

ONGERUBRICEERD

Energie
Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrechtwww.tno.nlT +31 88 866 42 56
F +31 88 866 44 75**TNO-rapport****TNO 2015 R11334**

Onderzoek naar waterstofsulfidegas (H₂S) in
grondwater in Noord-Brabant

Processen, ruimtelijke verbreiding en beschrijving van
potentiële blootstellingssituaties

Datum 1 oktober 2015
Auteur(s) Dr. H.P. Broers (TNO Geologische Dienst Nederland)
Dr. J de Weert (Deltares)
Dr. ir. R. Bouma (TNO Process & Instrument Development)

Aantal pagina's 83 (incl. bijlagen)
Opdrachtgever Provincie Noord-Brabant
Projectnaam H2S Noord-Brabant
Projectnummer 060.15011

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.

© 2015 TNO

ONGERUBRICEERD

Inhoudsopgave

1	Inleiding	5
1.1	Aanleiding	5
1.2	Onderzoeksvragen	5
1.3	Opzet van de studie.....	6
1.4	Opzet van het rapport.....	6
2	Algemene aanpak van de veldmetingen	7
2.1	Wateronderzoek	7
2.2	Luchtonderzoek	7
3	Deurne, wat zijn de oorzaken?	9
3.1	Bevindingen eerdere onderzoeken.....	9
3.2	Resultaten van de metingen in water	10
3.3	Resultaten van de gelijktijdige metingen in water en lucht.....	16
3.4	Nader aanscherping van de hypothese over Deurne.....	24
3.5	Metingen in water en lucht elders in Deurne	26
3.6	Conclusies Deurne	29
4	Waar kan het nog meer spelen in Brabant?	31
4.1	Aanpak.....	31
4.2	Waar is de ondergrond in Brabant mogelijk reactief voor sulfaat.....	31
4.3	Inventarisatie geurwaarnemingen	38
4.4	Veldmetingen in verschillende putten in Noord-Brabant	41
4.5	Synthese.....	51
5	Blootstellingssituaties en handelingsperspectief	53
5.1	Inleiding	53
5.2	Geldende normen voor H ₂ S in lucht en gemeten concentraties	53
5.3	Mogelijke blootstellingsroutes en verwachte impact	55
5.4	Samenvatting.....	63
6	Hoofdstuk 6 Conclusies	65
6.1	Onderzoeksvragen	65
6.2	Over de oorzaken van het H ₂ S bij de waterspeelplaats in Deurne	65
6.3	Over de hoogte van de concentraties die in lucht kunnen worden gemeten	66
6.4	Over waar het nog meer kan spelen in Noord-Brabant.....	66
6.5	Over blootstellingsroutes en bepalende factoren	67
6.6	Concrete adviezen.....	68
6.7	Aanbevelingen	70
7	Dankbetuiging	71
8	Referenties	73
9	Ondertekening	75
	Bijlage A	Evenwichtsconcentraties in lucht in relatie tot concentratie in water
	Bijlage B	Flashen van een zwembad met H ₂ S
	Bijlage C	Hypotheses over de situatie te Neerkant

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Naar aanleiding van een incident met het vrijkomen van H₂S gas, waarbij een jongetje ziek werd na het oppompen van grondwater in 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 H₂S nog niet duidelijk zijn, en anderzijds onduidelijk is of er ook op andere plaatsen in Noord-Brabant een probleem zou kunnen ontstaan 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 H₂S uit de bodem optreden?
2. Wat zijn de oorzaken hiervan en wat zijn handelingsperspectieven?

Op 9 september 2014 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 H₂S in geselecteerde waarnemingsputten uit het provinciale meetnet, aangevuld met een aantal beregeningsputten. Bij de bemonsteringen worden metingen verricht op verschillende tijdstippen in lucht en in het water. Voorafgaand aan de huidige studie is in de periode september-december 2014 een plan van aanpak opgesteld. Bij het opstellen van dit plan van aanpak is een aantal hypothesen uitgewerkt en is in beperkte mate een begin gemaakt met veldonderzoek en data-analyse. Daarover is gerapporteerd in TNO rapport R11572 (Broers, 2014).

Het onderhavige rapport beschrijft de resultaten van het onderzoek dat in de periode januari 2015-september 2015 is uitgevoerd op basis van het in 2014 gemaakte plan van aanpak.

1.2 Onderzoeksvragen

In het onderzoek staan drie belangrijke vragen centraal:

A. *Wat is er aan de hand in Deurne en welke achterliggende oorzaken zijn er?*

Het is van belang vast te stellen wat er procesmatig aan de hand is op de locatie te Deurne en welke achterliggende oorzaak is aan te wijzen. Het ontbrak tot op heden 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 lijken op de situatie in Deurne.

B. Kan het probleem met H₂S op meer plaatsen in Noord-Brabant spelen?

Er is behoefte aan een ruimtelijke analyse waarin wordt vastgesteld of de H₂S problematiek op meer plaatsen in Noord-Brabant kan spelen, en zo ja, in welk type gebieden. We hebben hiervoor in eerste instantie een aantal reeds bekende locaties onderzocht waar zeker H₂S zal worden gemeten, namelijk de locatie Deurne zelf, een put van het provinciale meetnet in westelijk Brabant (Putte), en daarnaast de speellocatie te Oss. Ook is een aantal geselecteerde putten uit het provinciaal meetnet bemonsterd. Als de problematiek na dit onderzoek 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.

C. Wat is het handelingsperspectief?

Als oorzaken en ruimtelijke verbreiding beter bekend zijn kan een begin worden gemaakt met een analyse van mogelijke maatregelen om de volksgezondheid te beschermen. Daartoe is een eerste inventarisatie opgesteld van mogelijke blootstellingsroutes van H₂S, welke risico's daarbij zouden kunnen optreden en welk handelingsperspectief provincie, gemeente en waterschap zouden hebben om gezondheidsproblemen in de toekomst te voorkomen. De GGD zal op basis van de bevindingen van dit rapport een gezondheidsadvies opstellen.

1.3 Opzet van de studie

Om de onderzoeksvragen uit paragraaf 1.2 te beantwoorden zijn in overleg met de provincie, de gemeente Deurne en het waterschap Aa en Maas de volgende onderdelen van de studie gedefinieerd:

1. Nader uitzoeken situatie te Deurne door middel van veldonderzoek en opstellen/bijstellen van een hypothese over de oorzaken van het vrijkomen van H₂S
2. Bemonsteren van een aantal andere geselecteerde locaties, inclusief een waterspeelplaats in Oss, een aantal geselecteerde beregeningsputten en een referentielocatie in westelijk Brabant
3. Analyse en vergelijking meetgegevens van de bemonsterde locaties waarmee we de hypothese van Deurne kunnen toetsen en eventueel uitbreiden en/of aanpassen en een beter beeld krijgen van de ruimtelijke verspreiding over de provincie.
4. Verslaglegging en communicatie waarbij in de rapportage de onderzoeksvragen worden beantwoord, handelingsperspectieven geschetst en aanbevelingen gedaan voor toekomstig onderzoek en beheer.

1.4 Opzet van het rapport

In hoofdstuk 2 wordt de algemene opzet van het veldonderzoek beschreven. Hoofdstuk 3 gaat nader in op de achterliggende oorzaken bij de locaties in Deurne. Hoofdstuk 4 gaat in op de vraag of de H₂S problematiek ook op andere plaatsen in Noord-Brabant kan spelen. Hoofdstuk 5 beschrijft een inventarisatie van blootstellingsroutes van opgepompt grondwater met H₂S en beschrijft het mogelijke handelingsperspectief om de gezondheidsproblemen in de toekomst te voorkomen. Hoofdstuk 6 geeft conclusies en aanbevelingen.

2 Algemene aanpak van de veldmetingen

Voor de bemonstering en analyse is een gestandaardiseerde aanpak gevolgd waarbij grondwater wordt bemonsterd met een onderwaterpomp zoals die ook wordt gebruikt voor het meetnet grondwaterkwaliteit van de provincie Noord-Brabant. 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. In enkele gevallen was het niet mogelijk om deze pomp te gebruiken omdat de buisdiameter te klein was. Dat geldt met name voor de waarnemingsbuizen bij het waterspeeltoestel die een kleine buisdiameter hebben. In die gevallen is de toevlucht genomen tot een slangenpomp.

2.1 Wateronderzoek

In het veld zijn de volgende parameters gemeten om het moment te bepalen waarop een representatief monster kon worden genomen: pH, EGV, temperatuur en zuurstofconcentratie. Als stabiele waarden waren bereikt, werd met een veldfotospectrometer sulfide en sulfaat gemeten en werd een titratie uitgevoerd om bicarbonaat te bepalen. De concentraties sulfaat, sulfide en bicarbonaat zullen verlopen na bemonstering, reden waarom ze al in het veld worden vastgesteld. Voor de on-site sulfidebepaling is gebruik gemaakt van de dimethyl-p-fenylenediamine methode.

Voor sulfide werden sequentieel enkele watermonsters genomen en geanalyseerd om na te gaan of de sulfideconcentraties tijdens het afpompen veranderden, zodat ook een vergelijking met de bemonstering van lucht kon worden gedaan. Vervolgens werden monsters genomen voor kationen (aangezuurd), anionen (niet aangezuurd) en methaan (headspace). Meting van methaan was nodig om de redoxtoestand van het grondwater ondubbelzinnig vast te stellen. Op het Gemeenschappelijk Milieu Laboratorium in Utrecht werden de monsters met ICP-OES en IC op kationen en anionen geanalyseerd. De methaanconcentraties zijn bepaald met GC-FID. Naderhand werd de ionenbalans gecontroleerd en werd indien nodig opnieuw gemeten. Omdat de bemonstering niet standaard is en ontgassing mogelijk een groot probleem is hebben gespecialiseerde medewerkers van TNO en Deltares deze bemonstering uitgevoerd, ook om goede afstemming met het luchtonderzoek te bewerkstelligen.

2.2 Luchtonderzoek

Voor het luchtonderzoek is een gestandaardiseerd protocol opgesteld voor alle locaties. De metingen zijn verricht met de door de Omgevingsdienst Midden en West Brabant in bruikleen verkregen H₂S monitor (type Jerome 631) die voor dit type onderzoek wordt aangeraden (Environment Agency 2004). Bij de veldmeting werd het opgepompte water met een vast debiet in een volume lucht gebracht en kreeg het de gelegenheid om te ontgassen. Het vat was afgedicht met een gasdicht membraan en het water kon via een opening op ca. 5 cm van de rand van het vat uitstromen waardoor een vast volume aan lucht en gas boven het wateroppervlak aanwezig was. De bemonstering van het gas vond plaats via een slang die lekvrij was aangebracht in het membraan. Het bemonsteringsvat stroomde over maar de

lucht en het gas bleven in het vat gevangen. De concentraties H_2S in lucht liepen gedurende de bemonstering op. De helling waarmee de concentratie stijgt is daarmee een maat voor de hoeveelheid ontgassend H_2S

In eerste instantie werd met een vast tijdsinterval tussen de luchtmetingen gewerkt van 1 minuut en werd de proef 10 minuten volgehouden. Later hebben we het tijdsinterval tussen de metingen verlaagd en de doorlooptijd per meting verhoogd, omdat bleek dat er door de H_2S monitor relatief veel lucht werd afgezogen, hetgeen de metingen beïnvloedde. Nadere details daarover zijn te vinden in hoofdstuk 3. Ook bleek dat de luchtmeting bij een hoge luchtvochtigheid afwijkingen vertoonde. Daarom is in Deurne uiteindelijk besloten een tweede keer te monstern met het nieuwe protocol met kleinere intervallen en een langere doorlooptijd.



Figuur 3.1. Bemonstering van de provinciale meetnetput in Putte, westelijk Noord-Brabant. Op de tafel is het witte 10 litervat te zien dat als doorstroomcel diende en waar in de headspace met de H_2S monitor de concentratie in lucht werd gemeten onder een gasdicht membraan. Rechts onder de apparatuur voor het on-site meten van sulfaat en sulfide.

Door op meerdere momenten te meten (direct na start pompen, na 15 minuten afpompen en na bereiken stabiele eindwaarden van pH, EGV en O_2 in water) kon worden nagegaan of H_2S juist ontsnapt direct na pompen, of pas als er een stabiele stroming is gerealiseerd.

Tussen de metingen in lucht en water zijn met een simpele modelaanpak relaties gelegd. De gevonden relaties worden besproken in hoofdstukken 3 en 4.

3 Deurne, wat zijn de oorzaken?

3.1 Bevindingen eerdere onderzoeken

In de eerdere onderzoeken die in 2013/2014 door het expertpanel zijn gedaan (Boukes et al. 2014), en uit het vooronderzoek in 2014 door TNO in het kader van het Plan van Aanpak (Broers, 2014), is al het nodige inzicht ontstaan in de herkomst en processen rond de waterspeelplaats. Hieronder wordt een aantal specifieke bevindingen kort samengevat als referentie voor de nieuwe metingen die in het onderhavige onderzoek zijn gedaan:

- De put van het waterspeeltoestel bestaat uit een PVC buis van 75 mm diameter tot 15,4 m diepte. De put is tijdens de installatie goed afgepompt door het boorbedrijf.
- Het opgepompte water uit het waterspeeltoestel heeft zijn herkomst in het bosgebied en niet in het omringende landbouwgebied. Dat is af te leiden uit de lage chlorideconcentraties in het water. De normale sulfaatconcentraties in infiltrerend regenwater in het bos zijn aangevuld met sulfaat dat afkomstig is uit de reactie tussen aanwezig pyriet in de ondergrond met nitraat dat in de bodem wordt gevormd.
- Het water van het speeltoestel wordt gekenmerkt door hoge ijzer en sulfaatconcentraties en een lage pH (zuur water). Er zijn nog geen goede metingen van sulfide in het water verricht.
- Het water wordt onttrokken uit de Formatie van Boxtel waarin relatief veel reactief organisch materiaal aanwezig is.
- Doordat het sulfaat door een reactieve bodem stroomt kan sulfaatreductie gaan optreden waardoor H_2S gas kan ontstaan. Door de lage pH is het gas in de vorm van H_2S aanwezig, dat relatief eenvoudig ontgast.
- Bij het oppompen kan dit H_2S gas gemakkelijk ontgassen.

Bij de studies die tot nu toe zijn uitgevoerd waren er echter nog een aantal losse eindjes aanwezig die in het onderhavige onderzoek zijn uitgezocht. Onduidelijk was bijvoorbeeld:

1. hoe hoog de concentraties H_2S in het water nu precies zijn
2. hoe die concentraties in water zich verhouden tot de concentraties in lucht. Er waren bijvoorbeeld moeilijk verklaarbare verschillen tussen opeenvolgende meetrondes in lucht
3. op welke diepte de hoogste sulfideconcentraties werden gevonden en of daar een relatie met organische stof in de ondergrond mee gepaard gaat

Daarnaast willen we met het vervolgonderzoek in Deurne een tweetal zaken uitsluiten die we onwaarschijnlijk achten, namelijk:

4. dat er toch een invloed van de Peelrandbreuk zou zijn die tot H_2S leidt
5. dat er zoveel organisch materiaal in de put zou zijn geïntroduceerd bij de boring zelf, bijvoorbeeld doordat werkwater uit het meertje werd gebruikt, dat dit de oorzaak van de problemen zou zijn.

Deze vijf punten komen in de volgende paragrafen aan de orde. Vervolgens wordt de hypothese over processen en oorzaken voor de H_2S problematiek nader aangescherpt, als basis voor een Brabant-brede analyse in het volgende hoofdstuk.

3.2 Resultaten van de metingen in water

3.2.1 Watersamenstelling van het water van put de waterspeelplaats zelf

De watersamenstelling bij de waterspeelplaats is op meerdere momenten gemeten, namelijk ten tijde van het onderzoek van het expertpanel in maart 2014 (Boukes et al, 2014) en tijdens een eerste indicatieve bemonstering in oktober 2014 (Broers, 2014). Voor het onderhavige onderzoek is de waterspeelplaats op 18 december 2014 opnieuw bemonsterd en is voor het eerst ook ik het veld een betrouwbare in-situ bepaling van de H₂S concentratie uitgevoerd, namelijk een concentratie van 0,65 mg S²⁻/L (zie Tabel 3.1). De resultaten van de eerdere bemonsteringen op macro-ionen werden bevestigd: het gaat om water met een middelhoge sulfaatconcentratie (110 mg/l), een hoge ijzerconcentratie 41 mg/l) en een lage pH van 5,20. Het water heeft een totale gasdruk van 1,17 atmosfeer. Uit eerder onderzoek weten we dat dit ongeveer overeenkomt met een hoeveelheid van 30 mg/l nitraat die in de ondergrond is omgezet in N₂ (Broers et al. 2012). Dat is in overeenstemming met de hoeveelheid nitraat die we in Brabant normaalgesproken boven in het grondwater aantreffen in bosgebieden (Broers 2002). De lage chloride concentraties en deze TDG meting bevestigen de infiltratie in een bosgebied, zoals eerder verwoord in Broers (2014).

Tabel 3.1: Analyseresultaten van de bemonstering van de waterspeelplaats in Deurne

<i>Parameter</i>	<i>Put A Waterspeeltoestel (15 oktober 2014)</i>	<i>Put A Waterspeeltoestel (18 december 2014)</i>	<i>Put B Pomp heuveltje (7 maart 2014)</i>	<i>op</i>
<i>Diepte (m -mv)</i>	10-15 m -mv	10-15 m -mv	10-15 m -mv	
<i>pH</i>	5,27	5,20		5,7
<i>EGV</i>	275	312		-
<i>Ca (mg/l)</i>	7	8		8,1
<i>Fe (mg/l)</i>	35	41		28
<i>Mg (mg/l)</i>	3,6	4,2		3
<i>K (mg/l)</i>	2,5	2,3		2,2
<i>Na (mg/l)</i>	9,7	10,9		13
<i>SO₄ (mg/l)</i>	89	110		86
<i>Cl (mg/l)</i>	14,2	15,8		16
<i>NO₃ (mg/l)</i>	< 0,5	<0,5		<0,9
<i>HCO₃ (mg/l)</i>	<5	<5		<5
<i>S²⁻ (mg/l)</i>	0,53 ¹	0,65		-
<i>CH₄ (mg/l)</i>	-	0,011		-
<i>Som kationen (meq/l)</i>	2,39	2,77		2,28
<i>Som anionen (meq/l)</i>	2,33	2,83		2,30

In december 2014 bleek het niet meer mogelijk de nabijgelegen buis op de speelheuvel te bemonsteren omdat die vol was gestopt met hout en zand. Beide buizen zijn inmiddels afgesloten voor publiek.

¹ Minimale waarde omdat monster pas op lab is gemeten en er niet goed genoeg is geconserveerd bij deze eerste indicatieve bemonstering.



Figuur 3.1. Metingen bij de waterspeelplaats te Deurne. De pomp is inmiddels uitgebouwd en de opstelling is buiten werking gesteld

Op 12 februari 2015 is in put A van de waterspeelplaats (de put van het waterspeeltoestel zelf) opnieuw de H_2S concentratie bepaald. Op dat moment was de sulfideconcentratie $0,69 \text{ mg } S^{2-} /L$. Deze concentratie is dus zeer goed in lijn met de bemonstering in december 2014. De put is op beide momenten erg lang afgepompt (enkele uren) waarbij de concentraties zeer constant bleken te zijn. Daarmee kan de alternatieve hypothese dat de sulfideconcentraties worden veroorzaakt door organisch materiaal dat ten tijde van de boring is ingebracht (zie probleemstelling in paragraaf 3.1) definitief worden uitgesloten. Temeer, omdat op ongeveer een kilometer afstand binnen de bebouwde kom van Deurne even hoge sulfideconcentraties zijn gemeten (zie paragraaf 3.5)

De hoge sulfideconcentraties ($0,65\text{-}0,69 \text{ mg } S^{2-} /L$) worden niet veroorzaakt door organisch materiaal dat tijdens het boren is ingebracht, maar hebben te maken met reactief organisch materiaal in de ondergrond zelf.

3.2.2 Datering van het water van de waterspeelplaats

Tijdens de bemonstering in december 2014 is ook een monster genomen voor de bepaling van tritium-helium. Daarmee kan jong grondwater worden gedateerd. In het water werden tritiumconcentraties van $4,8 \text{ TU}^2$ vastgesteld en uit tritiumverval ontstane heliumconcentraties van $5,3 \text{ TU}$. Met die gegevens wordt een schijnbare leeftijd van 12 jaar bepaald; het water is dus rond het jaar 2002 geïnfiltreerd. Op basis van de neonconcentratie kan worden bepaald dat het water enigszins is ontgast, waarschijnlijk door het H_2S gas. Dat maakt de onzekerheid rond de datering iets groter. Als we daarvoor corrigeren komen we tot leeftijden van 12- 20 jaar voor het water van de waterspeelplaats. Het water is dus in de periode 1995 tot

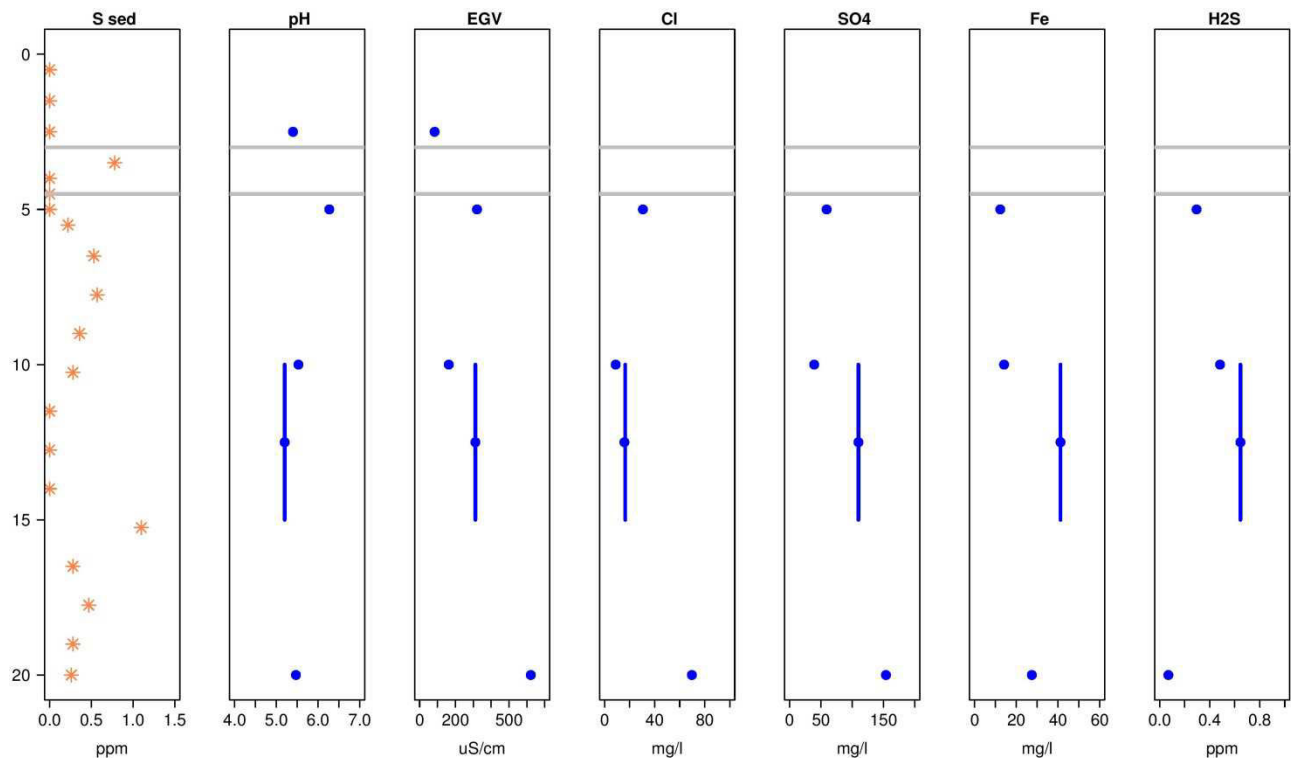
² Tritium en het vervalproduct ^3He worden uitgedrukt in zogenaamde Tritium Units (TU). 1 TU komt overeen met $0,118 \text{ B(ecquerel)/L}$.

2002 geïnfiltreerd. Daarmee kan worden uitgesloten dat het hier gaat om heel oud kwelwater dat samenhangt met breuken in het gebied. Een directe relatie met de Peelrandbreukzone is dus zeker niet aanwezig.

De sulfideconcentraties houden niet rechtstreeks verband met de nabijheid van de Peelrand breukzone, maar zijn ontstaan in water dat ca. 15 jaar geleden als regenwater is geïnfiltreerd in het bosgebied bij Deurne

3.2.3 Verloop van de watersamenstelling met de diepte

In december 2014 zijn ook de waarnemingsfilters bij de waterspeelplaats bemonsterd die zijn geplaatst in het kader van het onderzoek van het expertpanel (Boukes et al. 2014). Met deze gegevens kan een zogenaamd concentratie-diepte profiel worden gemaakt, waarbij nu ook het verloop van de sulfideconcentraties in het water kunnen worden betrokken. Dit concentratie-diepte profiel is weergegeven in Figuur 3.2.



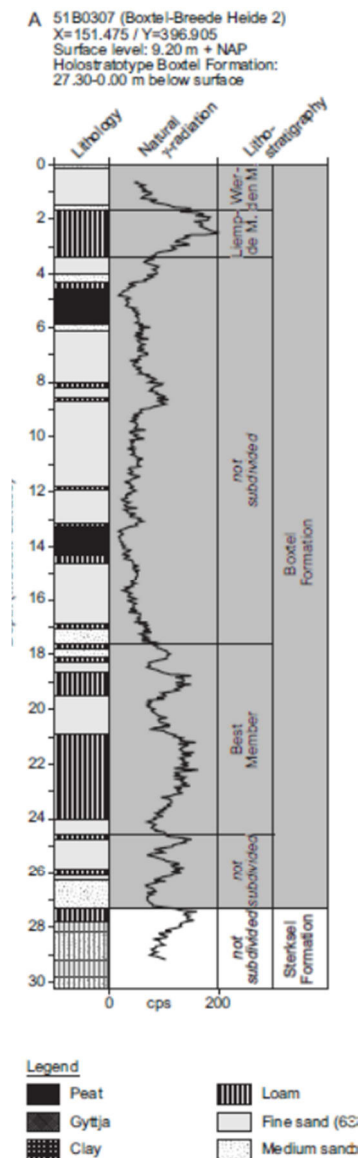
Figuur 3.2 Concentratie-diepte profiel van pH, geleidingsvermogen (EGV), chloride, sulfaat, ijzer en sulfideconcentraties in water ter plaatse van de waterspeelplaats in het Zandbos zoals gemeten op 18 december 2014. Het pompfilter van het waterspeeltoestel is met de lange blauwe lijn weergegeven, de waarnemingsfilters met blauwe punten. Ter referentie zijn in een eerste kolom ook de gemeten zwavelgehalten in het sediment (S sed) weergegeven zoals die aan de grondmonsters zijn bepaald in het onderzoek van het expertpanel (Boukes et al. 2014). De grijze horizontale lijnen markeren top en basis van de Brabantse Leem.

De pomp van het waterspeeltoestel onttrekt uit een 5 meter lang filter tussen 10 en 15 m diep. Dit filter is met de verticale blauwe lijn weergegeven in Figuur 3.2. De kleinere filters van de 4 waarnemingsbuizen zijn met puntsymbolen weergegeven.

Het bovenste filter bevindt (01-01) zich boven de Brabantse Leem, de filters op 5 en 10 meter bevinden zich in de Boxtel Formatie (01-02 en 01-03) en het diepste filter bevindt zich juist in het grovere zand van de Beegden Formatie (01-04).

Uit het filter boven de Brabantse Leem kon nauwelijks water worden onttrokken omdat we de buis direct leegtrokken en er te weinig en te troebel water werd onttrokken voor ons doel. De pH van dit water is laag, evenals de EGV, wat duidt op infiltrerend regenwater dat nog nauwelijks interactie met de bodem heeft gehad. Het water bevat enig nitraat.

Het water uit de korte waarnemingsfilters 01-02, 01-03 en uit de lange filter van de waterspeelplaats bevat lage chlorideconcentraties, die duiden op infiltratie in het bosgebied van het Zandbos. Het water uit de daaronder gelegen Beegden Formatie (01-04) heeft hogere chlorideconcentraties (70 mg/l), een zeer hoge sulfaatconcentratie (150 mg/l) en een duidelijk hoger Electricisch Geleidingsvermogen (EGV). Deze concentraties wijzen op infiltratie in het nabijgelegen landbouwgebied.



