



# Reactiviteit van natuurlijke reductoren in aquifer sediment

BAS VAN DER GRIFT, NITG-TNO
NIELS HARTOG, FACULTEIT AARDWETENSCHAPPEN, UNIVERSITEIT UTRECHT
JASPER GRIFFIOEN, NITG-TNO

*Het optreden van oxidatie- en reductie processen in de ondergrond is belangrijk bij de ontwikkeling van de chemische samenstelling van het grondwater. Door overbemesting van landbouwgronden wordt het grondwater in toenemende mate belast met oxidanten, zoals nitraat en sulfaat, terwijl de ondergrond veelal sterk gereduceerd is. Diepinfiltratie waarbij zuurstofrijk water in een anaërobe aquifer wordt geïnjecteerd staat momenteel volop in de belangstelling. Ook in deze situaties wordt de ondergrond belast met oxiderende stoffen. De electronenacceptoren zoals zuurstof, nitraat en sulfaat kunnen door redox gevoelige componenten in de ondergrond worden gereduceerd, waardoor het grondwater een verandering in samenstelling ondergaat. De capaciteit van de ondergrond om uitspoelend nitraat af te breken staat momenteel volop in de belangstelling.*

De belangrijkste reactieve gereduceerde bestanddelen in sedimenten zijn bulk organisch materiaal (BOM) en pyriet ($FeS_2$), maar ook uitwisselbaar ijzer(II), mangaan(II), ammonium en andere ijzer(II) verbindingen zoals sideriet ($FeCO_3$) kunnen een rol spelen. Uit recente studies is gebleken dat niet de inspoeling van nitraat maar de reactiviteit van het organisch materiaal in de ondergrond de snelheidsbepalende factor is voor denitrificatie. De grondwatersamenstelling zal zich verschillend ontwikkelen bij nitraatreductie door organisch materiaal of door ijzersulfiden. Daarom is het niet alleen noodzakelijk inzicht te verkrijgen in de ruimtelijke aanwezigheid van organisch materiaal en ijzersulfiden in de ondergrond, maar ook in de reactiviteit van deze bestanddelen. Er bestaat geen goede techniek voor experimentele bepaling van de redoxreactiviteit die recht doen aan de arme, anaerobe natuur van diepe zandige afzettingen. In samenwerking met TNO- MEP en de Universiteit Utrecht heeft NITG-TNO een experimentele methode ontwikkeld waarmee deze redoxreactiviteit te bepalen is. Hiervoor is gebruik gemaakt van de zogenaamde 'micro-oxymax'.

## Mogelijkheden en principe van de micro-oxymax

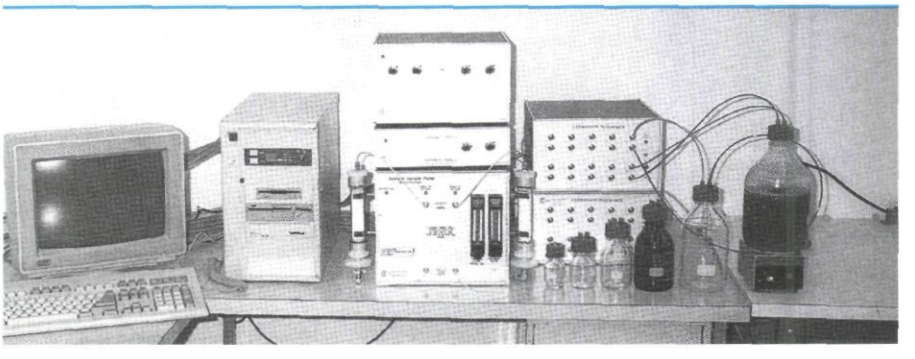
De micro-oxymax registreert volledig automatisch en zeer nauwkeurig het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van een monster in een afgesloten reactievaatje. De zuurstof- en kooldioxideconcentratie worden in het reactievaatje op atmosferisch niveau (resp. 20,95% en 0,0315%) gehouden door automatische verversing van de lucht in de headspace. Omdat de micro-oxymax het zuurstofverbruik en kooldioxideproductie van het monster continu meet is de reactiviteit gedurende een bepaalde incubatietijd goed te volgen. Wanneer een anaëroob sedimentmonster wordt blootgesteld aan zuurstof of een andere electronenacceptor zullen de meest reactieve componenten het snelst worden afgebroken, waardoor het gehalte aan meer resistente verbindingen relatief toeneemt. Hierdoor zal het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie afnemen in de tijd totdat het monster inert is geworden. Ongeveer 15 gram anaëroob bemonsterd sediment is zo snel mogelijk overgebracht in een 100 ml reactievaatje. Vervolgens is er 50 ml leidingwater toegevoegd om een beter contact tussen het zuurstof en de gereduceerde verbindingen in het monster te verkrijgen. De slurrie is continu geschud. Het zuurstof- en kooldioxidegehalte is gemeten door de headspace van het reactievaatje door een zuurstof- en kooldioxidemonitor te pompen. Een maand lang is om de circa 6 uur het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie gemeten. De experimenten zijn in duplo uitgevoerd bij 25°C. Als blanco bepaling zijn er twee reactievaatjes met alleen leidingwater ingezet. Na afloop van het experiment is de chemische samenstelling van oplossing bepaald.

