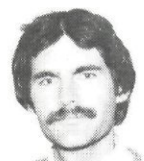


Geohydrochemische aspecten van methaan in grondwater in Nederland

1. Inleiding

Het voorkomen van methaan (CH_4 , ook moeras- of brongas genoemd) in grondwater in het aardgasrijke Nederland lijkt vanzelfsprekend, daar aardgas voor > 80% uit methaan bestaat. Toch heeft het methaan in onze relatief ondiepe watervoerende pakketten meestal weinig of niets te maken met de gasreserves in de diepe ondergrond. In dit artikel wordt ingegaan op de volgende vragen: waar komt methaan in de bovenste 400 meter van de ondergrond voor, hoe komt het daar, met welke andere waterkwaliteitsaspecten gaat het gepaard en hoe zou methaan tot afzetting van kalk, ijzer-carbonaten en ijzersulfiden en een anaërobe vorm van putverstopping kunnen leiden.



P. J. STUYFZAND
Kiwa NV
Onderzoek en Advies



F. LÜERS
Kiwa NV
Onderzoek en Advies



G. K. REIJNEN
Kiwa NV
Onderzoek en Advies

De eerste berichten over ondiep moerasgas dateren van het begin van onze jaartelling en komen uit Friesland [Bol, 1991]. Het verband tussen methaan en fermenterende materie werd pas in 1777 door Volta gelegd. De verkenning van diep grondwater in West-Nederland in de tweede helft van de negentiende eeuw, leidde in diverse gevallen tot zogenaamde spuiters, waarbij een schuimende waterkolom van enkele meters hoog spontaan opspuit uit het boorgat. Doorboring van het basisveen in Friesland al op circa 6-12 m-NAP kan ook nu nog tot dergelijke fenomenen leiden, waarbij het drijfgas methaan naderhand aangestoken kan worden.

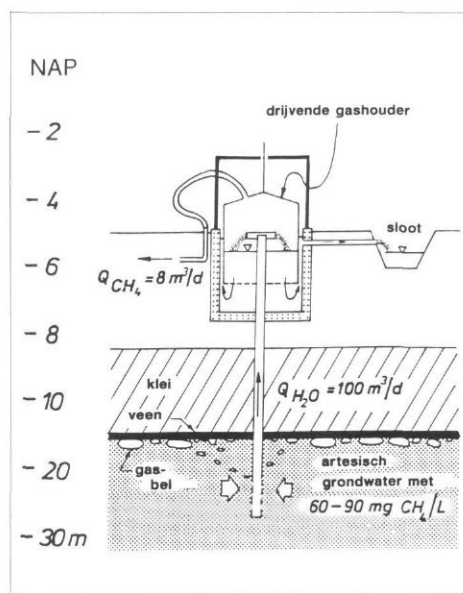
Omstreeks 1895 komt de fabrikant Lankelma uit Purmerend met een installatie voor verzameling van het gas (afb. 1). Sederdien zijn er tot omstreeks de Tweede Wereldoorlog ruim 5.000 gasbronnen geslagen vooral in de droogmakerijen van West-Nederland [De Voogd, 1941; ICW, 1982]. Door

Samenvatting

Ongeveer 75% van het grondwater in Nederland met bestemming drinkwater bevat > 0,1 mg methaan per liter. Het betreft vrijwel zonder uitzondering winningen met < 1 mg nitraat per liter ruw water, dankzij goede bescherming door slecht-doorlatende pakketten. De Top-5 winningen (met methaanconcentraties > 10 mg/l) bevinden zich in noordoost-Nederland waar ook aardgas op grote diepte voorkomt. Daarmee heeft het methaan in actief circulerend grondwater in de bovenste 400 meter van onze ondergrond echter zelden (of nooit?) iets te maken. De afbraak van ongestabiliseerde organische stof in klei- en veenlagen vormt de bron. Dat blijkt uit ruimtelijke patronen en positieve correlaties van methaan met ammonium, fosfaat, jodide, koolstof-13 en organische zuren. Wie veel methaan in zijn grondwater heeft, hoeft minder te vrezen voor microverontreinigingen (zowel organisch als anorganisch) en kan dit vertalen in een beperkte (goedkopere) kwaliteitsbewaking. Men zal echter in de zuivering meestal wat meer moeite hebben met macroparameters (de verwijdering van ammonium, fosfaat, calcium, waterstofcarbonaat, ijzer en mangaan) en meer zuiveringsslib produceren. Meer zuiveringsslib heeft louter betrekking op winningen met een klassieke zuivering (geen coagulatie noch filtratie over actief kool)! Een belangrijk aspect van methaan is het vermogen om sulfaat en ijzer-oxyhydroxyde (ijzerroest) te reduceren. Hun reductie kan leiden tot de afzetting van diverse mineralen in een zandige ondergrond. Het betreft verkittende neerslagen van kalk, ijzersulfiden en ijzercarbonaten onder uiteenlopende, natuurlijke omstandigheden. De anaërobe variant van putverstopping, die volgens Van Beek [1982] uit een neerslag van ijzersulfiden en accumulatie van biomassa bestaat, lijkt in verband te staan met de reductie van sulfaat door methaan, als gevolg van menging van watersoorten. De preventie van deze vorm van putverstopping moet zich dan ook richten op aanpassing van de putconstructie en verbetering van het schakelregime van pompputten.

Hoe methaanrijk grondwater aan zijn bizarre samenstelling komt, wordt met enkele reactievergelijkingen verklaard. De invloeden van temperatuur, druk en zoutgehalte op de oplosbaarheid van methaan in water passeren de revue. Met rekenvoorbeelden wordt duidelijk gemaakt dat methaanrijke grondwatermonsters, zonder voorzorgsmaatregelen, een groot risico van methaanverlies lopen, door vervluchtiging en gasbelvorming.

Afb. 1 - Constructie en principe van een put voor winning van brongas voor huishoudelijk gebruik, zoals vroeger veel toegepast in diepe polders met artesisch, methaanrijk grondwater (sterk gewijzigd naar [De Voogd, 1941]). Het geloosde grondwater van 10°C wordt ook als koelwater gebruikt. De samenstelling van het gas is volgens Ribbuis [1898]: 79-86% CH_4 , 9-12% CO_2 en 4-10% N_2 .



fiscale maatregelen, eerst in verband met waterbezwaar voor de dure poldergemalen, vervolgens door de zoutlast en tenslotte door de nutriëntenbelasting voor het oppervlaktewater, is het aantal gasbronnen voor privégebruik langzamerhand sterk gedaald [Bol, 1991].

Ook in de watervoorziening is methaan een buitengewoon belangrijk gas. Enerzijds vanwege de problemen bij ontijzing, ontmanging en nitrificatie van het ruwe water [Reijnen & Smilde, 1987; Reijnen *et al.*, 1993], alsmede door verhoogde aantallen *Aeromonas* bacteriën in drinkwater [Reijnen & Van der Kooij, 1991; Hijnen *et al.*, 1992]. En anderzijds door ontplofingsgevaar bij het flamberen van monsterkranen voor bacteriologisch onderzoek [Hiemstra, 1991] of bij het optreden van vonken tijdens het aanslaan van pompen.

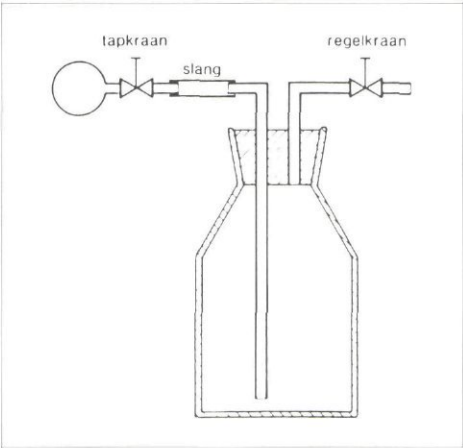
2. Bemonstering en analyse

De grote vluchtigheid en gereduceerde toestand van methaan maken, dat er voorzichtigheid geboden is bij bemonstering, monster conservering en transfer van monster naar de gasdetector. De

oorspronkelijke concentratie kan dalen door: (1) vervluchtiging, (2) gasbelvorming en (3) oxydatie. Krijgt een methaanrijk watermonster de gelegenheid om via vervluchtiging in evenwicht te geraken met de atmosfeer, dan zal de methaanconcentratie in het watermonster, bij 10°C en een gemiddelde concentratie van 1 µg/l in de atmosfeer, uiteindelijk moeten dalen tot 0,04 µg/l (voorbeeld 2 in Intermezzo). Zelfs een kleine luchtbel in de monsterfles kan grote gevolgen hebben, omdat methaan nu eenmaal de gasfase sterk verkiest boven oplossing in water.

Voorbeeld 3 in het Intermezzo geeft concrete voorbeelden van de te verwachten verliezen bij aanwezigheid van variabele volumina lucht in een fles met uiteenlopende, oorspronkelijke methaanconcentraties.

Gasbellen kunnen al in de ondergrond aanwezig zijn (bijvoorbeeld onder veenlagen) of gevormd worden, bijvoorbeeld wanneer een watermonster uit een diepe put genomen wordt zonder handhaving van de oorspronkelijke druk. Zo kan een monster van 150 m beneden de grondwaterspiegel dus ongeveer 408 mg opgelost CH₄/l bevatten (voorbeeld 1 in Intermezzo). Bij aankomst boven maaiveld zou dergelijk water een stevige ontgassing te



Afb. 2 - Afsluitbare doorstroompipetten voor handhaving van de druk in grondwater. A: boven maaiveld, door eerst afknippen van de volumestroom door gedeeltelijk dichtdraaien van de stroomafwaartse kraan, vervolgens geheel dichtdraaien en dan afsluiting van de stroomopwaartse kraan; B: op filterdiepte in pomp- of waarnemingsput.

zien geven en aanzienlijk minder opgelost CH₄ bij analyse (zie ook [Murray & Beck, 1992]). Hier zijn in principe twee wegen voor behoud van het vluchtige methaan mogelijk. De eerste bestaat uit handhaving van de druk in een glazen doorstroompipet, hetzij aan maaiveld door het knijpen van de afvoer van een onderwaterpomp of een inerte gaslift (afb. 2a; zie ook [Speksnijder *et al.*, 1989]), hetzij door afsluiting van een stalen pipet na doorstroming, op filterdiepte in het boorgat (afb. 2b; [Hettinga, 1988]). De tweede mogelijkheid is, een spuit die

gedeeltelijk met gedestilleerd water gevuld is, op filterdiepte verder te vullen.

De resulterende verdunning voorkomt dan de anders optredende ontgassing.