Figuur 3.3. Opbouw van de Formatie van Boxtel in boring 51B307 (Schokker 2003)

Het water dat in het speeltoestel van de waterspeelplaats wordt opgepompt lijkt het meest op het water in filter 01-03 van de peilbuizen. Het heeft echter duidelijk hogere sulfaat, ijzer en H_2S concentraties ten opzichte van filter 01-03 en het diepe gelegen filter 01-04. De ijzer- en sulfideconcentraties worden dus zeker niet van onderaf aangetrokken uit de Formatie van Beegden waarin grovere zanden voorkomen. Hieruit concluderen wij dat het H_2S ter plekke wordt gevormd in de Formatie van Boxtel tussen 10 en 15 m diep of mogelijk nog net iets dieper. Jammer genoeg is tussen 15 en 20 meter niet nog een peilbuisfilter aanwezig om het concentratieprofiel te complementeren.

De Formatie van Boxtel staat als bekend als rijk aan organische stof. Figuur 3.3 geeft daarvan een voorbeeld voor boring 51B307, de zogenaamde holostratotype boring van de Formatie van Boxtel. In het profiel komen zowel veen- als gytja-laagjes voor en ook lemige en kleihoudende segmenten. Ook in de omgeving van Deurne staat de Formatie van Boxtel bekend als zeer organisch rijk (Schokker pers. med., zie ook Hoofdstuk 4). Vaak gaat het voorkomen van organisch rijke lagen gepaard met hoge zwavel-totaalconcentraties in het sediment omdat er pyriet (FeS_2) en/of monosulfiden (FeS) aanwezig zijn in deze organisch rijke lagen. Idealiter zouden we zowel organische stofgehalten als

zwavelgehalten van de sedimenten in de boringen te Deurne beschikbaar hebben. Helaas zijn er geen organische stofmetingen gedaan, maar wel zijn totaal-zwavel metingen beschikbaar uit het onderzoek van het expertpanel (Boukes et al. 2014). In Figuur 3.2 zijn de gemeten zwavelgehalten weergegeven als ppm S (mg/kg droge stof). 1,0 ppm S komt daarbij overeen met ca. 0,2 gewichtsprocent als pyriet. Duidelijk is dat het sediment sulfiden bevat vanaf ca. 5 meter diep, met een uitschieter in de Brabantse leem en op ca. 15 m diepte. Mogelijk betreft de tweede uitschieter een veenlaagje met een verhoogd sulfidegehalte. Opvallend genoeg is juist op de diepte van het pompfilter van de waterspeelplaats minder sulfide in het sediment aanwezig. Dat komt wellicht omdat het filter in het meest grove deel van de Formatie is gesteld, om op die manier een goed debiet te verkrijgen, maar mogelijk is ook sprake van de oplossing van Fe-monosulfiden (FeS).

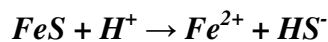
Samenvattend zijn in de boringen bij Deurne dus duidelijke aanwijzingen voor een reactieve, sulfiderijke ondergrond, en worden de hoge ijzer- en sulfideconcentraties dus ter plekke in de ondergrond gevormd, waar sulfaat in het grondwater reageert met organisch materiaal in de Formatie van Boxtel.

De sulfideconcentraties in het grondwater worden ter plekke in de ondergrond gevormd waar sulfaat uit het grondwater reageert met organisch materiaal in de organisch rijke Formatie van Boxtel.

3.2.4 De invloed van de zuurgraad (pH) van het water

De watersamenstelling bij de waterspeelplaats is in meer detail bestudeerd met het programma WATEQ4F (USGS 1991). Daarmee worden ook de ionen-complexen in het water berekend en kunnen mineraalverzadigingen worden bestudeerd. Voor deze studie is met name relevant of het water over- en of onderverzadigd is ten opzichte van ijzersulfide-mineralen, zoals pyriet (FeS₂), Mackinawite (kristallijn FeS) en amorf ijzermonosulfide (amorf FeS). Om dit goed te bepalen is een indicatie nodig van de redoxtoestand in het water. In deze studie is daarvoor het koppel S²⁻ / SO₄ gebruikt, waarvan we goede metingen hebben.

Voor het evenwicht tussen het mineraal amorf FeS geldt bijvoorbeeld de volgende reactievergelijking:



Als de ijzer(II) concentratie en de HS⁻ concentratie hoog zijn loopt deze reactie naar links en precipiteert amorf FeS. Als de concentraties lager zijn (preciezer geformuleerd; als het ionactiviteitsproduct lager is dan verzadigingsindex SI van het mineraal) dan lost er FeS op als dat aanwezig is in het doorstroomde sediment. Bij een verzadigingsindex hoger dan 0 kan er dus mineraal neerslaan, als de verzadigingsindex lager is dan nul blijven Fe en S mobiel en kan er zelfs mineraal oplossen.

Deze reactie tussen amorf FeS en HS⁻ in water wordt sterk bepaald door de pH, want:



Bij een lage pH (hoge H^+) loop deze reactie naar rechts en is het sulfide vooral als H_2S in het water aanwezig. In dat geval is de HS^- concentratie lager en zal er minder snel ijzermonosulfide (FeS) neerslaan.

Tabel 3.2 vat de verzadigingsindices van de 3 genoemde mineralen samen voor de 4 filters die bemonsterd zijn bij het waterspeeltoestel. Bij het waterspeeltoestel zelf is het water in evenwicht met het mineraal mackinawiet en onderverzadigd ten opzichte van amorf FeS. De gemeten hoge ijzer- en sulfideconcentraties zijn dus stabiel in het milieu op die plaats. Neerslag van pyriet zal namelijk niet snel optreden; meestal wordt eerst monosulfide gevormd en ontstaat daaruit door rekristallisatie pyriet. Bij het waterspeeltoestel is het sulfide voor 97% aanwezig als H_2S en slechts voor 3% als HS^- en complexen van HS^- . Dit heeft te maken met het de lage pH van het water. Dergelijk evenwicht met mackinawiet, met gelijktijdig oververzadiging voor pyriet werd eerder gevonden door Postma in moerasgebieden (1979). Waarschijnlijk vindt sulfaatreductie plaats in slecht doorstroomde kleine poriën in het sediment, vlak bij het beschikbare reactieve organisch materiaal (ook wel microniches genoemd, Jorgensen 1977). Hierdoor blijven sulfaat en sulfide gezamenlijk in het water opgelost, iets wat thermodynamisch minder voor de hand ligt.

Die lage pH is cruciaal. Als we de pH van het water namelijk virtueel verhogen van 5,2 naar 6,0, dan gaan de complexen HS^- en $Fe(HS)_2^0$ 14% uitmaken van het opgelost sulfide. Op dat moment raakt dit water oververzadigd aan zowel amorf FeS (als aan mackinawiet (SI respectievelijk +0.69 en +1.40). Bij een hogere pH zijn de ijzer en sulfideconcentraties dus niet stabiel en slaat er ijzermonosulfide-mineraal neer. Dat in het water bij het waterspeeltoestel zulke hoge ijzer- en sulfideconcentraties worden gemeten heeft dus alles te maken met de lage pH van het water.

Tabel 3.2. Verzadigingsindices voor 3 mineralen voor de waters van het speeltoestel. Een positieve verzadigingsindex betekent dat een mineraal potentieel zal neerslaan, een negatieve index duidt erop dat een mineraal kan oplossen

Filter	pyriet	mackinawiet	FeS amorf
Waterspeeltoestel	+10.8	-0.13	-0.86
Peilbuis 01-02 5 m -mv	+11.1	+1.09	+0.36
Peilbuis 01-03 10 m -mv	+10.5	-0.04	-0.77
Peilbuis 01-04 20 m -mv	+9.00	-0.94	-1.68

Het filter dat direct boven het pompfilter van het speeltoestel ligt, op 10 m onder maaiveld, geeft een soortgelijk beeld te zien. Evenwicht ten opzichte van mackinawiet en lichte onderverzadiging ten opzichte van amorf FeS. In dit filter worden ook de hoogste sulfideconcentraties gemeten. Ook op grotere diepte blijven de ijzer en sulfide in oplossing. De lagere concentraties op 5 meter diepte zijn waarschijnlijk het gevolg van de iets hogere pH in dat filter.

De lage pH van het water in de Boxtel Formatie heeft tot gevolg dat ijzer en H_2S in het water opgelost blijven en dat er geen neerslag plaats vindt van ijzermonosulfide als vaste fase in het sediment. De lage pH is dus een voorwaarde voor de relatief hoge H_2S concentraties in het water

3.3 Resultaten van de gelijktijdige metingen in water en lucht

3.3.1 Inleiding

Zowel op 18 december 2014 als op 12 februari zijn simultaan aan de metingen van sulfide in water ook metingen aan de ontgassing van sulfide naar lucht gedaan op de manier zoals beschreven in paragraaf 2.2.

De concentraties sulfide in *water* op beide meetdagen zijn zeer vergelijkbaar: respectievelijk 0,65 en 0,69 mg/l S²⁻ op 18 december 2014 en 12 februari 2015.³ Zoals verwacht zijn de metingen in water zeer stabiel en ook na lange tijd reproduceerbaar.

De luchtmetingen op 18 december bleken onbetrouwbaar door de hoge luchtvochtigheid (85-96%) tijdens deze miezerige dag met motregen. Die hoge luchtvochtigheid bleek de metingen met de sulfidemeter te verstoren en grote schommelingen in de gemeten H₂S concentraties op te leveren. Omdat we dit in eerste instantie niet snapten zijn we ook de andere variabelen bij de luchtmetingen nagegaan, waaronder de hoeveelheid H₂S die we zelf tijdens de proef afvoeren doordat de H₂S meter steeds 150 ml lucht/H₂S aantrekt voor elke meting. Achteraf bleek dit niet de cruciale factor, maar het leverde ons wel extra inzicht op in het effect van wind op de te meten concentraties (zie paragraaf 3.3.3).

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten zijn dus gebaseerd op de metingen die op 12 februari zijn gedaan toen we stabiele en consistente trends in de H₂S concentraties verkregen.

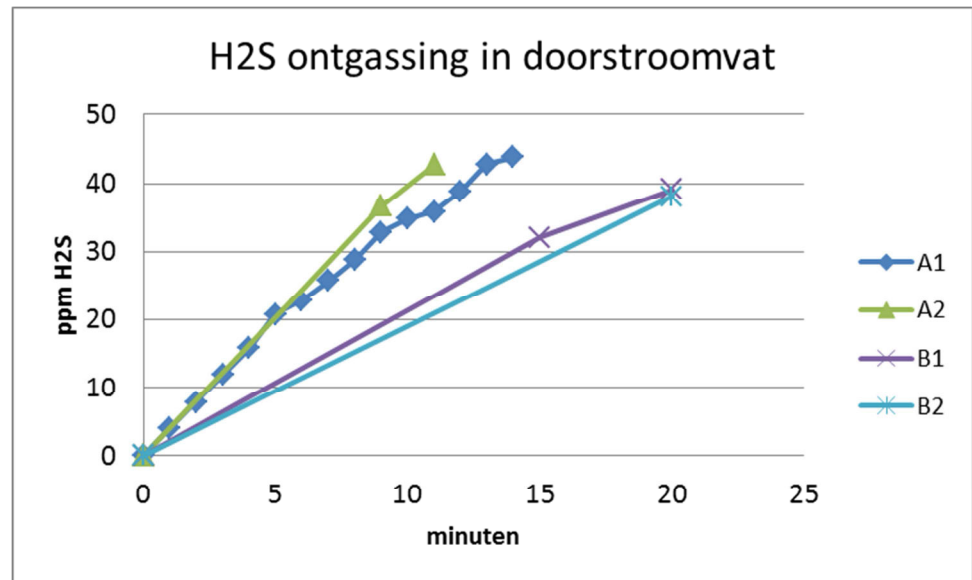
3.3.2 Metingen van H₂S na ontgassing

Water uit het pompfilter van het waterspeeltoestel werd met een Grundfoss onderwaterpomp met een constant debiet van 2 liter per minuut en een concentratie van 0,69 mg/L S²⁻ door een doorstroomvat geleid. Boven het wateroppervlak was lucht aanwezig waarin het water kon ontgassen. Het wateroppervlak was 530 cm² groot en daarboven was 4 cm lucht aanwezig zodat een volume van 2,1 liter lucht aanwezig was. In een tweede proef werd de luchtlag vergroot tot 10 cm, zodat een luchtvolume van 5,3 liter aanwezig was. De concentraties H₂S liepen zo snel op dat het meetbereik van de Jerome meter van 50 ppm H₂S al na ca. 10 minuten werd overschreden⁴ (zie ook Figuur 3.4).

³ -0,69 mg/L S²⁻ is de concentratie in water. Dus: 0,69 mg S per Liter water. Dit komt overeen met 0,69 ppm. Voor de overzichtelijkheid gebruiken we voor de concentratie in water in dit rapport mg S²⁻/L en voor de concentratie in lucht ppm.

⁴ Ook de gasconcentratie wordt uitgedrukt in ppm, hier gaat het om cm³ H₂S / m³ lucht. In dit rapport wordt voor lucht steeds gerapporteerd in ppm. In literatuur wordt dit ook wel als ppmv aangeduid.

Opzet	Volume lucht (liter)	Intervallen (minuten)
A1	2,1	0,1,2,3,4 etc
A2	2,1	0, 9, 11
B1	5,3	0, 15, 20
B2	5,3	0,20



Figuur 3.4. Ontgassing van het water van de waterspeelplaats in een doorstroomvat met een luchtvolume van 2,1 liter (A1 en A2) en van 5,3 liter (B1 en B2). Concentratie in het water = 0,69 mg/L S²⁻, debiet is 2 liter per minuut.

Uit de metingen blijkt dat het ontgassen van water met een concentratie van 0,69 mg/l S²⁻ door ontgassing gemakkelijk kan leiden tot concentraties van 50 ppm of hoger in een afgesloten hoeveelheid lucht (Figuur 3.4). Dat bevestigt de eerdere resultaten van het expertpanel (Boukes et al. 2014). Het voordeel van de nieuwe metingen is dat ze op een gestandaardiseerde wijze zijn uitgevoerd, zodat ze eenvoudig kunnen worden gecontroleerd met een eenvoudige modelbenadering (zie paragraaf 3.3.3). Met het model kunnen vervolgens de meest gevoelige parameters worden onderzocht.

Ontgassen van water met 0,7 mg/L S²⁻ kan leiden tot concentraties > 50 ppm in een afgesloten volume lucht. Er is een consistente relatie afgeleid voor de toename van de concentraties lucht in de tijd bij bekende waterdebieten en volumes.

Uit vergelijking van de meetvarianten A1 en A2 blijkt dat de frequente metingen van sulfide de resultaten beïnvloeden. Het per minuut afpompen van een deel van het luchtvolume (ca. 100-150 ml per keer) leidt tot het afvoeren van een deel van het H₂S. Blijkbaar wordt dan lucht van buiten het luchtvolume aangezogen waarin geen H₂S aanwezig is waardoor de concentraties netto minder snel oplopen. Het verdient dus aanbeveling om minder vaak te bemonsteren, zoals in de varianten A2 en B2.

Het afgezogen volume lucht kan worden opgevat als een verplaatsing van maximaal 7% van het totale volume lucht. Bij een vierkant oppervlak van 530 cm², zou dat overeenkomen met een luchtverplaatsing van ongeveer 1 m/s. Dat komt overeen met ca. 2 knopen wind, ofwel windkracht 1, de laagste categorie op de schaal van Beaufort. Een klein zuchtje wind zorgt dus al voor een verdunning van de H₂S concentraties. Met het model wordt hiervoor in de volgende paragraaf een inschatting gegeven van de belangrijkste factoren die de ontgassing van H₂S bepalen, waaronder de effecten van wind op de concentraties.

3.3.3 *Hoe verhouden metingen zich tot modelbenaderingen; wat zijn de bepalende factoren voor ontgassing?*

De metingen van de waterspeelplaats zijn gebruikt om een eenvoudig model te kalibreren dat de ontgassing van H₂S uit water naar lucht beschrijft voor een evenwichtsverdamping.

Met Henry's Law kunnen we namelijk de evenwichtsconcentraties berekenen die zouden ontstaan als we een afgesloten volume water in evenwicht laten komen met water met daarin een bekende concentratie H₂S. De details van deze berekening zijn beschreven in Bijlage A. We hebben gerekend met de concentratie die we bij de waterspeelplaats hebben gemeten, namelijk 0,7 mg S²⁻ /L. Uit die berekening volgt dat bij verdamping uit opgepompt grondwater, waarvan de temperatuur constant op 11 graden Celsius blijft, een evenwichtsconcentratie in lucht van maar liefst **141 ppm** zou ontstaan. Dat is een buitengewoon giftige concentratie, als je bedenkt dat een kwartier blootstelling aan 10 ppm in lucht voor de werkende beroepsbevolking in Nederland als maximaal aanvaardbare concentratie geldt en 70,4 ppm de LBW waarde is in Nederland, die staat voor Levensbedreigende Waarde (zie paragraaf 5.2).

Een concentratie van 0,7 mg S²⁻ / L leidt onder condities van evenwicht met de lucht boven het wateroppervlak tot maximale concentraties van 141 ppm in lucht bij 11 graden Celsius. 141 ppm is een concentratie die 2 x zo hoog ligt als de LBW waarde (Levensbedreigende Waarde; zie hoofdstuk 5)

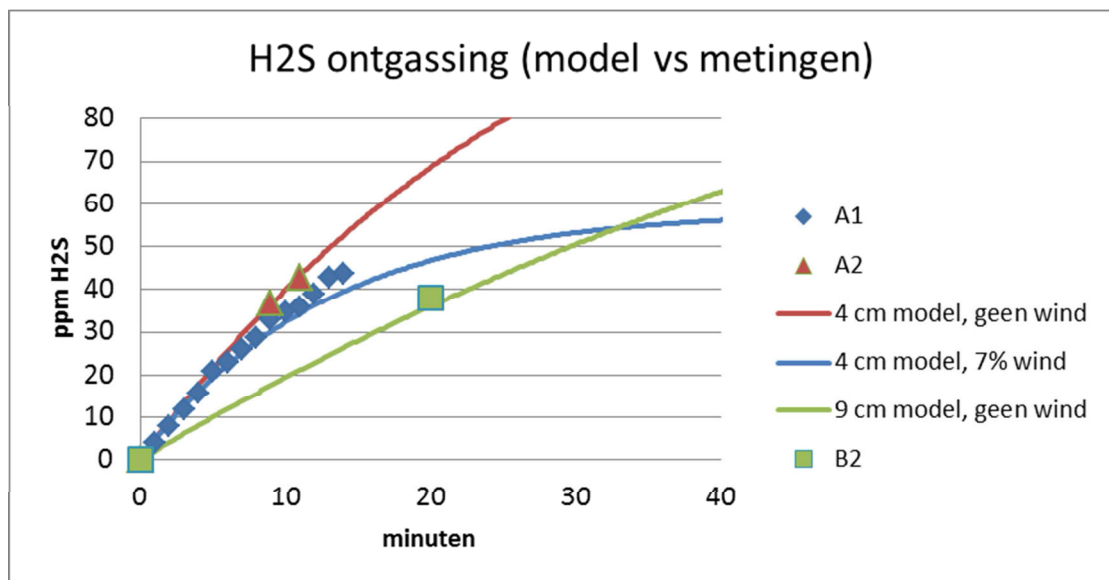
Met deze gegevens is vervolgens een model gemaakt om de verdampingssnelheid van H₂S uit het water te modelleren. In analogie met de Langmuir vergelijking is de volgende vergelijking gebruikt voor de verdampingssnelheid:

$$\frac{dV_{H_2S}}{dt} = \frac{CA(\Phi_{H_2S\text{evenwicht}} - \Phi_{H_2S}(t))}{\sqrt{T}}$$

In deze vergelijking is dV_{H_2S}/dt het volume H₂S dat per tijdseenheid door verdamping in de lucht terecht komt. Deze verdampingssnelheid is evenredig met het contactoppervlak A tussen water en lucht en de drijvende kracht voor verdamping, en een functie van de absolute temperatuur T in Kelvin. C is een constante die middels kalibratie experiment kan worden bepaald. De drijvende kracht voor verdamping is het verschil tussen de volumefractie $\Phi_{H_2S\text{evenwicht}}$ van H₂S in lucht wanneer er een evenwicht is tussen vloeistof en lucht, en de momentane volumefractie $\Phi_{H_2S}(t)$ van H₂S in lucht. Naarmate de tijd vordert tijdens verdamping van H₂S in een gesloten volume of in een volume lucht waarin weinig verversing

van lucht is, zal de concentratie van H_2S de evenwichtsconcentratie gaan benaderen en zal de verdampingssnelheid afnemen.

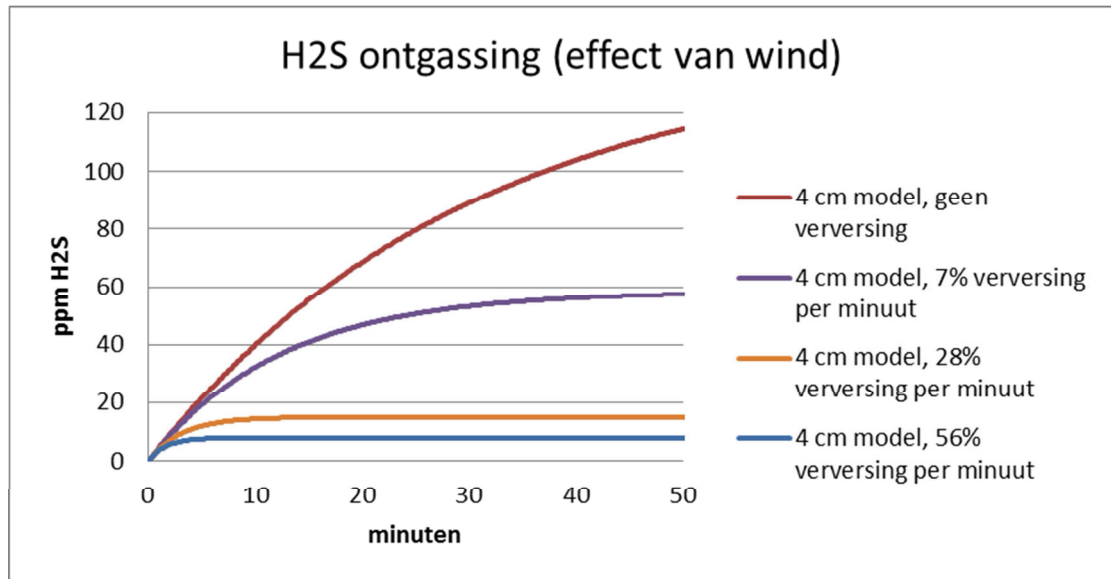
Het gekalibreerde model is in Figuur 3.5 uitgezet tegen de meting in het doorstroomvat. Uit de Figuur blijkt dat deze evenwichtsconcentratie van 141 ppm goed past bij het gemeten ontgassingspatroon. Met de bekende gegevens, zoals de grootte van de wateraanvoer, het volume lucht in het doorstroomvat en de dichtheden en soortelijke massa's van water, lucht en H_2S gas is de proef gesimuleerd. Bij wijze van kalibratie is daarbij de verdampingssnelheid gevarieerd via de constante C uit bovenstaande vergelijking. Voor de situatie met 4 cm lucht boven het wateroppervlak en slechts enkele meetmomenten (variant A2 uit paragraaf 3.3.2) is een gekalibreerde verdampingsconstante C van $0,00375 \text{ m} \cdot \sqrt{K}/\text{s}$ afgeleid. Met deze constante verdampingssnelheid zijn vervolgens ook de andere metingen benaderd (varianten A1 en B1) en zijn voorspellingsberekeningen gedaan. De metingen worden met het model goed benaderd. Verdamping in de richting van evenwichts-concentraties is dus een plausible verklaring voor de gemeten ontgassings-respons in het doorstroomvat.



Figuur 3.5 Vergelijking van de gemeten luchtconcentraties in het doorstroomvat met de eenvoudige modelbenaderingen gebaseerd op verdamping in de richting van een evenwichtsconcentratie.

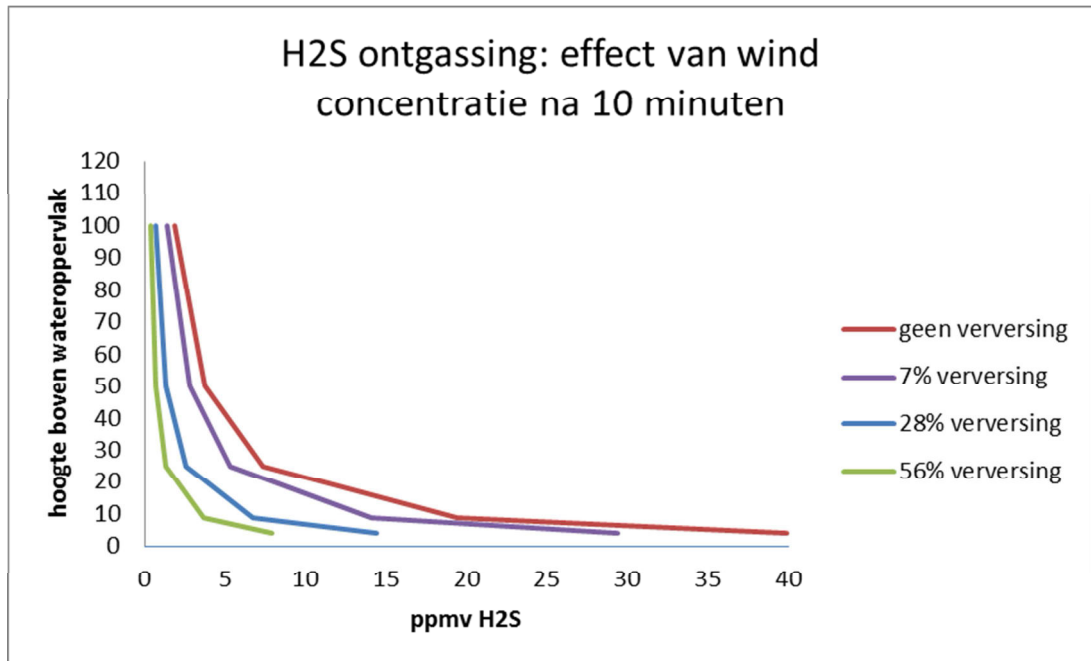
Met de gekalibreerde verdampingswaarde kunnen we ook begrijpen waardoor de concentraties minder snel oplopen als we om de minuut een meting doen (variant A1). Elke meting onttrekt ca. 100 mL lucht uit het doorstroomvat en waarschijnlijk wordt deze hoeveelheid lucht vervangen door vers aangestroomde lucht via lekkage langs het membraan. De blauwe lijn in Figuur 3.5 beschrijft hoe de afvoer van steeds 100 mL H_2S rijke lucht en de vervanging van H_2S -loze lucht tot gevolg heeft dat de eindconcentraties lager worden. Op die manier onttrekken van steeds een beetje lucht komt conceptueel neer op het effect van luchtstroming ofwel wind. Bij het blauwe model uit Figuur 3.5 wordt feitelijk 7% van de lucht elke minuut vervangen door verse lucht,. Dat komt overeen met een luchtsnelheid van ca. 1 meter/seconde, wat overeenkomt met windkracht 1 op de schaal van Beaufort. Wind heeft dus een duidelijk verdunnend effect op de eindconcentraties, hetgeen we door kunnen vertalen naar het effect van wind bij de waterspeelplaats.

Het effect van wind is met het model gesimuleerd, door aan te nemen dat de verdampingsnelheid, de aanvoersnelheid en de temperatuur van het water constant blijven. Figuur 3.6 geeft dan aan wat het effect van wind zou zijn op het luchtvolume van 4 cm hoogte boven het wateroppervlak in het doorstroomvat.



Figuur 3.6 Simulatie van het effect van wind op de concentratietoename bij verdamping vanaf het wateroppervlak in het doorstroomvat.

