

Methaan in ondiep Nederlands grondwater: verbinding met de diepe ondergrond?

Gijsbert Cirkel, Niels Hartog, Beatriz de La Loma Gonzalez, Pieter Stuyfzand (KWR)

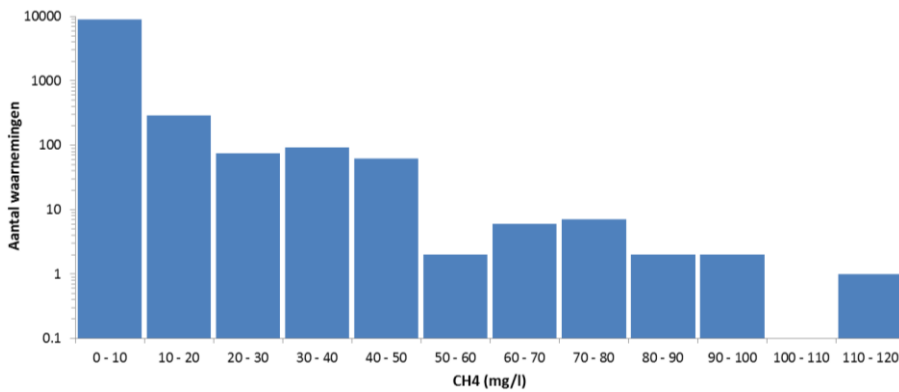
Methaan in het grondwater wordt wel gezien als indicatie voor lekkage van gassen uit de diepe ondergrond. Methaan kan echter ook ondiep worden gevormd door bacteriën. Dit artikel geeft een overzicht van methaanconcentraties in het Nederlandse grondwater en presenteert een multi-tracingmethode om de herkomst vast te stellen. Zo kan kortsluitstroming tussen de diepe en ondiepe ondergrond, of bijvoorbeeld lekkage bij gasputten worden aangetoond. Onafhankelijk van de concentratie blijkt het ondiep aangetroffen methaan voornamelijk gevormd door bacteriën. Op grote diepte gevormd methaan is aangetroffen in ondiepe aquifers bij Sleen, waar in 1965 bij een gasboring een blow-out plaatsvond.

In de Verenigde Staten leiden verhoogde methaanconcentraties in het grondwater nabij schaliegasputten tot grote onrust. Deze kunnen namelijk een eerste indicatie zijn voor lekkages van gassen en vloeistoffen uit diepe boorputten. In de nabijheid van Amerikaanse schaliegasputten treedt verontreiniging van ondiepe watervoerende pakketten op met op grote diepte gevormd methaan [1]. Hoewel de migratie van het gevonden methaan waarschijnlijk via slecht afgewerkte of door onder andere corrosie aangetaste gasputten verloopt, kunnen natuurlijke routes vooralsnog niet worden uitgesloten. Om waterkwaliteitsveranderingen als gevolg van schaliegaswinning beter te kunnen duiden zijn nulmetingen voorafgaande aan de activiteiten cruciaal. In de VS ontbraken deze metingen echter grotendeels. Hoewel er van eventuele schaliegaswinning in Nederland momenteel nog geen sprake is, kunnen ook andere activiteiten in de diepe ondergrond, zoals diepe geothermie of conventionele olie- en gaswinning, mogelijk tot lekkages en migratie van op grote diepte gevormd methaan en andere gassen leiden. Daarnaast kan diep methaan mogelijk via bestaande of verlaten putten, dan wel lokaal via natuurlijke breuksystemen, het ondiepe grondwater bereiken. In dit licht biedt deze studie een eerste aanzet tot een nulmeting voor de aanwezigheid en herkomst van methaan in ondiep grondwater in Nederland. We bespreken verschillende bronnen van methaan in de ondergrond, mogelijke migratieroutes en de manier waarop methaan gebruikt kan worden als *tracer* voor migratie van op grote diepte gevormde gassen naar het aardoppervlak. Verder geven we een overzicht van methaanconcentraties in de Nederlandse ondergrond en presenteren we de resultaten van een eerste karakterisering van de herkomst van methaan en andere gassen op de diepte van de Nederlandse drinkwaterwinningen.