En tenslotte is er nog het risico van oxydatie van het methaan door toetredend atmosferisch zuurstof. Dit kan voorkomen worden door het water zonder turbulentie op de bodem van een glazen fles te laten instromen, en na 3 maal doorspoeling volledig gevuld af te sluiten met luchtdichte dop.

INTERMEZZO over de oplosbaarheid van methaan in water

De oplosbaarheid van methaan in (grond)water is grotendeels afhankelijk van de variabelen druk, temperatuur en zoutconcentratie. Wilhelm *et al.* [1977] bepaalden de oplosbaarheid van methaan als functie van de temperatuur ($S_{CH_4,T}$) bij 1 atmosfeer druk in gedemineraliseerd water (afb. A). De relatie is als volgt:

$$S_{CH_4,T} = 890519 e^a \tag{A}$$
$$a = \left(\frac{9111,714}{T} + 25,038 \cdot \ln(T) - \frac{T}{6971,787} - 183,769 \right)$$

waarbij:
 $S_{CH_4,T}$ = oplosbaarheid van methaan in puur water bij 1 atm [mg CH₄/l]; T = temperatuur in graden Kelvin (Kelvin = 273,15 + temperatuur in °Celsius).

De oplosbaarheid van een gas G als functie van temperatuur en druk $S_{G,T,p}$ kan, zolang er sprake is van ideaal gedrag van het gas, berekend worden met de algemeen geldende formule:

$$S_{G(T,p)} = \frac{P_G}{(K_H)_G} \cdot M_G \tag{B}$$

met vanwege ideaal gedrag van het gas:

$$P_G = f_G \cdot P = \frac{n_G RT}{V} \tag{C}$$

waarin:
 $S_{G,T,p}$ = oplosbaarheid van gas G in puur water [mg/l]; p_G = partiële gasdruk van gas G [Pa; 1 atm = 101.325 Pa]; $(K_H)_G$ = constante van Henry voor gas G [Pa m³ mol⁻¹; 1 Pa m³ mol⁻¹ = 1,8015 · 10⁻⁵ Pa mol⁻¹ mol⁻¹]; M_G = moleculaire massa van gas G [g/mol]; f_G = moleculaire fractie van gas G in gasfase; P = druk (absoluut, dus van gasmengsel) [Pa]; n_G = molariteit van gas G [mol/m³]; R = gasconstante, zijnde 8,3144 Pa m³ mol⁻¹ K⁻¹; V = volume [m³].

Specifiek voor methaan geldt:

$$S_{CH_4(T,p)} = 16,043 \cdot \frac{P_{CH_4}}{(K_H)_{CH_4}} \tag{D}$$

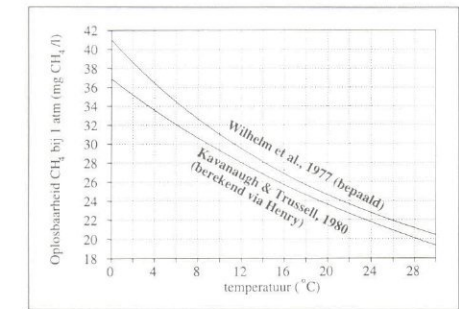
met

$$(K_H)_{CH_4} = 1,8239 \cdot e^{\left(16,6247 - \frac{1784,37}{T} \right)} \tag{E}$$

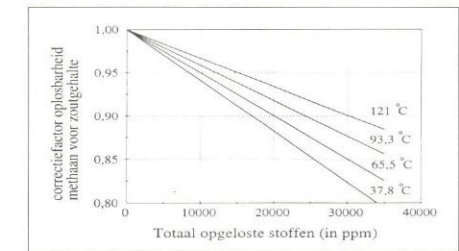
waarin:
 $S_{CH_4}(T,p)$ = oplosbaarheid van methaan in puur water [mg/l]; $(K_H)_{CH_4}$ = constante van Henry voor methaan [Pa m³ mol⁻¹]; p_{CH_4} = partiële gasdruk methaan [Pa].

Bij hoge druk (> 15 atm) wordt de afwijking van ideaal gedrag echter zó groot (afb. B), dat vergelijking D niet meer opgaat. Al bij 1 atm. zijn er afwijkingen (afb. A), maar die zijn nog verwaarloosbaar klein (5-10%) tegen de achtergrond van onzekerheden in de bepaling van de constante van Henry. Het effect van in water opgeloste stoffen op de oplosbaarheid van methaan in water is weergegeven in afbeelding C. Opgeloste zouten leiden in het algemeen tot een verlaging van de oplosbaarheid van gassen. Bij lagere temperaturen is het effect, althans voor methaan, groter dan bij hoge temperaturen. In ons normale zoete water, met < 300 mg Cl /l en < 1.000 mg/l opgeloste stoffen, is de oplosbaarheid

INTERMEZZO vervolg



Afb. A - Gemeten en berekende oplosbaarheid van methaan bij variatie in temperatuur en bij 1 atmosfer druk (=101.325 Pa). Berekening volgens Eq.A.



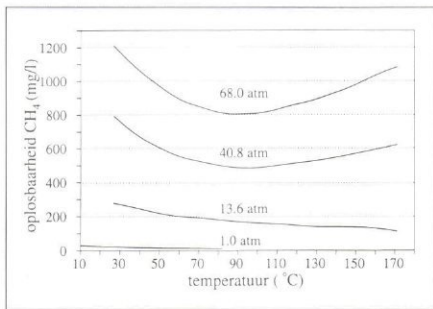
Afb. C - Effect van verschillen in zoutgehalte op de oplosbaarheid van methaan in water [Dodson and Standing, 1944]. Weergegeven is de verhouding van de oplosbaarheid in water met daarin opgeloste stoffen en die in puur water (totaal opgeloste stoffen = 0).

van methaan nagenoeg identiek aan die in puur water. In kust-nabij Noordzeewater met 17.000 mg Cl⁻/l en 52.000 mg/l opgeloste stoffen moet echter bij 10°C rekening worden gehouden met een correctiefactor om en nabij 0,7.

Voorbeeld 1: hoeveel methaan kan er oplossen in zoet water en Noordzeewater, beide op 150 m beneden de grondwaterspiegel bij een temperatuur van 12°C, en met bijmenging (in de

Analyse van methaan vindt plaats door eerst de gasfase uit het watermonster te isoleren met behulp van een zogenaamde head-space, dan het gas te scheiden van de andere gassen in een gas-chromatograaf en vervolgens het afgescheiden methaan te meten met HWD (Hot Wire Detector) of FID (Flame Ionisation Detector). Zie Speksnijder *et al.* [1989].

Het is van belang dat een taakgroep van de Kiwa Commissie Analytische Chemie nu werkt aan de ontwikkeling van een gestandaardiseerde methode voor bemonstering, conservering en analyse van methaan in water.



Afb. B - Gemeten oplosbaarheid van methaan bij variatie in temperatuur en druk. Data 1 atm ontleend aan Wilhelm *et al.* [1977], gegevens bij hogere druk stammen van Katz *et al.* [1959].

gasfase) van 11 gewichtsprocenten CO₂ en 7 gewichtsprocenten N₂?

Antwoord: de totale druk (P) op 150 meter bedraagt bij benadering $1 + (150/10) = 16 \text{ atm} = 1,62 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Met Eq.E berekenen we een K_H van 57.990 Pa m³ mol⁻¹. De moleculaire fractie van methaan in het CH₄-CO₂-N₂ gasmengsel, f_{CH₄}, bedraagt $[82/16] / ([82/16] + [7/28] + [11/44]) = 0,91$. (82 = gewichtspercentage methaan in mengsel; 16 = molecuulgewicht methaan; 28 = molecuulgewicht N₂; 44 = molecuulgewicht CO₂). Daarmee berekenen we met Eq.D een oplosbaarheid van 408 mg CH₄ per liter puur water. Die concentratie geldt ook voor zoet water. In Noordzeewater wordt het dan $0,7 \cdot 408 = 286 \text{ mg/l}$ (de correctiefactor 0,7 is geschat uit afb. C).

Voorbeeld 2: hoeveel methaan is er in zoet water opgelost bij 10°C, wanneer er evenwicht heerst met de atmosfeer, waarin de concentratie methaan 0,001 mg/l bedraagt?

Antwoord: de totale druk is 1 atm = 101.325 Pa. Met Eq.E berekenen we

3. Voorkomen in grondwater in Nederland

Landelijk beeld ruw-water pompstations

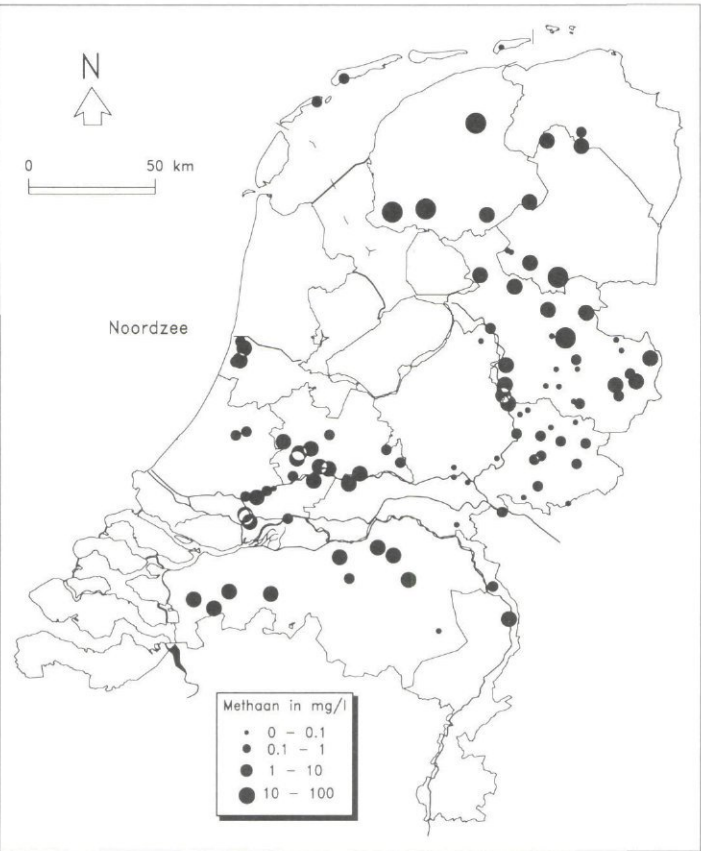
Centraal geleid onderzoek naar methaanconcentraties in Nederlands grondwater ontbreekt tot op heden. De Kiwa Kontaktgroep Ontijzering en de Werkgroep Methaan en Nagroei hebben echter, via in 1985-1990 gehouden enquêtes onder waterleidingbedrijven, methaanconcentraties in het ruwe water van ongeveer 85 grondwaterwinningen geïnventariseerd [Reijnen, in prep]. Daaronder bevinden zich nagenoeg alle pompstations waar de methaanconcentratie ≥ 1 mg/l bedraagt en effect verwacht werd op het verloop van de

een K_H van 55.482 Pa m³ mol⁻¹. Uit de concentratie in lucht leiden we de partiële gasdruk van methaan (=p_{CH₄}) af via Eq.C.: $p_{CH_4} = \{ (0,001/16,043) \cdot 8,3144 \cdot 283,15 \} / 1 = 0,15 \text{ Pa}$. Na invulling van alle variabelen in Eq.D vinden we dan $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mg/l} = 0,04 \text{ µg/l}$.