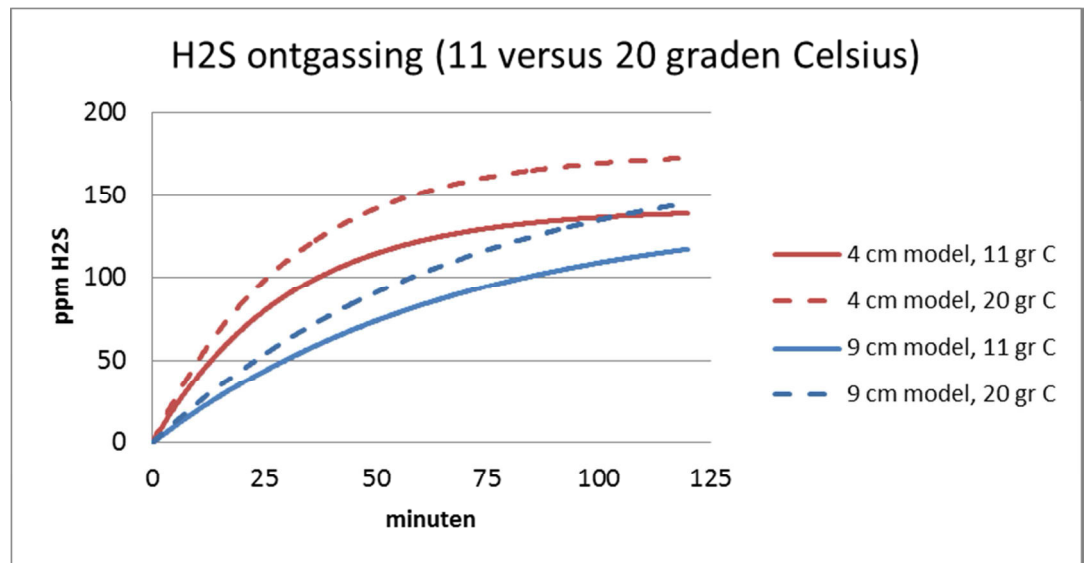
Uit de figuur wordt duidelijk dat het afvoeren van lucht sterk verdunnend werkt op de concentraties; bij 56% verversing, ongeveer windkracht 4, dalen de concentraties duidelijk onder de 10 ppm. Daarbij moet worden bedacht dat het hier om een afgesloten volume gaat; in werkelijkheid zal het H₂S mengsel ook in verticale en horizontale richting kunnen uitstromen, mengen en via advectie en diffusie verdunnen. Dat blijkt ook uit metingen bij de waterspeelplaats (paragraaf 3.3.4) en bij metingen bij het vullen van het zwembad (paragraaf 5.3.2.2).



Figuur 3.7. Simulatie van het effect van wind bij verdunning over een grotere hoogte boven het wateroppervlak.

Dat effect wordt enigszins gesimuleerd door onze metingen in 4 en 9 cm luchtlag in het doorstroomvat met het model door te vertalen naar luchthoogtes van 25, 50 en 100 cm (Figuur 3.7). Onder volledig windstille omstandigheden kunnen dan in de laag boven het wateroppervlak nog hoge concentraties ontstaan, die, naarmate de lucht mengt met een hogere luchtkolom, snel lager worden en onder de 10 ppm blijven. Deze verdunning wordt sterk vergroot als een deel van de lucht wordt afgevoerd met wind. Bij windkracht 4, bij benadering groene lijn, blijven de concentraties dan over de hele kolom onder de 10 ppm.

Een andere gevoeligheid die we hebben onderzocht is het effect van temperatuur. Als het grondwater zeer snel zou opwarmen en zou ontgassen bij 20 graden Celsius, dan zullen hogere concentraties in lucht het gevolg zijn vanwege de hogere evenwichtsconcentratie van H₂S in lucht bij eenzelfde H₂S concentratie in water (Figuur 3.8). Een snelle opwarming zou bijvoorbeeld kunnen ontstaan als het koele grondwater in een door de zon opgewarmde RVS bak van het waterspeeltoestel wordt opgevangen. Met name als een dunne waterlaag boven het warme RVS zou ontstaan, zou de ontgassing dus relatief sneller kunnen verlopen.



Figuur: 3.8 Simulatie van het effect van de temperatuur van het ontgassende water op het concentratieverloop in het afgesloten volume lucht in het doorstroomvat.

Uit de bovenstaande modelbenaderingen kan al een beeld worden gevormd van de belangrijkste factoren die de concentraties in lucht bepalen bij het oppompen van grondwater: Belangrijke factoren zijn:

1. De **concentratie van H_2S in het grondwater**; hoe hoger de concentratie, hoe grotere het concentratieverschil met de lucht en hoe sneller de uitwaseming
2. De **temperatuur van het grondwater**; hoe hoger de temperatuur, hoe sneller de ontgassing
3. De **grootte van het verdampende oppervlak**; hoe groter het oppervlak hoe meer H_2S er per tijdseenheid in de lucht kan worden gebracht
4. **De aanvoersnelheid van het grondwater**: als die groot is ten opzichte van het verdampend oppervlak dan zal de concentratie in het verdampende water hoog blijven en ontgassing stimuleren. Als een combinatie van verdamping van H_2S en afvoer door wind daarentegen tot een snelle afvoer van H_2S leidt, dan kan de aanvoersnelheid van het water een beperkende factor worden. In de experimenten in het doorstroomvat is het verdampende oppervlak de beperkende factor. In andere situaties (zoals bij het vullen van het zwembad, zie hoofdstuk 5) kan ook de aanvoer van H_2S de beperkende factor zijn
5. **De afvoersnelheid van lucht via wind of ventilatie**. Afvoeren van lucht leidt tot lagere concentraties en verdunning, zoals in de Figuren 3.6 en 3.7 is verbeeld.
6. Tenslotte is ook de **manier van oppompen en uitstromen** een belangrijke factor. Oppompen via onderdruk of vacuüm heeft daarbij een sterkere ontgassende werking dan oppompen met overdruk, zoals met een centrifugaalpomp. Het veroorzaken van veel **turbulentie bij de uitstroom** van het water heeft ook een versnellende invloed op de ontgassing. Hetzelfde geldt voor stevig roeren van het water. Eventuele concentratieverschillen in het water worden op die manier uitgemengd waardoor het concentratieverschil met de lucht boven het oppervlak toe zal nemen. Bovendien neemt door de turbulentie ook het contactoppervlak met de lucht toe.

De concentraties die werkelijk in lucht zullen optreden bij het oppompen van grondwater zijn zeer afhankelijk van externe omstandigheden, zoals de windsnelheid, de buitentemperatuur, de temperatuur van de bakken waarin het water wordt opgevangen, het pompdebiet, de grootte van het verdampend oppervlak, maar ook van de manier waarop wordt gepompt

3.3.4 Metingen bij een in bedrijf zijnde waterspeelplaatspomp

De metingen zoals beschreven in de paragrafen 3.2 en 3.3 werden uitgevoerd met een onderwaterpomp. Voordeel is dat bij het pompen nauwelijks ontgassing optreedt en alle ontgassing in en na het doorstroomvat gebeurt. Die manier van pompen is echter minder representatief voor de situatie bij normaal gebruik van de waterspeelplaats. Er was bij de nieuwe metingen ook in mindere mate sprake van een sterke H₂S lucht dan bij de originele handpomp die bij de waterspeelplaats hoort en waarmee in oktober 2014 is bemonsterd (zie rapport Broers 2014). Bij die gelegenheid was er echter geen H₂S monitor beschikbaar voor het meten van concentraties in lucht.

Om de situatie bij regulier gebruik van de waterspeelplaats te simuleren is de pompbuis op 12 februari 2015 ook enige tijd afgepompt met een Honda vacuum pomp die het water aanzuigt en met enig geweld op turbulente wijze spuit in de opvangbak. Met de H₂S monitor is daarbij op diverse plaatsen gemeten. Concentraties van 1 en 2 ppm in lucht waren op veel plaatsen rond de pomp en de opvangbakken te vinden. De maximaal gemeten concentratie bedroeg 4 ppm, vlak bij de waterstraal en direct boven het wateroppervlak van de eerste opvangbak. Gezien de buitentemperaturen in februari mag worden verwacht dat in een zomersituatie een snellere ontgassing zou optreden, omdat H₂S hogere evenwichtsconcentraties heeft bij hogere temperatuur (zie Figuur 3.8). De metingen bevestigen wel dat relatief snel verdunning optreedt omdat de maximumconcentratie van 4 ppm ruim 10 keer lager ligt dan de concentraties na 10 minuten in het doorstroomvat. Problemen zijn dus met name te verwachten bij windstille omstandigheden en hogere temperaturen. Daarbij zou ook opwarming van het metaal van het waterspeeltoestel een rol kunnen spelen, in combinatie met het ontwerp van het toestel waarbij water zich over een groot oppervlak verspreid tot een relatief dunne laag. Gevolg daarvan is dat deze dunne laag water relatief snel kan opwarmen wat ontgassing zal bevorderen.

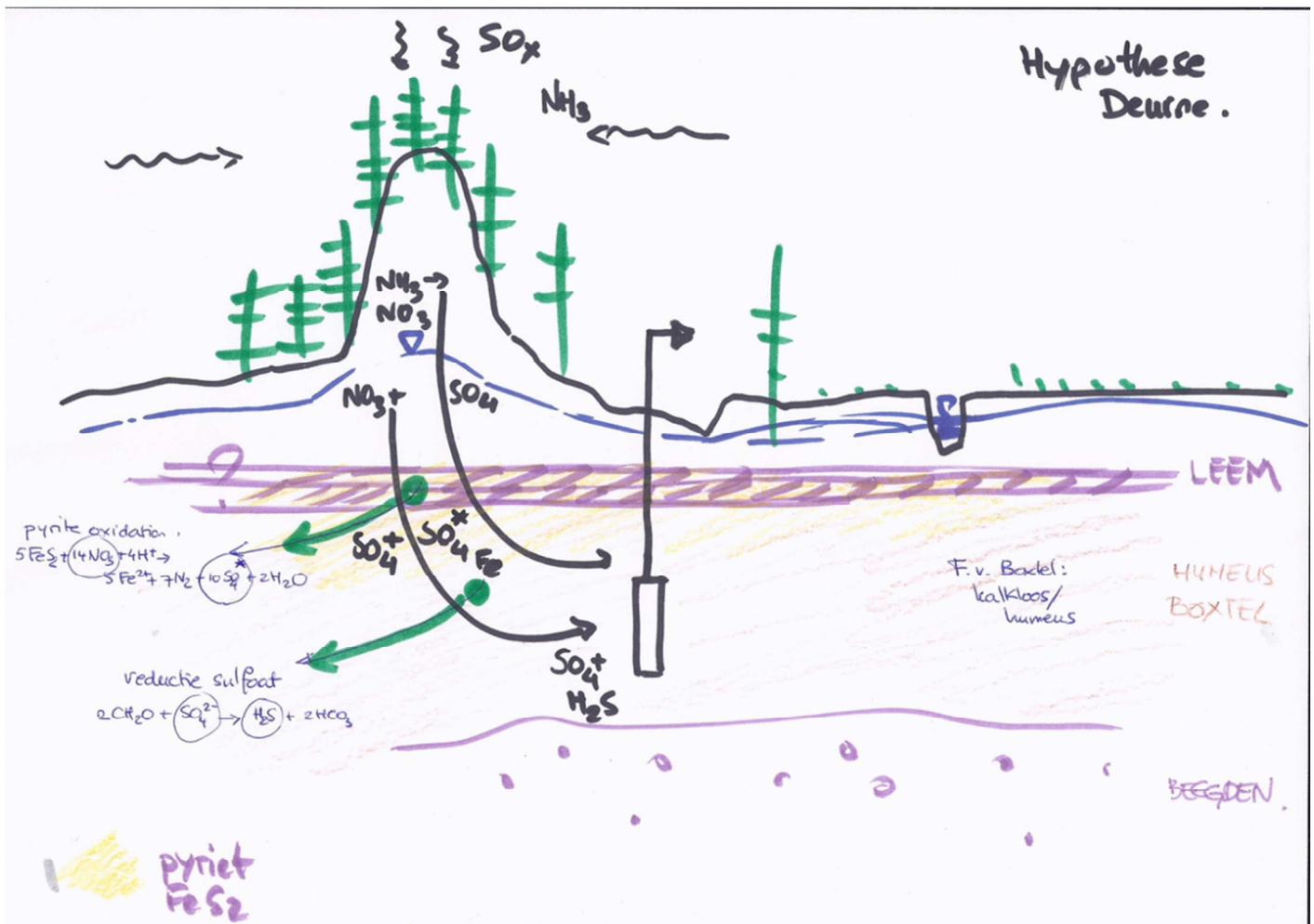
De manier van oppompen bij het waterspeeltoestel – via een zuigpomp – en het vrije, turbulente verval na de uitstroomopening naar de bakken bespoedigt het ontgassen. Ook de vorm en het materiaal van de opvangbakken van het waterspeeltoestel is relatief ongelukkig; het water wordt al snel in een dunne laag over een groot oppervlak verspreid en flensranden rond de bakken houden het water enigszins gevangen.

3.4 Nader aanscherping van de hypothese over Deurne

Op basis van alle metingen die zijn uitgevoerd rond het waterspeeltoestel is de hypothese uit het onderzoek van Broers (2014) verder aangescherpt. Deze basishypothese zullen we vervolgens in Hoofdstuk 4 testen op andere locaties in Brabant.

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 (ca 0,7 mg/L als H₂S) wijzen op sulfaatreductie, in een omgeving waar nog sulfaat in grote mate aanwezig is. Het voorkomen van dergelijke hoge H₂S concentraties hangt samen met de hoge reactiviteit van de ondergrond ter plaatse en met name van de beschikbaarheid van het organisch materiaal in de Formatie van Boxtel. In dit onderzoek is beter vast komen te staan dat het H₂S op de diepte van het filter (10-15 m onder maaiveld) ontstaat en niet zozeer van bovenaf of onderaf toestroomt. Het water waarin de hoogste sulfideconcentraties voorkomen is ca. 10-15 jaar oud, wat normaal is voor infiltratie in een gebied zonder sloten (Broers et al. 2009). Uitgesloten kan dus worden dat het water een herkomst heeft die verband houdt met de breuken in de nabijheid, of dat verkeerd installeren van de put er mee verband houdt. Ook kunnen we uitsluiten dat het H₂S op grote diepte wordt geproduceerd en in de vorm van gasbellen onder de Brabantse Leem blijft hangen; vlak onder die leemlaag zijn de concentraties H₂S lager dan in het dieptebereik van de filters van het waterspeeltoestel.

Figuur 3.9 schetst de situatie ter plaatse. Water infiltreert in het bosgebied rond de waterspeelplaats. In het water is sulfaat en nitraat aanwezig, zoals ook in andere bosgebieden in Noord-Brabant. Uit gegevens uit het landelijk en provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit in Noord-Brabant blijkt bijvoorbeeld dat grondwater zo'n 15 jaar geleden infiltreerde zo'n 50 mg/l sulfaat bevatte en zo'n 40-60 mg/l nitraat. Bij infiltratie door de Brabantse leemlaag en de daaronder gelegen organische en sulfiderijke lagen in de Formatie van Boxtel wordt het nitraat omgezet naar stikstofgas. Dat wordt ook bevestigd door de TDG metingen die wijzen op ca. 30 mg/l nitraat die is omgezet naar N₂-gas. Vermoedelijk reageerde het nitraat met de sulfides in de sedimenten waardoor de sulfaatconcentraties zijn toegenomen naar de gemeten waarden van 86-100 mg/l. Dit sulfaathoudende water reageert ergens tussen 10 en 20 meter met aanwezige lagen met veel organische stof, zoals humeus zand en klei en/of veen- en gyttjalaagjes. Daarbij wordt een klein deel van het sulfaat gereduceerd tot sulfide. Door de lage pH van het grondwater in het bosgebied bevindt deze sulfide zich in de vorm van H₂S in het water. H₂S is vluchtig en ontgast gemakkelijk bij oppompen. De lage pH zorgt er ook voor dat veel van het ijzer in de ijzersulfiden in oplossing blijft als Fe(II) en dat de sulfides niet direct neerslaan als Fe-sulfide. Die lage pH is in Brabant niet ongebruikelijk, omdat de Brabantse ondergrond op veel plaatsen tot aanzienlijke diepte kalkloos is.



Figuur 3.9 Een conceptuele schets van de hydrochemische en hydrogeologische situatie ter plaatse van het waterspeeltoestel in het Zandbos te Deurne

De combinatie van een reactieve, organisch rijke bodem, de beschikbaarheid van sulfaat en een lage pH zorgt voor omstandigheden waarin een klein deel sulfaat kan worden omgezet naar H_2S dat bij oppompen kan ontgassen

3.5 Metingen in water en lucht elders in Deurne

Op 28 november 2014 is nog op een andere plaats in de gemeente Deurne uitgebreid gemeten aan water en lucht, waar een particuliere put is waarmee de tuin wordt besproeid en een zwembad gevuld. Omdat deze resultaten helpen bij de hypothese over de situatie in Deurne, worden ze al in dit hoofdstuk behandeld.

Deze locatie in Deurne is ook bezocht tijdens de bemonsteringscampagne van het expertpanel (Boukes et al. 2014), maar er zijn toen geen H_2S metingen van het water verricht. Ook is er toen niet rechtstreeks uit het pompfilter bemonsterd, maar zijn monsters genomen van water dat al door een waterbehandelingsinstallatie was gegaan. Deze waterbehandelingsinstallatie ontijzert het water voordat het als sproeiwater in de tuin wordt gebruikt of voor het vullen van een openlucht-zwembad. Tijdens ons bezoek op 28 november 2014 was de particuliere eigenaar van de put bereid om het pomphuis uit te laten bouwen, zodat wij toegang kregen tot de pompbuis zelf en direct het grondwater konden bemonsteren. Vanuit die buis is op gelijke wijze als bij de waterspeelplaats bemonsterd met behulp van de onderwaterpomp.



Figuur 3.10. Bemonstering van de put bij het zwembad. De opvoerpomp is daarbij uitgebouwd om reguliere bemonstering mogelijk te maken

Over de precieze locatie van de put doen we geen mededelingen om de privacy van de particuliere eigenaar te beschermen. Van belang is wel dat de put minder dan 2 kilometer van de locatie van het Zandbos is gelegen, in een buitenwijk van Deurne, in een gebied dat voorheen landbouwgebied was.

De concentratie H_2S in het water op deze locatie blijkt even hoog als dat van het water bij de waterspeelplaats, nl. $0,70 \text{ mg/l S}^{2-}$. Daaruit concluderen wij dat de H_2S problematiek niet beperkt blijft tot de lokale omgeving van de waterspeelplaats in het Zandbos, maar in een groter gebied speelt. Ook bij deze tweede locatie in Deurne is sprake van water met een lage pH en een hoge ijzerconcentratie (zie Tabel 3.3). Deze hoge ijzerconcentraties zijn de reden dat in de bredere omgeving van Deurne veel ontijzeringsinstallaties zijn geplaatst omdat er bij het sproeien van tuinen en andere particulier gebruik zeer veel neerslag van ijzerhydroxiden plaats

vindt die planten en terrassen van een oranjebruine aanslag voorziet (mond. med. Henry van Kleef, installatiebedrijf Aquahandling Helmond). Ook bij bijvoorbeeld putten voor veedrenking zijn ontijzeringsinstallaties geplaatst, vaak in combinatie met een mogelijkheid om de hardheid van het water te verhogen.

Tabel 3.3: Analyseresultaten van de bemonstering van de tweede locatie in Deurne

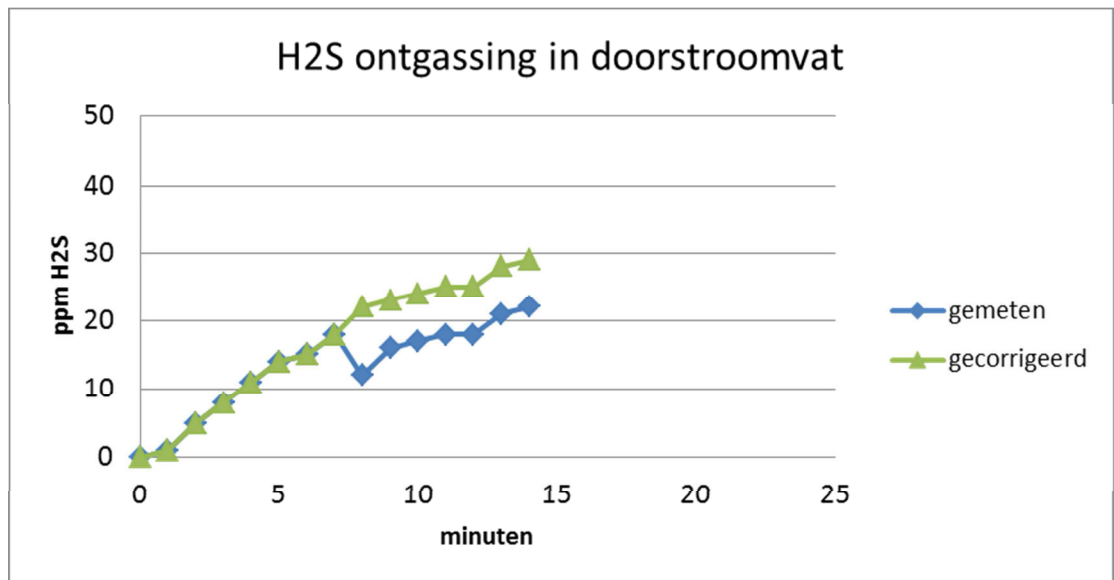
Parameter	Put bij particulier zwembad (28 november 2014)
Diepte (m -mv)	Ca. 18-30 m -mv
pH	5,29
EGV	409
Ca (mg/l)	19
Fe (mg/l)	29
Mg (mg/l)	7,6
K (mg/l)	1,8
Na (mg/l)	19
SO₄ (mg/l)	113
Cl (mg/l)	33
NO₃ (mg/l)	< 0,5
HCO₃ (mg/l)	< 5
S²⁻ (mg/l)	0,70
CH₄ (mg/l)	0,118
Som kationen (meq/l)	3,56
Som anionen (meq/l)	3,29

Uit vergelijking van Tabel 3.1 en 3.3 blijkt dat de watersamenstelling van de waterspeelplaats en deze particuliere put grote overeenkomsten vertoont. In beide gevallen is sprake van vergelijkbare sulfaat- en ijzerconcentraties en een lage pH. In het geval van de particuliere put is met name sprake van een hogere chlorideconcentratie die wijst op infiltratie in een landbouwgebied of een bebouwd gebied. Dat verklaart ook de wat hogere EGV van het water. Het voorkomen van water met een hoge H₂S concentratie is dus niet beperkt tot bosgebieden, maar komt blijkbaar ook in landbouw- en bebouwde omgevingen voor. Dit ondersteunt de in paragraaf 3.4 geformuleerde hypothese dat het met name de aanwezigheid van een reactieve ondergrond is met beschikbaar organisch materiaal, in combinatie met een lage pH en beschikbaar sulfaat die tot de omstandigheden leidt dat H₂S wordt geproduceerd.

Hoge H₂S concentraties komen niet alleen voor in bosgebieden, maar ook in landbouwgebieden en bebouwde omgevingen.

Bij de particuliere put zijn ook gelijktijdig luchtmetingen verricht. Figuur 3.11 geeft de resultaten hiervan weer. Bij de particuliere put werkten we nog met metingen om de minuut, die zoals blijkt uit paragraaf 3.3.3 tot een wat minder snelle concentratiestijging leiden doordat steeds een beetje H₂S wordt afgevoerd. De concentraties liepen ook bij de particuliere put echter op naar 40 ppm. Ten tijde van deze proef voerden we de procedure nog iets anders uit, en verversten we de lucht

in het doorstroomvat nog niet voorafgaand aan een nieuwe proef. De getoonde toename van 0 naar 22 ppm is gemeten als een toename van 18 naar 40 ppm, en later gecorrigeerd. Een verdere correctie is doorgevoerd, omdat tijdens de proef de concentraties plotseling daalden, waarschijnlijk ten gevolge van een gaslek en het toestromen van verse lucht. Met deze correcties ontstaat een soortgelijk beeld als bij de waterspeelplaats; sterk oplopende concentraties H_2S . In vergelijking met de metingen bij de waterspeelplaats is de toename minder snel, ook al is de H_2S concentratie in het water vrijwel gelijk. Mogelijk heeft het iets hogere opgeloste stofgehalte van de put tot gevolg dat het water iets minder snel ontgast. Herhaling van de proef bij de particuliere put is vanuit budgetoverwegingen niet uitgevoerd, mede omdat de pomp dan opnieuw door de installateur zou moeten worden uitgebreid. Wel zijn bij deze put aanvullende luchtmetingen uitgevoerd bij het vullen van het zwembad om de blootstellingssituaties in hoofdstuk 5 te kunnen onderbouwen (zie aldaar).



Figuur 3.11. Ontgassing van het water van de put bij het zwembad in Deurne in een doorstroomvat met een luchtvolume van 2,1 liter. Concentratie in het water = 0,70 mg/L S^{2-} , debiet is 2 liter per minuut.

Het vrijkomen van H_2S bij de waterspeelplaats in Deurne staat niet op zichzelf. Ook elders in de directe omgeving van worden vergelijkbare concentraties in water gemeten en ontgast H_2S wat in een afgesloten volume kan leiden tot hoge concentraties in lucht.

3.6 Conclusies Deurne

Op basis van de voorgaande paragrafen worden voor de situatie bij de waterspeelplaats en de particuliere put te Deurne de volgende conclusies getrokken:

Over de oorzaken van het H₂S in het water

- De combinatie van een reactieve, organisch rijke, kalkloze bodem, een lage pH en de beschikbaarheid van sulfaat zorgt voor omstandigheden waarin een klein deel van het sulfaat kan worden omgezet naar H₂S dat bij oppompen kan ontgassen
- In de omgeving van Deurne blijkt dit proces tot concentraties van 0,70 mg/l S²⁻ in grondwater te kunnen leiden. Deze concentraties in het water zijn zeer goed reproduceerbaar indien ze on-site worden gemeten, ook bij grote tussenpozen van bemonstering.
- Deze hoge H₂S concentraties komen voor op locaties waar het water in een bosgebied infiltreerde (de waterspeelplaats) maar ook waar de watersamenstelling werd bepaald door bronnen uit de landbouw of een bebouwde omgeving (particuliere put). In beide gevallen bevat het water voldoende sulfaat als bron van de reactie waarbij H₂S wordt gevormd. Slechts een klein deel van het sulfaat is daarbij omgezet in sulfide.
- De sulfideconcentraties in het grondwater worden ter plekke in de ondergrond gevormd waar sulfaat uit het grondwater reageert met organisch materiaal in de organisch rijke Formatie van Boxtel.
- De lage pH van het water in de Boxtel Formatie heeft tot gevolg dat ijzer en H₂S in het water opgelost blijven en dat er geen neerslag plaats vindt van ijzermonosulfide als vaste fase in het sediment. De lage pH is dus een voorwaarde voor de relatief hoge H₂S concentraties in het water
- Het vrijkomen van H₂S bij de waterspeelplaats in Deurne staat niet op zichzelf. Ook elders in de directe omgeving van worden vergelijkbare concentraties in water gemeten en ontgast H₂S wat in een afgesloten volume kan leiden tot hoge concentraties in lucht
- De hoge sulfideconcentraties in het grondwater in Deurne worden niet veroorzaakt door organisch materiaal dat tijdens het boren is ingebracht, maar hebben te maken met reactief organisch materiaal in de ondergrond zelf.
- De sulfideconcentraties bij de waterspeelplaats houden niet rechtstreeks verband met de nabijheid van de Peelrand breukzone, maar zijn ontstaan in water dat ca. 15 jaar geleden als regenwater is geïnfiltreerd in de bodem bij Deurne
- Ontgassen van water met 0,7 mg/L S²⁻ kan leiden tot concentraties > 50 ppm in in een afgesloten volume lucht. Er is een consistente relatie afgeleid voor de toename van de concentraties lucht in de tijd bij bekende waterdebieten en volumes.