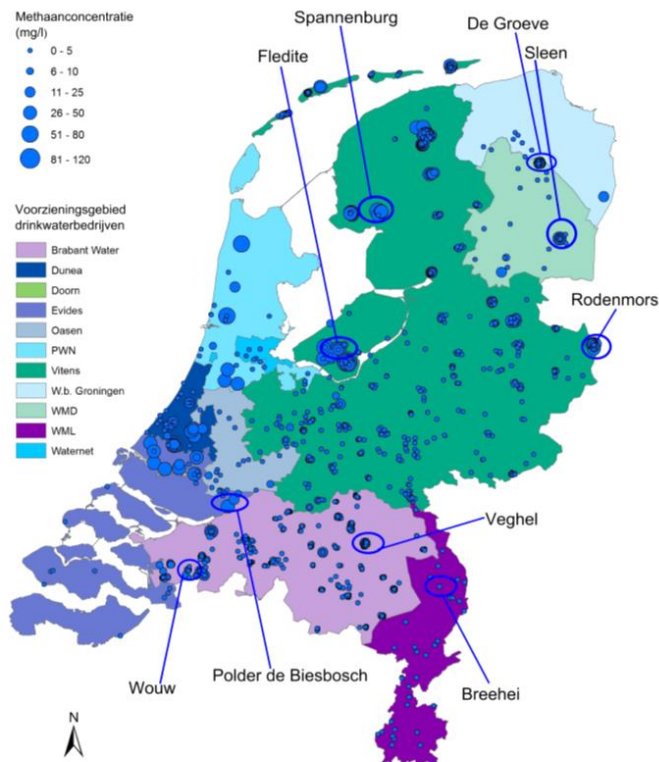
Methaan in Nederlands grondwater

Methaan is niet toxisch, maar wel een 25 keer sterker broeikasgas dan CO₂. Bij ontgassing vrijkomend methaan vormt hiermee een aanzienlijk deel van de klimaatvoetafdruk van de drinkwaterbedrijven. Begin jaren 90 is het voorkomen van methaan in Nederlandse watervoerende pakketten in kaart gebracht [2]. De ruimtelijke patronen van hoge methaanconcentraties en de duidelijke relatie tussen methaan en uit ondiep veen stammende macro-ionen wezen sterk op bacteriële vorming van methaan in veenlagen uit het Holoceen. In 2006-2007 is door IF Technology en KWR een studie uitgevoerd naar de aanwezigheid van methaan in grondwater en de mogelijkheden om deze bron van aardgas effectief te benutten [3]. Inmiddels is bij de Vitens-winning Spannenburg een dergelijke gecombineerde water- en gaswinning daadwerkelijk gerealiseerd. Een unicum in de wereld.

De bestaande dataset is nu uitgebreid met een groot aantal door waterleidingbedrijven uitgevoerde methaanmetingen. Dit heeft geresulteerd in een dataset van bijna 10.000 methaananalyses, afkomstig van meetlocaties verspreid over Nederland. De gemeten methaanconcentraties variëren tussen 0 en 120 mg/l. Het mediane methaangehalte bedraagt echter slechts 0,45 mg/l, omdat vooral uit methaanarme watervoerende pakketten water wordt onttrokken. Een kwart van de geanalyseerde monsters heeft zelfs een methaangehalte lager dan 0,09 mg/l. De hoogste methaangehaltes (tot 120 mg/l) zijn aangetroffen in Noord- en Zuid Holland, Friesland en zuidelijk Flevoland, en zijn gekoppeld aan de aanwezigheid van veen in de ondergrond.



Afbeelding 1. Histogram van methaanconcentraties in Nederlandse watervoerende pakketten

