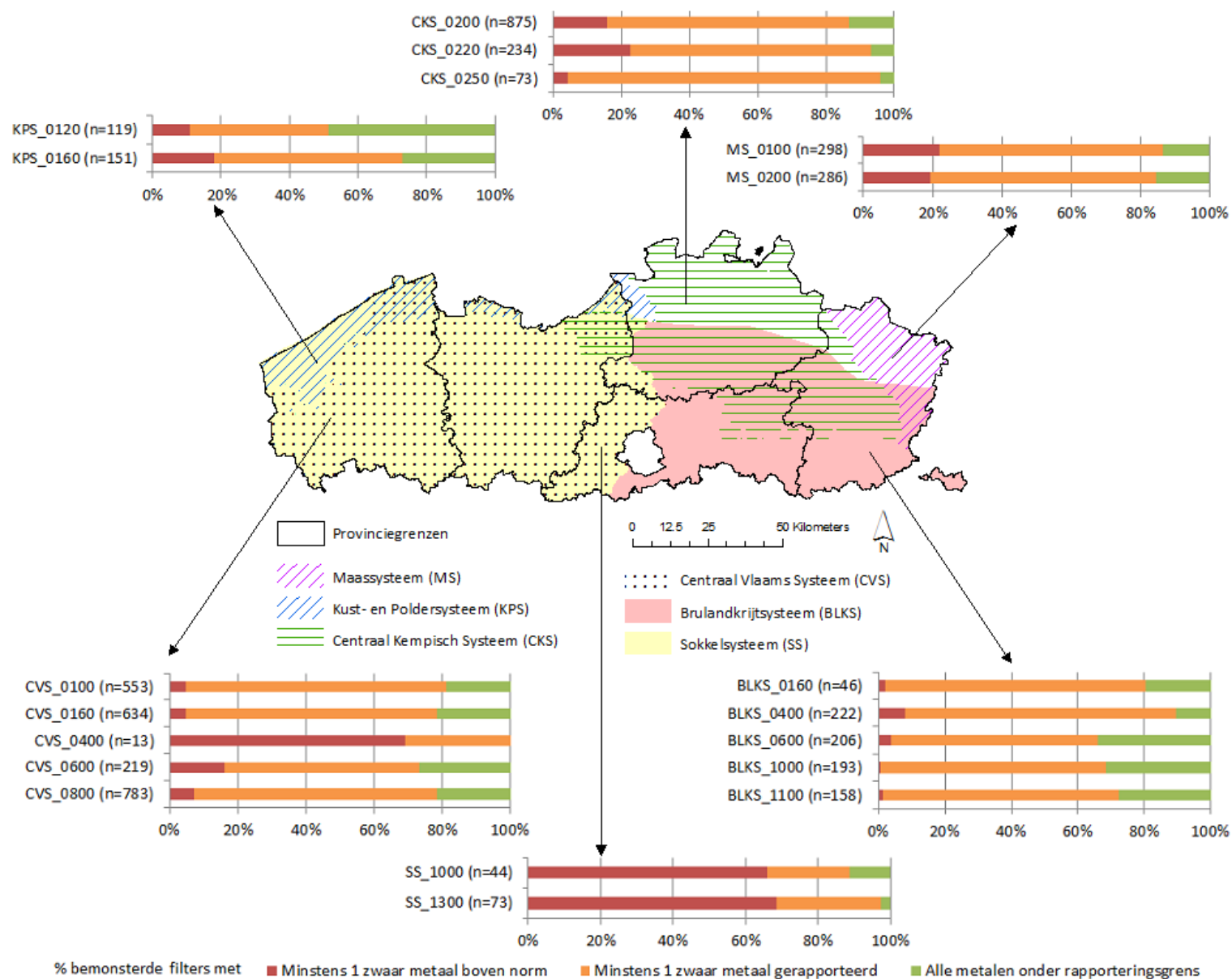
In het freatisch grondwater verschilt het gehalte zware metalen sterk van plaats tot plaats, afhankelijk van de fysico-chemische condities (bv. zure condities in het Kempens aquifersysteem bevorderen mobiliteit van bepaalde metalen) en van de aanwezigheid van antropogene bronnen (metaalindustrie).

Figuur 9 geeft het voorkomen van zware metalen weer per groep van grondwaterlichamen. De grondwaterlichamen binnen hetzelfde systeem en dezelfde HCOV hoofdeenheid zijn samengenomen in een groep. In de grafieken worden de groepen benoemd door een code die verwijst naar het grondwatersysteem, gevolgd door de HCOV hoofd- of subeenheid. Uit Figuur 9 komt duidelijk naar voor dat de problematiek van zware metalen in het grondwater het meest ernstig is in het **Sokkelsysteem** (SS_1000 en SS_1300). Daar is voor meer dan 60% van de filters voor minstens een metaal een concentratie boven de grondwaterkwaliteitsnorm vastgesteld. In het **Oligoceen binnen het Centraal Vlaams Systeem** (CVS_0400) treden ongeveer even frequent normoverschrijdingen op. Het aantal metingen is hier echter beperkt. Het is opmerkelijk dat in dezelfde hoofdeenheid (HCOV 0400) binnen het aangrenzende Brulandkrijtsysteem (BLKS_0400) veel minder problemen met zware metalen te melden zijn. In paragraaf 3.2 zal dieper ingegaan worden op mogelijke verklaringen voor dat verschil.

Naast de gespannen grondwaterlichamen van het Sokkelsysteem en van het CVS_0400, hebben ook een aantal (semi-)freatische grondwaterlichamen te kampen met verhoogde concentraties zware metalen. De problemen situeren zich enerzijds in het Centraal Kempisch Systeem en het Maassysteem, anderzijds in het Kust- en Poldersysteem.

Het grondwater in het **Centraal Kempisch Systeem** en het **Maassysteem** heeft doorgaans een lage pH (Figuur 5). Aangezien de mobiliteit van de meeste zware metalen toeneemt naarmate de pH daalt, zijn die hoge concentraties zware metalen niet geheel onverwacht. De zware metalen moeten natuurlijk nog altijd ergens vandaan komen, de pH alleen kan niet verklaren waarom er zware metalen voorkomen. De uiteindelijke bron kan gedeeltelijk natuurlijk zijn, maar ook menselijke beïnvloeding is in het Centraal Kempisch Systeem en het Maassysteem niet uit te sluiten. Het is algemeen geweten dat de metaalindustrie in de provincies Antwerpen en Limburg tot grootschalige bodemverontreiniging heeft geleid¹⁶. Bij het smelten van erts voor de productie van metalen zoals zink zijn verscheidene zware metalen in het milieu terecht gekomen en dat laat tot op de dag van vandaag sporen na in het grondwater.

¹⁶ Zie bv. resultaten van het [Benekempen project](#) dat gecoördineerd wordt door OVAM



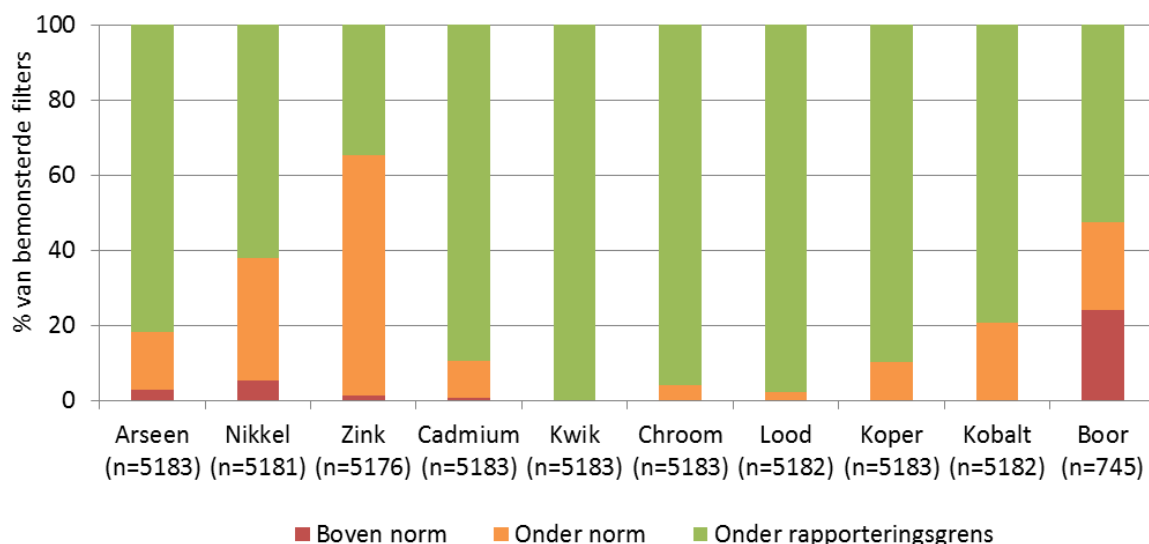
Figuur 9: Voorkomen van zware metalen per grondwaterlichaam (gegroepeerd per HCOV eenheid)

Filters die niet binnen een grondwaterlichaam liggen zijn niet mee opgenomen in de statistiek, vandaar dat het totaal aantal filters lager is dan in Figuur 8.

De problemen in het **Kust- en Poldersysteem** treden voornamelijk op in de polderafzettingen (KPS_0160). In duinafzettingen (KPS_0120) worden minder frequent zware metalen aangetroffen. Aanzienlijke delen van het Kust- en Poldersysteem zijn verzilt. De aanwezigheid van zout water hangt samen met de verspreiding van arseen en boor. Vandaar dat er in de duinafzettingen, waar grote zoetwaterlenzen voorkomen, minder problemen met de hier beschouwde stoffen zijn dan in de polderafzettingen.

3.1.4 Welke zware metalen komen het meest voor in het grondwater?

Figuur 10 geeft per metaal weer voor hoeveel filters het gerapporteerd is in een concentratie boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm. Daaruit blijkt dat **zink** het enige zware metaal is dat op meer dan de helft van de onderzochte filters gerapporteerd is. Het aantal normoverschrijdingen voor zink is echter beperkt (ongeveer 1.5%), onder meer omdat de norm hoog is in vergelijking met die voor andere zware metalen (Tabel 3). **Nikkel** wordt net als zink relatief vaak (iets minder dan 40% van de filters) gerapporteerd, niet zo dikwijls (5.4%) in problematische concentraties, al is het percentage normoverschrijdingen wel het op een na hoogste van alle hier onderzochte stoffen. De in de literatuur vermelde verdeelcoëfficiënten (K_d) van nikkel en zink wijzen erop dat die metalen redelijk mobiel zijn (Tabel 2). Gezien voor beide zware metalen daarenboven verschillende natuurlijke en antropogene bronnen binnen Vlaanderen gekend zijn¹⁷, is het niet onlogisch dat nikkel en zink regelmatig aangetroffen worden in het grondwater.



Figuur 10: Percentage van de bemonsterde filters waarop zware metalen gerapporteerd zijn in een concentratie boven of onder de grondwaterkwaliteitsnorm: resultaten per metaal

Figuur 10 lijkt te suggereren dat **boor** van alle onderzochte zware metalen het meest frequent wordt aangetroffen in concentraties boven de grondwaterkwaliteitsnorm. De statistiek voor boor is echter vertekend omdat de aanwezigheid van boor alleen voor het primair meetnet is onderzocht (vandaar de kleinere dataset bestaande uit 745 in plaats van meer dan 5100 filters). Dat neemt niet weg dat boor in Vlaanderen regelmatig in hoge concentraties wordt teruggevonden. Die concentraties zijn waarschijnlijk in veel gevallen natuurlijk. De K_d waarde doet immers vermoeden dat boor mobiel is. Bovendien is het element van nature in mariene sedimenten aanwezig (3.2.3).

Kwik, chroom en **lood** worden in minder dan 1 op 20 filters gerapporteerd. Voor kwik zijn geen normoverschrijdingen vastgesteld. Voor chroom en lood treden zelden (ongeveer 1%)

¹⁷ Zie bv. [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

overschrijdingen van de grondwaterkwaliteitsnorm op. Die vaststelling is in overeenstemming met de zeer grote mate van adsorptie en de beperkte mobiliteit die op basis van de K_d waarden van die drie metalen (voor chroom uitgaande van de driewaardige vorm) te verwachten is. Er moeten al grote hoeveelheden in de ondergrond aanwezig zijn vooraleer kwik, chroom of lood in meetbare concentraties in het grondwater zitten.

Kobalt, arseen, cadmium en koper zijn voor 10 à 20% van de onderzochte filters gerapporteerd. Die elementen hebben een gemiddelde mobiliteit. Het ligt dan ook binnen de verwachtingen dat de frequentie waarmee ze gerapporteerd worden het midden houdt tussen die van mobiele, veel voorkomende metalen zoals zink en boor en die van weinig mobiele stoffen die slechts uitzonderlijk in het grondwater teruggevonden worden (kwik, chroom en lood). Het arseen, koper en kobalt in het grondwater heeft minstens gedeeltelijk een natuurlijke oorsprong (bv. sulfidemineralen, metaaloxiden). Van cadmium zijn er belangrijke antropogene verontreinigingen gekend in Vlaanderen, die mogelijk hun weerslag hebben op het aantal overschrijdingen van de grondwaterkwaliteitsnorm in de meetnetten van VMM.

3.2 Wat verklaart het voorkomen van zware metalen in het grondwater?

3.2.1 Geanalyseerde verklarende variabelen

In de meeste stalen zijn een reeks kwaliteitsvariabelen gemeten die kunnen helpen bij de interpretatie van de gemeten concentraties zware metalen. De zuurtegraad (pH) en de redoxpotentiaal zijn reeds in paragrafen 2.2.3 en 2.2.4 toegelicht. Daarnaast is de aanwezigheid van een aantal anionen en kationen bepaald en zijn 4 andere variabelen onderzocht: temperatuur (T, °C), elektrische geleidbaarheid (E_c , $\mu\text{S/cm}$), opgeloste zuurstof (O_2 , mg/l) en totale organische koolstof (TOC, mg/l) (Tabel 4). Die variabelen kunnen om twee redenen met de concentratie zware metalen gecorreleerd zijn. Ten eerste kunnen ze zelf de oorzaak zijn van de verhoogde gehalten zware metalen in het grondwater. Denk bv. aan ionen die de adsorptieplaatsen op klei- en organische stofdeeltjes gaan bezetten en daardoor de adsorptie van zware metalen beletten. Ten tweede kan de aanwezigheid van bepaalde ionen in het grondwater het gevolg zijn van processen waarbij ook zware metalen vrijgezet worden. Een voorbeeld daarvan is de correlatie tussen ijzer en zware metalen. Het ijzer kan afkomstig zijn van de afbraak van ijzerhydroxiden, -oxiden, of -sulfiden een proces dat ook zware metalen vrijzet. Correlaties wijzen dus niet noodzakelijk op oorzakelijke verbanden.

Tabel 4: Rapporteringsgrenzen van de geanalyseerde anionen, kationen en andere variabelen

Algemene variabele of anion	Hoogst gebruikte rapporteringsgrens	Kation	Hoogst gebruikte rapporteringsgrens
Opgeloste zuurstof (O_2)	0.2 mg/l	2-waardig ijzer (Fe^{2+})	0.02 mg/l
Totale organische koolstof (TOC)	0.2 mg/l	2- en 3- waardig ijzer ($\text{Fe}^{2+,3+}$)	0.02 mg/l
Chloride (Cl^-)	2 mg/l	Mangaan (Mn^{tot})	0.01 mg/l
Sulfaat (SO_4^{2-})	1 mg/l	Aluminium (Al^{3+})	0.02 mg/l
Bicarbonaat (HCO_3^-)	1.22 mg/l	Natrium (Na^+)	0.1 mg/l
Carbonaat (CO_3^{2-})	1 mg/l	Kalium (K^+)	0.1 mg/l
Nitraat (NO_3^-)	0.2 mg/l	Magnesium (Mg^{2+})	0.1 mg/l
Nitriet (NO_2^-)	0.03 mg/l	Ammonium (NH_4^+)	0.1 mg/l
Fosfaat ($\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$)	0.1 mg/l	Calcium (Ca^{2+})	0.1 mg/l
Fluoride (F^-)	0.1 mg/l		

Transformatie van de gegevens

Grondwaterkwaliteitsgegevens zijn zelden normaal verdeeld. Om relaties te kunnen leggen tussen verschillende kwaliteitsvariabelen zijn de data getransformeerd zodanig dat de scheefheid en de kurtosis van de getransformeerde data zo klein mogelijk zijn. De verdeling wordt daardoor respectievelijk meer symmetrisch en minder piekig (minder variantie door extreme waarden) en benadert beter de klokvormige gausscurve of normale verdeling. De zuurtegraad (pH) en redoxpotentiaal (Eh) worden altijd uitgedrukt in een logaritmische schaal en moeten dus niet omgezet worden. De overige data zijn als volgt getransformeerd:

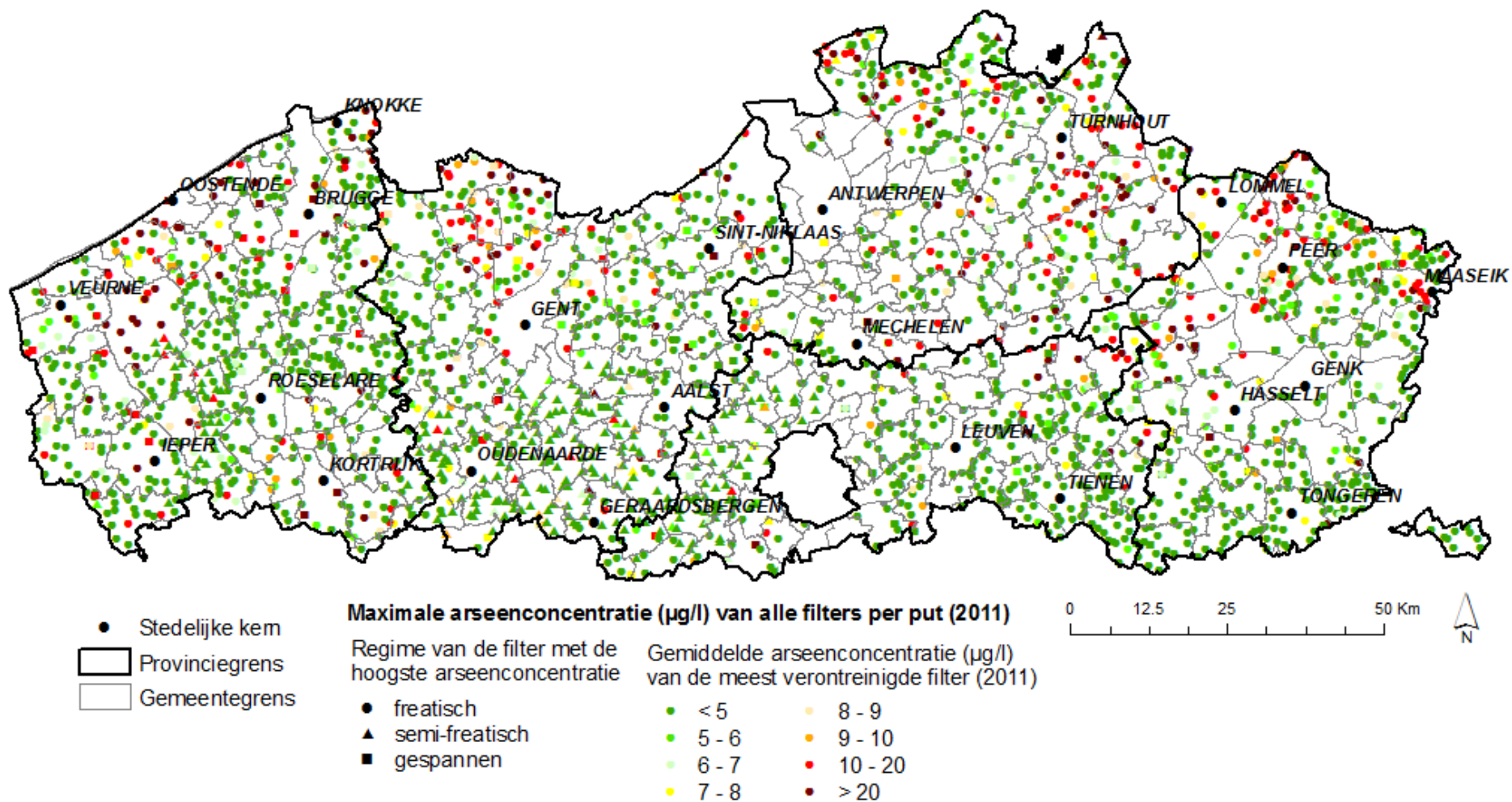
- Logaritme ($\log(x)$): Ec, T, O₂, TOC, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe^{2+,3+}, Fe²⁺, Mn^{tot}, Zn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, B^{tot}, HCO₃⁻
- Inverse (1/x): NH₄⁺, Al³⁺, As^{tot}, Ni²⁺, Cd²⁺, CO₃²⁻, NO₂⁻, H_xPO₄^{(3-x)-}, F, Hg^{tot}, Cr^{tot}, Pb^{tot}, Cu^{tot}, Co^{tot}

3.2.2 Arseen

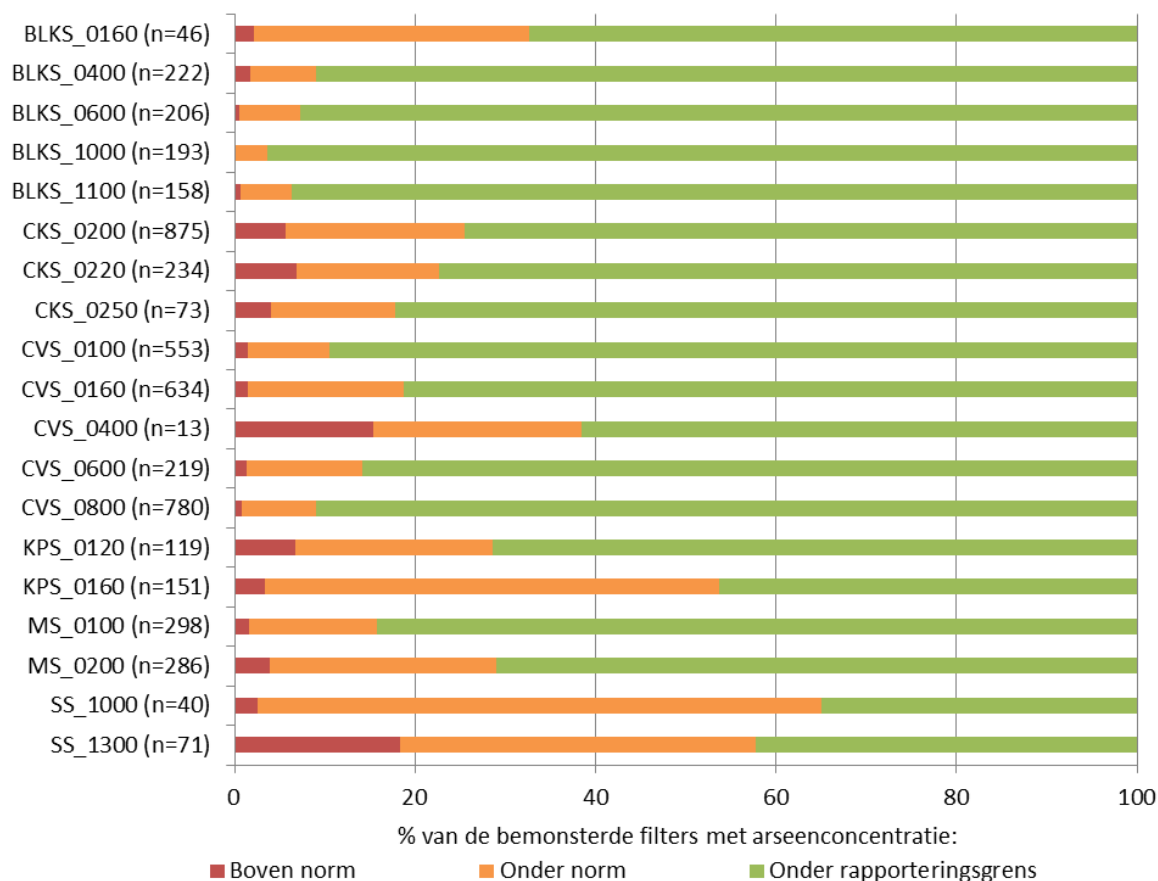
Arseen is essentieel voor de mens en kan zowel in te hoge als in te lage concentraties gezondheidsproblemen veroorzaken. Het element komt van nature voor in de ondergrond. Natuurlijke arseenconcentraties in het grondwater zijn op sommige plaatsen in de wereld (o.a. in de Gangesdelta in India en Bangladesh) zo hoog dat het ongezuiverd gebruik van dat water als drinkwater gezondheidsproblemen kan teweegbrengen. In Vlaanderen is de arseenproblematiek minder urgent, maar ook bij ons worden soms opvallend hoge arseenconcentraties vastgesteld. Voor 15.6 % van de meetfilters die VMM in 2011 liet onderzoeken is arseen gerapporteerd in concentraties boven de rapporteringsgrens, maar beneden de grondwaterkwaliteitsnorm. Daarenboven vertonen 2.8 % van de geanalyseerde stalen arseenconcentraties boven de norm. Figuur 11 geeft de locaties van de putten weer waar arseen in een of meer watervoerende lagen is gerapporteerd. De statistiek per groep van grondwaterlichamen (Figuur 12) duidt aan in welke watervoerende lagen de problemen zich voordoen. Alle groepen bezitten meetpunten waarop arseen is teruggevonden, maar de problematiek is niet overal even ernstig. Arseen wordt opvallend frequent aangetroffen in de volgende gebieden (groepen waar arseen is gevonden op meer dan 20% van de meetplaatsen):

- aan de Kust en in de Polders: in de polderafzettingen (KPS_0160) en de duinen (KPS_0120)
- in het noorden van de provincie Oost-Vlaanderen: in de polderafzettingen (KPS_0160), het noordelijk deel van het Centraal Vlaams Systeem (CVS_0160) en in mindere mate in het (overwegend gespannen) Oligoceen (CVS_0400)
- in het noorden en oosten van de provincie Antwerpen en het noorden van Limburg: in de meeste grondwaterlichamen van het Centraal Kempisch Systeem (CKS) en het Maassysteem (MS), met uitzondering van CKS_0250 (de zone in het zuiden waar de Boomse Klei ontbreekt) en het Quartaire deel van het Maassysteem (MS_0100)
- in het noordoosten van Vlaams-Brabant:
 - in de Pleistocene afzettingen in de riviervalleien (BLKS_0160) wordt vaak arseen aangetroffen, maar niet zo dikwijls in concentraties boven de norm
 - in het Oligoceen (BLKS_0400) wordt minder vaak arseen gevonden dan in het Quartaire (BLKS_0160), maar wel even dikwijls in concentraties boven de norm
- Op verspreide locaties in het zuidwesten van Vlaanderen (driehoek Ieper – Gent – Brussel) wordt regelmatig arseen aangetroffen in het Sokkelsysteem (SS_1000 en SS_1300).

Hoge arseenconcentraties zijn in veel gevallen een gevolg van natuurlijke processen maar kunnen ook een direct of indirect gevolg zijn van menselijke activiteiten. Lozingen van arseen naar de lucht of het oppervlaktewater en stortplaatsen met arseenhoudend afval zijn de belangrijkste puntemissies. Gekende grootschalige industriële bronnen van arseen bevinden zich vooral in de Kempen en Limburg.



Figuur 11: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van arseen in het grondwater



Figuur 12: Aandeel van de bemonsterde filters waar arseen is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt

De impact van industriële arseenemissies op het grondwater is beperkt merkbaar op regionale schaal. Er zijn wel een aantal meetpunten met hoge arseenconcentraties in de omgeving van (voormalige) industriële bronnen van arseenverontreiniging in Olen, Balen, Reppel (Bocholt) en Tessenderlo, maar die hoge concentraties doen zich ook elders in die regio voor. Het is mogelijk dat een aantal van de verontreinigde meetplaatsen beïnvloed zijn door (historische) industriële emissies. Arseen kan ook in het grondwater terecht gekomen zijn doordat assen uit de fabrieken gebruikt zijn voor de aanleg van wegen in de provincies Antwerpen en Limburg¹⁸. Tegelijk zijn er echter natuurlijke factoren die het voorkomen van arseen in die regio in de hand werken.

Naast de puntemissies, kan arseen ook in de bodem en het grondwater terechtkomen door het gebruik van arseenhoudende pesticiden (aardappelloofdoder, insecticiden in de fruitteelt) en biociden (o.a. in houtbehandeling). Momenteel is het gebruik van die stoffen sterk verminderd. Bovendien tonen verschillende studies in de Verenigde Staten aan dat het vroegere gebruik van arseenhoudende pesticiden in de landbouw geen significante invloed heeft op de arseenconcentraties die vandaag in het ondiep grondwater optreden¹⁹. Ook in Vlaanderen is er niet direct een zichtbaar verband tussen arseen in het grondwater en landbouwactiviteiten. In de fruitstreek in het zuidoosten van Vlaanderen, bijvoorbeeld, wordt veel minder arseen in het grondwater aangetroffen dan in andere regio's. Dat zou te verklaren kunnen zijn door de fysico-chemische condities in die regio (kalkhoudende afzettingen), maar het duidt er evenzeer op het eventuele gebruik van arseenhoudende pesticiden in de fruitteelt geen doorslaggevende verklaring kan zijn voor het arseengehalte van het grondwater in Vlaanderen.

¹⁸ p. 12 in het [eindrapport van de werkgroep zinkassen BeNeKempen](#) staan de gemiddelde arseengehaltes van de assen vermeld

¹⁹ Overzicht van die studies is te vinden in Table 2 p. 591 in Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B. 2000. Arsenic in ground water in the United States: occurrence and geochemistry. Ground water 38, 589-604.

Vrijzetting van zware metalen uit ijzerhoudende mineralen door redoxreacties

Ijzeroxides en –(oxy)hydroxides komen vrij algemeen voor in de ondergrond in Vlaanderen. Een van de bronnen is het mineraal glauconiet. Het donkergroene glauconiet wordt door verweringsreacties omgezet tot het donkerbruine limoniet ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ook wel moerasijzererts genoemd, dat bijvoorbeeld veelvuldig terug te vinden is in het Kempisch Aquifersysteem²⁰. Wordt het milieu gereduceerd, dan kunnen ijzeroxides en –hydroxides omgezet worden. Daarbij komt niet alleen ijzer vrij, maar ook het arseen dat in sommige gevallen deel uitmaakt van het ijzer(hydr)oxide of eraan geadsorbeerd is.

Pyriet of ijzersulfide (FeS_2) is een mineraal dat terug te vinden is in sommige mariene afzettingen. Het voorkomen van zware metalen is op twee manieren verbonden met het voorkomen van pyriet. Enerzijds kan pyriet inclusies bevatten van andere metaalsulfiden (CuS , ZnS , PbS). Anderzijds kunnen zware metalen in het kristalrooster van pyriet de plaats van ijzer (Co^{2+} , Ni^{2+}) of zwavel (arseen) innemen. In aanwezigheid van zuurstof of nitraat (bv. na daling van grondwaterstand of door vermesting) kan pyriet geoxideerd worden. Hierbij wordt sulfide omgezet tot sulfaat en komen de metalen vrij. Als het milieu oxiderend blijft, dan zal het vrijgekomen arseen snel geadsorbeerd worden aan ijzeroxides²¹. Dan vinden we geen arseen meer terug in het grondwater.

Natuurlijke processen die tot hoge arseenconcentraties in het grondwater kunnen leiden zijn de oxidatie van pyriet en de reductie van ijzeroxides en –(oxy)hydroxides²². In beide gevallen wordt naast arseen ook ijzer vrijgezet. Dat kan de relatief hoge mate van correlatie tussen ijzer en arseen verklaren (Tabel 5, Figuur 13). De correlatieanalyse suggereert bovendien dat arseen vooral in reducerende milieus voorkomt, bij lage Eh en als er weinig nitraat aanwezig is. Die omstandigheden stimuleren de reductie van ijzer(hydr)oxides. De oxidatie van pyriet vindt daarentegen plaats in oxiderende omstandigheden. Als de oxiderende omstandigheden waarin de pyrietoxidatie plaatsvindt behouden blijven, dan zal het vrijgezette arseen echter snel opnieuw vastgelegd worden door de vorming van ijzeroxides. Ontstaan er kort na de vrijzetting van arseen uit pyriet reducerende omstandigheden, dan kan arseen toch in het grondwater achterblijven gezien het reducerend milieu de vorming van ijzeroxides verhindert.

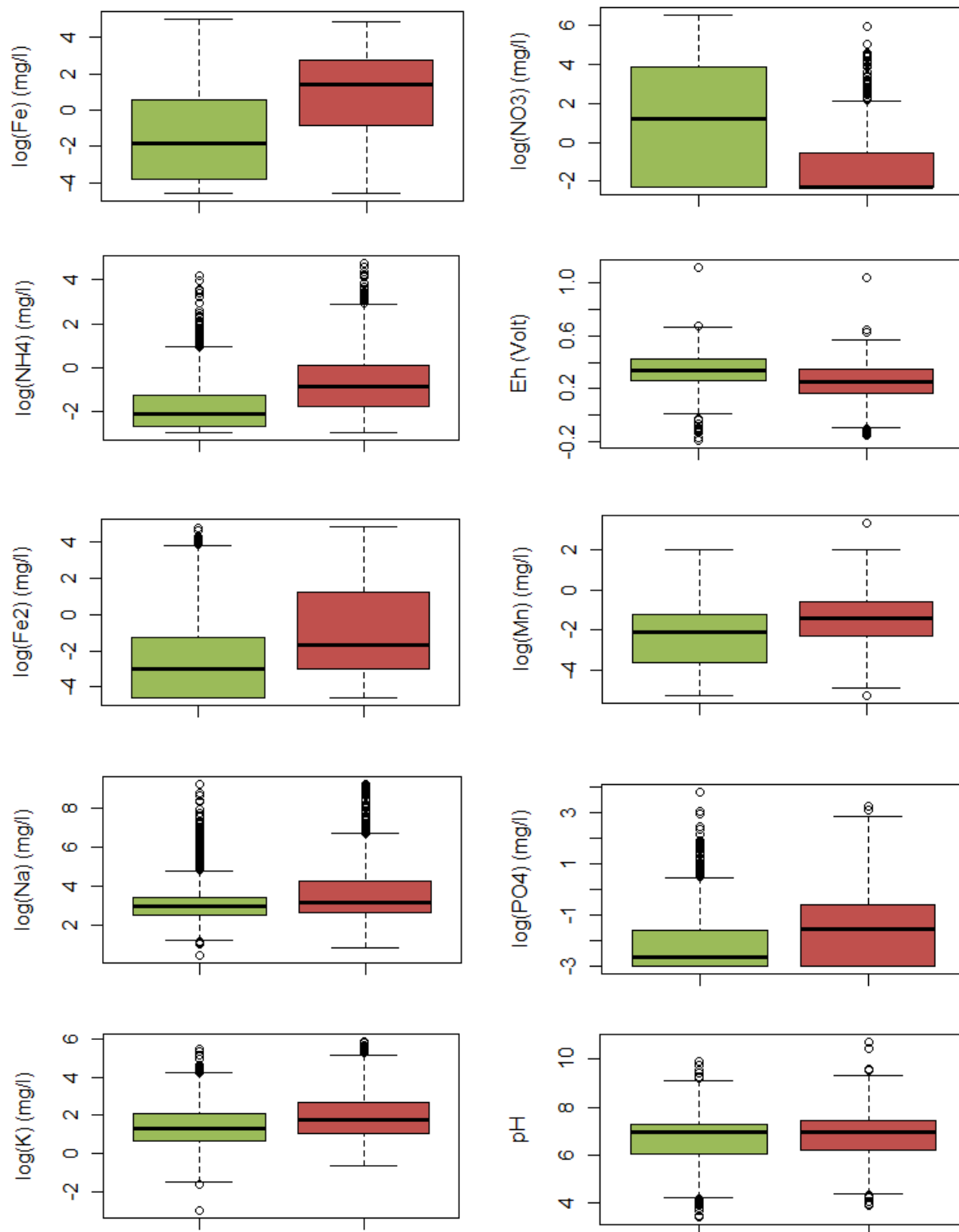
De correlatie met ammonium²³ die duidelijk naar voor komt uit Tabel 5 en Figuur 13 is in verband te brengen met de vrijzetting van arseen uit ijzeroxides bij de bacteriële afbraak van weinig materiaal in zuurstofarme (reducerende) milieus. Bacteriën verbruiken tijdens dat afbraakproces de zuurstof die in het ijzeroxide vervat is. Het ijzer blijft achter in het grondwater, eventueel samen met het arseen dat aan het ijzeroxide geadsorbeerd kan zijn. Ook de afbraakproducten van het weinig materiaal, onder andere ammonium en fosfor, komen in het grondwater terecht. Dat soort bacteriële afbraak kan het voorkomen van arseen verklaren op plaatsen waar (begraven) veenlagen voorkomen in combinatie met ijzeroxides. Dat is het geval in sommige delen van het Kust- en Poldersysteem, de Kempen en het Maassysteem.

