

**TNO-rapport****TNO 2014 R11572****Plan van Aanpak vervolgonderzoek H2S  
provincie Noord-Brabant****Energie**  
Princetonlaan 6  
3584 CB Utrecht  
Postbus 80015  
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56  
F +31 88 866 44 75

Datum	14 november 2014
Auteur(s)	Dr. H.P. Broers
Aantal pagina's	33 (incl. bijlagen)
Opdrachtgever	Provincie Noord-Brabant
Projectnaam	H2S Noord-Brabant
Projectnummer	060.13208

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2014 TNO



## Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding</b> .....	<b>5</b>
1.1	Aanleiding.....	5
1.2	Initiële analyse.....	5
1.3	Noodzakelijke stappen.....	6
1.4	Opzet van dit plan van aanpak.....	7
<b>2</b>	<b>Bevindingen tot nu toe</b> .....	<b>9</b>
2.1	Inleiding.....	9
2.2	Materiaal en filterdiepten van de putten bij het waterspeeltoestel.....	9
2.3	Aanleg van de put van het waterspeeltoestel.....	10
2.4	Wateranalyses bij het speeltoestel en in de waarnemingsfilters.....	10
2.5	Bemonstering op 15 oktober 2014.....	11
2.6	Landschappelijke positie en hydrogeologische opbouw.....	14
2.7	Nadere analyse eerder onderzoek te Oostrum.....	16
2.8	Nieuwe hypothesen en consequenties voor het vervolg.....	16
<b>3</b>	<b>Voorstel voor het Plan van aanpak</b> .....	<b>21</b>
3.1	Algemene aanpak.....	22
3.2	Onderdeel 1: nader onderzoek Deurne:.....	23
3.3	Onderdeel 2: bemonstering andere locaties.....	24
3.4	Onderdeel 3: Analyse en vergelijking meetgegevens van de bemonsterde locaties.....	25
3.5	Onderdeel 4: Verslaglegging, overleg en communicatie.....	25
3.6	Doorlooptijd.....	26
<b>4</b>	<b>Overige aanbevelingen</b> .....	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>Referenties</b> .....	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Ondertekening</b> .....	<b>31</b>
	<b>Bijlage 1: Meetgegevens 15 oktober 2014.....</b>	<b>33</b>



# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

Naar aanleiding van een incident met het vrijkomen van H<sub>2</sub>S gas bij een waterspeeltoestel in het speelbos bij Deurne is in 2013/2014 een onderzoek uitgevoerd door een expert panel (Boukes et al. 2014, Rapport "Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne"). In dat rapport wordt aanbevolen een vervolgonderzoek te doen omdat enerzijds de oorzaken van het vrijkomen van H<sub>2</sub>S nog niet duidelijk zijn, en anderzijds onduidelijk is of er ook op andere plaatsen in Noord-Brabant een probleem zou kunnen bestaan bij het oppompen van grondwater. Bestuurlijk is afgesproken dat de provincie een vervolgonderzoek opzet met een meer regionaal karakter. De belangrijkste vragen daarbij zijn:

1. Waar kan in de provincie Noord-Brabant het vrijkomen van H<sub>2</sub>S uit de bodem optreden?
2. Wat zijn de oorzaken hiervan en wat zijn handelingsperspectieven?

Op 9 september is over de inhoud van een dergelijk vervolgonderzoek gesproken met vertegenwoordigers van het waterschap Aa en Maas, de gemeente Deurne, de provincie Noord-Brabant en TNO Geologische Dienst Nederland. Op basis van dit overleg is gekozen voor een onderzoeksopzet op hoofdlijnen, bestaand uit een bemonsteringscampagne op H<sub>2</sub>S in geselecteerde waarnemingsputten uit het provinciale meetnet, aangevuld met een aantal beregeningsputten, en metingen in die putten op verschillende tijdstippen in lucht en in het water. Over die meetcampagne wordt gerapporteerd en daarbij wordt ingegaan op de oorzaken en het handelingsperspectief.

Aan TNO is gevraagd om voor dit vervolgonderzoek een "uitvoeringsgereed" plan van aanpak op te stellen. Dit conceptrapport beschrijft de bevindingen tot nu toe en beschrijft de voorgestelde invulling van het vervolgonderzoek en mogelijke opties daarbij.

## 1.2 Initiële analyse

Uit het rapport van het expertpanel blijkt dat, in ieder geval in het geval van de het speelbos in Deurne, zodanig grote hoeveelheden H<sub>2</sub>S in de lucht kunnen komen dat dit tot mogelijke gezondheidseffecten aanleiding geeft (Boukes et al. 2014). De precieze oorzaak is echter niet geheel duidelijk, en bij start van het maken van dit plan van aanpak werden grosso modo 2 mogelijke oorzaken benoemd:

1. Grondwater met daarin opgelost H<sub>2</sub>S bevindt zich op de diepte van de pompfilters of wordt door het pompen aangetrokken
2. Het grondwater zelf bevat geen H<sub>2</sub>S maar wel hoge sulfaatgehalten en het H<sub>2</sub>S ontstaat in de put of tijdens het oppompen door reductie van dit sulfaat.

Omdat niet regulier wordt gemeten aan H<sub>2</sub>S concentraties in grondwater is uit de bestaande meetpraktijk niet direct te achterhalen welke van de 2 oorzaken aan het vrijkomen van H<sub>2</sub>S ten grondslag ligt, noch of dit probleem zich mogelijk op andere plaatsen ook voor zou kunnen doen. Het is weliswaar bekend dat bij het oppompen van grondwater vaak een H<sub>2</sub>S geur (rotte eieren geur) wordt waargenomen, maar omdat H<sub>2</sub>S al in zeer lage concentraties geroken wordt zegt dit niet direct iets over de oorzaken of verspreiding.

*Ad oorzaak 1:* Uit eerder onderzoek in Oostrum (1997, 2006-2012) weten we dat H<sub>2</sub>S in hoge concentraties kan worden gemeten als het water sulfaatloos is op grotere diepte. Maar uit isotopenonderzoek ter plaatse weten we ook dat sulfaatreductie ook minder diep voorkomt in het traject waar nog wel sulfaat in het water voorkomt (Zhang et al. 2012). In 1997 werd in het dieptebereik van sulfaatreductie echter geen H<sub>2</sub>S gemeten.

*Ad oorzaak 2:* In het rapport van het expertpanel wordt verondersteld dat een reactie in de put, met bijvoorbeeld metaal van de buis of pomp, tot reductie van sulfaat en vorming van H<sub>2</sub>S kan hebben geleid. In dat geval zouden door menselijk toedoen verhoogde sulfaatconcentraties onder bos- en landbouwgebieden dit effect kunnen vergroten, en wordt dus impliciet een verband gelegd met menselijke activiteiten zoals overbemesting en atmosferische depositie.

In het geval van Deurne is onduidelijk gebleven wat de precieze filterdiepten zijn van waaruit onttrokken wordt en is ook het materiaal van de put niet bekend. Dat maakt het moeilijk om hierover harde conclusies te trekken. Daarom is het nuttig om in een vervolgonderzoek uit te gaan van goed bekende en gedocumenteerde waarnemingsfilters, die bijvoorbeeld ook gedateerd zijn met reistijdtracers. Door op verschillende momenten te meten, direct na start afpompen en na het bereiken van stabiele concentraties, kan naar verwachting ook nadere informatie over de h oorzaken worden verkregen. Bij oorzaak 1 is de verwachting dat de concentraties in het water in de tijd toenemen, bij oorzaak 2 zouden ze logischerwijs afnemen.

### 1.3 Noodzakelijke stappen

Op basis van de initiële analyse uit paragraaf 1.2 werden de volgende werkzaamheden voorzien voor het onderhavige plan van aanpak. .

1. Scherp maken van de methoden die worden gebruikt om de 2 hoofdvragen uit paragraaf 1.1 te beantwoorden. De bedoeling is om de hypothesen qua oorzaken, ruimtelijke verspreiding en handelingsperspectief scherp te krijgen, zodat een goed plan kan worden gemaakt waarbij deze drie aspecten optimaal kunnen worden beschreven in de eindrapportage. Wat betreft de ruimtelijke verspreiding is het de bedoeling dat er in het vervolgonderzoek een uitspraak kan worden gedaan over gebieden of gebiedstypen waar de H<sub>2</sub>S problematiek op kan treden.
2. Opstellen van een bemonsteringsstrategie, waarin o.a. wordt beschreven welke putten uit het provinciaal meetnet worden geselecteerd en op welke diepte wordt bemonsterd. Criteria zijn o.a. de reeds gemeten concentraties nitraat en sulfaat, het landgebruik, de hydrologische situatie en de landschappelijke positie en de leeftijd van het water, indien bekend uit eerder onderzoek. Bij het opstellen van de bemonsteringsstrategie wordt In overleg met het waterschap uitgezocht welke beregeningsputten het best kunnen worden geselecteerd en welke selectiecriteria daarbij vooral belangrijk zijn.
3. Uitwerken van het meetplan, waarin aandacht wordt besteed aan o.a. de methoden waarmee H<sub>2</sub>S in water wordt gemeten (lab of veld), de methoden waarmee H<sub>2</sub>S in lucht wordt gemeten, en aan de standaardisatie van de metingen in lucht en water. Bij de inventarisatie van de meest efficiënte meetmethoden wordt contact gelegd met experts uit de diepe geologie (olie, gas, kolen), mariene geochemie en luchtonderzoek en wordt ervaring van de eerdere H<sub>2</sub>S bemonsteringen in Oostrum meegenomen.