Over de hoogte van de concentraties die in lucht kunnen worden gemeten

- Bij 0,7 mg/L S²⁻ in water kunnen in een evenwichtssituatie volgens Henry's Law concentraties tot 140 ppm in lucht ontstaan bij een watertemperatuur van ca. 11 graden
- In de experimenten lopen de concentraties op tot boven de 50 ppm en modelmatig kan aannemelijk worden gemaakt dat die concentraties inderdaad tot 140 ppm kunnen oplopen als eindsituatie in een afgesloten volume

- Hoge concentraties H₂S vormen zich vooral direct boven het wateroppervlak waaruit het H₂S ontgast. Bij volkomen windstille omstandigheden kunnen binnen een kwartier in de eerste 10 cm vlak boven zo'n oppervlak concentraties van boven de 50 ppm ontstaan. Een klein beetje wind heeft echter al een sterk verdunnend effect.
- De concentraties die werkelijk in lucht zullen optreden bij het oppompen van grondwater zijn zeer afhankelijk van externe omstandigheden, zoals de windsnelheid, de buitentemperatuur, de temperatuur van de bakken waarin het water wordt opgevangen, het pompdebiet, de grootte van het verdampend oppervlak, maar ook van de manier waarop wordt gepompt.
- De manier van oppompen bij het waterspeeltoestel – via een zuigpomp – en het vrije verval na de uitstroomopening naar de bakken bespoedigt het ontgassen en is dus ongelukkig in het geval van H₂S rijk water
- Ook de vorm en het materiaal van de opvangbakken van het waterspeeltoestel is relatief ongelukkig; het water wordt al snel in een dunne laag over een groot oppervlak verspreid en flensranden rond de bakken houden het water enigszins gevangen. Daarnaast warmt het RVS snel op bij instraling op een zomerse dag waardoor de watertemperatuur van het ontgassende water mogelijk snel oploopt, hetgeen ontgassing zal stimuleren.

We hebben de situatie in Deurne relatief uitgebreid onderzocht omdat we daarmee een goed beschreven en geanalyseerde referentielocatie te hebben waardoor we gericht na kunnen gaan of dit op andere plaatsen in Brabant zou kunnen optreden. In Hoofdstuk 4 wordt deze ruimtelijke analyse beschreven.

4 Waar kan het nog meer spelen in Brabant?

4.1 Aanpak

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. Uit de analyse van de situatie van Deurne is gebleken dat een reactieve ondergrond met veel organisch materiaal een cruciale factor is bij het ontstaan van hoge concentraties H_2S in het grondwater. In paragraaf 4.2 is beschreven wat daarover bekend is en is een kaart vervaardigd die potentiële gebieden lokaliseert waar H_2S vorming potentieel mogelijk is. Ook is geïnventariseerd waar door gebruikers van grondwater wordt gerapporteerd over een "rotte eieren" geur bij het oppompen van grondwater (paragraaf 4.3). Op basis van beide informatiebronnen is een selectie gemaakt van putten die mogelijk verhoogde concentraties H_2S te zien zouden kunnen geven. Een selectie van die putten is vervolgens bemonsterd. Daarbij is een complete analyse van de waterchemie uitgevoerd en zijn in-situ H_2S concentraties bepaald in het water, zodat de hypothese over het voorkomen kon worden getest. Daarbij is geen volledigheid mogelijk; het betreft een eerste inventarisatie die bedoeld is om de hypothese over de ruimtelijke verbreiding van de problematiek te toetsen.

4.2 Waar is de ondergrond in Brabant mogelijk reactief voor sulfaat

Voor de afbakening van gebieden met potenties voor H_2S is vooral nagegaan waar zich in de ondergrond reactief organisch materiaal bevindt. Van de factoren die waarschijnlijk bepalend zijn voor de reactie zijn de sulfaatconcentratie en de lage pH in Brabant namelijk ruimschoots voorhanden. De reactant sulfaat is op het niveau tot 30 m diepte eigenlijk overal in voldoende mate aanwezig is en dus niet limiterend voor de reactie. Er is dus voldoende zwavel in het grondwater aanwezig. Sulfaatconcentraties tussen 50 en 150 mg/l worden zowel onder bos- als landbouwgebieden in Noord-Brabant gevonden (zie bijv. Broers 2002). Nog hogere concentraties sulfaat komen voor waar zich pyriet in de ondergrond bevindt dat door zuurstof of door nitraat wordt geoxideerd en op die manier een aanvullende bron van sulfaat is (Broers & Buijs 1998, Zhang et al. 2009). Ook een lage pH is in Noord-Brabant algemeen, zowel onder bos- als onder landbouwgebieden (Broers 2002). Dit hangt ermee samen dat de Brabantse ondergrond voor een groot deel kalkloos is en verzurende processen daardoor nauwelijks worden gebufferd. Door die lage pH blijft ijzer in oplossing en slaat het gevormde sulfide niet neer als FeS , waardoor het H_2S deels in het water blijft.

De limiterende factor voor de vorming van H_2S is daarmee vooral het reactief organisch materiaal in de ondergrond; dat kan voorkomen als veen-en gyttjelaagjes, als brokjes hout, maar ook als humeuze bijmenging in bijvoorbeeld zandige klei en zavel. Een geologische Formatie waarvan bekend is dat die veel van dit soort organisch materiaal omvat is de Formatie van Boxtel. Dat is de Formatie waarin zich in Deurne het H_2S vormt. Een andere kandidaat in Noord-Brabant is de Formatie van Waalre, die vooral in westelijk Brabant voorkomt in het dieptetraject tot 40 meter. De kenmerken van beide Formaties worden hieronder kort besproken. In het midden van het zandgebied van Noord-Brabant komt in de ondiepe ondergrond een andere Formatie voor die veel grover is ontwikkeld en die relatief weinig organische lagen kent: de Formatie van Sterksel. Vorming van H_2S

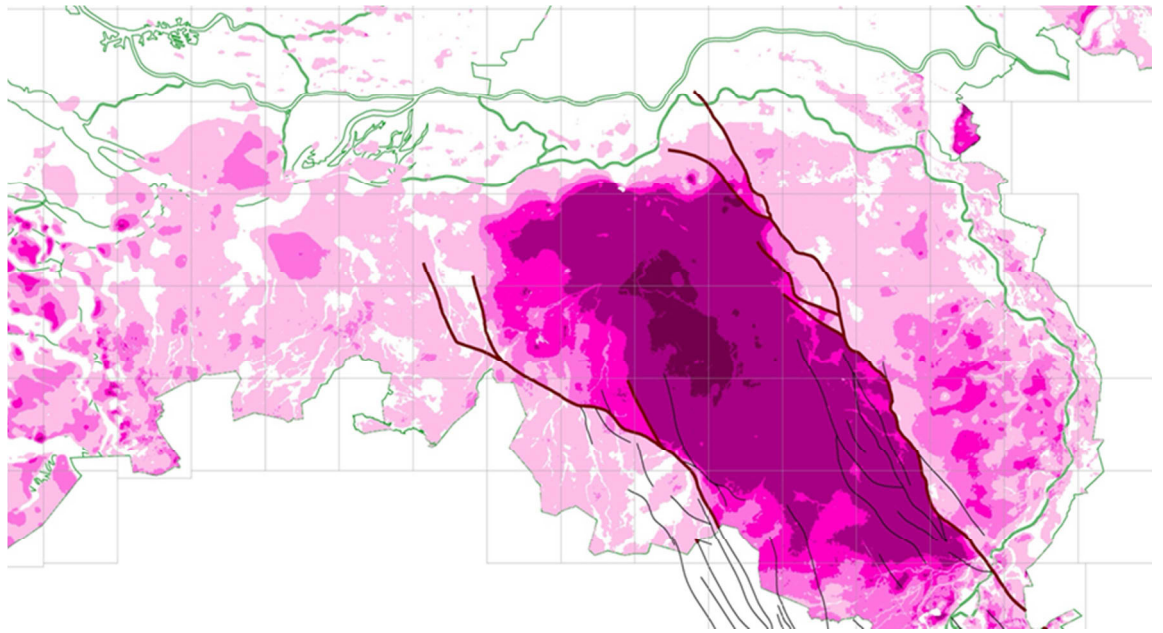
ligt daar veel minder voor de hand. Hetzelfde geldt voor de Holocene kleilagen in het noordelijk deel van de provincie. Vaak zijn deze kleilagen kalkhoudend en vinden we daar veel hogere pH's. Ook daar ligt in-situ vorming van H₂S minder voor de hand.

Omdat de H₂S problematiek in Deurne zich concentreert in grondwater dat relatief ondiep wordt onttrokken hebben we ons in dit onderzoek beperkt tot lagen met organisch materiaal in de bovenste 30 tot 50 meter. Op grotere diepten in Brabant komen ook lagen voor met hoge gehalten organische stof, zoals in de Formatie van Breda, en op grotere diepte in bruinkoollagen in de Kiezeloolliet Formatie (Laagpakketten van Brunssum, Venlo en Reuver). Op die diepten is het water echter vaak al neutraal qua pH en bepalen andere processen het vrijkomen van H₂S. Inventarisatie van die lagen viel buiten het bestek en budget van deze opdracht.

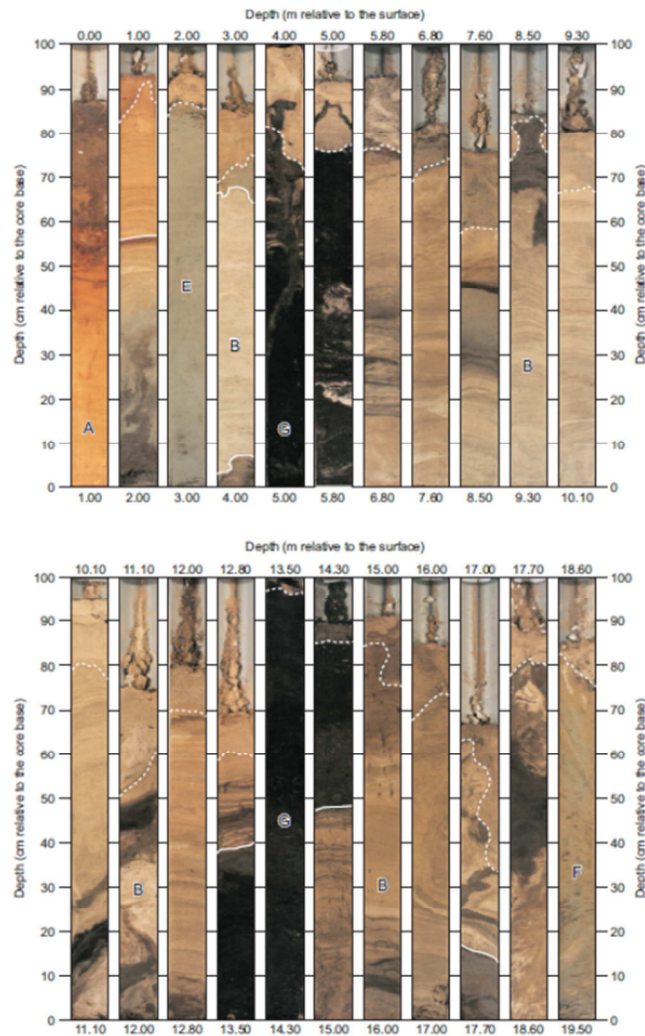
4.2.1 Formatie van Boxtel

De Formatie van Boxtel is in detail bestudeerd door Jeroen Schokker voor zijn proefschrift (Schokker 2003). Bij de beschrijving is gebruik gemaakt van dit proefschrift en zijn veldkennis van het voorkomen van organisch rijke lagen.

De Formatie van Boxtel is met name aanwezig in de Roerdalslenk. Ze is afgezet in een periode van in totaal 500.000 jaar in dit tektonische dalingsgebied met een maximale dikte van ongeveer 35 meter. De afzettingen zijn in het algemeen fijnkorrelig en gevormd door lokale beeksystemen en door wind; het zijn zogenaamde fluvio-eolische afzettingen. Ook vond er in het gebied in dit tijdsbestek verschillende keren veenvorming plaats, juist in de warmere perioden tussen de ijstijden, de zogenaamde interglacialen. In het verleden werden deze afzettingen gerekend tot de zogenaamde Nuenengroep. In de periode van afzetting bleven de belangrijkste beeksystemen redelijk op hun plaats; dus waar nu beken stromen was dat in het lange geologische verleden meestal ook het geval. Het gebied is in die gehele afzettingsperiode relatief nat geweest, zodat veenvorming op de lagere plekken kon ontstaan. Ook leidde dat er toe dat tussen die beeksystemen op een natte bodem werd fijn silt werd ingevangen dat vanuit de verre Noordzeebekken werd aangevoerd. Deze siltlagen vormen nu op veel plaatsen een leemlaag, onder andere in de nabijheid van het Zandbos. Die leemlaag werd in het verleden aangeduid als Brabantse Leem, en wordt tegenwoordig aangeduid als Laag van Liempde.



Figuur 4.1 Verbreiding en dikte van de Formatie van Boxtel. De dikste afzettingen komen voor in het centrale deel van de Roerdalslenk, in de omgeving van Eindhoven, Best en Boxtel. Ook rond Deurne is het pakket van aanzienlijke dikte, ca. 20 meter. Bron: Digitaal Geologisch Model, TNO Geologische Dienst.

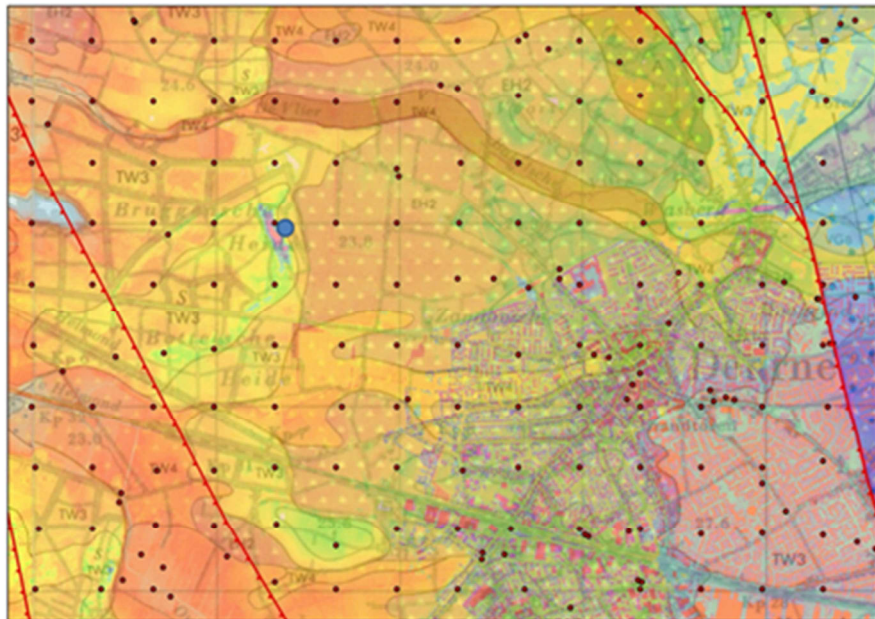


Figuur 4.2. Voorbeeld van een boorkolom van de Formatie van Bodegraven. Rond 5 meter komt hier een dikke veenlaag voor die uit de Eemien periode stamt (zwart matreiaal). Ook dieper in het profiel komt veen voor, alsmede diverse humeuze inschakelingen in het fijnkorrelige zandpakket. Op ca. 2-3 meter diepte is de Brabantse Leem te zien.

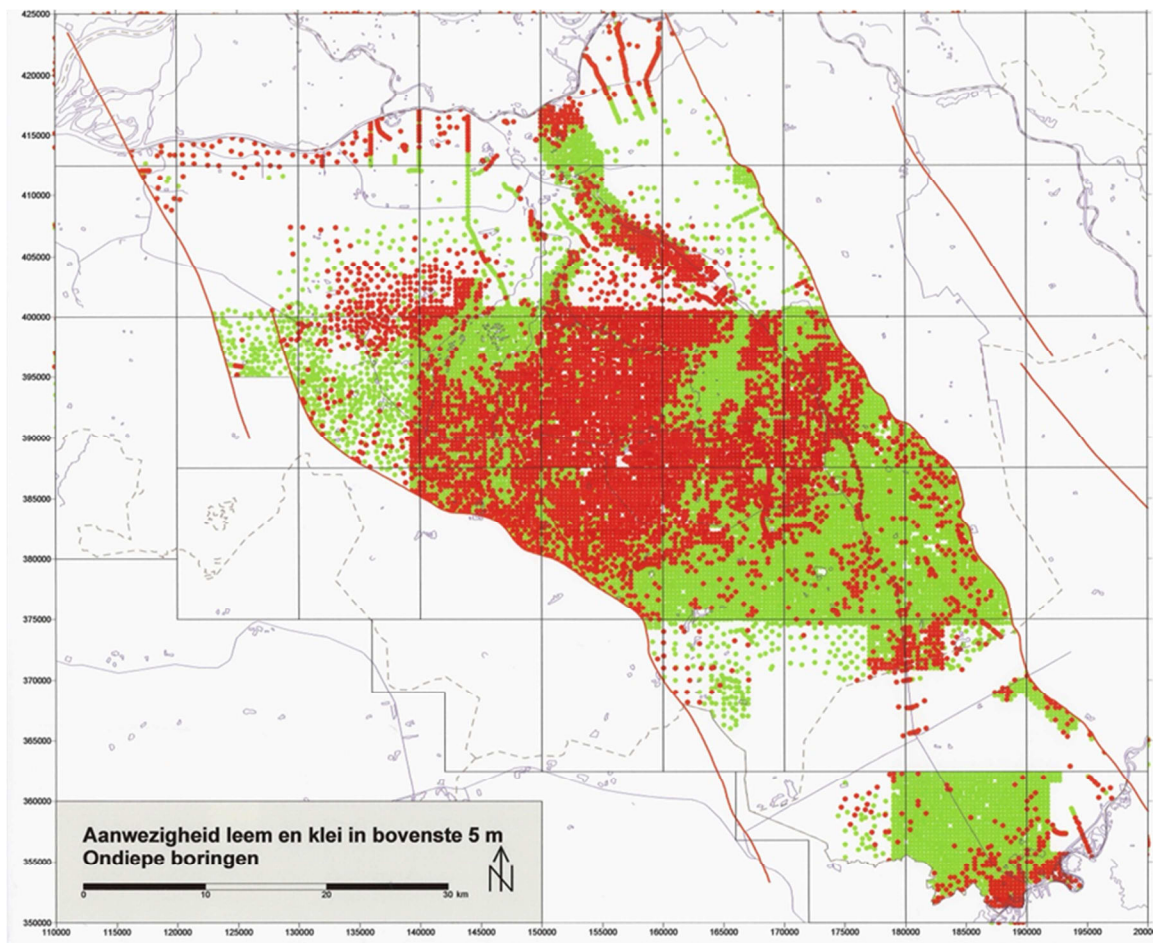
De Formatie van Bodegraven bevat in het algemeen hoge gehalten organische stof, o.a. in de vorm van veenlaagjes, gyttjalaagjes en humeuze zanden en klei. Dit veen is, behalve in de huidige warme tijd, gevormd gedurende tenminste twee verschillende oudere interglaciale perioden. Sedimentaire en pollen-analytische gegevens tonen aan dat zowel de aanwezigheid als de uitgestrektheid van interglaciale afzettingen bepaald wordt door de lokale grondwaterstand op het moment van vorming. Relatief veel organische lagen komen voor in het gebied rond Eindhoven en in het gebied rond Deurne (mond. mededeling Jeroen Schokker, zie ook Figuur 4.3).

De geologische situatie rond de waterspeelplaats

Hieronder is beeld te zien van de Geologische Kaart in de omgeving van Deurne. Ten westen van de speelplaats (blauwe stip) is sprake van dekzand en stuifduinen van de Formatie van Twente. Ter plekke en ten oosten van de speelplaats ligt het dekzand op de Formaties van Eindhoven en Boxtel en komt ondiep de Brabantse Leem voor die is weergegeven met een geel driehoekjesmotief. Die Brabantse Leem komt vooral voor tussen de huidige beekdalen. 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).



Het voor het waterspeeltoestel onttrokken water komt dus uit de onder de Brabantse Leem gelegen Formatie van Boxtel. De boorbeschrijvingen uit de omgeving spreken van “matig humeus”, “spoor hout” en uit de beschikbare geochemische analyses blijkt dat er ook op diverse diepten zwavel wordt gemeten, die overeen zouden komen met ca. 0,1 tot 0,2% pyriet in de ondergrond (zie paragraaf 3.2.3)



Figuur 4.3. Overzicht van boringen die de Formatie van Boxtel omvatten. De rode locaties bevatten klei en/of leem, en dit patroon komt vaak overeen met boringen waarin ook organische lagen voorkomen (ongepubliceerd materiaal Jeroen Schokker)

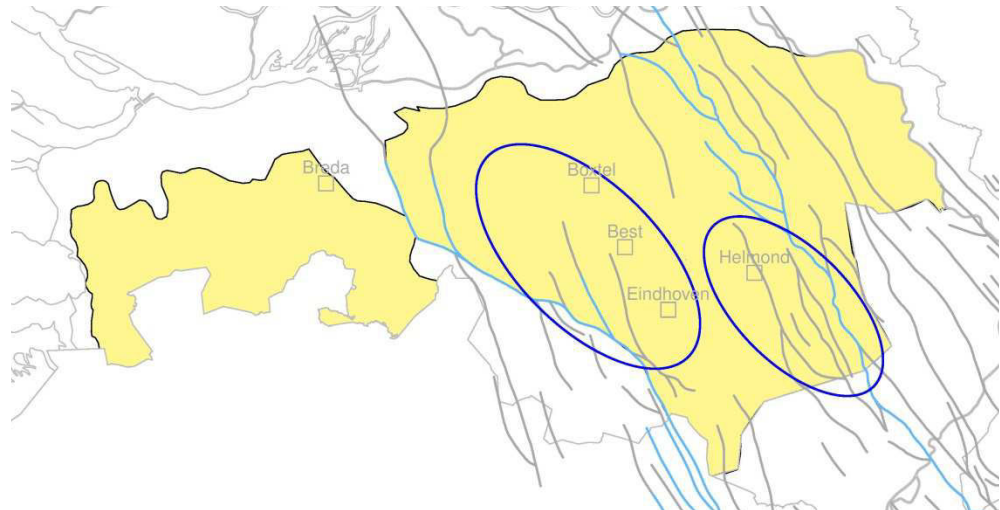
4.2.2 Formatie van Waalre

Een andere Formatie waarin relatief veel klei en organisch materiaal voorkomt in de ondiepe ondergrond is de Formatie van Waalre. Deze Formatie komt vooral in westelijk Brabant voor. In het algemeen bestaat ze uit een afwisseling van klei en zand en is ze meestal kalkloos. Meestal wordt de Formatie naar boven toe fijner (fining upward sequence) en soms zijn er enkele van deze cycli boven elkaar zichtbaar. Boven in het profiel komen daardoor wat dikkere kleilagen voor, die vaak humeus zijn en die vaak ook pyriet bevatten. In het westelijk deel van Noord-Brabant komen direct onder de kleilagen vaak enkele meters dikke lagen voor die uit zeer fijn tot matig fijn zand bestaan en die sterk gelaagd zijn met dunne zwak tot uiterst siltige of zandige kleilaagjes. De Formatie bestaat uit oudere rivierafzettingen uit het Pliocen en vroeg Pleistoceen en in westelijk Brabant ook uit wadafzettingen (Kasse 1988). Met name in het laagpakket van Woensdrecht is de bovenste kleilaag plaatselijk sterk humeus tot weinig.

Voor dit onderzoek is de Formatie van Waalre relevant voor zover ze in de ondiepe ondergrond voorkomt, wat het geval is in westelijk Brabant. De Formatie komt ook voor in de Roerdalslenk, maar dan op grotere diepte als scheidende laag onder de goede aquifer van de Sterksel Formatie.

4.2.3 De potentiële H₂S kaart

Figuur 4.4 toont de gebieden waar op basis van de geologische gesteldheid van de ondergrond omstandigheden voorkomen die het voorkomen van substantiële concentraties H₂S in het grondwater mogelijk maken. Het gebied omvat het verspreidingsgebied van de Formaties van Boxtel en de Formatie van Waalre (zie voorgaande paragrafen). In het gebied waar de Formaties van Sterksel en de Holocene rivier- en zeeklei voorkomen is de kans op H₂S aanzienlijk kleiner.



Figuur 4.4. Kaart met gebieden (geel gemarkeerd) waar H₂S potentieel in de ondiepe ondergrond tot 40 m diepte kan voorkomen in Noord-Brabant. De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Boxtel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H₂S concentraties hier hoger wordt geschat dan in de rest van het gebied. Blauwe lijnen geven de belangrijkste breuken weer die de Roerdalslenk aan de west- en oostzijde begrenzen. De breuk tussen Oss en Deurne is de Peelrandbreuk. De breuk bij Tilburg wordt Feldbiss genoemd. Grijs lijnen markeren de positie van minder belangrijke nevenbreuken in de ondergrond.

De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Boxtel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H₂S concentraties hier hoger wordt geschat dan in de rest van het gebied. Dit is een indicatie op basis van expert judgement, voortkomend uit de geologische expertise uit het promotiewerk van Jeroen Schokker. Hij baseert zich op de waarneming dat zich met name veel veenlaagjes en organische rijkjes voordoen waar de Formatie van Boxtel relatief leemrijk is ontwikkeld. Waarschijnlijk hebben die gebieden in het geologische verleden ook een lagere, nattere positie in het landschap gehad waardoor veenvorming en accumulatie van organisch verspoeld materiaal zich daar concentreerde. Er is bewust voor gekozen deze gebieden met relatief veel organische lagen in de ondergrond met schetsmatige grove ellipsvormen te markeren, omdat de precieze begrenzing niet op voorhand is vast te stellen. De ellipsen geven dus een denkmodel weer, waarin we de plaatsen met de grootste kansen op organische lagen schetsmatig hebben gemarkeerd.

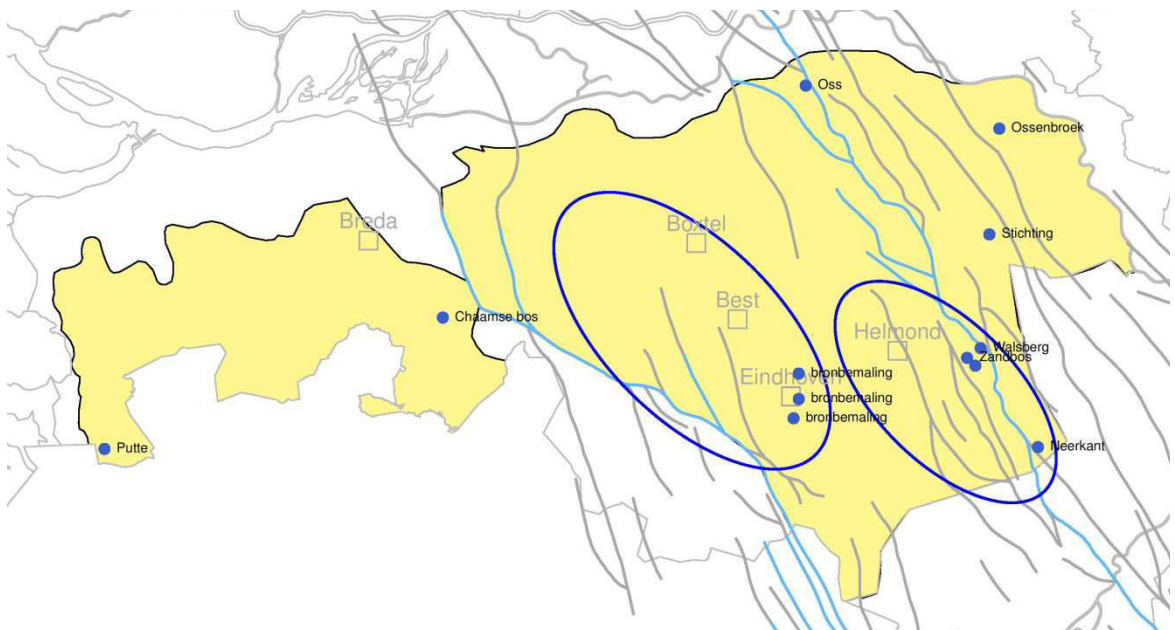
De meest westelijke ellips omvat het gebied rond Eindhoven, Best en Boxtel waar de Formatie van Boxtel het relatief dik is ontwikkeld (zie Figuur 1). De zuidoostelijke ellips omvat de regio van Deurne en Helmond. De indruk bestaat dat dit laatste gebied gedurende lange perioden in de laatste 500.000 jaar relatief nat is geweest, doordat het maaiveld in de Roerdalslenk een helling richting het noordoosten had, en het gebied ten oosten hiervan relatief werd opgeheven door tektonische processen die de Peelrandbreuk activeerden. Dat het gebied relatief nat is blijkt ook

uit de loop van de Aa die hier een NW oriëntatie heeft net ten westen van deze breukzone. Mogelijk dat het gebied waarin veel organisch materiaal aanwezig is zich nog verder noordwestelijk uitstrekt. Dat zou verklaren waarom daar ook in het diepere grondwater relatief anoxische omstandigheden voordoen, zoals bijvoorbeeld blijkt uit verhoogde methaanconcentraties in het gebied ten westen van de Peelrandbreuk (zie bijvoorbeeld Broers & de Weert 2015).