²⁰ p. 107 in Broothaers, L. s.a. Natuurlijke samenstelling van delfstoffen. Afdeling Natuurlijke Rijkdommen en Energie. Op Afb. 6.2 van deze publicatie is te zien dat (de matrix van) de Formaties van Diest, Kasterlee en Lillo, die tot het CKS behoren, relatief rijk is aan arseen in vergelijking met andere Tertiaire afzettingen.

²¹ p. 21, 1^{ste} alinea in Smedley, P. 2008. Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers. In: Appelo, T. (ed.). Arsenic in groundwater – a world problem. IAHR. p. 4-32.

²² p. 555-556 in Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied geochemistry 17, 517-568.

²³ De correlatie tussen arseen en ammonium is ook gerapporteerd in de delta van de Mekong, zie p. 417 in Berg, M., Stengel, C., Trang, P.T.K., Viet, P.H., Sampson, M.L., Leng, M., Samreth, S., Fredericks, D. 2007. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red river deltas – Cambodia and Vietnam. Science of the total environment 372, 413-425.

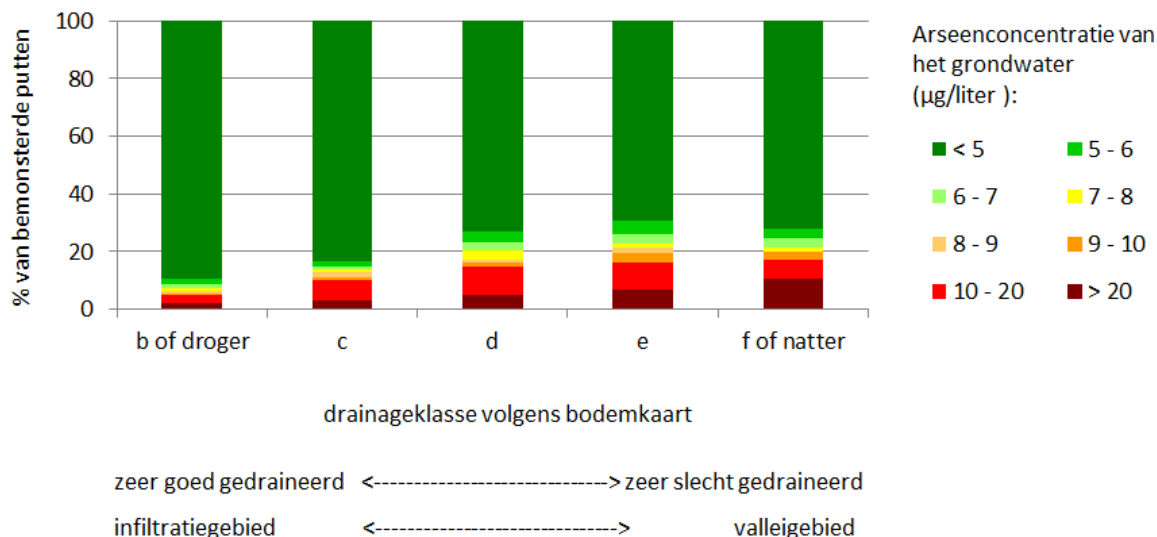


Figuur 13: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar arseen wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 5: De 9 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de arseenconcentratie
 Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearson correlatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de arseenconcentratie; ↑/↓: arseenconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt
 Gezien pH in de literatuur vaak aangehaald wordt als de doorslaggevende factor voor de arseenconcentratie van het grondwater, is ook de correlatie met de pH vermeld

Variabele	Abs(R ²)	
Fe ^{2+,3+}	0.38	↑
NO ₃ ⁻	0.38	↓
NH ₄ ⁺	0.34	↑
Eh	0.26	↓
Fe ²⁺	0.26	↑
Mn ^{tot}	0.24	↑
Na ⁺	0.22	↑
H _x PO ₄ ^{(3-x)-}	0.18	↑
K ⁺	0.18	↑
pH	0.05	↑

Binnen het Kust- en Poldersysteem is het veen voornamelijk terug te vinden in de polderafzettingen (KPS_0160). In de Kempen vinden we vooral in de rivier valleien veenafzettingen terug. Bovendien kunnen ijzeroxides samen met het daaraan geadsorbeerde arseen accumuleren in kwelzones in die valleien²⁴. Dat zou kunnen verklaren waarom arseen in het Centraal Kempisch Systeem en het Maassysteem gemiddeld genomen in hogere concentraties voorkomt in de valleien dan in hogere gelegen en beter gedraineerde infiltratiegebieden (Figuur 14). Zo zijn er in de vallei van de Kleine Nete en rond de bovenlopen van de Zwarte Beek en de Dommel op opvallend veel meetplaatsen hoge arseenconcentraties vastgesteld. Het valt het echter niet uit te sluiten dat (een deel van) het aangetroffen arseen in die regio's afkomstig is van industriële activiteiten.



Figuur 14: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de arseenconcentratie van het grondwater voor de meetputten in het Centraal Kempisch en het Maassysteem

²⁴ p. 95, 1^{ste} punt en p. 97 sectie 7.3.2 in Vermooten, S., Gunnink, J. 2006. Arsenic in Dutch coastal provinces. In: Appelo, T. (ed.). Arsenic in groundwater – a world problem. IAHR. p. 93-101.

De overige correlaties uit Tabel 5 en Figuur 13 zijn als volgt te verklaren:

- Mangaan (Mn^{tot}) kan dezelfde functie vervullen als ijzer: sulfiden of oxides vormen waarin ook arseen opgenomen is of waaraan arseen zich vasthecht. In dat geval komt arseen samen met mangaan vrij zodra de mangaanverbindingen gereduceerd worden.
- Fosfaat kan, zoals reeds vermeld, afkomstig zijn van de afbraak van weinig materiaal. Daarnaast kan fosfaat (en in mindere mate bicarbonaat²⁵ en silicaat) in competitie treden met arseen voor adsorptieplaatsen. Hoe meer fosfaat, des te minder adsorptieplaatsen beschikbaar zijn voor arseen, des te meer arseen we terugvinden in het grondwater. In de literatuur²⁶ wordt de correlatie tussen arseen en fosfaat in freatische situaties soms in verband gebracht met een mogelijke indirecte invloed van fosfaatbemesting op de arseenconcentratie van het grondwater. Het is twijfelachtig of dat proces in Vlaanderen van belang is. Het fosfaatgehalte van het grondwater is immers weinig gecorreleerd met de mate van fosfaatverzadiging van de bodem.
- Kalium (K^+) maakt deel uit van het mineraal glauconiet²⁷ en bij de verwerking van glauconiet kunnen ijzeroxides ontstaan waaruit vervolgens arseen kan vrijgezet worden. De correlatie tussen K^+ en As^{tot} zou ook een gevolg kunnen zijn van de hogere arseenconcentraties van verzilte grondwaterlichamen (zie volgend punt).
- Er is geen gekend oorzakelijk verband tussen het voorkomen van natrium (Na^+) en arseen in het grondwater. Natrium (evenals kalium) wordt in hoge concentratie aangetroffen in verzilte grondwaterlichamen. Grondwaterlichamen die met verzilting te kampen hebben, situeren zich voornamelijk in het Kust- en Poldersysteem en de Sokkel. Ook (noordelijk gelegen) delen van het Centraal Vlaams Systeem (vooral CVS_0400 en CVS_0600 alsook het Quartair ter hoogte van Evergem, Waarschoot, Kaprijke en Eeklo) zijn verzilt. Die grondwaterlichamen hebben doorgaans hoge arseenconcentraties. Een mogelijke verklaring voor het voorkomen van arseen in die gebieden²⁸ is de oxidatie van pyriet. Wanneer pyriet geoxideerd wordt (ten gevolge van een daling van het grondwaterpeil door overexploitatie (bv. in de Sokkel in de omgeving van Waregem en Roeselare²⁹) of veranderend peilbeheer (in de Polders³⁰)), kan arseen vrijkomen. In een neutrale tot zure omgeving zal het vrijgekomen ijzer en arseen nagenoeg onmiddellijk terug geoxideerd worden. In een basische omgeving wordt de oxidevorming echter geremd en kan arseen in oplossing blijven. Verzilte grondwaterlichamen zijn in het algemeen basischer dan zoete grondwaterreserves. Vandaar dat pyrietoxidatie er niet noodzakelijk gevolgd wordt door de vorming van oxides. Daarom zou de oxidatie van pyriet wel kunnen leiden tot een verhoogde arseenconcentratie in het grondwater.

Het is opmerkelijk dat de correlatie tussen de pH en de arseenconcentratie over de gehele dataset beschouwd klein is ($abs(R^2) = 0.05$; As^{tot} stijgt als pH stijgt). In de literatuur wordt doorgaans aangegeven dat de pH een van de factoren is met de grootste invloed op de arseenconcentratie van het grondwater³¹. Arseen zou in hogere concentraties voorkomen bij een hogere pH omdat adsorptie

²⁵ Correlatie tussen $\log(HCO_3)$ en $1/As$ bedraagt -0.09

²⁶ p. 590 in Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B. 2000. Arsenic in ground water in the United States: occurrence and geochemistry. *Ground water* 38, 589-604.

²⁷ p. 170 in Huisman, D.J., Vermeulen, F.J.H., Baker, J., Veldkamp, A., Kroonenberg, S.B., Klaver, G. Th. 1997. A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. *Journal of geochemical exploration* 59, 163-174.

²⁸ Een tweede mogelijke verklaring is de reductie van ijzer(hydr)oxides, cfr. hoger.

²⁹ p. 31 in Sterpin, M., De Vos, W. 1996. Onderzoek naar metallische mineralisaties in de Paleozoïsche sokkel van Vlaanderen. Eindverslag project VLA/94-3.5. Sterpin en De Vos melden verhoogde arseenconcentraties binnen de depressietrechter in de Sokkel in de omgeving van Waregem. In de in dit rapport voorgestelde dataset zit een staal binnen deze zone en dat staal heeft inderdaad een hoog arseengehalte (34 $\mu g/l$). Echter, binnen de depressietrechter rond Aalst zijn twee stalen onderzocht, waarin respectievelijk geen en een beperkte hoeveelheid (5.06 $\mu g/l$) arseen is teruggevonden. Bovendien zijn er binnen de Sokkel ook buiten de depressietrechters verhoogde arseenconcentraties terug te vinden. De arseenproblematiek in de Sokkel kan bijgevolg niet alleen te wijten zijn aan overexploitatie.

³⁰ p. 95, 4^{de} punt in Vermooten, S., Gunnink, J. 2006. Arsenic in Dutch coastal provinces. In: Appelo, T. (ed.). *Arsenic in groundwater – a world problem*. IAH. p. 93-101.

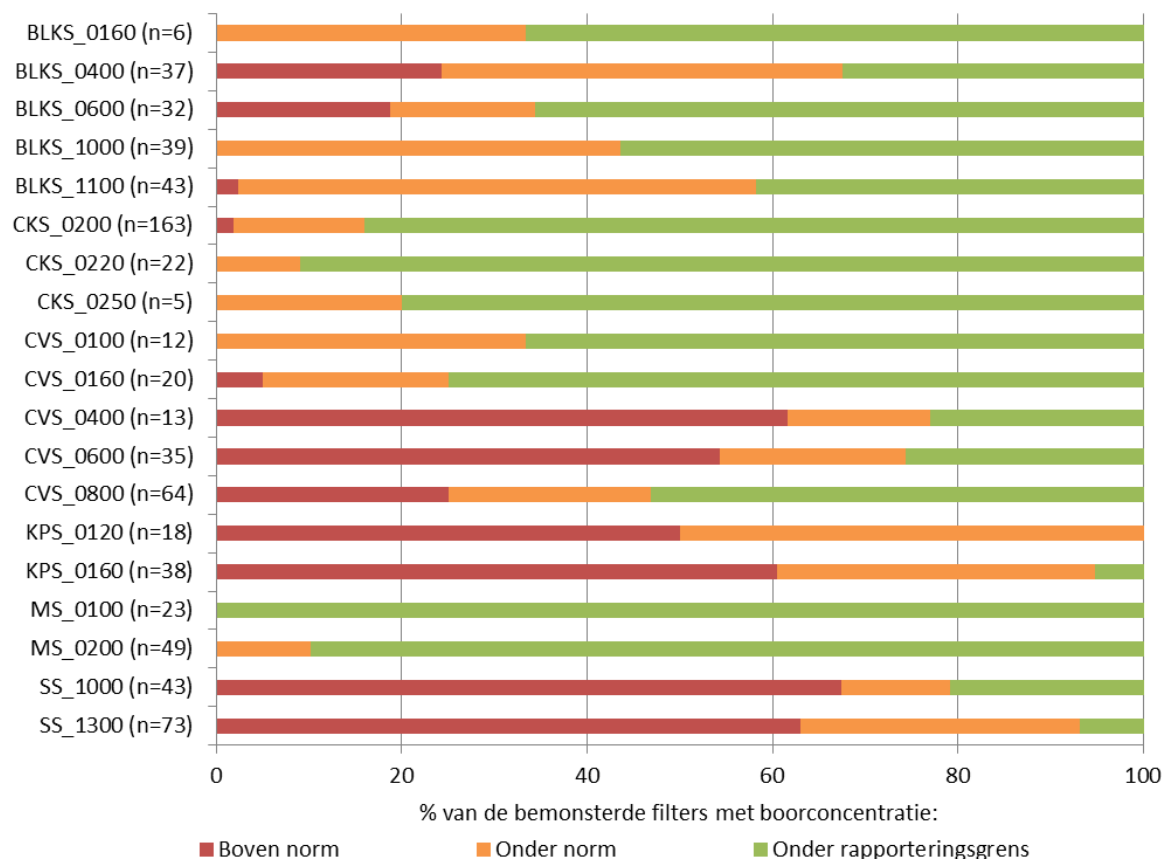
³¹ p. 594 in Welch, et al. (2000)

dan afgeremd wordt. Niettegenstaande de correlatie algemeen beschouwd zwak is, kunnen een aantal verschillen in arseenbelasting tussen specifieke grondwaterlichamen toch verklaard worden aan de hand van de pH. Zo is het Paleoceen (HCOV 1000) basischer in het westen (waar het deel uitmaakt van het Sokkelsysteem) dan in het oosten (waar het deel uitmaakt van het Brulandkrijtsysteem). In overeenstemming daarmee, is de arseenproblematiek groter in SS_1000 dan in BLKS_1000. Ook de aanwezigheid van arseen in verzilte grondwaterlichamen kan, zoals daarnet aangestipt, in verband gebracht worden met de hogere pH van die lichamen.

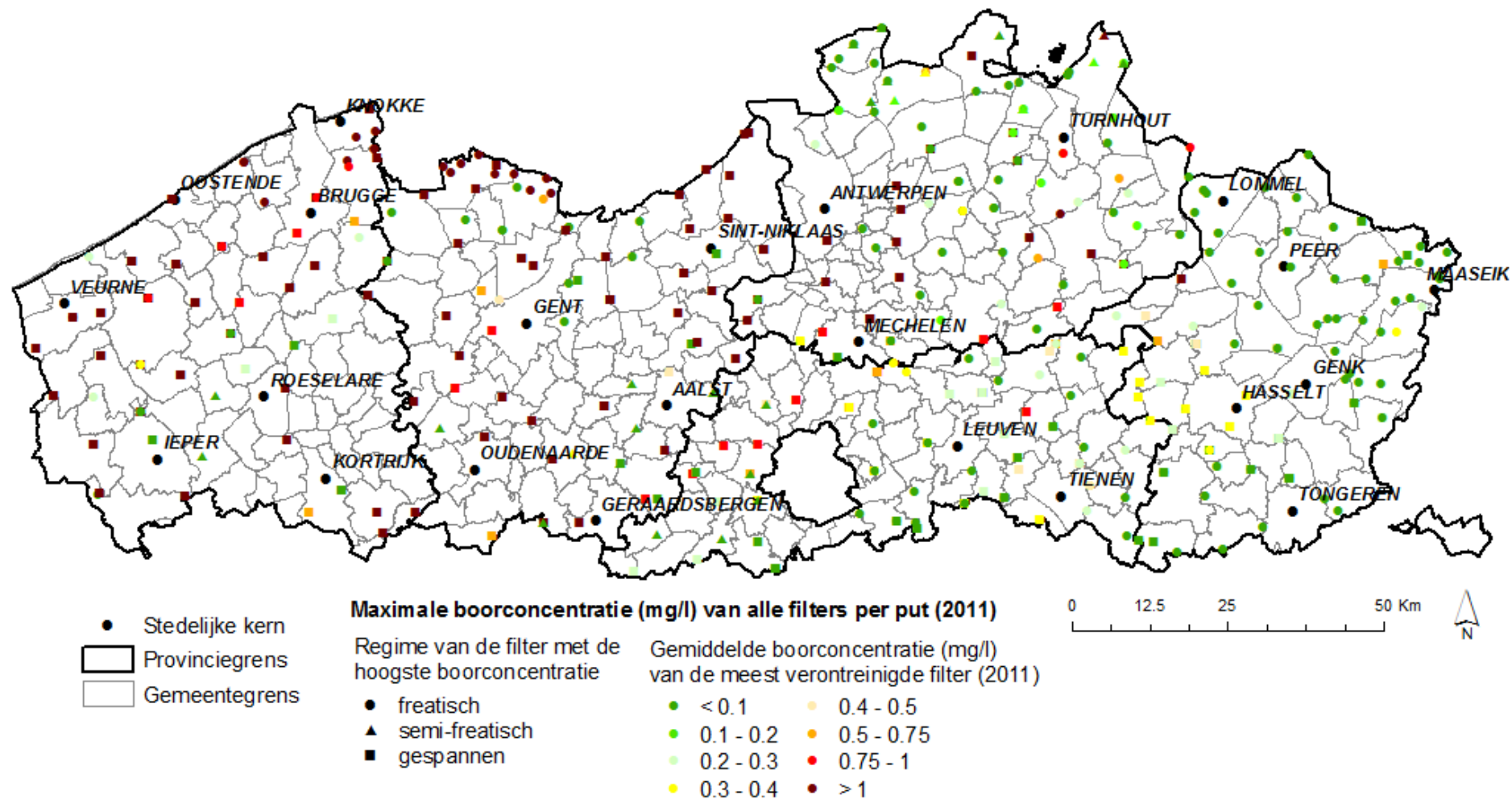
3.2.3 Boor

Boor is een essentieel element voor veel planten. Het is dus normaal dat mensen aan boor blootgesteld worden via de voeding. In te hoge concentraties in drinkwater of voedingsmiddelen kan boor echter gezondheidsproblemen veroorzaken. De drinkwaternorm en grondwaterkwaliteitsnorm bedragen beide 1 mg per liter en worden op relatief veel plaatsen in Vlaanderen overschreden. Voor iets minder dan de helft van de filters is in 2011 boor gerapporteerd. In ongeveer de helft van die gevallen (24% van de volledige dataset) is de wettelijke norm van 1 mg per liter overschreden. De normoverschrijdingen voor boor liggen in welbepaalde regio's en groepen van grondwaterlichamen (Figuur 15, Figuur 16): :

- Verspreid over West- en Oost-Vlaanderen: in de gespannen grondwaterlichamen van het Sokkelsysteem, zowel in het Landeniaan (SS_1000) als in de Sokkel (SS_1300)
- Aan de Kust en in de Polders: in de polderafzettingen (KPS_0160) en de duinen (KPS_0120)



Figuur 15: Aandeel van de bemonsterde filters waar boor is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt



Figuur 16: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van boor in het grondwater

- In het noorden van de provincie Oost-Vlaanderen en in de provincie Antwerpen (grofweg ten noorden van de lijn Gent-Mechelen):
 - De problemen situeren zich in de gespannen delen van het Oligoceen (CVS_0400), het Ledo Paniseliaan Brusseliaan (CVS_0600) en het Ieperiaan (CVS_0800).
 - In het ondiep grondwater in die twee provincies (Centraal Kempisch Systeem (CKS) en freatische delen van het Centraal Vlaams Systeem (CVS_0100 en CVS_0160) vormt boor geen probleem. Binnen de provincie Antwerpen zijn er dus weinig problemen met boor in lagen die aangesproken worden voor waterwinning.

In freatische grondwaterlichamen doen zich buiten het Kust- en Poldersysteem nagenoeg geen normoverschrijdingen voor. Buiten de Kust en de Polders zijn de meeste normoverschrijdingen op Figuur 16 dan ook weergegeven met een vierkantje, wat wil zeggen dat het probleem optreedt in gespannen lagen. Maar niet alle gespannen grondwatervoorraden hebben hoge boorconcentraties. In de diepere grondwaterlichamen in het zuidoosten van Vlaanderen (BLKS_1000 en BLKS_1100) komt boor zelden in (te) hoge concentraties voor. Bovendien zijn er in de gespannen delen van recentere afzettingen (0400, 0600) beduidend minder normoverschrijdingen in het BLKS dan in het CVS. Dit komt door de afstand tot de (toenmalige) zee: het CVS ligt dicht bij de zee en is dus meer verzilt. Bovendien zijn de bemeeten locaties in het BLKS zuidelijker gelegen, terwijl verziltingverschijnselen zich in het noorden manifesteren. Vandaar dat er op Figuur 16 in Limburg (MS) en in het oosten van Vlaams-Brabant (BLKS) haast geen putten voorkomen met een normoverschrijding voor boor.

Het relatief groot aantal normoverschrijdingen voor boor is gedeeltelijk te verklaren doordat er geen achtergrondniveaus bepaald zijn voor deze stof. Daardoor wordt er geen onderscheid gemaakt tussen natuurlijk verhoogde concentraties en door de mens veroorzaakte verontreiniging. Nochtans is het algemeen bekend dat het voorkomen van boor in veel gevallen een natuurlijk fenomeen is, een gevolg van de verzoeting van zilte grondwaterreserves. Die hypothese wordt bovendien bevestigd in de resultaten van de correlatieanalyse (Figuur 17, Tabel 6).

Verzoetingsprocessen en de boorconcentratie van het grondwater

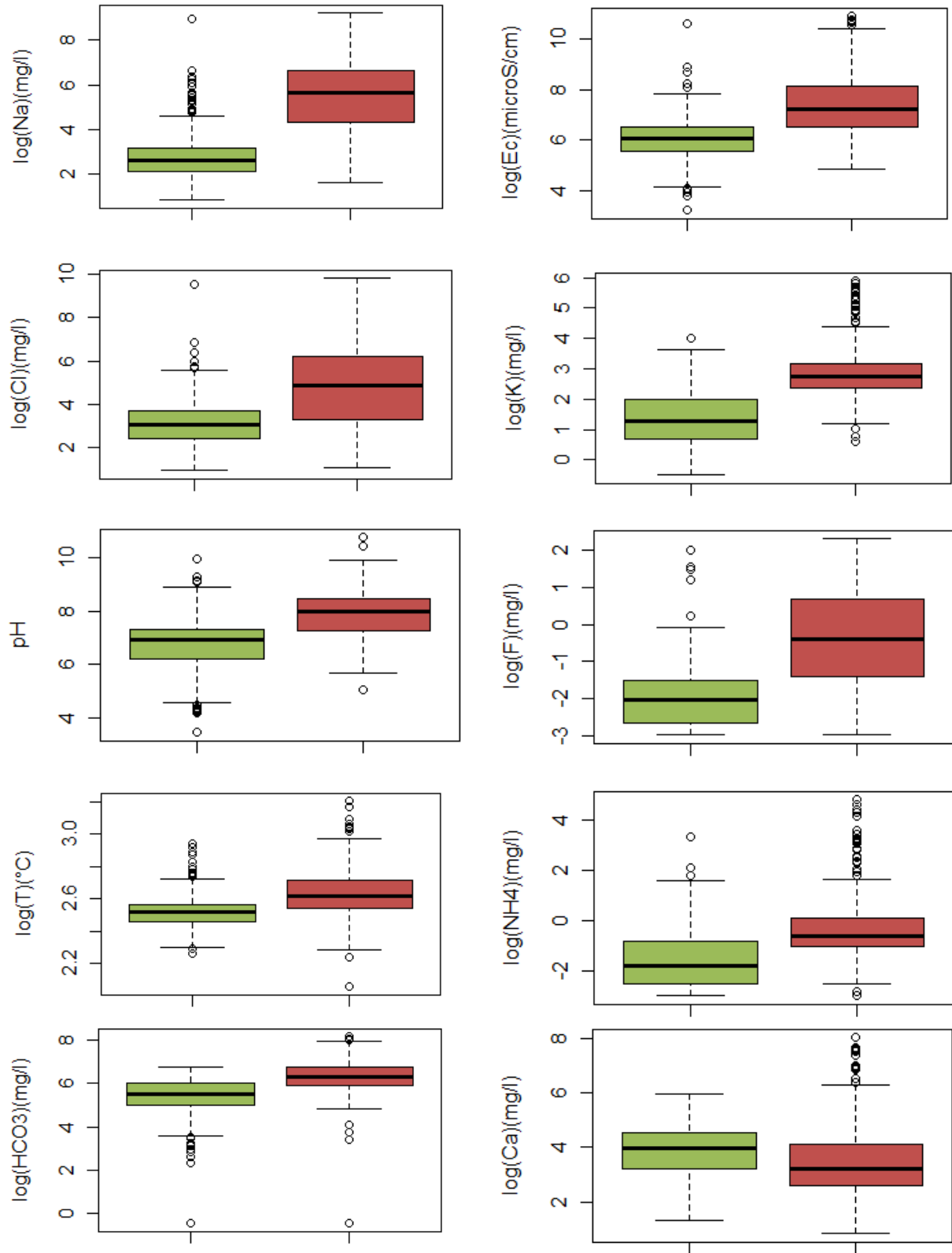
De boorconcentratie van het grondwater wordt door onderzoekers in verband gebracht met verzoetingsprocessen³². Aan het oppervlak van mariene afzettingen zijn oorspronkelijk ionen geadsorbeerd die in hoge concentratie voorkomen in het mariene milieu, zoals natrium en boor. Naarmate die afzettingen meer doorspoeld worden door zoet water, kunnen de oorspronkelijk geadsorbeerde ionen vervangen worden door ionen uit het zoet water. Concreet zal Ca uit het zoet water de plaats van Na en B gaan innemen, waardoor het grondwater aangerijkt wordt met Na en B. De Ca concentratie van het grondwater neemt tegelijkertijd af. De afname van Ca zou een positief effect kunnen hebben op de oplosbaarheid van fluor (F) omdat op die manier verhinderd wordt dat er een neerslag van calciumfluoride (CaF₂) ontstaat die de fluorideconcentratie van het grondwater limiteert³³.

Voorgaande hypothese omtrent de impact van verzoeting op de boorconcentratie van het grondwater stemt vrij goed overeen met de vastgestelde correlaties tussen boor en andere ionen. Er is bijvoorbeeld een uitgesproken positieve correlatie tussen Na en B en tussen F en B en een negatieve correlatie tussen B en Ca (Figuur 17, Tabel 6).

³² Zie bv. [Ravenscroft, P., McArthur, J.M. 2004. Mechanism of regional enrichment of groundwater by boron: the examples of Bangladesh and Michigan, USA. Applied geochemistry 19, 1413-1430.](#)

en p. 924 in [Desbarats, A.J. 2009. On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba. Applied geochemistry 24, 915-927.](#)

³³ p. 922, 924, 926 in Desbarats (2009)



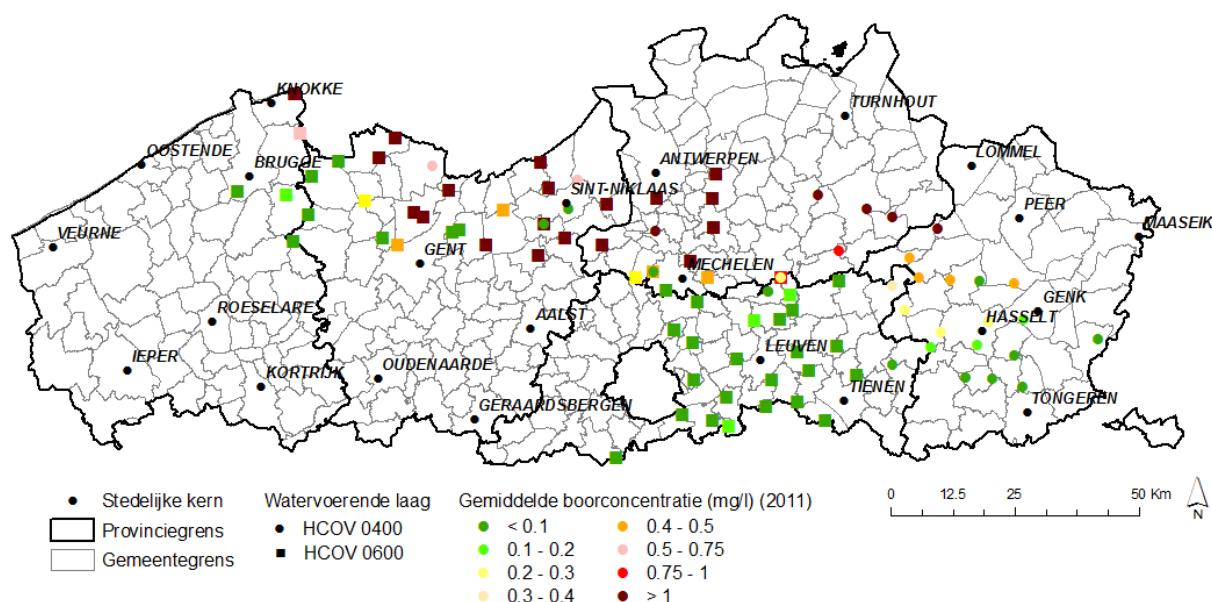
Figuur 17: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar boor wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 6: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de boorconcentratie
Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearson correlatie tussen de getransformeerde variabelen en de logaritme van de boorconcentratie; ↑ / ↓: boorconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele	Abs(R ²)	
Na ⁺	0.83	↑
Ec	0.68	↑
Cl ⁻	0.64	↑
K ⁺	0.63	↑
pH	0.59	↑
F ⁻	0.52	↑
T	0.47	↑
NH ₄ ⁺	0.43	↑
HCO ₃ ⁻	0.4	↑
Ca ²⁺	0.3	↓

De boorconcentratie is in de onderzochte dataset sterk gerelateerd met de aanwezigheid van zilt grondwater: de correlatie (R²) tussen de (getransformeerde) boorconcentratie en de (getransformeerde) Ec, Na⁺, K⁺ en Cl⁻ bedraagt telkens meer dan 0.6 (Figuur 17, Tabel 6). De verklaring voor die hoge correlatie is dat boor vrijgezet kan worden tijdens de verzoeting van zilt grondwater. Boor zal daarom in hoge concentraties terug te vinden zijn op plaatsen waar het verzoetingsproces nog aan de gang is, dus waar er nog zilt grondwater aanwezig is. Dat is het geval in de recente afzettingen van het Kust- en Poldersysteem (KPS). Daarnaast is er nog fossiel zeewater aanwezig in een aantal oudere afzettingen. Het boorgehalte van het grondwater kan in dat soort afzettingen inzicht geven in het stromingspatroon want op plaatsen waar weinig of geen boor aanwezig is, is het fossiel zeewater reeds verdund door insijpelend regenwater. In het voedingsgebied van een watervoerende laag vinden we bijgevolg lagere boorconcentraties terug. Dat mechanisme is reeds uitgebreid beschreven en in kaart gebracht voor de Sokkel. In het Oligoceen (HCOV 0400), het Ledo Paniseliaan Brusseliaan (HCOV 0600) en het Ieperiaan (HCOV 0800) kan de ruimtelijke variatie van de boorconcentratie eveneens geïnterpreteerd worden als een gevolg van verzoetingsprocessen. Op Figuur 18 is bijvoorbeeld een duidelijke noord-zuid gradiënt zichtbaar in de boorgehaltes van het Oligoceen (HCOV 0400) en het Ledo Paniseliaan Brusseliaan (HCOV 0600). In het zuiden zijn die twee watervoerende lagen freatisch. De meer noordelijk gelegen gespannen delen worden van daaruit gevoed. Daarom situeren de meeste normoverschrijdingen zich in het noorden.

De hoge correlaties uit Tabel 6 doen vermoeden dat het voorkomen van boor in het grondwater in veruit de meeste gevallen een natuurlijk fenomeen is. Lokaal is menselijke beïnvloeding echter niet uit te sluiten. Die beïnvloeding kan rechtstreeks of onrechtstreeks gebeuren. Onrechtstreeks is het mogelijk dat de zoet-zoutverdeling van het grondwater plaatselijk verschoven wordt door waterwinningen. Winningen veroorzaken steeds een opwelling van diep grondwater. In verzilt gebied bestaat het risico dat het zoet-zout grensvlak daardoor ondieper komt te liggen waardoor de waterkwaliteit (o.a. de boorconcentratie) van het ondiep grondwater plaatselijk kan verslechteren. Het boorgehalte van het grondwater kan ook rechtsreeks beïnvloed worden door menselijke activiteiten. Boorverbindingen worden bij diverse industriële toepassingen gebruikt: was- en bleekmiddel, glas, glasvezels, keramiek, batterijen ... Dergelijke rechtstreekse menselijke beïnvloeding vormt een mogelijke verklaring voor normoverschrijdingen in niet-verzilde freatische grondwaterreserves. Daarvan komen er echter weinig voor in Vlaanderen. In de onderzochte periode gaat het om twee meetlocaties: een in Sint-Amands (waar ook in de Sokkel boor voorkomt in een te hoge concentratie) en een op de grens van Kasterlee en Geel.