Hierbij wordt ook beschreven welke andere parameters kunnen bijdragen aan begrip van de relevante processen en hoe die in het meetplan kunnen worden geïntegreerd.

4. In overleg met de betrokken gemeentes nagaan van de mogelijkheden om nog aanvullende, gestandaardiseerde metingen te doen in de waterpompen in speeltuinen in Oss en Deurne en nog aanvullende gegevens over deze locaties te verkrijgen, zoals materiaal en diepte van de putinstallaties. Indien nodig worden de locaties daartoe in het veld bezocht.
5. Maken van een kostenraming en specifiek meetplan voor de vervolgstudie, samen met een raming van de doorlooptijd tot aan rapportage.

Bij het schrijven van dit plan van aanpak zijn deze werkzaamheden grotendeels uitgevoerd en zijn op basis van die werkzaamheden al veel nieuwe inzichten ontstaan. Op basis daarvan is in hoofdstuk 3 een concreet plan van aanpak beschreven.

#### **1.4 Opzet van dit plan van aanpak**

In hoofdstuk 2 worden de belangrijkste nieuwe bevindingen eerst gerapporteerd. Waar nodig zijn details opgenomen in de bijlage zodat deze details voor het vervolgonderzoek zijn gedocumenteerd. In hoofdstuk 3 volgt dan de voorgestelde invulling van het vervolgonderzoek, waarbij zoals gemeld een aantal keuzes voorliggen die het best met de begeleidingsgroep met vertegenwoordigers van provincie, waterschap en gemeente kunnen worden besproken. Om die reden is ook een aantal opties aangegeven die mogelijk in een later stadium zouden kunnen worden betrokken.





## 2 Bevindingen tot nu toe

### 2.1 Inleiding

De bevindingen die in dit hoofdstuk zijn beschreven zijn het resultaat van:

- Nadere bestudering van de bijlagen uit het rapport van het expertpanel en gegevens uit eerdere onderzoeken naar  $H_2S$ , o.a. wat betreft de concentratiemetingen in water
- Overleg en besprekingen met collega's van de Universiteit Utrecht, TNO en Deltares - waaronder prof. Caroline Slomp (hoogleraar mariene biogeochemie en zwavelspecialist) die ook bij het Oostrum onderzoek betrokken was – over geschikte en up-to-date meetmethoden voor sulfide in water en lucht
- Een nadere analyse van de landschappelijke positie en geologische opbouw van de omgeving van Deurne en met name het gebied rond de waterspeelplaats
- Overleg met betrokkenen bij het eerdere onderzoek, waaronder de heer van Bekerom van de gemeente Deurne, de heer Boukes van het gelijknamige adviesbureau, de heer Beekman van het waterschap Aa en Maas en de heer Meijer van Promonitoring
- Een veldbezoek van de speeltuin te Deurne op woensdag 15 oktober, waarbij is geprobeerd te achterhalen uit welke materialen de put en het watertoestel bestaan en wat de filterdieptes zijn
- Initiële metingen aan het opgepompte water uit het waterspeeltoestel, waaronder een  $H_2S$  meting en chloridemeting in water en een meetreeks van pH en EGV.

In de volgende paragrafen worden de bevindingen kort samengevat. Detail informatie is te vinden in bijlage 1. De bevindingen werpen een ander licht op de situatie te Deurne, en hebben daarmee ook in meer of minder mate gevolgen voor de vormgeving van het vervolgonderzoek. Daarop wordt in paragraaf 2.8 ingegaan.

### 2.2 Materiaal en filterdiepten van de putten bij het waterspeeltoestel

Uit het veldonderzoek blijkt dat de beide putten waaruit door kinderen water kan worden opgepompt (locaties A en B uit het rapport van het expertpanel) bestaan uit een PVC filterbuis van 75 mm diameter. Filterbuis B boven op de heuvel staat nu open en is mogelijk verzand. Filterbuis A is aangesloten op het pompgedeelte van het speeltoestel en intact. Binnen de 75 mm PVC buis is nog wel een 40 mm slang aanwezig met een terugslagmechanisme tot een diepte van maximaal 4 meter. Het is mogelijk uit de buis van put A water te onttrekken met een onderwaterpomp die ook voor het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit wordt gebruikt. Het filterhuis en de daaraan gekoppelde slang moeten daarvoor worden verwijderd, maar dat is goed te realiseren samen met medewerkers van de gemeente Deurne.

*Een van de mogelijke oorzaken van de hoge  $H_2S$  concentraties, namelijk reacties tussen opgelost sulfaat en een ijzeren/stalen filterbuis (zie oorzaak 2 uit paragraaf 1.2) kan worden uitgesloten.*

Tot op heden ontbrak ook precieze informatie over de filterdiepten en einddiepte van de putten van beide speeltoestellen. Navraag bij de heer van den Broek van *B&W bronnen*, die de putten heeft geboord in opdracht van de firma *BTL projecten* leert dat de put van het speeltoestel is geboord tot een einddiepte van 15,40 m, en dat een 5 meter lang filter aanwezig is tussen 10,10 en 15,10 meter onder maaiveld. Volgens opgave van de heer van den Broek van *B&W bronnen* is de put op de heuvel (locatie B) eerder aangelegd en heeft die precies dezelfde filterstelling ten opzichte van NAP, dus ook tussen 10 en 15 m –maaiveld ter plaatse van het speeltoestel en put A.

De observatiefilters die zijn geplaatst in het eerdere onderzoek in 2014 konden deels worden teruggevonden in het veld. Het gaat om ca. 1-inch PVC buizen met een filter van 1 m lengte. De buizen zijn aan de bovenzijde afgewerkt in een klein model straatpot. De filters 01-1 en 01-03 zijn bij het veldbezoek niet aangetroffen, maar zijn waarschijnlijk nog wel te traceren. De filterstelling van de buizen 01-01, 01-02, 01-03 en 01-04 is respectievelijk 1,5-2,5 m, 4,0-5,0, 9,0-10,0 en 19,0-20,0 meter onder maaiveld. Filter 01-01 ligt dus boven de Brabant Leem laag, filter 02 er juist onder en de filters 03 en 04 liggen net boven en iets onder het grote filter van het waterspeeltoestel.

Om een goede interpretatie te kunnen maken van het concentratie-diepte-profiel en de processen die dat bepalen is bovenstaande informatie van groot belang.

### **2.3 Aanleg van de put van het waterspeeltoestel**

Volgens opgave van *B&W bronnen* is een spoelboring gemaakt met een einddiepte van 15,40 m. Daarbij is 5 m<sup>3</sup> water gebruikt dat werd onttrokken uit de vijver/poel naast het speeltoestel. Dit werkwater wordt bij de boring gerecirculeerd. Na afwerking van de put en het aanbrengen van filtergrind rond het filtergedeelte is de put afgepompt voor minstens 1 uur met een debiet van ca. 10 m<sup>3</sup>/uur. Daarbij zou het werkwater dus moeten zijn verwijderd.

### **2.4 Wateranalyses bij het speeltoestel en in de waarnemingsfilters**

In bijlage 3 van het rapport van het expertpanel zijn de resultaten van het in februari en maart uitgevoerde onderzoek naar de grondwaterkwaliteit in de putten van de speeltoestellen en de nieuw geplaatste grondwaterfilters vermeld. Inzicht in de precieze grondwaterkwaliteit ter plaatse is van belang om een goede interpretatie te kunnen maken van de processen die tot de hoge H<sub>2</sub>S concentraties hebben geleid. Een belangrijke indicator die iets over de herkomst van het water zegt is de chlorideconcentratie. Een chlorideconcentratie van 10-20 mg/l wijst bijvoorbeeld op infiltratie in een bosgebied, een concentratie van ca. 35-80 mg/l is een indicatie voor water dat onder bemest landbouwgebied is geïnfiltreerd. Dat is bijvoorbeeld duidelijk zichtbaar in het onderzoek te Oostrum (Zhang et al. 2012, Broers & Buys 1997), maar wordt ook duidelijk in provinciale meetnetten zoals beschreven voor Noord-Brabant en Drenthe in Broers (2002, PhD Thesis UU). Nog lagere chlorideconcentraties komen bijvoorbeeld voor in duizenden jaren oud grondwater in Noord-Brabant (Stuurman et al. 1990).