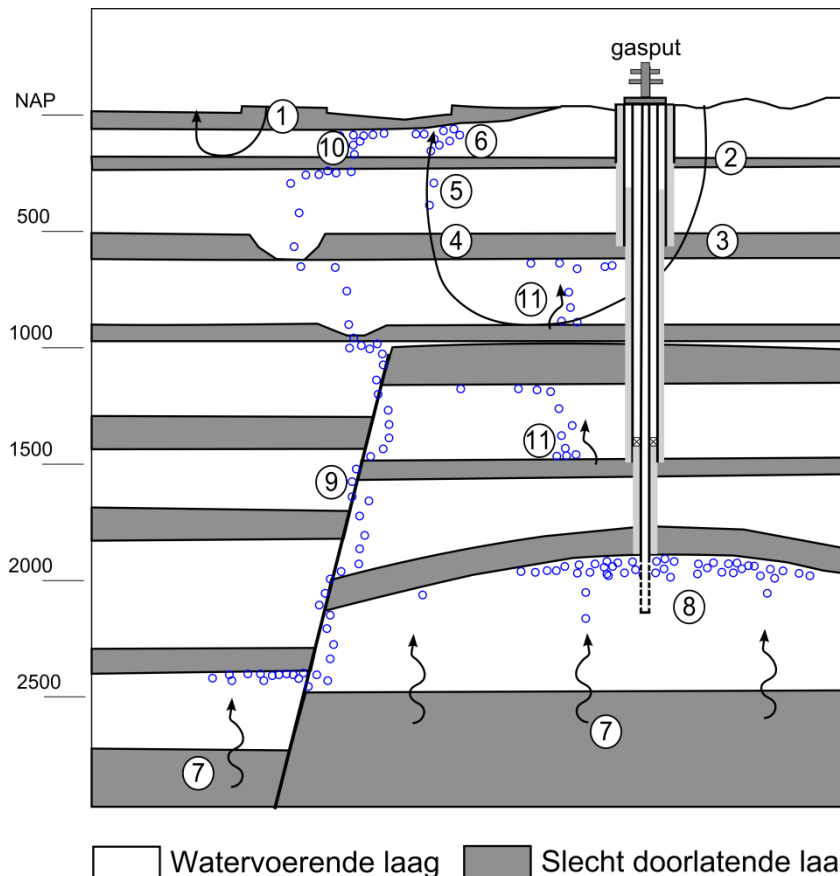


Afbeelding 2. Overzicht methaanconcentraties in Nederland, inclusief de negen monsterlocaties voor gedetailleerde herkomstidentificatie

Herkomst en migratie van methaan

Vooralsnog is aangenomen dat het meeste methaan in ondiep Nederlands grondwater zondermeer van biogene herkomst is [2, 3]. Dit methaan wordt gevormd door bacteriële afbraak van organische stof en reductie van CO₂ onder diep-anoxische omstandigheden. Op grote diepte wordt methaan echter zonder tussenkomst van micro-organismen thermogeen gevormd door omzetting van organisch materiaal bij hoge temperatuur en onder hoge druk. In de Nederlandse diepe ondergrond bevinden zich verschillende bronnen van thermogeen methaan. De belangrijkste zijn de schalies van de Altenagroep uit het Juratijdperk en de schalie- en steenkollagen van het Carboon. Het in deze lagen gevormde methaan migreert opwaarts en accumuleert deels in reservoirgesteentes onder afsluitende lagen. Het merendeel van het gas ontwijkt echter naar de biosfeer. Geschat wordt dat 98% van het over de (geologische) tijd in Nederland gevormde olie en gas is ontweken naar het aardoppervlak en niet geaccumuleerd is in de diepe ondergrond [4]. Het is dus mogelijk dat in ondiepe watervoerende pakketten thermogeen methaan, al dan niet gemengd met bacterieel gevormd methaan, voorkomt. Hoewel wordt aangenomen dat het overgrote deel van het ondiep aangetroffen methaan van bacteriële oorsprong is, ontbreken hiervoor de ondersteunende analyses. Offshore zijn er echter duidelijke indicaties dat thermogeen gevormd methaan ook ondiep onder de zeebodem aanwezig is [5]. Dit wijst erop dat

natuurlijke migratie van thermogeen methaan naar ondiepe lagen mogelijk is. Migratie van gassen is een typisch lokaal fenomeen. Offshore zijn lokale gasontwikkingen relatief eenvoudig via sonar zichtbaar aan kuilen in de zeebodem, zogenaamde 'pockmarks'. Op het vasteland zijn er echter geen visuele aanwijzingen voor gasmigratie. Daarnaast is het maken van onderscheid tussen bacteriologisch en thermogeen gevormd methaan in ondiep grondwater complex. In het geval van biogeen methaan is de combinatie met hoge concentraties bicarbonaat, ammonium en fosfaat een belangrijke aanwijzing voor de herkomst [2]. Dat geldt ook voor de concentratie en isotopensamenstelling van methaan en hogere alkanen, waar we in deze bijdrage nader op ingaan. De verschillende vormingswijzen uit zich namelijk in verschillende (stabiele) isotopenverhoudingen van waterstof en koolstof in het gevormde methaan en andere alkanen (zie kader). Daarnaast wordt bij bacteriële omzetting vooral methaan gevormd en maar weinig hogere alkanen.