De reactiviteit van het monster is te berekenen uit het verbruik van de reactant en productie van het eindproduct. Dit is het grote voordeel van de micro-oxymax in vergelijking met bestaande methodes. Omdat alle reactieproducten worden geanalyseerd is het mogelijk inzicht te krijgen van de diverse afzonderlijke oxidatieprocessen en de reactiviteit van de reductoren in het monster. Omdat gedurende een lange periode het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie bijna continue wordt gemeten is het ook mogelijk om een beeld te geven van de kinetiek van oxidatieprocessen. De meting houdt dus veel meer in dan een momentopname.

## Meting redoxprocessen

De oxymax-methode is onder andere toegepast met een monster afkomstig van de Flebo locatie. Dit is een diep anaërobe aquifer waarin opgelost $H_2S$ en $CH_4$ in concentraties van meer dan 0,1 mg/l aanwezig zijn. Het monster bevat 0,25% organisch stof, 0,5% pyriet en 4,3% kalk. Om inzicht te krijgen in het mogelijk storende effect van kalkoplossen op de kooldioxideproductie zijn de monsters zowel onbehandeld als ontkalkt ingezet. Voor zowel de onbehandelde monsters als de ontkalkte monsters is in figuur 1 het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie op molbasis uitgezet tegen de tijd. De chemische samenstelling van de oplossing na afloop van het experiment is weergegeven in Tabel 2.

Micro-oxymax.



| | pH | $HCO_3^-$ mmol/l | $Cl^-$ mmol/l | $NO_3^-$ mmol/l | $SO_4^-$ mmol/l | $Na^+$ mmol/l | $Mg^{2+}$ mmol/l | $K^+$ mmol/l | $Ca^{2+}$ mmol/l | Fe mmol/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **leidingwater** | 8,13 | 1,78 | 0,52 | 0,23 | 0,15 | 0,63 | 0,21 | 0,05 | 1,10 | 0,03 |
| **Flebo a** | 7.57 | 2.08 | 0.41 | 0.00 | 7.17 | 1.06 | 0.42 | 0.15 | 8.02 | 0.08 |
| **Flebo b** | 7.9 | 2.48 | 0.43 | 0.00 | 8.20 | 1.15 | 0.47 | 0.19 | 9.69 | 0.10 |
| **Flebo ontkalkt a** | 2.17 | 0 | 19.00 | 0.02 | 28.74 | 0.60 | 1.32 | 0.31 | 16.64 | 12.61 |
| **Flebo ontkalkt b** | 2.15 | 0 | 17.81 | 0.02 | 30.34 | 0.58 | 1.15 | 0.25 | 14.79 | 14.74 |
| **blanco a** | 7.95 | 2.6 | 0.36 | 0.06 | 0.09 | 0.42 | 0.20 | 0.06 | 1.36 | 0.01 |
| **blanco b** | 8.1 | 2.76 | 0.35 | 0.06 | 0.09 | 0.41 | 0.21 | 0.06 | 1.35 | 0.01 |

*Tabel 1: De chemische macrosamenstelling van het gebruikte leidingwater, de oplossing en de blanco bepalingen gemeten na afloop van de micro-oxymax experimenten.*

| Monster | Diepte (m) | Formatie | Corg % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | < 63 µm | > 63 µm | 0-2000 µm |
| 716 | 44,2 | Urk | 0,33 | 0,008 | 0,010 |
| 717 | 50,2 | Urk | 0,42 | 0,013 | 0,011 |
| 731 | 49,2 | Oosterhout | 1,08 | 0,012 | 0,011 |
| 733 | 69,2 | Oosterhout | 0,89 | 0,009 | 0,008 |