Voorbeeld 3: wat zijn de gevolgen van een tijdens bemonstering geïntroduceerde luchtbel van resp. 1 en 10 ml op een grondwatermonster van 500 ml van 10°C, met resp. 0,1 en 1 mg CH₄/l, als er evenwicht tussen de gas- en waterfase ontstaan is?

Antwoord: We gaan ervan uit dat de andere gassen in water en lucht niet uitwisselen noch met elkaar reageren en dat de methaan-analyse betrekking heeft op het monster na evenwicht met de luchtbel. De totale druk is 1 atm = 101.325 Pa en met Eq.E berekenen we een K_H van 55.482 Pa m³ mol⁻¹. Uit de concentratie in water leiden we de partiële gasdruk van methaan (=p_{CH₄}) af via Eq.D: $p_{CH_4} = 0,1 \cdot 55.482 / 16,043 = 346 \text{ Pa}$. En met Eq.C berekenen we het aantal molen in de luchtbel van 1 ml op $346 \cdot 10^{-6} / (8,3144 \cdot 283,15) = 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml} = 2,4 \text{ µg}$. Op gelijke wijze komen we voor een gasbel van 10 ml boven water met 1 mg methaan/l uit op 240 µg. Voor een halve liter water komt dit neer op een verlies van resp. 2,4 op $(100+2,4)/2 = 5\%$ en 240 op $(1000+240)/2 = 39\%$. Bij verhoging van de temperatuur van 10°C in het veld naar 20°C op de laboratoriumtafel, worden de verliezen nog groter (resp. 5,5 en 44%).

zuivering. Verder waren er nog diverse pompstations in de Rijnvlakte met methaananalyses van 1985 in het kader van het Kiwa onderzoek naar Rijnsoevergrondwater [Stuyfzand, 1985] en in de kustduinen. In alle gevallen is sprake van grondwater dat gewonnen is tussen maai-veld (mv) en 400 m-mv. De analysesresultaten van methaan in het verzamelde ruwe water van de onderzochte winningen zijn in afbeelding 3 ruimtelijk weergegeven. Hoewel het beeld zeer incompleet is (gegevens van 150 winplaatsen ontbreken immers), valt toch te stellen dat methaan algemeen voorkomt in grondwater. De concentraties variëren echter in de diverse watersoorten sterk (Tabel I).



Afb. 3 - Methaanconcentraties in het ruwe water van 100 winplaatsen in Nederland, in de periode 1984-1992, en de ligging van aardgasvelden en aardgas-winpotten in Nederland volgens Zagwijn et al. [1985].

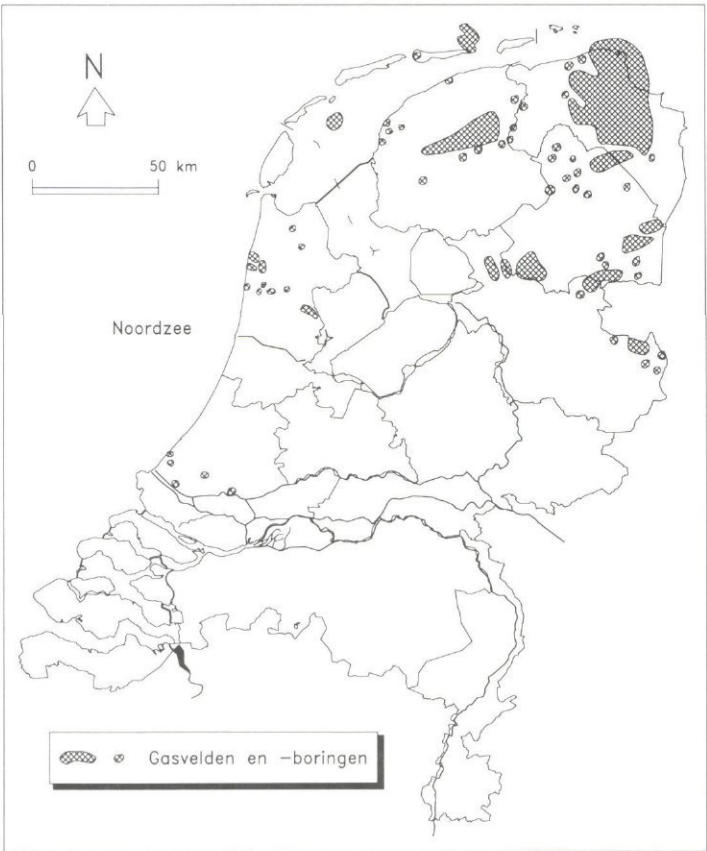
TABEL I - Spreiding van de methaanconcentratie in enkele regionale watersoorten in Nederland, in de periode 1980-1992.

Watersoort	mg CH ₄ /l	N
duinwater	0,09-4,3	5
Rijnoevergrondwater	< 0,01-5,7	12
Utrechts Heuvelrugwater	0,14-5,0	9
Veluwewater	< 0,10-1,3	11
water van Brabants dekzandgebied	< 0,05-8,5	12
water van het oostelijke zandgebied	< 0,05-16	33
Noordelijk keileemplateau-water	0,05-60	13

N = aantal winningen

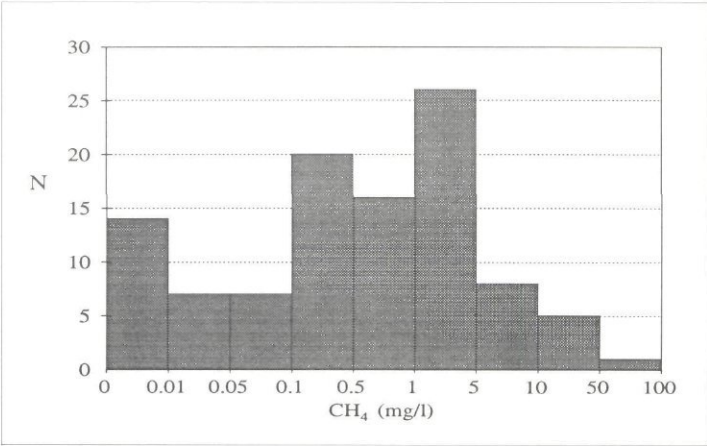
In de Top-5 (met concentraties > 10 mg/l) staan drie winningen in Friesland (Oudega 52 mg/l, Spannenburg 35 mg/l, Noordbergum 20 mg/l), één in Drenthe (Zuidwolde 22 mg/l) en één in Overijssel (Hammerflie 16 mg/l). Hierbij valt op dat deze winningen gelegen zijn in die delen van Nederland waar ook aardgas gewonnen wordt (op diepten van 1.500-3.000 m-mv; [Brouwer & Coenen, 1968]) en waar in de periode van 4100 v.Chr. tot maximaal 1200 na Chr. hoogveen tot ontwikkeling kwam [Zagwijn, 1986]. Een interessante vraag is dan ook 'waar komt in deze gevallen het vele methaan vandaan?'. In de volgende paragraaf gaan we hier verder op in.

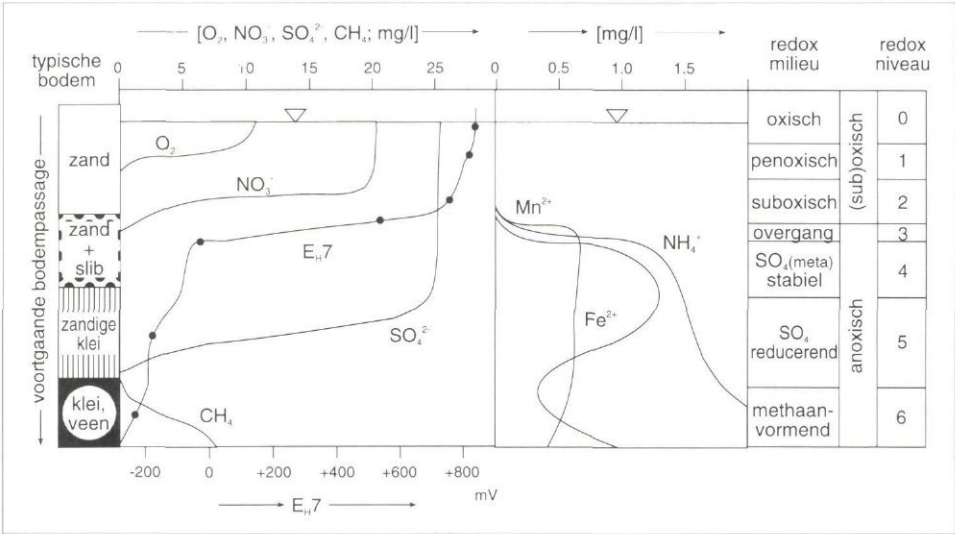
De laagste methaanconcentraties (< 0,01 mg/l) zijn, in de onderhavige inventarisatie, vooral in Overijssel en Gelderland aangetroffen, althans waar freatisch water gewonnen wordt of ondiep tot middeldiep (< 100 m-mv) semi-spanningswater met een sterke zijdelingse toestroming vanuit zandige heuvelruggen zonder klei- of veenpassage. Ook freatisch Utrechts Heuvelrugwater en freatisch water uit vast gesteente in Zuid-Limburg zijn wellicht praktisch methaanloos; een nadere inventarisatie moge dit uitwijzen. De frequentieverdeling van 8 onderscheiden methaanklassen in dit onderzoek



(afb. 4) vertoont een maximum in de klasse van 1-5 mg/l. Het beeld wordt uiteraard in belangrijke mate bepaald door de niet geheel willekeurige respons op de landelijke methaanenquête: winningen met ≥ 1 mg CH₄/l (waarvan vele met methaanproblemen in de zuivering) zijn vrijwel volledig gedekt, terwijl de winningen met weinig methaan zeer onvolledig vertegenwoordigd zijn in ons onderzoek. Op basis van de relatie tussen nitraat en methaan (afb. 5 en 7; als NO₃⁻ > 1 mg/l dan CH₄ < 0,1 mg/l) wordt berekend dat de verhouding tussen het aantal winplaatsen met resp. < 0,1 mg en

Afb. 4 Histogram voor methaan in het ruwe grondwater in Nederland, met de bestemming drinkwater (gebaseerd op de gegevens in afb. 3, zijnde een steekproef van 100 winplaatsen op een populatie van circa 250).