Figuur 18: Noord-zuid gradiënt in de boorconcentratie in het Oligoceen (HCOV 0400) en Ledo Paniseliaan Brusseliaan (HCOV 0600)

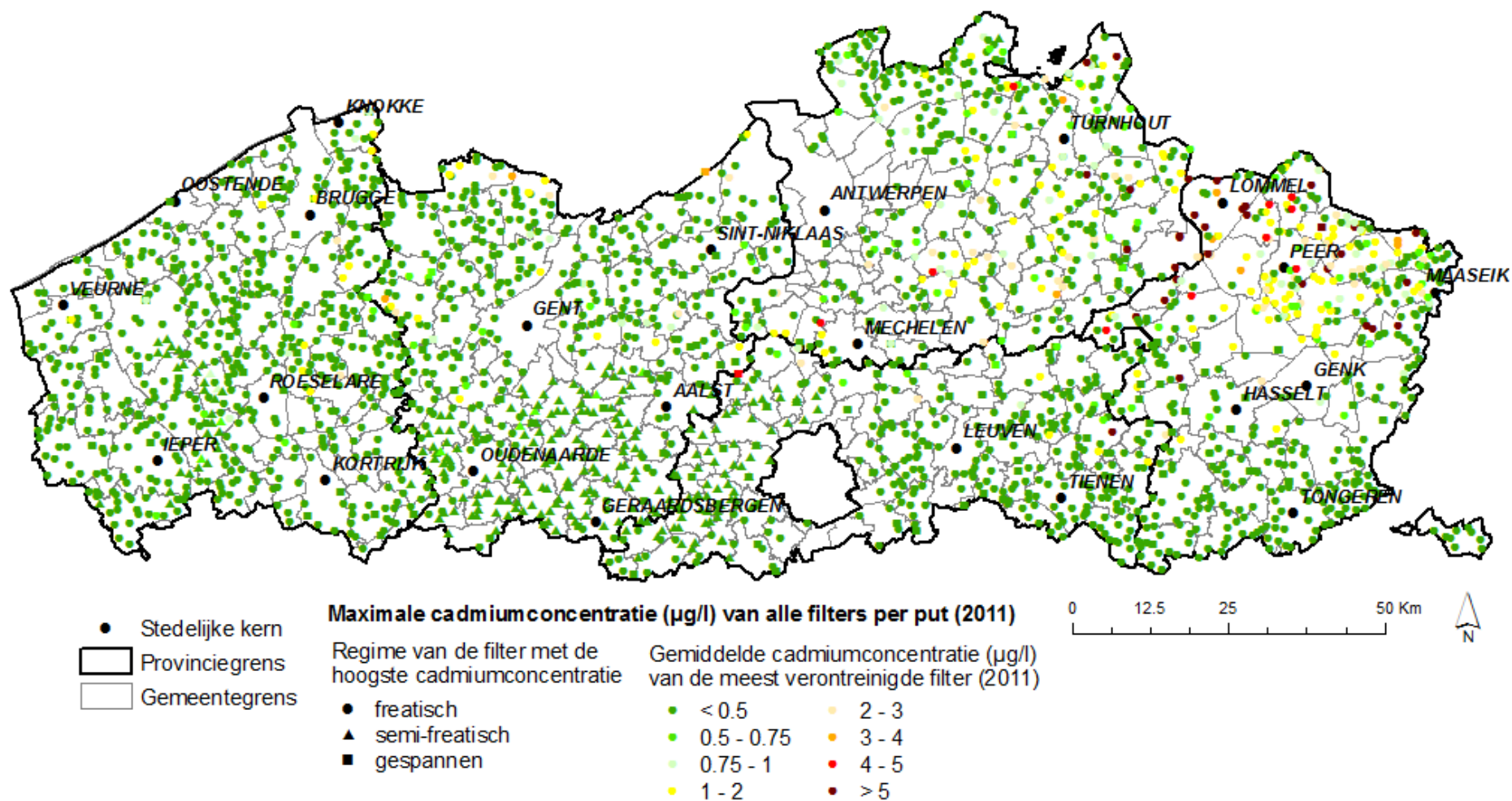
3.2.4 Cadmium

Van cadmium bestaan er weinig natuurlijke bronnen. Planten, dieren en mensen hebben geen cadmium nodig om te overleven. Het metaal is zelfs toxisch als we er in te hoge concentraties aan blootgesteld worden. De grondwaterkwaliteitsnorm en de drinkwaternorm bedragen beide 5 µg/liter. Op 1.5% van de filters lag de cadmiumconcentratie hoger dan de norm. Bijkomend is in 9.8% van de gevallen cadmium aangetroffen in concentraties onder de norm. De normoverschrijdingen doen zich in Vlaanderen enkel ten oosten van de lijn Turnhout-Tienen voor (Figuur 19) en bevinden zich allemaal in freatische watervoerende lagen. In de volgende groepen van grondwaterlichamen zijn normoverschrijdingen aangetroffen (Figuur 20):

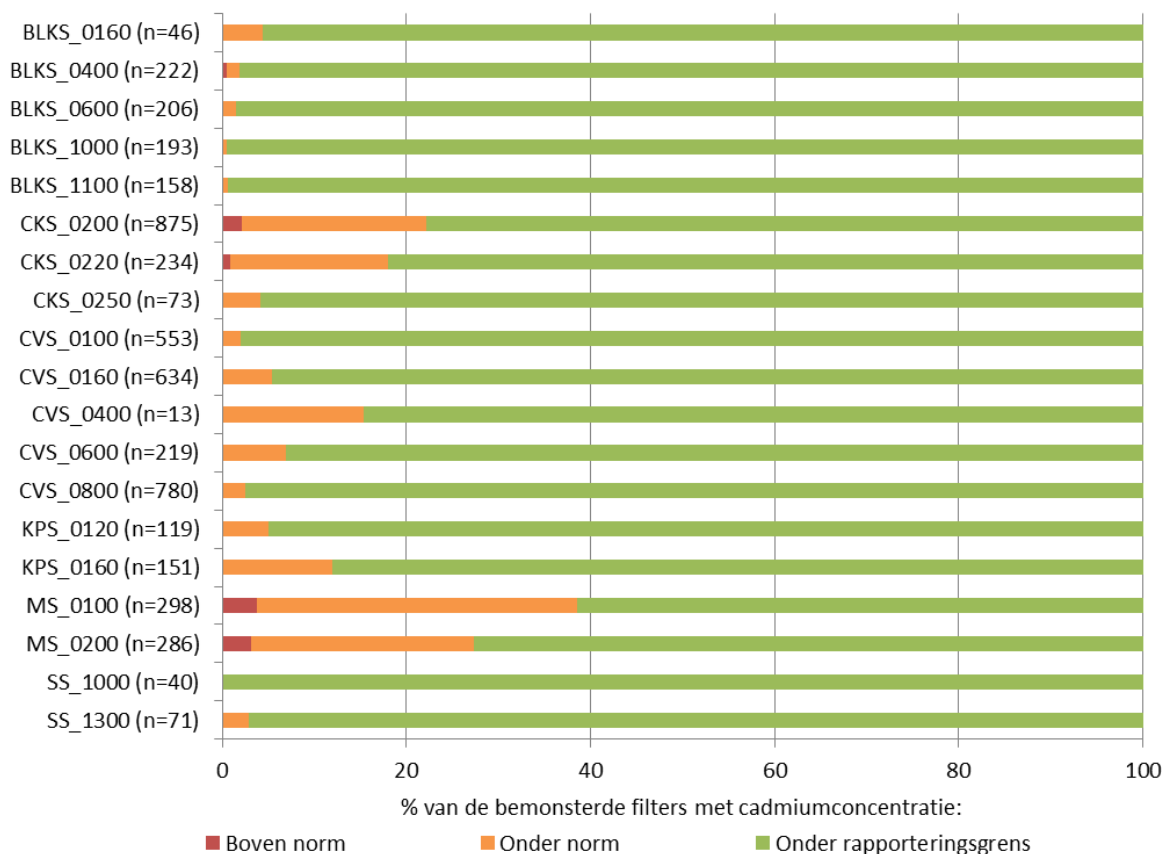
- In noord- en midden-Limburg en in het oosten van de provincie Antwerpen: in de grondwaterlichamen binnen het Maassysteem (MS_0100 en MS_0200) en het oostelijk deel van het Centraal Kempisch Systeem (CKS_0200 en CKS_0220)
- In de provincie Vlaams-Brabant: 1 overschrijding in het freatisch deel van het Oligoceen in Kortenaeken (BLKS_0400)

Het gebrek aan gekende natuurlijke cadmiumbronnen en het feit dat de cadmiumproblematiek zich uitsluitend in het freatisch grondwater manifesteert, wijzen erop dat het aangetroffen cadmium van antropogene oorsprong is. De grootste antropogene bron van cadmium in Vlaanderen is de metaalindustrie³⁴. De cadmiumproblematiek is het meest urgent rond de zinkverwerkende fabrieken in Lommel, Overpelt en Balen. Ook in Rotem (Dilsen-Stokkem) is de cadmiumverontreiniging door een voormalige zinkfabriek merkbaar in de meetnetten van VMM. De normoverschrijdingen in het zuiden van Maaseik zijn hoogst waarschijnlijk aan die fabriek toe te schrijven. De hoge cadmiumgehalten van het grondwater in de buurt van Tessenderlo zijn wellicht veroorzaakt door Tessenderlo Chemie.

³⁴ Volgens cijfers uit 2009, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)



Figuur 19: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van cadmium in het grondwater



Figuur 20: Aandeel van de bemonsterde filters waar cadmium is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt

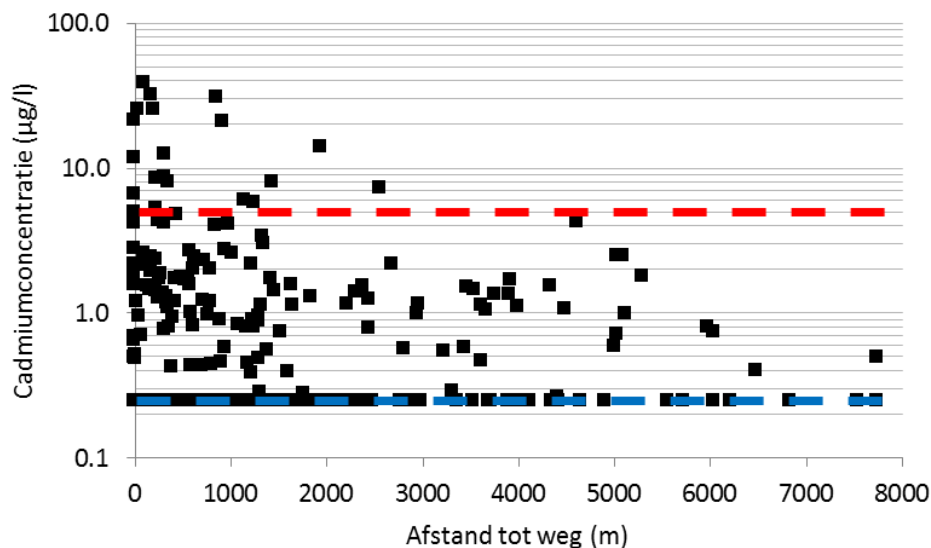
De metaalindustrie beïnvloedt op twee manieren de regionale³⁵ grondwaterkwaliteit. Ten eerste is er een uitstoot naar de lucht: grove deeltjes door stofopwaaing vanaf stortplaatsen, kleine deeltjes langs schoorstenen. De deeltjes kunnen een eindje met de wind meegevoerd worden, verderop op de grond belanden en daar naar het grondwater uitspoelen. Onderzoekers berekenden dat er binnen een straal van 2 km rond de zinkfabrieken van Overpelt, Balen en Lommel meer dan 3 gram cadmium per m² is neergekomen in de periode 1890-1973³⁶. Verderaf is de depositie duidelijk lager: 0.4 à 0.8 g/m². De depositie reikt het verst ten oosten van de sites omdat westenwinden het meest voorkomen in België. De overwegend oostelijke verspreidingsrichting van de stofwolk is ook merkbaar in de cadmiumconcentratie van het grondwater. Ten oosten van de sites is op meer plaatsen cadmium aangetroffen in het grondwater dan langs de westkant van de fabrieken (bv. rond de fabriek in Balen komen meer hoge concentraties voor in Lommel dan in Mol).

Naast de uitstoot naar de lucht is er een tweede weg waarlangs het cadmium uit de smelterijen verspreid is geweest. De zinkassen uit de fabrieken – die ook cadmium, arseen, koper en lood bevatten – zijn gebruikt geweest bij de aanleg van wegen in de provincies Antwerpen en Limburg. De impact van die zinkassenwegen op de grondwaterkwaliteit is in te schatten door de relatie tussen de cadmiumconcentratie en de afstand tot de dichtstbijzijnde zinkassenweg te onderzoeken. Bij die analyse zijn enkel de 254 putten beschouwd die gelegen zijn in gemeenten waar volgens de meest

³⁵ Plaatselijke verontreiniging van het grondwater op de fabriekssite zelf, bv. rond opslag- of stortplaatsen, laten we hier buiten beschouwing omdat het meetnet van VMM niet bedoeld is om dat soort verontreiniging in kaart te brengen.

³⁶ p. 15-16 (fig. 3.5) in het [eindrapport van de werkgroep water BeNeKempen](#). Na 1973 zijn de nodige ingrepen gebeurd om de uitstoot terug te dringen.

recente inventaris zinkassenwegen aangelegd zijn³⁷. Figuur 21 geeft per put de maximale concentratie weer (over de verschillende filters) in functie van de afstand tot de dichtstbijzijnde zinkassenweg. Er is een negatief verband tussen die twee variabelen ($\text{abs}(R^2)$ tussen $1/C_d$ en afstand = 0.33) wat doet vermoeden dat zinkassenwegen de cadmiumconcentratie van het grondwater beïnvloeden.

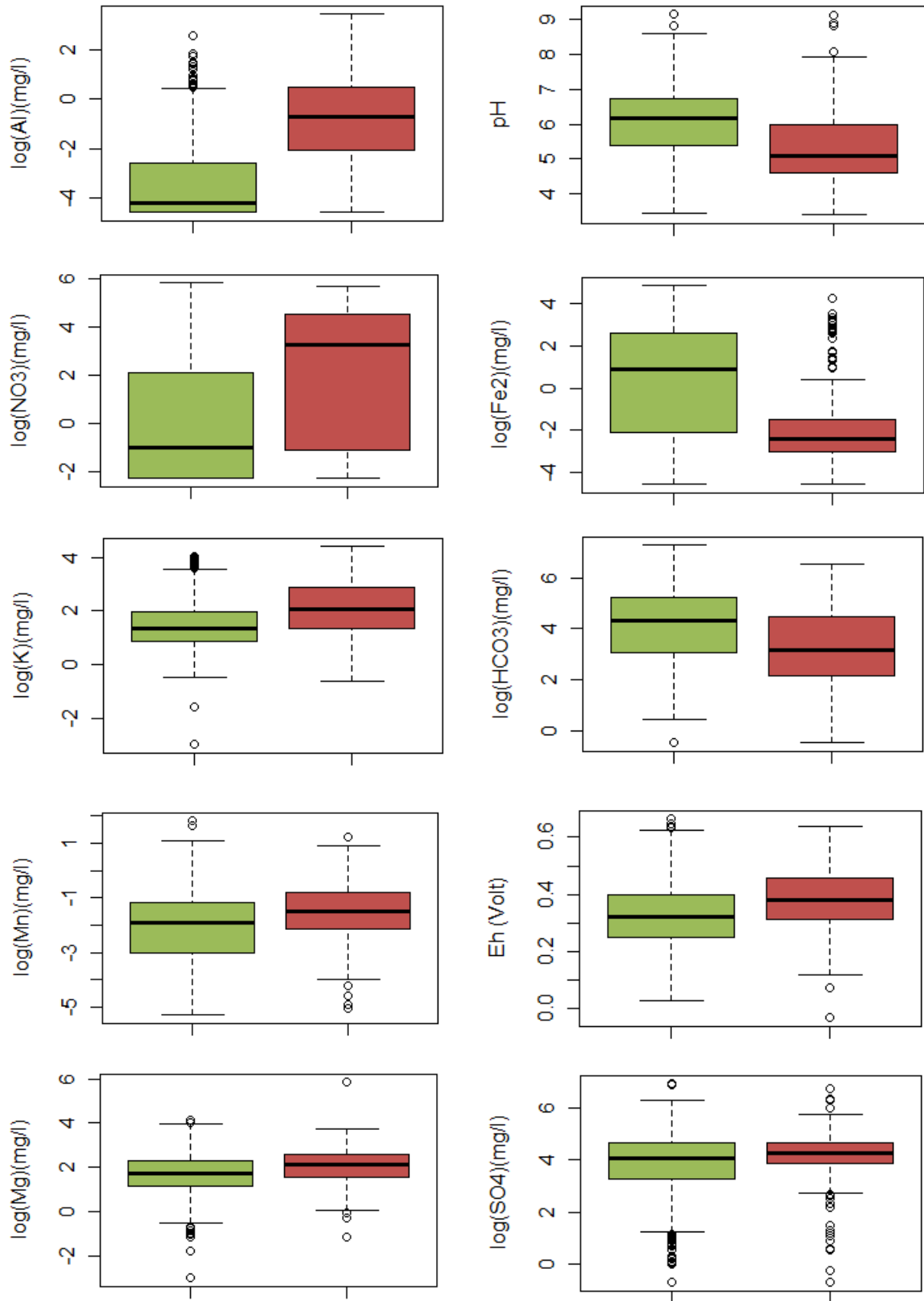


Figuur 21: Relatie tussen de maximale cadmiumconcentratie van alle filters per meetput en de afstand tot een zinkassenweg. Alleen meetputten binnen gemeenten met zinkassenwegen zijn opgenomen in de grafiek. De blauwe lijn duidt de helft van de rapporteringsgrens aan, de rode lijn de grondwaterkwaliteitsnorm.

Buiten de probleemzone rond de metaalindustrie in de Kempen, komen op Figuur 19 nog een aantal zones naar voor met licht verhoogde cadmiumconcentraties, bijvoorbeeld: in Knokke en het noorden van Oost-Vlaanderen, in Ardooe (ten NW van Roeselare), in Aalter en Beernem, tussen Mechelen en Aalst. In die zones komen geen normoverschrijdingen voor, maar is er toch op meerdere plaatsen meer dan 1 µg/liter cadmium teruggevonden. De herkomst van dat cadmium is onduidelijk. Zoals eerder gezegd zijn er weinig natuurlijke bronnen bekend in Vlaanderen. Er zijn buiten de metaalindustrie wel diverse andere antropogene cadmiumbronnen o.a. zuiveringsslib, kleurstof voor verf en plastic, sommige kunstmatige fosfaatmeststoffen, enz. De belasting door die bronnen is veel minder groot dan de impact die uitgaat van de metaalindustrie. Desalniettemin is het mogelijk dat ze plaatselijk tot licht verhoogde cadmiumconcentraties in het grondwater hebben geleid, in het bijzonder op locaties waar de geochemische omstandigheden de uitspoeling van cadmium naar het grondwater bevorderen.

Het effect van geochemische omstandigheden op de mobiliteit van cadmium kan niet zonder meer afgeleid worden uit de correlaties tussen de cadmiumconcentratie en andere kwaliteitsvariabelen. De reden daarvoor is dat niet overal evenveel verontreinigingsbronnen voorkomen. Die bronnen bevinden zich voornamelijk in de buurt van aquifers met een lage pH. Dat gegeven beïnvloedt de correlatie tussen de cadmiumconcentratie en de pH over de gehele dataset. Om vertekening te voorkomen, zijn Figuur 22 en de correlaties uit Tabel 7 gebaseerd op slechts een deel van de dataset, namelijk op de filters gelegen in de groepen van grondwaterlichamen waar meer dan 1% normoverschrijdingen voorkomt volgens Figuur 20 (CKS_0200, MS_0100 en MS_0200).

³⁷ Inventarisatie overgenomen van p. 8-9 in het [eindrapport van de werkgroep zinkassen BeNeKempen](#). De beschikbare informatie over de ligging van zinkassenwegen is onvolledig, onder andere omdat er geen inventaris is van het gebruik van zinkassen door particulieren. Daardoor rust er op de inschatting van de 'afstand tot weg' in Figuur 21 een aanzienlijke fout.



Figuur 22: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar cadmium wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd in MS_0100, MS_0200 en CKS_0200

Tabel 7: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de cadmiumconcentratie
 Dataset is beperkt tot MS_0100, MS_0200 en CKS_0200; Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de cadmiumconcentratie;
 ↑ / ↓: cadmiumconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele Abs(R ²)		
Al ³⁺	0.55	↑
pH	0.40	↓
NO ₃ ⁻	0.36	↑
Fe ²⁺	0.36	↓
K ⁺	0.33	↑
HCO ₃ ⁻	0.29	↓
Mn ^{tot}	0.23	↑
Eh	0.21	↑
Mg ²⁺	0.21	↑
SO ₄ ²⁻	0.17	↑

Uit Figuur 22 en Tabel 7 kunnen we het volgende besluiten:

- De algemeen bekende³⁸ stimulerende invloed van een lage pH op de mobiliteit van cadmium komt op verschillende manieren tot uiting in de resultaten van de correlatieanalyse. Enerzijds is de correlatie tussen de pH en de cadmiumconcentratie hoog (0.4, ↓). Anderzijds is er een duidelijke positieve correlatie tussen cadmium en andere stoffen waarvan de mobiliteit bevorderd wordt door zure condities (aluminium (Al³⁺) en in mindere mate mangaan (Mn^{tot})). Tenslotte kan ook de negatieve correlatie met HCO₃⁻ als een effect van pH geïnterpreteerd worden: het voorkomen van HCO₃⁻ is geassocieerd met neutrale condities. In zure milieus wordt HCO₃⁻ omgezet tot CO₂[aq]. Vandaar dat lage HCO₃⁻ gehalten vaak samengaan met hoge cadmiumgehalten.
- De correlatieanalyse wijst erop dat het cadmiumgehalte van het grondwater toeneemt naarmate de Eh toeneemt, dus naarmate het milieu meer oxiderend wordt. De positieve correlatie met NO₃⁻ en het negatief verband met Fe²⁺ hangen daarmee samen gezien NO₃⁻ uitsluitend in oxiderende omstandigheden voorkomt en Fe²⁺ alleen in reducerende milieus.
- De reden voor de relatief grote correlatie van cadmium met kalium (K⁺) en magnesium (Mg²⁺) is onduidelijk. Het zou kunnen dat deze twee ionen in competitie treden met Cd²⁺ om adsorptieplaatsen. Des te meer K⁺ en Mg²⁺, des te minder plaats er zou resten voor de adsorptie van Cd²⁺ waardoor meer Cd²⁺ in het grondwater zou belanden. In de literatuur wordt dergelijke vorm van competitie wel eens als verklaring aangehaald voor de positieve impact van verzilting op de mobiliteit van cadmium³⁹. In verzilt gebied zou Cd²⁺ in competitie kunnen treden met K⁺ en Mg²⁺, maar vooral met Na⁺. Het is mogelijk dat de licht verhoogde cadmiumconcentraties rond Knokke en in het noorden van Oost-Vlaanderen verband houden met dat stimulerend effect van verzilting op de mobiliteit van cadmium. Binnen de grondwaterlichamen van het Kust- en Poldersysteem bestaat er immers een significante correlatie tussen Cd²⁺ en K⁺ (0.45, ↑) en Mg²⁺ (0.58, ↑), evenals met Ec (0.64, ↑), Na⁺ (0.52, ↑) en Cl⁻ (0.55, ↑). Zeewater heeft een laag cadmiumgehalte en kan daarom zelf geen bron zijn van cadmiumverontreiniging. Verzilting zou er wel voor kunnen zorgen dat het cadmium dat

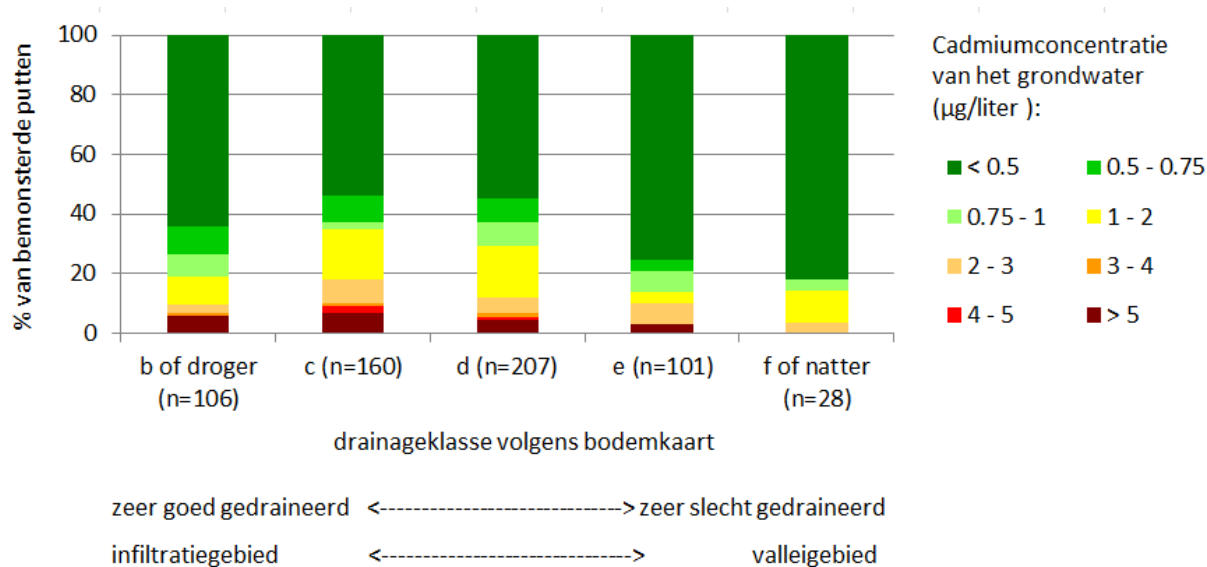
³⁸ Zie Tabel 2 en specifiek voor de Kempen ook p. 57, sectie 4.1 in van der Grift, B., Griffioen, J. 2008. Modelling assessment of regional groundwater contamination due to historic smelter emissions of heavy metals. Journal of contaminant hydrology 96, 48-68.

³⁹ p. 3975 in Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. Science of the total environment 407, 3972-3985. Naast competitie om adsorptieplaatsen wordt ook de vorming van complexen met chloride door deze auteurs voorgesteld als een mogelijke verklaring voor de verhoogde mobiliteit van cadmium in verzilt gebied.

afkomstig is van andere bronnen zich sneller en in hogere concentratie zal verspreiden in het grondwater.

- De zwakke correlatie tussen Cd^{2+} en SO_4^{2-} is te verklaren doordat de metaalindustrie niet alleen tot een verhoogde uitstoot van cadmium heeft geleid, maar plaatselijk ook relatief hoge sulfaatgehalten heeft veroorzaakt.

De redoxafhankelijkheid van de mobiliteit van cadmium zou kunnen verklaren waarom het metaal binnen de grondwaterlichamen behorend tot CKS_0200, MS_0100 en MS_0200 minder vaak wordt aangetroffen onder slecht gedraineerde dan onder goed gedraineerde gronden (Figuur 23). De cadmiumproblematiek is binnen de Kempen globaal gezien dus urgenter in de hoger gelegen infiltratiegebieden dan in valleien⁴⁰.



Figuur 23: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de cadmiumconcentratie van het grondwater voor de meetputten in CKS_0200, MS_0100 en MS_0200
 Per put is de maximale concentratie van alle bemonsterde filters beschouwd
 Drainageklassen droger dan b en natter dan f komen weinig voor en zijn daarom gegroepeerd

3.2.5 Chroom

Chroom komt in het grondwater in verschillende⁴¹ vormen voor – zeswaardig en driewaardig chroom - die sterk van elkaar verschillen op het vlak van chemische eigenschappen en toxiciteit. Cr(III) is essentieel voor veel organismen. Cr(VI) is daarentegen toxisch. Cr(VI) komt voor als negatief geladen ion (CrO_4^{2-} of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), terwijl Cr(III) als kation (Cr^{3+}) terug te vinden is in het grondwater. De mobiliteit van Cr(VI) neemt daarom toe bij hoge pH terwijl Cr(III) meer mobiel is in zuurdere milieus. Bij de analyse van de grondwaterstalen is echter geen onderscheid gemaakt tussen drie- en zeswaardig chroom. Alle hier vermelde chroomconcentraties verwijzen naar de totale concentratie van beide vormen.

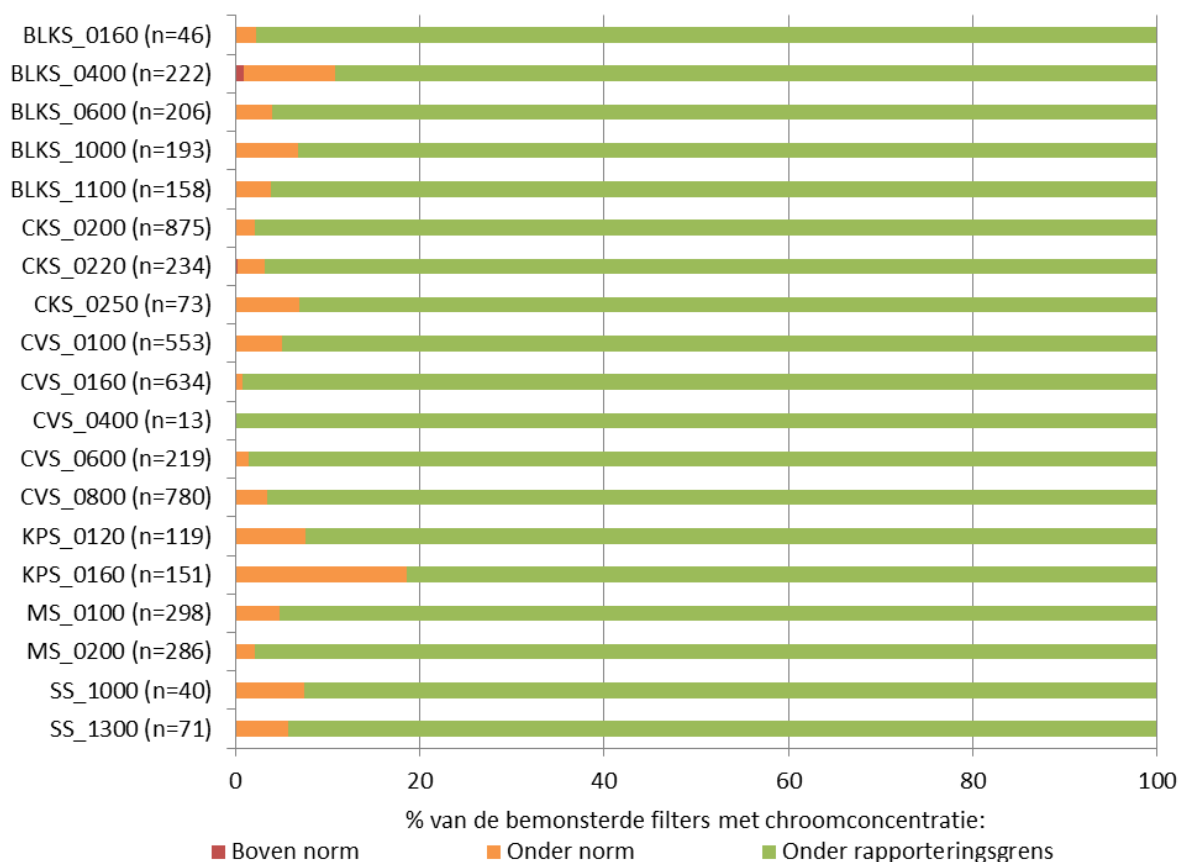
In 2011 is voor iets minder dan 5% van de meetfilters chroom gerapporteerd. In vier gevallen lag de concentratie boven de grondwaterkwaliteitsnorm van 50 µg/liter. De vier normoverschrijdingen doen

⁴⁰ De trend zet zicht niet door in de sterkst gedraineerde gronden (b of droger), die iets lagere cadmiumconcentraties hebben dan de goed gedraineerde gronden (c, d). Dat is te verklaren door de adsorptie van cadmium aan ijzer- en mangaanoxiden, die sterker is in meer oxiderende milieus.

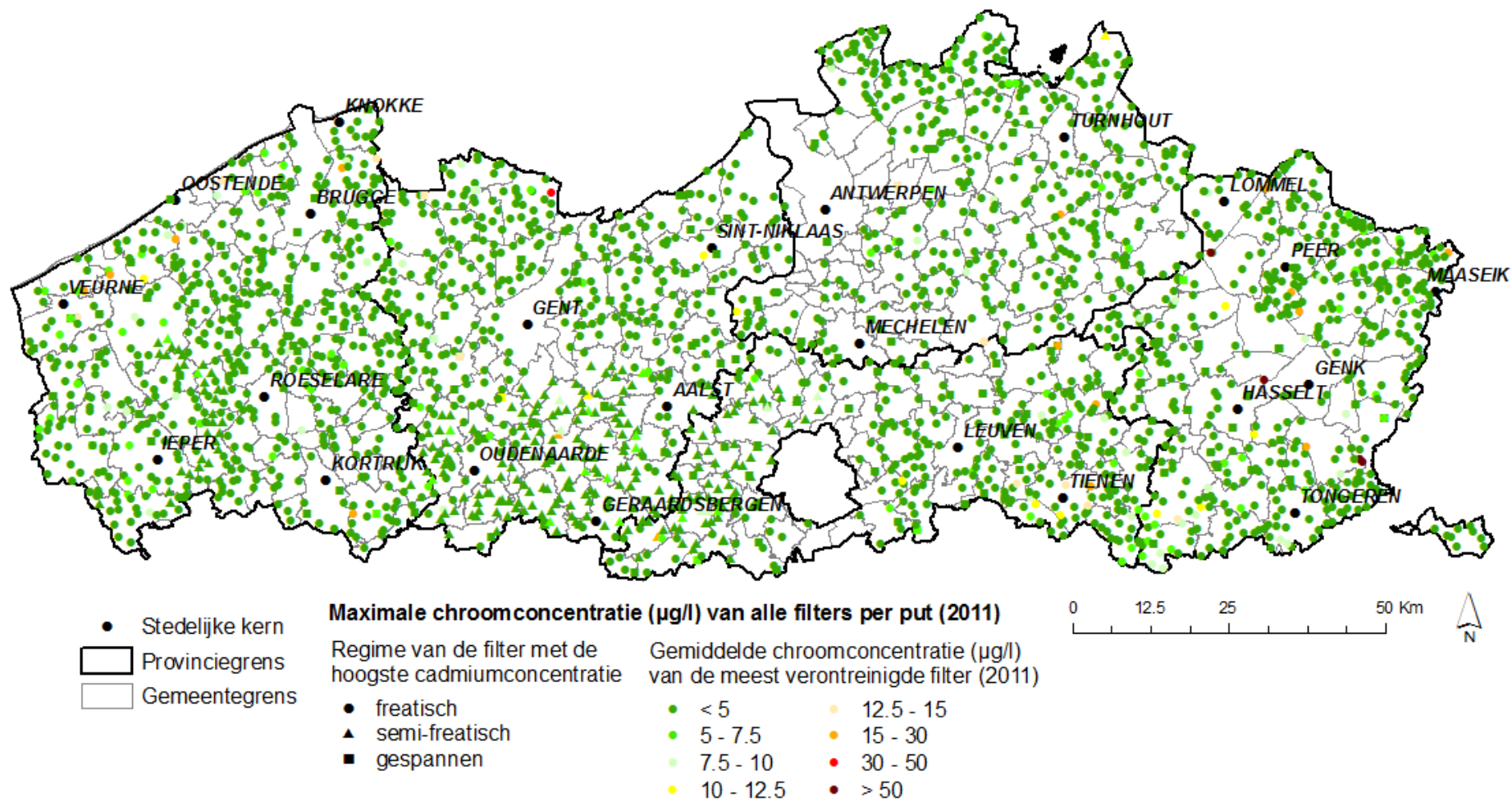
⁴¹ Naast de twee hier besproken vormen komt ook tweewaardig chroom voor. Cr(II) is een reductiemiddel en wordt snel geoxideerd tot Cr(III). Daarom laten we Cr(II) verder buiten beschouwing.

zich voor in de provincie Limburg (donkerrode cirkels op Figuur 25), namelijk op twee filters in het Oligoceen (HCOV 0400) in Bilzen die op een 500-tal m afstand van elkaar liggen, op een filter in het Quartair (HCOV 0100) op de grens van Hasselt en Zonhoven en op een filter in het Diestiaan (HCOV 0252) in Hechtel-Eksel. In de laatste twee gevallen is er op naburige filters (in andere watervoerende lagen binnen dezelfde put of in naburige putten) geen chroom gerapporteerd. Voor de meetlocaties in de omgeving van de twee verontreinigde putten in Bilzen is evenmin chroom gerapporteerd. Binnen Vlaanderen doen zich dus geen noemenswaardige regionale chroomverontreinigingen voor. Er zijn wel een aantal zones en groepen van grondwaterlichamen waar chroom relatief dikwijls (in meer dan 5% van de bemonsterde filters) is aangetroffen in concentraties beneden de norm (Figuur 24):

- In het zuiden van de provincies Vlaams-Brabant en Limburg:
 - Ten oosten van Leuven is chroom relatief dikwijls aangetroffen in het Oligoceen (BLKS_0400) dat hier tot het freatisch pakket behoort. In het gespannen deel van het Oligoceen dat zich meer noordelijk bevindt komt chroom minder voor.
 - Chroom wordt relatief veel aangetroffen in het Landeniaan (BLKS_1000), vooral in het zuidoosten van Vlaams-Brabant en het zuidwesten van Limburg. In het zuidwesten van Vlaams-Brabant is chroom ook aangetroffen in het Landeniaan, dat hier tot het Sokkelsysteem behoort (SS_1000).
- In het noordoosten van Vlaams-Brabant (ten NO van Leuven): in het meest zuidelijke deel van het Kempisch Aquifersysteem (CKS_0250)
- In West- en Oost-Vlaanderen:
 - In het Sokkelsysteem (SS_1300), vooral in Oost-Vlaanderen, in mindere mate in het zuiden van West-Vlaanderen
 - In het Quartair (CVS_0100): voornamelijk in het zuiden van West-Vlaanderen
 - In het Kust- en Poldersysteem: in de polderafzettingen (KPS_0160) en de duinen (KPS_0120)



Figuur 24: Aandeel van de bemonsterde filters waar chroom is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt



Figuur 25: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van chroom in het grondwater

Er zijn meerdere antropogene bronnen van chroom bekend. De industrie levert in Vlaanderen iets meer dan de helft van de emissies, maar ook de bijdrage van energie en transport is significant⁴². Het is moeilijk om de (licht) verhoogde chroomconcentraties uit Figuur 25 direct in verband te brengen met mogelijke antropogene verontreinigingsbronnen. De verspreiding van chroom is ietwat geclusterd (bv. rond Tienen, Veurne, ...), maar ter hoogte van die clusters is geen concentratie aan activiteiten te vinden die tot chroomverontreiniging zou kunnen leiden. Bovendien wordt chroom in een aantal putten wel voor een of meer diepe filters gerapporteerd maar niet op de ondiepe filter(s). Er zijn twee mogelijke verklaringen voor die vaststellingen: ofwel is er binnen sommige lagen van nature al een hogere chroomconcentratie aanwezig (zie kader), ofwel leidt eenzelfde belasting met chroom in sommige watervoerende lagen sneller tot rapporteerbare chroomconcentraties in het grondwater vanwege de chemische eigenschappen van die lagen.