Afbeelding 3. Geschematiseerde opbouw van de Nederlandse ondergrond, met daarin de herkomst van methaan, stroming en accumulatie in geologische structuren. 1-4: oplossing van biogeen methaan in actief circulerend grondwater. 5,9: gasbelvorming door drukverlaging tijdens opwaartse grondwaterstroming. 7: thermo-katalytische vorming van methaan op grote diepte. 8: accumulatie van thermo-katalytisch gevormd methaan in geologische structuren. 6,10: ondiepe accumulatie van respectievelijk moeras- en aardgas onder klei- en veenlagen. 11: door fermentatie en compactie van klei- en veenlagen vrijkomend methaan (naar: [3])

Bemonstering van opgeloste gassen

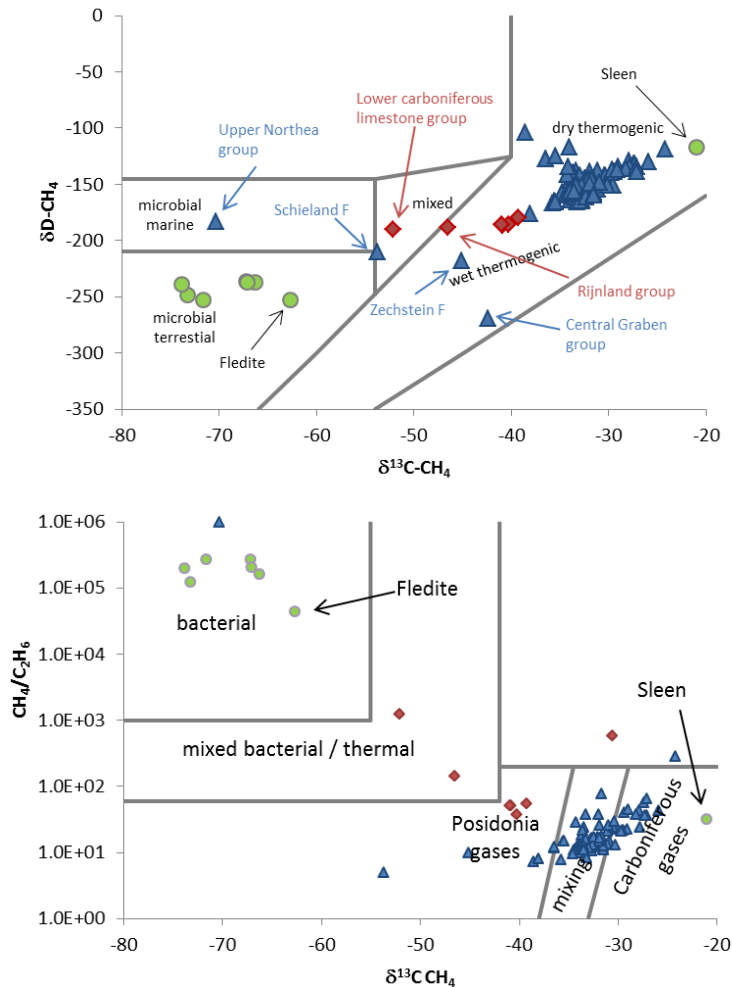
De grote vluchtigheid en gereduceerde toestand van methaan in grondwater stellen specifieke eisen aan de bemonstering en overdracht naar de analyseapparatuur. Wij gebruikten een specifiek voor methaanbemonstering en isotopenanalyse ontwikkelde vacuümzak (Isoflask, Isotech Laboratories, Inc.). Voor de bemonstering van geothermieputten is, gezien de hogere drukken, gebruik gemaakt van RVS gascylinders. Om ontgassing te voorkomen moet altijd bij een gelijke of hogere druk dan heersend in de aquifer worden bemonsterd. Bij pompputten is dit eenvoudig te realiseren door een gasdichte slang te bevestigen aan de monsterkraan en na schoonpompen de vacuümzak te vullen met opgepompt grondwater. Bij waarnemingsputten is gebruik gemaakt van een onderwaterpomp met gasdichte opvoerslang, verbonden aan de vacuümzak.

