

Het nut van gestandaardiseerde reactiviteitsmeting op sedimentmonsters

Bas van der Grift, Niels Hartog (KWR Water Research Institute)

Organisch materiaal en ijzersulfides maken de Nederlandse ondergrond over het algemeen al vanaf een diepte van enkele tot enkele tientallen meters zuurstofloos. Deze bestanddelen spelen een rol bij natuurlijke en antropogene hydrogeochemische processen in de ondergrond. Aan de hand van het gehalte aan deze bestanddelen probeert men in schatten hoe sterk sediment reageert met bijvoorbeeld zuurstof, nitraat of organische microverontreinigingen. Het totale gehalte bodembestanddelen blijkt echter geen betrouwbare maatstaf voor de reactiviteit. In dit onderzoek is vastgesteld dat met een geautomatiseerde respirometer de reactiviteit van anoxische zandige sedimentmonsters gemakkelijker, nauwkeuriger en gestandaardiseerd te bepalen is.

Water dat in Nederland in de ondergrond infiltreert, wordt al snel zuurstofloos. Dit komt door reacties met de aanwezige bodembestanddelen, zoals organisch materiaal (OM) en gereduceerde ijzerverbindingen als pyriet (FeS_2) en sideriet (FeCO_3). Ook andere oxiderende stoffen, zoals nitraat, sulfaat en organische verontreinigingen, zoals trichloroethyleen, kunnen reageren met de natuurlijk aanwezige gereduceerde bestanddelen. Hierdoor verandert de chemische samenstelling van het grondwater. Ook bij grondwaterstandsverlagingen, die deze reactieve bestanddelen aan de atmosfeer blootstellen, kan dat tot sterke en snelle grondwaterkwaliteitsveranderingen leiden. Deze reactieve bodembestanddelen hebben een belangrijke invloed op de macrochemische samenstelling van het grondwater, het gedrag van (micro)verontreinigingen en verspreiding van pathogenen in de ondergrond. Deze verandering kan positief zijn, bijvoorbeeld de reductie van nitraat en van bepaalde organische microverontreinigingen. Het kan echter ook negatieve consequenties hebben, bijvoorbeeld als door zuurvorming bij de oxidatie van pyriet de hardheid toeneemt. Om goed te kunnen anticiperen op toekomstige grondwaterkwaliteitsveranderingen bij grondwaterwinningen, is het dus van belang voldoende beeld te hebben van de reactiviteit van de ondergrond.

Micro-oxymax respirometer

Recent is met gecontroleerde en gedetailleerde labexperimenten onderzoek gedaan naar de reactiviteit van sedimenten uit de ondergrond bij de grondwaterwinning Grubbevorst van WML [1]. Hieruit is gebleken dat het verloop van redoxprocessen in de ondergrond niet af te leiden is uit de totaalgehalten van deze natuurlijke reductoren. Door de goed controleerbare omstandigheden van de gebruikte geavanceerde respirometer (micro-oxymax, zie Afbeelding 1) kunnen de mate en aard van de redoxreactiviteit nauwkeurig, gericht, efficiënt (momenteel 40 experimenten tegelijk) en gestandaardiseerd goed bepaald worden. Daarmee kan een goede vergelijking worden gemaakt tussen verschillende sedimenten bij een winning, of de ondergrondse redoxreactiviteit bij verschillende winningen in beeld worden gebracht. Zo meet de respirometer volledig automatisch en zeer nauwkeurig de concentraties van zuurstof en kooldioxide (en eventueel methaan) in een reactievaatje met het te testen (sediment)monster met water. Het instrument is oorspronkelijk ontwikkeld om microbiële ademhaling te meten, meestal in het kader van milieuonderzoek op het

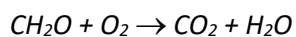
gebied van bodem en water. Daarnaast kent de methode toepassingen in voedingswetenschappen en voedselconservering, plantonderzoek, conservering van archeologisch erfgoed en een breed scala aan andere toepassingen. Door de hoge frequentie (bijvoorbeeld ieder uur of zelfs vaker) van de geautomatiseerde metingen is het mogelijk om het zuurstofverbruik en de productie van CO₂ van het monster gedurende een bepaalde incubatietijd nauwkeurig te berekenen en kan het verantwoordelijke proces worden afgeleid. De methaansensor waarmee de micro-oxymax is uitgevoerd, maakt het mogelijk de anaerobe methaanproductie van een (sediment)monster te bepalen of eventueel de snelheid van methaanoxidatie. Door na afloop de chemische samenstelling van de oplossing in het reactievaatje te meten, kan worden vastgesteld wat het effect is van de redoxprocessen op de grondwaterkwaliteit.