Bij nadere bestudering van de meetgegevens in de bijlage van het rapport van het expertpanel bleek helaas dat ze niet nauwkeurig genoeg zijn om een interpretatie op basis van chloride te kunnen maken. Echter, het gerapporteerde getal van 7,2 mg/l chloride gaf wel een eerste, maar nog onzekere aanwijzing over de herkomst. Van de buizen 01-02, 01-04 en put A (het waterspeeltoestel zelf) is de afwijking in de ionenbalans te groot (resp. 7%, 24% en 34% overschot aan anionen) voor een goede interpretatie. De voor Put A gerapporteerde chlorideconcentratie is dus te onzeker om daarmee de interpretatie van "boswater" te kunnen maken. Ook de chlorideconcentraties in buis 01-02 en 01-04 (31 resp. 71 mg/l) zijn om dezelfde reden onzeker, en spreken bovendien de interpretatie boswater tegen. Een interpretatie over een herkomst als boswater of landbouwwater is bepalend voor de selectie van meetpunten in het vervolgonderzoek. Dit was een belangrijke reden om een veldbezoek af te leggen in Deurne en te proberen een goede analyse van chloride te verkrijgen voorafgaand aan het schrijven van dit plan van aanpak.

## 2.5 Bemonstering op 15 oktober 2014

Op 15 oktober is met hulp van medewerkers van de gemeente Deurne de pomp op het waterspeeltoestel herplaatst en is een bemonstering op chloride uitgevoerd. Daarvoor is het waterspeeltoestel tussen 9:45 en 10:30 bepompt en is gedurende het pompen de pH en het elektrisch geleidingsvermogen (EGV) gemeten.

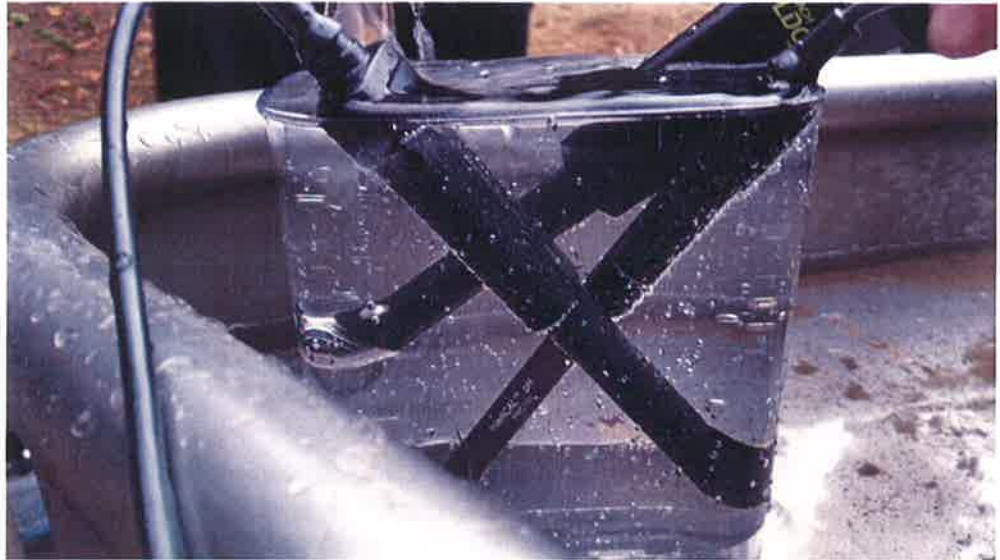
Vanaf het begin van het pompen werd de "rotte eierenlucht" waargenomen en in de beleving van de omstanders nam die sterkte van de geur niet af maar toe. Het opgepompte water bevatte erg veel gas zoals blijkt uit de gasbelletjes op de meetelektrodes en in het opvangbakje. Ten opzichte van andere grondwaterbemonsteringen in de provincie Noord-Brabant en Limburg<sup>1</sup> wordt bij het waterspeeltoestel erg veel gas geproduceerd en is ook de geur aanzienlijk sterker. De manier van pompen via onderdruk en het vrije verval bij de pompkraan zijn overigens optimale omstandigheden voor veel ontgassing. Door het windstille weer bleef de geur rond het speeltoestel hangen. De geur werd, zeker na verloop van tijd, als hinderlijk ervaren, waar dat bij eerdere grondwaterbemonsteringen elders eigenlijk nooit het geval was.

Bij de bemonstering duurde het lang voordat constante waarden van pH en EGV werden bereikt. Pas als stabiele waarden worden bereikt mag worden aangenomen dat al het stagnante water uit de stijgbuis is verwijderd en een representatief monster wordt genomen van het grondwater ter plaatse. De pH liep tijdens het pompen langzaam terug naar een eindwaarde van 5,27, de EGV liep langzaam op naar een eindwaarde van 275  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (zie Bijlage 1). Dit is ten opzichte van de eerdere meting een beduidend lagere pH en een hogere EGV. De indruk bestaat daarom dat tijdens de eerdere bemonstering in februari bij put A niet lang genoeg is doorgepompt voor een representatief monster.

---

<sup>1</sup> Deze kwalitatieve beoordeling durft de auteur te maken vanwege zijn uitgebreide ervaring met grondwaterbemonstering in Noord-Brabant en Limburg. Hij was o.a. betrokken bij de bemonsteringen te Oostrum en het eerdere dateringsonderzoek van veel meetpunten van het provinciaal grondwaterkwaliteitsmeetnet.

Bij een dergelijk lage pH van 5,27 is vrijwel alle sulfide in de vorm van  $H_2S$  aanwezig en is ontgassing maximaal, wat overeenkomt met de toename van de geur tijdens de bemonstering<sup>2</sup>.



Figuur 2.1 Gasvorming bij bemonstering

Na het bereiken van de stabiele eindwaarden is een grondwatermonster genomen dat op het Gemeenschappelijk Milieu Laboratorium van Universiteit Utrecht, Deltares en TNO is gemeten op de macro-ionen en op  $S^{2-}$ . De hier gemeten  $S^{2-}$  waarde van 0,53 ppm is daarbij vooral een indicatie omdat er geen maatregelen zijn genomen om ontsnapping van  $H_2S$  te voorkomen. De werkelijke concentratie die in het veld gemeten zou zijn is dus zonder twijfel hoger, mogelijk zelfs factoren hoger, en hier is vervolgonderzoek dus duidelijk geïndiceerd.

De analyse van de macro anionen en kationen leverde een ionenbalans op met een afwijking van 1% zodat de gemeten chlorideconcentratie voldoende betrouwbaar is (zie tabel 2.1). De chlorideconcentratie van 14,2 mg/l is een duidelijke indicatie dat het water in een bosgebied is geïnfiltreerd en niet onder landbouwgebied. Ook de lage pH en de lage mineralisatiegraad wijzen daar overigens op.

*Het opgepompte water uit het waterspeeltoestel heeft zijn herkomst in het bosgebied en niet in het landbouwgebied.*

Voor een water uit een bosgebied heeft het water overigens hoge ijzer- en sulfaatconcentraties (35 resp. 89 mg/l). Hypothesen over de totstandkoming hiervan worden in paragraaf 2.8 beschreven.

<sup>2</sup> Ook bij de jongen die indertijd onwel werd is volgens de betrokken ouder lang gepompt (mond. med. Dhr Bekerom, gemeente Deurne)

Opvallend is dat de nieuwe bemonstering van put A een watersamenstelling oplevert die vrijwel gelijk is aan die in maart is gemeten in put B op de heuvel. Die analyse uit maart heeft wel een goede ionenbalans (<0,5%). Daarmee worden deze 2 metingen nu als representatief beschouwd voor de situatie bij de waterspeelplaats te Deurne

Tabel 2.1 Meest betrouwbare metingen van de watersamenstelling bij de locatie te Deurne

Parameter	Put A Waterspeeltoestel (15 oktober 2014)	Put B Pomp op heuveltje (7 maart 2014)
<b>Diepte (m -mv)</b>	10-15 m -mv	10-15 m -mv
<b>pH</b>	5,27	5,7
<b>EGV</b>	275	-
<b>Ca (mg/l)</b>	7	8,1
<b>Fe (mg/l)</b>	35	28
<b>Mg (mg/l)</b>	3,6	3
<b>K (mg/l)</b>	2,5	2,2
<b>Na (mg/l)</b>	9,7	13
<b>SO4 (mg/l)</b>	89	86
<b>Cl (mg/l)</b>	14,2	16
<b>NO3 (mg/l)</b>	< 0,5	<0,9
<b>HCO3 (mg/l)</b>	4,5	2,5
<b>S<sup>2-</sup> (mg/l)</b>	0,533 <sup>3</sup>	-
<b>Som kationen (meq/l)</b>	2,39	2,28
<b>Som anionen (meq/l)</b>	2,33	2,30

