

Notitie

Contactpersoon Jaap Steketee
Datum 4 november 2021
Kenmerk N001-1282187JJS-V02

Beschouwing redoxmetingen gemeente Utrecht

1 Inleiding

Het grondwatermeetnet van de gemeente Utrecht wordt periodiek bemonsterd en geanalyseerd op een groot aantal parameters. Uit vergelijking van de resultaten van de laatste meetronde, uitgevoerd door TAUW, met eerdere resultaten, blijken voor de redoxpotentiaal grote verschillen, althans voor een deel van de peilbuizen. De redoxpotentiaal is een 'weerspiegeling' van het geheel van redoxreacties dat plaatsvindt en als zodanig belangrijk voor de beoordeling of reductieve afbraak van bepaalde gechloroerde verbindingen mogelijk is. Voor de verschillen ten opzichte van de vorige metingen zijn verschillende verklaringen genoemd:

- Spreiding: de redoxpotentiaal is een zeer gevoelige parameter. Een spreiding van +/- 50 mV kan als gangbaar worden beschouwd, hogere waarden zijn ook mogelijk.
- Wel of niet uitvoeren van de correctie ten opzichte van de waterstofelektrode: deze correctie bedraagt ruim +200 mV en het zou kunnen dat deze bij een deel van de voorgaande metingen niet is uitgevoerd.

De gemeente Utrecht heeft TAUW gevraagd om de redoxwaarden nader te beschouwen op basis van de grondwaterchemie. De aan- of afwezigheid van stoffen zoals nitraat, ijzer en dergelijke is namelijk ook een weerspiegeling van het redoxmilieu. Mogelijk kunnen veranderingen in deze parameters de verschillen in meetwaarden verklaren. Verder kan getoetst worden of de macrochemie matcht met de redoxpotentiaal of niet.

Naarmate de redoxpotentiaal daalt, kan het redoxmilieu worden ingedeeld als:

- Aeroob
- Nitraat reducerend (denitrificatie)
- Mangaan reducerend
- IJzer reducerend
- Sulfaat reducerend
- Methanogeen

In een mail van 28.10 van Fred Neef, staat een figuur met ranges van de redoxpotentiaal die behoren bij verschillende redoxmilieu's plus een tabel met concentraties die representatief zijn voor specifieke condities. Opgemerkt wordt dat deze concentraties een ideale (evenwicht) situatie laten zien, waaraan in de praktijk lang niet altijd zal worden voldaan. Voor elke redoxreactie is namelijk een elektrondonor en een elektronacceptor nodig. De donor is vaak organische stof

(DOC) en deze kan de beperkende factor zijn. Het redoxmilieu kan bijvoorbeeld sulfaatreducerend zijn, waarbij in een ideale situatie vrijwel alle sulfaat wordt omgezet in sulfide (sulfaat is volgens de tabel <10 mg/l). Maar als in de praktijk DOC limiterend is, kan er wel sulfaatreductie optreden, maar blijft de sulfaatconcentratie op een aanzienlijk hoger niveau (dan 10 mg/l) steken.

De aanwezigheid van verhoogde concentraties aan opgelost ijzer is wel een betrouwbare indicator voor (ten minste) een ijzerreducerend milieu. Driewaardig ijzer is bij neutrale pH namelijk vrijwel onoplosbaar, het aanwezige ijzer zal daarom in hoofdzaak in de tweewaardige vorm zijn.

2 Beoordeling resultaten

De (verschillen in) resultaten worden beoordeeld aan de hand van de selectie van een aantal peilbuizen, zoals gepresenteerd in bijlage 1. Hierna volgt een bespreking per peilbuis.

Peilbuis 39

Een aanzienlijk aantal metingen van TAUW geeft duidelijk hogere waarden dan bij voorgaande serie, maar bij peilbuis 39 zijn de TAUW metingen lager, filter 4 is vergelijkbaar. De ijzerconcentratie ligt in 2021 in de range van 7,1 – 23 mg/l en sulfaat ligt in de range van 36 – 88 mg/l (per filter), waaruit volgt dat het redoxmilieu ten minste ijzerreducerend is. De door TAUW gemeten Eh waarden zijn hiermee in overeenstemming. Alle gemeten zuurstofconcentraties worden als onbetrouwbaar beoordeeld. De ijzer- en sulfaatconcentraties zijn in 2017 op een vergelijkbaar niveau, ook daaruit volgt een ijzerreducerend milieu. De gemeten redoxwaarden in de bovenste filters liggen in 2017, met name in filter 1, boven het ijzerreducerende milieu en is daarmee voor filter 1 niet in overeenstemming met de ijzerconcentratie.