Figuur 26 en Tabel 8 geven de invloed van geochemische eigenschappen op het voorkomen van chroom weer. De berekende correlaties zijn in het algemeen laag. Dat komt enerzijds doordat chroom weinig voorkomt. Op plaatsen waar geen chroom is gerapporteerd, is de concentratie voor de correlatieberekening gelijkgesteld aan de helft van de rapporteringsgrens. Tussen die filters is de variatie in geochemische condities echter groot. Er is dus een groot aantal filters met steeds dezelfde kleine waarde voor de responsvariabele (de chroomconcentratie) maar met sterk verschillende waarden voor de verklarende variabelen. Daardoor vallen de berekende correlaties laag uit. Een tweede aspect dat de interpretatie van de correlaties bemoeilijkt is dat chroom kan optreden in twee oxidatietoestanden (driewaardig en zeswaardig) die uiteenlopend reageren op bv. de pH. Dat verklaart waarom de correlatie met de pH slechts 0.03 bedraagt.

Ondanks de lage correlaties zijn er op Figuur 26 toch zichtbare verschillen tussen de statistische verdelingen voor filters waarvoor chroom al dan niet is gerapporteerd. Veel van die verschillen zijn in verband te brengen met redoxreacties. De negatieve correlaties met mangaan (Mn) en tweewaardig ijzer (Fe^{2+}) zijn daarvan een rechtstreeks gevolg. Deze twee stoffen zijn namelijk betrokken bij redoxreacties die bepalen of Cr^{tot} voorkomt als het meer mobiele $\text{Cr}(\text{VI})$ of het minder mobiele $\text{Cr}(\text{III})$ (zie kader). De positieve correlatie met nitraat (NO_3^-) en opgeloste zuurstof (O_2) bevestigt nogmaals de stelling dat de Cr^{tot} concentratie groter is in oxiderende milieus. NO_3^- en O_2 komen in die milieus immers meer voor maar zijn in tegenstelling tot ijzer en mangaan vermoedelijk niet rechtstreeks betrokken bij omzettingen tussen de twee oxidatietoestanden van chroom.

Natuurlijke aanwezigheid van chroom in geologische afzettingen in Vlaanderen

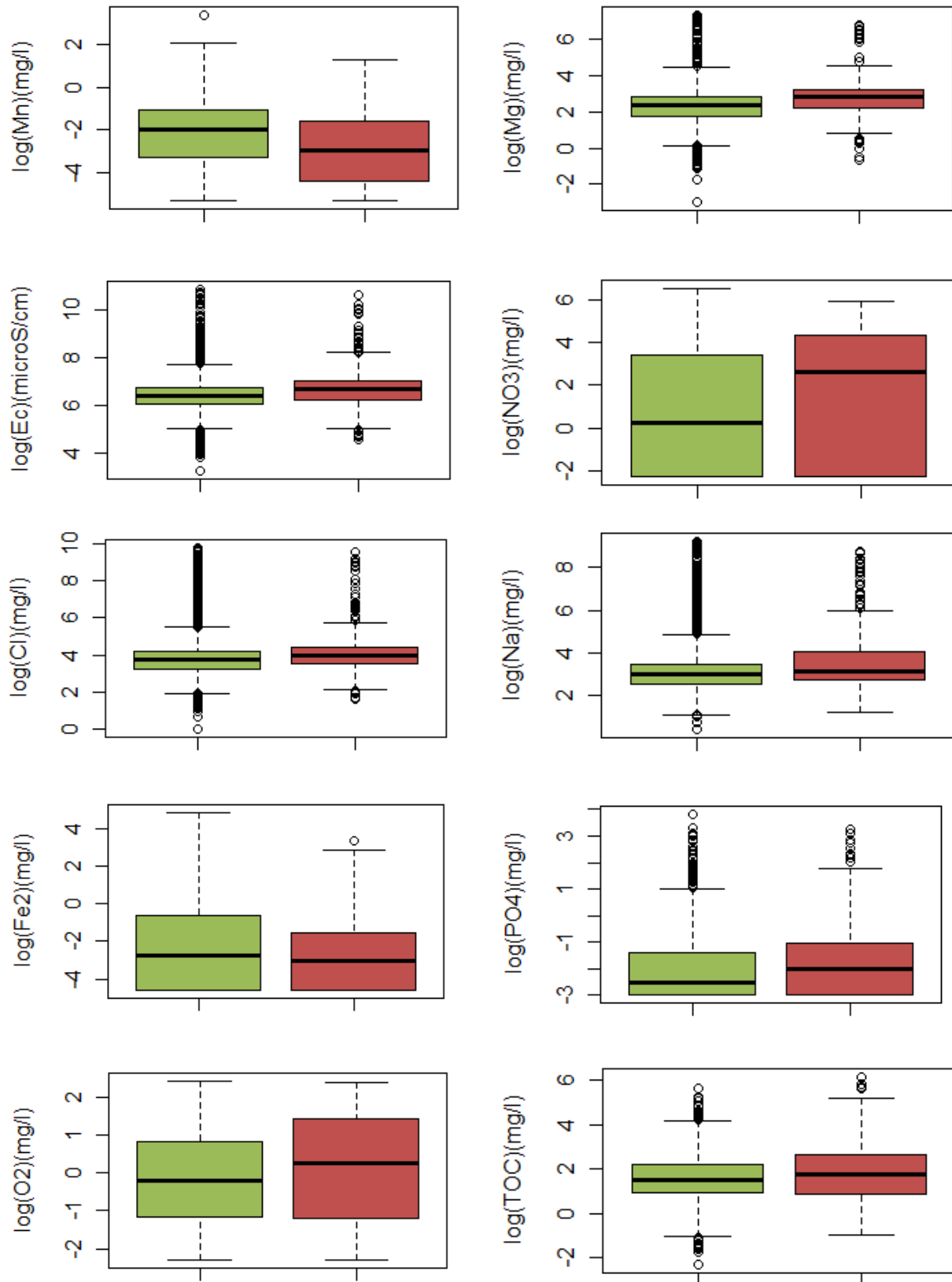
Gegevens over de (natuurlijke) aanwezigheid van chroom zijn schaars. Niettemin wijzen de beschikbare data in de volgende gevallen op een natuurlijke bron:

- *Uit chemische analyses blijkt dat het chroomgehalte van de matrix relatief hoog is in de Formaties van Hannut en Tienen, beide onderdeel van het Paleoceen (HCOV 1000) en in de Formatie van Diest, die deel uitmaakt van het Centraal Kempisch Aquifersysteem (HCOV 0200)⁴³. Dat zou kunnen verklaren waarom rond Tienen (in BLKS_1000) en ten noordoosten van Leuven (in CKS_0250) relatief dikwijls chroom is gerapporteerd.*
- *In de Sokkel hangt het voorkomen van chroom in het grondwater samen met de plaatselijke aanwezigheid van basische tot ultrabasische gesteenten tussen de breuken van Oudenaarde en Vollezele in het zuiden van Oost-Vlaanderen en Vlaams-Brabant⁴⁴. Dat stemt overeen met de metingen uit 2011, waarbij chroom binnen het Sokkelsysteem vooral in Oost-Vlaanderen en Vlaams-Brabant is gerapporteerd.*

⁴² Tabel 3, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

⁴³ p. 101 in Broothaers (s.a.)

⁴⁴ p. 18 in Sterpin & De Vos (1996)



Figuur 26: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar chroom wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 8: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de chroomconcentratie
*Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de
 inverse van de chroomconcentratie; ↑ / ↓: chroomconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt*

Variabele Abs(R ²)		
Mn ^{tot}	0.12	↓
Mg ²⁺	0.12	↑
Ec	0.11	↑
NO ₃ ⁻	0.10	↑
Cl ⁻	0.10	↑
Na ⁺	0.09	↑
Fe ²⁺	0.08	↓
H _x PO ₄ ^{(3-x)-}	0.07	↑
O ₂	0.07	↑
TOC	0.06	↑

Redoxreacties en de chroomconcentratie van het grondwater

Redoxreacties met mangaan en ijzer kunnen de oxidatietoestand van chroom beïnvloeden. Cr(VI) heeft een beduidend lagere verdeelcoëfficiënt (Kd) dan Cr(III) (Tabel 2). Dat wil zeggen dat er voor eenzelfde totaal chroomgehalte van grondwater en sediment samen meer chroom in het grondwater zal zitten naarmate chroom meer in zeswaardige toestand verkeert. De reacties die de omzetting tussen Cr(VI) en Cr(III) teweegbrengen zijn (1) de oxidatie van Cr(III) tot Cr(VI) door mangaanoxide (MnO₂) en (2) de reductie van Cr(VI) tot Cr(III) door tweewaardig ijzer (Fe²⁺)⁴⁵.

In **oxiderende omstandigheden** is er weinig of geen Fe²⁺ aanwezig. De mangaanconcentratie van het grondwater is laag omdat het merendeel van het mangaan voorkomt onder de vorm van MnO₂, dat niet oplosbaar is maar bv. een coating kan vormen op kleipartikels. Door het overschot aan MnO₂ is nagenoeg alle chroom geoxideerd en dus aanwezig onder de vorm van het goed oplosbare Cr(VI). In een oxiderend milieu verwachten we dus hoge Cr^{tot} concentraties, maar lage Mn^{tot} en Fe²⁺ gehalten.

In **reducerende omstandigheden** is er een overschot aan Fe²⁺ aanwezig in het grondwater. Daardoor is vrijwel alle chroom en mangaan gereduceerd. Voor mangaan impliceert dat hoge concentraties in het grondwater gezien Mn²⁺ in tegenstelling tot MnO₂ goed oplosbaar is. Het gereduceerde chroom (Cr(III)) is echter minder goed oplosbaar dan Cr(VI). De Cr^{tot} concentratie van het grondwater zal dus relatief laag zijn.

Op basis van deze redoxreacties is te verwachten dat hoge Mn^{tot} en Fe²⁺ concentraties samengaan met lage Cr^{tot} concentraties en omgekeerd. De correlatieanalyse is in overeenstemming deze verwachting, al zijn de berekende correlaties wel aan de lage kant.

⁴⁵ p. 5509 in Gonzalez, A.R., Ndung'u K., Flegal, A.R. 2005. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas red sands aquifer, California. Environmental Science & Technology 39, 5505-5511.

Sommige bronnen⁴⁶ melden dat organische stof een rol kan spelen bij de reductie van Cr(VI) tot Cr(III). In dat geval zouden we een negatieve correlatie verwachten tussen Cr^{tot} en organische koolstof (TOC). In onze dataset is er daarentegen een beperkte positieve correlatie tussen TOC en Cr^{tot}. Dat positief verband zou eventueel het gevolg kunnen zijn van een complexatiereactie. Cr(III) kan een complex vormen met opgeloste organische koolstof en dat complex is goed oplosbaar⁴⁷. Het is echter meer waarschijnlijk dat de (zwakke) correlatie tussen TOC en Cr^{tot} een neveneffect is van een ander mechanisme. Die correlatie is immers vooral een gevolg van de relatief hoge TOC en Cr^{tot} concentraties in het Kust- en Poldersysteem. In de polderafzettingen (KPS_0160) en de duinen (KPS_0120) is op meer plaatsen chroom aangetroffen dan in andere grondwaterlichamen. Bovendien is het organisch koolstofgehalte er opvallend hoog in vergelijking met de rest van Vlaanderen. Zo bedraagt de mediaan van TOC 25.97 mg/l in KPS_0160 en 16.02 mg/l in KPS_0120. Ter vergelijking: van de overige groepen van grondwaterlichamen heeft CVS_0160 de hoogste mediaanwaarde voor TOC en die mediaan bedraagt maar iets meer dan de helft van die in de duinen (8.3 mg/l). Het samen voorkomen van organische koolstof en chroom betekent echter niet noodzakelijk dat TOC de oorzaak is van het Cr^{tot} in het grondwater. Het KPS verschilt op nog een vlak van de meeste andere grondwatersystemen: een groot deel van het KPS is verzilt. Dat is te merken aan de hoge Ec. Er zijn met andere woorden veel ionen in het grondwater aanwezig. Daardoor is er veel competitie om adsorptieplaatsen tussen chroom en andere anionen (in geval van Cr(VI)) of kationen (in geval van Cr(III))⁴⁸. Dat verhoogt de kans dat chroom in het grondwater belandt. De hypothese dat de hoge Cr^{tot} concentratie in het Kust- en Poldersysteem te wijten is aan competitie om adsorptieplaatsen, wordt ondersteund door de positieve correlatie van Cr^{tot} met de Ec en met een aantal concurrerende anionen (Cl⁻, H_xPO₄^{(3-x)-}) en kationen (Mg²⁺, Na⁺). Die correlatie is groter dan de correlatie met TOC, vandaar dat competitie om adsorptieplaatsen een meer plausible verklaring is voor de aanwezigheid van chroom in het Kust- en Poldersysteem dan de complexatie door organische stof.

3.2.6 Kobalt

Kobalt is essentieel voor de mens en voor veel andere organismen o.a. omdat het deel uitmaakt van vitamine B₁₂. De toxiciteit van kobaltverbindingen is beperkt. Er is dan ook geen grondwaterkwaliteitsnorm vastgelegd voor kobalt. Voor drinkwater is er evenmin een norm gespecificeerd. In de Nederlandse bodemwetgeving⁴⁹ is de streefwaarde voor de kobaltconcentratie van het grondwater vastgesteld op 20 µg/liter en de interventiewaarde op 100 µg/liter. Concentraties van meer dan 100 µg/liter situeren zich in de dataset van VMM steeds in het freatisch pakket. In freatische watervoerende lagen is in ongeveer 1 op 4 gevallen kobalt gerapporteerd (gemiddelde concentratie van meer dan 5 µg/liter), in gespannen situaties gaat het om minder dan 4% van de meetfilters. Kobalt wordt relatief dikwijls aangetroffen in de volgende regio's (Figuur 28, Figuur 27):

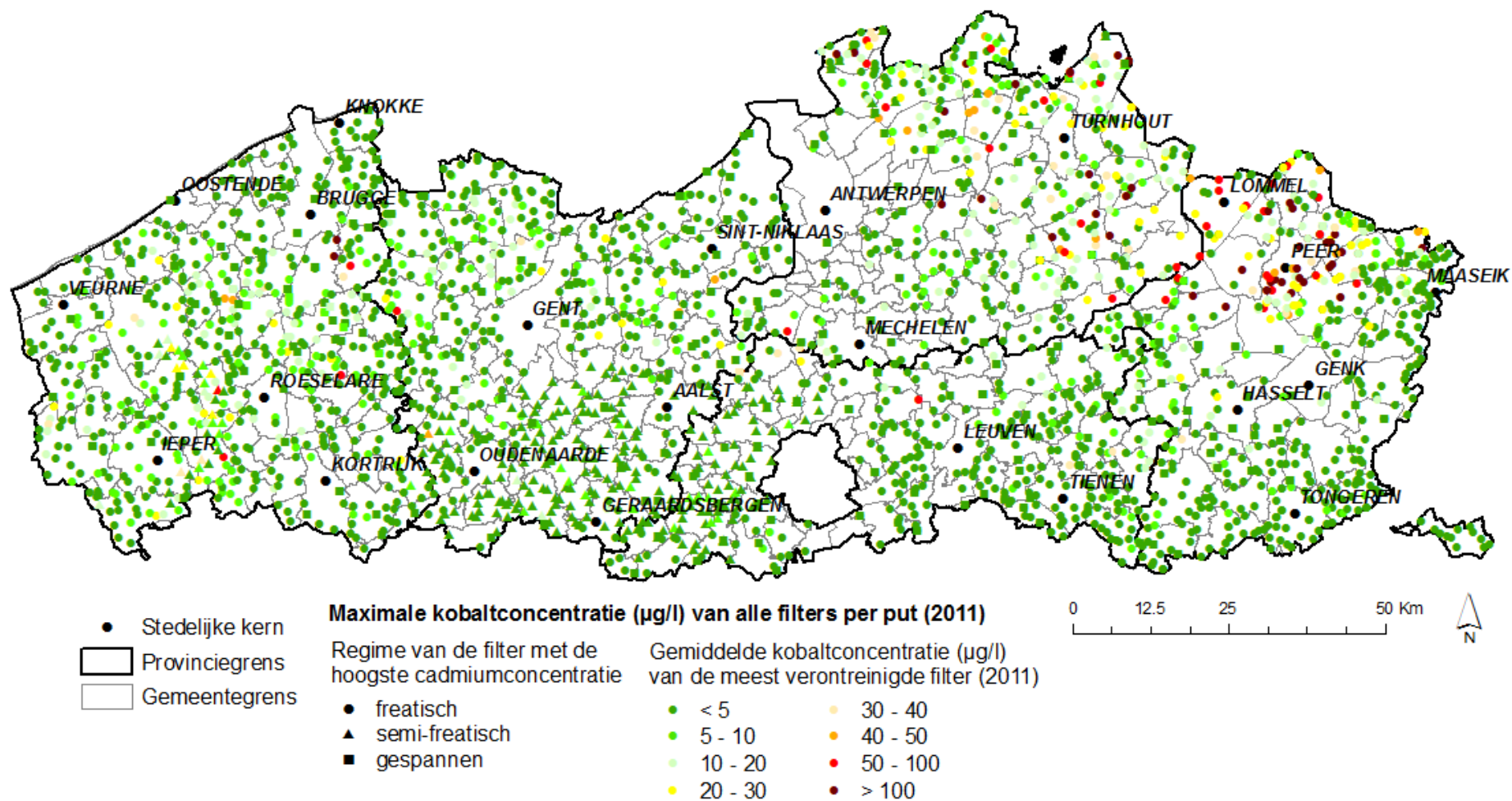
- In (het noorden van) de provincies Antwerpen en Limburg: kobalt komt veelvuldig voor in het Centraal Kempisch Systeem (CKS_0220, CKS_0200, CKS_0250) en het Maassysteem (MS_0100, MS_0200). De hoogste concentraties bevinden zich ten noorden van de lijn Antwerpen-Genk.
- In West-Vlaanderen en (in mindere mate) het noorden van Oost-Vlaanderen: kobalt wordt regelmatig gerapporteerd in het Centraal Vlaams Systeem (CVS), meer bepaald in het Quartair (CVS_0160 en CVS_0100) en de freatische delen van het Ledo Paniseliaan (CVS_0600) en het Ieperiaan (CVS_0800). Naar het noorden toe zijn deze laatste twee watervoerende lagen gespannen en wordt kobalt zelden gerapporteerd.
- In de provincie Vlaams-Brabant: er zijn lage concentraties kobalt gevonden op een aantal geïsoleerde locaties in het Quartair (BLKS_0160), bv. ten noorden van Tienen.

⁴⁶ bv. p. 6548 in [Oze, C., Bird, D.K., Fendorf, S. 2007. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. PNAS 104, 6544-6549.](#)

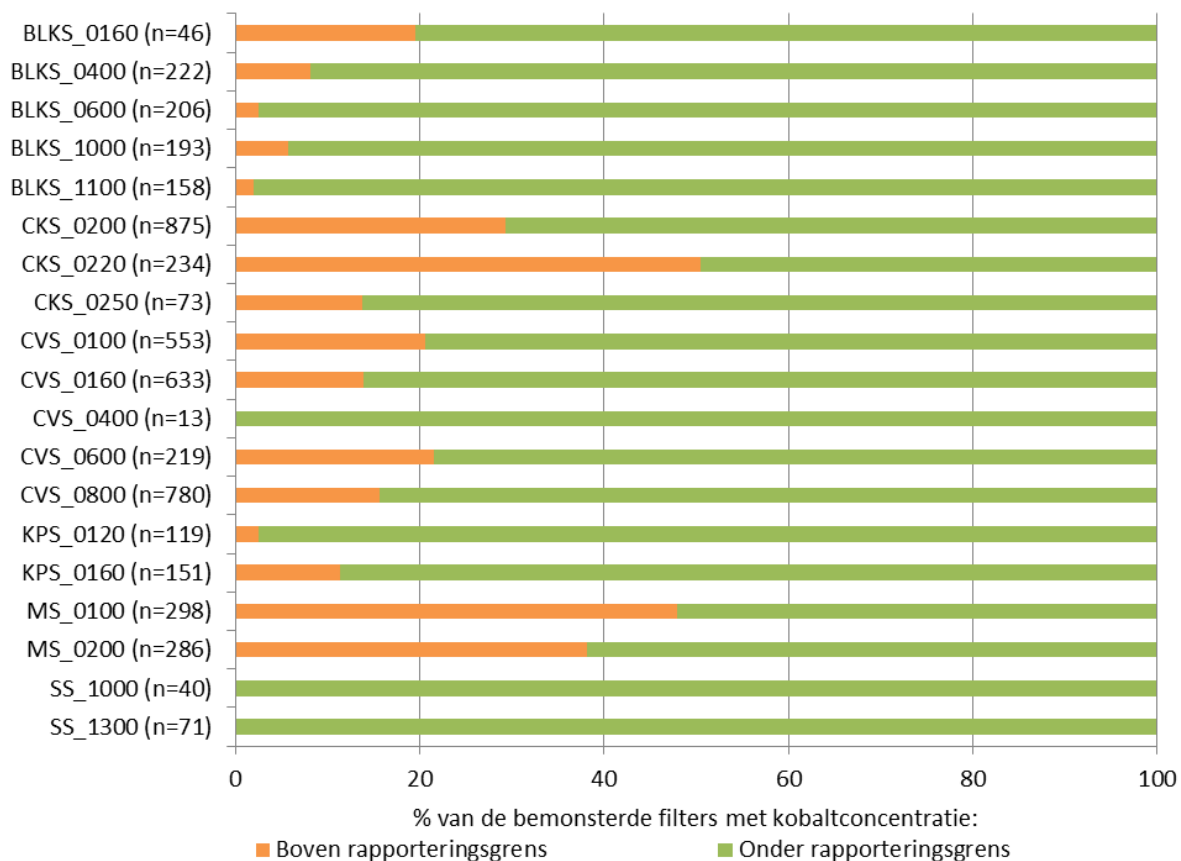
⁴⁷ p. 37 in [Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R. 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. Environmental health perspectives 92, 25-40.](#)

⁴⁸ p. 810 (impact kationen op adsorptie van Cr(III)) en p. 811 (impact anionen op adsorptie van Cr(VI)) in Richard, F.C., Bourg, A.C.M. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. Water research 25, 807-816.

⁴⁹ Bijlage 1 bij circulaire bodemsanering 2009



Figuur 27: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van kobalt in het grondwater



Figuur 28: Aandeel van de bemonsterde filters waar kobalt is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt

Kobalt komt van nature voor in de ondergrond. Natuurlijke achtergrondwaarden van kobalt in het grondwater blijken in Nederland steeds beduidend lager te zijn dan 100 µg/liter⁵⁰. Waarschijnlijk moeten we ook in Vlaanderen concentraties van meer dan 100 µg/liter aan antropogene bronnen toeschrijven. De metaalindustrie in de Kempen (omgeving van Olen) heeft in de vorige eeuw vermoedelijk voor een aanzienlijke uitstoot van kobalt gezorgd⁵¹. In het begin van het voorbije decennium was de kobaltuitstoot vooral afkomstig van de energiesector (elektriciteitscentrales en raffinaderijen), maar meer recent is de totale emissie van die sector sterk afgenomen. Kobaltemissies zouden nu vooral uit afvalverbranding voortkomen⁵². Kennis over historische verontreinigingsbronnen blijft echter relevant om de oorzaak van grondwaterverontreinigingen die zich vandaag voordoen te achterhalen. De transporttijd van kobalt (en van andere metalen) vanaf de uitstoot aan de bron tot in ondiepe freatische grondwaterlichamen kan immers meerdere jaren tot meerdere decennia beslaan.

Er zijn verschillende regio's te onderscheiden met kobaltconcentraties van meer dan 100 µg/liter. De zone op de grens tussen de provincies Antwerpen en Limburg (ruwweg tussen Geel en Peer) springt

⁵⁰ p. 77 in Fraters, B., Boumans, L.J.M., Prins, H.P. 2001. Achtergrondniveaus van 17 sporenmetalen in het grondwater van Nederland. RIVM rapport. Die auteurs komen tot een achtergrondniveau van 19 µg/liter voor ondiepe (< 5 m-mv) zandige lagen en 0.7 µg/liter voor het overig grondwater in Nederland.

⁵¹ p. 763 in het hierna vermelde reviewartikel van Collins & Kinsela (2010) worden verschillende referenties vermeld van studies over de impact van metaalverwerkende industrie op kobaltconcentraties in het milieu. Over de kobaltemissies van de metaalindustrie in Vlaanderen zijn ons weinig specifieke gegevens bekend, wel is geweten dat de assen uit de zinkfabrieken kobalt bevatten (p.12 in het [eindrapport van de werkgroep zinkassen BeNeKempen](#))

Collins, R.N., Kinsela, A.S. 2010. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. Chemosphere 79, 763-771.

⁵² [VMM. Lozingen in de lucht 1990-2010](#). Tabellen 122 tot 132 voor emissies in 2000 tot 2010

op Figuur 27 het meest in het oog. Daar is het kobalt in het grondwater in verband te brengen met de metaalverwerkende industrie in Olen en Reppel. Mogelijk is het kobalt nog verder verspreid door het gebruik van assen uit de fabrieken bij de aanleg van wegen. De hoge kobaltgehalten in het noordwesten van de provincie Antwerpen (Essen, Brecht) zouden het gevolg kunnen zijn van activiteiten in het havengebied. Die locaties liggen immers ten noordoosten van de haven. Anderzijds zijn in andere gemeenten die dichterbij de haven gelegen zijn (Stabroek, Kapellen) geen noemenswaardige concentraties kobalt aangetroffen, wat dan weer suggereert dat het kobalt in de het westen van de Noorderkempen toch een andere oorsprong moet hebben. Bovendien vinden we ook elders in de Noorderkempen (Ravels, Merksplas) hoge kobaltconcentraties terug. Die meetplaatsen liggen te ver af van Olen, Reppel en de haven om daardoor beïnvloed te zijn. Tenslotte is er nog een laatste regio met verhoogde kobaltconcentraties die niet direct in verband te brengen is met grootschalige industriële emissies: een zone ten zuiden van Brugge (Oostkamp, Beernem).

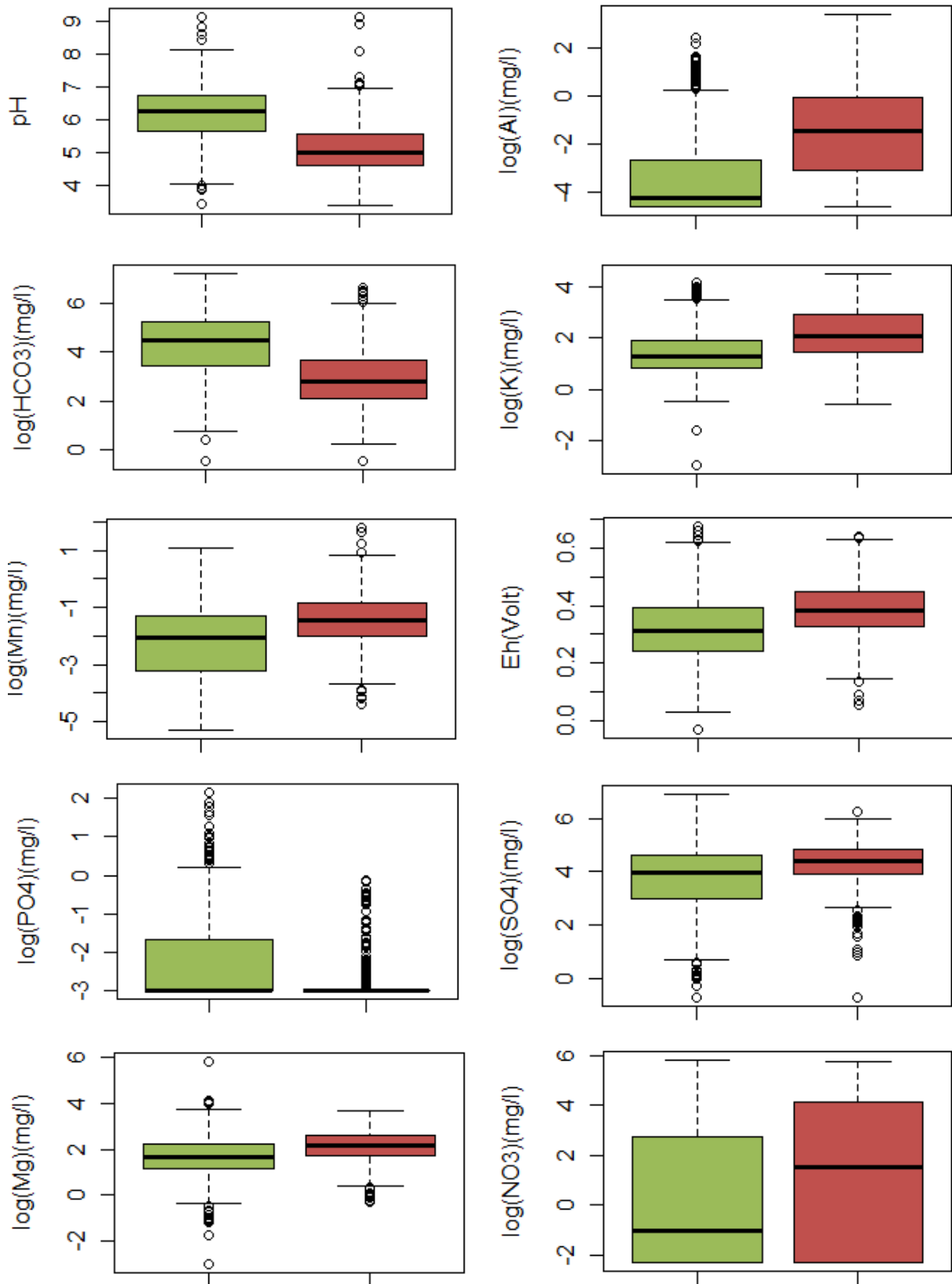
Het kobalt in de Noorderkempen (Essen, Brecht, Ravels, Merksplas) en in de regio Oostkamp - Beernem zou een natuurlijke oorsprong kunnen hebben. In die regio's komt immers pyriet (metaalsulfide) voor in de ondergrond, namelijk in het Klei-zand complex van de Kempen en in de Zanden van Vlierzele. Pyriet bevat soms kobalt. Kobaltionen zijn ongeveer even groot als ijzer- en mangaanionen⁵³. Vandaar dat kobalt de plaats van ijzer kan innemen in ijzeroxides of -sulfides, of van mangaan in mangaanoxides. Net als ijzer kan kobalt als tweewaardig en als driewaardig ion voorkomen, maar enkel Co^{2+} is goed oplosbaar. De oplosbaarheid van kobalt is volgens verschillende literatuurbronnen⁵⁴ groter in zure omstandigheden, die typerend zijn voor het fretatisch grondwater in de Noorderkempen en de regio Oostkamp-Beernem. De pH afhankelijkheid van de mobiliteit van kobalt wordt bevestigd in de hier onderzochte dataset: de pH is de variabele die het sterkst gecorreleerd is met de kobaltconcentratie van het grondwater (Tabel 9, Figuur 29). De correlatie met de pH is te verklaren doordat de adsorptie van kobalt afneemt bij lagere pH. Het oppervlak van de klei- en organische stofpartikels bevat dan meer positieve ladingen wat de aanhechting van de (eveneens positief geladen) kobaltionen bemoeilijkt. De positieve correlatie met Al^{3+} (en in mindere mate Mn^{tot}) en de negatieve correlatie met HCO_3^- zijn een neveneffect van de beïnvloeding door de pH. De oplosbaarheid van die stoffen is net als de oplosbaarheid van kobalt pH afhankelijk. Al^{3+} en HCO_3^- hebben vermoedelijk geen rechtstreekse invloed op de kobaltconcentratie.