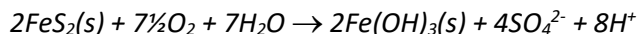
Afbeelding 1. Opstelling met micro-oxymax bij KWR

Karakterisering van reactieve bodembestanddelen

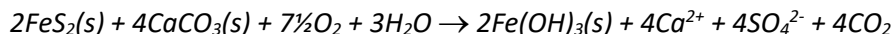
Een (sediment)monster met gereduceerde reactieve bestanddelen zal bij blootstelling aan lucht zuurstof verbruiken en, afhankelijk van het soort oxidatieproces en de aanwezige zuurbuffer, een bepaalde hoeveelheid CO₂ produceren. Doordat zowel de zuurstofconsumptie als CO₂-productie wordt gemeten, kan met de micro-oxymax worden vastgesteld welk gereduceerd bodembestanddeel reactief is. Afbraak van organisch materiaal door zuurstof kan bijvoorbeeld versimpeld met de volgende reactievergelijking worden beschreven:



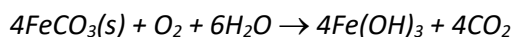
In dit geval wordt op molbasis evenveel O₂ verbruikt als CO₂ geproduceerd. Andere oxidatieprocessen hebben een afwijkende CO₂/O₂-ratio. Bij oxidatie van pyriet (FeS₂) wordt geen CO₂ geproduceerd en is de verhouding dus nul:



Bij kalkgebufferde pyrietoxidatie is deze verhouding 0,53:

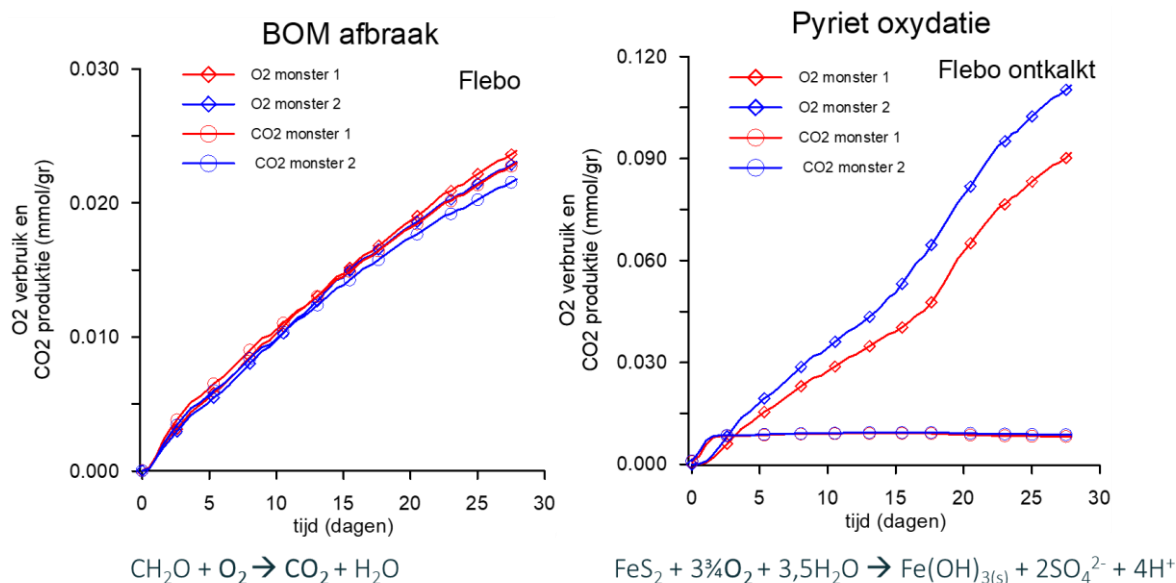


Bij oxidatie van sideriet (FeCO₃) is de verhouding 4:



Omdat het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie in de tijd worden gevolgd is het daarnaast mogelijk de snelheid (kinetiek) van de natuurlijke oxidatieprocessen te karakteriseren. Dit is bijvoorbeeld gedaan voor een sedimentmonster uit een diep anoxische aquifer die zowel organisch materiaal (0,25% d.s.) als pyriet (0,5% d.s.) bevatte (afbeelding 2). Een deel van dit monster werd vooraf ontkalkt met zoutzuur. In het onbehandelde monster is het zuurstofverbruik gelijk aan de CO₂-productie. Dit is een duidelijke aanwijzing dat het bodem organisch materiaal (BOM) het voornaamste reactieve bodembestanddeel is. In het ontkalkte monster vindt geen CO₂-productie plaats, terwijl het zuurstofverbruik per gram grond groter is dan in het onbehandelde monster. De oplossing had na afloop van het experiment ook een erg lage pH van ongeveer 2.1 en heel hoge sulfaatconcentratie. Als gevolg van de behandeling met zoutzuur is het pyriet in het monster, dat oorspronkelijk niet reactief was, reactief geworden. Waarschijnlijk werd het pyriet tegen oxidatie beschermd door een kalk- of ijzerhydroxidehuidje om de pyrietkorrels, dat door de behandeling met zoutzuur opgelost is. Als alleen wordt afgegaan op totaalgehalten, waarbij het pyrietgehalte ongeveer twee keer zo hoog is als het gehalte organisch materiaal, kan dus niet alleen de mate van reactiviteit verkeerd worden ingeschat, maar zelfs welke fase het meest reactief zal zijn.