Peilbuis 53

De redoxwaarden van de oudere serie (2013) liggen steeds duidelijk lager dan de metingen van TAUW: circa 20-80 mV versus 260 – 320 mV. Qua macrochemie is er in grote lijnen niet veel veranderd, op basis van de ijzerconcentraties is het milieu ijzerreducerend, behalve in het bovenste filter. Daar zijn in 2021 zowel ijzer als ammonium sterk afgenomen, dit wijst op nitraatreducerende condities (hoewel nitraat in beide meetjaren laag is). De gestegen redoxpotentiaal (in 2021 +319 mV, in 2013 +23 mV) is op grond van deze verandering verklaarbaar. De hogere waarden in de andere filters zijn niet of hooguit voor een deel verklaarbaar, omdat ijzer alleen nog in filter 2 is afgenomen, hoewel de concentratie van 4,5 mg/l nog steeds op een ijzerreducerend milieu wijst. Deze redoxwaarden (uit 2021) zijn niet representatief voor een ijzerreducerend milieu. Daarentegen zijn de gemeten zuurstofwaarden in 2021 wel representatief voor een ijzerreducerend milieu.

Peilbuis 96

Dit is een voorbeeld van een peilbuis waar in 2017 sterk negatieve redoxwaarden zijn gemeten (circa -250 mV) terwijl in 2021 de waarden rond de +150 mV liggen. De pH is licht gedaald en de geleidbaarheid is toegenomen. De toename van de geleidbaarheid is niet te herleiden naar veranderingen in de macrochemie, uitgezonderd een aanzienlijke stijging van opgelost ijzer in de filters 2 en 3. Voor de andere filters en de overige parameters (sulfaat, nitraat, DOC) geldt dat er

Kenmerk N001-1282187JJS-V01

geen grote veranderingen zijn, behalve dat ammonium is gedaald. Zuurstof is in 2021 in alle filters zeer laag, dit is in overeenstemming met een ijzerreducerend milieu. Er zijn op basis van de sulfaatconcentraties geen aanwijzingen dat het redoxmilieu is veranderd van sulfaat- naar ijzerreducerend en er moet dan ook getwijfeld worden aan de betrouwbaarheid van de redoxcijfers uit 2017. Voor een ijzerreducerend milieu zijn de redoxwaarden uit 2021 iets aan de hoge kant, als echter rekening wordt gehouden met een normale spreiding van 50 mV, dan vallen de meetwaarden wel in het ijzerreducerende milieu (uit ervaring is bekend dat bovengrondse metingen tenderen naar te hoge waarden). NB Voor deze peilbuis geldt dat er wat betreft de oude metingen 4 jaar verschil zit tussen de redoxmeting en de macrochemische analyses.

Peilbuis 112

Qua verschillen in redox zijn er overeenkomsten met de vorige peilbuis, in 2021 zijn de waarden globaal +170 mV, in 2017 in het bovenste filter -3 en de lagere filters globaal -80 mV. pH en geleidbaarheid verschillen niet veel, zuurstof is in 2021 0, in 2017 zijn er wat hogere waarden gemeten. Op basis van de ijzerconcentraties is het redoxmilieu bij zowel de oudere als de nieuwe metingen ten minste als ijzerreducerend te karakteriseren. Sulfaat is in de onderste filters toegenomen, maar je kunt niet concluderen dat het milieu van sulfaatreducerend in ijzerreducerend is veranderd. Ammonium is afgenomen maar verder zijn er geen grote veranderingen in de macrochemie. Evenals bij de vorige peilbuis zijn de redoxwaarden uit 2021 iets aan de hoge kant voor een ijzerreducerend milieu maar sluiten dit niet uit, zie eerdere opmerkingen. NB Voor deze peilbuis geldt dat er wat betreft de oude metingen 4 jaar verschil zit tussen de redoxmeting en de macrochemische analyses.

Peilbuis 188

Ook in deze peilbuis werden in 2013 sterk negatieve redoxwaarden gemeten (circa -250 mV) terwijl in 2021 de waarden rond de +125 mV liggen. In beide jaren zijn de ijzerconcentraties zodanig hoog dat de condities ten minste ijzerreducerend zijn. De redoxwaarden van 2021 zijn hiermee in overeenstemming, evenals de lage zuurstofwaarden uit 2021. De redoxwaarden uit 2013 zouden als sulfaatreducerend gekenmerkt worden. De sulfaatconcentraties in de filters 1 en 4 zijn in 2021 sterk gestegen, dat is in overeenstemming met een eventuele verandering van sulfaatreducerend naar ijzerreducerend. Echter, in filter 2 is de concentratie in 2021 afgenomen en in filter 3 zijn de concentraties ongeveer gelijk, terwijl de verandering in redoxpotentiaal in alle filters overeenkomstig is. Sulfaat geeft dus geen eenduidig beeld. In de filters 1 en 4 zien we ook een toename van ammonium. Dit kan worden geïnterpreteerd als een toename van afbraak van organische stof, maar dan is het vreemd dat tegelijk sulfaat stijgt. We zien wel enige afname van DOC, maar de concentraties zijn sowieso niet hoog. We hebben geen beeld van de snelheid waarmee stoffen van elders toestromen, dat kan ook een rol spelen.