De kaart wordt in de volgende paragrafen geconfronteerd met geurwaarnemingen en veldmetingen in diverse meetpunten uit het provinciale meetnet grondwaterkwaliteit die voor deze studie zijn uitgevoerd.

4.3 Inventarisatie geurwaarnemingen

De oorspronkelijke bedoeling van het veldonderzoek was om metingen te verrichten op plaatsen waar met zekerheid H_2S werd geroken, bijvoorbeeld bij beregeningsputten. In de praktijk bleek het waterschap geen boeren bereid te kunnen vinden om dergelijke locaties aan te melden, en vielen ook om andere redenen locaties af. In plaats daarvan is een selectie van putten uit het provinciale meetnet bemonsterd (zie paragraaf 4.4). Ondertussen hebben we een inventarisatie gemaakt van alle waarnemingen die we tijdens het onderzoek tegenkwamen in het veld en bij navraag bij andere instanties en instituten. Figuur 4.5 vat de waarnemingen samen die we tijdens het onderzoek zijn tegengekomen.



Figuur 4.5. Kaart met locaties waar ons waarnemingen bekend zijn van een "rotte eieren lucht". De achtergrond toont de kaart met gebieden (geel gemarkeerd) waar H_2S potentieel in de ondiepe ondergrond tot 30 m diepte kan voorkomen in Noord-Brabant. De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Bostel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H_2S concentraties hier hoger wordt geschat dat in de rest van het gebied

Hieronder is een korte beschrijving van de meldingen waarvan de locatie is weergegeven in Figuur 4.5:

- Putte, westelijk Brabant. Provinciale meetnetput die vaak is bemonsterd door TNO en VU en waarin altijd H₂S werd geroken (deze put is ook voor dit onderzoek bemonsterd, zie paragraaf 4.4)
- Chaamse Bos: collega's en SBB weten te melden dat enkele handpompen voor zogenaamde paalkampeerplaatsen een H₂S geur kennen. Een meetnetput in de omgeving is in dit onderzoek bemonsterd (zie paragraaf 4.4).
- Neerkant: navraag bij Staatsbosbeheer over Chaam leverde deze locatie op. De veedrenkput is bemonsterd voor dit onderzoek (zie paragraaf 4.4).
- Een waterspeeltuin nabij de Elzenhoekvijver plaats te Oss gaf een H₂S geur. Naar aanleiding van het eerdere onderzoek in Deurne is die in overleg met het waterschap en gemeente afgesloten. De peilbuis bleek daarbij niet te zijn afgedicht en bleek bij bezoek in februari 2015 vol te zijn gestopt met hout. Bemonstering was niet meer mogelijk
- Het waterschap meldde een plek bij Ossenbroek bij Cuijk, maar niet helemaal zeker is of dit over H₂S gaat en of hier goed bemonsterd kan worden.
- Bij het uitbouwen van de pomp bij de 2^{de} locatie in Deurne (zie paragraaf 3.5) spraken we uitgebreid met dhr. Henry van Kleef van het bedrijf Aquahandling. Hij vertelde ons dat er in de omgeving van Deurne relatief veel ontijzeringsinstallaties zijn geplaatst en dat een aantal van de pompputten onder druk worden gehouden om "bruisen" te voorkomen. Eén zo'n "bruisput" ligt net ten noorden van Deurne, bij het dorpje Walsberg. Een andere put ligt in het gebied Stichting, in de omgeving van Elsendorp bij de Vredepeel.
- Navraag bij het bedrijf Ockhuizen Grondboringen en Bronbemalingen B.V te Someren leverde de informatie op dat er eind 2014 een drietal bronbemalingen in en rond Eindhoven sterk naar H₂S roken. In het verleden werd het werk af en toe stilgelegd vanwege een sterke zwavellucht.

Zoals uit Figuur 4.5 blijkt liggen al deze locaties in het gebied waar potentieel H₂S zou kunnen voorkomen als gevolg van organisch rijke lagen in de Formaties van Boxtel en Waalre (gele gebieden). De locaties bij Eindhoven en de locaties bij Deurne liggen daarbij in het gebied waar dit soort organisch rijke lagen het meest lijkt voor te komen (blauwe ellipsen).

4.4 Veldmetingen in verschillende putten in Noord-Brabant

4.4.1 Metingen op plaatsen waar meldingen waren

Van de in paragraaf 4.3 genoemde locaties zijn de tweede locatie in Deurne en de veedrenkingsput in Neerkant bemonsterd, alsmede de provinciale meetnetput bij Putte in westelijk Brabant.

Deurne

Bij Deurne zijn uitgebreide metingen in water en lucht gedaan die in hoofdstuk 3.5 zijn besproken.

PMG put te Putte

De provinciale meetnetput van Putte is bemonsterd op 10 november 2014. Dat er in deze put H_2S te ruiken is, was al langer bekend omdat de put voor eerder detailonderzoek is bemonsterd in het kader van studenten- en promotieonderzoeken. Het sediment uit de Formatie van Waalre bevat hier aanzienlijke concentraties zwavel, vooral in de vorm van pyriet (0,1 tot 0,4 gewichtsprocent, Zhang 2012, hoofdstuk 4, Ossendrecht forest site).



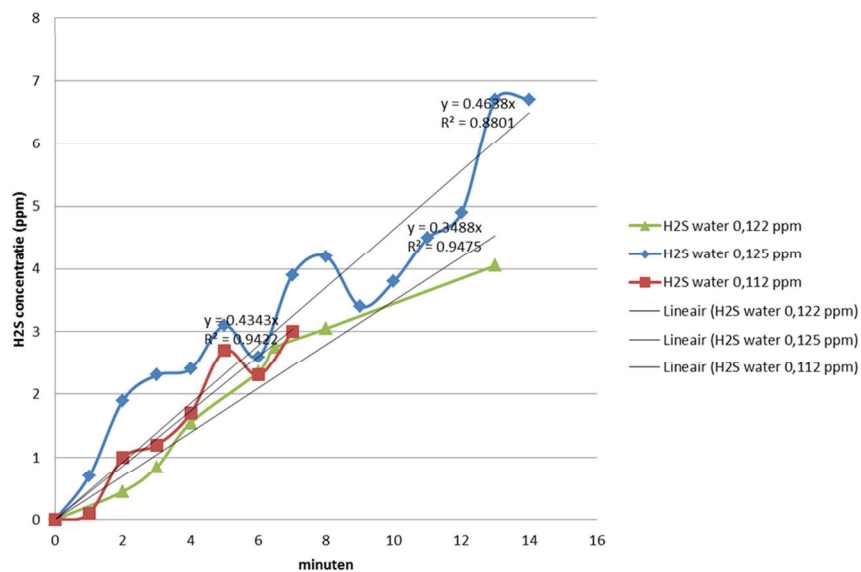
Figuur 4.6 Water en luchtmetingen bij de provinciale meetnetput bij Putte

Het water in de put is duidelijk in het bosgebied zelf geïnfiltreerd wat blijkt uit de lage chlorideconcentraties en is erg zuur. In het water is dan ook een vrij hoge aluminiumconcentratie gemeten van $1350 \mu\text{g/l}$. Dit is het gevolg van de oplossing van aluminiumhydroxiden en Al-silicaten uit de bodem (Broers en Griffioen 1994). Het water uit het diepere filter ruikt sterk naar H_2S en bevat $0,125 \text{ mg } S^{2-} / L$. Het water bevat hoge ijzer- en sulfaatconcentraties (respectievelijk 15 mg/l en 71 mg/l). Daarmee is het water iets zuurder dan te Deurne en heeft het iets lagere ijzer- en sulfaatconcentraties en ongeveer 5 x lagere H_2S concentraties.

Van het diepere filter is ook de ontgassing naar lucht gemeten, zoals qua methodiek beschreven in paragraaf 2.2.

Tabel 4.1: Analyseresultaten van de bemonstering van de provinciale meetnetput te Putte

Parameter	Filter 1	Filter 3
Diepte (m -mv)	7,5-9,5 m -mv	22,5-24,5 m -mv
pH		4,5
EGV	152	236
Ca (mg/l)	2,5	2,9
Fe (mg/l)	7,4	15,2
Mg (mg/l)	4,4	6,5
K (mg/l)	2,6	3,5
Na (mg/l)	4,0	9,1
SO ₄ (mg/l)	45	71
Cl (mg/l)	5,9	15,8
NO ₃ (mg/l)	< 0,5	<0.5
HCO ₃ (mg/l)	4<2	<2
S ²⁻ (mg/l)	<0,02	1,25
Som kationen (meq/l)	1,01	1,75
Som anionen (meq/l)	1,10	1,92

H₂S lucht Putte F3 22,5-24,5 mFiguur 4.7. Ontgassing van H₂S uit het water van de PMG put te Putte.

De luchtproef is 3 keer uitgevoerd bij iets verschillende concentraties van H₂S. Die H₂S concentraties in het water liepen namelijk bij langer doorpompen langzaam op tot de stabiele eindwaarde van 0,125 mg S²⁻ / L. Na 14 minuten ontgassen in een afgesloten volume van 2,1 liter lucht werd een concentratie van maximaal 6,5 ppm bereikt. Dat kan worden vergeleken met de concentratie van 42 ppm volgens scenario A2 in paragraaf 3.3.2 in het Zandbos te Deurne. Als we corrigeren voor de 5,6 keer hogere S²⁻ concentratie in water bij Deurne, zouden we bij Putte concentraties van 7,5 ppm mogen verwachten. De gemeten concentraties komen daarbij in de buurt, waarmee we concluderen dat het ontgassingsgedrag te Putte en Deurne redelijk vergelijkbaar is.

Veedrenkingsput te Neerkant

De veedrenkingsput is op 18 juni 2015 bemonsterd. Volgens de beheerder van Staatsbosbeheer weigeren de koeien het water uit deze put te drinken. Hij merkt op dat de zwavellucht werd geroken na het doorboren van een veenlaagje.



Figuur 4.7 De veedrenkingsput bij Neerkant waar de koeien hun neus voor op halen.



Figuur 4.8. Sterke blauwkleuring na toevoeging van reactanten wijst op een zeer hoge sulfideconcentratie in het water. De blauwkleuring wordt met de veldfotospectrometer gemeten en omgezet in een meetconcentratie in $\text{mg S}^{2-}/\text{L}$.

De put is afgepompt door het standaard pompmechanisme gedurende langere tijd te bedienen. De put ruikt zeer sterk naar sulfide en in de drinkbak zijn ijzeroxideschilfers aanwezig. Bij deze veedrenkput zijn de hoogste sulfideconcentraties tot nu toe gemeten; nl. tussen 2,45 en 2,80 $\text{mg S}^{2-}/\text{L}$, dus 4 keer hoger dan bij de putten in Deurne. De watersamenstelling is echter zeer verschillend van alle andere putten in dit onderzoek. Het water heeft een neutrale pH, is sulfaatloos en heeft een ijzerconcentratie beneden de detectielimiet. Daarmee voldoet de put veel beter aan de initiële hypothese van Van der Grift

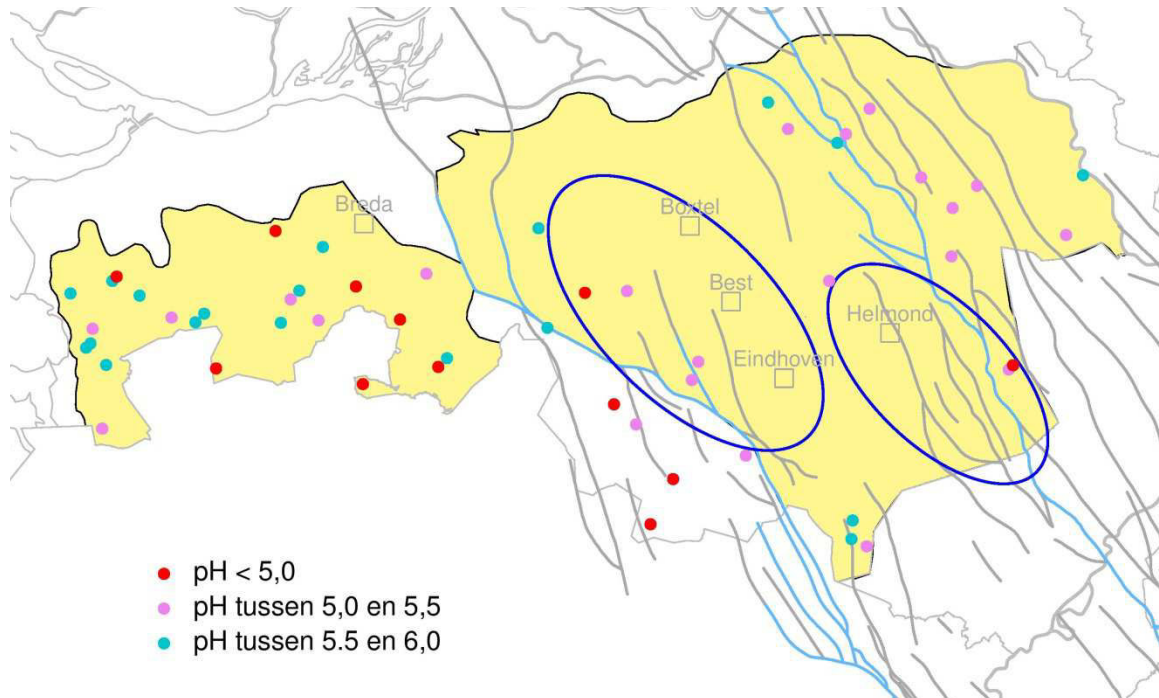
(2006) die in een onderzoek naar precipitatie van sulfiden en zware metalen juist in dit type sulfaatloos water sulfide gas verwachtte.

Hoewel de meting op 18 juni 2015 plaats vond bij veel wind (naar schatting 5-6 Beaufort) werden vlak bij het drinkgedeelte van de put nog concentraties van 2 ppm in lucht gemeten. Het is zeer voorstelbaar dat deze concentraties bij windstil weer veel hoger zijn, bijvoorbeeld boven 10 ppm, waardoor de concentraties giftig zouden zijn voor het vee. Het is bijzonder dat de dieren dit schijnbaar "aanvoelen".

In Neerkant zijn de hoogste sulfideconcentraties in water gemeten in dit onderzoek. Bijzonder genoeg in een heel ander watertype dan in de rest van de onderzochte putten. Zo is het ijzer in de drinkbak waarschijnlijk het gevolg van de aantasting van de drinkbak zelf door het H₂S in het water. Tijd en budget ontbraken om deze situatie nog verder uit te zoeken, maar gezien de hoge concentraties is dit wel relevant. Vandaar dat wat dit betreft een aanbeveling is opgenomen. In Bijlage C is wel een eerste hypothese over de situatie in Deurne opgenomen.

4.4.2 Selectie van putten uit het provinciaal meetnet

Voor de verdere analyse van H_2S concentraties is een selectie gemaakt van putten van het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit (PMG) die gekenmerkt worden door hoge ijzerconcentraties (> 10 mg/L), hoge sulfaatconcentraties (> 75 mg/L) en een pH lager dan 6,0). Een dergelijke watersamenstelling bleek bij Deurne namelijk bepalend voor het voorkomen van de hoge H_2S concentraties. Met name een lage pH was een voorwaarde voor het in oplossing blijven van het sulfide (paragraaf 3.2.4). Figuur 4.9 geeft de locatie van deze selectie putten weer op kaart; de meest zuidwestelijk put is daarbij de PMG put te Putte die in paragraaf 4.4.1 al besproken is.



Figuur 4.9 Meetpunten uit het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit met een watersamenstelling die lijkt op die in Deurne, met $Fe > 10$ mg/L, $SO_4 > 75$ mg/L en $pH < 6,0$ (dataset 2003-2007). De achtergrond toont de kaart met gebieden (geel gemarkeerd) waar H_2S potentieel in de ondiepe ondergrond tot 30 m diepte kan voorkomen in Noord-Brabant. De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Boxtel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H_2S concentraties hier hoger wordt geschat dan in de rest van het gebied

Meetpunten met een dergelijke watersamenstelling blijken vooral voor te komen in westelijk Noord-Brabant, aan de randen van de Slenk en in het Peelgebied. Opvallend is dat dit watertype in het midden van de Roerdalslenk (het gebied tussen de blauw getekende breuken in Figuur 4.9) nauwelijks voorkomt. Mogelijk is dit het gevolg van de aanwezigheid van kalk in de sedimenten aldaar, waardoor de pH wordt gebufferd naar meer neutrale waarden.

Een selectie van deze meetpunten van het PMG is voor dit onderzoek geanalyseerd op macrochemie en op sulfide. Bij het selecteren van de meetpunten is gekeken naar de bodemopbouw ter plaatse, op basis van de boorbeschrijvingen in het ontwerp van het meetnet en de daarbij beschikbare gamma-log (Broers 1990). Dit leverde de volgende selectie op van meetpunten voor dit onderzoek. Het gaat om 7 meetpunten, naast de put te Putte die al in november 2014 was bemonsterd (zie paragraaf 4.4.1). De meeste filters zijn afkomstig uit de Formatie

van Boxtel en Waalre (Figuur 4.2). Ter referentie is ook een put in de Formatie van Sterksel bemonsterd, om na te gaan of het ingeschatte verbreidingsgebied klopt.

Tabel 4.2 Selectie van PMG meetputen die bemonsterd zijn voor dit onderzoek

Meetpunt (RIVM nr en filter)	Plaatsnaam	Landgebruik	Eigenschappen Ondergrond
1820 F2	Prinsenbosch	Bos	Slibrijk zand, Formatie van Waalre
1821 F1	Chaam	grasland	Humeus zand, kleilagen boven en onder filter, F. van Waalre
1823 F3	Baarle Nassau	bouwland	Slibrijk zand, Formatie van Waalre
1803 F2	Putte	bos	Slibrijk zand en klei, F. van Waalre
1837 F2	Hulsel	bouwland	Slibrijk zand, F. van Sterksel, als referentie opgenomen
1840 F2	Wintelre	bouwland	Slibrijk zand boven en onder filter, F. van Boxtel
1850 F2	Horst	bouwland	Veen boven in profiel, zand en grind F. van Boxtel op Beegden
1853 F2	Breugel	bouwland/bos	Slibrijk zand, F. van Boxtel

4.4.3 Metingen in selectie meetpunten van het provinciaal meetnet

Op 4, 18 en 19 juni 2015 is een 7-tal meetpunten van het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit (PMG) bemonsterd, in aanvulling op de put te Putte die al in 2014 was bemonsterd (zie tabel 4.3). De sulfide- en sulfaatconcentratie zijn daarbij in het veld vastgesteld volgens de methoden uit hoofdstuk 2. Voor de PMG putten hebben we ons beperkt tot de analyse van H₂S in water omdat deze metingen goed reproduceerbaar zijn en minder tijdrovend. Op die manier kon een groter aantal locaties worden bemonsterd, zodat we de ruimtelijke verbreiding beter in beeld konden krijgen.

Tabel 4.3 geeft de gemeten pH, H₂S-, ijzer- en sulfaatconcentraties weer. Alle bemonsterde putten hebben opgelost H₂S, op 2 uitzonderingen na: de referentieput in de Sterksel Formatie en de put te Baarle-Nassau. Bij die laatste put is iets bijzonders aan de hand. Tot circa 2000 werden in dit filter nog hoge ijzerconcentraties gemeten. Inmiddels bevat het water op de diepte van het filter nitraat en geen ijzer. Het nitraat/ijzer front is dus sinds die tijd opgerukt, hetgeen in dit gebied met zeer intensieve landbouw ook plausibel is. Een indicatieve meting in het ondiepere filter leverde een concentratie van maar liefst 250 mg/l nitraat op, 5 x boven de drinkwaternorm. Uit de tabel blijkt dat concentraties tussen 0,07 en 0,30 mg S²⁻ / L regelmatig voorkomen in de selectie van putten.

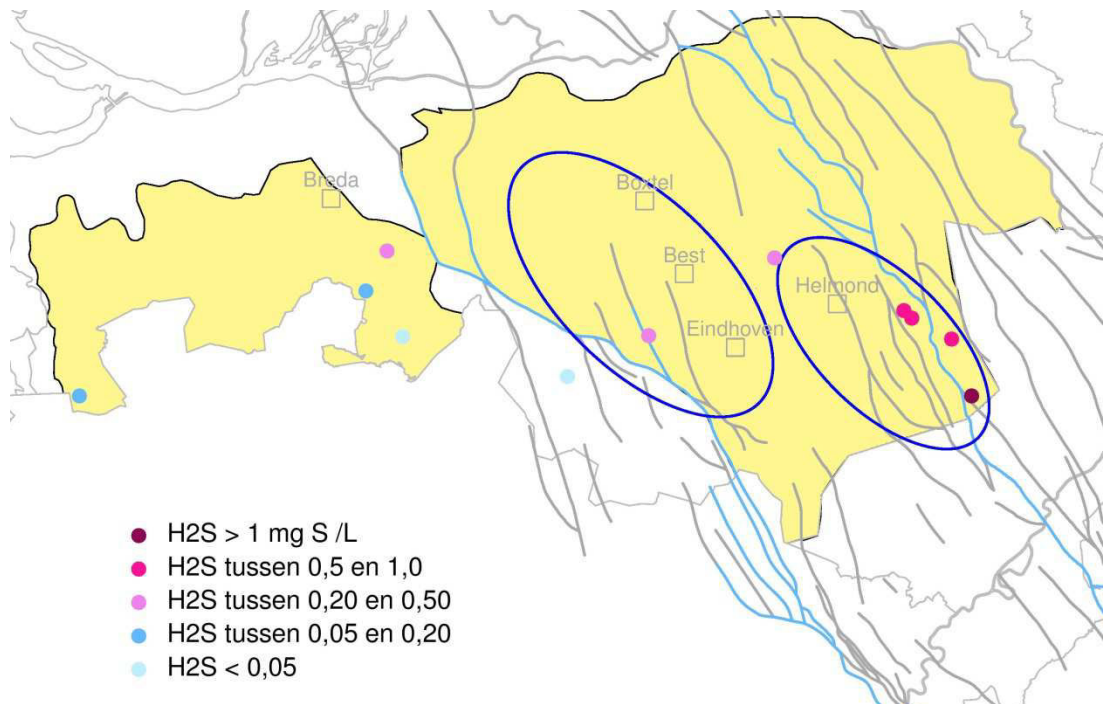
Tabel 4.3 Gemeten H₂S concentraties (mg S²⁻ / L) in de PMG putten

Meetpunt (RIVM nr en filter)	Plaatsnaam	pH	H ₂ S (mg S ²⁻ / l)	Fe (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
1820 F2	Prinsenbosch	5,12	0,10	7,0	73
1820 F4	Prinsenbosch	5,48	0,225	*	104
1821 F1	Chaam	5,3	0,07	10,2	117
1823 F3	Baarle Nassau	5,48	<0,02	<0.5**	162
1803 F2	Putte	4,5	0,125	15,2	71
1837 F2	Hulsel (referentie)	5,02	<0,05	63	225
1840 F2	Wintelre	5,44	0,139	20,2	114
1840 F3	Wintelre	5,66	0.365	11,6	106
1850 F2	Horst	5.24	0.794	27	96
1853 F2	Breugel	5,32	0,26	45	209

* Geen analyse uitgevoerd, alleen on-site veldmetingen

** In put 1823 F3 werd geen ijzer aangetroffen maar nitraat. Het nitraatfront is hier blijkbaar dieper doorgedrongen sinds de periode dat hoge ijzerconcentraties werden gemeten (jaren negentig). In nitraathoudend water is geen H₂S te verwachten.

Uit Figuur 4.10 blijkt dat hoge H₂S concentraties met name voorkomen in de Formatie van Bortel in de Roerdalslenk, grosso modo in de gebieden die met de ellipsen zijn gemarkeerd. Ook in westelijk Brabant is echter eenvoudig H₂S aan te tonen, echter in deze zeer beperkte steekproef gemiddeld met wat lagere concentraties.



Figuur 4.10 Gemeten H₂S concentraties in 8 PMG putten in Noord-Brabant, in het Zandbos en de zwembadput bij Deurne en de veedrenkput te Neerkant. De achtergrond toont de kaart met gebieden (geel gemarkeerd) waar H₂S potentieel in de ondiepe ondergrond tot 30 m diepte kan voorkomen in Noord-Brabant. De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Boxtel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H₂S concentraties hier hoger wordt geschat dan in de rest van het gebied

Overigens is een concentratie van 0,07 mg S²/l zoals bijvoorbeeld wordt gemeten in put 1821 F1 in de Chaamse bossen als rotte eieren lucht niet te missen. Bij een dergelijke lage concentratie ruikt (of anders geformuleerd: stinkt) het water sterk naar zwavel en rotte eieren. Op basis van de geur is het onderscheid tussen hoge concentraties zoals bij Deurne en Horst (>0,5 mg S²/l) en lagere concentraties als bij Chaam en Prinsenbosch (< 0,1 mg S²/l) echter voor de mens nauwelijks te maken.

De bemonstering van de selectie van PMG putten heeft drie dingen duidelijk gemaakt:

1. Er is op veel plaatsen in het Brabantse grondwater sprake van meetbare concentraties H₂S. Het gebied rond Deurne levert tot nu toe wel duidelijk de hoogste concentraties op, maar ook elders in de Roerdalslenk en westelijk Brabant kunnen substantiële concentraties H₂S in het grondwater voorkomen
2. De locaties waar H₂S voorkomt laten zich goed voorspellen aan de hand van de eerder gemeten watersamenstelling (pH, ijzer- en sulfaatconcentraties) in combinatie met informatie over de geologische gesteldheid van de ondergrond, zoals die bijvoorbeeld ook uit de boorbeschrijvingen van de locaties kan worden afgeleid.
3. Het is goed mogelijk om een beeld te krijgen van de sulfideconcentraties via on-site metingen met een veldfotospetrometer. De methode kan in een eventueel vervolg worden toegepast om meer systematisch de sulfideconcentraties in grondwater ruimtelijk te begrenzen.

De situatie Deurne vormt dus geen complete uitzondering qua sulfide in het grondwater, maar de concentraties die tot nu toe gemeten zijn, liggen wel in het hoge bereik.

Meetbare concentraties van het H₂S gas kunnen op veel locaties in Noord-Brabant worden vastgesteld. De locaties waar H₂S is aan te treffen kunnen goed worden voorspeld door een selectie te maken op de watersamenstelling en een inschatting te maken van het voorkomen van organisch materiaal in de sedimenten in de ondergrond. De concentraties die rond Deurne worden gemeten liggen in het hoge bereik.

4.4.4 Oude analyses in DINO

Bij dit onderzoek stuitte wij bij toeval ook op eerdere analyses van de watersamenstelling in de omgeving van Deurne (Broers 1989). Uit het achtergrondmateriaal van die studie bleek dat in de omgeving van Deurne op verschillende plaatsen al rond 1970 grondwater met een hoge ijzerconcentratie, een hoge sulfaatconcentratie en een lage pH voorkwam. Vanzelfsprekend zijn van deze locaties geen sulfidemetingen bekend. Ook blijken veel van de putten inmiddels niet meer bruikbaar voor bemonstering.