Tevens laat het experiment met het onbehandelde monster zien dat het zuurstofverbruik en de CO₂-productie afnemen in de tijd. Dit komt overeen met het idee dat de meest reactieve componenten van het organisch materiaal relatief snel worden afgebroken, waardoor het gehalte aan meer resistente verbindingen relatief toeneemt. Na langdurige blootstelling aan lucht zal het monster inert worden.

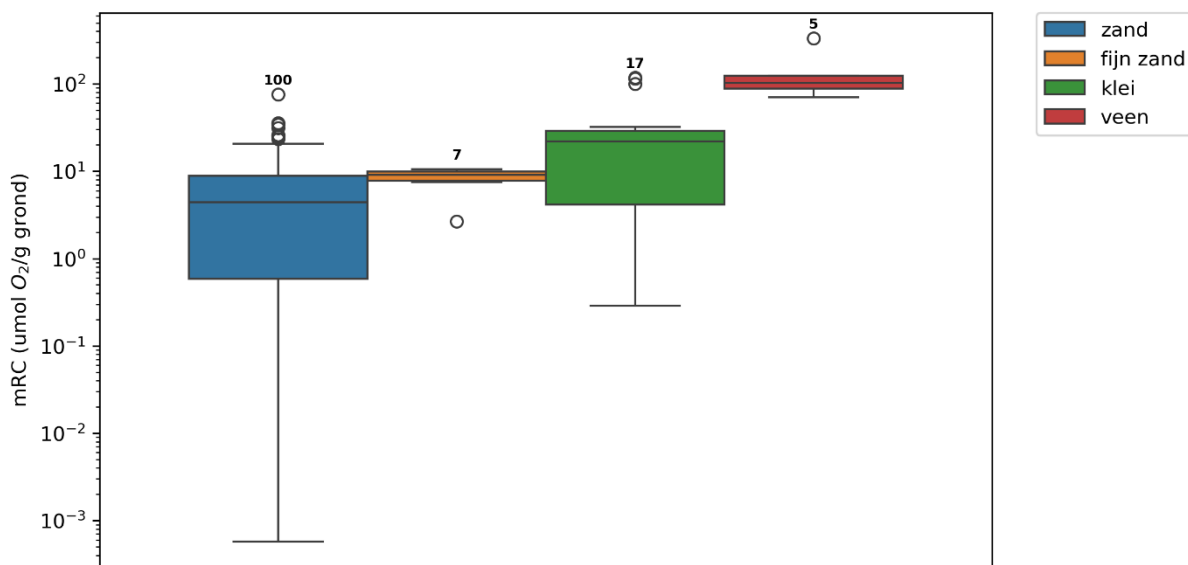


Afbeelding 2. O₂-verbruik en CO₂-productie van een onbehandeld sedimentmonster, wat duidt op afbraak van bodem organisch materiaal (BOM) (links), en een ontkaalkt sedimentmonster, wat duidt op afbraak van pyriet (rechts) [2]

Inzichten uit experimenten

In het verleden zijn met een voorganger van de huidige micro-oxymax verschillende experimenten uitgevoerd om de redoxreactiviteit van Nederlandse sedimentmonsters uit verschillende geologische formaties te bepalen. In totaal betrof dit 143 zandmonsters, 7 fijnzandmonsters, 17 kleimonsters en 5 veen/gyttamonsters. De duur van deze experimenten varieerde tussen 30 en 106 dagen. Om al deze monsters onderling te vergelijken werd het totale zuurstofverbruik na 21 dagen gedefinieerd als de gemeten reductiecapaciteit van een sedimentmonster (mRC, in micromol O₂ per gram droge stof).

De gemeten reductiecapaciteit neemt toe in de volgorde zand < fijn zand < klei < veen (Afbeelding 3, merk op dat de y-as op logschaal is weergegeven). Deze volgorde is volgens verwachting op basis van de hogere gehalten aan organische stof en pyriet in veen en klei dan in zand. Opvallend is wel dat de zandmonsters een enorme range in reductiecapaciteit hebben (0.0006 – 75.6 μmol O₂/gr d.s). Uiteraard draagt de variatie van organische stof- en pyrietgehalten in deze zandmonsters hieraan bij, maar deze is niet zo groot dat de gevonden range hiermee verklaard kan worden. Dit is een duidelijke aanwijzing dat de reactiviteit van organische stof en pyriet sterk kan variëren.