Bepaling van de herkomst

De beschreven theorie is toegepast op methaanmonsters van negen locaties in Nederland. Deze zijn geselecteerd op basis van zowel een hoog methaangehalte als een hogere kans op thermogeen methaan, zoals in nabijheid van breuklijnen (o.a. Veghel) of van een historische blow-out (Sleen). Ook is een monster genomen uit fossiel brak grondwater (Fledite). Op deze manier is getracht om, ondanks de te verwachten dominantie van biogeen methaan in ondiep grondwater, voldoende variatie in de beperkte dataset aan te brengen. Analyses van de gassamenstelling en isotopenratio's zijn uitgevoerd bij Isolab Neerijnen. Daarnaast zijn, ter referentie, analyses van zes recent genomen watermonsters uit geothermieputten en de gassamenstelling en isotopenratio's van conventionele gaswinningen betrokken in de analyse.

De bijdrage van methaan aan de totale gascompositie van het geanalyseerde grondwater varieert van 81,9 % bij polder de Biesbosch tot slechts 13,2 % bij Veghel. Alle monsters bevatten ethaan, maar meestal in (zeer) lage concentraties. Uitzonderingen hierop zijn de monsters genomen bij Fledite (0,0012% ethaan) en Sleen (1,6%). Bij Sleen zijn ook andere hoge alkanen (tot iC5) in significante hoeveelheden aangetroffen. Hoewel ethaan ook door micro-organismen kan worden gevormd, is een biogene bron gezien de aanwezigheid van nog hogere alkanen bij Sleen niet aannemelijk. Daarnaast komt de gassamenstelling zoals ondiep gevonden bij Sleen goed overeen met de gassamenstelling (laag CO₂ en vergelijkbare hoeveelheden methaan en stikstof) in boorkernen van een diepte van 1893 en 1927 m-MV. Deze diepte komt overeen met de einddiepte van boring Sleen-02, waarbij in december 1965 een catastrofale blow-out, het ongecontroleerd vrijkomen van gassen, optrad.

Dit beeld wordt bevestigd door de isotopenratio's. Acht van de negen monsters vallen duidelijk in het biogene bereik. Ook het monster genomen bij Fledite valt nog binnen het theoretische biogene bereik, waarbij de syngeneese van extreem hoge bicarbonaat- en fosfaatconcentraties eveneens wijst op een biogene oorsprong. Het monster genomen bij Sleen valt echter overduidelijk in het bereik van droog thermogeen aardgas. Als naar de geothermiebronnen wordt gekeken, blijkt dat bij twee monsters duidelijk menging optreedt van thermogeen en biogeen methaan. Hoewel de data uit de NLOG-database afkomstig zijn van gas- en oliewinning, blijkt één monster duidelijk in het biogene bereik te liggen. Nadere analyse leert dat dit monster afkomstig is van zogenaamd 'shallow' gas afkomstig uit mariene afzettingen op de relatief beperkte diepte van ca. 650 m-NAP (put B16-1)). Analyse van de overige grondwatersamenstelling laat voor Sleen geen afwijkingen zien. De gascontaminatie gaat hier dus niet gepaard met verontreiniging door diep formatiewater (brijnen). Dit wijst erop dat het hier aanwezige methaan het gevolg is van opwaarts transport van gasbellen. Of het hier om overgebleven methaan gaat dat bij de blow-out is vrijgekomen, of dat dit gas ondanks het dichten van het gat nog steeds vrijkomt uit de diepte, is onderwerp voor toekomstige studie.