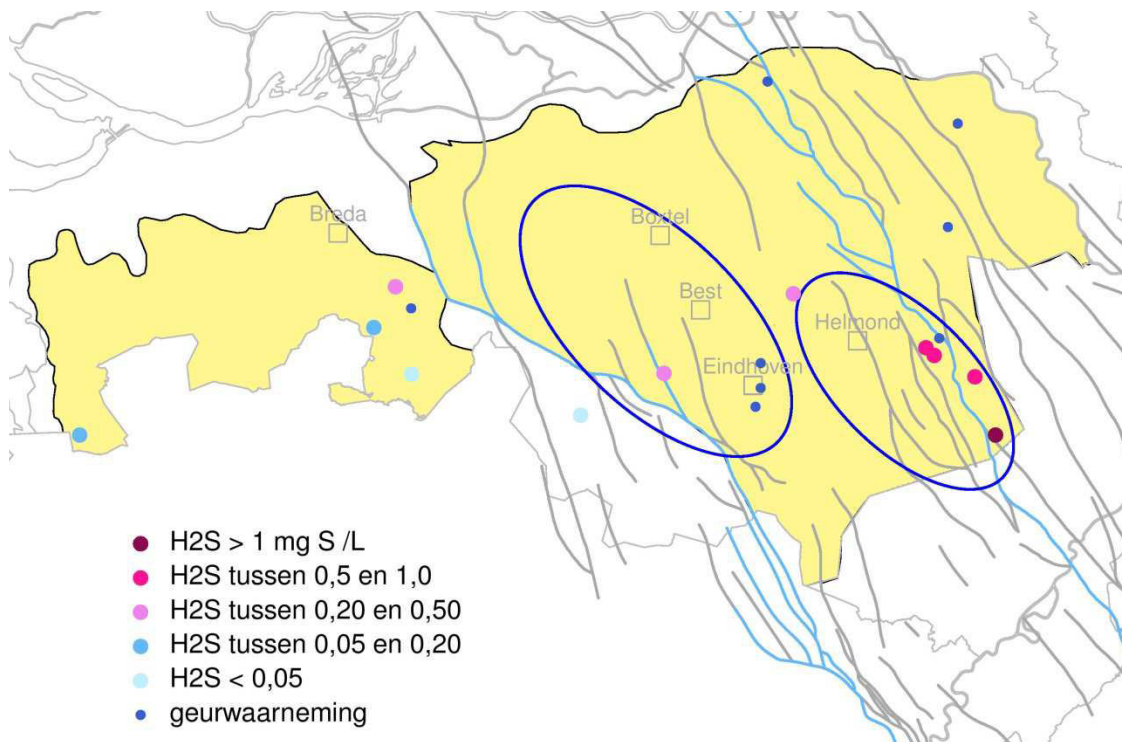
Deze oude gegevens zijn echter nog steeds beschikbaar in DINO, de database met ondergrondgegevens die TNO Geologische Dienst Nederland beheert. Mogelijk is het gebied met kans op H₂S nader af te perken door gericht een analyse op oude analyses in DINO. Binnen dit onderzoek ontbraken tijd en middelen om dit systematisch na te gaan.

De relevantie van deze oude metingen is dat die afkomstig zijn uit een periode waarin de landbouw veel minder intensief was. Dit bevestigt de hypothese dat niet zozeer het landgebruik, maar vooral de reactieve ondergrond de bepalende factor is voor het voorkomen van H₂S in grondwater. Daarbij is de aanwezigheid van sulfaat een vereiste, maar de sulfaatconcentraties waren ook bij infiltratie voor 1970 verhoogd door SO_x uitstoot na de industriële revolutie. Sulfaatconcentraties in bossen zijn sinds die tijd eerder afgenomen dan toegenomen.

Ook in grondwater dat voor 1970 is geïnfiltreerd in een periode met minder intensieve landbouw zijn verhoogde ijzer, sulfaatconcentraties bekend in combinatie met een lage pH.

4.5 Synthese

Figuur 4.11 vat alle verzamelde informatie over de ruimtelijke verbreding samen. Uit de kaart blijkt dat de geurwaarnemingen en de metingen van sulfide elkaar qua ruimtelijk beeld versterken. Waarnemingen van stank en metingen met hoge concentraties ($> 0,20 \text{ mg S}^2/\text{l}$) komen in de met ellipsen gemarkeerde gebieden regelmatig voor. Deze ellipsen hangen samen met gebieden waar de geologische Formatie van Boxtel relatief rijk is aan organisch materiaal en leem- en kleilagen. Ook in westelijk Brabant wordt H_2S gemeten, met name op plaatsen waar de Formatie van Waalre slibrijk of kleiig ontwikkeld is.



Figuur 4.11. Synthesekaart. Potentiele gebieden voor H_2S in ondiepe ondergrond in geel. Ellipsen geven locaties aan met grootste kans op H_2S . Metingen van H_2S die in dit onderzoek zijn uitgevoerd in grote symbolen, geurwaarnemingen in kleine symbolen. De achtergrond toont de kaart met gebieden (geel gemarkeerd) waar H_2S potentieel in de ondiepe ondergrond tot 30 m diepte kan voorkomen in Noord-Brabant. De twee ellipsen markeren gebieden waar de Formatie van Boxtel zodanig veel organisch rijke lagen bevat dat de kans op verhoogde H_2S concentraties hier hoger wordt geschat dan in de rest van het gebied

De uitgevoerde ruimtelijke analyse is vanzelfsprekend niet volledig. Het vormt een eerste inventarisatie waarop eventueel later kan worden voortgebouwd. De analyse heeft zich daarbij toegespitst op de ondiepere ondergrond en de Formaties die daar voorkomen en op gebieden met grondwater met een lage pH en hoge ijzer- en sulfaatconcentraties.

Ook op andere diepten in de Brabantse ondergrond en bij waters van andere samenstelling kan H_2S voorkomen. Een eerste indicatie daarvan vormt het water van de locatie te Neerkant, waar hoge sulfideconcentraties samen gaan met sulfaatloos water met neutrale pH. Ook uit de diepere ondergrond bij Venray zijn

bijvoorbeeld waarnemingsfilters bekend met hoge sulfideconcentraties (ca. 1 mg S²⁻ / l) in sulfaatloos water met neutrale pH (Zhang 2009, Broers & Buijs 1997).

Het is opvallend dat de hoogste sulfideconcentraties bij een sulfaatconcentratie rond de 100 mg/l worden gemeten en niet bij hogere concentraties, niet alleen in Deurne maar ook in de putten uit het provinciaal meetnet. Mogelijk werken sulfaatconcentraties boven de 150 mg/l verstikkend voor sulfaatreducerende bacteriepopulaties. Het zou impliceren dat H₂S vorming minder zou optreden in sterker door bemesting beïnvloed water. Dit is echter een eerste hypothese die nader onderbouwd zou moeten worden

Het H₂S gas wordt op veel plaatsen in Noord-Brabant aangetroffen. De geurwaarnemingen en H₂S metingen versterken elkaar qua ruimtelijk beeld. De locaties waar H₂S is aan te treffen kunnen goed worden voorspeld door een selectie te maken op de watersamenstelling en een inschatting te maken van het voorkomen van organisch materiaal in de sedimenten in de ondergrond. Landgebruik speelt daarbij geen bepalende rol; in het water tot 40 m diepte is in het algemeen zowel in bosgebieden als in landbouwgebieden en bebouwde omgevingen voldoende sulfaat aanwezig om sulfide te kunnen vormen.

5 Blootstellingsituaties en handelingsperspectief

5.1 Inleiding

Nu de oorzaken van het ontgassen van H₂S uit grondwater beter bekend zijn en de ruimtelijke verbreiding beter in beeld zijn, proberen we in dit hoofdstuk een beeld te schetsen van de mogelijke blootstellingsroutes en informatie aan te leveren waarmee maatregelen om de volksgezondheid te beschermen kunnen worden geëvalueerd. Deze analyse is echter verkennend en inventariserend van aard op basis van de metingen die we hebben gedaan en de eenvoudige modellen die we in de studie hebben gebruikt. Nadrukkelijk wordt opgemerkt dat we geen verspreidingsberekeningen en/of toxicologische kennis hebben ingebracht in de hierna volgende analyse. Of dergelijke analyses noodzakelijk zijn voor een goede inschatting van risico's voor de volksgezondheid laten we ter beoordeling van de GGD; het valt grotendeels buiten de expertise van de auteurs en buiten de opdracht voor deze studie.

Op basis van de beperkte analyse die we kunnen doen hebben we zo goed mogelijk proberen in te schatten hoe de blootstellingsroutes eruit zien en wat voor concentraties daar mogelijk mee gemoeid zijn. Op die manier proberen we inzicht te geven in het mogelijke handelingsperspectief van provincie, gemeente en waterschap om gezondheidsproblemen in de toekomst te voorkomen.

5.2 Geldende normen voor H₂S in lucht en gemeten concentraties

Om enige context te kunnen geven aan de concentraties die in dit rapport zijn gemeten en gemodelleerd is in Tabel 5.1 een overzicht gegeven van de geldende normen voor blootstelling aan H₂S. Voor nadere informatie wordt verwezen naar het rapport van het expertpanel (Boukes et al. 2014) en naar het advies van de GGD (2015, in voorbereiding). Onderstaande samenvatting is dus vooral bedoeld om de metingen en modelberekeningen te kunnen plaatsen en een inschatting te kunnen maken van de blootstellingsituaties, waarmee de GGD vervolgens een gericht gezondheidsadvies kan opstellen.

Tabel 5.1 geldende normen voor blootstelling aan H₂S in Nederland en de Verenigde Staten (bron: GGD Midden en west Brabant). ppm is op volumebasis (cm³/m³)

Interventiewaarden NL	ppm H ₂ S 1 uur	Norm VS	ppmVH ₂ S 1 uur	ppm H ₂ S 10 min.
Voorlichtingsrichtlijn VRW	0,035	AEGL1	0,51	0,75
Alarmeringsgrenswaarde AGW	35,2	AEGL 2	27	41
Levensbedreigende Waarde LBW	70,4	AEGL 3	50	76

In Nederland zijn de normen afgeleid voor blootstelling gedurende 1 uur. De Voorlichtingsrichtlijnwaarde (VRW) geeft een luchtconcentratie die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk zal worden ervaren of waarbij een lucht gezondheidseffect mogelijk is. De Alarmeringsgrenswaarde van 35,2 ppm geeft een luchtconcentratie waarboven onherstelbare of andere gezondheidseffecten kunnen optreden. Bij H₂S gaat het dan vaak om neurologische afwijkingen ten gevolge van zuurstoftekort in kwetsbare organen zoals de

hersenen. De Levensbedreigende waarde (LBW) geeft een luchtconcentratie waarboven sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.

In de Verenigde Staten zijn ook interventiewaarden (AEGL's) opgesteld voor kortere blootstellingsduur. Als voorbeeld zijn in Tabel 5.1 een blootstellingsduur van 10 minuten en 1 uur opgenomen. De AEGL-1 is daarbij de concentratie van een stof waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige mensen, opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren, of bepaalde asymptomatische, niet-zintuigelijke effecten kunnen hebben. Die gezondheidseffecten zijn echter van voorbijgaande (reversibele) aard na beëindiging van de blootstelling. Het expertpanel raadt aan om deze AEGL-1 te gebruiken bij de beoordeling van H₂S problematiek in Brabant. Dat wil zeggen de concentraties van 0,75 ppm langer dan 10 minuten nadrukkelijk zouden moeten worden vermeden.

Concentraties boven deze AEGL-1 zijn in het onderzoek op diverse momenten gemeten. Bij de waterstraal van de waterspeelplaats werden concentraties rond de 2,5 ppm gemeten (paragraaf 3.3.4) en ook bij de veedrenkput bij Neerkant (paragraaf 4.4.1) en het vullen van het zwembad in Deurne (zie paragraaf 5.3.2.2) zijn concentraties rond de 2 ppm in lucht gemeten.

De AEGL-2 is de concentratie van een stof in de lucht (uitgedrukt in ppm) waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, onomkeerbare of andere ernstige, langdurige schadelijke gevolgen voor de gezondheid of een verminderd vermogen kunnen ervaren. Concentraties in deze range van 27-41 ppm kwamen in ons onderzoek alleen voor onder omstandigheden van de experimentele opstelling waarin H₂S kon uitdampen in een afgesloten compartiment lucht. Uit hoofdstuk 3 bleek al dat evenwichtsconcentraties in lucht bij 0,7 mg S²⁻/L water rond de 140 ppm liggen. Dat is dus circa 2 x de geldende Levensbedreigende Waarde en 4 x de AEGL-2. Nu worden die concentraties alleen gehaald in volledig afgesloten ruimtes zonder ventilatie en na langere tijd ontgassing. Die situaties moeten dus volstrekt worden vermeden. Maar uit de proeven met het doorstroomvat, en de eerdere metingen door het expertpanel, blijkt al dat concentraties boven een verdampend wateroppervlak snel kunnen oplopen. Met name bij volledig windstille omstandigheden zijn condities denkbaar waarbij de concentraties direct boven een verdampend wateroppervlak oplopen tot boven de 10 ppm.

Bij bemonstering van de locaties te Deurne is steeds gebruik gemaakt van een handheld alarmerings-device waarin een concentratie van 10 ppm als alarmwaarde staat ingesteld. Deze waarden zijn in het onderzoek niet overschreden. Die 10 ppm komt overeen met de oude norm voor blootstelling van de werkende beroepsbevolking gedurende een achturige werkdag. De gezondheidsraad heeft deze gezondheidskundige advieswaarde voor beroepsmatige blootstelling voor H₂S inmiddels verlaagd naar 1,6 ppm, gemiddeld over een achturige werkdag. Deze waarde van 1,6 ppm werd wel regelmatig overschreden, maar met name vlak boven het wateroppervlak van het zwembad, vlak bij de waterstraal van de waterspeelplaats en bij de veedrenkput te Neerkant.

Concentraties groter dan 1 ppm H₂S in lucht zouden moeten worden vermeden, ook voor korte blootstellingsduur.

In de komende paragraaf worden enkele denkbare situaties doorgesproken en wordt op basis van meet- en modelresultaten nagegaan welke situaties het meest risicovol zijn en welke maatregelen mogelijk zijn om de risico's te beperken.

5.3 Mogelijke blootstellingsroutes en verwachte impact

5.3.1 Bepalende factoren

Uit de meet- en modelanalyses in Hoofdstuk 3 komen de volgende bepalende zeven factoren naar voren die de concentraties in lucht bepalen bij het oppompen van grondwater:.

1. **De concentratie van H₂S in het grondwater**; hoe hoger de concentratie, hoe grotere het concentratieverschil met de lucht en hoe sneller de uitwaseming. Het goede nieuws is dat de concentratie van H₂S in water zeer goed en reproduceerbaar on-site meetbaar is.
2. **De temperatuur van het grondwater**; een hogere temperatuur leidt tot hogere concentraties bij ontgassing
3. **De grootte van het verdampende oppervlak**; hoe groter het oppervlak hoe meer H₂S er in de lucht wordt gebracht
4. **De aanvoersnelheid van het grondwater**; als die groot is ten opzichte van het verdampend oppervlak dan zal de concentratie in het verdampende water hoog blijven. Als een combinatie van verdamping van H₂S en afvoer door wind daarentegen tot een snelle afvoer van H₂S leidt, dan kan de aanvoersnelheid van het water een beperkende factor worden. In de experimenten in het doorstroomvat is het verdampende oppervlak de beperkende factor. In andere situaties (zoals bij het vullen van het zwembad, paragraaf 5.3.2.2) kan ook de aanvoer van H₂S de beperkende factor zijn
5. **De afvoersnelheid van lucht via wind of ventilatie**. Afvoeren van lucht leidt tot lagere concentraties en verdunning, zoals in de Figuren 3.6 en 3.7 is verbeeld.
6. Ook de **manier van oppompen en uitstromen** is een belangrijke factor. Oppompen via onderdruk of vacuüm heeft daarbij een sterkere ontgassende werking dan oppompen met overdruk, zoals met een centrifugaalpomp. Het veroorzaken van veel **turbulentie** bij de uitstroom van het water heeft ook een versnellende invloed op de ontgassing,. Hetzelfde geldt voor **stevig roeren** van het water. Eventuele concentratieverschillen in het water worden op die manier uitgemengd waardoor het concentratieverschil met de lucht boven het oppervlak toe zal nemen.
7. Tenslotte kunnen omstandigheden die leiden tot het **flashen** van H₂S als potentiële factor worden aangemerkt. Onder flashen wordt verstaan het instantaan ontgassen van de gehele opgeloste H₂S gasfase door bijvoorbeeld een explosie of introductie van een stof in het water.

5.3.2 Blootstellingssituaties bij het gebruik van grondwater

Voor een aantal vormen van gebruik van grondwater worden deze 7 factoren nagelopen en waar mogelijk geconfronteerd met de metingen die we hebben gedaan. Daarbij onderscheiden we 5 mogelijk blootstellingssituaties die samenhangen met het oppompen van grondwater die we wat nader hebben geanalyseerd:

1. Waterspeelplaatsen
2. Vullen van een zwembad
3. Berekening uit grondwater

4. Bronbemaling bij bouwactiviteiten
5. Wateroverlast in kruipruimtes

In Tabel 5.2 is per blootstellingssituatie aangegeven welke factoren een relatief grote bijdrage zou kunnen leveren aan verhoogde blootstelling. De factoren worden per blootstellingssituatie hieronder besproken. Voor de eerste 2 blootstellingssituaties hebben we daarvoor de beschikking over veldmetingen. Voor de andere drie situaties moeten we een extrapolatie maken op basis van de metingen en modelberekeningen die we hebben gedaan. Met nadruk wordt vermeld dat het hier niet gaat om een uitputtende analyse, maar om een eerste indicatie van blootstellingsroutes en –risico's op basis van het veldonderzoek in deze studie.

Tabel 5.2. Factoren die invloed hebben op de H₂S concentraties in lucht bij het oppompen van grondwater met opgelost H₂S. Blauw gemarkeerd als een factor kan bijdragen aan een verhoogde blootstelling

	Mg/L H ₂ S in water	Verdampend oppervlak	Temperatuur grondwater en omgeving	Wind en ventilatie	Aanvoersnelheid grondwater	Turbulentie, roeren en menging bij uitstroom	Toevoegen van stoffen en warmte
Waterspeelplaats							
Vullen zwembad							
Berekening							
Bronbemaling							
Wateroverlast kruipruimte							

5.3.2.1 Waterspeelplaatsen

De metingen bij de waterspeelplaats te Deurne wijzen er op dat H₂S concentraties rond de 0,7 mg S²⁻/L in water tot te vermijden concentraties in lucht kunnen leiden (>1 ppm). Zelf hebben we in de lucht boven het speeltoestel concentraties tot maximaal 4 ppm gemeten direct boven het wateroppervlak. Die concentraties zijn echter gemeten onder winterse omstandigheden, weliswaar in een situatie met weinig wind. Gezien de toenemende verdampingssnelheid bij hogere temperatuur en de mogelijkheid van opwarmen van dunne laag water in contact met het RVS van het speeltoestel, is het goed voorstelbaar dat de concentraties in een zomersituatie hoger kunnen oplopen, mogelijk zelfs tot waarden van 10 ppm, die zondermeer vermijdbaar moeten worden geacht. Een aantal factoren draagt dan bij aan de verhoogde concentraties:

- de manier van oppompen bij het waterspeeltoestel – via een zuigpomp – en het vrije verval na de uitstroomopening naar de bakken bespoedigt het ontgassen en is dus achteraf relatief ongelukkig
- de vorm en het materiaal van de opvangbakken van het waterspeeltoestel is relatief ongelukkig; het water wordt al snel in een dunne laag over een groot oppervlak verspreid waardoor het verdampingsoppervlak groot is
- het RVS materiaal warmt relatief snel op bij instraling op een zomerse dag waardoor de watertemperatuur van het ontgassende water mogelijk snel oploopt, hetgeen ontgassing zal stimuleren.
- De bakken zijn op kinderhoogte geplaatst en de kinderen spelen met hun hoofd dicht op het wateroppervlak, waardoor dicht bij de bron van het verdampende water zijn met hun ademhalingsorganen. De flensranden rond de bakken houden het water en de lucht daarbij nog enigszins gevangen, wat relevant is omdat H₂S iets zwaarder is dan lucht.

- Bij het spelen roeren de kinderen het water waardoor de H₂S verdamping wordt gestimuleerd.

-

Adviezen

Op basis van bovenstaand beschreven blootstellingsroutes en –risico's is het aan te bevelen om voor of na de installatie van waterspeelplaatsen van het type dat in Deurne is gebruikt de samenstelling van het grondwater te analyseren. Het meest effectief is het om de concentratie in water on-site te meten met een veldfotospectrometer.

Ook bij bestaande waterspeelplaatsen is het aan te bevelen een analyse op de H₂S concentratie in water uit te voeren. Dat geldt zeker als er bij het oppompen een rotte eieren lucht wordt gemeten.

Het is daarbij voldoende om de concentratie in water te meten omdat deze meting goed reproduceerbaar is en relatief eenvoudig is uit te voeren. Metingen in lucht zijn niet alleen veel tijdsintensiever maar geven ook meer wisselvallige resultaten als gevolg van bijvoorbeeld meteorologische omstandigheden. Bovendien is relatief kostbare apparatuur nodig voor deze metingen.

Welke concentraties qua H₂S concentratie in water nog als acceptabel moeten worden beschouwd, valt buiten onze expertise en zal in het gezondheidsadvies van de GGD worden uitgewerkt. Zonder meer staat vast dat concentraties van 0,7 mg S²⁻/l zoals gemeten in Deurne, tot onacceptabel hoge concentraties in de lucht rond een speeltoestel kunnen leiden. Dit hangt samen met de hoge evenwichtsconcentratie van 140 ppm, zodat zelfs onder omstandigheden met aanzienlijke verdunning nog concentraties ruim boven AEGL-1 kunnen optreden in de buitenlucht. Bij pakweg 10 x lagere concentraties in water (0,07 mg S²⁻/l) zal ook de evenwichtsconcentratie ca. 10 x lager zijn (14 ppm) en wordt de kans op concentraties > 1 ppm in lucht in de buitenlucht ook 10 x kleiner. Concentraties van 0,07 mg S²⁻/l worden op veel plaatsen in Noord-Brabant gemeten (hoofdstuk 4), dus de vraag welke concentraties nog als acceptabel moeten worden beschouwd is relevant op regionale schaal.

5.3.2.2 Vullen van een zwembad

Een andere blootstellingssituatie is het vullen van een zwembad met opgepompt grondwater. Aan de situatie zijn metingen gedaan op 18 en 19 juni 2015 bij de locatie in Deurne die helpen om de blootstellingsrisico's iets beter in te schatten. Het betreffende zwembad wordt gevuld met grondwater dat door een ontijzeringsinstallatie wordt gevoerd gebaseerd op kationuitwisseling (Figuur 5.1). De ontijzering blijkt daarbij geen effect te hebben op de H₂S concentratie in het water. Ook op 19 juni werd een concentratie van 0,7 mg S²⁻/l gemeten.

Het betreffende zwembad heeft een volume van circa 85 m³. Het gemeten pompdebiet was 3,5 m³/uur, waarmee het zwembad na 24 uur gevuld was. De concentratie in het aanvoer water bedroeg 0,7 mg S²⁻/L. Het zwembad werd gevuld bij een relatief hoge windkracht, geschat op matige wind, 4 Beaufort. Na 24 uur vullen werd in het zwembad op alle plaatsen een concentratie van 0,30 mg S²⁻/l gemeten. Daaruit mag worden geconcludeerd dat een substantieel deel van het H₂S al vanaf het wateroppervlak is verdamp, nl. 57%. Naar schatting bedraagt op

basis van de deze gegevens dat de aanvoer van S per uur 2,45 gram bedroeg en de afvoer via verdamping en verspreiding door lucht 1,4 gram.

De concentratie in lucht is bij het begin en tijdens het vullen op verschillende momenten gemeten. De hoogste concentraties bedroegen 1,5 ppm, vlak boven het verdampende wateroppervlak, maar op de meeste plaatsen bleven de concentraties onder de 0,1 ppm. Dit heeft te maken met de windsnelheid; rimpels op het wateroppervlak wezen op een relatief grote afvoer van H_2S door luchtstroming. Langs de hele rand van het zwembad zijn dan gasbelletjes te zien die oplossen en opwaarts bewegen bij roeren van het water. Deze metingen tot maximaal 1,5 ppm zijn overigens uitgevoerd zonder het water te roeren. De dag erna bleek echter dat roeren een duidelijk groter ontgassing tot gevolg had (zie volgende paragraaf)



Figuur 5.1. Lucht- en watermetingen bij het vullen van het zwembad

De volgende ochtend is opnieuw gemeten in lucht toen het zwembad inmiddels gevuld was en de pomp uit stond. De concentratie in het water was op dat moment $0,3 \text{ mg S}^2/\text{L}$ terwijl de wind op dat moment minder was dan de dag ervoor. Boven het wateroppervlak werden nu concentraties van maximaal 0,1 ppm gemeten. Die concentratie nam echter toe naar 1,3 ppm als het water handmatig geroerd werd. Dit wijst er op dat ook in het water een concentratiegradiënt is ontstaan, met lagere concentraties juist onder het verdampingsoppervlak en hogere concentraties dieper in het zwembad. Dit beperkt vanzelfsprekend de verder verdamping doordat H_2S eerst via diffusie naar het wateroppervlak moet worden gebracht. Het betekent ook dat beroering van het water, door bijvoorbeeld poedelen en zwemmen, tot een versterkte uitwaseming leidt, ook als het water tot rust is gekomen na een dag vullen.

Dat de situatie niet geheel zonder gevaar voor levende wezentjes is, bleek doordat diverse kleine insecten al snel na het landen op het wateroppervlak de geest gaven; dat gold zowel voor schrijvertjes (*Gyrinus natatoralis*) als voor schaatsenrijdertjes (*Gerris lacustris*). Ook schepten we al snel een dood ratje uit het water. Het geeft aan dat vlak boven het wateroppervlak voor dergelijke diertjes schadelijke concentraties aanwezig zijn.

Het vullen van het zwembad hadden we in overleg met de particuliere bewoners op een winderige dag gepland. Dat was voor hen ook eigenlijk de laatste jaren al praktisch omdat op die manier de geurhinder het kleinst is. De vraag is hoe hoog de concentraties in lucht zouden oplopen in een windstille situatie. Op basis van de modelexperimenten uit paragraaf 3.3.3. mag worden aangenomen dat de concentraties aanzienlijk hoger zouden oplopen. Ook mag worden aangenomen dat de concentraties in het water minder snel zouden dalen dan hier nu waargenomen.

Het zwembad wasemt tijdens de metingen uit met een constante watertemperatuur die vooral door de temperatuur van het aangevoerde grondwater wordt bepaald. De temperatuur van het water wordt in de normale praktijk vervolgens verhoogd doordat het water door een UV-filter, anti-algbehandeling en opwarminstallatie wordt geleid. In de normale praktijk wacht men daar minimaal enkele dagen mee. Dat is een verstandige strategie omdat het opwarmen tot een snellere ontgassing zal leiden en hogere concentraties boven het oppervlak, zoals modelmatig onderbouwd in paragraaf 3.3.3.

Bij een groot volume water met opgelost H_2S zou in potentie het "flashen" van alle opgeloste H_2S in één keer leiden tot zeer hoge H_2S concentraties in een dikke laag lucht boven het zwembad. Bij "flashen" komt al het opgeloste gas in keer vrij in de lucht. In de olie- en gaswinning kan dat bijvoorbeeld gebeuren na een explosie. Of dit flashen in de praktijk kan optreden is onbekend en mogelijk onwaarschijnlijk in het geval van een met H_2S water gevuld zwembad. We hebben er toch aandacht aan besteed omdat bekend is dat aan het zwembad een dosis zout wordt toegevoegd. H_2S is slechter oplosbaar in zout water (zie bijlage 2) en als **worst case** hebben we aangenomen dat het toevoegen van veel zout tot een volledige ontgassing van al het H_2S zou leiden. Een rekensom leert dat in een laag lucht boven het zwembad concentraties boven de 120 ppm zouden ontstaan, in ieder geval tijdelijk, totdat die lucht wordt verplaatst door stroming (zie bijlage 2 voor details). Het risico op het optreden van een dergelijke instantane ontgassing is mogelijk verwaarloosbaar.

Samenvattend zijn bij het zwembad vijf factoren van belang (zie tabel 5.2):

- Er is sprake van een groot volume water met een groot verdampend oppervlak
- Bij een zwembad is beroeren van het water de bedoeling; we willen er immers in zwemmen en poedelen. Dit roeren leidt tot een menging van de gelaagdheid in het water, een snellere ontgassing en meetbare tot hoge concentraties in de lucht (> 1 ppm) juist boven het wateroppervlak
- Bij aanwezigheid van voldoende wind is sprake van aanzienlijke verdunning van concentraties en wordt een aanzienlijke hoeveelheid zwavel afgevoerd in verhouding tot de aanvoer van zwavel via de pomp. Bij windstille omstandigheden zullen de concentraties in het zwembad sneller stijgen en zullen de luchtconcentraties minder worden verdund. De maximale capaciteit van de pomp en de ontijzeringsinstallatie beperken de hoeveelheid zwavel die per uur kan worden aangevoerd; dat blijkt in combinatie met een winderige dag tot zodanige verdunning te leiden dat de onderzoekers en bewoners op 18 en 19 juni 2015 niet aan te hoge concentraties (> 1 ppm) werden blootgesteld.
- Het water van het zwembad wordt normaalgesproken opgewarmd tot aangename zwemtemperaturen. Als het zwembad wordt opgewarmd als er nog

H₂S in het water aanwezig is, zal de ontgassing sneller gaan met hogere concentraties in lucht als gevolg.