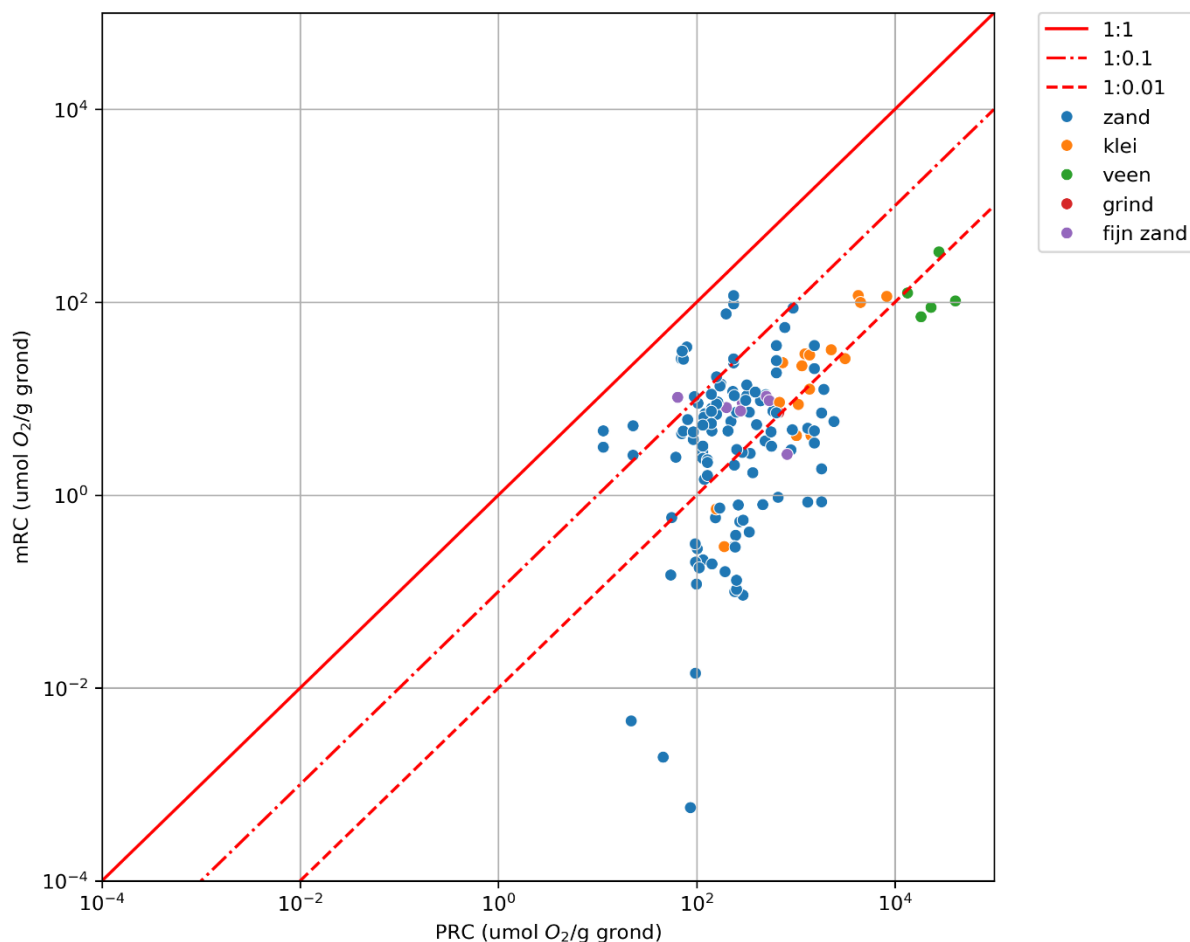
Afbeelding 3. Box- en whiskerplot van de gemeten reductiecapaciteit (mRC) voor de verschillende lithologische klassen. Het getal boven de boxplots geeft het aantal sedimentmonsters per lithologische klassen. 'Boxes' geven respectievelijk het 1e kwartiel, de mediaan, en 3e kwartiel weer, de 'whiskers' het 5e en 95e percentiel. De cirkels zijn de extremen en uitbijters

Vervolgens is de gemeten reductiecapaciteit van de sedimentmonsters vergeleken met de potentiële reductiecapaciteit (PRC). De PRC van een monster is een maat voor het verwachte O₂-verbruik als alle gereduceerde bodembestanddelen in een monster geoxideerd zouden worden. De PRC (μmol O₂/gr d.s.) is gebaseerd op het gemeten pyriet- (FeS₂) en het totale organische koolstofgehalte (TOC) in het sedimentmonster, volgens:

$$PRC = 3 \frac{3}{4} (FeS_2) + 1(TOC)$$

De PRC (2 – 15.000 μmol O₂/gr d.s.) blijkt in alle sedimentmonsters veel hoger dan de mRC (0.67 – 8080 μmol O₂/gr d.s.) (aAfbeelding 4). Zoals verwacht is er enig verband tussen de TRC en de mRC, maar deze correlatie is erg zwak. Daarnaast is de mediaan van alle PRC-waardes 69 keer hoger dan de mediaan van de mRC-waardes. Deze resultaten tonen aan de totaalgehalten aan gereduceerde bodembestanddelen weinig zeggen over de daadwerkelijk reactiviteit van het sediment. Hierbij moet natuurlijk wel worden opgemerkt dat de gemeten reductiecapaciteit het zuurstofverbruik na 21 dagen voorstelt. Voor het overgrote deel van de sedimentmonsters gold dat het zuurstofverbruik dan al sterk was afgenomen tijdens het experiment, maar dat de reacties nog niet volkomen waren afgelopen. De gemeten mRC zal dus nog toenemen bij een langere incubatieduur, maar niet in de buurt komen van de TRC.