Afb. 5 - De ideale redoxsequentie voor een van de atmosfeer gesloten systeem zoals grondwater, waarin geen menging optreedt en eerst alle zuurstof, vervolgens alle nitraat en dan alle sulfaat verbruikt wordt ter oxydatie van dode organische stof en tenslotte methaan ten tonele verschijnt (naar [Stuyfzand, 1993]). Ook zijn aangegeven de theoretische redoxpotentialen bij pH7 (E_{H7}), de concentratieverlopen voor ijzer, mangaan en ammonium, en een indeling in redoxniveaus.

$\geq 0,1$ mg CH_4/l voor vrijwel alle (228) winplaatsen in Nederland 66 : 162 bedraagt. In onze steekproef van 100 winplaatsen is de gemeten verhouding 26 : 74. De representativiteit van deze steekproef voor het Nederlandse grondwater met de bestemming drinkwater, is dus redelijk. Vooral de verdeling van 1-100 mg/l is betrouwbaar, die beneden 1 mg/l veel minder.

Variatie binnen waterwingebieden
De variatie in methaanconcentraties is vooral groot in waterwingebieden met een heterogene ondergrond door afwisselende of discontinue klei-, veen- en zandlagen. Winningen met veel pompputten op verschillende diepten en variabele afstanden tot gaten in slecht-doorlatende pakketten vertonen in het ruwe water uit de afzonderlijk bemonsterde pompputten doorgaans de grootste spreiding in methaanconcentraties. Vijf winningen van het Waterleidingbedrijf Zuid-Kennemerland (WLZK), die semi-spanningswater uit hetzelfde pakket onder Holocene kleilagen oppompen in een duingebied van ongeveer 7 bij 3 km, illustreren in Tabel II de omvang van ruimtelijke variaties.

TABEL II - Ruimtelijke variaties van methaan in duingrondwater uit het tweede watervoerend pakket onder Holocene klei, in het waterwingebied van het Waterleidingbedrijf Zuid-Kennemerland. (WLZK) tussen IJmuiden en Overveen. De onttrekking geschiedt op 25-40 m-NAP. Gebaseerd op gegevens verkregen van het WLZK.

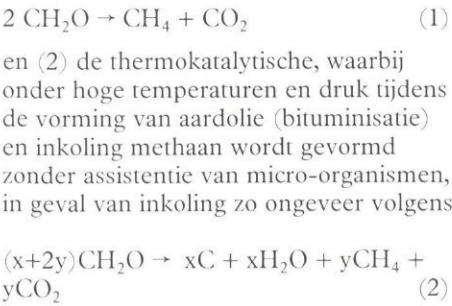
Winning	Aantal putten ^a	CH ₄ [mg/l]		
		Minimum	Maximum	Gemiddelde
Bentveld (Koningshof)	9	0,27	1,2	0,84
Bloemendaal	16	0,9	6,0	3,0
Herenduinen	26	0,11	0,98	0,58
Overveen-diep	95	0,003	2,5	0,51
Santpoort	19	1,6	9,7	4,2

^a = voor zover bemonsterd

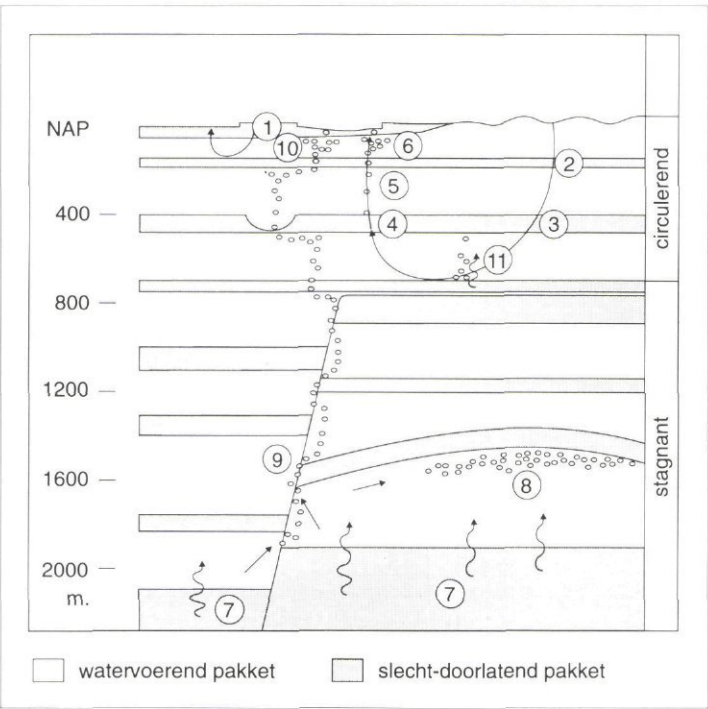
gevallen brak ($300 < \text{Cl}^- < 10.000$ mg/l) tot zout en bevat volgens berekening uit de gas- en waterlevering veelal 60-90 mg methaan per liter!

Water onder vuilstorten
Ook het water onder vuilstorten met veel organisch afval, bevat veel methaan, soms zoveel dat exploitatie overweging verdient. Zo is ons bekend dat er in Tilburg een demonstratie-installatie staat voor het winnen van methaan uit water dat wordt opgepompt van onder een vuilstort. Het methaan wordt aan dat water onttrokken en na behandeling in het gasnet gebracht.

4. Ontstaan
Methaan wordt uit dode organische stof gevormd, alleen onder de meest anaërobe omstandigheden, tijdens de zogenaamde methaanfermentatie. Bij de oxydatie van organische stof komt in principe pas methaan vrij nadat achtereenvolgens de oxydatoren zuurstof, nitraat en sulfaat verbruikt zijn (afb. 5). In grondwater zien we echter methaan (ook wel eens) voorkomen naast sulfaat (afb. 7). Dat komt door menging (al dan niet kunstmatig) van sulfaatloos, methaanrijk water uit diep anoxische micromilieus (rond resten organische stof) met sulfaathoudend, methaanloos water. Er zijn twee ontstaanswijzen voor methaan: (1) de biogene, waarbij methaanproducerende bacteriën in diep anaëroob milieu organische stof helpen afbreken. De vereenvoudigde bruto-reactie van deze methanogenese is :



waarin $x \gg 2y$. In beide gevallen is het uitgangsmateriaal, de organische stof, vereenvoudigd weergegeven door CH_2O . Op de verschillende reactiewegen elk met zijn specifieke nevenprodukten, waaronder H_2 - gas en acetaat, wordt niet nader ingegaan (zie hiervoor [Klass, 1984]). Onderscheid tussen biogene en thermokatalytisch methaan is mogelijk door analyse van de stabiele isotoop koolstof-13 in methaan (par. 6), en ook door analyse van het deuteriumgehalte van methaan en de concentratie bijgemengde hogere alkanen [Schoell, 1983].



Afb. 6 - Geschematiseerde opbouw van de ondergrond van Nederland, met de herkomst van methaan, stroming en accumulatie in geologische structuren. 1-4 = oplossing van biogeen methaan in actief circulerend grondwater; 5,9 = gasbelvorming door drukeverlaging tijdens opwaartse grondwaterstroming; 7 = thermokatalytische methaanvorming in diepe stagnante gebieden; 8 = accumulatie van thermokatalytisch aardgas in geologische structuren; 6,10 = ondiepe accumulatie van resp. moeras- en aardgas onder Holocene klei en veenlagen; 11 = door fermentatie en compactie van klei en veenlagen vrijkomend methaan dat door langs-stromend grondwater wordt meegenomen.

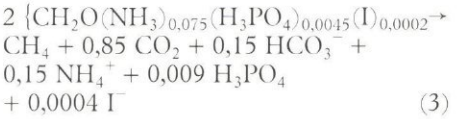
De beide ontstaanswijzen van methaan en de migratie van gasbellen, gedeeltelijk onafhankelijk van grondwaterstroming, zijn in afbeelding 6 geschematiseerd. In vrijwel alle gevallen lijkt het methaan in de bovenste 400 meter van de ondergrond, waaruit alle pompstations drinkwater putten, voornamelijk van biogene oorsprong. De ruimtelijke patronen van voorkomen (par. 5) en het samen voorkomen van methaan en de nevenprodukten van biogene methaanvorming (par. 5), wijzen hierop. Actief circulerend water lost dus de vooral in klei- en veenlagen vrijkomende methaan op en voert het gas en zijn nevenprodukten met zich mee richting exfiltratiepunt (waar grondwater uit de ondergrond tevoorschijn komt). Daarbij kunnen er op drie manieren, althans in theorie, gasverliezen optreden, namelijk door: a. reacties van methaan met tevens opgelost sulfaat en met ijzerhydroxydehuidjes om zandkorrels (par. 7); b. ontgassing tijdens opwaartse stroming van met methaan verzadigd water, waarbij de methaanbellen achter een slecht-doorlatende laag opgesloten blijft; en c. dito, waarbij de methaanbellen sneller dan water opstijgen en eventueel aan maaiveld in de atmosfeer belanden. Een verrijking met biogeen methaan via opstijgende gasbellen is echter ook mogelijk, bijvoorbeeld waar klei- en veenlagen inklinken onder een zone met zijdelingse toestroming van grondwater. Toch valt een (geringe) bijdrage van thermokatalytisch methaan aan het gas in actief circulerend grondwater niet geheel uit te sluiten zonder aanvullend kool-

stof-13 bewijs. Zo'n bijdrage is mogelijk waar diep gas in een bellenstroom via breuken of zwakke plekken in afsluitende lagen naar boven migreert. Zo zijn immers ook onze grote gasreservoirs ontstaan, zij het op grotere diepte. Daarnaast wijst het bestaan van zogenaamde 'pockmarks' in de Noordzeebodem op de mogelijkheid van diep wortelende aardgas-stromingen [Cathles, 1990]. Pockmarks zijn 10-100 meter brede kraters in de zeebodem, die ontstaan zijn door eruptie van opstijgend gas onder hoge druk dwars door het afdekkende sediment. De grondwaterwinningen die dan het meest in aanmerking komen voor controle op een bijdrage van thermokatalytisch methaan, zijn de in par. 3 genoemde Top-5 winningen in noord(oost) Nederland. Die controle is interessant vanwege de eventuele aanwezigheid van aardgasreserves in de diepe ondergrond ter plaatse.