- Tenslotte is bij een groot volume water met opgelost H₂S het fenomeen van “flashen” weliswaar onwaarschijnlijk, maar niet 100% uit te sluiten. Flashen, waarbij alle opgeloste H₂S in één keer vrij komt leidt bij een dergelijk groot zwembad in ieder geval tijdelijk tot een meters dikke laag met H₂S concentraties boven de 120 ppm.

Op basis van bovenstaande afwegingen rekenen we het vullen van een zwembad met H₂S rijk water tot één van de situaties met een aanzienlijk potentieel blootstellingsrisico. Met name voor kwetsbare groepen zoals kinderen, maar bij windstille omstandigheden mogelijk ook voor gezonde volwassenen is zwemmen in zojuist gevuld zwembad risicovol.

Adviezen

- Het meest veilig is om geen H₂S rijk grondwater te gebruiken voor het vullen van een zwembad, maar leidingwater te benutten
- In geval een zwembad wel zou worden gevuld is het aan te bevelen om:
 - Voorafgaand aan het gebruik van het grondwater de H₂S concentratie te (laten) meten via een betrouwbare on-site methode
 - Het vullen te doen op dagen met veel wind om verdunning te bewerkstelligen
 - De eerste week niet te zwemmen en geen warmte toe te voegen
 - Te wachten met het toevoegen van zout en andere stoffen tot ook bij roeren van het water geen H₂S meer wordt geroken
 - Pas te gaan zwemmen als er ook na roeren van het water geen H₂S lucht meer waarneembaar is, dan wel nadat door meting is vastgesteld dat de H₂S concentraties zijn afgenomen tot lage concentraties, bijvoorbeeld < 0,01 mg S²⁻/l.
- Voor lokale en regionale overheden is het van belang om particulieren informatie te verstrekken over de risico's en het gebruik van H₂S rijk grondwater in zwembaden af te raden.

5.3.2.3 Berekening uit grondwater

In dit onderzoek hebben we geen metingen kunnen doen bij beregeningsputten omdat er geen puteigenaren bereid werden gevonden mee te doen. Voor dit type blootstellingssituatie moeten we dus een afgaan op hetgeen we geleerd hebben bij waterspeelplaatsen en zwembaden.

In gedachten gaan we hierbij uit van concentraties in de orde grootte van 0,7 mg S²⁻/L. Berekening met grondwater met dergelijke concentraties zal zonder meer tot geurhinder leiden in de directe omgeving van het sproeien. Ten opzichte van de twee eerder beschreven blootstellingssituaties verschilt berekening doordat het water direct wordt verneveld in lucht. Daarmee ontstaat een zeer groot contactoppervlak tussen lucht en waterdruppels, en daarmee een snelle ontgassing. Naar verwachting leidt dat midden in de sproeiwaaier tot hoge concentraties, mogelijk zelfs in de orde van grootte van de evenwichtsconcentratie van 140 ppm. Echter, omdat het water ruim boven maaiveld wordt verneveld, aldaar de windsnelheid relatief groot is en de waaier snel kan verwaaien komen mensen waarschijnlijk niet met die hoge concentraties in aanraking. Daar staat tegenover dat bij berekening, in vergelijking met de eerder beschreven situaties, duidelijk grotere waterdebieten van toepassing zijn, bijv. 30 m³/uur tegenover 3,5 m³/uur bij

het zwembad. Het is daarom voorstelbaar dat ten gevolge van de grote hoeveelheid te vernevelen grondwater per uur bij *windstille omstandigheden* toch aanzienlijke concentraties in het bereik van mensen zouden kunnen ontstaan.

Binnen het bestek van de huidige studie en met de beschikbare expertise was geen ruimte om een dergelijke situatie afdoende te beschrijven. Om de concentraties in de directe omgeving van het sproeiwater en de concentraties op grotere afstand op maaiveld in te schatten zijn modelberekeningen met een verspreidingsmodel noodzakelijk. Die expertise is op verschillende plaatsen aanwezig, onder andere bij TNO, maar dit type werk paste niet binnen de huidige opdracht.

De indruk bestaat overigens dat boeren bij voorkeur dit water met hoge H₂S concentraties feitelijk niet gebruiken voor beregening. Het type water bevat in bijna alle in dit rapport onderzochte gevallen namelijk hoge concentraties ijzer. Oxidatie van dit ijzer na beregening leidt tot een bruine roestlaag op gewassen die zowel visueel als qua gewaskwaliteit niet aantrekkelijk is. Wij veronderstellen, en kregen dat in gesprekken ook enigszins bevestigd, dat boeren in gebieden waar deze ijzer en sulfideproblemen bekend zijn, inmiddels zijn overgegaan tot het slaan van diepere putten die hun water onder het bereik van de ondiepe organische rijke Formaties van Boxtel en Waalre betrekken. Daarmee zouden blootstellingsrisico's met H₂S rijk water via beregening mogelijk in het geheel niet voor komen.

Conceptueel is ook het gebruik van grondwater voor het besproeien van de tuin vergelijkbaar met beregening. Voor sproeiwater geldt dezelfde gebruiksbeperving als bij beregening; hoge ijzerconcentraties maken gebruik van dit water onaantrekkelijk. In de omgeving van Deurne is echter bekend dat in die gevallen soms ontijzeringsinstallaties worden toegepast. Bij besproeien van een tuin met dit ontijzerde water zijn de blootstellingsrisico's mogelijk groter dan bij beregening. Immers, ook hier is sprake van snelle ontgassing door een groot verdampingsoppervlak, maar dan op kleinere hoogte in de nabijheid van mensen en meer lokale schaal met kleinere waterdebieten.

Adviezen

- Voor gebruik van H₂S rijk grondwater voor beregening en tuinbesproeiing wordt aanbevolen dit niet uit te voeren bij windstille omstandigheden, zeker niet als mensen in de nabijheid kunnen verkeren
- Het is daarnaast verstandig om de precieze H₂S concentratie in het water te bepalen om op die manier de risico's beter te kunnen inschatten. Sproeien bij een concentratie van 0,07 mg S²/L is duidelijk minder risicovol als sproeien bij 0,7 mg S²/L.
- Alvorens goede gebruikadviezen voor sproeien en beregenen kunnen worden gegeven is het verstandig om metingen uit te voeren alsmede verspreidingsberekeningen die aan deze metingen kunnen worden getoetst.
- Ook is het verstandig om uit te zoeken of boeren het H₂S rijke water nog wel voor beregening gebruiken, of dat ze overgegaan zijn op diepere bronnen.

5.3.2.4 Bronbemaling

Uit de praktijk in Noord-Brabant is bekend dat het werk soms is stilgelegd vanwege de geurhinder bij een bronbemaling, waarbij water wordt weggepompt om een bouwput droog te houden. Grote geurhinder werd onlangs gemeld over situaties bij Eindhoven (zie paragraaf 4.4). De situatie bij een bronbemaling lijkt op een die bij

het vullen van het zwembad, maar met aanzienlijk hogere debieten. Vaak worden namelijk meerdere pompen met debieten van 10 tot 30 m³/uur gebruikt. Het water wordt vervolgens opgeslagen in bassins of afgevoerd naar een sloot. Bij opslag in een bassin of sloot ontstaat een groot wateroppervlak waar verdamping van H₂S optreedt, waarbij ook sprake is van turbulentie bij de uitstroom van de pompen in het bassin. De aanvoersnelheid van het grondwater is dus groot, en in mindere mate dan bij het zwembad zal de afvoer door verdamping die aanvoer kunnen bijhouden. Het resultaat is dat de bassins een concentratie in water zullen krijgen die lijkt op die in het grondwater zelf. Factoren die het blootstellingsrisico daarentegen beperken zijn het feit dat het water niet wordt geroerd, dat er geen mensen recreatief gebruik maken van het water en dat er geen stoffen of warmte aan zal worden toegevoegd.

Uit een recent voorval is voor bronbemaling nog een blootstellingsroute relevant gebleken. Bij een bronbemaling bij een nieuwbouwproject werd het opgepompte water dat naar H₂S rook geloosd op het riool. Dat is een te vermijden transportroute omdat het water dan zal ontgassen in een afgesloten, slecht geventileerde ruimte, in het slechtste geval tot aan evenwichtsconcentraties toe. Gevolg was dat er een penterante lucht uit putdeksels opsteeg. Er zijn geen metingen bekend van dit incident.

Adviezen

- Indien geurhinder van H₂S ontstaat bij een bronbemaling is het aan te bevelen de concentratie bij de uitstroompunten on-site vast te stellen. De apparatuur daarvoor is niet duur in aanschaf, en bij regelmatig gebruik kunnen sulfidemetingen een routine-bezigheid worden
- Op basis van de gemeten concentratie in het water kan het blootstellingsrisico veel beter worden ingeschat en kan in de praktijk een grenswaarde worden afgeleid waarboven bij windstille omstandigheden niet meer wordt bemalen als mensen contact kunnen krijgen rond de bouwput. Gezien de ervaringen bij het zwembad is bemalen bij concentraties van 0,7 mg S²⁻/L in het water bij windstille omstandigheden af te raden, zeker als het om grote waterdebieten gaat.
- Als alternatief zou personeel kunnen worden uitgerust met alarmeringsapparatuur om on-site te hoge concentraties H₂S te kunnen detecteren. Dergelijke apparatuur moet worden afgesteld op het advies van de Gezondheidsraad van 1,6 ppm.
- Lozen van bemalingswater op het riool moet bij H₂S-rijk water sterk worden afgeraden.



Figuur 5.3 De alarmeringsapparatuur die we tijdens dit onderzoek in bruikleen hebben verkregen van de Omgevingdienst Midden en West Brabant

Wateroverlast in kruipruimtes

De meest risicovolle situaties met H₂S doen zich voor wanneer H₂S zich kan ophopen in niet geventileerde ruimtes. Gierkelders zijn daarmee notoire boosdoeners, omdat in de gierkelder zelf continu H₂S wordt gevormd. Qua oppompen van H₂S rijk grondwater zou zich een probleem kunnen voordoen bij kruipruimtes met wateroverlast door grondwater, *maar eigenlijk alleen als het grondwater regelmatig uit die ruimtes moet worden gepompt*. Met het pompen ontstaat dan namelijk een continue aanvoer van H₂S die kan verdampen in het wateroppervlak in de kruipruimte. Als er alleen sprake is van een hoge grondwaterstand zonder dat er grondwater wordt afgevoerd via pompen, dan zou het verdampende H₂S door het proces van diffusie moeten worden aangevuld, wat een relatief traag transport oplevert, wat op zijn beurt de verdampingsnelheid sterk beperkt.

Onze inschatting is dat er nauwelijks kruipruimtes zullen zijn waar het uitpompen van H₂S regulier gebeurt. Immers, H₂S stinkt al zodanig in heel lage concentraties (vanaf ca. 0,01 ppm) dat eigenaren al eerder bij gemeente of waterschap aan de bel zullen trekken of zelf op onderzoek uitgaan. Daar komt bij dat in de meeste door ons onderzochte locaties geen sprake is van kwelwater, maar juist van situaties van infiltratie van zuur water. In die gevallen is meestal geen sprake van grondwateroverlast.

Adviezen:

- Als er zodanig sprake is van overlast door grondwater dat regelmatig water moet worden weggepompt, en als dit samen gaat met een rotte eieren lucht is het af te raden de kruipruimte te betreden en aan te raden om direct deskundig advies te vragen
- In zo'n geval is het vervolgens aanbevolen om zowel de concentratie in water als die in lucht vast te stellen en na te gaan of deze concentraties niet tot een acuut gevaar leiden.

5.4 Samenvatting

In Tabel 5.2 zijn de 5 blootstellingssituaties en de factoren die bijdragen aan blootstellingsrisico's samengevat. Blootstellingsrisico's lijken vooral te bestaan als grondwater met hoge concentraties H₂S (> 0,20 mg S²⁻/l) wordt opgepompt bij een waterspeelplaats, bij het particulier gebruik in zwembaden en tuinen en bemaling van bouwputten. Wij hebben de indruk dat de blootstelling bij beregening gering is omdat weinig landeigenaren het ijzer- en H₂S rijke water zullen gebruiken voor beregening en alternatieven hebben gezocht bij diepere bronnen, en dat H₂S problemen bij kruipruimten tot zoveel overlast zouden leiden dat die problemen al bekend zouden zijn. Voor waterspeelplaatsen, particulier gebruik van grondwater en voor bronbemalingen zijn adviezen opgesteld die de GGD als informatiebron zou kunnen benutten bij het opstellen van handreikingen en preventie-adviezen.

6 Hoofdstuk 6 Conclusies

6.1 Onderzoeksvragen

In dit rapport zijn de twee volgende hoofdvragen beantwoord:

1. Waar kan in de provincie Noord-Brabant het vrijkomen van H₂S uit de bodem optreden en wat zijn de concentraties daarbij?
2. Wat zijn de oorzaken hiervan

Om deze vraag te beantwoorden hebben we de situatie in Deurne relatief uitgebreid onderzocht omdat we daarmee een goed beschreven en geanalyseerde referentielocatie kregen, waardoor we de oorzaken in beeld kregen en op basis daarvan gericht na konden gaan of dit op andere plaatsen in Brabant zou kunnen optreden. Op basis van de resultaten van het onderzoek naar die hoofdvragen zijn mogelijke blootstellingssituaties in kaart gebracht en is nagegaan welke factoren bij die situaties bepalend zijn voor het mogelijk optreden van hoge concentraties H₂S in lucht. Aan de hand van die blootstellingssituaties en beschrijving van de factoren kan de GGD een gericht advies afgeven over mogelijke preventieve maatregelen.

6.2 Over de oorzaken van het H₂S bij de waterspeelplaats in Deurne

- De combinatie van een reactieve, organisch rijke kalkloze bodem, een lage pH en de beschikbaarheid van sulfaat zorgt voor omstandigheden waarin een deel van het sulfaat in grondwater kan worden omgezet naar H₂S dat bij oppompen kan ontgassen
- In de omgeving van Deurne blijkt dit proces tot concentraties van 0,70 mg/l S²⁻ in grondwater te kunnen leiden. Deze concentraties in het water zijn zeer goed reproduceerbaar indien ze on-site worden gemeten, ook bij grote tussenpozen van bemonstering.
- Deze hoge H₂S concentraties komen voor op locaties waar het water in een bosgebied infiltreerde (de waterspeelplaats) maar ook waar de watersamenstelling werd bepaald door bronnen uit de landbouw of een bebouwde omgeving (particuliere put). In beide gevallen bevat het water voldoende sulfaat als bron van de reactie waarbij H₂S wordt gevormd. Slechts een klein deel van het sulfaat is daarbij omgezet in sulfide.
- De sulfideconcentraties in het grondwater worden ter plekke in de ondergrond gevormd waar sulfaat uit het grondwater reageert met organisch materiaal in de organisch rijke Formatie van Boxtel.
- De lage pH van het water in de Boxtel Formatie heeft tot gevolg dat ijzer en H₂S in het water opgelost blijven en dat er geen neerslag plaats vindt van ijzermonosulfide als vaste fase in het sediment. De lage pH is dus een voorwaarde voor de relatief hoge H₂S concentraties in het water
- Het vrijkomen van H₂S bij de waterspeelplaats in Deurne staat niet op zichzelf. Ook elders in de directe omgeving van worden vergelijkbare concentraties in water gemeten en ontgast H₂S wat in een afgesloten volume kan leiden tot hoge concentraties in lucht.
- De hoge sulfideconcentraties in het grondwater in Deurne worden niet veroorzaakt door organisch materiaal dat tijdens het boren is ingebracht, maar hebben te maken met reactief organisch materiaal in de ondergrond zelf.
- De sulfideconcentraties bij de waterspeelplaats houden niet rechtstreeks verband met de nabijheid van de Peelrand breukzone, maar zijn ontstaan in

water dat ca. 15 jaar geleden als regenwater is geïnfiltreerd in het Zandbos bij Deurne

6.3 Over de hoogte van de concentraties die in lucht kunnen worden gemeten

- Ontgassen van water met 0,7 mg/L S^{2-} kan leiden tot concentraties > 50 ppm in een afgesloten volume lucht. Er is een consistente relatie afgeleid voor de toename van de concentraties lucht in de tijd bij bekende waterdebieten en volumes.
- Bij 0,7 mg/L S^{2-} in water kunnen in een evenwichtssituatie volgens Henry's Law concentraties tot 140 ppm in lucht ontstaan bij een watertemperatuur van ca. 11 graden
- In de experimenten lopen de concentraties op tot boven de 50 ppm en modelmatig kan aannemelijk worden gemaakt dat die concentraties inderdaad tot 140 ppm kunnen oplopen als eindsituatie in een afgesloten volume
- Hoge concentraties H_2S vormen zich vooral direct boven het wateroppervlak waaruit het H_2S ontgast. Bij volkomen windstille omstandigheden kunnen binnen een kwartier in de eerste 10 cm vlak boven zo'n oppervlak concentraties van boven de 50 ppm ontstaan. Een klein beetje wind heeft echter al een sterk verdunnend effect.
- De concentraties die werkelijk in lucht zullen optreden bij het oppompen van grondwater zijn zeer afhankelijk van externe omstandigheden, zoals de windsnelheid, de buitentemperatuur, de temperatuur van de bakken waarin het water wordt opgevangen, het pompdebiet, de grootte van het verdampend oppervlak, maar ook van de manier waarop wordt gepompt.
- De manier van oppompen bij het waterspeeltoestel – via een zuigpomp – en het vrije verval na de uitstroomopening naar de bakken bespoedigt het ontgassen en is dus achteraf relatief ongelukkig
- Ook de vorm en het materiaal van de opvangbakken van het waterspeeltoestel is relatief ongelukkig; het water wordt al snel in een dunne laag over een groot oppervlak verspreid en flensranden rond de bakken houden het water enigszins gevangen. Daarnaast warmt het RVS snel op bij instraling op een zomerse dag waardoor de watertemperatuur van het ontgassende water mogelijk snel oploopt, hetgeen ontgassing zal stimuleren.

6.4 Over waar het nog meer kan spelen in Noord-Brabant

Omdat de H_2S problematiek in Deurne zich concentreert in grondwater dat relatief ondiep wordt onttrokken hebben we ons in dit onderzoek beperkt tot lagen met organisch materiaal in de bovenste 30 tot 50 meter. Op grotere diepten in Brabant komen ook lagen voor met hoge gehalten organische stof. Inventarisatie van die lagen viel buiten het bestek en budget van deze opdracht. De uitgevoerde ruimtelijke analyse is vanzelfsprekend niet volledig. Het vormt een eerste inventarisatie waarop eventueel later kan worden voortgebouwd. De analyse heeft zich daarbij toegespitst op de ondiepere ondergrond en de Formaties die daar voorkomen en op gebieden met grondwater met een lage pH en hoge ijzer- en sulfaatconcentraties. Uit het onderzoek zijn de volgende conclusies getrokken:

- Het vrijkomen van H_2S bij de waterspeelplaats in Deurne staat niet op zichzelf. Ook elders in de directe omgeving van Deurne worden vergelijkbare

concentraties in water gemeten en ontgast H₂S wat in een afgesloten volume kan leiden tot hoge concentraties

- Het H₂S gas wordt op veel plaatsen in Noord-Brabant aangetroffen, met name in de Formaties van Boxtel en Waalre. Dat kan worden afgeleid uit geurwaarnemingen en uit H₂S metingen in water die voor dit onderzoek zijn verricht.
- Het gebied rond Deurne levert tot nu toe wel duidelijk de hoogste concentraties op, maar ook elders in de Roerdalslenk en westelijk Brabant kunnen substantiële concentraties H₂S in het grondwater voorkomen
- De locaties waar H₂S voorkomt laten zich goed voorspellen aan de hand van de eerder gemeten watersamenstelling (pH, ijzer- en sulfaatconcentraties) in combinatie met informatie over de geologische gesteldheid van de ondergrond, zoals die bijvoorbeeld ook uit de boorbeschrijvingen van de locaties kan worden afgeleid.
- Landgebruik speelt daarbij geen bepalende rol; in het water tot 40 m diepte is in het algemeen zowel in bos- als landbouwgebieden voldoende sulfaat aanwezig om sulfide te kunnen vormen.
- Het is goed mogelijk om een beeld te krijgen van de sulfideconcentraties via on-site metingen met een veldfotospectrometer. De methode kan in een eventueel vervolg worden toegepast om meer systematisch de sulfideconcentraties in grondwater ruimtelijk te begrenzen.
- De metingen in water zijn goed reproduceerbaar. Luchtmetingen zijn veel lastiger met soms wisselende resultaten door meteorologische condities.

6.5 Over blootstellingsroutes en bepalende factoren

Uit een inventarisatie met behulp van de door de GGD aangeleverde informatie concluderen wij dat concentraties in lucht groter dan 1 ppm H₂S zouden moeten worden vermeden, ook voor korte blootstellingsduur.

De volgende factoren zijn bepalend voor de concentraties in lucht:

- 1 **De concentratie van H₂S in het grondwater**; hoe hoger de concentratie, hoe groter het concentratieverschil met de lucht en hoe sneller de uitwaseming. Het goede nieuws is dat de concentratie van H₂S in water zeer goed en reproduceerbaar on-site meetbaar is.
- 2 **De temperatuur van het grondwater**; een hogere temperatuur leidt tot hogere concentraties bij ontgassing
- 3 **De grootte van het verdampende oppervlak**; hoe groter het oppervlak hoe meer H₂S er in de lucht wordt gebracht
- 4 **De aanvoersnelheid van het grondwater**; als die groot is ten opzichte van het verdampende oppervlak dan zal de concentratie in het verdampende water hoog blijven. Als een combinatie van verdamping van H₂S en afvoer door wind daarentegen tot een snelle afvoer van H₂S leidt, dan kan de aanvoersnelheid van het water een beperkende factor worden.
- 5 **De afvoersnelheid van lucht via wind of ventilatie**.
- 6 Ook de **manier van oppompen en uitstromen** is een belangrijke factor. Oppompen via onderdruk of vacuüm heeft daarbij een sterkere ontgassende werking dan oppompen met overdruk, zoals met een centrifugaalpomp. Het veroorzaken van veel **turbulentie** bij de uitstroom van het water heeft ook een versnellende invloed op de ontgassing,. Hetzelfde geldt voor **stevig roeren** van het water. Eventuele concentratieverschillen in het water worden op die manier

uitgemengd waardoor het concentratieverschil met de lucht boven het oppervlak toe zal nemen.

- 7 Tenslotte kunnen omstandigheden die leiden tot het **flashen** van H₂S als mogelijke risicofactor worden aangemerkt. Onder flashen wordt verstaan het instantaan ontgassen van de gehele opgeloste H₂S gasfase door bijvoorbeeld een explosie of introductie van een stof aan het water.

In Tabel 6.1 zijn de 5 blootstellingssituaties en de factoren die bijdragen aan blootstellingsrisico's samengevat. Deze analyse is verkennend en inventariserend van aard op basis van de metingen die we hebben gedaan en de eenvoudige modellen die we in de studie hebben gebruikt. Nadrukkelijk wordt opgemerkt dat we geen verspreidingsberekeningen en/of toxicologische kennis hebben ingebracht in de analyse.

Blootstellingsrisico's lijken vooral te bestaan als grondwater met hoge concentraties H₂S (> 0,20 mg S²⁻/l) wordt opgepompt bij een waterspeelplaats, bij het particulier gebruik in zwembaden en tuinen en bemaling van bouwputten. Voor waterspeelplaatsen, particulier gebruik van grondwater en voor bronbemalingen zijn adviezen opgesteld die de GGD als informatiebron zou kunnen benutten bij het opstellen van handreikingen en preventie-adviezen. Wij hebben uit veldgesprekken de indruk gekregen dat water met hoge H₂S concentraties feitelijk niet meer wordt gebruikt voor beregening vanwege de hoge ijzerconcentraties, en dat het water inmiddels uit diepere lage onttrokken wordt.

Tabel 6.1. Vijf blootstellingssituaties geconfronteerd met de factoren die invloed hebben op de H₂S concentraties in lucht bij het oppompen van grondwater met opgelost H₂S. Blauw gemarkeerd als een factor kan bijdragen aan een verhoogde blootstelling

	Mg/L H ₂ S in water	Verdampend oppervlak	Temperatuur grondwater en omgeving	Wind en ventilatie	Aanvoersnelheid grondwater	Turbulentie, roeren en menging bij uitstroom	Toevoegen van stoffen en warmte
Waterspeelplaats							
Vullen zwembad							
Beregening							
Bronbemaling							
Wateroverlast kruipruimte							

6.6 Concrete adviezen

Waterspeelplaatsen

- Aanbevolen wordt om tijdens of na installatie van waterspeelplaatsen de samenstelling van het grondwater te analyseren.
- Ook bij bestaande waterspeelplaatsen is het aan te bevelen een analyse op de H₂S concentratie in water uit te voeren. Dat geldt zeker als er bij het oppompen een rotte eieren lucht wordt gemeten.
- Het is daarbij voldoende om de concentratie in water te meten omdat deze meting goed reproduceerbaar is en relatief eenvoudig is uit te voeren.
- Welke concentraties qua H₂S concentratie in water nog als acceptabel moeten worden bij waterspeelplaatsen beschouwd, valt buiten onze expertise en zal in

het gezondheidsadvies van de GGD worden uitgewerkt. De vraag is relevant omdat er in Brabant een range aan concentraties van H_2S in water voorkomt tussen nauwelijks meetbaar ($0,05 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$ tot $> 1 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$).

Particulier gebruik van grondwater voor zwembaden

- Aanbevolen wordt om geen H_2S rijk grondwater te gebruiken als voor het vullen van een zwembad, maar het alternatief van leidingwater te benutten
- In geval een zwembad wel zou worden gevuld is het aan te bevelen om:
 - Voorafgaand aan het gebruik van het grondwater de H_2S concentratie te (laten) meten via een betrouwbare on-site methode
 - Het vullen te doen op dagen met veel wind om verdunning te bewerkstelligen
 - De eerste week niet te zwemmen en geen warmte toe te voegen
 - Te wachten met het toevoegen van zout en andere stoffen tot ook bij roeren van het water geen H_2S meer wordt geroken
 - Pas te gaan zwemmen als er ook na roeren van het water geen H_2S lucht meer waarneembaar is, dan wel nadat is vastgesteld dat de H_2S concentraties zijn afgenomen tot lage concentraties, bijv. $< 0,01 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$.
- Voor lokale en regionale overheden is het van belang om particulieren informatie te verstrekken over de risico's en het gebruik van H_2S rijk grondwater in zwembaden af te raden.

Berekening uit grondwater

- Voor gebruik van H_2S rijk grondwater voor berekening en tuinbesproeiing wordt aanbevolen dit niet uit te voeren bij windstille omstandigheden, zeker niet als mensen in de nabijheid kunnen verkeren
- Het is daarnaast verstandig om de precieze H_2S concentratie in het water te bepalen om op die manier de risico's beter te kunnen inschatten. Sproeien bij een concentratie van $0,1 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$ is duidelijk minder risicovol dan sproeien bij $0,7 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$.
- Alvorens goede gebruiksadviezen voor sproeien en beregenen kunnen worden gegeven is het verstandig om metingen uit te voeren alsmede verspreidingsberekeningen die aan deze metingen kunnen worden getoetst.
- Ook is het verstandig om uit te zoeken of boeren het H_2S rijke water nog wel voor berekening gebruiken, of dat ze overgegaan zijn op diepere bronnen.

Bronbemaling

- Indien geurhinder van H_2S ontstaat bij een bronbemaling is het aan te bevelen de concentratie bij de uitstroompunten on-site vast te stellen.
- Op basis van de gemeten concentratie in het water kan het blootstellingsrisico worden ingeschat en kan in de praktijk een grenswaarde worden afgeleid waarboven bij windstille omstandigheden niet meer wordt bemalen als mensen contact kunnen krijgen rond de bouwput.
- Als alternatief zou personeel kunnen worden uitgerust met alarmeringsapparatuur om on-site te concentraties H_2S boven de advieswaarde van de Gezondheidsraad te kunnen detecteren.
- Lozen van bemalingswater op het riool moet bij H_2S -rijk water sterk worden afgeraden.