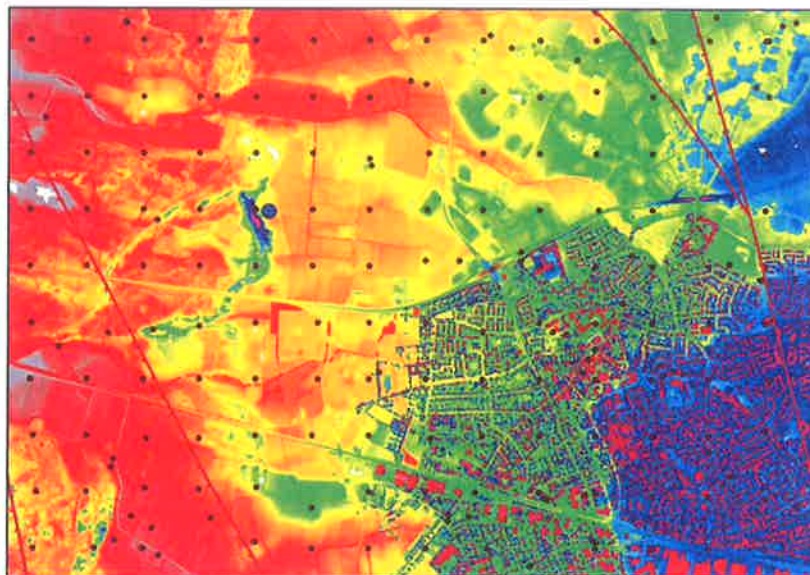
Op basis van de analyse hierboven bestaat geen vertrouwen in de gemeten hoge chlorideconcentraties in de buizen 01-02 en 01-04. In het voorgestelde plan van aanpak wordt daarom aanbevolen de grondwaterbuizen opnieuw te bemonsteren en daarbij ook de H<sub>2</sub>S concentratie in het veld te meten. Voor de putten A en B wordt aanbevolen een goede veldmeting te doen van de H<sub>2</sub>S concentratie in water en op een gestandaardiseerde manier ook de vervluchtiging naar lucht te meten. Voor details wordt verwezen naar hoofdstuk 3.

*In dit onderzoek is een nieuwe meting uitgevoerd bij de waterspeelplaats om zekerheid te krijgen over herkomst en processen. Er zijn nu 2 betrouwbare analyses aanwezig van de grondwaterkwaliteit bij het speeltoestel die kunnen worden gebruikt voor de interpretatie van de processen. Aanvullende gelijktijdige metingen van H<sub>2</sub>S in het water en de lucht zijn wel dringend aanbevolen.*

<sup>3</sup> Minimale waarde, mogelijk veel hoger

## 2.6 Landschappelijke positie en hydrogeologische opbouw

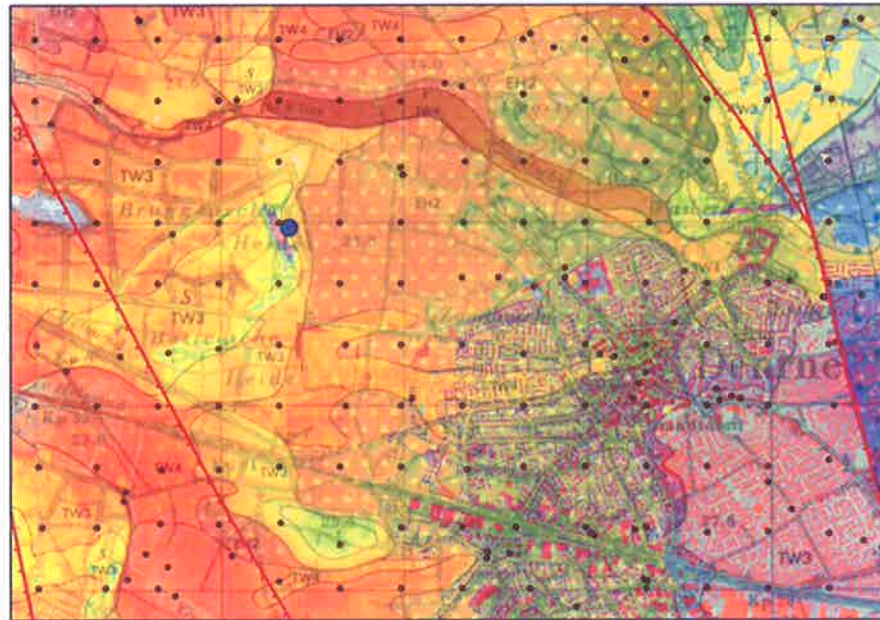
In Figuur 2.2 is de landschappelijke positie van de speelplaats weergegeven ten opzichte van het AHN hoogtebestand. In rood zijn de lagere beekdalen (de Vlier ten Noorden en de Aa ten zuiden) zichtbaar. Oostelijk van de speelplaats ligt het relatief laag gelegen en met sloten gedraineerde landbouwgebied en ten westen van de speelplaats ligt een gebied met stuifduinen. Daarbij valt vooral de meter hoge rug op met een NW-ZO oriëntatie (paars gekleurd) en de waarschijnlijke positie van een paraboolduin (kleuren groen en geel).



*Figuur 2.2 Relatieve hoogteligging van de speelplaats (grijze stip).*

Figuur 2.3 geeft een overzicht van de geologische situatie ter plekke. Ten westen van de speelplaats is sprake van dekzand en stuifduinen van de Formatie van Twente. Ter plekke en ten oosten van de speelplaats ligt het dekzand of de Formaties van Eindhoven en Boxtel en komt ondiep de Brabant Leem voor, zoals ook uit de verrichte boring in het expertonderzoek blijkt.

Op de kaart is ook de meest recent bekende positie van de Peelrandbreuk weergegeven als rode lijn aan de rechterkant, alsmede een nevenbreuk ten westen van de speelplaats die zich alleen dieper dan 200 meter manifesteert en in het recente geologische verleden niet meer actief was (mond. med. Armin Menkovic, TNO GDN).



Figuur 2.3 De ligging van de speelplaats ten opzichte van de geologische situatie.

Het voor het watertoestel onttrokken water komt dus uit de onder de Brabantleem gelegen Formatie van Bostel. Zoals in het rapport van het expertpanel ook beschreven is in die Formatie relatief veel organisch materiaal aanwezig, dat waarschijnlijk vrij reactief is. De boorbeschrijvingen uit de omgeving spreken van "matig humeus", "spoor hout" en uit de geochemische analyses van het expertonderzoek blijkt er ook op diverse diepten zwavel wordt gemeten, die overeen zouden komen met ca. 0,1 tot 0,2% pyriet in de ondergrond, zowel in de Brabantleem als in de eronder liggende Bostel Formatie. Gezamenlijk leidt dit tot de conclusie van een ondergrond waarin reactief organisch materiaal in voldoende mate aanwezig is om sulfaatreductie en  $H_2S$  vorming mogelijk te maken.

Het water uit het waterspeeltoestel komt op basis van de gemeten chlorideconcentratie waarschijnlijk uit het hoger gelegen bosgebied ten westen van de speelplaats, en is dus mogelijk geïnfiltreerd in de hoge NW-ZO georiënteerde wal ten westen van de speelplaats. Vermoedelijk is deze wal al een oude structuur, hetgeen blijkt uit de historische kaart 1850 waarop al een signatuur van een houtwal is te zien op deze locatie. Dergelijke houtwallen dienden vanaf de middeleeuwen om verstuing van windafwaarts gelegen landbouwpercelen te voorkomen en zijn de door de invang van zand steeds hoger geworden (mond. med. Patrick Kiden, TNO GDN, zie ook Provincie Noord-Brabant 2006)

*De locatie van de speelplaats bevindt zich juist ten oosten van een hoge randwal en het water dat wordt opgepompt is mogelijk geïnfiltreerd in deze randwal. Het water wordt onttrokken uit de Formatie van Bostel waarin relatief veel reactief organisch materiaal aanwezig is.*

## 2.7 Nadere analyse eerder onderzoek te Oostrum

Rechtstreekse metingen van sulfide ( $H_2S$ ) in grondwater maken geen deel uit van de reguliere bemonstering van provinciale grondwaterkwaliteitsmeetnetten of ander grondwateronderzoek. Vaak wordt wel een aantekening gemaakt van een "rotte eieren" of zwavellucht. In eerder onderzoek bij de voormalige waterwinning te Oostrum zijn dergelijke metingen wel uitgevoerd. In 1997 (Broers & Buys 1997) werd vastgesteld dat alleen  $H_2S$  werd gevonden in vrijwel sulfaatloos water in enkele putten, echter juist in het oude, niet door landbouw beïnvloede water op grotere diepte. In vervolgonderzoek door Zhang op dezelfde locaties werd in 2006 via isotopenonderzoek wel vastgesteld dat er sulfaatreductie optreedt in het sulfaathoudende landbouw-beïnvloede water onder het landbouwgebied. Dit water heeft net als in Deurne hoge sulfaat- en ijzerconcentraties, maar in tegenstelling tot in Deurne wordt daar wel een hoge chlorideconcentratie gemeten. In dit water werden ook in 2006  $H_2S$  metingen gedaan in het veld. Ondanks een lage, vergelijkbare pH van 5,13 werd daar geen  $H_2S$  gemeten (niet gepubliceerde data Universiteit Utrecht).