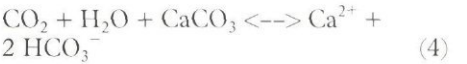
5. Nevenprodukten van de methaanvorming

In theorie We beperken ons hier tot biogeen methaan, omdat deze soort naar alle waarschijnlijkheid het meest voorkomt in grondwater tot 400 m-mv. Methaan in dat grondwater is primair geassocieerd met de afwezigheid van zuurstof, nitraat en sulfaat (par. 4, afb. 5) en de aanwezigheid van koolzuurgas (volgens reactie 1). Daar fermenterende organische stof natuurlijk uit meer dan CH₂O bestaat, komen er bij oxydatie van die organische stof meer stoffen vrij. Het gaat daarbij vooral om ammonium, fosfaat, jodide en organische

zuren, ongeveer volgens onderstaande geschematiseerde bruto reactie waarin organische zuren gemakshalve zijn weggelaten:

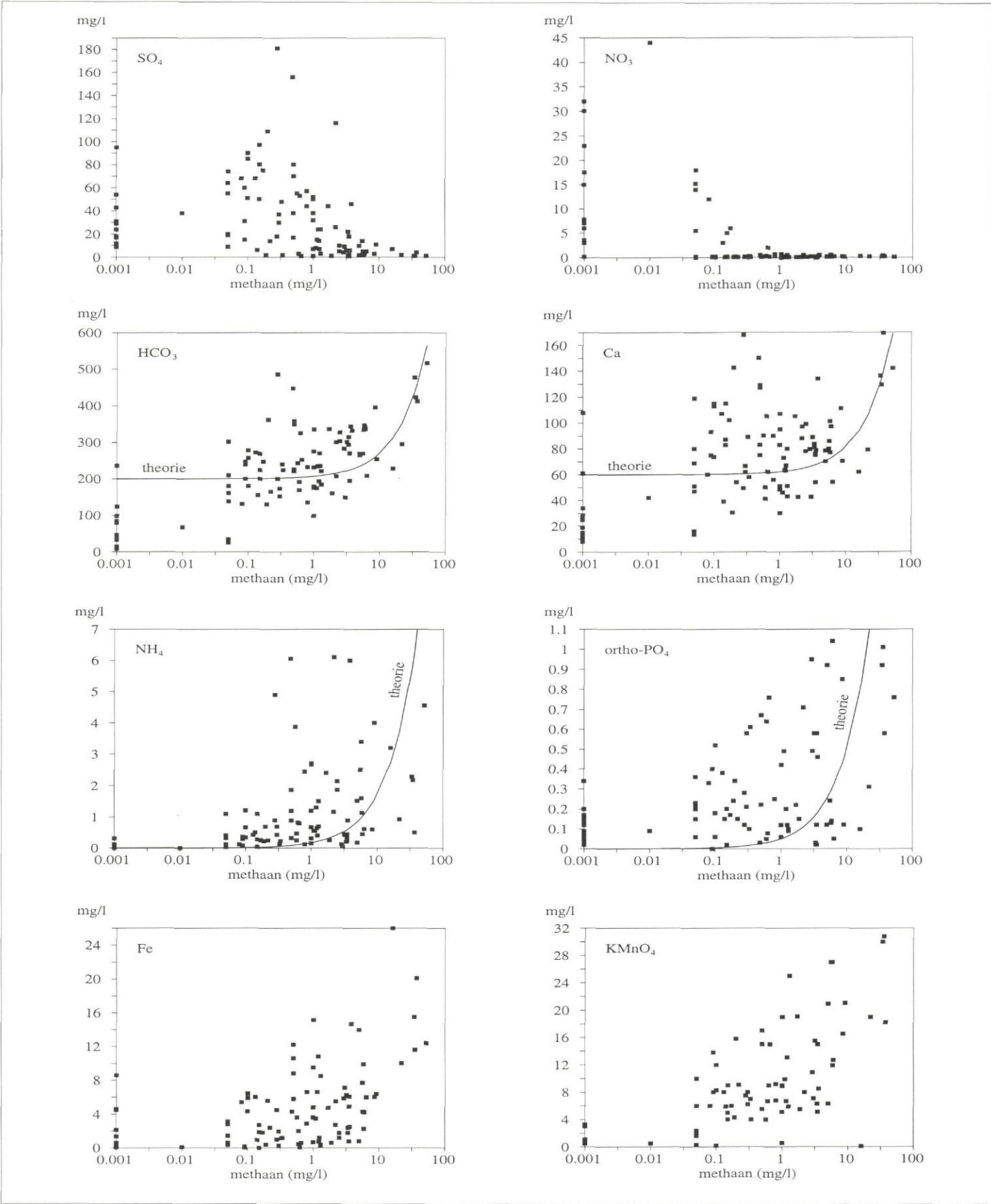


De reactiecoëfficiënten voor ammonium, fosfaat en jodide hebben betrekking op gemiddeld marien plantaardig materiaal, zoals opgegeven door Hartmann *et al.* [1973] en Ullman & Aller [1985]. Elke milligram methaan levert aldus tevens 2,3 mg CO₂/l, 0,6 mg HCO₃⁻/l, 0,17 mg NH₄⁺/l, 0,05 mg PO₄³⁻/l en 3 µg I/l. Het geproduceerde koolzuur reageert vervolgens met kalk (schelpgruis), wanneer aanwezig, volgens:



Met elke milligram methaan per liter komen zo uiteindelijk ongeveer 2,1 mg Ca²⁺/l en 0,6+6,4 = 7 mg HCO₃⁻/l vrij. Natuurlijk zitten er in werkelijkheid diverse adders onder het gras van deze vereenvoudiging van zaken. Maar daarover later meer. De tevens gemobiliseerde organische zuren zijn in staat om onder andere ijzer en mangaan te complexeren, wat tot een geelbruine kleur kan leiden (water lijkend op bier). De concentraties aan zware metalen en organische microverontreinigingen (OMIVE) zijn doorgaans zeer laag in methaanhoudend grondwater (vuilstortwater uitgezonderd), om de volgende redenen: 1. meestal zijn slecht-doorlatende pakketten met veel organische stof gepasseerd, waarin makkelijk adsorbeerbare zware metalen en OMIVE worden vastgehouden; 2. tijdens de reductie van nitraat en sulfaat, die voorafgaat aan de methaanvorming, worden diverse organische microverontreinigingen vrijwel volledig afgebroken. Het betreft onder andere veel (maar niet alle!) van de gechloreerde koolwaterstoffen; 3. H₂S, dat tijdens de voorafgaande sulfaatreductie gevormd is, zorgt voor een zogenaamde redox-barrière voor diverse zware metalen. Deze slaan daar als sulfide neer, meestal samen met ijzer [Stuyfzand, 1991]; en 4. veel van de methaanhoudende grondwateren zijn oud en daardoor minder belast met microverontreinigingen ten tijde van hun vorming. En tenslotte, hoge concentraties methaan gaan meestal gepaard met relatief hoge koolstof-13 gehalten van de opgeloste anorganische koolstof (grotendeels HCO₃⁻). Hierop wordt nader ingegaan in par. 6.

Afb. 7 - Plot van de redox-indicatoren nitraat en sulfaat, de kalkindicatoren calcium en bicarbonaat, de nutriënten ammonium en orthofosfaat, ijzer en het kaliumpermanganaat-verbruik (als maat voor opgeloste organische stoffen) tegen methaan, voor het ruwe water uit 100 waterwingebieden in Nederland. Gebaseerd op gegevens uit de landelijke Kivva-enquêtes 'Methaan' en 'Sporenelementen'. Voor enkele stoffen is het theoretische verband volgens reacties 3 en 4 weergegeven.



In de praktijk : het ruw-water van de Nederlandse winplaatsen

De theorie gaat in grote lijnen ook op voor het ruw-water uit de waterwingebieden in Nederland. Daarvan getuigen de correlaties van methaan met de overige redox-indicatoren nitraat en sulfaat, de kalkindicatoren calcium en waterstof-carbonaat, de nutriënten ammonium en orthofosfaat en het kaliumpermanganaat-verbruik als maat voor opgeloste organische stoffen (afb. 7). De wateren met hoge methaanconcentraties (> 10 mg/l) vertonen ook opvallend hoge ijzerconcentraties (afb. 7). Dat heeft mogelijk te maken met het vermogen van methaan om ijzeroxyhydroxyden te reduceren (par. 7) in combinatie met de hoge concentraties organische zuren die ijzer complexeren.

Zelfs de correlatie van methaan met totaal anorganisch jodium (jodide + jodaat) beantwoordt zeer waarschijnlijk aan de verwachtingen: zeer laag in de (sub)oxische wateren van de Veluwe en Utrechtse Heuvelrug (<3 µg/l; in het verleden krop-gebieden bij uitstek [krop = struma = ziekelijke vergroting van de schildklier door jodiumgebrek]) en hoog in de methaan-Top-5 (> 20 µg/l). Deze verwachtingen zijn gebaseerd op een landelijk jodiumonderzoek van het reine water door het RIVM [Reijnders *et al.*, 1980]. Bij de extrapolatie van hun gegevens naar ruw-water is echter voorzichtigheid geboden, omdat ontijzering tevens tot jodiumverliezen leidt [Sugawara *et al.*, 1958; Ullman & Aller, 1985]. Vandaar het '>'-teken.

Een grondige beschouwing van de concentraties sporenelementen (waaronder zware metalen) en OMIVE in landelijke inventarisaties van het ruw-water door Kiwa (resp. [Van Beek & Stuyfzand, 1991 en Veenendaal *et al.*, 1986]) leert dat de praktijk wederom aansluit bij de theorie: de concentraties zijn vrijwel altijd (zeer) laag wanneer grondwater diep anoxisch (zonder zuurstof, nitraat en sulfaat, met methaan) is.

Natuurlijk zijn er individuele afwijkingen van de theorie (afb. 7). Dat heeft dikwijls meerdere oorzaken, zoals:

a. de menging van verschillende water-soorten binnen één waterwingebied, doordat er met lange pompfilters onttrokken wordt, putten verschillende watervoerende pakketten aantappen en de afstand van put tot bepaalde vormen van landgebruik of een infiltrerende rivier varieert. Dat verklaart in veel gevallen het naast elkaar voorkomen van methaan en sulfaat; b. een verschillende uitgangssamenstelling voor diverse water-soorten

in Nederland, in verband met verschillen in onder andere herkomst (Rijnoever-grondwater versus Veluwewater), land-gebruik, geochemie (kalkrijk versus kalkloos) en grondwaterstands daling in het nabije verleden (eventueel leidend tot extreme pyriet- of veenoxydatie). Dat alles leidt tot de grote spreiding van de diverse stoffen (met name Ca²⁺ en HCO₃⁻) vooral bij lage methaanconcentraties; c. vervolgreacties, waarbij één of meerdere van de stoffen die samen met methaan oplossen, weer worden vastgelegd. Zo wordt Ca²⁺ uitgewisseld voor Na⁺, K⁺ en Mg²⁺ tijdens en na zoetwater-intrusie, NH₄⁺ wel eens ingewisseld voor Ca²⁺, en vertoont PO₄³⁻ de neiging tot adsorptie aan het korrelskelet. Ook het omgekeerde gebeurt afhankelijk van de omstandigheden; en d. variaties in samenstelling van de oxyderende organische stof en residuvorming tijdens oplossing ervan. Zo zijn er verschillen in samenstelling tussen hoog- en laagveen en mariene algen en lost bijvoorbeeld jodide meestal sneller op dan koolstof.