*Tabel 2: Monsters gebuikt voor reactiviteit bepaling BOM.*

In figuur 1a is te zien dat het zuurstofverbruik van het onbehandelde Flebo monster gedurende het gehele experiment even groot is als de kooldioxideproductie. Hieruit blijkt dat er BOM wordt afgebroken. Bij afbraak van BOM wordt er, wanneer dat wordt voorgesteld als $CH_2O$, op molbasis namelijk evenveel zuurstof verbruikt als kooldioxide geproduceerd:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{reactie 1}$$

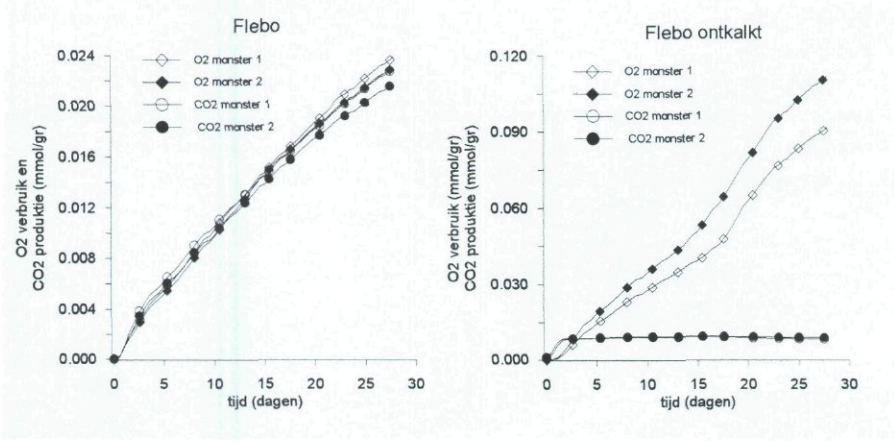
Omdat het monster zowel organisch koolstof als zwavel bevat, kan geconcludeerd worden dat het organisch materiaal reactiever is dan de ijzersulfiden. De resultaten laten zien het gerechtvaardigd is om BOM voor te stellen als $CH_2O$. Door oxidatie van BOM wordt er initieel 1,3 µmol $O_2/g_{sed}$.dag geconsumeerd en 0,6 µmol $O_2/g_{sed}$.dag na 27 dagen. Bij de ontkalkte Flebo monsters is het zuurstofverbruik van initieel 4,2 µmol $O_2/g_{sed}$.dag en 2,9 µmol $O_2/g_{sed}$.dag na 27 dagen veel hoger dan van de ontkalkte monsters, terwijl na twee dagen geen kooldioxide meer wordt geproduceerd (figuur 1b). De initiële kooldioxideproductie is het gevolg van ontgassing van het leidingwater. Uit tabel 2 blijkt namelijk dat de eindoplossing geen $HCO_3^-$ meer bevat. Bij de ontkalkte monsters wordt in tegenstelling tot de onbehandelde monsters geen BOM maar pyriet geoxideerd. Hierbij wordt geen kooldioxide geproduceerd. Volledige oxidatie van pyriet door zuurstof kan als volgt worden weergegeven:

$$FeS_2 + 3\,{}^3/_4\,O_2 \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \text{reactie 2}$$

De hoge sulfaat- en ijzerconcentraties en de lage pH's van de oplossingen bevestigen deze veronderstelling (Tabel 2). Geconcludeerd kan worden dat het pyriet door ontkalking ineens reactief is geworden. Een verklaring hiervoor is dat de pyrietkorrels in het onbehandelde monster tegen oxidatie beschermd worden door een kalk- of ijzerhydroxydehuidje dat oplost tijdens ontkalking. Het is niet mogelijk om achteraf aan te geven of deze huidjes van nature aanwezig zijn, of dat ze zijn ontstaan door onvolkomenheden tijdens monsterneming of conservering.

Bij beide ontkalkte Flebo monsters is er na ongeveer twee weken een plotselinge toename van het zuurstofverbruik aangetroffen. Dit is als knik duidelijk waarneembaar in figuur 1b. Deze knik suggereert een verandering in de kinetiek van pyrietoxidatie en is mogelijk een overgang van chemische naar microbiologische pyrietoxidatie (Evangelou & Zhang, 1995). We hebben dit echter niet verder onderzocht.