*Er zijn niet veel  $H_2S$  metingen in grondwater. Tot op heden waren er geen metingen met hoge ijzer- en sulfaatconcentraties en een hoge sulfide concentratie bekend en dachten we dat sulfide pas in grondwater voorkomt bij sulfaatarm water*

## 2.8 Nieuwe hypothesen en consequenties voor het vervolg

Op basis van de nieuwe bevindingen uit de vorige paragrafen wordt in deze paragraaf een nieuwe hypothese opgesteld van de mogelijke oorzaak van de hoge  $H_2S$  concentraties bij het speeltoestel. Op basis daarvan wordt de mogelijke ruimtelijke verbreiding besproken, de methoden voor het vervolgonderzoek en de consequenties wat betreft het "handelingsperspectief". Daarmee wordt, weliswaar uitgebreider dan voorzien, invulling gegeven aan werkzaamheid 1 uit paragraaf 1.3 'scherp maken van methoden en hypothesen'. Zonder deze uitgebreidere analyse zou het vervolgonderzoek zich echter op andere locaties hebben gericht dan nu in hoofdstuk 3 worden beschreven.

### 2.8.1 Een nieuwe hypothese voor Deurne

Het beeld dat uit de door het expertpanel verzamelde gegevens en de nieuwe gegevens die in dit hoofdstuk zijn beschreven is als volgt. Het water uit beide waterspeeltoestellen (put A en B) heeft dezelfde oorsprong en is geïnfiltreerd in het bosgebied dat grotendeels ten westen van de speelplaats is gelegen. In dit water worden hoge ijzer- en sulfaatgehalten gemeten bij een lage pH. Het ijzergehalte, en het ontbreken van nitraat en zuurstof, wijzen op anaerobe omstandigheden en de gemeten sulfideconcentraties (hoger dan 0,5 ppm als  $H_2S$ ) wijzen op sulfaatreductie, in een omgeving waar nog sulfaat in grote mate aanwezig is. Tot op heden werd in ons bekend onderzoek, waaronder dat te Oostrum (zie paragraaf 2.7) geen sulfide en hoog sulfaat gezamenlijk aangetroffen. Dat dit op deze locatie wel het geval is hangt waarschijnlijk samen met een hoge reactiviteit en beschikbaarheid van het organisch materiaal in de Formatie van Boxtel.

De grote vraag is waar de hoge sulfaatconcentratie vandaan komt in het water. Die sulfaatconcentratie zal initieel iets hoger geweest zijn dan de gemeten 89 mg/l omdat een deel ervan is omgezet naar  $H_2S$ . Uit gegevens uit het landelijk en



provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit in Noord-Brabant blijkt dat grondwater dat op ca. 10 m diepte onder hogere bosgebieden is geïnfiltreerd gemiddeld een sulfaatconcentratie heeft van ca. 40 mg/l, waar dat rond 1995 nog gemiddeld 60 mg/l was. Die afname hangt waarschijnlijk samen met de afgenomen atmosferische depositie uit industriële en energiebronnen, waaronder kolengestookte energiecentrales. De sulfaatconcentraties die nu in Deurne worden gemeten zijn dus duidelijk hoger dan de ca. 40 mg/l die mag worden verwacht vanuit de invang van sulfaat in Brabantse bossen; er mist ca. 50 mg/l en mogelijk meer. De meest waarschijnlijke verklaring wordt hier gezocht in de invang van uit de landbouw geëmitteerd ammoniak dat in de bosbodem via nitrificatie wordt omgezet in nitraat.

In Brabantse bosgebieden zijn nitraatconcentraties van 40-60 mg/l in de bovenste 10 m normaal; dergelijke concentraties werden bijvoorbeeld ook in het landelijk en provinciaal meetnet en in Oostrum gevonden in 2006. Het is voorstelbaar dat de hoge beboste zandwal zelfs relatief meer ammoniak invangt dan een willekeurig bosgebied in Noord-Brabant, wat tot een mogelijk nog hogere nitraatconcentratie in het infiltrerende grondwater kan hebben geleid. Omdat in de omgeving van Deurne pyriet in de ondergrond voorkomt, zoals ook blijkt uit de verzamelde geochemische gegevens, en omdat het water uit het waterspeeltoestel nitraatloos is, mag worden aangenomen dat nitraat door de reactie met pyriet is omgezet in stikstofgas en dientengevolge extra sulfaat in het grondwater is terecht gekomen. Om 50 mg/l sulfaat te vormen is een initiële nitraatconcentratie in het infiltrerende boswater van 45 mg/l nodig. Dit lijkt geheel plausibel gegeven de situatie te Deurne. Aangenomen mag worden dat de ammoniak-emissies inmiddels verder zijn afgenomen door mestinjectie en daarmee de nitraatconcentraties in bosgebieden die ammoniak invangen. Dat is niet nader uitgezocht, maar ook niet direct relevant omdat mag worden verwacht dat het water op 10-15 m diepte minimaal 15 jaar geleden is geïnfiltreerd, dus nog voordat mestinjectie gemeengoed was.

De hoge sulfaatconcentraties in het onder bosgebied geïnfiltreerde water zijn dus deels aan atmosferische depositie vanuit niet-landbouwbronnen en deels vanuit ammoniakdepositie uit landbouwbronnen te verklaren. Dit sulfaathoudende water komt in het geval van Deurne in contact met een relatief reactieve ondergrond en blijkbaar kan daarbij sulfaatreductie tot hoge sulfideconcentraties leiden. Door de lage pH van het grondwater in het bosgebied bevindt deze sulfide zich in de vorm van H<sub>2</sub>S in het water dat vluchtig is en gemakkelijk ontgast bij oppompen. Die lage pH is in Brabant niet ongebruikelijk, omdat de Brabantse ondergrond op veel plaatsen tot aanzienlijke diepte kalkloos is.

*De nieuwe hypothese voor de waterspeelplaats te Deurne luidt: het water dat wordt onttrokken in het speeltoestel is geïnfiltreerd in het bosgebied in de omgeving, waarbij de normale sulfaatconcentraties in infiltrerend regenwater zijn aangevuld met sulfaat dat afkomstig is uit de reactie tussen aanwezig pyriet in de ondergrond met nitraat dat in de bodem wordt gevormd doordat vanuit de landbouw afkomstig ammoniak in het bosgebied wordt ingevangen. In de ter plaatse reactieve bodem wordt sulfaat gereduceerd tot sulfide dat door de lage pH gemakkelijk ontgast na oppompen.*

Er zijn twee alternatieve hypothesen mogelijk, die minder waarschijnlijk worden geacht, maar waarvan het goed zou zijn om ze in het vervolgonderzoek uit te sluiten.

- 1 Het is theoretisch mogelijk dat het extra sulfaat niet door de reactie van nitraat met pyriet, maar door de reactie van zuurstof met pyriet zou ontstaan. Dan zou de onverzadigde zone met daarin zuurstofhoudende lucht in contact staan met pyriet in bijvoorbeeld de Brabantleem. Dit komt weliswaar plaatselijk voor in westelijk Brabant, maar wordt gezien de pH van het water voor de onderhavige situatie niet verwacht. Om de hoofdhypothese op dit onderwerp te toetsen zou het goed zijn een aantal ondiepe peilbuizen te plaatsen, bijvoorbeeld in het bosgebied op de zandheuvel, om na te gaan wat de nitraatconcentraties en zuurgraad in de bovenste 5 m van het grondwater zijn.
- 2 Het is theoretisch ook mogelijk dat niet zozeer de ondergrond zelf reactief is, maar dat er bij het maken van boring reactief organisch materiaal in de ondergrond is ingebracht. De boormeester vertelde dat water van de poel naast het speeltoestel is gebruikt als werkwater. Dat water bevatte mogelijk hoge organisch stof gehalten die theoretisch zouden kunnen zijn achtergebleven in de put, zeker als na afloop van de boring niet genoeg is afgepompt. Ook deze hypothese wordt niet waarschijnlijk geacht, omdat in put B precies dezelfde concentraties worden gemeten als in put A en dan dus in beide gevallen niet genoeg zou zijn afgepompt. Om deze hypothese toch te toetsen is het aan te bevelen de putten A en/of B langdurig te "dotteren" en nadien met een goede onderwaterpomp een lange periode (24 uur) af te pompen. Zo'n "dotterbehandeling" zou bij voorkeur aansluitend aan de nieuwe bemonstering met een onderwaterpomp met een goede H<sub>2</sub>S meting in lucht en water moeten plaats vinden (voor details zie hoofdstuk 3)

Ook is bij het opstellen van de nieuwe basishypothese een aantal aannames gedaan waarvan het goed zou zijn om die in het vervolgonderzoek te toetsen:

- Er is vanuit gegaan dat het water in de orde van grootte van 10 tot 30 jaar oud is. Theoretisch zou het ook om nog ouder water kunnen gaan en zou er zelfs sprake kunnen zijn van oud kwelwater dat langs het breuksysteem opwelt. Ook dit wordt niet heel waarschijnlijk geacht, maar deze optie zou kunnen worden uitgesloten door eenmalig een datering uit te voeren van het water van put A met de tritium-helium methode die we eerder in Brabant hebben toegepast. Mocht het onverwacht om oud water gaan dan is dat uit die meting af te leiden doordat dan ook <sup>4</sup>He verhoogd zou zijn.
- Het idee dat de sulfaatconcentraties zijn verhoogd door de sequentie ammoniakinvang-nitraatuitspoeling-pyrietoxidatie kan worden getoetst door bij de nieuwe bemonstering ook de TDG (de totaal opgeloste gas concentratie) te meten, die een betrouwbare indicatie geeft van de bij nitraatomzetting geproduceerde hoeveelheid stikstofgas.