Afbeelding 4. Voorbeelden van een grafische interpretatie van meetresultaten ('Schoell'-diagram (boven) en in het 'De Jager'-diagram (onder)), waarbij verschillen in thermogene herkomst en menging tussen biogeen en thermogeen gas duidelijk naar voren komen. Weergegeven: monsters uit ondiep grondwater (groene puntjes); uit geothermiebronnen (rode diamantjes) en uit NLOG (blauwe driehoekjes)

Conclusies

De hoogste methaangehaltes in voor drinkwater onttrokken grondwater zijn aangetroffen op de productielocaties Spannenburg en Oudega van Vitens, en De Groeve van Waterbedrijf Groningen, met maximale methaanconcentraties van respectievelijk 49, 50 en 24 mg/l. Het biogene karakter van deze hoge methaanconcentraties illustreert dat hoge methaanconcentraties op zichzelf geen indicatie zijn voor lekkage van thermogeen methaan uit breuksystemen of uit gasputten. De gassamenstelling en isotopenratio's voor koolstof-13 (^{13}C) en deuterium (^2H of D) maken het wel mogelijk om duidelijk onderscheid te maken tussen thermogeen en biogeen methaan.

Daarnaast komen processen als menging en microbiële oxidatie uit een dergelijke analyse naar voren. De beschreven methode blijkt effectief in het bepalen van de herkomst van gassen en vormt derhalve een geschikte methode om in ondiepe watervoerende pakketten de eventuele aanwezigheid van op grote diepte gevormd thermogeen methaan op te sporen. Van de verkennende negen analyses van ondiep grondwater bleek het monster bij Sleen thermogeen gevormd methaan en hogere alkanen te bevatten. De eigenschappen en samenstelling van het gevonden gas sluiten aan bij lokaal aangetroffen gassen op een diepte van maar liefst 2 kilometer. De lekkage van diepe gassen is hier veroorzaakt door de catastrofale blow-out in december 1965. Of er nog steeds lekkage optreedt moet nader onderzoek uitwijzen. Analyses van de ondiepe grondwatersamenstelling te Sleen geven vooralsnog geen aanwijzing voor verontreiniging met diep formatiewater.



Afbeelding 5. Grote krater ontstaan bij de catastrofale blow-out bij boring Sleen-02 in december 1965 (bron: www.geschiedenis.thaantje.info)

Aanbevelingen

Aanbevolen wordt om de dataset uit te breiden met eventueel beschikbare methaanmetingen van onder andere provincies en waterschappen. Prioriteit heeft hierbij het grondwater rond huidige of toekomstige drinkwaterwinningen en in de nabijheid van (verlaten) diepe winputten. Naast een goede karakterisering van gassen in ondiep grondwater is ook aanvullende informatie over gassen in diep formatiewater van groot belang. Dit omdat ook deze lagen worden doorboord en deels worden gebruikt voor geothermie.

Gezien het bij Sleen nog steeds duidelijk aantoonbare thermogene methaan in het ondiepe grondwater, wordt aanbevolen de milieueffecten van de blow-out beter in beeld te brengen. Onderzoek naar deze of vergelijkbare casussen kan belangrijk inzicht verschaffen in migratiemechanismen van gassen en formatievloeistoffen langs putten of (mogelijk geactiveerde) natuurlijke breuksystemen.

Verantwoording en dankwoord

Dit onderzoek is uitgevoerd binnen het kader van het bedrijfstakonderzoek van de Nederlandse drinkwaterbedrijven (BTO-VO). Onze dank gaat uit naar de drinkwaterbedrijven voor het beschikbaar stellen van meetgegevens en het laten bemonsteren van pompputten en waarnemingsputten.

Herkomst van methaan in grondwater

De herkomst van aangetroffen methaan kan worden bepaald door gebruik te maken van stabiele isotopenratio's voor koolstof-13 (¹³C) en deuterium (²H of D) in methaan en hogere alkanen. Stabiele isotopen kunnen worden verdeeld in een 'lichte' en een 'zware' categorie. Lichte isotopen hebben kernen met evenveel protonen als neutronen (bij ¹²C bevat bijvoorbeeld elke kern 6 protonen en 6 neutronen). Zware isotopen, zoals ¹³C bevatten een extra neutron per nucleus. Zware isotopen bewegen trager en vormen sterkere bindingen. Dit leidt tot zogenaamde fractionering. Hierbij worden bij omzettingprocessen zoals de afbraak van organisch materiaal door bacteriën lichte isotopen bij voorkeur geselecteerd en blijven zware isotopen achter. De mate van fractionering wordt aangeduid met het symbool δ, dat de verhouding weergeeft tussen lichte en zware isotopen ten opzichte van een standaard (Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) voor koolstof, en Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) voor waterstof). In onderstaande vergelijking is als voorbeeld weergegeven hoe de isotopenfractionering van koolstof wordt berekend.