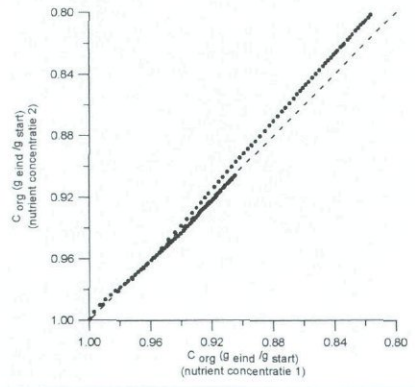
*Figuur 1: Cumulatief zuurstofverbruik en kooldioxideproductie van de onbehandelde Flebo monsters (a) en ontkalkte Flebo monsters (b).*



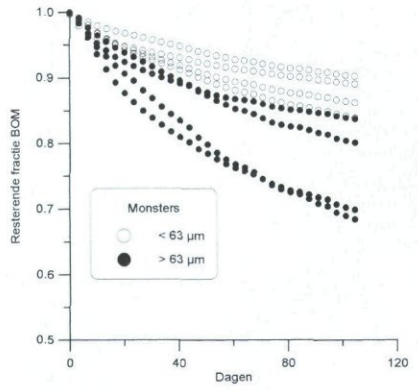

## Afbraak van Bulk Organisch Materiaal

Tot nu toe concentreerden de meeste onderzoeken van organisch materiaal zich op bodems en mariene sedimenten (Hedges & Oades, 1997). De reactiviteit van BOM in aquifers is in m eer detail bestudeerd met vier monsters uit verschillende kernen, gestoken in drinkwaterwingebied 't Klooster van Waterbedrijf Gelderland.

Van vier monsters (tabel 2) is de reactiviteit van het organisch materiaal in het sediment bepaald door de zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie continue met de micro-oxymax voor een periode van 107 dagen te meten, bij een constante temperatuur van




*Figuur 2: Afbraak BOM bij de lage en hoge nutriënt concentraties.*




*Figuur 3: Afbraak van BOM in de fijne fractie (<63 ) en in de grove fractie (> 63 m).*

25°C. De reactiviteit van het organisch materiaal werd bepaald in de ongezeefde (0-2000 µm) monsters en ook in de drooggezeefde fractie 0-63 µm en 63-2000 µm om te onderzoeken of de reactiviteit van het organisch materiaal afhankelijk was van de korrelgrootte fractie waarin het zich bevindt.

Om de reactiviteit van het organisch materiaal te meten mogen andere factoren niet limiterend zijn voor de afbraak. Om dit te voorkomen werd er aan de reactievaatjes een oplossing van sporen-elementen en vitaminen toegevoegd. Aan een tweede set van dezelfde monsters werd een oplossing met dubbele concentraties toegevoegd. Verder werd aan een derde set een hoeveelheid glucose toegevoegd die vergelijkbaar is met de hoeveelheid natuurlijk koolstof in de monsters. Fosfaat werd als buffer toegevoegd om de pH constant te houden tussen de 7.5 en 8. Als referentie is een reactievaatje met slechts de voedings- en bufferoplossing gebruikt.

## Resultaten

De molaire verhouding tussen de zuurstof consumptie en de kooldioxide productie was in alle experimenten 1/plusminus 0,3. Dit wijst erop dat afbraak van BOM het dominante zuurstofverbruikende proces was en dat dit volgens reactie 1 beschreven mag worden.

Figuur 2 laat de vrijwel identieke reactiekinetiek in de reactievaatjes met de lage en hoge nutriënt concentraties zien. Dit wijst erop dat er voldoende nutrienten aanwezig waren voor optimale BOM-afbraak. De vaatjes met glucosetoevoeging gaven sterk verhoogde afbraaksnelheden. Hieruit blijkt dat de reactiviteit van het organisch materiaal in het aquifer sediment limiterend is.

Figuur 3 toont dat het organisch materiaal in de fijne fractie minder snel afbreekt dan dat in de grove fractie. In de fijne en grove fractie was er na 107 dagen, respectievelijk, nog 84 tot 90% en 68 tot 84% van het initiële BOM over.