In de praktijk: duingrondwater langs een stroombaan

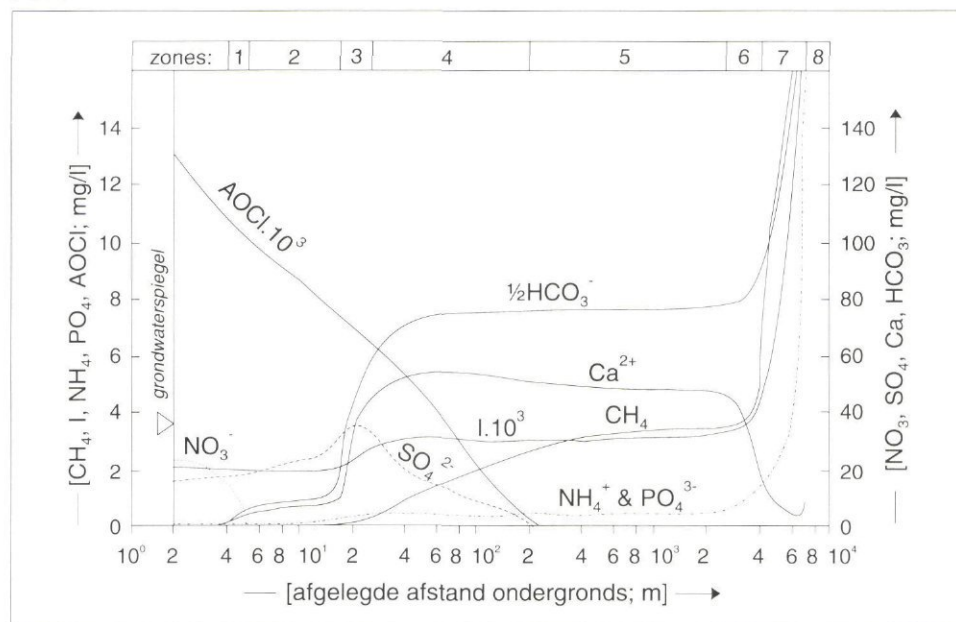
Het concentratieverloop van methaan en diverse in duinwater opgeloste stoffen langs een stroombaan, is geschematiseerd in afbeelding 8. Het betreft een stroombaan van het kalkarme centrum van de kustduinen bij Bergen (Noord-Holland) tot het exfiltratiepunt (waar grondwater

uittreedt) in de Diepsmeerpolder, een droogmakerij oostelijk van Bergen. Na twee meter onverzadigde zone stroomt het grondwater over een totale afstand van ongeveer 7 km in oostelijke richting en verdringt nu brak grondwater in Holocene klei onder de Diepsmeerpolder.

Het verloop laat, naast verwachte patronen, diverse complicaties van de eerder beschreven theorie zien. Zo bevinden beide zones van methaanvorming (op resp. 20-200 en 4.000-7.000 m) zich keurig stroomafwaarts van de denitrificatiezone, maar de eerste valt wel samen met de zone van sulfaat-reductie. Blijkbaar vindt er in de zone van 20-200 meter menging plaats van sulfaat-houdend, methaanloos water met methaanhoudend gasbellen of sulfaat-loos, methaanhoudend water uit diep anoxische micromilieus (rond resten organische stof). De dispersiviteit van die zone lijkt voldoende groot om deze menging te laten plaatsvinden. Het betreft namelijk slibhoudende zanden met ingeschakelde kleilensjes (behorende tot de Westland en Eem Formaties). Een belangrijke open vraag is, of deze menging binnen het watervoerend pakket heeft plaatsgevonden dan wel in de monsterfles. De metingen zijn verricht aan watermonsters uit 1 meter lange stijgbuizen.

In de eerste methaanvormende zone gedragen Ca²⁺, HCO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ en I zich ook al niet conform de theorie, zij

Afb. 8 - Geschematiseerd verloop van de concentraties methaan en enkele hoofdionen in duinwater langs een stroombaan van de kalkarme duinen bij Bergen tot in de Diepsmeerpolder, waar oud Holocene transgressiewater verdrongen wordt (gewijzigd naar [Stuyfzand, 1993]). zones: 1 = denitrificatie; 2 = nitraatloos, sulfaat-stabiel; 3 = kalkoplossing, sulfaat-stabiel; 4 = sulfaatreductie en methaanvorming; 5 = relatief weinig veranderingen; 6 = uitwisseling van Ca²⁺ voor Mg²⁺ en K⁺; 7 = methaanvorming en vergaande uitwisseling van Ca²⁺ en Mg²⁺ voor Na⁺; 8 = relict Holocene transgressiewater, brak-zout.



veranderen relatief te weinig. Hiervoor zijn boeiende maar ver voerende verklaringen te geven [Stuyfzand, 1993]. In de tweede methaanvormende zone gedragen de meeste stoffen die methaan horen te vergezellen zich ongeveer zoals verwacht. Alleen Ca^{2+} vertoont uitermate dissident gedrag: de concentratie neemt af in plaats van toe. Dat komt door kation-uitwisseling in verband met de verdringing van brak NaCl water door zoet CaHCO_3 duinwater. De tijdens methaanvorming uit kalk ontstane Ca^{2+} tesamen met eerder opgelost Ca^{2+} worden groten-deels ingewisseld voor de typische zeezout kationen Na^+ , K^+ en Mg^{2+} .

6. Methaan en koolstof-13

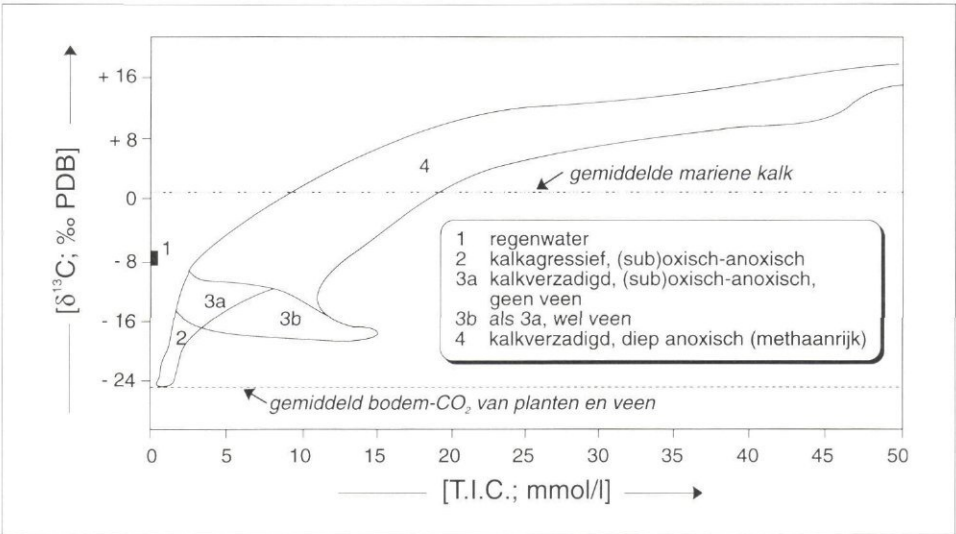
De zwaarste, stabiele isotoop van koolstof is ^{13}C , met een natuurlijk voorkomen in de anorganische, in water opgeloste koolstof van ongeveer 1,1‰. De concentraties worden doorgaans opgegeven als af-wijking van een kalksteen-standaard ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰ ten opzichte van PDB; zie [Mook, 1989]). Tijdens natuurlijke, fysische en chemische processen ontstaan er goed meetbare variaties in het ^{13}C gehalte van koolstofhoudende gasen en anorganische koolstof in natuurlijk water.

^{13}C in methaan

Biogene methaan onderscheidt zich in de meeste gevallen van thermokatalytisch methaan door een lager ^{13}C gehalte, namelijk -60 à -90‰ versus 0 à -60‰ [Fuex, 1977; Schoell, 1980; Barker & Fritz, 1981]. Koolstof-13 is dus een bruikbare natuurlijke herkomst-tracer voor methaan. Voor zover ons bekend, is methaan in de Nederlandse grondwateren tot 400 m-mv nog niet onderzocht op het koolstof-13 gehalte.

^{13}C in totaal opgeloste anorganische koolstof

De totaal opgeloste anorganische koolstof (TIC) in grondwater uit Hollands kust-duinen vertoont een $\delta^{13}\text{C}$ variatie van ongeveer 40‰ (afb. 9). De laagste waarden komen voor in zuur, sterk kalk-agressief grondwater ($\delta^{13}\text{C} = -23‰$), normale waarden ($\delta^{13}\text{C} = -12‰$) in basisch, kalkverzadigd grondwater zonder methaan en de hoogste waarden ($\delta^{13}\text{C} = +16‰$) in basisch, kalkverzadigd grond-water met hoge concentraties methaan en extreme concentraties bicarbonaat (oplopend tot 3.750 mg/l). De reden van de hoge $\delta^{13}\text{C}$ gehalten van methaanrijk grondwater is, dat de CO_2 die tijdens de biogene methanogenese vrijkomt volgens reactie 1, extreem hoge $\delta^{13}\text{C}$ -waarden vertoont, oplopend tot waarden van circa +30‰. Dat moet ook wel, daar de fermenterende organische stof zelf een



Afb. 9 - Schematisch overzicht van de $\delta^{13}\text{C}$ -gehalten van de anorganische koolstof in grondwater in Hollands kustregio, als functie van de concentratie totaal opgeloste anorganische koolstof (TIC). Gebaseerd op gegevens in Stuyfzand [1993 en in druk].