$$\delta^{13}C^{CH_4} = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{gas\ sample} - (^{13}C/^{12}C)_{VPDB}}{(^{13}C/^{12}C)_{VPDB}} \right] (\text{‰})$$

De voorkeur van bacteriën voor lichte isotopen resulteert in een veel sterkere fractionering dan bij thermogene omzetting

van organisch materiaal. Daarnaast is het materiaal dat wordt omgezet (CO₂, acetaat) vaak ook het product van bacteriële respiratie, wat ook al tot fractionering heeft geleid. Methaan met licht gefractioneerd C ($\delta^{13}\text{C-CH}_4 > -40 \text{ ‰}$) wijst dus op een thermogene bron, terwijl sterk gefractioneerd C ($\delta^{13}\text{C-CH}_4 < -60 \text{ ‰}$) op een biogene bron wijst. Aanvullende informatie over de herkomst van methaan wordt verkregen door de fractionering van waterstof ($\delta^2\text{H}^{\text{CH}_4}$ of $\delta\text{D-CH}_4$) in methaan te evalueren. Binnen de biogene range wijst een $\delta\text{D-CH}_4 < 190 \text{ ‰}$ op een mariene oorsprong, terwijl $\delta\text{D-CH}_4 > 190 \text{ ‰}$ een meer terrestrische bron suggereert.

Omdat het lastig is verschillende bronnen van thermogeen methaan te onderscheiden met enkel δD , kan men gebruik maken van de verhouding tussen methaan (CH₄) en hogere alkanen zoals ethaan (C₂H₆). Zo kunnen 'nat' gas, dat veel hogere alkanen bevat, en "droog" gas, met weinig hogere alkanen, worden onderscheiden. Verder bevat biogeen gas vooral methaan, terwijl thermogeen gas daarnaast een breed spectrum aan hogere alkanen bevat. Een laatste, sterke methode om de oorsprong van thermogene gassen te bepalen is de verhouding tussen $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ en $\delta^{13}\text{C-C}_2\text{H}_6$. Omdat bij thermogene omzetting grote moleculen worden omgezet in steeds kleinere moleculen, bevat het gas in eerste instantie relatief veel hogere alkanen (bv. C₃H₈ > C₂H₆ > CH₄). Met toenemende thermische maturiteit worden de grotere moleculen afgebroken. Dit resulteert in hogere methaan/{hogere alkanen}-ratio's en een zwaardere isotopensamenstelling, i.e. $\delta^{13}\text{C-C}_2\text{H}_6 > \delta^{13}\text{C-CH}_4$. Door de verschillende verhoudingen (grafisch) te combineren kan snel inzicht worden verkregen in de herkomst van de aangetroffen gassen.

Het betrouwbaar aantonen van besmetting van water met thermogeen methaan vergt een meervoudige bewijsvoering [6]. Het combineren van de stabiele isotopensamenstelling van methaan en hogere alkanen met verhoudingen tussen methaan en hogere alkanen biedt hiervoor een waardevol stuk gereedschap.

Referenties

1. Jackson, R.B. et al., 2013. Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(28): 11250-11255.
2. Stuyfzand, P.J., F. Lüers & G.K. Reijnen 1994. Geohydrochemische aspecten van methaan in grondwater in Nederland. *H2O*, 27: 500-510.
3. Kappelhof, J., Breukelen, B.M. van, Stuyfzand, P.J., Drijver, B.C., 2006. Methaanwinning uit grondwater om methaanemissie te voorkomen. *Haalbaarheidsstudie*. IF Technology, Arnhem
4. Jager, J. de, Geluk, M.C., 2008. Petroleum Geology. In: Wong, T.E., Batjes, D.A.J., de Jager, J. (Eds.), *Geology of the Netherlands*. Royal Academy of Arts and Sciences, pp. 241- 264.
5. Schroot, B.M., Klaver, G.T., Schüttenhelm, R.T.E., 2005. Surface and subsurface expressions of gas seepage to the seabed—examples from the Southern North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4): 499-515.
6. Prinzhofer, A., Battani, A., 2003. Gas isotopes tracing: an important tool for hydrocarbons exploration. *Oil & gas science and technology*, 58(2): 299-311.