De mRC is tot nu toe van een beperkt aantal sedimentmonsters geanalyseerd. Daarbij kon wel een onderscheid worden gemaakt tussen zand, klei en veen, maar het aantal monsters in deze laatste twee categorieën is erg klein. Een onderscheid naar geologische formatie is met deze beperkte dataset niet mogelijk.



Afbeelding 4. Gemeten reductiecapaciteit (mRC) versus de potentiële reductiecapaciteit (PRC) van alle sedimentmonsters. De doorgetrokken lijn is de 1:1-lijn en de gestreepte lijnen zijn de 10%- en 1%-lijn van de mRC ten opzichte van de PRC

Toepassingen van de micro-oxymax

Redoxprocessen in de ondergrond kunnen een direct of indirect effect hebben op de macrochemische samenstelling van het grondwater en het gedrag van microverontreinigingen. Kennis van de redoxreactiviteit van de ondergrond is bijvoorbeeld van belang om inzicht te verkrijgen in:

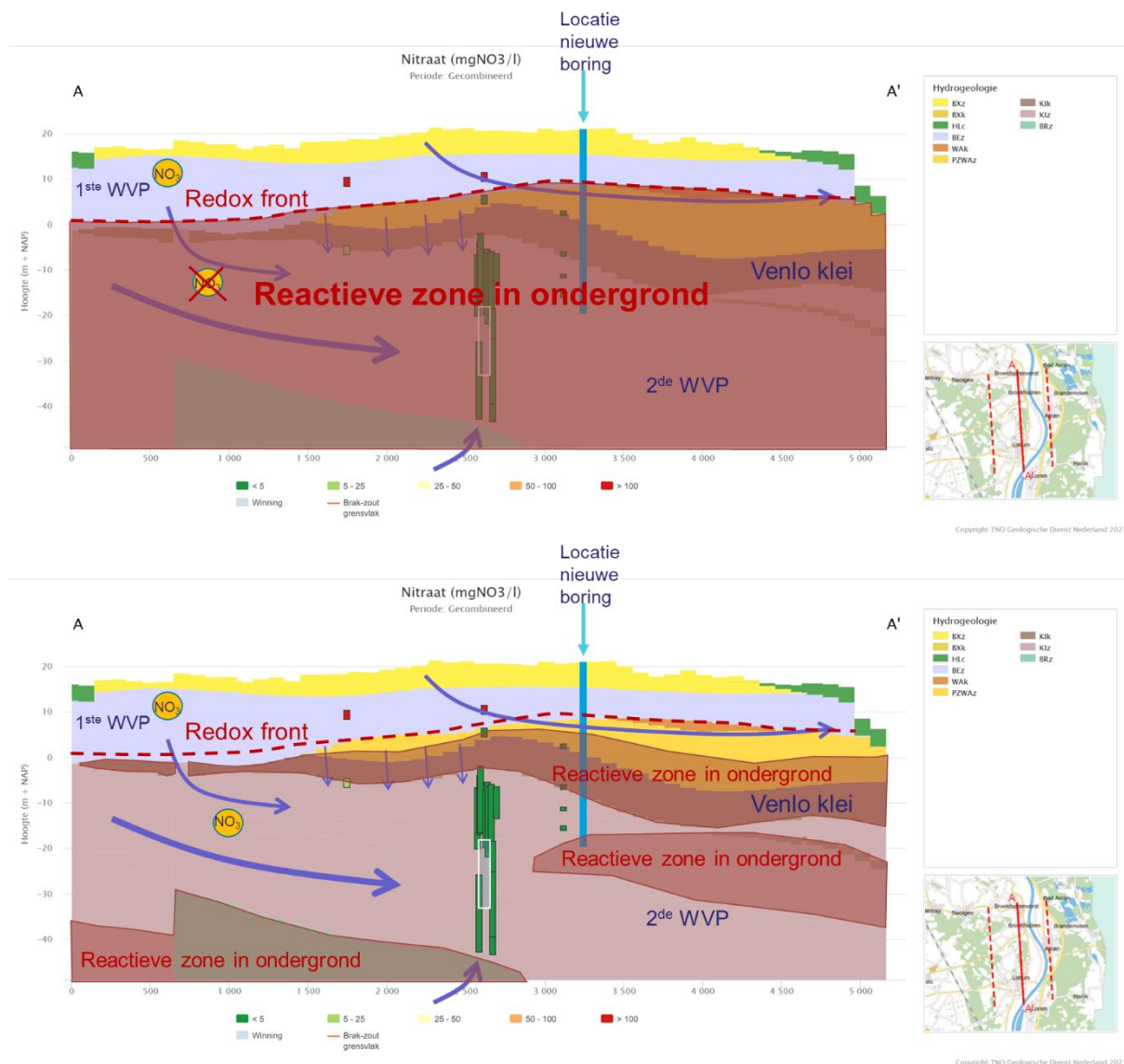
- De mate van bescherming van drinkwaterbronnen tegen diverse verontreinigingen en voor het kunnen voorspellen hoe de chemische samenstelling van grondwater verandert tijdens stroming door de ondergrond.
- Het effect van oxidatie als gevolg van (tijdelijke) verdroging in natte natuurgebieden op bodemchemische processen.
- De afbraak van organische microverontreinigingen tijdens bodempassage.
- Waterkwaliteitsveranderingen als gevolg van oxidatie door de oever-, duin- of diepinfiltratie van zuurstofhoudend hemel- of oppervlaktewater.