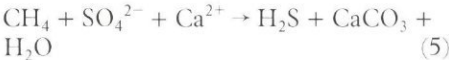
$\delta^{13}\text{C}$ -waarde van -25‰ heeft en ongeveer evenveel methaan genereert (met $\delta^{13}\text{C} = \text{circa } -80‰$) als koolzuur. Als die CO_2 dan met schelpkalk ($\delta^{13}\text{C} = +1‰$) reageert volgens reactie 4, en deze reactie de boventoon voert over alle andere HCO_3^- genererende reacties, dan ontstaat inderdaad grondwater met $\delta^{13}\text{C} = (30+1)/2 = +15,5‰$. Positieve $\delta^{13}\text{C}$ -waarden van anorganische koolstof in grondwater zijn vrijwel altijd een bewijs van veel methaan in dat grond-water.

7. Methaan en de vorming van neerslagen in de ondergrond

De aanwezigheid van methaan in de ondergrond leidt onder bijzondere omstandigheden tot de vorming van neerslagen van onder andere kalk (CaCO_3), ijzersulfiden (zoals FeS) en sideriet (FeCO_3).

Door kalk gecementeerde zandsteen

Kalk kan neerslaan waar methaan-houdende gasbellen in contact komen met sulfaathoudend, ijzerarm water, volgens:



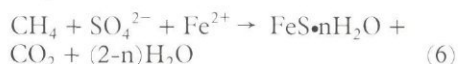
De gevormde zwavelwaterstof wordt hierin verondersteld te ontsnappen door gebrek aan (voldoende) Fe^{2+} . Is methaan echter wel in staat om sulfaat voldoende snel te reduceren? Rudd & Taylor [1980], Reeburgh [1982], Iversen & Jørgensen [1985] en Hovland *et al.* [1987] menen van wel. Iversen & Jørgensen tonen dit ook door isotopenonderzoek aan. Hoe het ook precies moge zijn, de gevormde kalk, die onder andere in pockmarks (zie par. 4) en

op de bodem van wadgeulen het cement van daar ontstane zandstenen vormt, onderscheidt zich door een abnormaal laag ^{13}C -gehalte ($\delta^{13}\text{C} = -37 \text{ à } -60‰$; [Hovland *et al.*, 1987; Van Straaten, 1991]. En dat correspondeert met het feit dat het ^{13}C -arme methaan (par. 6) de koolstof-donor van het ontstane carbonaat moet zijn. In beide gevallen (pockmarks en wadgeulen) treden opborrelende gasbellen in contact met sulfaatrijk zeewater vrijwel zonder Fe^{2+} en is de vorming van zandsteen uit zand met kalk als kiemiddel het resultaat.

Anaërobe putverstopping

De menging van methaan met sulfaat kan zich echter ook elders voordoen, zoals rondom pompputten in het Nederlandse rivierengebied (afb. 10). Als de put aan staat, trekt hij aan: 1. methaanhoudend, ijzerrijk, sulfaatloos water vanuit het Holocene klei- en veendek en eventueel uit diepere Pleistocene slecht-doorlatende pakketten, zoals de Formatie van Kedichem; en 2. sulfaat- en ijzerhoudend, methaanloos rivierwater vanuit een sterk infiltrerende, diep ingesneden riviertak. De menging van beide watersoorten is dan waarschijnlijk gering, daar deze voor-namelijk transversaal moet plaatsvinden (loodrecht op de grotendeels horizontale stroomrichting). Veel meer menging lijkt mogelijk tijdens onttrekkingsstops, om drie redenen: 1. dan wijzigt het stroom-beeld abrupt met de mogelijkheid van menging door longitudinale dispersie (in de stroomrichting). Zandige sedimenten vertonen namelijk een longitudinale dispersiviteit, die wel 100-1.000 maal zo hoog is als de transversale dispersiviteit [Maas, 1993]; 2. nog veel belangrijker is

wellicht, dat er tijdens onttrekkingsstops (voor één of meerdere putten) ook via het putfilter enige kortsluitstroming op gaat treden door verticale gradiënten in stijghoogte. Hierbij verplaatst zich bijvoorbeeld het bovenste methaanhoudende water naar het middelste sulfaathoudende water of sulfaathoudend water naar het diepere methaanhoudende water en tijdens instroming op grotere diepte krijgen we weer te maken met longitudinale dispersie (menging in de (sub)horizontale stromingsrichting). Het zal duidelijk zijn, dat het frequent aan- en uitschakelen van een put dan tot meer menging en verse aanvoer van beide watersoorten leidt; en 3. tijdens onttrekkingsstops (voor één of meerdere putten) kan er een hevelwerking ontstaan, waarbij water uit de ene naar de andere pompput-buiten-bedrijf stroomt. Kleppen die dit kunnen voorkómen, ontbreken nog wel eens of functioneren niet goed. Hoe het ook zij, de verstopping wordt nu niet door kalk veroorzaakt, maar door ijzersulfiden en organische stof, ongeveer volgens:



De gevormde organische stof is hierin gemakshalve weggelaten. Zij bestaat uit bacteriën en vooral hun stofwisselingsproducten.

Uit onderzoek door Van Beek [1982] blijkt dat de anaërobe putverstopping zich buiten de boorgatwand bevindt en inderdaad moet bestaan uit ten minste ijzersulfiden en organische stof. Beide stoffen komen namelijk bij behandeling van de

verstoppende put met oxydatieve regeneratiemiddelen als chloorbleekloog en waterstofperoxyde vrij en deze behandeling resulteert in (gedeeltelijke) ontstopping. Het gaat waarschijnlijk om een volumineus neerslag bestaande uit bacterieslijmen en amorfe ijzermonosulfiden ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Van Beek & Van der Kooij [1982] maakten door bacteriologisch onderzoek het optreden van sulfaatreductie als belangrijke motor achter de verstopping verder aannemelijk. De drijfveer van de sulfaatreductie rond de put, in grof zand met een tekort aan ongestabiliseerde organische stof, bleef echter een raadsel.

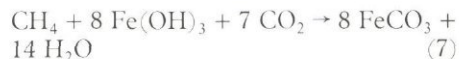
Wij menen dat reactie 6 het enigste helpt oplossen, al zijn de bacteriologische wegen nog duister.

Door pyriet gecementeerde zandsteen

Reactie 6 kan zich ook voordoen waar methaan opborrelt vanuit (inklinkende) slecht-doorlatende pakketten en, in het erboven liggende watervoerend pakket, grondwater ontmoet dat zijdelings passeert met sulfaat en tweewaardig ijzer in oplossing. In dat geval is het mogelijk dat de resulterende precipitatie van ijzermonosulfiden (en de meestal daarop volgende rijping tot ijzerdisulfide, pyriet) tot verkitting van het zand leidt. Een dergelijk mechanisme zou de aanwezigheid van door pyriet verkitte zanden verklaren, zoals waargenomen door F. A. M. Hettinga [mondelinge mededeling] in de bovenste delen van de Formatie van Breda in Vierlingsbeek (Noordoost-Brabant).

Sideriet-neerslag

Onder andere Magaritz & Luzier [1985] en Leuchs [1988] maken gewag van sideriet (FeCO_3) neerslagen in diep anoxische watervoerende zandpakketten. Het grondwater was ter plaatse sulfaatloos en oververzadigd ten opzichte van sideriet. De neerslagen lijken in situ gevormd. Een interessante vraag is dan 'wat is de oorzaak van deze lokale siderietvorming?'. Ongestabiliseerde organische stof is immers schaars in zandpakketten, maar lijkt in eerste instantie nodig om de Fe^{2+} concentratie van het grondwater te verhogen via reductie van de meestal nog wel aanwezige ijzer-oxyhydroxyden (ook in anoxische pakketten). Die toename van de ferroconcentratie helpt om tot oververzadiging en vervolgens precipitatie te leiden. Eén van de wegen, die wij in de literatuur nog niet zijn tegengekomen, en overweging verdient, is de reductie van ijzer(III)-hydroxyde (een vereenvoudiging van ijzer-oxyhydroxyde) door methaan, volgens:



Het methaan is dan stroomopwaarts tijdens de passage van slecht-doorlatende pakketten gevormd. Thermodynamisch zou het in ieder geval kunnen!

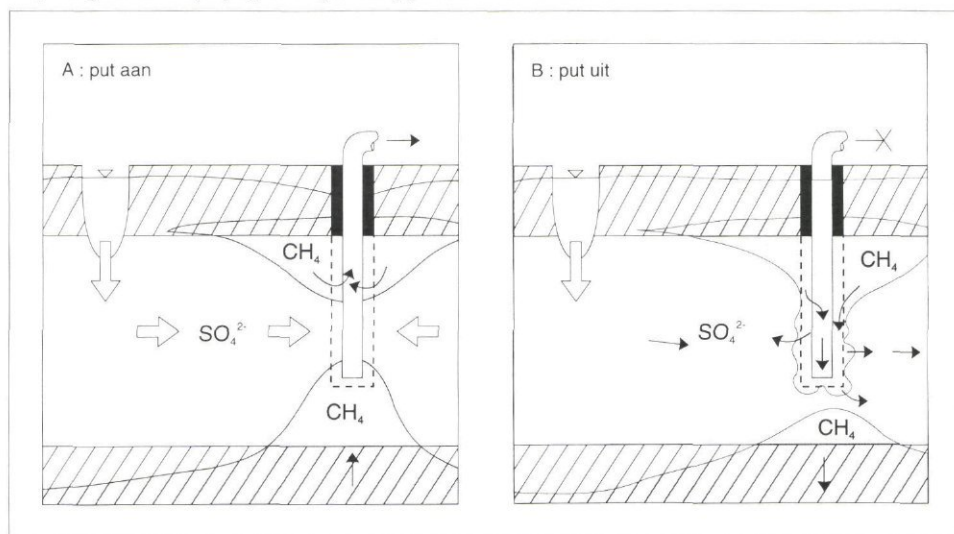
8. Concluderende opmerkingen

Wij hebben getracht duidelijk te maken dat methaan een bijzonder belangrijk gas in grondwater is, met een breed spoor in de algehele chemische samenstelling en ook praktische implicaties. De methaanrijke grondwateren verdienen doorgaans een positieve beoordeling als grondstof voor de drinkwatervoorziening, dankzij

1. hun bijna neutrale pH en lage concentraties nitraat, sulfaat, zware metalen en organische microverontreinigingen, en
2. hun goede bescherming tegen uiteenlopende vormen van milieuverontreiniging, zoals verzuring, oxydatie (leidend tot toename nitraat en sulfaat) en verspreiding van zware metalen en organische microverontreinigingen. Regelmatige bemonstering van methaanrijk grondwater voor de controle op microverontreinigingen wordt dan ook afgeraden, tenzij het vuilstortpercolaat betreft.