Samenvattend geven veranderingen in de macrochemie geen eenduidige verklaring voor de verandering in redoxpotentiaal en zijn de waarden uit 2021 in overeenstemming met een ijzerreducerend milieu.

Peilbuis 228

De redoxpotentiaal is in filter 1 gestegen van -304 naar +117 mV. Tegelijk zijn sulfaat en ijzer gestegen, maar de veranderingen kunnen niet het grote verschil in redox verklaren. In beide jaren

zou het milieu primair als ijzerreducerend gekarakteriseerd worden. De gemeten redox in 2021 is hiermee in overeenstemming.

3 Discussie en conclusies

Op basis van de duidelijk verhoogde ijzerconcentraties, is het redoxmilieu bij zowel de oudere als de recente metingen, in vrijwel alle filters (minimaal) ijzerreducerend. Dit betekent dat afbraak van diverse VOCI's kan plaatsvinden.

In de beschouwde peilbuizen werden eerder vaak veel lagere redoxwaarden gemeten dan nu, waarbij de oude meetwaarden op een sulfaatreducerend milieu wijzen. De sulfaatconcentraties voldoen echter nooit aan de door Fred gemaakte grenswaarden uit de SIKB tabel. Hoewel deze grenswaarden behoren bij een ideale evenwichtssituatie, kan op basis hiervan in elk geval niet worden geconcludeerd dat de veranderingen in redoxpotentiaalwaarden worden ondersteund of verklaard uit veranderingen in de macrochemie. In grote lijnen is de macrochemie niet veel veranderd, in een beperkt aantal filters zijn er wel veranderingen, maar dit verklaart niet het grotere aantal verschillen in redoxpotentiaal. De door TAUW gemeten redoxwaarden zijn vaak representatief voor een ijzerreducerend milieu, soms zijn ze iets aan de hoge kant. Echter, rekening houdend met een normale spreiding en een tendens tot te hoge waarden bij bovengrondse meting, vallen alle meetwaarden in de range van ijzerreductie, uitgezonderd de waarden van peilbuis 53 (deze zijn te hoog tov een ijzerreducerend milieu, dat op basis van de ijzerconcentratie aanwezig is).

Samenvattend wordt geconcludeerd dat veranderingen in de macrochemie in grote lijnen geen verklaring bieden voor de grote verschillen in redoxpotentiaal, zodat getwijfeld mag worden aan de juistheid van een aantal van de oudere sterk negatieve metingen. Naast spreiding, is het denkbaar dat bij een deel van de oudere metingen niet is gecorrigeerd voor het verschil met de waterstofelektrode.

In vrijwel alle filters is zowel in de oude als de nieuwe meetronden sprake van een ijzerreducerend milieu, met duidelijk verhoogde concentraties opgelost ijzer. Voor de beoordeling van de redoxcondities lijken de concentraties van redoxgevoelige macro-parameters, zoals opgelost ijzer, met name van de historische metingen een betrouwbaarder beeld te geven dan de redoxpotentiaal.