Hieronder zijn twee voorbeelden van toepassingsmogelijkheden van de micro-oxymax nader beschreven.

Risico's van nitraatuitspoeling voor drinkwaterbronnen

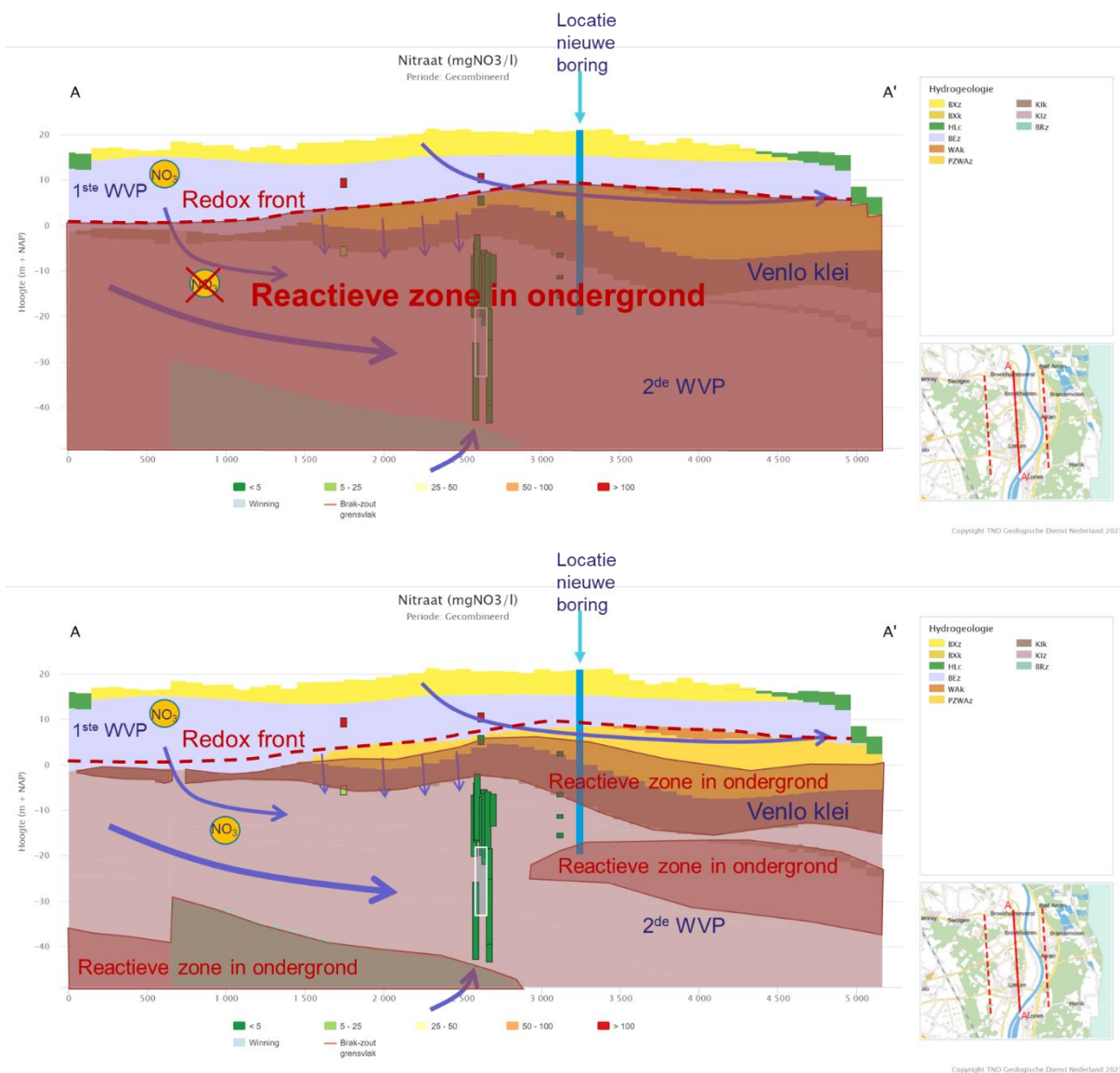
De uitspoeling van nitraat uit landbouwgronden is een bekende bedreiging voor grondwaterwinningen. Ondanks allerlei mestbeperkende maatregelen zijn de nitraatconcentraties in het uitspoelwater nog steeds verhoogd. Onder de grotendeels zuurstofloze omstandigheden in de grondwatersystemen kan nitraat worden afgebroken tot stikstofgas. Deze denitrificatie vindt voornamelijk plaats met organisch materiaal of met pyriet. Om de doorbraak van nitraat in een pompput voor drinkwaterwinning te voorspellen is het van belang om de redoxreactiviteit van de ondergrond te kennen. Ook is het belangrijk te weten of deze nitraatreductie plaatsvindt met organisch materiaal of met pyriet, omdat de grondwatersamenstelling zich dan geheel verschillend zal ontwikkelen. Vooral bij pyrietoxidatie is er een risico op toename van de sulfaatconcentratie, hardheid, ijzerconcentratie en in sommige gevallen ook van de concentratie aan sporenelementen.