Methaanrijke wateren vertonen daarentegen meestal hoge concentraties aan nutriënten (ammonium en fosfaat), kalk (calcium en waterstofcarbonaat) en ijzer, wat tot veel slib bij de drinkwaterbereiding leidt. Deze aspecten, de mogelijke rol van methaan bij putverstopping

Afb. 10 - De menging van methaanrijk, sulfaatloos met sulfaatrijk, methaanloos grondwater als vermoedelijke oorzaak van de anaërobe putverstopping in Nederlands rivierengebied. A: put aan; B = put tijdelijk buiten bedrijf, kortsluitstroming via putfilter en omstorting, menging buiten omstorting en daar de neerslag van kalk en ijzersulfiden en de ophoping van stofwisselingsproducten van bacteriën.



ping, de diverse problemen bij de drinkwaterbereiding en het explosiegevaar rechtvaardigen een nauwgezette, regelmatige controle van grondwater op methaan. Er is, ons inziens, nader onderzoek gewenst vooral naar het gedrag van methaan in de ondergrond tijdens menging met sulfaathoudend water en tijdens contact met ijzeroxyhydroxyden (ijzerroest). Sulfaatreductie door methaan door menging van verschillende grondwatertypen, vormt mogelijk de aanleiding tot de anaërobe vorm van putverstopping. Als onze theorie juist is, dan kan die putverstopping mogelijk voorkómen of vertraagd worden door preventie van de menging van watersoorten door een aangepaste putconstructie en een geoptimaliseerd schakelregime voor pompputten. Sulfaatreductie door opborrelend methaan vanuit inklinkende slecht-doorlatende pakketten kan ook het vóórkomen van ijzersulfiden in sommige zandpakketten, soms tot zandsteen verkit, verklaren.

Verantwoording

Voorliggend artikel is gebaseerd op het door VEWIN aan Kiwa opgedragen onderzoek 'Gevolgen van methaan voor zuivering en distributie'. De waterleidingbedrijven in Nederland verschaften ons de methaanconcentraties in hun ruwe water, het WLZK tevens van het water uit individuele pompputten. De heren C. G. E. M. van Beek, J. Th. Groennou, F. A. M. Hettinga, F. L. Schulting, H. J. Vinkers en J. T. van der Zwan (allen Kiwa), gaven nuttig commentaar op een eerste versie van het manuscript. Discussies met C. G. E. M. van Beek droegen in belangrijke mate bij aan de uiteindelijke vorm van de hier gepresenteerde hypothese over de primaire oorzaak van anaërobe putverstopping. C. G. Weijmans en H. M. Vermeulen verzorgden het technisch tekenwerk.

Literatuur

Barker, J. F. & Fritz, P. (1981). *The occurrence and origin of methane in some groundwater flow systems*. Ca. J. Earth Sci. (18), 1802-1816.
Beek, C. G. E. M. van (1982). *Regeneratie van verstopte winputten*. H₂O 15, 370-377.
Beek, C. G. E. M. van & Kooij, D. van der (1982). *Sulphate-reducing bacteria in ground water from clogging and non-clogging shallow wells in the Netherlands river region*. Ground Water 20, 298-302.
Beek, C. G. E. M. van & Stuyfzand, P. J. (1991). *Sporenelementen in grondwater*. Kiwa-Meded. 118, 184p.
Bol, J. (1991). *Moeras- of brongas*. Grondboor & Hamer 45, 150-153.
Brouwer, G. C. & Coenen, M. J. (1968). *Nederland = Aardgasland*. Ratio Reeks, A. Roelofs Van Goor, Amersfoort, 301p.
Cathles, L. M. (1990). *Scales and effects of fluid flow*

in the upper crust. Science 248, 323-329.
Dodson C. R. & Standing, M. B. (1944). *Pressure-volume-temperature and solubility relations for natural-gas-water mixtures*. Drilling And Production Practice, 173.
Fuex, A. N. (1977). *The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration*. J. Geochem. Exploration 7, 155-188.
Hettinga, F. A. M. (1988). *De invloed van vermisting en verzuring op de kwaliteit van het grondwater bij pompstation Vierlingsbeek*. Kiwa-rapport SWI 88.118, 130p.
Hiemstra, P. (1991). *Algemene probleemstelling, inleiding workshop methaan en nagroei 12 juni 1991*. H₂O 24, 545.
Hijnen, W. A. M., Reijnen, G. K. Bos, R. H. M. Veenendaal, G. & Kooij, D. van der (1992). *Lagere Aeromonas aantallen in het drinkwater van pompstation Zuidwilde door verbeterde ontgassing en vernieuwen van het filtergrind*. H₂O 25, 370-375.
ICW (1982). *Kwantiteit en kwaliteit van grond- en opperlaktewater in Noord-Holland benoorden het IJ*. ICW Regionale Studies 16, 185 p.
Katz D. L., Cornell, D., Vary, J. A., Kobayashi, R., Elenbaas, J. R. Elenbaas, Poettmann, F. H. & Weinag, C. F. (1959). *Handbook of natural gas engineering*. UGAS, McGraw-Hill Book Company, Inc., 902 pp.
Kavanaugh M. C. & Trussel, R. (1980). *Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water*. Journal American Water Works Association, 684-692.
Klass, D. L. (1984). *Methane from anaerobic fermentation*. Science 223, 1021-1028.
Maas, C. (1993). *A practical approach to dispersive contaminant transport*. Collegedictaat cursus 'Modelleren van het transport van stoffen en water in de verzadigde zone van het grondwater', 5-7 oktober 1993, Stichting Postacad. Onderwijs Gezondheids-techniek & Milieutechnologie, TU Delft.
Mook, W. G. (1989). *Principles of isotope hydrology*. Collegedictaat, Centre of Isotope Research, Univ. Groningen, 153p.
Murray, H. E. & Beck, J. N. (1992). *Methane in well water from Lake Charles, Louisiana*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 48, 768-771.
Reijnders, H. F. R., Stoltenkamp, J. & Stoltenkamp-Wouterse, M. J. (1980). *Het totaal jodium-, jodide- en organisch jodiumgehalte in drinkwater in Nederland in 1978*. RIVM-rapport 87/80 LMC.
Reijnen, G. K. & Smilde, J. (1987). *Methaan verwijderen met een plaatbeluchter*. H₂O 20, 82-85.
Reijnen, G. K. & Kooij, D. van der (1991). *Methaan en nagroei; verslag van een Workshop*. H₂O 24, 545-547.
Reijnen, G. K., Koning, R. C. G. de, Bos, R. H. M. & Hamers, R. E. H. J. (1993). *Effect of intensive aeration on the removal of iron, manganese and ammonium*. In press.
Reijnen, G. K. (in prep). *Methaanverwijdering en grondwaterzuivering*. Kiwa-Meded.
Ribbius, C. P. E. (1998). *Over de samenstelling en waarde van het brongas*. Het Gas (XVIII), 17-20, 85-92, 151-163.
Schoell, M. (1980). *The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins*. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 649-661.
Schoell, M. (1983). *Genetic characterization of natural gases*. Am. Ass. Petrol. Geol. Bull. 67, 2225-2238.
Speksnijder, P., Kruijthof, J. C. Niekerk, C. C. van & Bennekot, C. A. van (1989). *De analyse van opgeloste gassen en de toepassing bij de grondwaterwinning en zuivering*. H₂O 22, 106-111 + 114.
Stuyfzand, P. J. (1985). *Anorganische bestanddelen van Rijnovergrondwater*. Hoofdstuk 3 in Kiwa Meded. 89.
Stuyfzand, P. J. (1991). *Sporenelementen in grondwater in Nederland*. H₂O 24, 756-762 en H₂O 25 (1992), 20-25.
Stuyfzand, P. J. (1993). *Hydrochemistry and*

hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands. Proefschrift Vrije Univ. Amsterdam, uitgave Kiwa, ISBN 90-74741-01-0, 366p.
Stuyfzand, P. J. (in druk). *Bepaling van de herkomst, ouderdom en koolstofbronnen van grondwater in Hollands kustregio, met behulp van natuurlijke isotopen*. In 'Isotopen in de Hydrologie', uitgave Nederlandse Hydrologische Vereniging.
Sugawara, K., Koyama, T. & Terada, K. (1958). *Co-precipitation of iodide ions by some metallic hydrated oxides with special reference to iodide accumulation in bottom water layers and in interstitial water of muds in some Japanese lakes*. J. Earth Sci. Nagoya Univ.6, 52-61.
Ullman, W. J. & Aller, R. C. (1985). *The geochemistry of iodine in near-shore carbonate sediments*. Geochim. et Cosmochim. Acta 49, 967-978.
Veenendaal, G., Beek, C. G. E. M. van & Pruijker, L. M. (1986). *Analysesresultaten van het onderzoek het voorkomen van organische stoffen in het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven*. Kiwa-rapport SWO-86.267.
Voogd, J. G. de (1941). *Brongas*. Tijdschr. Het Gas 1941, 16, 213-218, en 17, 225-230.
Wilhelm E., Battino, R. & Wilcock, R. J. (1977). *Low-pressure Solubility of gases in liquid water*. Chemical Reviews 77, 219-262.
Zagwijn, W. H. (1986). *Nederland in het Holocene*. Geologie van Nederland (I), RGD Haarlem, Staatsuitgeverij 's-Gravenhage, 46 p.
Zagwijn, W. H., Beets, D. J., Berg, M. van den Montfrans, H. M. van Montfrans & Rooijien, P. van (1985). *Atlas van Nederland in 20 delen : deel 13, Geologie*. Staatsuitgeverij 's-Gravenhage.



Nieuwe vinding moet opgraven waterleiding voorkomen

Het Waterleidingbedrijf Oost Twente (WOT) liet eind juli bij wijze van proef binnenvoeringen van kunststof aanbrengen in loden aansluitleidingen in zestig percelen in Enschede. Deze methode, ontwikkeld door het bedrijf Wavin, voorkomt het opgraven van de bestaande aansluitleidingen, hak- en breekwerk, overlast voor de bewoners en levert bovendien een aanzienlijke kostenbesparing op, zo verwacht het WOT. Aanleiding voor de proef is de aanscherping van de normen door de Wereld Gezondheids organisatie. Dat houdt in dat lood voor drinkwaterleidingen niet meer mag worden toegepast en dat de bestaande aansluitingen op termijn vervangen dienen te worden. Nederland telt nog 400.000 van dergelijke aansluitingen, waarvan circa 5.000 in Enschede. Het principe van de nieuwe methode berust op het aanbrengen van een dun kunststof buisje in de loden pijp. Vervolgens wordt dit buisje met warm water op een temperatuur van 90 graden Celsius gebracht en door middel van hoge druk tegen de binnenwand van de loden pijp geperst. Op deze manier kunnen leidingen tot twintig meter lengte van een kunststof binnenwand worden voorzien. (ANP)