Tabel 9: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de kobaltconcentratie. Dataset is beperkt tot MS en CKS om vertekening ten gevolge van de ruimtelijke clustering van de verontreinigingsbronnen in deze twee systemen te vermijden; Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de kobaltconcentratie; ↑ / ↓: kobaltconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele Abs(R ²)		
pH	0.57	↓
Al^{3+}	0.51	↑
HCO_3^-	0.47	↓
K^+	0.38	↑
Mn^{tot}	0.33	↑
Eh	0.30	↑
$\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$	0.28	↓
SO_4^{2-}	0.28	↑
Mg^{2+}	0.27	↑
NO_3^-	0.24	↑

⁵³ p. 3.3 in Krupka, K.M., Serne, R.J. 2002. Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose sediments. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

⁵⁴ p. 3.6 in Krupka & Serne (2002), p. 764 en tabel 1 in Collins & Kinsela (2010)

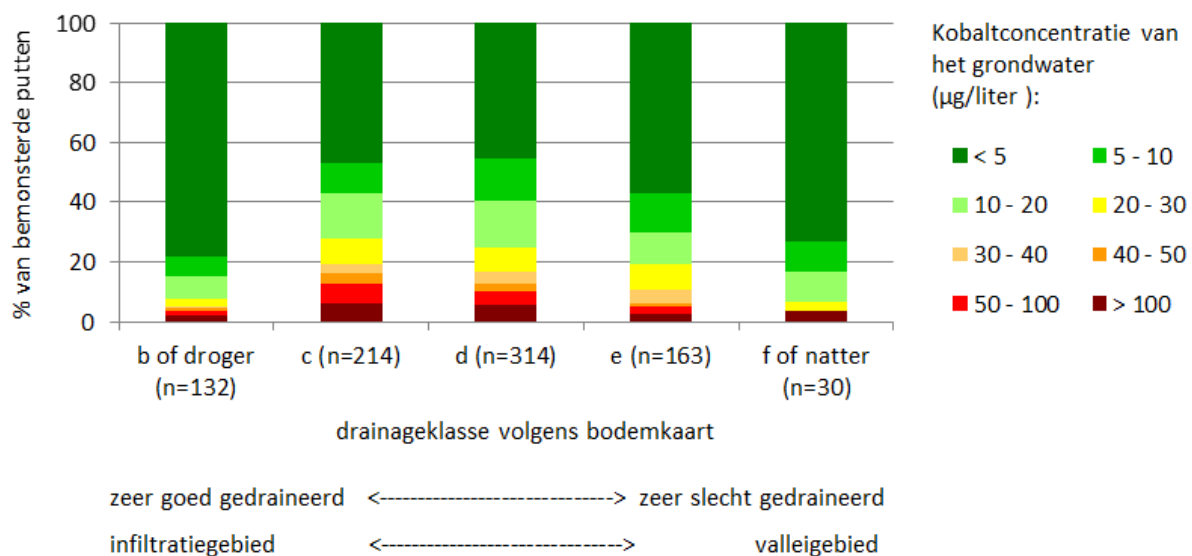


Figuur 29: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar kobalt wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

De adsorptie van kobalt wordt niet alleen door de pH beïnvloed, maar kan eveneens afgeremd worden door de aanwezigheid van andere kationen⁵⁵. Dat zou kunnen verklaren waarom de kobaltconcentratie positief gecorreleerd is met K^+ en Mg^{2+} . In verzilte grondwaterlichamen (in het bijzonder KPS_0160) zijn veel van die kationen aanwezig. Toch wordt daar weinig kobalt aangetroffen. De (basische) pH is er de oorzaak van dat kobalt – ondanks de hoge gehalten aan (kat)ionen – niet veel voorkomt in verzilt grondwater.

Het effect van de redoxtoestand op de kobaltconcentratie is niet eenduidig. Vandaar dat het voorkomen van kobalt in vergelijking met cadmium en arseen minder goed in verband is te brengen met de landschappelijke positie (infiltratiegebied versus valleigebied, Figuur 30). Enerzijds is kobalt positief gecorreleerd met Eh en NO_3^- , beide indicatief voor de oxiderende omstandigheden die zich relatief vaak voordoen in infiltratiegebieden. Anderzijds is er de positieve correlatie met Mn^{tot} . De aanwezigheid van mangaan in oplossing wijst op een reducerend milieu. In zo'n omgeving worden mangaanoxides immers afgebroken zodat mangaan onder de vorm van Mn^{2+} in het grondwater belandt. Wanneer kobalt nu de plaats van mangaan inneemt in die oxides zal kobalt samen met mangaan vrijgezet worden. Naast metaaloxiden, kunnen ook metaalsulfiden kobalt bevatten. Sulfiden zijn in tegenstelling tot metaaloxiden wel stabiel in een reducerend milieu maar worden in oxiderende omstandigheden omgezet tot sulfaat. De aanwezige metalen (o.a. kobalt) komen dan vrij. De positieve correlatie met SO_4^{2-} zou een gevolg kunnen zijn van dat mechanisme. Een andere verklaring voor de die correlatie is dat de metaalverwerkende industrie die verantwoordelijk is voor de kobaltverontreiniging in de Kempen het grondwater ook verontreinigt heeft met sulfaten.

Een laatste vermeldenswaardige correlatie doet zich voor tussen de kobalt- en fosfaatconcentratie van het grondwater. Het effect is treffend weergegeven in de statistische verdelingen voor fosfaat van Figuur 29. Uit die figuur blijkt dat de fosfaatconcentratie onder de rapporteringgrens ligt op het merendeel van de plaatsen waar kobalt is gevonden, terwijl elders gewoonlijk wel fosfaat wordt gerapporteerd. Het is onduidelijk wat de oorzaak is van dit verschil.



Figuur 30: Relatie tussen de drainageklasse volgens de bodemkaart en de kobaltconcentratie van het grondwater voor de meetputten in het Centraal Kempisch Stelsel en het Maassysteem. Per put is de maximale concentratie van alle bemonsterde filters beschouwd. Drainageklassen droger dan b en natter dan f komen weinig voor en zijn daarom gegroepeerd.

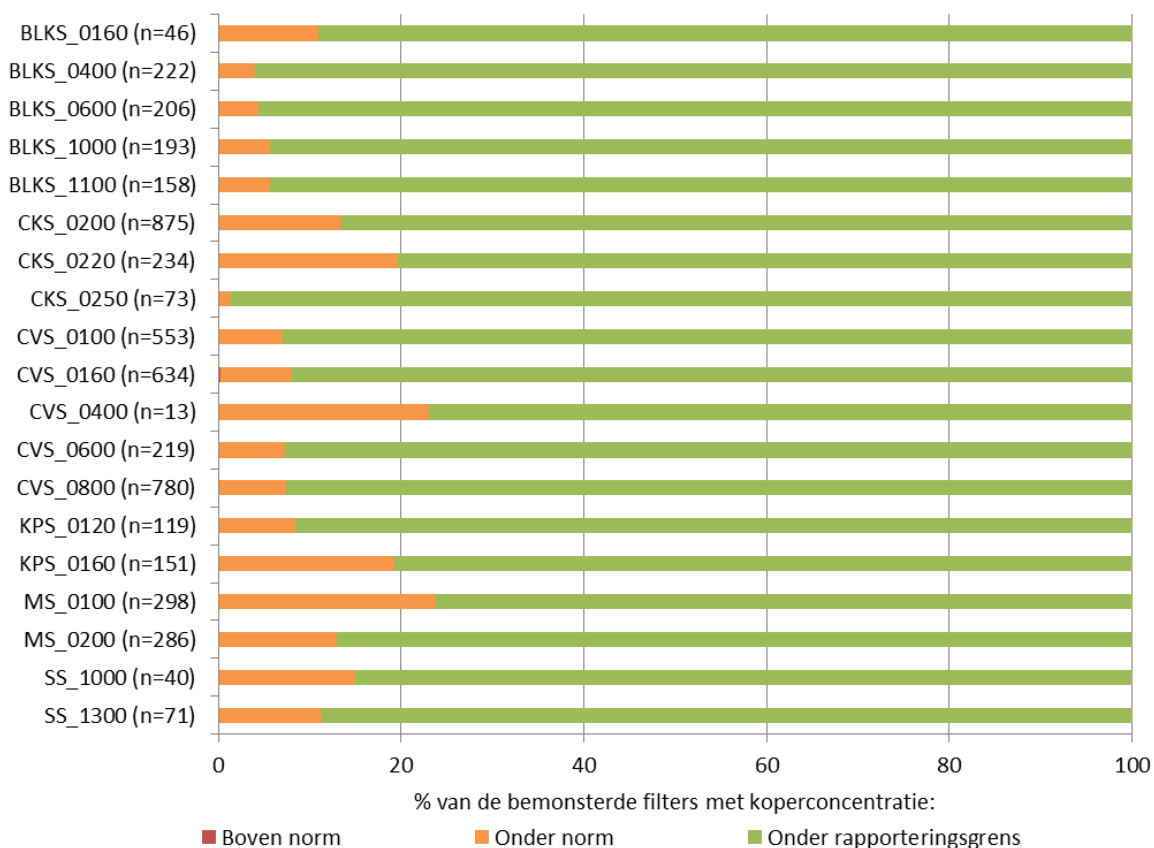
⁵⁵ Krupka & Serne (2002) p. 3.7.

3.2.7 Koper

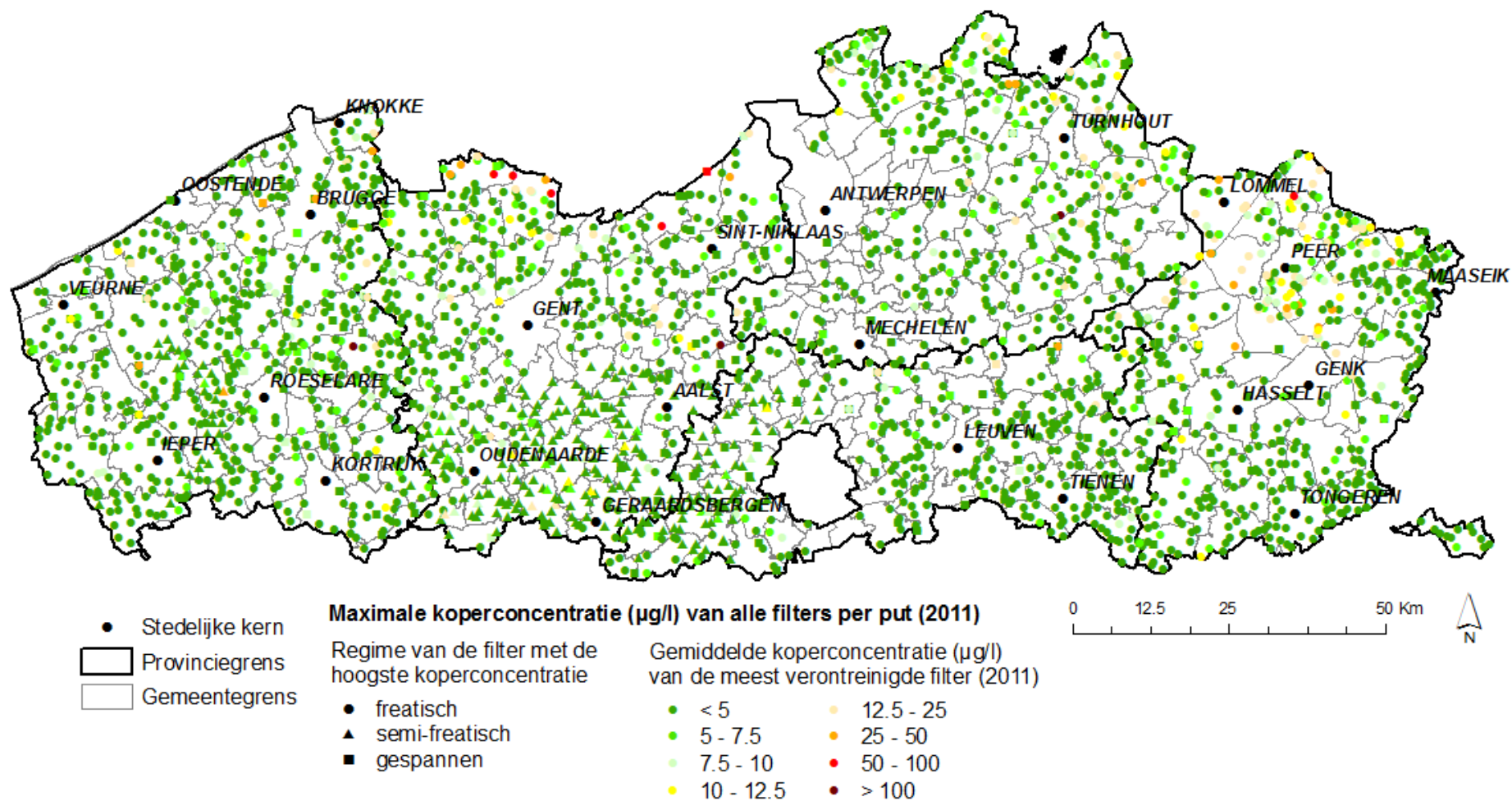
Koper wordt in veel toepassingen gebruikt en is essentieel voor planten, dieren en mensen. Bij langdurige blootstelling aan hoge concentraties kan koper gezondheidsproblemen veroorzaken. De drinkwaternorm (die geldt voor water aan de kraan) ligt echter twintig keer hoger dan de grondwaterkwaliteitsnorm, die 100 µg per liter bedraagt en in 2011 slechts op drie meetlocaties overschreden is. Verhoogde koperconcentraties in het grondwater vormen in Vlaanderen dus niet direct een gezondheidsrisico. De voornaamste oorzaak van (te) hoge koperconcentraties van leidingwater is de corrosie van koperen waterleidingen.

De drie meetpunten waar het kopergehalte in 2011 de grondwaterkwaliteitsnorm overschreed, zijn gelegen in Dendermonde, in Tielt en op de grens tussen Geel en Kasterlee, telkens op een freatische filter. In totaal is voor ongeveer 10% van de bemonsterde filters koper gerapporteerd. Koper wordt iets vaker gerapporteerd in gespannen dan in freatische watervoerende lagen, maar de aangetroffen concentraties zijn in het eerste geval gewoonlijk lager. Figuur 31 en Figuur 32 tonen aan dat koper binnen Vlaanderen hoofdzakelijk op de volgende plaatsen voorkomt:

- in het noord(west)en van Limburg en het oosten van de provincie Antwerpen: op freatische filters in het Centraal Kempisch (CKS_0200) en het Maassysteem (MS_0100, MS_0200)
- in het noorden van de provincie Antwerpen: in het Klei-Zand complex van de Kempen (CKS_0220)
- in de Scheldepolders en de polders in het noorden van Oost-Vlaanderen: in de polderafzettingen (KPS_0160) en in het (gespannen) Oligoceen (CVS_0400)
- in West-Vlaanderen: vooral aan de Kust en in de Polders op freatische filters (KPS_0160), daarnaast ook in de gespannen grondwaterlichamen van het Sokkelsysteem (SS_1000 en SS_1300), maar dan in lagere concentraties (steeds minder dan 10 µg/l buiten 1 meetpunt in Middelkerke met 18 µg/l)



Figuur 31: Aandeel van de bemonsterde filters waar koper is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt



Figuur 32: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van koper in het grondwater

Koper kan zowel een antropogene als een natuurlijke oorsprong hebben. In gespannen lagen is het koper vrijwel zeker natuurlijk. De koperconcentraties zijn er doorgaans lager dan 10 µg/l, een concentratie die volgens literatuurbronnen⁵⁶ toegeschreven kan worden aan natuurlijke processen. In het freatisch grondwater komen regelmatig hogere concentraties voor. Die moeten gedeeltelijk te wijten zijn aan antropogene beïnvloeding.

Sterpin en De Vos (1996, p. 17) rapporteren in de Sokkel koperconcentraties van meer dan 10 µg/l in het zuidoosten van Oost-Vlaanderen en het zuidwesten van Vlaams-Brabant. Die zouden door specifieke geologische omstandigheden te verklaren zijn. In onze dataset is slechts op een locatie in het Sokkelsysteem een concentratie boven de 10 µg/l teruggevonden en die locatie ligt niet binnen de door Sterpin en De Vos afgebakende regio. Het grondwater is op die ene locatie relatief sterk verzilt: het chloridegehalte is er bv. meer dan dubbel zo hoog als gemiddeld in de Sokkel. Mogelijk gaat daardoor relatief meer koper in oplossing. Er doet zich iets gelijkaardigs voor in het gespannen deel van het Oligoceen in het noorden van Oost-Vlaanderen (CVS_0400): ook hier is er een duidelijk verhoogde koperconcentratie (56 µg/l) gerapporteerd op een brakke meetfilter (Ec: 2060 µS/cm).

De laatste jaren vormt transport de grootste bron van antropogene koperemissies naar de lucht⁵⁷. Gezien de dichtheid van het wegennet in Vlaanderen, moet koper zo goed als overal op de bodem zijn terechtgekomen. Daar komt nog bij dat koper deel uitmaakt van sommige pesticiden⁵⁸ en meststoffen (vooral varkensmest)⁵⁹. Het landbouwkundig gebruik van koper veroorzaakt samen met de depositie van emissies door transport een diffuse belasting van de bodem die niet tot welbepaalde regio's terug te brengen is, maar zich nagenoeg in heel Vlaanderen manifesteert. Toch zien we op Figuur 32 duidelijk dat koper niet in alle regio's even vaak gerapporteerd is in het grondwater. De ruimtelijke clustering van de verhoogde koperconcentraties is op twee manieren te verklaren. Ten eerste is de zone met verhoogde concentraties in de Kempen in verband te brengen met historische emissies door de metaalindustrie in deze regio en het gebruik van assen uit de metaalfabrieken bij de aanleg van wegen. Een tweede verklaring die ook van toepassing is op clusters buiten de Kempen, is dat hydrogeochemische omstandigheden van plaats tot plaats verschillen. Hydrogeochemische variabelen beïnvloeden de verhouding tussen de hoeveelheid koper in oplossing (d.i., in het grondwater) en de hoeveelheid die vastgehouden wordt door de matrix. Figuur 33 en Tabel 10 geven inzicht in welke variabelen daarbij een rol kunnen spelen. Er zijn een viertal tendensen uit af te leiden:

- Hoe zuurder het milieu, des te meer koper in het grondwater terug te vinden is. Koper komt immers als positief geladen ion voor. De adsorptie wordt dus afgeremd (Kd neemt af, Tabel 2) in zure omstandigheden want dan is het oppervlak van kleipartikels en organische stof partikels meer positief geladen. Vandaar dat de koperconcentratie negatief gecorreleerd is met de pH. De positieve correlatie met Al³⁺ (waarvan de oplosbaarheid eveneens toeneemt bij lagere pH) en de negatieve correlatie met HCO₃⁻ (dat meer in het grondwater voorkomt bij hogere pH) zijn vermoedelijk neveneffecten van de pH afhankelijkheid van de koperconcentratie.
- Hoe meer kationen in oplossing, des te sterker de competitie om adsorptieplaatsen, des te meer koper in het grondwater belandt⁶⁰. De positieve correlatie van de koperconcentratie met K⁺, Na⁺ en Cl⁻ kan op die manier begrepen worden. Verzilting verhoogt dus de hoeveelheid koper in oplossing. De (geringe) positieve correlatie (0.05) tussen het kopergehalte en de Ec is daarmee in overeenstemming.

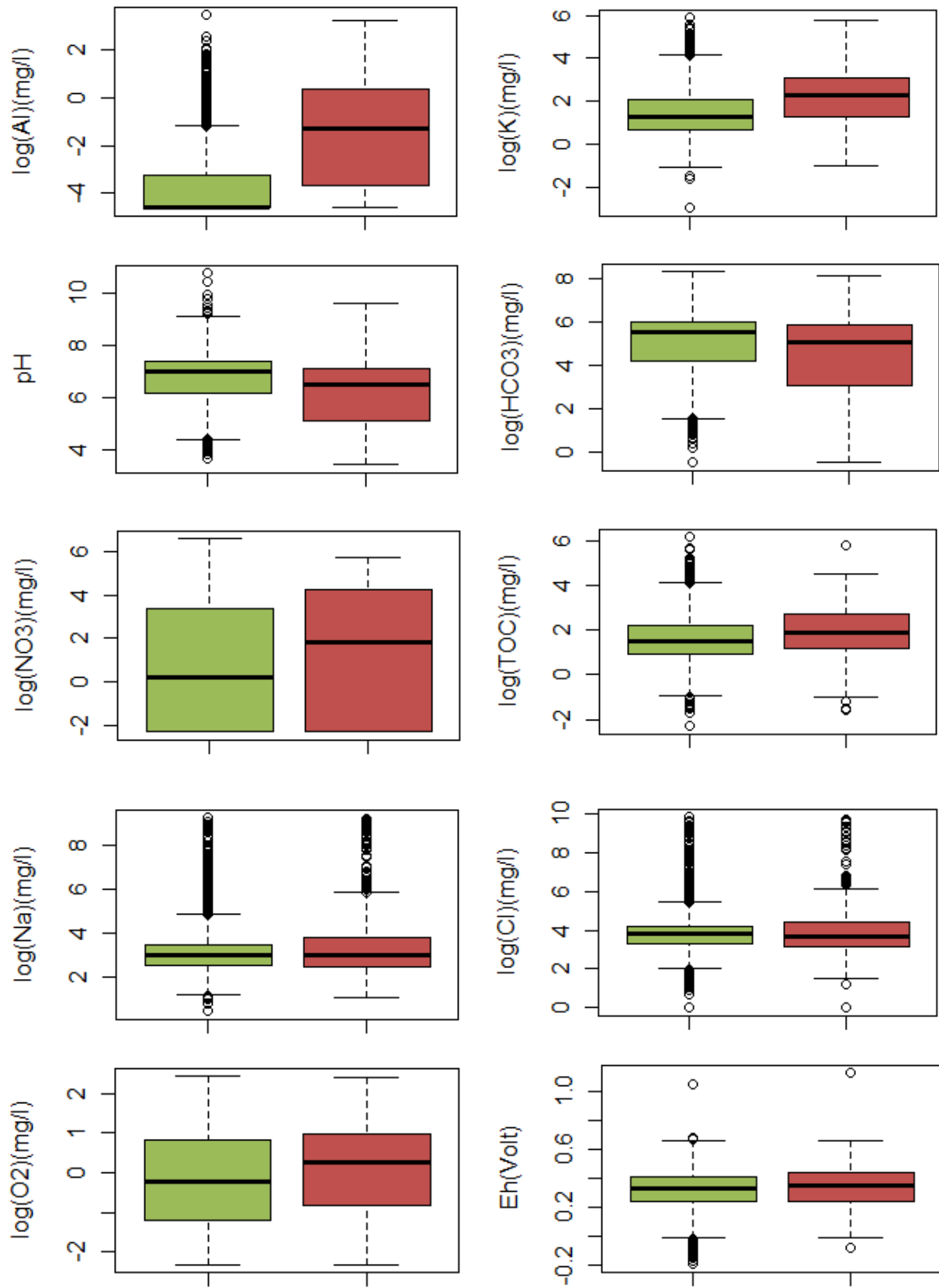
⁵⁶ p. 141 in Hem (1985) en p. 80 in Fraters et al. (2001)

⁵⁷ Tabel 3, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

⁵⁸ richtlijn 2009/37/EG van 23 april 2009 duidt koperverbindingen aan als werkzame stoffen

⁵⁹ p. 21, tabel 3.2 in Römken, P.F.A.M., Rietra, R.P.J.J. 2008. Zware metalen en nutriënten in dierlijke mest in 2008. Alterra-rapport 1729. 38 p.

⁶⁰ labo-experimenten die aantonen dat de desorptie van Cu toeneemt met de ionische sterkte van de oplossing zijn o.a. beschreven p. 1292 in Yuan, S., Xi, Z., Jiang, Y., Wan, J., Wu, C. Zheng, Z., Lu, X. 2007. Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids. Chemosphere 68, 1289-1297.



Figuur 33: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar koper wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 10: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de koperconcentratie
Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de koperconcentratie; ↑ / ↓: koperconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele Abs(R ²)		
Al ³⁺	0.32	↑
K ⁺	0.26	↑
pH	0.17	↓
HCO ₃ ⁻	0.12	↓
NO ₃ ⁻	0.10	↑
TOC	0.10	↑
Na ⁺	0.09	↑
Cl ⁻	0.07	↑
O ₂	0.07	↑
Eh	0.07	↑

- In de onderzochte dataset komt koper meer voor in oxiderende dan in reducerende grondwaters (beperkte positieve correlatie met NO₃⁻, O₂ en Eh). Dat is op het eerste gezicht moeilijk te verklaren. Men zou eerder verwachten dat de mobiliteit van koper afneemt in oxiderende omstandigheden wegens de vorming van en adsorptie aan oxides⁶¹. De redoxpotentiaal (Eh) is echter negatief gecorreleerd met de pH: oxiderende milieus zijn doorgaans zuurder en zure omstandigheden bevorderen de mobiliteit van koper. Bovendien zijn koperoxides niet stabiel bij lage pH. Waarschijnlijk komt de verwachte negatieve correlatie tussen de Eh en de koperconcentratie daarom niet uit de verf. Het effect van de Eh wordt dus gecompenseerd door de invloed die uitgaat van de pH.
- Koper is positief gecorreleerd met de concentratie organische koolstof (TOC). Net als voor chroom, zou die correlatie indirect teweeg gebracht kunnen zijn door de hogere koperconcentraties in het Kust- en Poldersysteem, waar veel ionen voorkomen die met koper in competitie kunnen treden voor adsorptieplaatsen. Het valt echter niet uit te sluiten dat de correlatie met TOC wel op een direct oorzakelijk verband wijst. Koper kan complexen vormen met organische koolstofverbindingen. Dergelijke complexatiereacties verhogen de oplosbaarheid van koper en kunnen zo de correlatie tussen TOC en koper mee helpen verklaren⁶².

De ruimtelijke clusters van verhoogde koperconcentraties kunnen aan de hand van bovenvermelde factoren inzichtelijk gemaakt worden. Enerzijds zijn er de grondwaterlichamen van het Kempisch Aquifersysteem en het Maassysteem, die gekenmerkt worden door een lage pH. Die grondwaterlichamen zijn dus extra gevoelig voor koperverontreiniging. In het Kust- en Poldersysteem is de pH doorgaans hoger, maar zijn er veel ionen en veel organische koolstof in oplossing. Door competitie om adsorptieplaatsen en/of complexatiereacties kunnen hier toch hoge koperconcentraties ontstaan. De aanwezigheid van zilt grondwater en de ermee gepaard gaande competitie om adsorptieplaatsen biedt ook een verklaring voor de verhoogde koperconcentraties in het gespannen deel van het Oligoceen (i.h.b. CVS_0400) en in het Sökkelsysteem.

⁶¹ cfr. p. 123 in Ludwig, F. 2011. [Regional variation of chemical groundwater composition in Hessen, Germany, and its relation to the aquifer geology](#). Inaugural dissertation. Uni Freiburg. Deze auteur verwachtte dat de koperconcentratie lager zou zijn in oxiderende omstandigheden (bij hogere Eh), maar stelde het omgekeerde vast. De door Ludwig vastgestelde tendens is dus gelijkaardig aan de tendens in onze dataset.

⁶² p. 78 in Fraters et al. (2001) wordt complexvorming met organische koolstofverbindingen (die in die studie vaker aangetroffen zijn in het grondwater onder landbouw dan onder bos) aangehaald als verklaring voor de hogere koperconcentraties in het ondiep grondwater onder landbouwgronden. Verschillen in de input van Cu tussen bos en landbouw (door bemesting, pesticiden) worden door Fraters et al. echter niet ter sprake gebracht.

Tabel 11: Chemische kenmerken van het grondwater op plaatsen waar kwik is teruggevonden vergeleken met de mediaanwaarde voor alle filters
 in rood: hoger dan mediaan, in blauw: lager dan mediaan
 eenheid is mg/l uitgezonderd diepte filter (m-mv), Hg^{tot} (µg/l), Ec (µS/cm), T (°C) en Eh (Volt)

Putcode	Diepte filter	Aquifer	Hg ^{tot}	pH	Ec	T	O ₂	Eh	TOC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+,3+}	Fe ²⁺	Mn ^{tot}	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ^{(3-x)-}	F ⁻
350/74/1	8.5	0900	0.78	7.25	479	11.2	0.16	0.45	4.1	22.3	4.1	15.2	0.16	76.6	5.05	5.05	0.31	0.03	62	227	9	38.9	0.09	1.08
033/21/1	3	0100	0.67	7.20	19755	11.3	0.10	0.20	269	4050	140.6	430.6	67.20	196.8	1.33	0.73	0.27	0.01	7800	0.5	2978	0.1	46.50	0.70
156/74/12	2.5	0800	0.63	5.55	382	12.0	0.20	0.41	3.9	27.5	6.6	12.9	0.35	47.7	0.97	0.18	0.44	0.19	20	180	32	11.4	0.11	0.20
156/74/12	6	0800	0.51	5.55	617	11.2	0.10	0.29	7.1	63.4	4.1	11.3	0.36	52.0	76	49.50	0.62	0.03	56	330	24	0.1	0.05	0.22
014/00/1b	4.5	0100	0.47	7.85	2000	14.1	0.38	0.51	103.5	2485	173	346.8	11.55	213.4	0.67	0.18	1.44	0.02	4975	165	1357	0.1	15.55	0.49
601/78/1	2.30	0100	0.47	6.72	721	11.1	1.20	0.25	9.8	24.7	29	10	0.40	84	0.05		0.28		41	61.5	77	225	0.05	0.05
017/21/1	5.5	0100	0.40	7.20	878	11.9	0.10	0.13	5.1	31.4	3.8	21.3	0.57	162.5	0.70	0.09	0.29	0.01	72	89	469	0.1	0.35	0.65
921/23/8	25	0200	0.39	4.81	463	11.5	0.54	0.46	2.8	26.8	5.1	6.4	0.16	39.5	0.02		0.03	0.13	82	3	9	100.5	0.05	0.05
600/72/19	5.5	0410	0.27	6.73	1320	12.3	0.65	0.34	6.0	37.2	1.0	18.1	0.11	230.5	0.05		0.01		69	120.5	475	121	0.12	0.12
422/74/4	17.5	0800	0.26	6.66	1255	12.8	1.35	0.40	6.4	66	5.3	31.3	0.05	231.5	0.02		0.04		168	41.2	695	9	0.89	0.05
<i>MEDIAAN ALLE MEETFILTERS</i>				7.00	605	12.3	0.84	0.33	4.6	20	3.9	11	0.14	78.0	0.29	0.06	0.14	0.01	44	78	244	1.5	0.08	0.18

Chemische eigenschappen van het grondwater die de kans op kwikverontreiniging beïnvloeden

Volgende uit literatuur bekende invloedfactoren zijn ook binnen onze beperkte dataset in verband te brengen met de kans dat kwik in het grondwater aangetroffen wordt:

- Stalen waar kwik is teruggevonden hebben een relatief hoog **chloridegehalte**. Het gehalte van een aantal kationen (i.h.b. Na^+) is eerder hoog in vergelijking met de mediaanwaarde van de overige filters. De kans op kwikverontreiniging lijkt dus groter te zijn in verzilte gebieden. Dit zou kunnen te maken kunnen hebben met het feit dat kwik goed oplosbare complexen kan vormen met chloride⁶³.
- Kwik is enkel aangetroffen in zure tot licht basische grondwaters. Dit is min of meer in overeenstemming met de **pH afhankelijkheid** van de adsorptie van kwik die in de literatuur beschreven is⁶⁴. Daar wordt meestal gesteld dat adsorptie toeneemt bij hogere pH. We zouden dus minder kwik in het grondwater verwachten in basische omstandigheden.
- Waar kwik is aangetroffen, is de **TOC** in veel gevallen hoger dan de mediaan. Daarvoor zijn twee mogelijke verklaringen⁶⁵. Ten eerste kan (tweewaardig) kwik oplosbare complexen vormen met organische koolstofverbindingen. Ten tweede kan er competitie ontstaan om adsorptieplaatsen. Beide processen zorgen ervoor dat er relatief meer kwik in het grondwater belandt en relatief minder kwik vastzit in de matrix.

Kwik is op te weinig plaatsen teruggevonden om het verband tussen het kwikgehalte en andere chemische karakteristieken van het grondwater te onderzoeken door correlatieanalyses of andere statistische technieken. We kunnen enkel een aantal voorlopige bevindingen formuleren door de meetgegevens voor de tien filters waar kwik is teruggevonden te vergelijken met de mediaanwaarde voor alle overige filters (Tabel 11).

Kwik is in 2011 vaker teruggevonden in grondwater met een relatief hoog zoutgehalte (hoge Cl^- , Na^+ , Ec) of een hoge TOC. Bovendien is kwik binnen onze beperkte dataset niet gerapporteerd in uitgesproken basische omstandigheden ($\text{pH} > 8$). Die voorlopige vaststellingen zijn in overeenstemming met wat er voor andere regio's in de literatuur vermeld wordt over het voorkomen van kwik in het grondwater (zie kader). Aangezien de bevindingen voor Vlaanderen slechts gebaseerd zijn op een zeer klein aantal meetwaarden, moeten de drie verklaringen voor de kans op kwikverontreiniging (verzilting, pH, TOC) als hypothesen beschouwd worden die een vertrekpunt kunnen vormen voor verder onderzoek.

⁶³ hypothese op basis van modellering met Phreeqc voor een aquifer langs de kust van Toscanië, p. 209 in Grassi, S., Netti, R. 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany – Italy). Journal of hydrology 237, 198-211.

⁶⁴ p. 13 in Smolders, E., Degryse, F., De Brouwere, K., Van Den Brande, K., Cornelis, C., Seuntjens, P. Bepaling van veldgemeten verdelingsfactoren van zware metalen bij bodemverontreiniging in Vlaanderen. Studie i.o.v. OVAM.; Het verband dat vastgesteld is door Smolders et al. wordt door sommigen experimenteel bevestigd door metingen van pH en kwikgehalten van grondwaterstalen, terwijl anderen op die manier tot het omgekeerde verband komen of besluiten dat er geen significante correlatie is tussen pH en kwik in grondwater. Zie tabel 4 en p. 69 in Murphy, E.A., Dooley, J., Windom, H.L., Smith, R.G. 1994. Mercury speciation in potable ground water in Southern New Jersey. Water, air and soil pollution 78, 61-72.

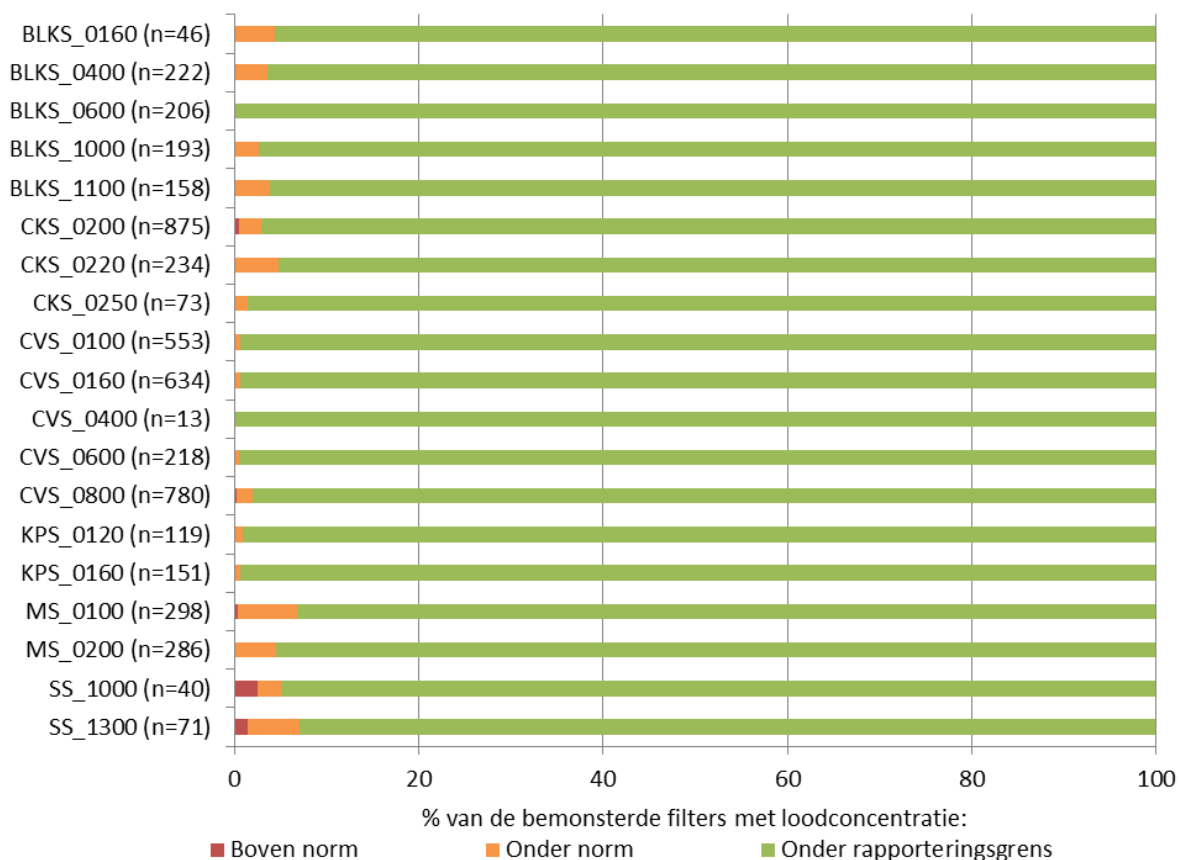
⁶⁵ Tabel 2, p. 529 in Bengtsson, G., Picado, F. 2008. Mercury sorption to sediments: Dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria. Chemosphere 73, 526-531.