### 2.8.2 *Mogelijke ruimtelijke verbreiding van de problematiek*

De grote vraag is nu of een situatie die zich in Deurne voordoet zich ook op andere plaatsen in Noord-Brabant kan voordoen en zo ja, waar. Eerder is door vd Grift een onderzoek gedaan naar plaatsen waar sulfaatreductie zou kunnen optreden in het Kempen gebied (vdGrift 2006). Uit die analyse bleek dat dit vooral het geval zou zijn in beekdalen waar al sulfaatarm grondwater opkwelt. Aanvankelijk leek het een goed idee om dergelijke plaatsen op sulfide te bemonsteren. Gezien de in dit hoofdstuk gepresenteerde bevindingen wordt dit oorspronkelijke idee verworpen en wordt voorgesteld om het vervolgonderzoek te richten op:

- 1 plaatsen waarvan het bekend is dat er hoge ijzer- en sulfaatconcentraties worden gemeten in combinatie met een lage pH en waarvan mag worden aangenomen

dat de bodem er reactief organisch materiaal beschikbaar heeft. In eerste instantie wordt dan gedacht aan de Formatie van Boxtel in de Roerdalslenk en aan de Formatie van Waalre in westelijk Brabant.

- 2 plaatsen waar door gebruikers een rotte eieren geur wordt waargenomen, waaronder een speelplaats te Oss en een aantal beregeningsputten
- 3 de locatie Deurne zelf, om daarmee een goed beschreven en geanalyseerde referentielocatie te hebben waaraan de resultaten van de andere locaties kunnen worden opgehangen.

Hoewel in het geval van Deurne sprake is van water dat in een bosgebied is geïnfiltreerd, is bekend dat ook in landbouwgebieden zelf water voorkomt met een lage pH en hoge ijzer- en sulfaatconcentraties, juist waar extra sulfaat is gevormd bij pyrietoxidatie. Door de kalkloze ondergrond in grote delen van Brabant blijkt een lage pH (hoge zuurgraad) ook onder veel landbouwgebieden aanwezig te zijn. Het vervolgonderzoek zou zich dus niet uitsluitend op bosgebieden moeten richten maar ook op landbouwgebieden en het meten van een aantal beregeningsputten draagt daar aan bij.

In hoofdstuk 3 wordt voorgesteld om dit vervolgonderzoek te faseren en eerst een aantal reeds bekende locaties te onderzoeken waar zeker  $H_2S$  zal worden gemeten, namelijk de locatie Deurne zelf, een put van het provinciale meetnet in westelijk Brabant (Putte), en daarnaast de speellocatie te Oss en een aantal geselecteerde beregeningsputten. Eventueel zou ook een put uit het eerdere onderzoek in Oostrum kunnen worden toegevoegd. Op die manier wordt voorkomen dat het vervolgonderzoek te ongericht is, en op veel locaties wordt gemeten waar niets aan de hand blijkt. Als de problematiek na de eerste fase van het vervolgonderzoek beter in kaart is gebracht kan alsnog een gerichte bemonstering van een groter aantal locaties plaatsvinden waarmee een beter idee ontstaat van de ruimtelijke verbreiding van de problematiek.



### 3 Voorstel voor het Plan van aanpak

Voor het vervolgonderzoek zijn er eigenlijk 2 belangrijke vragen te beantwoorden.

Ten eerste is het van belang onomstotelijk vast te stellen wat er procesmatig aan de hand is op de locatie te Deurne en welke achterliggende oorzaak is aan te wijzen. In hoofdstuk 2 is een aanzet gegeven tot de beantwoording van die vraag, maar het ontbreekt nog aan goed gedocumenteerde en gestandaardiseerde metingen van de sulfideconcentraties gelijktijdig in lucht en in water. Onderzoek te Deurne is dan ook bedoeld om die processen te snappen, maar ook als referentie voor andere locaties waar mogelijk dezelfde problemen spelen. De hypothese uit de casus Deurne kan vervolgens worden getoetst op andere locaties, waarbij de hypothese uit Deurne helpt om iets te zeggen over de mogelijke verspreiding zodat we gericht op zoek kunnen gaan naar een specifieke bodemgesteldheid, hydrologische situatie en/of bronnen van sulfaat en sulfide die lijkt op de situatie in Deurne.

Ten tweede is het nodig om na te gaan of dit probleem nog op meer plaatsen in Noord-Brabant kan spelen en op welke plaatsen dat dan zo is. We stellen voor om eerst een aantal reeds bekende locaties te onderzoeken waar zeker H<sub>2</sub>S zal worden gemeten, namelijk de locatie Deurne zelf, een put van het provinciale meetnet in westelijk Brabant (Putte), en daarnaast de speellocatie te Oss en een aantal geselecteerde beregeningsputten. Op die manier wordt voorkomen dat het vervolgonderzoek te ongericht is, en veel locaties worden gemeten waar niets aan de hand blijkt. Als de problematiek na dit vervolgonderzoek beter in kaart is gebracht kan indien gewenst alsnog een gerichte bemonstering van een groter aantal locaties plaatsvinden waarmee een beter idee ontstaat van de ruimtelijke verspreiding van de problematiek.

Het voorgestelde plan van aanpak voor het vervolgonderzoek omvat dan 4 onderdelen:

- 1 Nader uitzoeken situatie te Deurne op basis van de nieuwe basishypothese
- 2 Bemonsteren van een aantal andere geselecteerde locaties, inclusief Oss, een aantal geselecteerde beregeningsputten en een referentielocatie in westelijk Brabant waarmee de opgestelde hypothesen kunnen worden getoetst
- 3 Analyse en vergelijking meetgegevens van de bemonsterde locaties waarmee we de hypothese kunnen toetsen en eventueel uitbreiden en/of aanpassen en een beter beeld krijgen van de ruimtelijke verspreiding.
- 4 Verslaglegging en communicatie; in de rapportage worden de onderzoeksvragen beantwoord, handelingsperspectieven geschetst en aanbevelingen gedaan voor toekomstig onderzoek en beheer.

In het hier voorgestelde vervolgonderzoek wordt dan een vrij intensieve en kostbare bemonstering uitgevoerd waarbij zowel in lucht als in water gelijktijdig wordt gemeten. Als de relatie tussen gemeten concentratie in lucht en water via dit onderzoek is gestandaardiseerd en gekwantificeerd kan later naar verwachting worden volstaan met meting van de concentraties in water, waarbij mogelijk zelfs kan worden aangesloten bij de reguliere bemonstering van het provinciale meetnet.

### 3.1 Algemene aanpak

Voor de bemonstering en analyse wordt een gestandaardiseerde aanpak gevolgd waarbij grondwater wordt bemonsterd met een onderwaterpomp zoals die ook wordt gebruikt voor het provinciale meetnet. Voordeel is dat bij die bemonsteringsmethode veel minder last is van ontgassing, zodat een veel preciezer meting van sulfide en andere gassen, waaronder zuurstof, methaan en stikstof kan plaatsvinden. Zowel de putten A en B in Deurne, als de putten uit het provinciaal meetnet (Putte in west Brabant) als de beregeningsputten kunnen met deze pomp worden bemonsterd. Hopelijk geldt hetzelfde voor de waterspeelplaats in Oss. Voor de waarnemingsbuizen bij het waterspeeltoestel wordt de toevlucht genomen tot een slangenpomp.

#### *Wateronderzoek*

In het veld zullen de volgende parameters worden gemeten om het moment te bepalen waarop een representatief monster kan worden genomen: pH, EGV, temperatuur en zuurstofconcentratie. Als stabiele waarden zijn bereikt wordt met een veldfotospectrometer sulfide en sulfaat gemeten en wordt een titratie uitgevoerd om bicarbonaat te bepalen. Sulfaat, sulfide en bicarbonaat zullen verlopen na bemonstering, reden waarom ze al in het veld worden vastgesteld. Voor sulfide zullen sequentieel enkele monsters worden genomen en geanalyseerd om na te gaan of de sulfideconcentraties tijdens het afpompen veranderen, zodat ook een vergelijking met de bemonstering van lucht kan worden gedaan. Vervolgens worden monsters genomen voor kationen (aangezuurd), anionen (niet aangezuurd) en methaan (headspace). Meting van methaan is nodig om de redoxtoestand van het grondwater ondubbelzinnig vast te stellen. De monsters zullen op het GML in Utrecht met ICP-MS en IC op kationen worden gemeten. Naderhand wordt de ionenbalans gecontroleerd en wordt indien nodig opnieuw gemeten. Omdat de bemonstering niet standaard is en ontgassing mogelijk een groot probleem is zullen gespecialiseerde medewerkers van TNO en Deltares deze bemonstering uitvoeren, ook om goede afstemming met het luchtonderzoek te bewerkstelligen.