## Discussie & conclusies

Als wordt aangenomen dat al het organisch materiaal uiteindelijk zal worden afgebroken (in andere woorden, er is geen stabiele fractie), variëren de halfwaardetijden voor de gemodelleerde eerste orde afbraak van het Corg in de monsters van 185 tot 741 dagen. Deze zijn vergelijkbaar met intermediare halfwaardetijden gevonden voor de afbraak van BOM in mariene sedimenten (Henrichs, 1993). De halfwaardetijd van glucose in dit experiment is 9 dagen en deze is lager dan waarden uit de literatuur (Jones en Edwards, 1998); dit duidt wellicht op nutrientlimitatie bij de snelle glucoseafbraak. Als het gemiddelde gehalte van BOM (0,1% drooggewicht) in aquifers met een gemiddelde porositeit van 33% wordt omgerekend naar de equivalente concentratie in het grondwater, dan is dat 5,4 gram C/liter grondwater. Dit komt overeen met de capaciteit om 50 mg nitraat/liter, de drinkwaterlimiet, 446 maal te reduceren. De afnemende afbraaksnelheden gedurende de experimenten suggereren echter dat minstens 50% van het organisch materiaal weinig reactief is onder de experimentele condities van deze studie. De eerste maal zou denitrificatie binnen een dag voltooid kunnen zijn terwijl de honderdste keer binnen een week voltooid wordt. Het is echter duidelijk dat in ieder geval een deel van het organisch materiaal in aquifers voldoende reactief is om oxidanten te reduceren en het is deze fractie die belangrijk is voor denitrificatie binnen een toepasbare tijdschaal, van maanden tot tientallen jaren.

De aërobe afbraak van organisch materiaal in aquifers is langzaam vergeleken met de halfwaardetijden van de aërobe afbraak van veel organische verontreinigingen. Zo variëren de halfwaardetijden gevonden voor de meeste aromaten van 1,5-22 dagen (Stuyfzand en Lüers, 1996). Dit houdt in dat ze makkelijker afbreekbaar zijn en/of dat de afbraak van BOM fysisch gelimiteerd is door haar associatie met de minerale matrix. De competitie tussen BOM en organische verontreinigingen om electronenacceptoren speelt een rol bij biologische in-situ saneringen. Veel organische verontreinigingen zoals benzeen en PAK worden onder anaerobe omstandigheden slecht afgebroken. De afbraak kan gestimuleerd worden door injectie van oxidanten. Deze geinjecteerde oxidanten kunnen echter (deels) door BOM in een reeds gereinigde zone gereduceerd worden voordat zij de verontreiniging bereiken. Dit effect wordt het sterkst in het laatste deel van de reinigingsoperatie, als de verontreinigingen dicht bij de injectieput afgebroken zijn, maar de verdergelegen verontreinigingen nog niet. Uit eerder onderzoek bleek dat de fractie >63 µm gemiddeld 80% van het organisch materiaal aanwezig in het bulk monster (0-2000µm) bevat. Uit de resultaten blijkt dat het reactiefste deel van BOM is geassocieerd met de grove fractie van het sediment en draagt dus waarschijnlijk voor het grootste deel bij aan de consumptie van langsstromende oxidatoren zoals zuurstof, nitraat en sulfaat. Dit verdient nog nader onderzoek evenals of dat verschil in reactiviteit komt door een verschil in chemische samenstelling van het BOM in de verschillende fracties of een verschil in fysische limitatie.


LITERATUUR

Evangelou, V.P. & Zhang, Y.L. (1995): 'Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention'. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 25(2): 141-199.

Griffioen, J., Lourens A. en Van Beek C.G.E.M. (1996): 'Een geïntegreerd transportmodel voor grondwaterkwaliteit. Deelrapport 1. Een kinetisch model voor de afbraak van organisch materiaal'. TNO Grondwater en Geo-energie & Kiwa Onderzoek en Advies, rapportno. GG-R-96-89 (B).

Henrichs, S.M. (1993): 'Early Diageniesis of Organic Matter: The dynamics (Rates) of Cycling of Organic Compounds'. In Organic Geochemistry (ed. MlH. Engel en S.A. Macko) pp. 101-117. Plenum Press.

Jones, D.L. en. Edwards, A.C.(1998): 'Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates'. In Soil Biol. Biochem. Vol. 30, No. 14, pp. 1895-1902.

Stuyfzand, P.J. en Lüers, F. (1996): 'Gedrag van milieugevaarlijke stoffenbij oeverinfiltratie en kunstmatige infiltratie. Effecten van bodempassage gemeten langs stroombanen'. Kiwa, Mededeling 125.

Stuyfzand, P.J., Griffioen, J. en Broers, H.P. (1997): 'Chemisch onderzoek aan grondmonsters uit waterwingebieden: over het waarom, hoe en de toekomst'. $H_2O$ (30) 1997. nr1, p8-13.