3.2.9 Lood

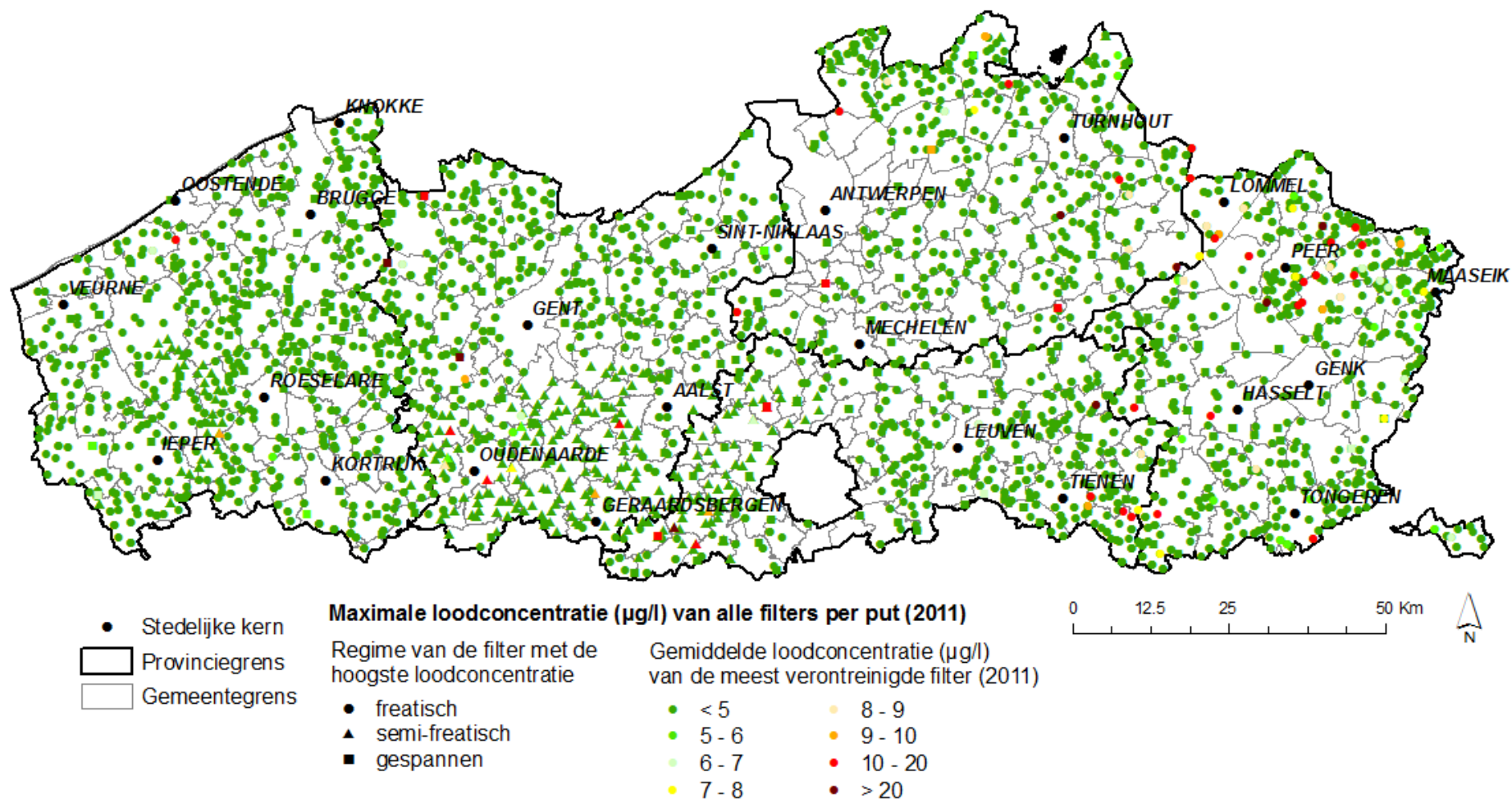
Lood is een toxisch metaal dat relatief weinig wordt aangetroffen in het grondwater in Vlaanderen. Op minder dan 3% van de onderzochte filters is in 2011 lood gerapporteerd. De grondwater- en drinkwaterkwaliteitsnorm zijn wegens de toxiciteit van lood aan de lage kant: respectievelijk 20 µg/l en 10 µg/l (vanaf 25.12.2013, tot dan 25 µg/l). Voor slechts 8 van de 5183 onderzochte filters is de gemiddelde loodconcentratie hoger dan de grondwaterkwaliteitsnorm. Overschrijdingen van die norm doen zich zowel in freatische als in gespannen grondwaterlichamen voor. In de volgende regio's en groepen van grondwaterlichamen is op meer dan een plaats een loodconcentratie van meer dan de helft van de grondwaterkwaliteitsnorm vastgesteld (Figuur 35, Figuur 36):

- In noord- en midden-Limburg en het oosten van de provincie Antwerpen: in het oostelijk deel van het Centraal kempisch Systeem (CKS_0200) en in het Maassysteem (MS_0100, MS_0200).
- In Oost-Vlaanderen en het zuiden van Vlaams-Brabant:
 - in (semi-)freatische watervoerende lagen in de heuvels in het zuiden van Oost-Vlaanderen en het zuidwesten van Vlaams-Brabant (CVS_0800)
 - in gespannen watervoerende lagen: in het Sokkelsysteem (HCOV 1100 in SS_1300) en het Landeniaan (SS_1000 en BLKS_1000 ten oosten van Tienen)

Daarnaast wordt lood af en toe in lagere concentraties gerapporteerd in het oostelijk deel van het Oligoceen (BLKS_0400), in het Krijt in het zuidoosten van Vlaanderen (BLKS_1100, o.a. in Voeren en in de buurt van Tongeren), in het Klei-Zand complex van de Kempen (noorden van de provincie Antwerpen, CKS_0220) en in de Quartaire afzettingen in de grote rivier valleien (Vlaamse Vallei, BLKS_0160 en CVS_0160).



Figuur 35: Aandeel van de bemonsterde filters waar lood is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt



Figuur 36: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van lood in het grondwater

Er zijn zowel natuurlijke als antropogene bronnen van lood in Vlaanderen bekend. Natuurlijke concentraties in het Quartair zijn doorgaans in de buurt van of lager dan de hier gebruikte rapporteringsgrens van $5 \mu\text{g/l}$ ⁶⁶. Verder variëren de natuurlijke achtergrondniveaus naargelang de aard van het afgezette materiaal en milieufactoren zoals pH en redoxcondities. Metingen van het loodgehalte in de matrix van een aantal Tertiaire afzettingen⁶⁷ geven voor sommige regio's met verhoogde loodconcentratie in het grondwater ook een hoger gehalte in de matrix aan. Zo zijn de hogere loodconcentraties in de heuvelstreek (CVS_0800) in verband te brengen met de hogere loodgehaltes van de matrix in het Lid van Moen en het Lid van Kortemark. Volgens dezelfde bron zijn de loodgehaltes van de Formaties van St Huibrechts Hern, Hannut en Heers iets hoger dan gemiddeld, wat overeenstemt met de iets hogere voorkomingsfrequentie van lood in het Oligoceen (BLKS_0400) en het Landeniaan (BLKS_1000) in Vlaams-Brabant. Het loodgehalte van de Formatie van Kasterlee en de Formatie van Diest zou hoger zijn dan gemiddeld, maar lager dan bv. in het Lid van Moen. De problematiek van lood in het grondwater is in de Kempen echter meer uitgesproken dan in de heuvelstreek. Daarvoor zijn twee mogelijke verklaringen: een hogere antropogene input van lood of milieufactoren (pH, Eh, ...) die de mobiliteit van lood bevorderen. Beide spelen hier een rol.

De industrie vormt vandaag de voornaamste antropogene bron van loodemissies naar de lucht⁶⁸. Net als voor verschillende andere zware metalen, springt ook voor lood de metaalindustrie in de Kempen in het oog. Zoals eerder vermeld, heeft die industrie een impact op de gehalten zware metalen in de wijde omgeving van de fabrieken, enerzijds omdat de depositie van uitgestoten stofdeeltjes tot kilometers buiten de fabrieken plaatsvindt, anderzijds omdat assen uit de fabrieken zijn gebruikt bij de aanleg van wegen. Hoogst waarschijnlijk zijn de hoge loodconcentraties in het noordwesten van Limburg en de aangrenzende gemeenten in de provincie Antwerpen voor een deel te wijten aan de metaalverwerkende nijverheid in die regio. Naast de industriële puntmissies, kan lood ook in het milieu terechtgekomen zijn door diffuse bronnen, zoals uitlaatgassen of munitie. Die bronnen hebben zo goed als overal in Vlaanderen geresulteerd in een (beperkte) loodbelasting van de bodem⁶⁹. Vermoedelijk is de impact van die belasting op het grondwater kleiner dan de hier gebruikte rapporteringsgrens. Anders zou lood vaker gerapporteerd moeten worden op ondiepe freatische filters dan op diepe (al dan niet gespannen) filters. In onze dataset zien we echter het tegenovergestelde: lood is relatief meer gerapporteerd in gespannen watervoerende lagen en er is een beperkt positief verband tussen de filterdiepte en de loodconcentratie ($\text{abs}(R^2) = 0.04, \uparrow$).

Of een welbepaalde belasting daadwerkelijk tot hogere loodconcentraties in het grondwater leidt, hangt af van de aard van de afzetting en de hydrogeochemische omstandigheden. Lood wordt gemakkelijk geadsorbeerd aan klei en organische stof. De afzettingen in het noordwesten van Limburg en de aangrenzende gemeenten in de provincie Antwerpen bestaan uit zandige afzettingen die arm zijn aan organische stof en klei. Daarom is het grondwater er gevoelig voor loodverontreiniging. De correlaties tussen lood en de onderzochte hydrogeochemische variabelen (Tabel 12) zijn veelal laag omdat lood nu eenmaal weinig gerapporteerd is⁷⁰. De volgende aspecten zijn desalniettemin vermeldenswaardig (Figuur 37, Tabel 12):

- De pH is de milieufactor met de grootste invloed op de loodconcentratie. Bij lagere pH zijn de partikels waaraan lood geadsorbeerd zou kunnen worden meer positief geladen waardoor de adsorptie van het eveneens positief geladen loodion afgeremd wordt. De correlatie van Pb^{tot} met Al^{3+} en HCO_3^- hangt wellicht samen met de pH afhankelijkheid van de mobiliteit van lood. Hoe zuurder het milieu, des te meer Al^{3+} en des te minder HCO_3^- in oplossing zijn. Ook de correlaties met Ca^{2+} , K^+ en F^- zouden op die manier verklaard kunnen worden. De hoeveelheid Ca^{2+} en F^- in het grondwater neemt globaal gezien toe met de pH, terwijl K^+ net meer aanwezig is bij lagere pH.

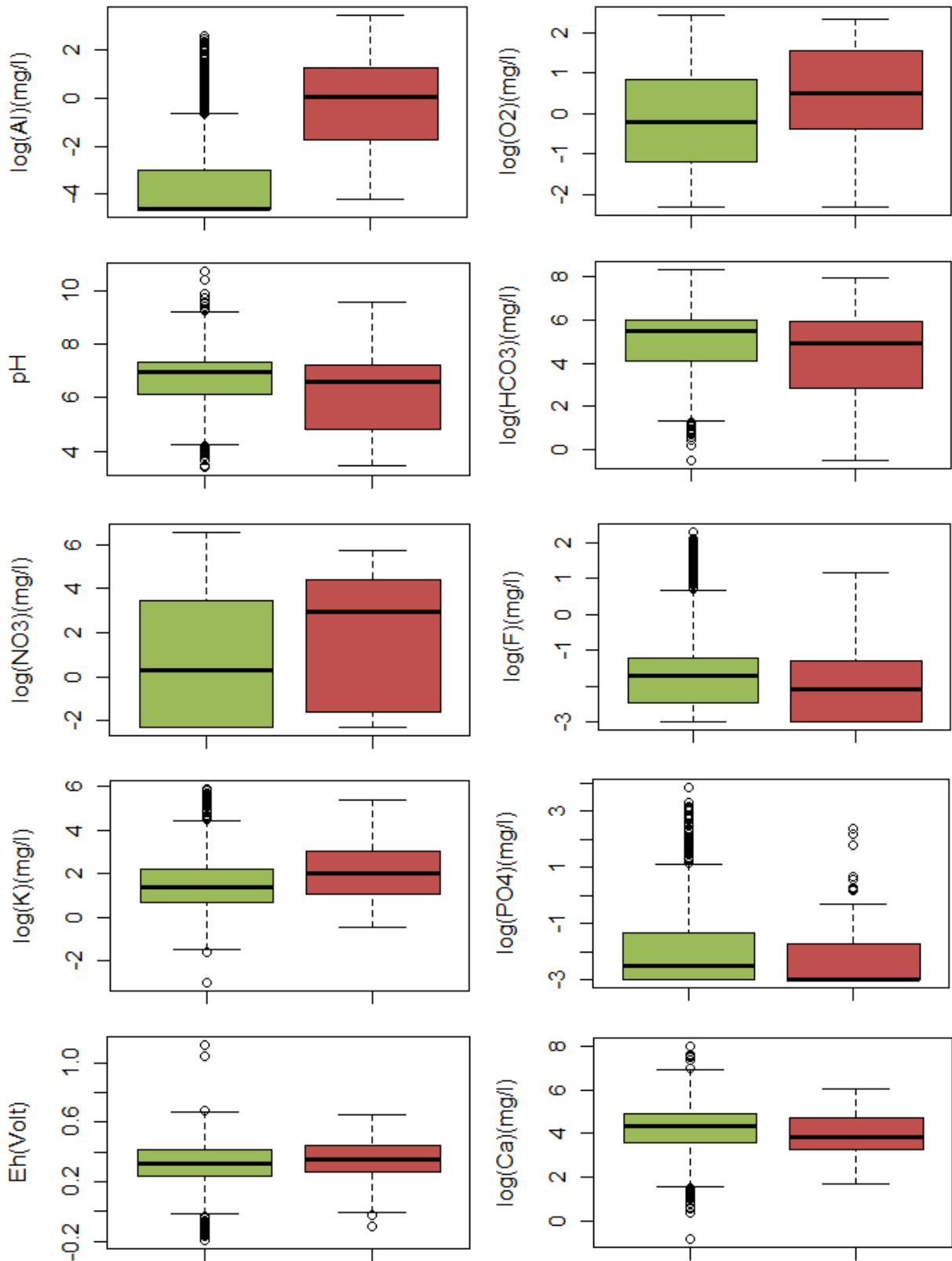
⁶⁶ Hier nemen we aan dat de achtergrondniveaus in het Quartair voor Vlaanderen van dezelfde grootteorde zijn als deze in Nederland, gerapporteerd in Tabel 56 p. 88 in Fraters et al. (2001).

⁶⁷ Broothaers (s.a., p. 106)

⁶⁸ Tabel 3, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

⁶⁹ p. 171-172 in Huisman et al. (1997) worden hogere loodgehaltes in het bovenste deel van de bodem in Nederland toegeschreven aan algemeen voorkomende (diffuse) loodemissies.

⁷⁰ Zie toelichting bij de lage correlaties voor chroom uit Tabel 8 voor een verklaring waarom een kleinere voorkomingsfrequentie tot lagere correlaties leidt.



Figuur 37: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen voor filters waar lood wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 12: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de loodconcentratie
Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de loodconcentratie; ↑ / ↓: loodconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele	Abs(R ²)	
Al ³⁺	0.25	↑
O ₂	0.10	↑
pH	0.10	↓
HCO ₃ ⁻	0.09	↓
NO ₃ ⁻	0.09	↑
F ⁻	0.08	↓
K ⁺	0.07	↑
H _x PO ₄ ^{(3-x)-}	0.06	↓
Eh	0.05	↑
Ca ²⁺	0.05	↓

- Net als voor kobalt, is ook voor lood het effect van de redoxtoestand complex. De correlatieanalyse suggereert dat lood meer voorkomt in oxiderende milieus, gezien er een positieve correlatie berekend is met Eh, O₂ en NO₃⁻. Het is echter twijfelachtig of die correlaties het gevolg zijn van een rechtstreeks verband tussen oxiderende omstandigheden en de mobiliteit van lood. Het is goed mogelijk dat de hogere loodconcentraties in zulke milieus indirect zijn ontstaan, bijvoorbeeld omdat die milieus gemiddeld genomen zuurder zijn dan meer reducerende omgevingen (zie kader).
- Fosfaat is negatief gecorreleerd met Pb^{tot}. Wanneer het fosfaatgehalte van het grondwater onder de rapporteringsgrens ligt, wordt in 3.0% van de gevallen lood gerapporteerd. Op filters waar fosfaat de rapporteringsgrens wel overschrijdt, wordt lood daarentegen in 2.0% van de gevallen gerapporteerd. Fosfaat wordt soms gebruikt bij bodemsaneringen om metalen zoals lood te immobiliseren⁷¹. Loodfosfaat is slecht oplosbaar en wordt relatief gemakkelijk gevormd⁷². Het zou kunnen dat de vorming van dergelijke neerslag beperkend is voor de hoeveelheid Pb^{tot} in oplossing in bodems en grondwater met een hoog fosfaatgehalte. Een alternatieve verklaring is dat het voorkomen van fosfaat vaak het gevolg is van de aanwezigheid van organisch materiaal en dat organisch materiaal kan lood adsorberen zodanig dat het Pb^{tot} gehalte van het grondwater verlaagt.

De zure pH verklaart samen met de hogere antropogene emissies de aanwezigheid van lood in het Centraal Kempisch Stelsysteem en het Maassysteem. In de heuvelstreek in het Centraal Vlaams Stelsysteem is van nature uit waarschijnlijk meer lood aanwezig dan in de Kempen en Limburg, maar door de kleinere antropogene emissies en de minder zure condities is de loodproblematiek er minder ernstig. De normoverschrijdingen in het Sokkelsysteem zijn op het eerste gezicht atypisch omdat ze zich voordoen bij hoge pH (> 8). De twee betrokken filters worden gekenmerkt door een relatief hoge sulfaatconcentratie (364 en 154 mg/l), wat doet vermoeden dat het lood afkomstig is van de oxidatie van metaalsulfiden tijdens (tijdelijke) oxiderende omstandigheden bv. tijdelijke daling van de stijghoogte. De her-immobilisatie van het vrijgekomen lood (bv. door opname in of vasthechting aan metaaloxiden of neerslag van loodsulfaat) moet vervolgens vermeden zijn doordat de omstandigheden om een of andere reden ongunstig waren voor de vorming van die verbindingen.

⁷¹ p. 24, 27 in Cao, R.X., Ma, L.Q., Chen, M., Singh, S.P., Harris, W.G. 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. Environmental pollution 122, 19-28. Deze auteurs stelden een gelijkaardig maar minder uitgesproken effect vast van PO₄ op Cu en Zn.

⁷² p. 653 in Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A. 1994. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. Environmental science & technology 28, 646-654. Deze auteurs schatten met behulp van geochemische modellering dat de oplosbaarheid van lood in bodems met een fosfaatoverschot ongeveer 0.1 µg/l bedraagt, d.i. lager dan de rapporteringsgrens die in de dataset van VMM is toegepast.

De invloed van redoxcondities op het loodgehalte van het grondwater

In de literatuur bestaat er geen eensgezindheid over het effect van de redoxtoestand op de mobiliteit van lood. Labo-experimenten tonen aan dat – voor eenzelfde pH – lood meer in oplossing gaat naarmate het milieu meer reducerend is⁷³. Die resultaten worden echter niet altijd bevestigd door veldmetingen⁷⁴. Ook onze data sluiten niet aan bij die hypothese, want lood komt in de onderzochte dataset relatief meer voor in oxiderende milieus. De ambivalentie van de redoxafhankelijkheid van de mobiliteit van lood wordt in de hand gewerkt door twee elkaar tegenwerkende mechanismen:

- *In een reducerend milieu worden mangaan- en ijzeroxides afgebroken. Aan die oxides kan lood geadsorbeerd zijn. Bij de afbraak ervan kan bijgevolg het loodgehalte van het grondwater toenemen samen met de gehalten aan Fe^{2+} en Mn^{2+} .*
- *In een zuur en oxiderend milieu kunnen metaalsulfiden afgebroken worden waarbij zware metalen (o.a. lood) samen met sulfaten in het grondwater belanden.*

Is het eerste mechanisme dominant, dan zouden we een correlatie verwachten van lood met Fe^{2+} en/of Mn^{tot} . Als het tweede proces zou domineren, dan zou lood met sulfaat gecorreleerd moeten zijn. Geen van die correlaties is echter terug te vinden in onze dataset. Dat zou kunnen komen doordat beide mechanismen een rol spelen. Bovendien wordt het terugvinden van een correlatie bemoeilijkt door (1) het geringe voorkomen van lood en (2) de pH afhankelijkheid van zowel de redoxcondities als de K_d van lood.

3.2.10 Nikkel

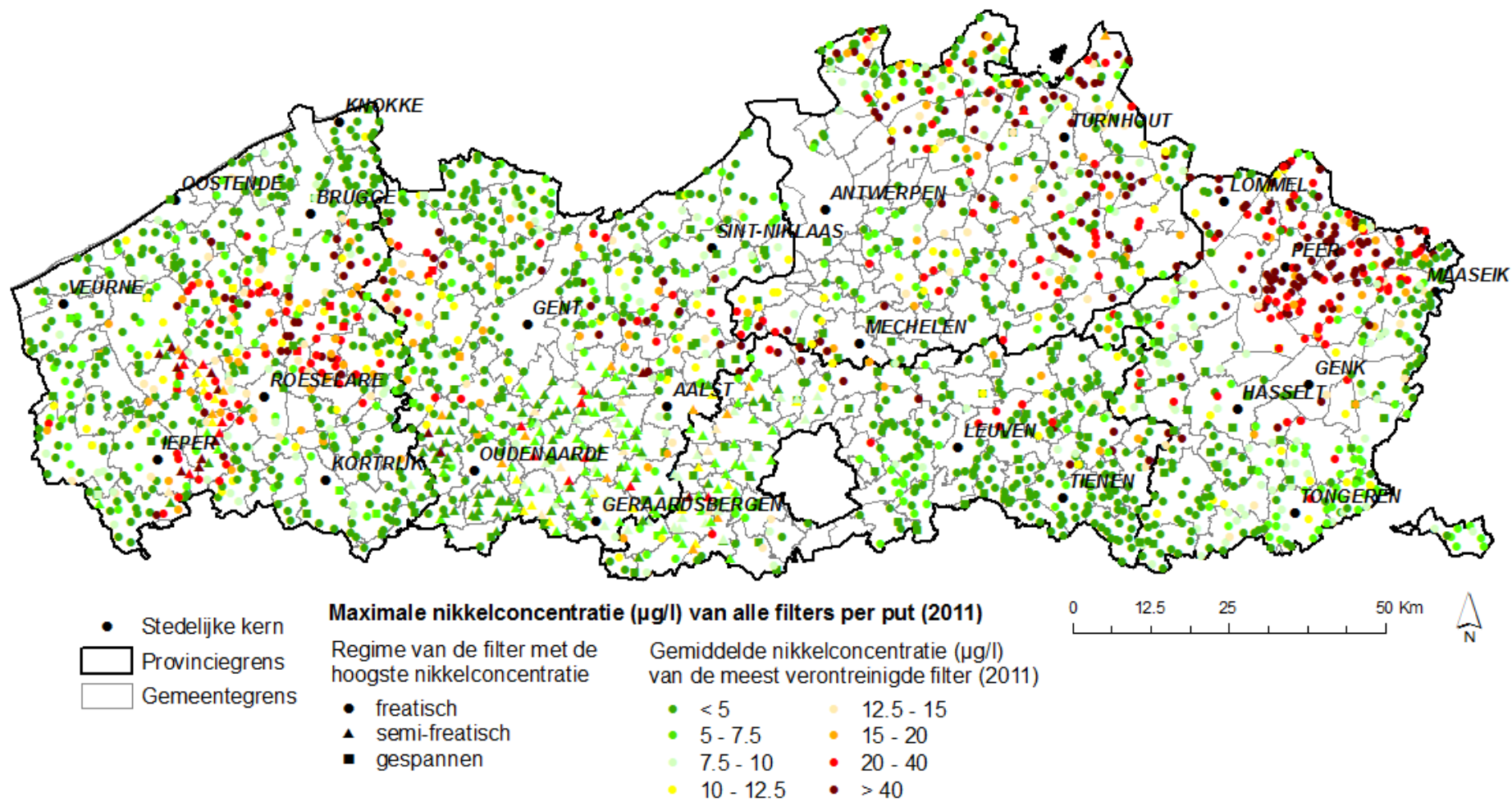
Nikkel komt algemeen voor in het grondwater in Vlaanderen. Het is een essentieel element voor de mens, maar in hoge concentraties in bv. drinkwater kan nikkel wel gezondheidsproblemen veroorzaken. De grondwater- en drinkwaterkwaliteitsnorm bedragen respectievelijk 40 en 20 μg per liter. In delen van het Centraal Kempisch Systeem en het Maassysteem ligt het achtergrondniveau boven 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ en wordt de norm bijgevolg gelijk gesteld aan het heersend achtergrondniveau⁷⁵. Rekening houdend met die achtergrondniveaus doet zich op 5.4% van de bemeten filters een normoverschrijding voor. De normoverschrijdingen bevinden zich uitsluitend op freatische of semi-freatische filters. In gespannen situaties wordt nikkel in het algemeen veel minder frequent aangetroffen dan in freatische of semi-freatische watervoerende lagen: in minder dan 1 op 10 filters is nikkel gerapporteerd voor gespannen aquifers, daarbuiten in meer dan 1 op 3 gevallen. Het voorkomen van nikkel in het (semi-)freatisch grondwater is bovendien ruimtelijk geconcentreerd. De nikkelproblematiek is het meest uitgesproken in de volgende regio's en groepen van grondwaterlichamen (Figuur 38, Figuur 39):

- In het noorden en oosten van de provincie Antwerpen en het noorden van de provincie Limburg, ruwweg ten noorden van de lijn Hasselt-Antwerpen, in het Centraal Kempisch Systeem (CKS_0200, CKS_0220) en het Maassysteem (MS_0100, MS_0200): De norm ligt in deze grondwaterlichamen hoger dan elders, desalniettemin vinden we er het hoogste percentage normoverschrijdingen terug.

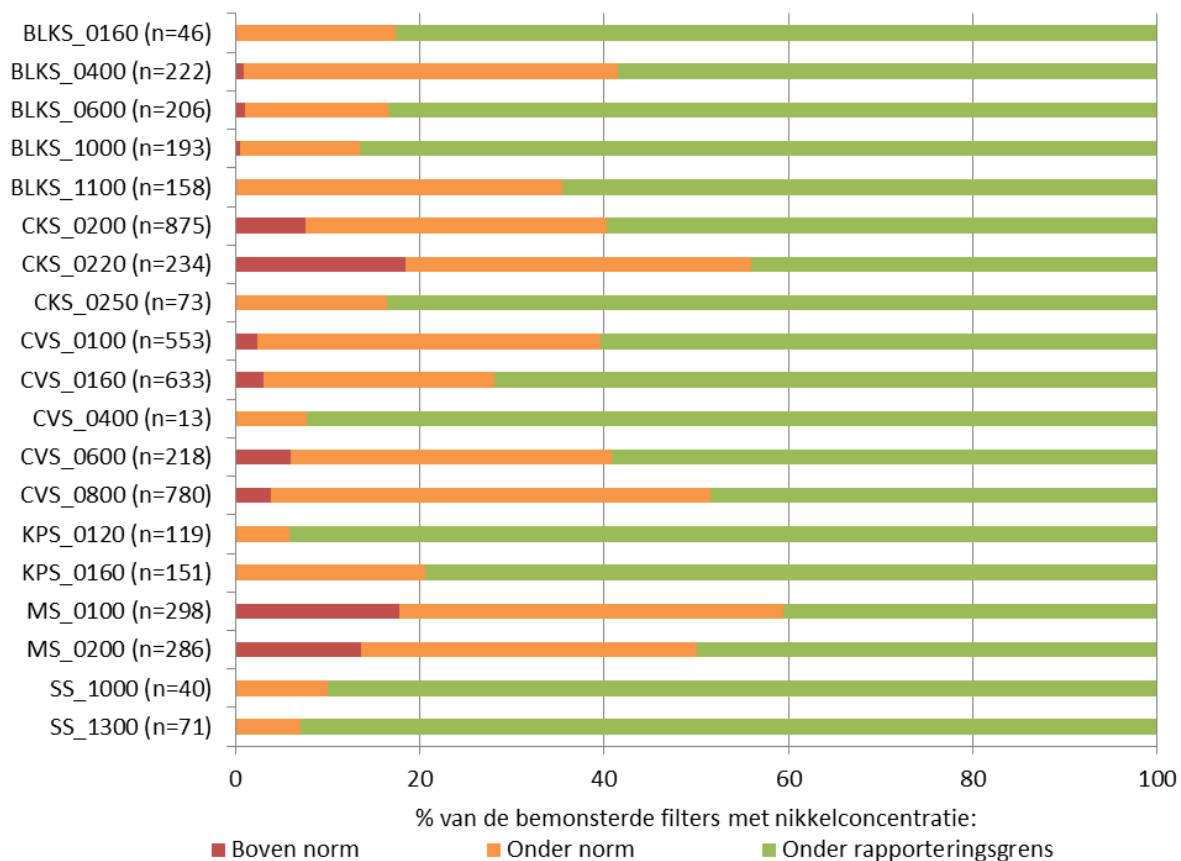
⁷³ p. 550-553 in Chuan, M.C., Shu, G.Y., Liu, J.C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. Water, air and soil pollution 90, 543-556.

⁷⁴ Ibid., p. 553-555.

⁷⁵ 60 $\mu\text{g}/\text{l}$ in HCOV 0200 in het Maassysteem ten zuiden van de Feldbissbreuk en 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ in het freatisch deel boven het klei-zand complex van de Kempen, dat voorkomt in het noorden van de provincie Antwerpen



Figuur 38: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van nikkel in het grondwater



Figuur 39: Aandeel van de bemonsterde filters waar nikkel is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt

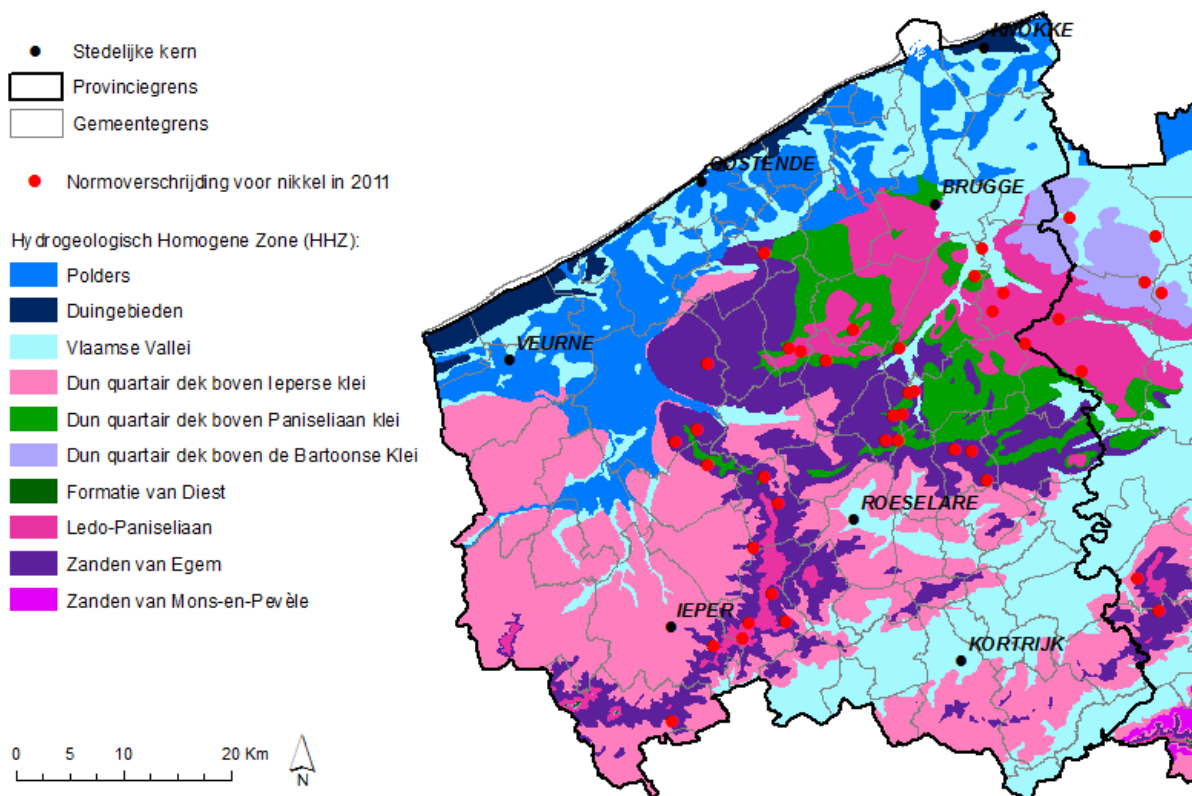
- In het Centraal Vlaams Stelsel, hoofdzakelijk in West- en Oost-Vlaanderen:
 - In het (semi-)freatische Ieperiaan (CVS_0800): de normoverschrijdingen bevinden zich - op enkele uitzonderingen na - in West-Vlaanderen, meer bepaald in de regio rond Ieper-Roeselare-Diksmuide
 - In het freatische deel van het Ledo Paniseliaan (CVS_0600): het merendeel van de normoverschrijdingen ligt tussen Brugge en Aalter
 - In het Quartair (CVS_0100 en CVS_0160) zijn er in de twee bovenvermelde regio's (Ieper-Roeselare-Diksmuide en Brugge-Aalter) normoverschrijdingen voor nikkel. Daarenboven zijn er opvallend veel overschrijdingen in het verlengde van de as Brugge-Aalter, over Aalst tot Mechelen. Het nikkelprobleem in het Quartair deel van het Centraal Vlaams Stelsel is dus niet beperkt tot Oost- en West-Vlaanderen, maar strekt zich uit tot in het zuidwesten van de provincie Antwerpen en het noordwesten van Vlaams-Brabant

De ruimtelijke clustering van de normoverschrijdingen in West-Vlaanderen stemt goed overeen met de begrenzing van de hydrogeologisch homogene zones⁷⁶ (HHZ) (Figuur 40). De nikkelproblematiek is het meest ernstig in de Zanden van Egem (deel van CVS_0800) en het Ledo Paniseliaan (CVS_0600). Nochtans is het nikkelgehalte van de matrix in die afzettingen niet systematisch hoger dan in de overige Tertiaire afzettingen in Vlaanderen⁷⁷. Het lid van Egem zou een gemiddeld nikkelgehalte hebben. In het lid van Vlierzele (onderdeel van het Ledo Paniseliaan) zou het nikkelgehalte zelfs lager zijn dan gemiddeld. De onderliggende kleilagen (Ieperiaan klei (HCOV 0900)

⁷⁶ De methode gebruikt bij de afbakening van de hydrogeologisch homogene zones (HHZ) is beschreven door Eppinger, R., Van Camp, M., De Smet, D. & Walraevens, K. 2002. Onderzoek naar de verspreiding van nitraat in het grondwater in Vlaanderen. Universiteit Gent. i.o.v. AMINAL – afdeling Water.