#### *Luchtonderzoek*

Voor het luchtonderzoek wordt een gestandaardiseerd protocol gevolgd voor alle locaties. De metingen zullen in principe met apparatuur worden gedaan met minimaal gelijkwaardige specificaties als in het onderzoek van het expertpanel<sup>4</sup>. Het principe lijkt op het eerdere onderzoek. Water wordt in een volume gebracht en krijgt de gelegenheid om te ontgassen. Het bemonsteringsvat stroomt over maar de lucht blijft in het vat gevangen. Door in de headspace te meten zullen de concentraties gaan oplopen. Wij stellen voor om een vaste meettijd van 10 minuten te gebruiken bij gestandaardiseerde volume van het vat bij een vast pompdebiet. Op die wijze hebben wij ook eerder methaanmetingen in ontgast grondwater gedaan bij een waarnemingsbuis van Brabant Water (zie foto, Figuur 3.1).

---

<sup>4</sup> Op het moment van afronding van dit plan van aanpak stond nog een tweetal opties open voor de te gebruiken apparatuur voor het luchtonderzoek. Eén van de opties is het gebruik van de monitor uit het onderzoek van het expertpanel. Het alternatief is het benutten van de monitor van de Omgevingsdienst Midden- en West Brabant.



*Figuur 3.1. Bemonstering van CH<sub>4</sub> in lucht voor isotopenonderzoek in Vlierden voor Brabant Water (maart 2014). Wateraanvoer gebeurt door de slag links, het vat loopt over via de slang rechts die een hogere uitstroomopening heeft. Methaan en methaanisotopen worden gemeten met de rode aanzuigslang die onder het plastic zichtbaar is. De opstelling is effectief, maar zal voor het onderzoek worden geprofessionaliseerd met een gasdicht membraan aan bovenzijde.*

Bij een constante H<sub>2</sub>S bron in de ondergrond, zoals nu verondersteld voor Deurne zullen de concentraties blijven oplopen in de lucht in het vat. De helling waarmee die concentraties stijgen is daarmee een maat voor de hoeveelheid ontgassend H<sub>2</sub>S. De verwachting is dat de concentratiestijging het grootst is als het stagnante water uit de buis geheel is verwijderd, dus op het moment dat in water stabiele eindwaarden zijn bereikt. Om dat te testen zullen de "10-minuten" metingen sequentieel worden uitgevoerd, waarmee een indruk ontstaat of juist in het begin of aan het einde van de bemonsteringsperiode een grotere ontgassing optreedt. Op basis van de in hoofdstuk 2 geformuleerde basishypothese is de verwachting dat de ontgassing metertijd groter wordt totdat de meetwaarden in water niet meer stijgen. Op basis van de simultane metingen in water en lucht hopen we een duidelijke relatie te kunnen leggen tussen beide en via die relatie hopen we op die manier de noodzaak van dure luchtmetingen voor een eventueel groter provinciebreed vervolgonderzoek te beperken.

### **3.2 Onderdeel 1: nader onderzoek Deurne:**

Voor de putten A en B zal de meetopstelling en protocol zoals in paragraaf 3.1 worden toegepast op de putten A en B. Voor de waarnemingsbuizen 01-01 tot 01-04 zullen we een slangenpomp gebruiken, en alleen de eindwaarden van sulfide en sulfaat bepalen. Ook voor die buizen wordt het luchtonderzoek zoals hier boven beschreven toegepast, zij het ook alleen wat betreft de eindwaarde.

Via metingen van TDG (totaal opgelost gas) zullen we nagaan hoeveel stikstof is gevormd tijdens de omzetting van nitraat, zodat we de aanname van invang van ammoniak kunnen toetsen (zie paragraaf 2.8.2).

Om uit te sluiten dat er bij het maken van boring reactief organisch materiaal in de ondergrond is ingebracht die de oorzaak zouden zijn van de sulfide-ontgassing stellen we voor om put A na afloop van de bemonstering te dotteren en 24 uur achtereen af te pompen. Daarbij zijn mogelijk wel maatregelen noodzakelijk om de omgeving tijdelijk af te sluiten van publiek en de juiste meteorologische omstandigheden te kiezen om gezondheidsrisico's te minimaliseren. Als er na lang afpompen en schoondotteren nog steeds  $H_2S$  blijkt vrij te komen kan deze hypothese definitief worden uitgesloten.

Daarnaast stellen wij voor om het grondwater uit put A van Deurne te dateren op tritium-helium zoals eerder uitgevoerd voor veel meetpunten van het provinciaal meetnet (Broers et al. 2009) Hiermee kan worden uitgesloten dat de grondwaterkwaliteit bij Deurne wordt verklaard door oud kwelwater uit een breukzone (zie paragraaf 2.8.2) en kan worden nagegaan wat de infiltratieleeftijd van het water is geweest, zodat een relatie met de ammoniakuitstoot in het verleden kan worden gelegd. Die bemonstering kan tegelijk met de andere bemonsteringen worden uitgevoerd. Daarvoor wordt een volume grondwater in een koperen buis bemonsterd en een monster voor tritium genomen. Complete analyse van die monsters in het laboratorium in Bremen neemt ongeveer een half jaar tijd in beslag. Een deel van de resultaten, met name de  $^3He$  concentratie, komt echter eerder beschikbaar en kan worden gebruikt voor het onderzoek. Hoewel een deel van de resultaten pas iets later kan worden opgeleverd is deze optie wel waardevol omdat daarmee kan worden uitgesloten dat het om langs breuken opwaarts stromend kwelwater betreft, wat ook relevant is in verband met de andere locaties in Deurne waarover discussie is ontstaan.

### 3.3 Onderdeel 2: bemonstering andere locaties

Bemonstering op andere locaties is bedoeld om een idee te krijgen over de ruimtelijke verbreiding van de problematiek over Noord-Brabant. Daartoe worden 3 typen locaties bemonsterd om de opgestelde hypothese te toetsen en na te gaan of er wellicht nog andere hydrologische en of ondergrondssituaties bestaan waar de problematiek speelt:

- Een put uit het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit in het bosgebied van Putte in het uiterste zuidwesten van de provincie (Figuur 3.2). Ook in die put is sprake van zuur water, hoge ijzer- en sulfaatconcentraties en een  $H_2S$  geur. In die put is nog nooit  $H_2S$  gemeten. In het gebied rond de put komt ondiep pyriet voor en is de reactiviteit van het pyriet met nitraat aangetoond in het proefschrift van Zhang (2012)
- De waterspeeltuin nabij de Elzenhoekvijver te Oss, waar in een put van 8 meter diep een rotte eieren lucht is geroken en de waterpomp uit voorzorg is afgesloten.
- Een drietal beregeningsputten in het beheersgebied van waterschap Aa en Maas waar door de gebruikers  $H_2S$  is geroken. Over het bemonsteren van dergelijke putten is nog overleg met individuele boeren gaande (mond. med. J.



Beekman) en deze putten zullen in overleg met het waterschap worden geselecteerd  
 Op deze 5 locaties<sup>5</sup> zullen evenals in Deurne gelijktijdige metingen in lucht en water plaats vinden op de manier die is beschreven in paragraaf 3.1.



*Figuur 3.2 De provinciale meetnetput bij Putte, bemonsterd door studenten van de VU Aardwetenschappen als instructie.*

### **3.4 Onderdeel 3: Analyse en vergelijking meetgegevens van de bemonsterde locaties**

Van de gemeten locaties uit de onderdelen 1 en 2 van dit vervolgonderzoek zullen de gegevens over water- en gassamenstelling worden vergeleken en zal een interpretatie worden gegeven van de gemeten concentraties, de landschappelijke en hydrogeologische positie en de mogelijke herkomst van het water en het gas. Daarmee zal naar verwachting veel meer duidelijkheid ontstaan over de mate waarin deze problematiek op meerdere locaties speelt. Ook zal er naar verwachting een duidelijke relatie zijn tussen metingen in water en lucht, zodat een kwantitatieve relatie kan worden afgeleid. Op nieuwe locaties in een eventueel provinciebreed vervolg kan dan worden volstaan met de eenvoudiger meting aan water. De verwachting is dat met de resultaten uit onderdeel 3 gericht kan worden aangegeven in wat voor type gebieden qua landgebruik, hydrologische situatie en ondergrondkenmerken de H<sub>2</sub>S problematiek potentieel kan spelen. We toetsen daarbij de resultaten uit de diverse locaties aan de hypothese die is opgesteld voor Deurne en vullen die hypothese waar nodig aan of passen die aan.