In een recente studie voor de winning Grubbenvorst van WML in Noord-Limburg heeft de inzet van de micro-oxymax een belangrijk inzicht opgeleverd over de ruimtelijke verdeling van redoxreactiviteit in de ondergrond (



Afbeelding 5). Eerst werd aangenomen dat de geologische formaties onder het redoxfront (afbeelding 5, boven), waar (nog) geen nitraat aanwezig is, een voldoende beschermende redoxreactiviteit zouden hebben. Alleen de eerste scheidende laag, in afbeelding 5 aangeduid als Venloklei, bleek echter erg

reactief. De zandige sedimenten eronder waarin de winputten zich bevinden, bevatten helemaal geen redoxreactiviteit (onder). Dit nieuwe inzicht maakt, in combinatie met de aanwezigheid van gaten in de Venloklei, dat de winning kwetsbaarder is voor nitraatdoorbraak dan tot nu toe gedacht. Als nitraat door een gat in de scheidende laag in het watervoerende pakket terechtkomt, stroomt dit vervolgens ongehinderd richting het puttenveld. Er zijn aanwijzingen dat dit bij de winning Grubbenvorst al daadwerkelijk optreedt.



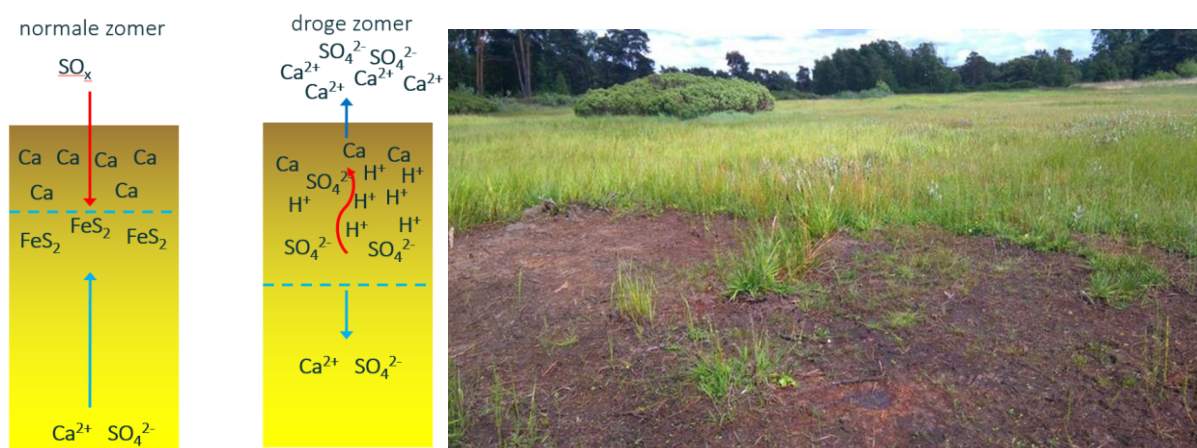
Afbeelding 5. 'Oud' en 'nieuw' beeld van de redoxreactiviteit in het eerste en tweede watervoerende pakket (WVP) bij winning Grubbenvorst, zie tekst voor uitleg. Het hydrogeologische profiel is afkomstig van www.grondwatertools.nl

Effect van (tijdelijke) verdroging in natte natuurgebieden

Voor verschillende soorten grondwaterafhankelijke natuurgebieden, zoals natte schraallanden of beekdalen, is een duurzaam hoog basengehalte van de bodem van levensbelang. Dit betekent dat de bodem een hoge pH en voldoende basische kationen, zoals calcium, magnesium, kalium en natrium, moet bevatten. De regulering van het basengehalte in deze bodems is complex en wordt bepaald door stofstromen (depositie, toevoer van grond- en oppervlaktewater, afvoer van maaisel), biogeochemische en microbiologische processen in de bodem, dynamiek van de waterstand en waterfluxen, en de invloed van de vegetatie op bodemvorming en chemische processen.