Grondwateroverlast in kruipruimten

- Als er zodanig sprake is van overlast door grondwater dat regelmatig water moet worden weggepompt, en als dit samen gaat met een rotte eieren lucht is het af te raden de kruipruimte te betreden en aan te raden om direct deskundig advies te vragen
In zo'n geval is het aanbevolen om zowel de concentratie in water als die in lucht vast te stellen en na te gaan of deze concentraties niet tot een acuut gevaar leiden.

6.7 Aanbevelingen

Het is goed mogelijk om een beeld te krijgen van de sulfideconcentraties via on-site metingen met een veldfotospectrometer. De methode kan in een eventueel vervolg worden toegepast om meer systematisch de sulfideconcentraties in grondwater ruimtelijk te begrenzen, bijvoorbeeld door een systematische bemonstering in het provinciale meetnet. Aan te bevelen is om dan ook eenmalig andere stoffen die met de reductie van organisch materiaal samenhangen, zoals methaan en DOC, in het meetprogramma op te nemen als nadere verklarende factoren.

We hebben ons in dit onderzoek geconcentreerd op putten met watertypen die lijken op het watertype bij Deurne. In het onderzoek hebben we kunnen vaststellen dat er ook in andere watertypen substantiële concentraties H_2S in het water kunnen voorkomen. Een voorbeeld daarvan is het kalkrijke water van de locatie te Neerkant, waar hoge sulfideconcentraties samen gaan met sulfaat- en ijzerloos water met neutrale pH. Aanbevolen wordt om na te gaan of het hier om een uitzondering gaat, of dat eventueel vervolgonderzoek zich ook zou moeten richten op een watertype zoals dat bij Neerkant voorkomt. Een eerste hypothese is opgenomen in bijlage C.

In de DINO database zijn oudere gegevens aanwezig over de grondwaterkwaliteit in Noord-Brabant. Deze gegevens zouden kunnen worden gebruikt om het gebied met kans op H_2S nader af te perken door gericht te zoeken op filters waar een watersamenstelling met hoge ijzer- en sulfaatconcentraties en een lage pH voorkomt.

Binnen het bestek van de huidige studie en met de beschikbare expertise was geen ruimte om verspreidingsberekeningen te doen voor alle blootstellingssituaties, met name niet voor beregening en sproeien van tuinen. Om de concentraties in de directe omgeving van het sproeiwater en de concentraties op grotere afstand op maaiveld in te schatten zijn modelberekeningen met een verspreidingsmodel noodzakelijk. Die expertise is op verschillende plaatsen aanwezig, onder andere bij TNO, maar dit type werk paste niet binnen de huidige opdracht. De water- en luchtmetingen die in dit vervolgonderzoek zijn uitgevoerd kunnen daarbij worden gebruikt als inputgegevens voor dergelijke modellen.

7 Dankbetuiging

Wij zijn dank verschuldigd aan de volgende personen die hebben bijgedragen aan de resultaten van dit onderzoek:

- De heren Paul Hubers, Theo Visser en Piet Haagsma van de Omgevingsdienst Midden en West Brabant die ons de meetapparatuur voor H₂S in lucht beschikbaar hebben gesteld
- De particuliere eigenaren van het zwembad in Deurne
- De heren Martin Carree en Theo Bakker van Staatsbosbeheer
- de heer Henry van Kleef van Aquahandling te Helmond
- de heer Joop Mentink van de Fa. Ockhuizen Gronboringen en Bronbemalingen B.V.
- Helen de Waard en Dineke van de Meent van het Gemeenschappelijk Milieu Laboratorium van UU, TNO en Deltares, tegenwoordig Utrecht Castel
- Roelof Stuurman van Deltares en Jeroen Schokker voor bijdragen aan het reviewen van het rapport.

Dank gaat ook uit naar de leden van de begeleidingsgroep van dit onderzoek, te weten:

- Jan Eerhart, Sjoerd Sibbing en Eric Kessels van de provincie Noord-Brabant
- Jappe Beekman van Waterschap Aa en Maas
- Ruud Bekerom en Edith Smeets van de gemeente Deurne
- Renske Nijdam en Monique Scholtes van het Bureau Gezondheid Milieu & Veiligheid, GGD'en Brabant/Zeeland

8 Referenties

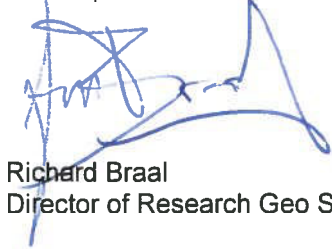
- Boukes, H., I.M.C.M. Rietjes en A.J.P. Smolders (2014). Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne. Rapport van het expertpanel.
- Broers, H.P. (1989) De hydrochemie en isotopensamenstelling van het grondwater rond het pompstation Vlierden. DGV-TNO rapport OS-89-06-A, 37 p
- Broers, H.P. (1990) Ontwerp van een meetnet voor de grondwaterkwaliteit voor de provincie Noord-Brabant .DGV-TNO rapport OS 90-15-A, 75 p.
- Broers, H.P. & Griffioen, J. (1994) Reactivity of natural sediments in relation to groundwater quality in several hydrogeochemical environments. Published in: Int. Symp. on Transport & reactive processes in aquifers, ed. Dracos, Th. & Stauffer, F. Zurich, Switzerland, April 11-15, 1994. Balkema, Rotterdam, the Netherlands.
- 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, H.P., Visser, A., Klein, J., Verheul, M. (2009) Vaststellen van trends en trendomkering van 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.
- Broers H.P., R. Heerdink, A. Visser en A. Marsman (2012). Aquatempo: grondwaterdatering voor waterwinningen. TNO rapport 2012-R10374.
- Broers, H.P. (2014). Plan van Aanpak vervolgonderzoek H₂S in Noord-Brabant. TNO rapport 2014 R11752
- Broers, H.P. and J. de Weert (2015). Datering voor waterwinning: Isotopen en edelgassen in het gemengd ruwwater van Brabant Water. Vaststellen van de leeftijdsopbouw van het onttrokken grondwater en de herkomst van methaan. Deltares rapport 1208195-000.
- Grift, B. van der (2006) Karakterisatie geochemische immobilisatie zware metalen in de Kempische ondergrond. TNO rapport 2006-U-R-0132/A
- Jorgensen, B.B. (1977). Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Marine Biology* 41:7-17.
- Kasse C. (1988) Early-Pleistocene tidal and fluvial environments in the Southern Netherlands and Northern Belgium . PhD Thesis Vrije Universiteit. ISBN 90-6256-726-6
- Namhata A. et al. (2014). Multi-model weighted predictions for CH₄ and H₂S solubilities in freshwater and saline formation waters relevant to unconventional oil and gas extraction. *International Journal of Coal Geology* 131:177–185.
- 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.

- Postma, D. (1979). Pyrite and siderite Formation in brackish and fresh water swamp sediments. *Am.Jl.Sc.* 41:1151-1183
- Schokker J. (2003). Patterns and processes in a Pleistocene fluvio-aeolian environment. PhD Thesis, Nederlandse Geografische Studies NGS 314, Universiteit Utrecht
- 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., 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.
- Environment Agency (2004) Guidance for monitoring trace components in landfill gas. www.environment-agency.gov.uk
- USGS (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. Open-File Report 91-183

9 Ondertekening

Utrecht, 12 november 2015

TNO Geologische Dienst Nederland



Richard Braal
Director of Research Geo Science

Hans Peter Broers
Auteur



Roelof Stuurman
Reviewer

A Evenwichtsconcentraties in lucht in relatie tot concentratie in water

Bijdrage van dr. R. Bouma, TNO Process and Instrumentation Development, Delft

Voor de waterspeelplaats in het Zandbos is nagegaan wat de evenwichtsconcentraties in lucht zouden worden als water met de gemeten concentratie H₂S in water (0,70 mg S²⁻ / L water) in evenwicht zou raken met een afgesloten hoeveelheid lucht boven dat water. Deze berekening is gebaseerd op Henry's Law. De Henry's Law evenwichtsconcentraties zijn de feitelijke maximale concentraties die kunnen optreden in lucht in contact met H₂S rijk water. De Henry's Law constanten zijn druk- en temperatuurafhankelijk.

0,7 mg S²⁻ /L water komt overeen met 0,02054 mmol /L , ofwel 20,54 µmol/L. De temperatuur van het grondwater zelf is 11 graden C. In de berekening gaan we ervan uit dat die temperatuur gehandhaafd blijft doordat er steeds nieuw grondwater toestroomt.

Tabel A1. Oplosbaarheden van H₂S in water en Henry coëfficiënten zijn gegeven in bij 20, 30 en 40 °C⁵.

Temperatuur °C	Oplosbaarheid in water g/L	Henry coëfficiënt atm/mole fractie
20	5.3	468
30	4.1	600
40	3.2	729

Een concentratie van 20,54 µmol/L komt overeen met een mol fractie van $0.37 \cdot 10^{-6}$ en een gewichtsfractie van $0.70 \cdot 10^{-6}$.

Op basis van de mol fractie kan men de Henry coëfficiënt de H₂S dampdruk uitrekenen. De Henry coëfficiënt is temperatuurs-afhankelijk, zie ook tabel, en een fit aan de Van 't Hoff vergelijking is gemaakt op basis van bovenstaande data. De partiële dampdruk van H₂S wordt gegeven door:

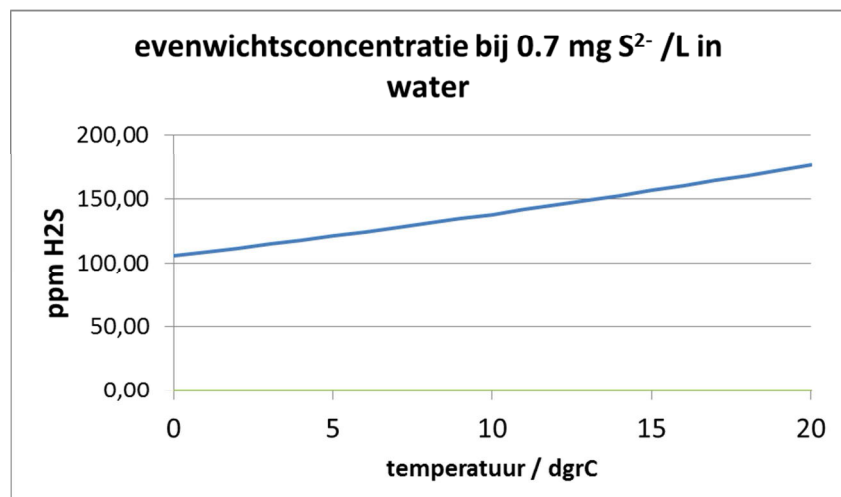
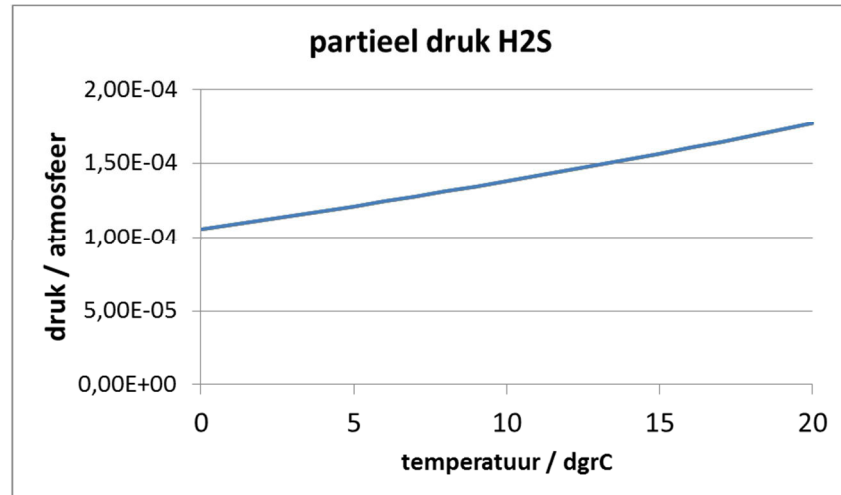
$$p(273.15 + T) = 600 \exp^{-2040.27 \left(\frac{1}{273.15+T} - \frac{1}{273.15+30} \right)} \cdot x_{H_2S}$$

met p de druk in atm, T de temperatuur in °C en x_{H_2S} de mol fractie van H₂S in water. De kwaliteit van de fit met een constante 2040.27 is gegeven door een R²-waarde van 0.9923.

De aanname is dat de temperatuur van het grondwater bepalend is voor de evenwichtsdruck van H₂S in lucht. Gegeven een temperatuurs-onafhankelijke mol fractie $0.37 \cdot 10^{-6}$ H₂S in water, wordt de volgende grondwatertemperatuur afhankelijke evenwichtsdruck berekend. Omdat de omgevingsdruk ongeveer gelijk is aan 1 atm, kan men de onderstaande waarden ook lezen als volume fractie H₂S in

⁵ Toxicological profile for hydrogen sulfide, US Department of Health and Human Services, July 2006.

lucht. De evenwichtsconcentratie in lucht loopt op van 106 tot 176 ppmv in het bereik van 0 tot 20 °C, bij een mol fractie van $0.43 \cdot 10^{-6}$ H₂S in water.



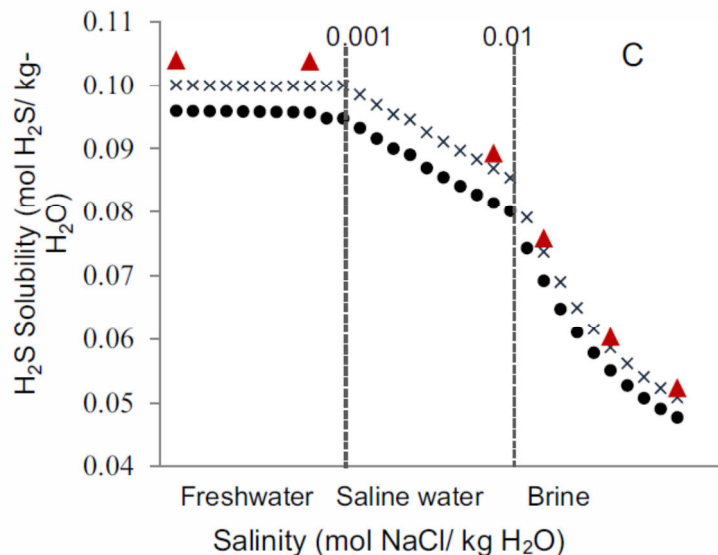
Figuur A.1: Berekende Henry's Law H₂S partieel druk en evenwichtsconcentratie van H₂S in lucht in ppm bij een concentratie van 0,7 mg S²⁻ /L in water

Bij een grondwatertemperatuur van 11 graden Celsius wordt dus een evenwichtsconcentratie van **141 ppm** in lucht berekend. Die concentratie wordt pas na langere tijd bereikt, maar uit de Figuren in hoofdstuk 3.3 blijkt dat de gemeten concentraties in lucht in overeenstemming zijn met een toename in de richting van deze stabiele eindconcentraties of evenwichtsconcentraties.

B Flashen van een zwembad met H₂S

Met bijdrage van dr. R. Bouma, TNO Process and Instrumentation Development, Delft

Bij een groot volume water met opgelost H₂S zou flashen van alle opgeloste H₂S in één keer leiden tot zeer hoge H₂S concentraties in een dikke laag lucht boven het zwembad. Of dit flashen in de praktijk kan optreden is onbekend. We hebben er enige aandacht aan besteed omdat bekend is dat aan het zwembad een dosis zout wordt toegevoegd. H₂S is slechter oplosbaar in zout water (zie Figuur B.1)



Figuur B.1. Oplosbaarheid van H₂S in water als functie van de saliniteit bij 1 atmosfeer druk. Bron: Namhata et al. 2014

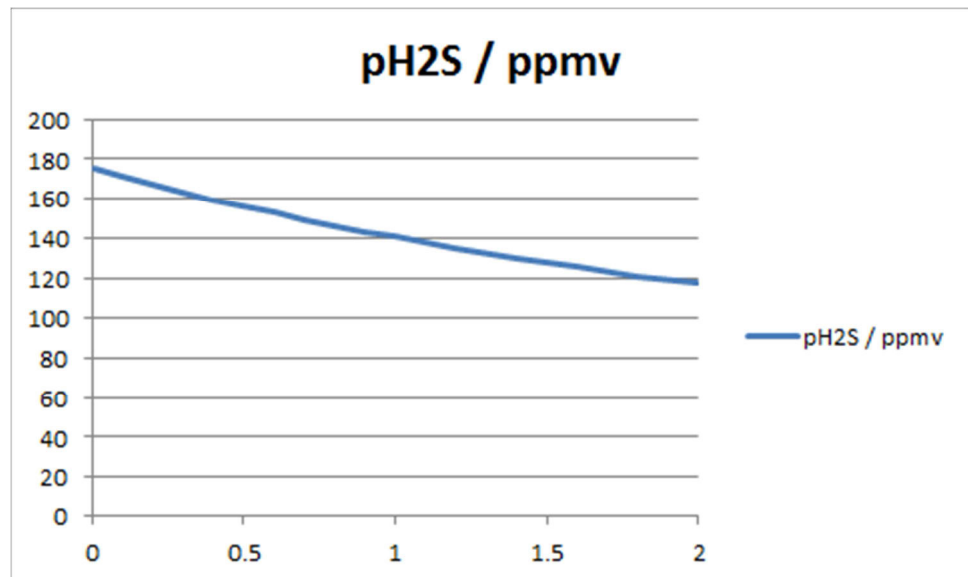
Een rekensom leert dat in een laag lucht boven het zwembad concentraties boven de 120 ppm zouden ontstaan, in ieder geval tijdelijk, totdat die lucht wordt verplaatst door stroming (zie Figuur B.2). Details van deze rekensom hieronder.

We zijn uitgegaan van de volgende gegevens:

- 100 m³ water, d.i. 100 000 L water.
- Stel concentratie is 0.7 mg H₂S/L, dan volgt 0.7*100 000L = 70 000 mg = 70 g H₂S totaal in water.
- 70 g H₂S / 34.08 g/mol H₂S = 2.05 mol H₂S in water.
- Oppervlak is ca. 71 m².
- Stel laagdikte boven water oppervlak is 0.3 m, dan volgt een volume lucht gelijk aan 0.3*71=21.3 m³ = 21 300 L lucht.
- Bij 20 grdC is het molair volume van lucht gelijk aan 24.4 L/mol
- 21 300 L lucht komt overeen met 21 300/24.4 = 872 mol lucht

Stel nu dat in instaan de 2.05 mol H₂S uit het water in de 872 mol lucht terecht komt, dan is de concentratie $2.05/872 = 0.00235$ mol H₂S / mol lucht of (vanwege ideale gaswet) $0.00235 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{S} / \text{m}^3 \text{ lucht} = 0.00235 * 1\,000\,000 = 2350$ ppm. Echter dit is ruim boven de 176 ppm, de evenwichtsdruk die hoort bij 0.7 mg/L bij 20 graden Celsius. Dit betekent dat er ruimschoots H₂S opgelost is in het water om een voldoende hoge concentratie (tegen de 176 ppm H₂S) in lucht te creëren in een laagdikte van 30 cm, en wanneer er geen luchtverversing is.

Dat betekent dat bij een initiële concentratie van 0.7 mg/L in een 1.4 meter diep water van 20 grad C temperatuur, dat het nieuwe evenwicht dat zich instelt door dat een gedeelte verdampt in een luchtlaag van zekere hoogte. De hoogte van deze luchtlaag in m staat op de horizontale as. Verticaal staat de bijbehorende concentratie in de lucht in ppm. Duidelijk is dat in een laag van zeker 2 m hoogte concentraties voorkomen van meer dan 120 ppm, ruim boven de Levensbedreigende Waarde van 70,2 ppm.



Figuur B.2. De concentratie H₂S in lucht (Y-as) die ontstaat bij instantaan flashen van al het H₂S in het zwembad als functie van de hoogte boven het wateroppervlak.

C Hypotheses over de situatie te Neerkant

In de veedrenkingsput bij Neerkant (Figuur C.1) werden hoge H_2S concentraties gemeten van ca. $2,5 \text{ mg S}^{2-} / \text{L}$. Deze put ligt in het zuiden van de gemeente Deurne, tussen de dorpskernen van Neerkant en Helenaveen⁶ De watersamenstelling bij Neerkant bleek verschillend van de andere putten in dit onderzoek, waar we steeds licht zuur, ijzer- en sulfaathoudend water aantreffen, mede omdat we daar gericht naar gezocht hebben in het provinciale meetnet (paragraaf 4.4.2) Op dit zure sulfaat- en ijzerhoudende water is ook de afgrenzing gebaseerd op de kaart met potentiële gebieden waar H_2S in de ondiepe ondergrond kan worden aangetroffen (Figuren 4.4, 4.5, 4.9, 4.10 en 4.11).

Het water bij Neerkant wijkt hiervan af en heeft een neutrale pH van ca. 7,2, is vrijwel sulfaatloos ($< 4 \text{ mg/l}$) en heeft een ijzerconcentratie beneden de detectielimiet. Het heeft een hoog elektrisch geleidingsvermogen (EGV $\mu\text{S/cm}$) en is van het CaHCO_3 type, maar met een verhoogde chlorideconcentratie (46 mg/l). Deze chlorideconcentratie wijst op een deels antropogene herkomst, bijvoorbeeld infiltratie in landbouwgebieden of vanuit oppervlaktewater. Tijd en budget ontbraken in deze studie om deze situatie nog verder uit te zoeken. In deze bijlage formuleren we wel een hypothese over de mogelijke oorzaak van de hoge H_2S concentraties.

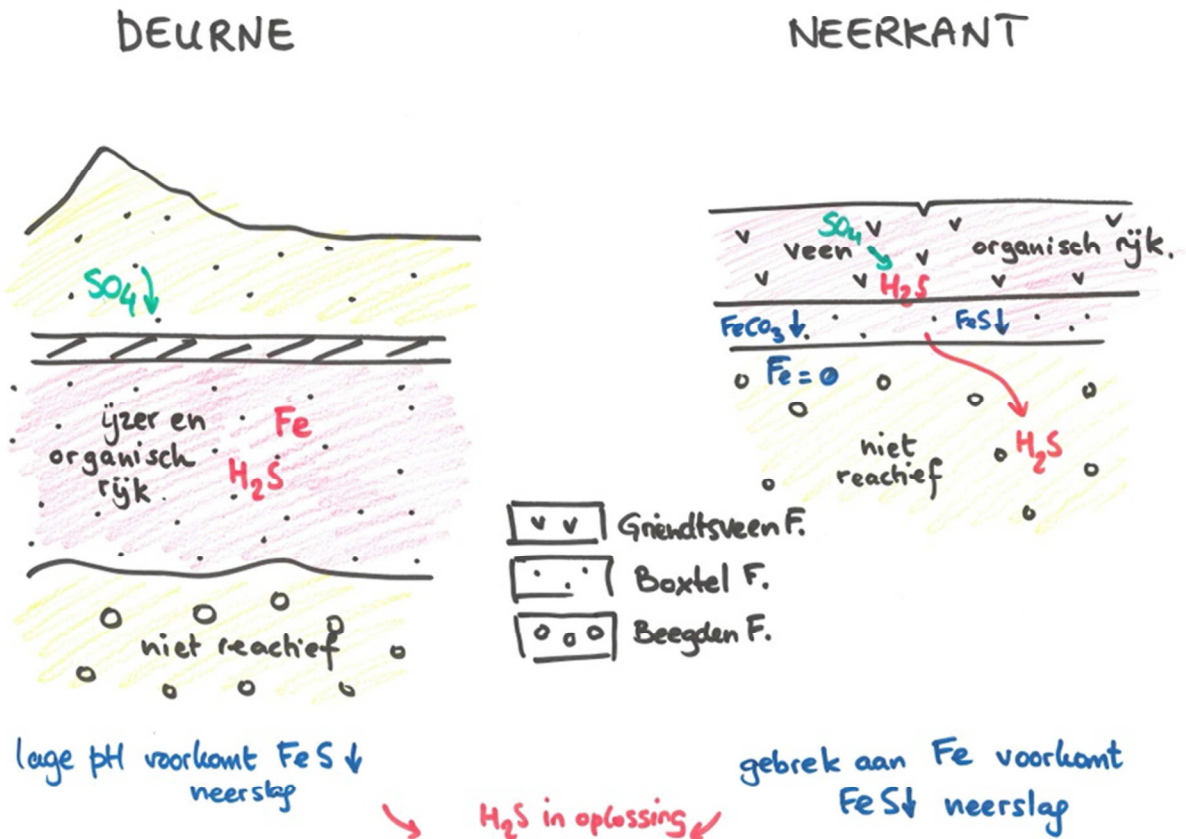


Figuur C.1 De veedrenkingsput bij Neerkant

In Figuur C.2 is geschetst hoe de situaties bij Deurne en de situatie bij Neerkant zicht tot elkaar verhouden. Bij de waterspeelplaats wordt het H_2S gevormd in de reactieve ondergrond, in een proces waar sulfaat wordt gereduceerd en organisch materiaal geoxideerd. De gereduceerde omstandigheden leiden ook tot de oplossing van beschikbare ijzeroxides in de ondergrond. Door de lage pH van het water blijven ijzer (Fe) en H_2S opgelost en slaan beide niet samen neer als Fe-

⁶ Amersfoortse coördinaten ca. X=189500, Y=376500

sulfides (FeS of FeS_2). Zie Figuur C.2, situatie links). De lage pH is in dit geval dus de bepalende factor.



Figuur C.2. Schetsen voor de situaties te Deurne en Neerkant

De hypothese voor de situatie bij Neerkant is dat het H_2S op een andere plek wordt gevormd, bijvoorbeeld in een veenpakket of een veenlaagje en daarna wordt getransporteerd naar een omgeving waar geen ijzer meer beschikbaar is in het sediment. Wij vermoeden dat de veedrenkput onttrekt uit de grinden van de Formatie van Beegden, die bekend staat als zeer weinig reactief (Broers & Buijs 1997, Zhang et al. 2009). In die Formatie kan dus nauwelijks ijzer worden opgelost. Het ontbreken van ijzer is dus de bepalende factor voor het in oplossing blijven van het H_2S ; er is te weinig Fe beschikbaar om alle H_2S neer te laten slaan als ijzersulfiden. Een andere mogelijkheid is dat alle ijzer al is neergeslagen als ijzercarbonaat, FeCO_3 , ook wel sideriet genoemd. De voorwaarden voor siderietneerslag lijken bij Neerkant aanwezig: hoge pH en hoge HCO_3 concentraties. Voor de situatie bij Neerkant is dus het ontbreken van ijzer de bepalende factor, of dat nu komt door siderietneerslag of het ontbreken van ijzeroxides in de ondergrond.

Om deze hypothese te onderbouwen is het nodig om meer begrip te krijgen over de hydrologische situatie bij Neerkant en over de opbouw van de ondergrond ter plaatse. De hydrologische situatie is ambigu; het is mogelijk dat het water in geïnfiltreerd in het naastgelegen Kanaal van Deurne, het is theoretisch mogelijk dat

het om ouder kwelwater gaat, of mogelijk zelfs om wijst water aan de hoge kant van de Peelrandbreuk. Uitzoeken van de herkomst is belangrijk om bijvoorbeeld de relatief hoge pH en het kalkgehalte van het water te begrijpen; is de kalk opgelost op grotere diepte of afkomstig uit geïnfiltreerd kanaalwater?. De hydrologische situatie zou nader kunnen worden uitgezocht op basis van grondwater- en stijghoogtemetingen en bestaande resultaten uit een grondwater, eventueel aangevuld met een datering. Tritiumdatering van de het water uit de veedrenkput kan al een eerste indicatie geven van de herkomst. Voor betere hydrologische karakterisatie is echter ook een beter afgewerkte waarnemingsbuis noodzakelijk; de veedrenkput is moeilijk te bemonsteren. Ook kennen we precieze bodemopbouw ter plaatse onvoldoende; het zou de moeite waard zijn om de boorbeschrijvingen uit de omgeving te bekijken en eventueel een ondiepe boring te zetten, bijvoorbeeld om na te gaan of veenlaagjes inderdaad de bron van het H₂S kunnen zijn