Kenmerk N001-1282187JJS-V01

Kenmerk N001-1282187JJS-V01

Bijlage 1 Overzicht meetwaarden

Pb	filter	Alias	filter van	filter tot	pH	Ec	O2 ppm = mg/l	Redox Mv	nitraat als N	sulfaat	orthofosfaat	ammoniumstikstof als N	DOC vigs. NPR 6522	ijzer (Fe)	datum	datum (lab)
									mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		
39	1	39-1	1000	1400	7,21	550	2,02	82	<0,05	36		1,7	8,4	7,1	08-09-21	08-09-21
					6,9	816	0,29	239	0,17	26		3	6,3	7,5		14-02-17
39	2	39-2	2200	2600	7,16	613	2,21	76	<0,05	41		2,2	4,7	8,4	08-09-21	08-09-21
					6,9	996	0,77	173	0,19	88		0,19	5,4	10		14-02-17
39	3	39-3	3400	3800	7,09	691	2,28	81	<0,05	68		0,74	3,9	23	08-09-21	08-09-21
					6,8	1078	0,65	142	0,17	78		1,6	4,5	14		14-02-17
39	4	39-4	4000	4200	7,07	722	2,46	87	<0,05	88		0,79	3,5	16	08-09-21	08-09-21
					6,8	1161	0,38	83	0,17	120		1,7	4,4	14		14-02-17
53	1	53-1	1000	1400	6,82	772	0,00	319	0,27	51	1,8	0,2	4,7	<0,04	05-08-21	05-08-21
					6,9	813	0,25	23	0,22	58		2,6	3,8	50	26-06-13	30-09-13
53	2	53-2	2200	2600	7,06	989	0,00	272,7	0,17	65	<0,01	2,8	4,6	4,5	05-08-21	05-08-21
					7	954	0,66	106	0,17	65		2,3	4,9	7	23-06-13	30-09-13
53	3	53-3	3400	3800	6,94	1007	0,00	259,5	0,17	85	<0,01	2,3	4,8	7,1	05-08-21	05-08-21
					6,9	1118	0,18	86	0,34	96		1,8	4,7	3,5	23-06-13	30-09-13
53	4	53-4	4620	4820	6,7	2186	0,00	277,2	0,22	310	<0,01	8,7	7,2	13	05-08-21	05-08-21
					6,8	1815	0,99	75	0,17	310		8,4	7,2	11	23-06-13	30-09-13
96	1	96-1	1000	1400	6,76	1228	0,00	185,2	0,19	53	<0,01	0,9	8	12	04-08-21	04-08-21
					7,4	784	0,33	-229	0,18	49		2,6	6,4	9,2	21-06-13	30-3-2017
96	2	96-2	2200	2600	7,06	994	0,00	170,1	0,29	25	<0,01	1,2	4,5	33	04-08-21	04-08-21
					7,4	704	0,31	-244	0,17	34		3,1	5	6,8	21-06-13	30-3-2017
96	3	96-3	3400	3800	7,1	979	0,00	170,9	0,15	23	<0,01	0,67	4,2	40	04-08-21	04-08-21
					7,4	707	0,34	-249	0,17	32		1,8	3,9	7,5	21-06-21	30-3-2017

96	4	96-4	4700	5100	7,17	898	0,00	158	0,17	28	<0,01	0,64	3	9,9	04-08-21	04-08-21
					7,5	664	0,22	-253	0,17	34		1,6	3,8	7,1	21-06-21	30-3-2017
96	5	96-5	5700	6100	7,16	1004	0,00	163,9	0,2	37	<0,01	0,44	3,8	6,3	04-08-21	04-08-21
					7,4	686	0,22	-241	0,17	40		0,9	3,6	6,5	21-06-21	30-3-2017
96	6	96-6	6500	7000	7,12	965	0,00	154,4	0,19	32	<0,01	0,76	4,1	6,8	04-08-21	04-08-21
					7,5	670	0,15	-253	0,17	31		1,6	4	6,9	21-06-21	30-3-2017
112	1	112-1	1000	1400	7,1	1059	0,00	167,1		35	<0,05	0,67	4	7,7	11-08-21	11-08-21
					7,2	1042	0,76	-3	0,17	45		1,6	4,8	5,2	24-06-13	20-3-2017
112	2	112-2	2200	2600	7,09	977	0,00	154,7		36	<0,05	0,92	6	13	11-08-21	11-08-21
					7,2	1026	0,60	-72	0,17	39		2,2	6,1	11	24-06-13	20-3-2017
112	3	112-3	3400	3800	7,02	1042	0,00	174,9	<0,05	71		1,1	6,8	15	11-08-21	11-08-21
					7,2	951	0,55	-86	0,17	34		2,9	6	9,6	24-06-13	20-3-2017
112	4	112-4	4550	4750	7,07	908	0,00	177,5	<0,05	38		0,76	6	12	11-08-21	11-08-21
					7,2	928	0,39	-97	0,17	17		2	6,2	7,3	24-06-13	20-3-2017
188	1	188-1	1000	1400	6,79	1154	0,00	134,4	0,07	140		2,3	4,9	10	20-08-21	20-08-21
					7,3	1295	0,19	-257	0,17	5		7,3	7	8,6	27-06-13	24-10-13
188	2	188-2	2200	2600	6,94	950	0,00	125,1	0,09	12		1,5	4,1	7,7	20-08-21	20-08-21
					7,4	1061	0,24	-262	0,17	46		2,2	5,1	7,9	27-06-13	24-10-13
188	3	188-3	3200	3600	6,98	1011	0,00	118	0,12	76		2,1	2,8	9,5	20-08-21	20-08-21
					7,4	1181	0,12	-259	0,17	83		1,9	4,7	12	27-06-13	24-10-13
188	4	188-4	3900	4100	6,93	1109	0,00	122,2	0,29	1,6		9,1	3,4	12	20-08-21	20-08-21
					7,3	1321	0,01	-260	0,17	130		2,1	5,1	12	27-06-13	24-10-13
228	1	228-1	1000	1400	6,9	1346	0,00	117,3	0,1	42		1,3	4,7	8	17-08-21	17-08-21
					7,2	1385	0,28	-304	0,3	18		0,9	3,4	5,2	24-06-13	07-10-13