Algemeen wordt erkend dat een verhoogde atmosferische zuurdepositie en het verminderen van de toestroming van basenrijk grond- en oppervlaktewater belangrijke oorzaken zijn van het verlies van basische kationen in de bodem, met als gevolg (soms vergaande) bodemverzuring. Dit is echter slechts een deel van het verhaal.

Tot nu toe is er zeer weinig aandacht geweest voor de opbouw van potentiële verzuringscapaciteit in natte natuurgebieden door accumulatie van gereduceerde ijzerverbindingen (zoals ijzersulfiden en Fe(II)-carbonaten). Deze opbouw is het gevolg van de aanvoer van ijzerhoudend en sulfaatrijk grondwater, dat in kwelzones of beekdalen de afbraak van organisch materiaal kan stimuleren [3]. Hierbij worden bicarbonaat en sulfides gevormd die tot neerslag van gereduceerde ijzerverbindingen kunnen leiden (zie afbeelding 6). In droge perioden, dat wil zeggen als er zuurstof in de bodem indringt, leidt de oxidatie van zulke mineralen tot in-situ zuurvorming. In een lopend onderzoek wordt met de micro-oxymax vastgesteld wat het effect is van een (tijdelijke) verdroging van bodemprofielen met een opgebouwde verzuringscapaciteit. De snelheid van de oxidatieprocessen wordt gemeten en tevens wordt het effect van de zuurproductie op de zuurbuffercapaciteit vastgesteld. Naast deze bodemchemische processen, die effect kunnen hebben op de soortenrijkdom, kan met dit experiment ook worden ingeschat of er sprake is van een risico op mobilisatie en uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater. Het is namelijk bekend dat ijzersulfides hoge gehalten aan zware metalen kunnen bevatten, die dan bij het oplossen van deze minerale fases vrijkomen. Deze processen kunnen leiden tot een verandering in de concentraties van zware metalen in het oppervlaktewater en zijn daarmee ongewenst met het oog op KRW-doelstellingen. Een eerste meetserie van bodemonsters uit natte schraallanden laat duidelijk verzuring zien tijdens beluchting in de micro-oxymax, met pH-waardes die dalen tot beneden 3 en zinkconcentraties die oplopen tot 12700 µg/L. Ter vergelijking: de wettelijke vastgestelde norm voor zink in oppervlaktewater (MAC-MKN) is 15,6 µg/L. Dit lijkt gerelateerd te zijn aan hoge sulfidegehalten van deze bodemonsters en toont aan dat (tijdelijke) verdroging grote risico's met zich mee kan brengen voor het ecosysteem en de waterkwaliteit.



Afbeelding 6. Links: accumulatie van ijzersulfiden in de bodem door aanvoer van sulfaat door grondwater en de mogelijke werking van interne bodemverzuring door oxidatie van geaccumuleerde sulfiden in een extreem droge periode [3]. Rechts: afgestorven vegetatie in een kwelzone in Stroothuizen (NO-Twente) met toestroming van sulfaatrijk grondwater. Na een droge periode met lage grondwaterstanden is oxidatie van in de bodem geaccumuleerde sulfiden opgetreden, waardoor de bodem sterk is verzuurd en veel basen zijn uitgeloozd. Aan de groene vegetatie rond de afgestorven plek is te zien dat er geen sprake is van droogtestress [4]

Referenties

1. Grift, B. van der, Post, V., Vliet, M. van, Griffioen, J. en Janssen, G. (2022). *Geochemisch buffervermogen van de ondergrond: Een analyse van de ruwwaterkwaliteit als gevolg van geochemische uitloging in Grubbenvorst*. KIWK grondwater. STOWA-rapportnummer 2022-26
2. Grift, B. van der, Griffioen, J. en Buijzen, H. van (1999). *Een geïntegreerd transportmodel voor grondwaterkwaliteit. Deelrapport C. Bepaling van het reactief vermogen van bulk organisch materiaal in zandige sedimenten met behulp van de micro-oxymax*. TNO-rapport NITG 99-71-B.
3. Aggenbach, C.J.S. (2021). *Duurzaamheid van basenminnende schraallanden in kwelzones. Monitoring 1989-2020 Stroothuizen, Punthuizen en Lemselermaten*. Rapport Monitoring OBN-28-BE, Vereniging van Bos- en Natuureigenaren, Driebergen.
4. Aggenbach, C.J.S., Nijp, J.J., Huyghe, P. en Diggelen, R. van (2020). *Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen*. Rapport 2020/OBN242-BE, Vereniging van Bos- en Natuureigenaren, Driebergen.