⁷⁷ volgens Broothaers (s.a., p. 102)

onder de Zanden van Egem en Paniseliaanklei (HCOV 0700) onder het Ledo Paniseliaan) hebben echter wel een hoog nikkelgehalte. Het is mogelijk dat de zandpakketten onderaan vermengd zijn met de nikkelrijke kleilagen, waardoor er toch veel nikkel in de watervoerende zandlagen voorkomt. Alternatieve verklaringen zijn dat het aangetroffen nikkel (gedeeltelijk) van antropogene oorsprong is en dat de geochemische condities in de Zanden van Egem en het Ledo Paniseliaan de mobiliteit van het aanwezige (antropogene of natuurlijke) nikkel stimuleren.



Figuur 40: Relatie tussen de normoverschrijdingen voor nikkel en de hydrogeologisch homogene zones (HHZ) in West-Vlaanderen

De industrie en de energiesector staan vandaag in voor het merendeel van de antropogene uitstoot van nikkel naar de lucht⁷⁸. Zoals reeds beschreven voor een aantal andere zware metalen, is ook voor nikkel het groot aantal normoverschrijdingen in de Kempen in verband te brengen met (1) de emissies naar de lucht van de metaalindustrie in die regio en van (2) het gebruik van zinkassen bij de aanleg van wegen in de ruimere omgeving. De hoge nikkelgehalten in het oosten van het Centraal Kempisch Systeem (CKS_0200) en het Maassysteem (MS_0100 en MS_0200) zijn dus deels te wijten aan directe antropogene beïnvloeding. De nikkelproblematiek in het noorden van de provincie Antwerpen (klei-zand complex van de Kempen, CKS_0220) is daarentegen niet altijd in verband te brengen met industriële emissies. De hoge concentraties in het westen zouden kunnen samenhangen met de industrie in het Antwerpse havengebied, maar in de regio rond Turnhout zijn er - net als in het noorden van West-Vlaanderen⁷⁹ - niet direct industriële bronnen van nikkel gekend die aan de basis zouden kunnen liggen van het wijdverspreid voorkomen van (te) hoge nikkelconcentraties in het grondwater.

Naast de industrie en de energiesector kunnen ook landbouwactiviteiten de nikkelconcentratie van het grondwater verhogen. Enerzijds kan bemesting een directe bron van nikkel zijn: de meeste dierlijke meststoffen bevatten een beperkte hoeveelheid nikkel⁸⁰ en nikkel is terug te vinden in

⁷⁸ Tabel 3, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

⁷⁹ Meer zuidwaarts zou de industrie in Noord-Frankrijk (omgeving van Rijsel) een verklarende factor kunnen zijn.

⁸⁰ p. 21, tabel 3.2 in Römken & Rietra (2008)

fosfaatmeststoffen. Anderzijds kan het nikkelgehalte van het grondwater indirect toenemen door bemesting: nitraat kan net als zuurstof als oxidator optreden en nikkel vrijzetten uit metaalsulfiden (pyriet). De statistische analyse (Figuur 41, Tabel 13) wijst op een positieve correlatie tussen nikkel en sulfaat en een negatieve correlatie met nitriet. De (kleine, toch significante) correlatie met sulfaat en die met nitriet is te verklaren doordat zowel nikkel als sulfaat en nitriet vrijkomen bij de oxidatie van pyriet door nitraat, waarbij nitraat gereduceerd wordt tot N_2 , N_2O en NO_2^- . De positieve correlatie met NO_3^- en O_2 is opmerkelijk. Die stoffen worden immers omgezet tijdens het oxidatieproces, hun concentraties worden dan kleiner. Wellicht treedt pyrietoxidatie op door een overmatige aanvoer van NO_3^- of O_2 waardoor hoge nikkelgehalten toch eerder geassocieerd zijn met hoge (en niet met lage) concentraties van de oxidatoren.

Pyrietoxidatie is om de volgende twee redenen waarschijnlijk een verklaring voor de hoge nikkelgehalten in het Centraal Vlaams Stelsel en het noorden van de provincie Antwerpen: Ten eerste hebben de freatische delen van de grondwaterlichamen in die regio (CVS_0100, CVS_0160, CVS_0600, CVS_0800 en CKS_0220) hoge sulfaatgehalten in vergelijking met de overige aquifers⁸¹. Ten tweede hebben de meeste van die gebieden een hoge stikstofdepositie en/of mestafzet in vergelijking met de rest van Vlaanderen⁸², een gevolg van de dichtheid van de veestapel in de betrokken gemeenten⁸³. De hoge nikkelconcentraties zijn in het Centraal Vlaams Stelsel en het noorden van de provincie Antwerpen dus vermoedelijk te wijten aan indirecte menselijke beïnvloeding: nikkel is van nature aanwezig, maar wordt pas vrijgezet door een (te) hoge antropogene input van nitraat.

De correlatie tussen nikkel en pH (en daarmee samenhangend Al^{3+} en HCO_3^-) is in overeenstemming met de hypothese dat pyrietoxidatie een van de mechanismen is die verantwoordelijk zijn voor de aanwezigheid van nikkel in het grondwater. Bij de reactie van metaalsulfiden met nitraat of zuurstof komen immers protonen vrij⁸⁴. Tegelijk met het vrijzetten van nikkel wordt het grondwater dus zuurder. Daarnaast heeft de relatie tussen zure milieus en hoge nikkelconcentraties nog een tweede oorzaak: de adsorptie van (positief geladen) nikkelionen wordt afgeremd door de aanwezigheid van andere positief geladen ionen (Tabel 2).

Ook de correlatie tussen nikkel en de redoxpotentiaal (Eh) is in overeenstemming met de pyrietoxidatiehypothese, gezien de aanwezigheid van een oxidator als nitraat of zuurstof steeds samengaat met oxiderende omstandigheden. Die omstandigheden worden gekarakteriseerd door een hoge Eh. De correlatie met Fe^{2+} is verrassend omdat Fe^{2+} niet stabiel is in sterk oxiderende milieus. Echter, ook nikkel zou in die milieus wel eens minder mobiel kunnen zijn wegens de adsorptie van het metaal op ijzer- en vooral mangaanoxiden en -hydroxiden⁸⁵. Als we daarmee rekening houden, is het niet zo onverwacht dat nikkel vaak samen voorkomt met Fe^{2+} . Verschillende studies⁸⁶ rapporteren bovendien een gelijkaardige relatie tussen nikkel en ijzer in andere (freatische) aquifers in het noordwesten van Europa.

⁸¹ afgaand op de wettelijk vastgelegde achtergrondniveaus, die bij de vermelde grondwaterlichamen ≥ 240 mg SO_4/l bedragen. Alleen de Polderafzettingen en het Sokkelsysteem hebben systematisch hogere achtergrondniveaus voor sulfaat, maar in die twee gevallen zijn de hoge sulfaatgehalten gerelateerd met de aanwezigheid van brak of zout water.

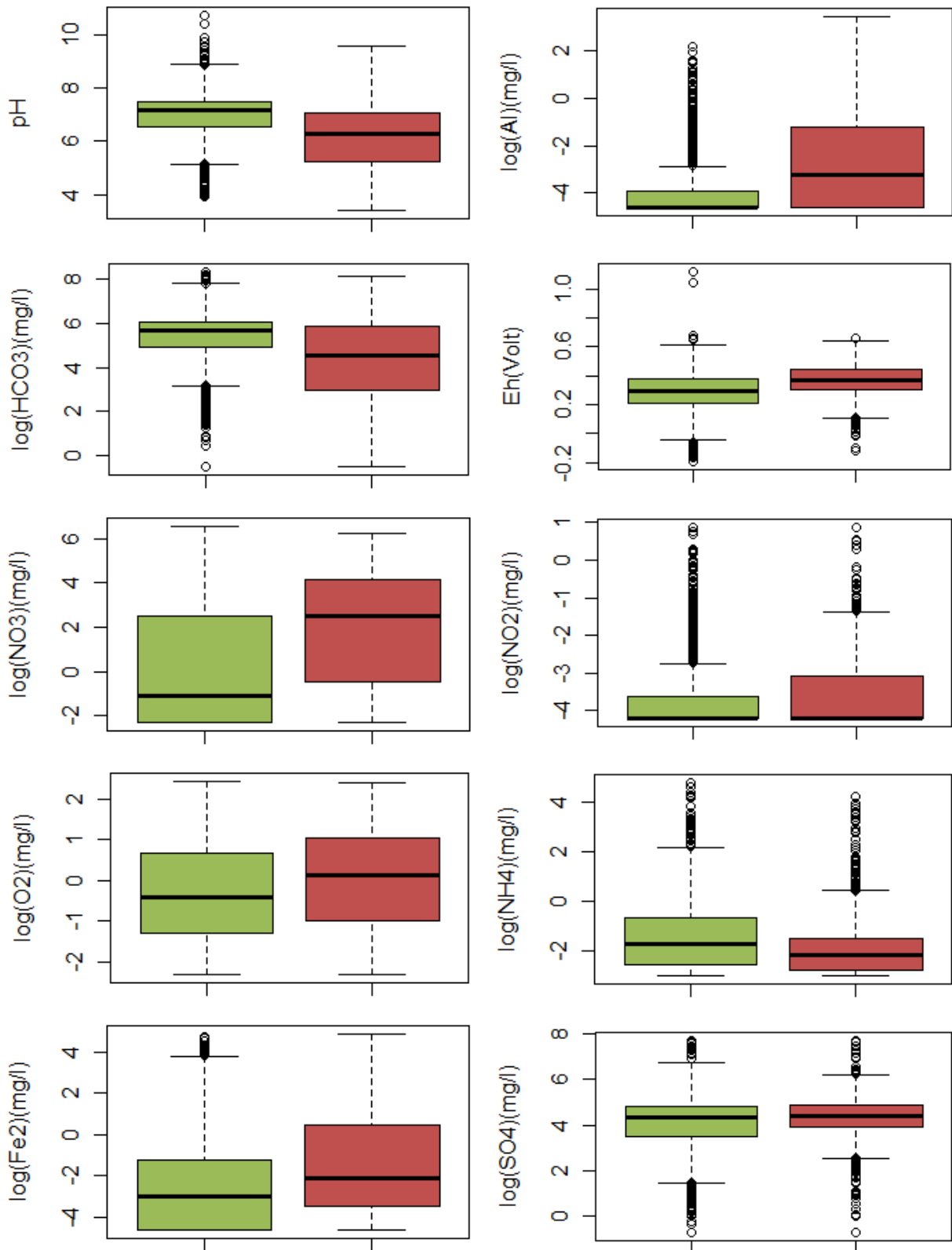
⁸² zie [thema vermessing uit het milieurapport Vlaanderen MIRA](#) voor stikstofdepositie; gegevens over mestafzet per gemeente worden door VLM verspreid. De relatie tussen nikkel en de mate van vermessing of mestafzet geldt voornamelijk in de zones met overschrijdingen in CVS_0100, CVS_0160, CVS_0800 en CKS_0220. In de zone met nikkeloverschrijdingen in CVS_0600 (as Brugge-Aalter-Aalst-Mechelen) is de mestafzet en stikstofdepositie minder extreem. Niettemin wordt nikkel er frequent in (te) hoge concentraties aangetroffen.

⁸³ p. 171 en p. 215 in het [Landbouwrapport 2012](#) opgemaakt door het departement Landbouw & Visserij

⁸⁴ $FeS_2 + 3.5 O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 2 H^+$; p. 306 in Drever, J.I. 1997. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. 436 p.

⁸⁵ p. 2592 in Larsen, F., Postma, D. 1997. Nickel mobilization in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. Environmental Science & Technology 31, 2589-2595.

⁸⁶ Dit is bv. vastgesteld in een Pleistocene zandige aquifer in Denemarken (p. 2591 in Larsen & Postma (1997)) en in Pleistocene en Pliocene afzettingen in het zuiden van Nederland (p. 6721 in Zhang, Y.-C., Slomp, C.P., Broers, H.P., Passier, H.F., Van Cappellen, P. 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. Geochimica et cosmochimica acta 73, 6716-6726)



Figuur 41: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar nikkel wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

Tabel 13: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de nikkelconcentratie
Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de inverse van de nikkelconcentratie; ↑ / ↓: nikkelconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

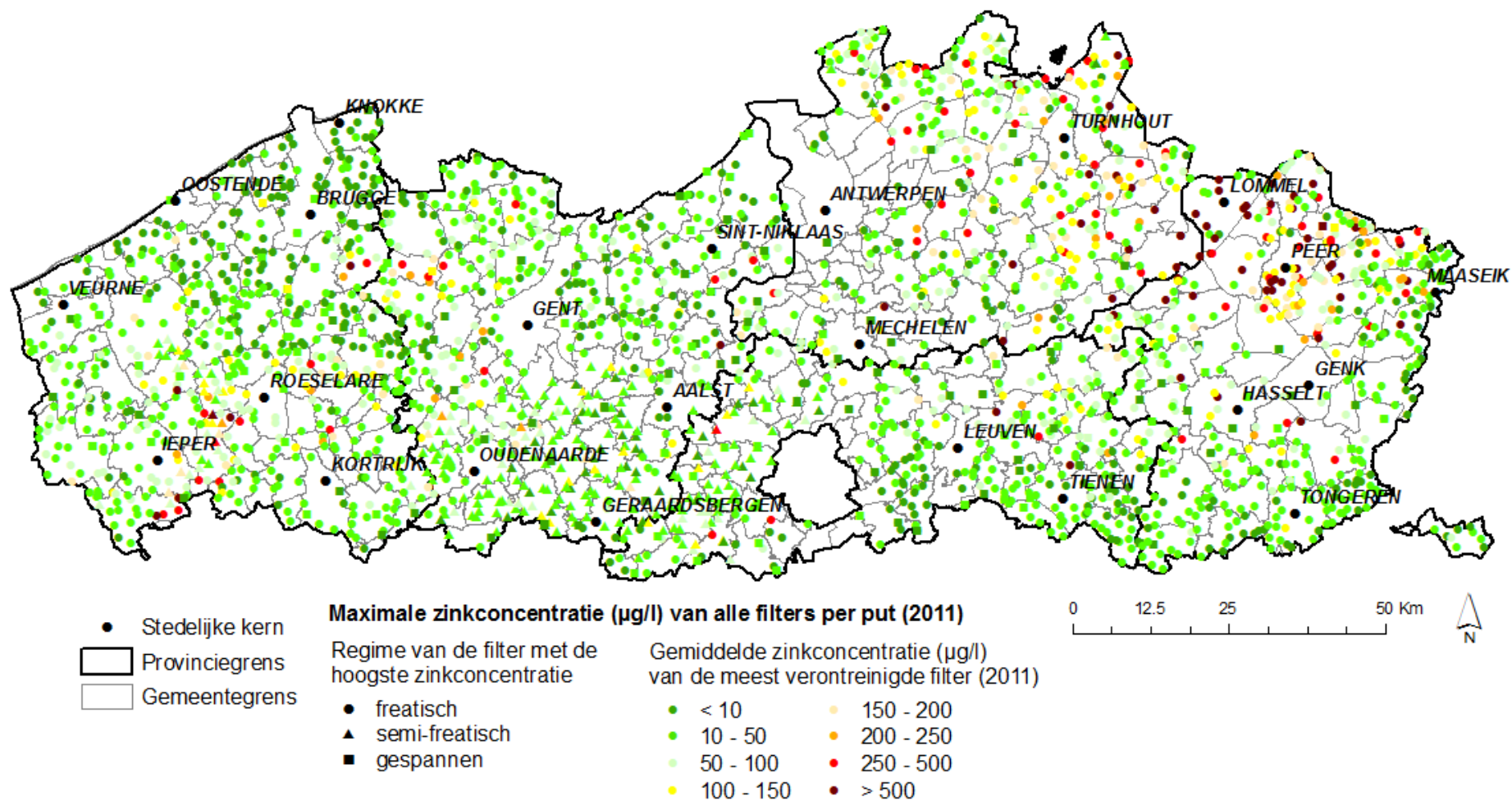
Variabele Abs(R ²)		
pH	0.48	↓
Al ³⁺	0.45	↑
HCO ₃ ⁻	0.40	↓
Eh	0.36	↑
NO ₃ ⁻	0.35	↑
NO ₂ ⁻	0.18	↑
O ₂	0.18	↑
NH ₄ ⁺	0.18	↓
Fe ²⁺	0.17	↑
SO ₄ ²⁻	0.17	↑

3.2.11 Zink

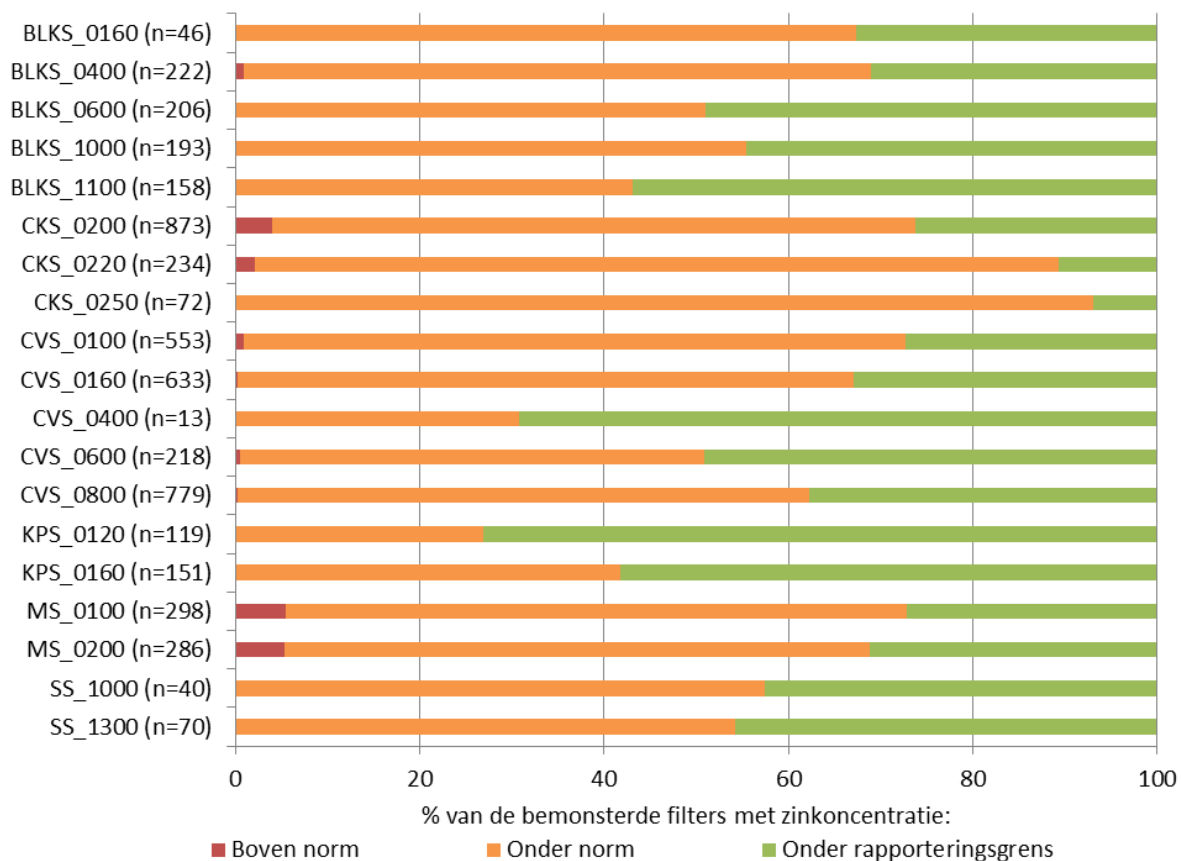
Zink is een veel voorkomende stof die essentieel is voor de menselijke gezondheid. Het is dus normaal dat ons voedsel en drinkwater zink bevatten. In hoge concentraties kan zink echter gezondheidsproblemen veroorzaken. De grondwaterkwaliteitsnorm van 500 µg per liter is eerder hoog in vergelijking met de normen voor andere zware metalen. Toch ligt die ver beneden de drinkwaternorm, die 5000 µg/l bedraagt. De grondwaterkwaliteitsnorm wordt in weinig (1.5%) gevallen overschreden. De normoverschrijdingen situeren zich allemaal in freatische grondwaterlichamen. Ook als we de concentraties beneden de norm bekijken, wordt zink meer frequent aangetroffen in freatische dan in gespannen watervoerende lagen (2 op 3 tegenover minder dan 1 op 2 van de gevallen). Alleen het Kust- en Poldersysteem – en daarbinnen vooral in de zoetere delen (KPS_0120) - vormt een uitzondering op die algemene tendens. Dat systeem is overwegend freatisch maar zink komt er relatief weinig voor (Figuur 43). Vandaar dat er op Figuur 42 in de kustgemeenten opvallend veel meetputten donkergroen gekleurd zijn: op die plaatsen is geen zink gerapporteerd.

In de volgende (groepen van) grondwaterlichamen is zink voor meer dan twee derde van de meetfilters gerapporteerd (Figuur 43):

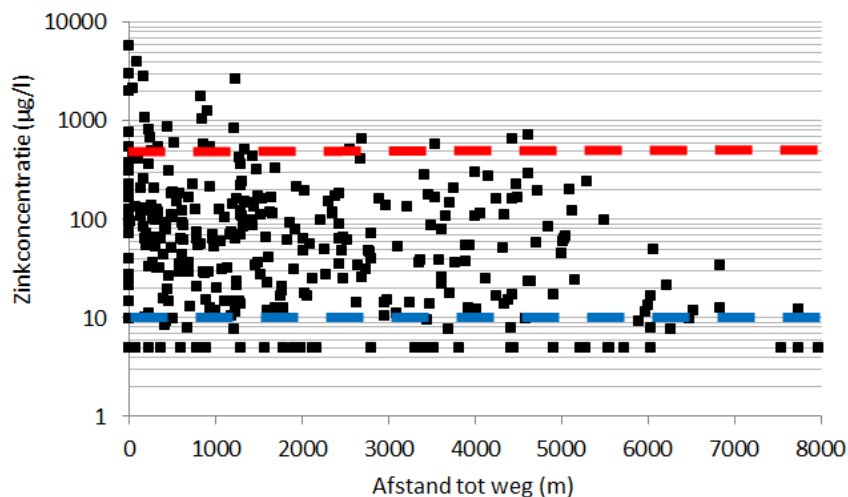
- in het noorden en oosten van de provincie Antwerpen en het noorden van de provincie Limburg: in alle groepen van grondwaterlichamen van het Centraal Kempisch Systeem (CKS_0250, CKS_0220, CKS_0200) en het Maassysteem (MS0100, MS_0200). De normoverschrijdingen doen zich voornamelijk voor in en rond de vierhoek Turnhout-Geel-Hasselt-Maaseik.
- in de provincie Vlaams-Brabant: in de Quartaire afzettingen langs de grote rivieren (BLKS_0160) en in de freatische delen van het Oligoceen (BLKS_0400) wordt regelmatig zink gerapporteerd, maar in lagere concentraties dan in het Maassysteem en het Centraal Kempisch Systeem.
- In West- en Oost-Vlaanderen: in de Quartaire grondwaterlichamen van het Centraal Vlaams Systeem (CVS_0160, CVS_0100) en in het freatisch deel van het Ieperiaan (CVS_0800) wordt zink vaak teruggevonden in lage concentraties. Alleen ter hoogte van Beernem-Aalter-Zomergem en langs de as Heuvelland-Ieper-Roeselare zijn hogere concentraties zink aangetroffen. In die twee regio's bevinden zich enkele normoverschrijdingen en meerdere punten met een concentratie die groter is dan de helft van de norm.



Figuur 42: Ruimtelijke variatie in het voorkomen van zink in het grondwater



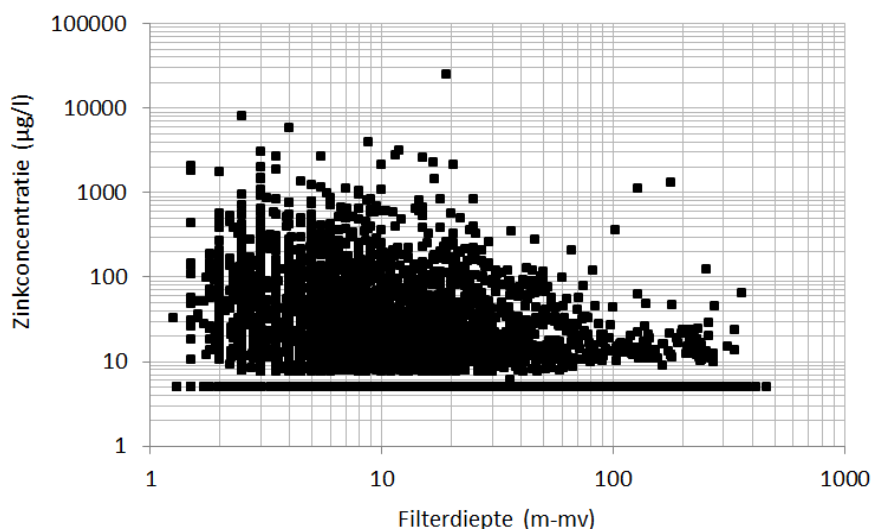
Figuur 43: Aandeel van de bemonsterde filters waar zink is gerapporteerd en de grondwaterkwaliteitsnorm overschrijdt



Figuur 44: Relatie tussen de maximale zinkconcentratie van alle filters per meetput en de afstand tot een zinkassenweg. Alleen meetputten binnen gemeenten met zinkassenwegen zijn opgenomen in de grafiek. De blauwe lijn duidt de helft van de rapporteringsgrens aan, de rode lijn de grondwaterkwaliteitsnorm.

De industrie leverde de voorbije jaren in Vlaanderen de grootste bijdrage tot de zinkemissies naar de lucht⁸⁷. Mogelijk zijn een aantal van de geïsoleerd voorkomende normoverschrijdingen (bv. ten noorden van Mechelen en ten noorden van Leuven) een gevolg van lokale industriële emissies. Op regionaal niveau is de invloed van industriële emissies weerom het sterkst merkbaar in het oosten van de provincie Antwerpen en het noorden van Limburg. Het groot aantal normoverschrijdingen in die regio is mee veroorzaakt door de zinkfabrieken, meer bepaald door de zinkemissies naar de lucht die tot op enkele kilometers afstand van de fabrieken voor een verhoogde zinkdepositie hebben geleid en door het gebruik van assen uit de fabrieken bij de aanleg van wegen. Net als voor cadmium, is er ook voor zink een duidelijk verband tussen de vastgestelde zinkconcentratie in het grondwater en de ligging van zinkassenwegen (Figuur 44, $\text{abs}(R^2) = 0.34$ tussen $\log(\text{Zn})$ en afstand tot weg⁸⁸).

Naast de industrie, dragen ook landbouw en transport bij tot de zinkemissies naar de lucht. Bemesting (in het bijzonder met varkensmest) kan bovendien de grond aanreiken met zink⁸⁹. Die zaken zorgen ervoor dat er quasi overal in Vlaanderen een zekere depositie van zink plaatsvindt. Waarschijnlijk is die wijdverspreide diffuse belasting met zink een van de oorzaken van het algemeen voorkomen van zink in het grondwater. De vaststelling dat alle normoverschrijdingen in freatische grondwaterlichamen liggen, ondersteunt voorgaande hypothese. Bovendien is er een negatief verband tussen de zinkconcentratie en de diepte van de meetfilter (Figuur 45, R^2 tussen $\log(\text{Zn})$ en $\log(\text{filterdiepte}) = -0.24$). Dat doet vermoeden dat een deel van het in het grondwater aangetroffen zink afkomstig is van depositie op het aardoppervlak. Een derde indicatie voor de (gedeeltelijke) antropogene oorsprong van zink in het Quartair is dat literatuurbronnen⁹⁰ voor het ondiep grondwater in Nederland een natuurlijke zinkconcentratie vermelden die lager ligt dan 100 µg/l. Zoals blijkt uit Figuur 42, komen in Vlaanderen courant hogere concentraties voor.



Figuur 45: Relatie tussen de diepte van de meetfilter en de vastgestelde zinkconcentratie

Binnen de Tertiaire afzettingen is het natuurlijk zinkgehalte van de matrix het grootst in de kleilagen, vooral in de Formatie van Boom (HCOV 0300), het Lid van Ursel (onderdeel van HCOV 0500), het Lid van Merelbeke (onderdeel van HCOV 0700) en het Lid van Moen (deel van HCOV 0900)⁹¹. Er is geen duidelijk verband tussen het zinkgehalte van de matrix en het voorkomen van zink in het grondwater.

⁸⁷ Tabel 3, p. 26 in [MIRA achtergronddocument zware metalen](#) (2010)

⁸⁸ Gevolgde werkwijze bij deze analyse is dezelfde als beschreven bij cadmium, zie Figuur 21 en bijhorende toelichting.

⁸⁹ p. 21, tabel 3.2 in Römken & Rietra (2008)

⁹⁰ p. 110 in Fraters et al. (2001). Hier worden twee bronnen aangehaald voor de natuurlijke zinkconcentratie van het ondiep grondwater in Nederland, die respectievelijk 10 en 100 µg/l bedragen.

⁹¹ p. 103 in Broothaers (s.a.)

Wellicht is er nagenoeg overal zink in de ondergrond aanwezig, maar schommelt de hoeveelheid zink in oplossing (dus in het grondwater) van plaats tot plaats afhankelijk van de fysicochemische omstandigheden.

De relatie tussen de zinkconcentratie en de belangrijkste fysicochemische variabelen is weergegeven in Tabel 14 en Figuur 46. De volgende verbanden springen in het oog:

- Zink is mobieler in zuurdere milieus. Dat wordt door meerdere literatuurbronnen gemeld⁹² en komt duidelijk naar voor in de correlatieanalyse. Ten eerste is er een hoge mate van correlatie tussen de zinkconcentratie en de pH. De pH afhankelijkheid van de mobiliteit van zink verklaart daarenboven de correlatie met HCO_3^- en Al^{3+} , twee stoffen waarvan de concentratie gewoonlijk toe- (HCO_3^-) of afneemt (Al^{3+}) als de pH van het grondwater toeneemt.
- De positieve correlatie met de Eh en met NO_3^- zou erop kunnen wijzen dat zink vooral in oxiderende milieus voorkomt. De correlatie met Mn^{tot} daarentegen wijst eerder in de omgekeerde richting, want in een sterk geoxideerde omgeving zal mangaan niet in oplossing voorkomen maar neerslaan als oxide waaraan zink geadsorbeerd kan worden. Die neerslag wordt echter niet gevormd in zure condities. In zure, oxiderende omstandigheden zijn zowel mangaan als zink in oplossing, wat de correlatie tussen beide stoffen verklaart.
- De correlatie tussen zink en fosfaat is op verschillende manieren te verklaren. Enerzijds is het mogelijk dat er een direct oorzakelijk verband is tussen beide variabelen. Sommige auteurs suggereren immers dat fosfaat gebruikt kan worden bij bodemsaneringen om zink vast te leggen⁹³. Hoe meer fosfaat, hoe meer zink er geïmmobiliseerd wordt, des te minder zink we zullen aantreffen in het grondwater. Anderzijds zou de relatie tussen fosfaat en zink, net als de relatie tussen fosfaat en lood, een neveneffect kunnen zijn van het samen voorkomen van fosfaat en organisch materiaal in bv. veenlagen aan de Kust en in de Polders en in sommige riviervalleien. Zink kan met organisch materiaal complexen vormen die slecht oplosbaar zijn⁹⁴.

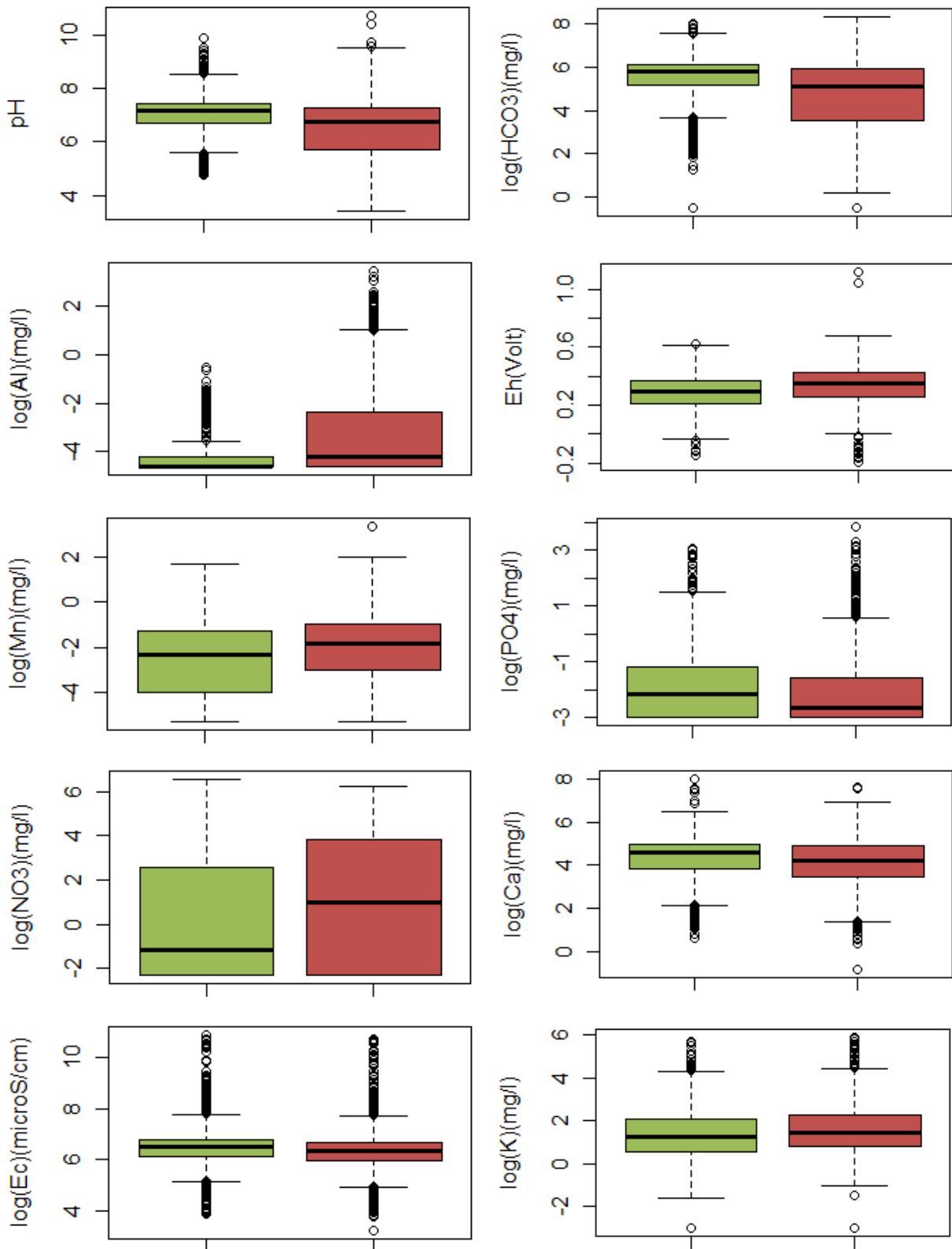
Tabel 14: De 10 variabelen die het sterkst gecorreleerd zijn met de zinkconcentratie
Abs(R²) is de absolute waarde van de Pearsoncorrelatie tussen de getransformeerde variabelen en de logaritme van de zinkconcentratie; ↑ / ↓: zinkconcentratie stijgt / daalt als variabele toeneemt

Variabele Abs(R ²)		
pH	0.48	↓
HCO_3^-	0.46	↓
Al^{3+}	0.42	↑
Eh	0.28	↑
Mn^{tot}	0.24	↑
$\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$	0.23	↓
NO_3^-	0.23	↑
Ca^{2+}	0.20	↓
Ec	0.18	↓
K^+	0.17	↑

⁹² Mate van adsorptie hangt af van pH, zie Tabel 2 en p. 57, sectie 4.1 in van der Grift & Griffioen (2008), p. 669 in Hem, J.D. 1972. Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater. Water resources research 8, 661-679.