### **3.5 Onderdeel 4: Verslaglegging, overleg en communicatie**

Over de onderdelen 1 tot en met 3 zal een technisch-inhoudelijk rapport worden geschreven dat wordt vergezeld van een beknopte managementsamenvatting. In dat rapport zullen de 2 onderzoeksvragen worden beantwoord:

<sup>5</sup> Er wordt naar gestreefd om het aantal meetpunten voor onderdeel 2 uit te breiden naar maximaal 10. Het uiteindelijke aantal is met name afhankelijk van de mate waarin de luchtmetingen efficiënt en kosten-optimaal kunnen worden uitgevoerd.

1. Waar kan in de provincie Noord-Brabant het vrijkomen van H<sub>2</sub>S uit de bodem optreden en wat zijn de concentraties daarbij?
2. Waar zijn de oorzaken hiervan en wat zijn handelingsperspectieven.

Bij de beantwoording van de eerste vraag wordt aangegeven in wat voor *type* gebieden qua landgebruik, hydrologische situatie en ondergrondkenmerken de H<sub>2</sub>S problematiek potentieel kan spelen. Op basis daarvan zullen aanbevelingen worden opgenomen om, indien de resultaten daar aanleiding toe geven, een grotere gerichte selectie van putten verspreid over de hele provincie Noord-Brabant te maken voor een provincie-breed onderzoek. Het rapport zal de criteria voor de selectie van dergelijke putten beschrijven en opties daarvoor aanreiken. Ook zal worden ingegaan op het handelingsperspectief van de provincie, gemeente en waterschap.

Voorgesteld wordt tijdens het onderzoek nauw contact te onderhouden met een breed samengestelde begeleidingsgroep, bestaande uit de provincie Noord-Brabant (opdrachtgever), het waterschap Aa en Maas, de gemeente Deurne, en de GGD Brabant/Zeeland. Daarnaast zal er aan overleggen worden deelgenomen met een grotere groep maatschappelijk betrokkenen, de zogenaamde klankbordgroep, waarin bijvoorbeeld de ouders van het zieke kind, de Stichting Mens, Dier en Peel en de ZLTO een rol kunnen spelen. Ook zal één overlegmoment worden georganiseerd met een aantal in overleg met de begeleidingsgroep en klankbordgroep geselecteerde technisch-inhoudelijke specialisten.

### **3.6 Doorlooptijd**

Voor het onderzoek wordt een doorlooptijd van in totaal 2 maanden voorzien, gerekend vanaf opdrachtverlening. Omdat de veldbemonstering relatief complex is, is het halen van deze doorlooptijd wel afhankelijk van de weersomstandigheden. Bij regen en/of vorst zal de bemonstering moeten worden uitgesteld om voldoende nauwkeurige resultaten te verkrijgen. Bij het bepalen van de genoemde doorlooptijd is er bovendien vanuit gegaan dat de provincie en de leden van de projectgroep behulpzaam zijn bij selecteren van de putlocaties en bij het tijdig verkrijgen van toegang tot de te bemonsteren putten

## 4 Overige aanbevelingen

In het voorgestelde Plan van Aanpak zijn de activiteiten opgenomen waarvan wij denken dat ze de hoofdvragen van het onderzoek het best helpen oplossen. Daarnaast hebben wij op basis van het werk voor de Plan van Aanpak de volgende aanbevelingen, waarvan het logischer is om die na het in hoofdstuk 3 beschreven vervolgonderzoek uit te voeren en niet zozeer tegelijkertijd.

*Ondiep grondwater bosgebied Deurne:* Om de hypothese dat de invang van ammoniak aanmerkelijk bijdraagt aan de gemeten sulfaatconcentraties en daarmee aan de vorming van sulfide te toetsen, bevelen wij aan om een aantal ondiepe peilbuizen te plaatsen in het bosgebied op de zandheuvel bij de waterspeelplaats te Deurne, om na te gaan wat de nitraatconcentraties en zuurgraad in de bovenste 5 m van het grondwater zijn. Met die metingen kan de bovengenoemde hypothese worden ondersteund dan wel gefalsificeerd.

*Inzet passive samplers:* Overwogen kan worden om op plaatsen waar structureel een H<sub>2</sub>S lucht wordt geroken na bijv. beregening of na oppompen van water voor andere doeleinden een luchtonderzoek uit te voeren met zogenaamde passive samplers; buisjes die in bomen kunnen worden gehangen voor een bepaalde tijd en in die tijd de gemiddelde concentratie in lucht bepalen. Zulke relatief goedkope methoden zijn o.a. in de omgeving van mestvergisters gebruikt in eerder onderzoek.

*Emissieberekeningen:* In principe is het proces van ontgassing en verspreiding van H<sub>2</sub>S gas onder verschillende meteorologische omstandigheden met computermodellen te simuleren. Daarbij zijn de verschillende ontgassingsmechanismen bij een waterspeelplaats of het sproeien bij beregening te onderzoeken en kan via een worst case benadering worden nagegaan of er mogelijk ongewenste gevolgen voor de volksgezondheid zouden kunnen optreden. De water- en luchtmetingen die in het vervolgonderzoek worden uitgevoerd kunnen daarbij worden gebruikt om dergelijke modellen op te stellen.

*Aanleg waterspeeltoestellen:* Zonder op de resultaten van het vervolgonderzoek vooruit te lopen, kan nu al worden vastgesteld dat het verstandig zou zijn om bij de aanleg van nieuwe waterspeeltoestellen eisen te stellen aan de uitvoering van de boring en voor ingebruikname een bemonstering uit te voeren en te laten interpreteren.



## 5 Referenties

- Boukes, H., I.M.C.M. Rietjes en A.J.P. Smolders (2014). *Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne. Rapport van het expertpanel.*
- Broers, H.P. & Buijs, E.A. (1997). *De herkomst van sporenmetalen en arseen in het waterwingebied Oostrum (L.) NITG TNO, rapport NITG 97-189-A.*
- Broers, H.P. (2002). *Strategies for regional groundwater quality monitoring. Ph.D. Thesis, Nederlandse Geografische Studies 306, KNAG/Faculteit Ruimtelijke Wetenschappen Universiteit Utrecht*
- Broers et al. 2009. *Vaststellen van trends en trendomkering in grondwater ten behoeve van de KRW. Resultaten van de datering van het grondwater onder landbouwgebieden op droge zandgrond in het grondwaterlichaam Zand-Maas Deltares rapport 2009-U-R81132*
- Grift, B. van der (2006) *Karakterisatie geochemische immobilisatie zware metalen in de Kempische ondergrond. TNO rapport 2006-U-R-0132/A*
- Stuurman, R.J., Meij, J.L. van der en Biesheuvel, A. (1990) *De grondwaterstromingsstelsels en de grondwatersamenstelling van de provincie Noord Brabant. TNO rapport OS-90-026-A.*
- Provincie Noord-Brabant. *Van Beekdal tot Stuifduin. Uitgave 2006. Zie bijv. blz. 80, tekst over de zogenaamde randwallen.*
- Zhang, Y.-C (2012) *Coupled biogeochemical dynamics of nitrogen and sulfur in a sandy aquifer and implications for groundwater quality. PhD Thesis. Utrecht Studies in Earth Sciences (USES), volume: 027 (2012) ISBN 978-90-6266-316-3*
- Zhang, Y.C., Prommer, H., Slomp, C.P., H.P. Broers, B. van der Grift, Passier, H.F., Greskowiak J., Boettcher M.E. and van Cappellen, Ph. (2013). *Model based analysis of the biogeochemical and isotope dynamics in a nitrate-polluted pyritic aquifer. Environmental Science and Technology 47:10415-10422.*
- Zhang Y.C., C.P. Slomp, H.P. Broers, H.F. Passier, M.E. Boettcher, E.O. Omoregie, J.R. Lloyd, D.A. Polya and Ph. van Cappellen. (2012). *Isotopic and microbiological signatures of pyrite-driven denitrification in a sandy aquifer. Chemical Geology 300-301:123-130*
- Zhang Y.C., C.P. Slomp, H.P. Broers, H.F. Passier and Ph. Van Cappellen (2009) *Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. Geochemica et Cosmochimica Acta 73:6716-6726.*



## 6 Ondertekening

Utrecht, 14 november 2014

Michiel van der Meulen  
Afdelingshoofd

A large, stylized handwritten signature in blue ink, consisting of a large loop on the left and a long horizontal stroke extending to the right.

Roelof Stuurman  
Reviewer

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'R. Stuurman' with a horizontal line underneath.

TNO Geologische Dienst Nederland

A handwritten signature in blue ink, consisting of several stylized, overlapping loops.

Hans Peter Broers  
Auteur





## Bijlage 1: Meetgegevens 15 oktober 2014

Tijdstip	EGV (uS/cm)	pH
9:48	302	6,7
9:49	127	5,77
9:52	124	5,68
9:54	224	5,36
9:57	246	5,32
10:00	250	5,29
10:02	257	5,29
10:07	260	5,28
10:11	265	5,28
10:12	273	5,28
10:15	275	5,27
10:18	275	5,27