⁹³ door neerslag van zinkfosfaat of – wat waarschijnlijker is - door adsorptie van zink op fosfaatpartikels. Het effect van fosfaat zou wel aanzienlijk kleiner zijn voor zink in vergelijking met lood. Zie 3.2.9 en p. 24-27 in Cao et al. (2003).

⁹⁴ p. 662, 672 in Hem (1972)



Figuur 46: Statistische verdeling van verschillende verklarende variabelen op filters waar zink wel (in rood) of niet (in groen) is gerapporteerd

- Het zinkgehalte neemt toe naarmate de geleidbaarheid (Ec) en het calciumgehalte afnemen. In verzilt gebied treffen we dus minder dikwijls zink aan. Die vaststelling gaat in tegen de algemene theoretische aanname dat competitie om adsorptieplaatsen het gehalte zware metalen in het grondwater doet toenemen⁹⁵ in verzilte watervoerende lagen. Het uitblijven van het effect van competitie is vermoedelijk een gevolg van het effect van factoren (hoge pH, aanwezigheid organisch materiaal) die typerend zijn voor verzilte systemen maar wel een remmend effect hebben op de mobiliteit van zink⁹⁶.
- De beperkte positieve correlatie tussen zink en kalium zou een neveneffect kunnen zijn van de correlatie tussen kalium en de pH ($Abs(R^2) = 0.16, \downarrow$) of een rechtstreeks gevolg van de competitie om adsorptieplaatsen. Het kaliumgehalte van het grondwater is het hoogst in de verzilte grondwaterlichamen (waar andere factoren remmend werken op de mobiliteit van zink cfr. vorig punt), maar ook in de Kempen komen soms opvallend hoge kaliumconcentraties voor. Daar is het kalium afkomstig van de verwerking van glauconiet, een proces dat zich voltrekt in zure, oxiderende milieus, dus in milieus die de mobiliteit van zink stimuleren.

3.2.12 Het gezamenlijk voorkomen van zware metalen

Zoals blijkt uit voorgaande paragrafen (van 3.2.2 over arseen tot 3.2.11 over zink), hebben een aantal bronnen van zware metalen (bv. metaalverwerkende industrie in de Kempen) en een aantal mechanismen (bv. pH afhankelijkheid van adsorptie) een impact op meerdere zware metalen. Het is dan ook te verwachten dat de verspreidingspatronen van verschillende zware metalen gelijkenissen vertonen en/of dat de concentraties van die metalen in het grondwater met elkaar gecorreleerd zijn. Tabel 15 en Figuur 47 geven de mate van correlatie tussen de beschouwde zware metalen weer. Voor kwik zijn geen correlatiecoëfficiënten berekend omdat dat metaal op zeer weinig filters is gerapporteerd.

De hoogste correlatie doet zich voor tussen nikkel en kobalt. Die twee metalen zijn bovendien positief gecorreleerd met zink en cadmium. Er zijn twee soorten verklaringen voor de hoge correlatie tussen nikkel, kobalt, zink en cadmium: (1) die stoffen zijn voor een deel afkomstig van dezelfde bronnen en/of (2) hun mobiliteit wordt op een gelijkaardige manier beïnvloed door omgevingsvariabelen.

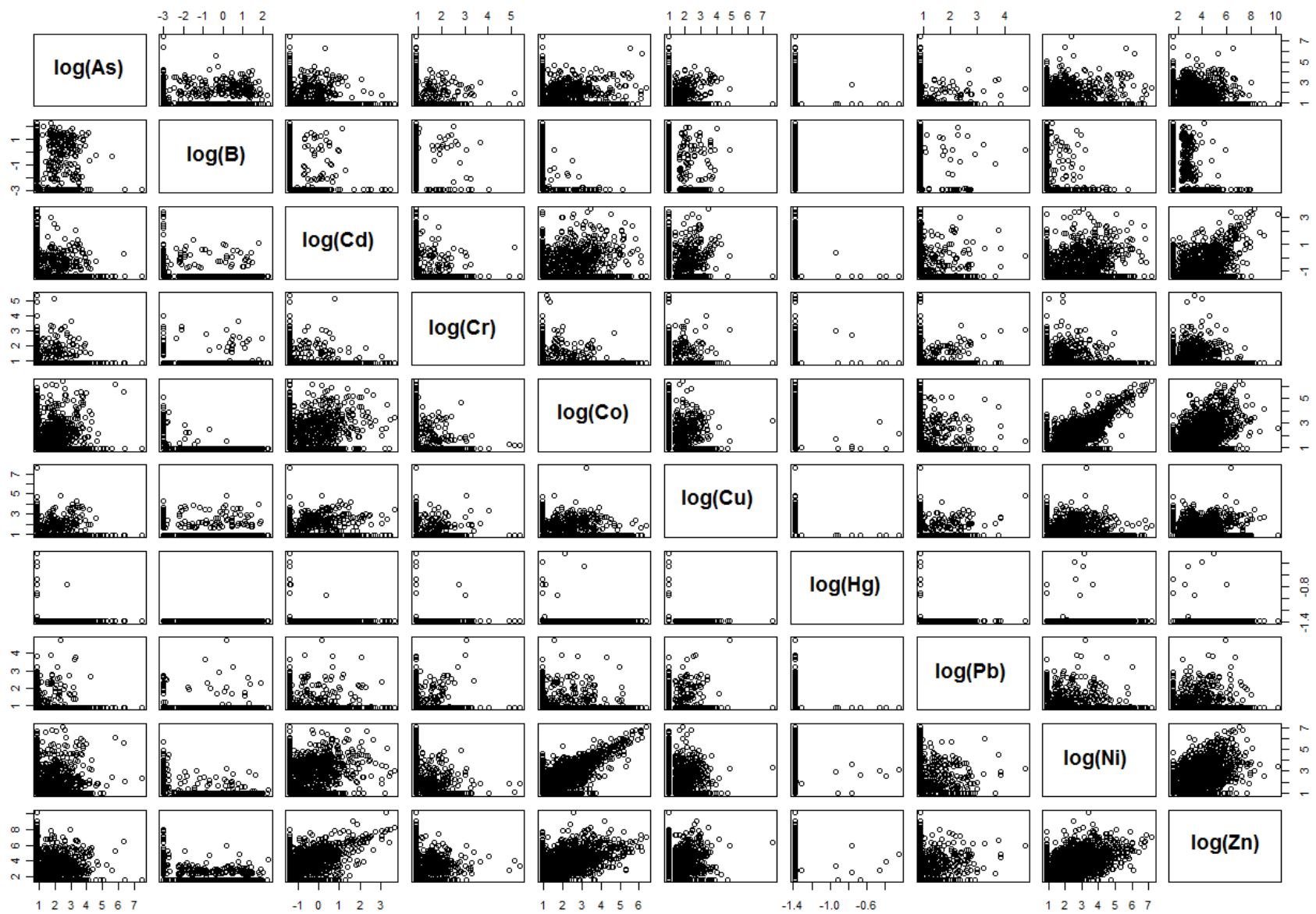
Tabel 15: Correlaties tussen zware metalen

De vermelde waarden zijn de absolute waarden van de Pearsoncorrelaties tussen de getransformeerde variabelen. Correlaties groter dan 0.2 zijn in groen (↑) of blauw (↓) weergegeven.

	As ^{tot}	B ^{tot}	Cd ²⁺	Cr ^{tot}	Co ^{tot}	Cu ^{tot}	Pb ^{tot}	Ni ²⁺	Zn ²⁺
As ^{tot}	1	0.20, ↑	0.02, ↑	0.01, ↑	0.10, ↑	0.03, ↑	0.00, -	0.14, ↓	0.01, ↓
B ^{tot}	0.20, ↑	1	0.14, ↓	0.06, ↑	0.19, ↓	0.03, ↓	0.02, ↑	0.19, ↓	0.23, ↓
Cd ²⁺	0.02, ↑	0.14, ↓	1	0.02, ↑	0.39, ↑	0.29, ↑	0.15, ↑	0.32, ↑	0.40, ↑
Cr ^{tot}	0.01, ↑	0.06, ↑	0.02, ↑	1	0.03, ↓	0.09, ↑	0.15, ↑	0.02, ↑	0.04, ↑
Co ^{tot}	0.10, ↑	0.19, ↓	0.39, ↑	0.04, ↓	1	0.11, ↑	0.10, ↑	0.61, ↑	0.55, ↑
Cu ^{tot}	0.03, ↑	0.03, ↓	0.29, ↑	0.09, ↑	0.11, ↑	1	0.17, ↑	0.14, ↑	0.23, ↑
Pb ^{tot}	0.00, -	0.02, ↑	0.15, ↑	0.15, ↑	0.10, ↑	0.17, ↑	1	0.12, ↑	0.13, ↑
Ni ²⁺	0.14, ↓	0.19, ↓	0.32, ↑	0.02, ↑	0.61, ↑	0.14, ↑	0.12, ↑	1	0.50, ↑
Zn ²⁺	0.01, ↓	0.23, ↓	0.40, ↑	0.04, ↑	0.55, ↑	0.23, ↑	0.13, ↑	0.50, ↑	1

⁹⁵ Een theoretische begroting van het effect van de aanwezigheid van andere kationen op de hoeveelheid zink in oplossing is bv. te vinden op Fig. 5 t.e.m. 8 in Hem (1972).

⁹⁶ Zie bv. p. 518 in Escrig, I., Morell, I. 1998. Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some Spanish sandy soils. Water, air, and soil pollution 105, 507-520. Die auteurs vonden in hun labo-experiment geen significante invloed van de calciumconcentratie op de adsorptie van zink (maar wel op de adsorptie van cadmium).



Figuur 47: Verband tussen de concentraties ($\mu\text{g/l}$) van verschillende zware metalen

Wat betreft de bronnen, zijn vooral de zinkassenwegen en de uitstoot door de metaalverwerkende industrie verantwoordelijk voor het gezamenlijk voorkomen van nikkel, kobalt, zink en cadmium in het oosten van de provincie Antwerpen en het noorden van Limburg. In de bespreking van de resultaten voor zink en cadmium is de invloed van de zinkassenwegen cijfermatig uitgedrukt als de correlatie tussen het gehalte aan het metaal in het grondwater en de afstand tot de dichtstbijzijnde weg waarin vermoedelijk assen zijn verwerkt. Doen we dezelfde analyse voor kobalt en nikkel, dan bekomen we een iets lagere, maar toch duidelijke, correlatie⁹⁷.

Kobalt, nikkel, zink en cadmium hebben niet alleen een aantal gemeenschappelijke antropogene bronnen. De mobiliteit van die metalen wordt ook door dezelfde factoren bevorderd, namelijk door zure, oxiderende omstandigheden. Die treffen we eerder aan in infiltratiegebieden dan in valleien, vandaar dat de vier metalen in de zone met hoge antropogene uitstoot in relatief hogere concentraties voorkomen op ondiepe filters in hoger gelegen gebieden. Ook de mobiliteit van koper is hoger in een zuur, oxiderend milieu. Dat verklaart waarom het voorkomen van koper gecorreleerd is met cadmium en zink. De correlatie is echter zwakker dan tussen de vier metalen onderling, vermoedelijk omdat de invloed van de metaalindustrie op het gehalte zware metalen in het grondwater beperkter is voor koper dan voor bv. zink of cadmium.

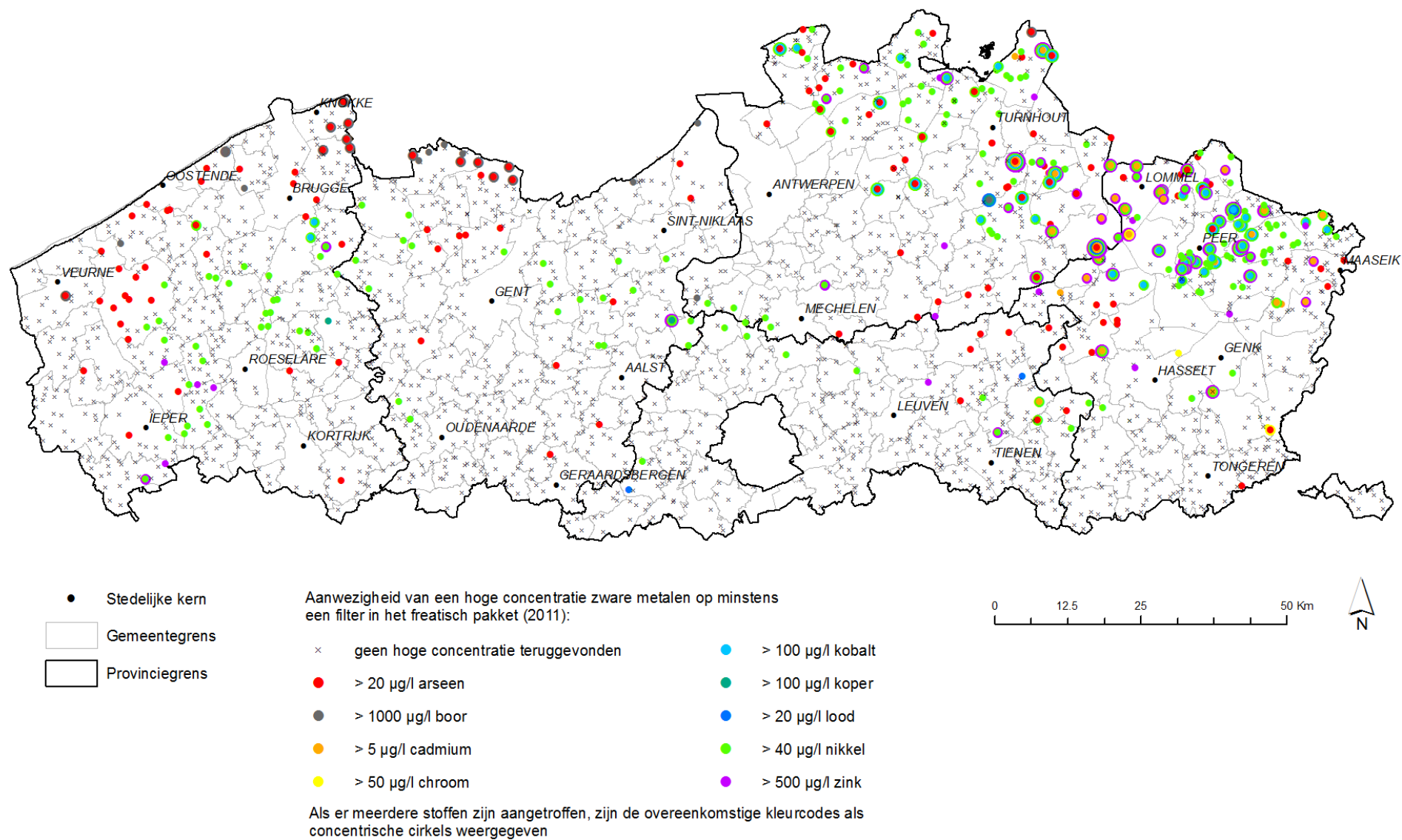
Lood en chroom zijn met geen enkele andere onderzochte stof duidelijk gecorreleerd. Dat komt onder andere doordat de mobiliteit van lood en chroom slechts gedeeltelijk door dezelfde factoren beïnvloed wordt als die van kobalt, nikkel, zink en cadmium. Chroom is net als de vier laatste metalen vooral terug te vinden in oxiderende milieus, maar komt in tegenstelling tot die vier stoffen niet frequenter voor in zure grondwaters. De verspreiding van lood wordt wel bevorderd door lage pH-waarden, maar is dan weer minder duidelijk gecorreleerd met oxiderende condities.

Boor en arseen komen relatief vaak samen voor. De boorconcentratie van het grondwater hangt samen met de aanwezigheid van zout water en arseen komt evenzeer in hoge concentraties voor in verzilte grondwaterlichamen. Zowel boor als arseen vormen bovendien een negatief geladen ion, terwijl de andere beschouwde stoffen positief geladen ionen vormen. Dat wil zeggen dat de adsorptie van boor en arseen, in tegenstelling tot die van de andere metalen, toeneemt naarmate de pH daalt. Dat verklaart waarom boor negatief gecorreleerd is met een aantal zware metalen, vooral met zink en in iets mindere mate ($\text{abs}(R^2) = 0.19$) met kobalt en nikkel. Anders dan boor, is arseen niet met die drie metalen gecorreleerd. Dat is te verklaren doordat de mechanismen en bronnen die de verspreiding van de stof in het grondwater beïnvloeden voor boor en arseen wel overlappen maar niet volledig samenvallen. De verspreiding van boor kan nagenoeg volledig verklaard worden aan de hand van de verziltingsgraad. De verspreiding van arseen is een veel complexer gegeven, waarbij een aantal processen spelen die volledig los staan van het zoutgehalte van het grondwater.

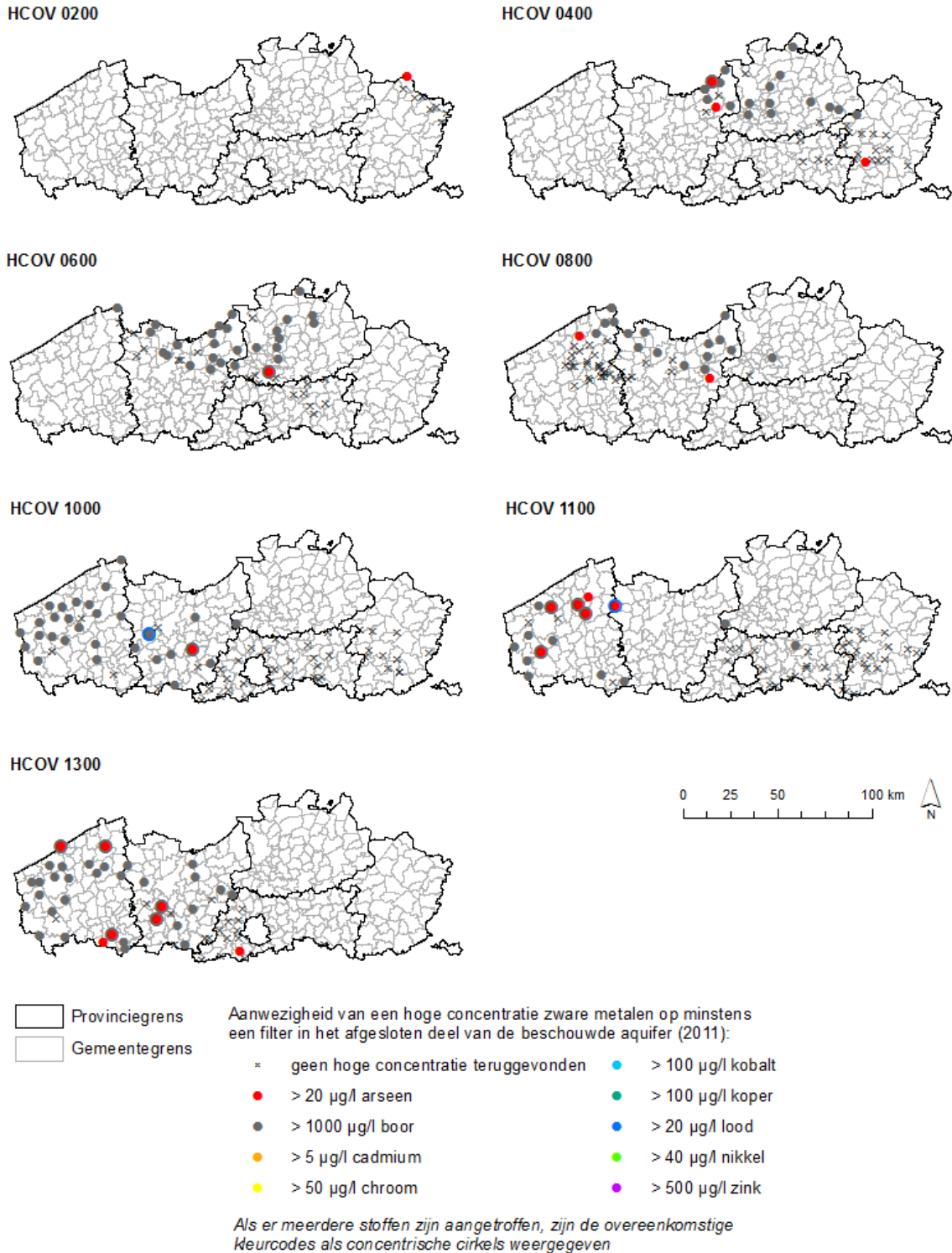
3.3 Samenvattend overzicht van hoge concentraties zware metalen in 2011

Figuur 48 en Figuur 49 tonen respectievelijk de locaties in freatische en gespannen watervoerende lagen waar hoge concentraties zware metalen zijn aangetroffen in 2011. Met 'hoog' wordt hier een concentratie boven de algemene grondwaterkwaliteitsnorm bedoeld (geen rekening gehouden met achtergrondniveaus). Voor kobalt zijn er in Vlaanderen geen normen vastgelegd. De kobaltconcentratie wordt als hoog beschouwd zodra de Nederlandse interventiewaarde voor bodemsaneringen overschreden is.

⁹⁷ $\text{abs}(R^2)$ is 0.25 voor kobalt en 0.24 voor nikkel, tegenover 0.33 en 0.34 voor respectievelijk zink en cadmium. Arseen (0.11) en koper (0.17) zijn eerder zwak gecorreleerd met de ligging ten opzichte van zinkassenwegen. Lood en chroom houden er geen verband mee.



Figuur 48: Aanwezigheid van hoge concentraties zware metalen in het freatisch grondwater



Figuur 49: Aanwezigheid van hoge concentraties zware metalen in gespannen watervoerende lagen

In het **freatisch grondwater** zijn buiten kwik alle onderzochte stoffen in hoge concentratie aangetroffen op een of meerdere locaties. Er zit een ruimtelijk patroon in het voorkomen van die hoge gehalten aan zware metalen, al zijn er ook een aantal geïsoleerde locaties met hoge concentraties voor een of meer stoffen.

In de Polders zijn boor en arseen regelmatig aangetroffen in hoge concentratie. De overige onderzochte stoffen liggen steeds beneden de algemene grondwaterkwaliteitsnorm. In **West-Vlaanderen** (buiten de Polders) is er een regio met hoge nikkelconcentraties. Het gaat grofweg om

een band die parallel loopt met de kust en zich uitstrekt van Brugge tot Ieper. In het zuiden van de regio met hoge nikkelconcentraties (boog ten oosten van Ieper) doen zich ook hoge zinkconcentraties voor. Naast die regionale fenomenen zijn er in de provincie West-Vlaanderen een aantal geïsoleerde meetplaatsen met hoge concentraties voor een of meer zware metalen. Geïsoleerde gevallen van hoge arseenconcentraties doen zich verspreid over de provincie voor. Kobalt en zink zijn respectievelijk op twee en op een meetplaats ten zuidoosten van Brugge teruggevonden in hoge concentratie. Tenslotte is er een locatie in het oosten waar een hoge koperconcentratie is vastgesteld.

In **Oost-Vlaanderen** (buitend de Polders) is er een oost-west gerichte zone met hoge nikkelgehalten die zich uitstrekt van Brugge over Gent tot voorbij Aalst. Arseen komt net als in West-Vlaanderen verspreid in de provincie voor. Verder zijn er twee meer geïsoleerde meetplaatsen met hoge nikkelconcentratie in het westen van Oost-Vlaanderen en een meetlocatie in het oosten waar zowel nikkel, koper als zink in hoge concentratie zijn teruggevonden.

De zone met hoge nikkelconcentraties in Oost-Vlaanderen loopt verder door in de provincie **Vlaams-Brabant**. De grootste densiteit van meetplaatsen met hoge nikkelconcentratie ligt in het noordwesten van die provincie en in de regio ten noorden van Tienen. In het noordoosten is er op veel plaatsen een hoog arseengehalte vastgesteld. Geïsoleerde locaties met een hoog gehalte zware metalen in het grondwater zijn enerzijds gesitueerd in het zuidwesten (nikkel op een meetplaats, lood op een andere) en ten noorden van de lijn Leuven-Tienen. In die laatste regio zijn op twee plaatsen hoge zinkgehalten gemeten. Lood en cadmium zijn er een keer in hoge concentratie aangetroffen.

In de provincies **Antwerpen en Limburg** is de zware metalenproblematiek het meest prangend. Binnen de provincie Antwerpen zijn er in het zuidwesten relatief weinig hoge concentraties. Het uiterste zuidwesten valt wel binnen de zone met hoge nikkelconcentraties die loopt van Brugge over Gent tot voorbij Aalst. Daar is bovendien op een plaats boor teruggevonden in hoge concentratie; iets verder (ten oosten van Mechelen) arseen op een locatie en nikkel en zink op een andere. Er zijn uitgestrekte zones met hoge gehalten zware metalen in het noorden en het oosten van de provincie Antwerpen. De hoge concentraties in het oosten zijn gedeeltelijk veroorzaakt door de metaalindustrie. Cadmium, kobalt, nikkel, zink en arseen komen er veelvuldig in hoge concentraties voor, lood en koper in mindere mate (2 plaatsen met lood, 1 met koper). Het gebied met hoge concentraties arseen en zink reikt verder in westelijke richting dan dat van de andere stoffen. Verder westelijk is de antropogene beïnvloeding vermoedelijk kleiner. Dat wijst erop dat er een niet onbelangrijke natuurlijke concentratie zink en arseen voorkomt in de Kempen. Arseen en zink komen bovendien regelmatig in hoge concentratie voor in het noorden van de provincie, ten westen van Turnhout, waar er eveneens minder industriële uitstoot van zware metalen is. Daar worden ook vaak hoge nikkelgehalten teruggevonden, die waarschijnlijk van een natuurlijke bron afkomstig zijn en door toedoen van de mens (vermesting) in het grondwater zijn beland. Kobalt wordt er eveneens regelmatig in hoge concentratie gemeten.

In het oosten van de provincie Antwerpen bevinden zich twee meetplaatsen met een voor deze regio atypisch fenomeen: er is een hoge concentratie boor teruggevonden. Een van die plaatsen ligt op de grens van Geel en Kasterlee. Daar komen naast boor ook lood en koper in hoge concentratie voor. De tweede ligt ten noorden van Turnhout en daar is bijkomend arseen in hoge concentratie aangetroffen. Het is in beide gevallen onduidelijk wat de oorzaak kan zijn van het hoge boorgehalte.

Hoge gehalten zware metalen in de provincie Limburg situeren zich in de noordelijke helft van de provincie. In het zuiden zijn er enkel geïsoleerde locaties met hoge concentraties: chroom en cadmium op twee plaatsen, nikkel en zink op drie plaatsen. Bovendien zijn er op twee geïsoleerde locaties in het zuidoosten en in een kleine zone ten noordwesten van Hasselt hoge arseenconcentraties gevonden. De situatie in het noorden van de provincie lijkt sterk op die in het oosten van de provincie Antwerpen. De verontreiniging met cadmium, zink, nikkel, arseen en kobalt is wijdverspreid, waarschijnlijk door de industriële uitstoot van die metalen en het gebruik van de assen uit de metaalfabrieken bij de aanleg van wegen. Lood is slechts op een locatie in het noorden van Limburg in hoge concentratie teruggevonden.

Boor en arseen zijn de twee stoffen die het meest frequent in hoge concentratie voorkomen in de **gespannen lagen**. Hoge gehalten cadmium, zink, kobalt, nikkel, chroom en koper zijn dan weer nergens in de gespannen lagen gerapporteerd wegens de hoge pH van die lagen. Hoge boorconcentraties komen ruimtelijk gegroepeerd voor. In het Oligoceen (HCOV 0400), het Ledo

Paniseliaan Brusseliaan (HCOV 0600) en het Ieperiaan (HCOV 0800) vinden we de hoogste concentraties in het noorden van Vlaanderen, ruwweg ten noorden van Vlaams-Brabant. Langs de zuidrand van dat gebied is op een aantal plaatsen een hoge arseenconcentratie gerapporteerd. Daarnaast is er in het Oligoceen een geïsoleerde meetplaats met hoge arseenconcentratie in Limburg.

In het Paleoceen (HCOV 1000), het Krijt (HCOV 1100) en de Sokkel (HCOV 1300) zijn de hoge boorgehaltes hoofdzakelijk in het westen te vinden. In het Paleoceen beperkt het verschijnsel zich tot West- en Oost-Vlaanderen, waar op een locatie ook arseen en lood in hoge concentratie zijn gedetecteerd. In het Krijt situeren de meeste hoge concentraties zich in West-Vlaanderen. Daar worden regelmatig hoge concentraties arseen en boor aangetroffen, op een locatie ook lood. Daarnaast zijn er in het Krijt twee geïsoleerde gevallen met hoge boorgehaltes: een in de provincie Antwerpen en een in Vlaams-Brabant. In de Sokkel worden op de meeste plaatsen in Oost- en West-Vlaanderen hoge boorconcentratie gemeten. Hoge arseengehaltes komen in die provincies eveneens vaak voor. Er is bovendien een meetplaats in Vlaams-Brabant waar een hoge concentratie arseen is vastgesteld.

4 Besluit

In 12% van de meer dan 5000 onderzochte meetfilters is in 2011 minstens een van volgende stoffen teruggevonden in een concentratie boven de grondwaterkwaliteitsnorm: arseen, boor, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, nikkel en zink. De problemen met die stoffen – die we in dit rapport ‘zware metalen’ hebben genoemd - nemen een andere vorm aan in freatische dan in gespannen watervoerende lagen en variëren binnen het freatisch pakket van plaats tot plaats. Arseen en boor zijn de stoffen die in de gespannen watervoerende lagen en in het freatisch pakket in het Kust- en Poldersysteem het meest frequent in hoge concentratie opduiken. Elders in het freatisch grondwater zijn de meeste normoverschrijdingen toe te schrijven aan nikkel, zink en arseen. Het freatisch grondwater is binnen Vlaanderen het zwaarst verontreinigd met zware metalen in het noorden en oosten van de provincie Antwerpen en in de noordelijke helft van Limburg. Naast nikkel, zink en arseen, worden daar ook geregeld hoge concentraties kobalt en cadmium aangetroffen.

Het percentage normoverschrijdingen is groter in gespannen dan in freatische grondwaterlichamen als we alle onderzochte stoffen samen beschouwen. De meeste normoverschrijdingen in gespannen lagen zijn echter toe te schrijven aan boor, een stof waarvoor geen achtergrondniveaus zijn vastgelegd. De hoge boorgehaltes in de gespannen grondwaterlichamen zijn vrijwel zeker een natuurlijk fenomeen. Ook de hogere arseegehaltenes in de gespannen grondwaterlichamen zijn meestal natuurlijk. Theoretisch zou de arseenconcentratie van diepere grondwaterlagen indirect door de mens beïnvloed kunnen worden, door wijzigende redoxomstandigheden bij (over)exploitatie van afgesloten watervoerende lagen. De meetgegevens van 2011 bevatten echter geen aanwijzingen dat dat proces op regionale schaal van betekenis zou zijn.

Als er achtergrondniveaus voor boor zouden bestaan die de natuurlijke toestand reflecteren en als de achtergrondniveaus voor arseen herbekeken zouden worden in het licht van recente meetgegevens, dan zouden we voor alle onderzochte stoffen samen wellicht minder normoverschrijdingen aantreffen in gespannen dan in freatische watervoerende lagen. De directe en indirecte menselijke invloed op de gehalten zware metalen is globaal beschouwd immers groter in het freatisch pakket, al zijn er zowel regionale als lokale verschillen in de menselijke beïnvloeding van het freatisch grondwater.

Directe beïnvloeding door de mens is een gevolg van de emissie en depositie van zware metalen, hoofdzakelijk door de industrie, maar ook door landbouw of transport. Puntemissies hebben op heel wat percelen tot lokale problemen met zware metalen in het grondwater geleid. Een aantal anomalieën in de meetresultaten zijn wellicht aan dergelijke puntverontreinigingen toe te schrijven. Het meetnet van VMM is echter niet opgezet om puntverontreinigingen te detecteren, maar om de grondwaterkwaliteit op regionale schaal op te volgen. Op die schaal is er een significante directe beïnvloeding van de concentraties zware metalen in het grondwater te vinden in het oosten van de provincie Antwerpen en in de noordelijke helft van Limburg. Metaalverwerkende bedrijven zorgden daar in de tweede helft van de vorige eeuw voor een verhoogde depositie van onder andere arseen, kobalt, cadmium, zink en nikkel over een afstand van meerdere kilometers van de fabrieken. Het gebruik van de assen uit de fabrieken bij de aanleg van wegen leidde tot een nog ruimere verspreiding van zware metalen in de Kempen. De emissie van zware metalen is vandaag sterk teruggedrongen, maar de historische verontreiniging is nog steeds terug te vinden in de metingen van 2011 en zal waarschijnlijk nog decennia voelbaar blijven.

Indirecte menselijke beïnvloeding ligt vermoedelijk mee aan de basis van de hoge nikkel- en zinkconcentraties die verspreid in Vlaanderen voorkomen. Freatische meetfilters in West-Vlaanderen en het noorden van de provincie Antwerpen vertonen opvallend vaak normoverschrijdingen voor nikkel en zink. Die twee regio's worden gekenmerkt door een hoge verzurende en vermestende depositie, een gevolg van onder meer de uitgebreide veestapel. De zure oxiderende omstandigheden (nitraat kan net als zuurstof als oxidans optreden) bevorderen de oplosbaarheid en mobiliteit van zware metalen zoals nikkel en zink.

De van nature aanwezige zware metalen, de directe antropogene belasting en eventuele indirecte menselijke beïnvloeding resulteren in een welbepaald ruimtelijk verspreidingspatroon van zware metalen in het grondwater. De drinkwaternorm wordt daarbij soms overschreden, zowel in gespannen als in freatische aquifers. Men kan dus niet zonder meer aannemen dat het grondwater in Vlaanderen

zonder verdere ingrepen te gebruiken is als drinkwater of door de voedingsverwerkende industrie. Dit rapport geeft een gedetailleerd overzicht van de ruimtelijke spreiding van zware metalen in het grondwater en kan daarom een leidraad vormen voor het inschatten van de kans op het voorkomen van die stoffen op een welbepaalde plaats in het grondwatersysteem. Die kennis kan helpen om een gerichte monitoringstrategie uit te werken voor het opvolgen van de waterkwaliteit van (nieuwe) grondwaterwinningen en voor het ontwerpen van waterzuiveringen die niet alleen afgestemd zijn op de bestemming van het onttrokken grondwater maar ook op het risico op voorkomen van bepaalde toxische stoffen. Het is uiteraard wenselijk om het probleem bij de bron aan te pakken en de concentratie zware metalen in het grondwater te reduceren. De problematiek van zware metalen in het grondwater is echter niet eenvoudig op te lossen. De aanwezige natuurlijke bronnen en de historische verontreinigingen zullen nog decennia of langer tot hoge concentraties zware metalen in het grondwater leiden, ook als de bestaande uitstoot van zware metalen – die reeds sterk verminderd is in vergelijking met voorgaande jaren - drastisch wordt afgebouwd. Het vermijden van indirecte antropogene beïnvloeding kan het probleem enigszins milderden. Maatregelen om vermisting en verzuring tegen te gaan en om de overexploitatie van (gespannen) watervoerende lagen te vermijden zullen dan ook een positief effect hebben op de problematiek van zware metalen in het grondwater.

Gezien de hoge concentraties zware metalen in grondwater vaak een natuurlijk fenomeen zijn, zullen ze niet altijd een bedreiging vormen voor natuurlijke ecosystemen. Een uitzondering daarop zijn de freatische aquifers in de Kempen. Daar komen stoffen voor (in het bijzonder cadmium en arseen) die van nature niet (cadmium) of in geringere mate (arsen) voorkomen en die toxisch zijn voor veel organismen. Het is mogelijk dat die stoffen gaan accumuleren in organismen die leven rond poelen of waterlopen die gevoed worden met verontreinigd grondwater. Dat zou op termijn een impact kunnen hebben op het functioneren van ecosystemen.