

---

## **SKB PT 6416 Nieuwe processen achterNA**

**Demonstratielocatie Roermond**

**11 februari 2008**



## Verantwoording

<b>Titel</b>	SKB PT 6416 Nieuwe processen achterNA – Demonstratielocatie Roermond
<b>Opdrachtgever</b>	SKB
<b>Projectleider</b>	Frank Volkering
<b>Auteur(s)</b>	Frank Volkering
<b>Uitvoering meet- en inspectiewerk</b>	
<b>Projectnummer</b>	4426268
<b>Aantal pagina's</b>	22 (exclusief bijlagen)
<b>Datum</b>	11 februari 2008
<b>Handtekening</b>	

## Colofon

Tauw bv  
afdeling Bedrijven Bodem  
Handelskade 11  
Postbus 133  
7400 AC Deventer  
Telefoon (0570) 69 99 11  
Fax (0570) 69 96 66

Dit document is eigendom van de opdrachtgever en mag door hem worden gebruikt voor het doel waarvoor het is vervaardigd met inachtneming van de rechten die voortvloeien uit de wetgeving op het gebied van het intellectuele eigendom. De auteursrechten van dit document blijven berusten bij Tauw. Kwaliteit en verbetering van product en proces hebben bij Tauw hoge prioriteit. Tauw hanteert daartoe een managementsysteem dat is gecertificeerd dan wel geaccrediteerd volgens:

- NEN-EN-ISO 9001.

# Inhoud

<b>Verantwoording en colofon .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding.....</b>	<b>6</b>
1.1 Achtergrond SKB-project.....	6
1.2 Conceptueel model locatie Roermond .....	7
<b>2 Werkzaamheden .....</b>	<b>11</b>
<b>3 Resultaten en discussie .....</b>	<b>13</b>
3.1 Conditie voor afbraak .....	13
3.2 CKW en afbraakproducten .....	14
3.2.1 Achtergrond.....	14
3.2.2 Resultaten en interpretatie .....	15
3.3 Isotopen analyses .....	16
3.3.1 Achtergrond.....	16
3.3.2 Isotopen resultaten Roermond .....	17
<b>4 Conclusies .....</b>	<b>20</b>
4.1 Locatiespecifieke conclusies .....	20
4.2 Generieke conclusies .....	21



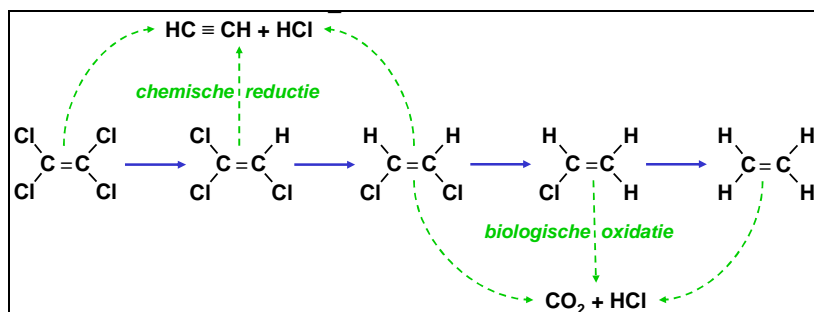
# 1 Inleiding

In het SKB-project Nieuwe processen achterNA is onderzoek gedaan naar het optreden van tot nu toe onbekende afbraakprocessen voor CKW. In het project zijn zes demonstratielocaties onderzocht. Dit rapport beschrijft de resultaten van de demonstratielocatie Roermond.

## 1.1 Achtergrond SKB-project

Onderzoek naar de natuurlijke afbraak van CKW zoals Per en Tri is doorgaans gericht op het aantonen van biologische reductieve dechlorering. Uitgebreide praktijkervaring heeft geleerd dat in ongeveer de helft van de gevallen de reductieve afbraak van Per niet volledig verloopt en stopt bij *cis*-1,2-dichlooretheen (Cis) of vinylchloride (VC). Omdat deze afbraakproducten mobieler en toxischer zijn dan de uitgangsubstanties, lijkt NA geen toepasbare aanpak voor deze gevallen.

Uit vrij recent betrouwbaar wetenschappelijk onderzoek is bekend dat er naast biologische reductieve dechlorering ook andere processen een rol kunnen spelen bij de natuurlijke anaërobe afbraak van CKW. Figuur 2 geeft een overzicht van deze “nieuwe” NA-processen.



Figuur 1.1: bekende (blauw) en nieuwe (groen, gestippeld) NA-processen voor Per en Tri

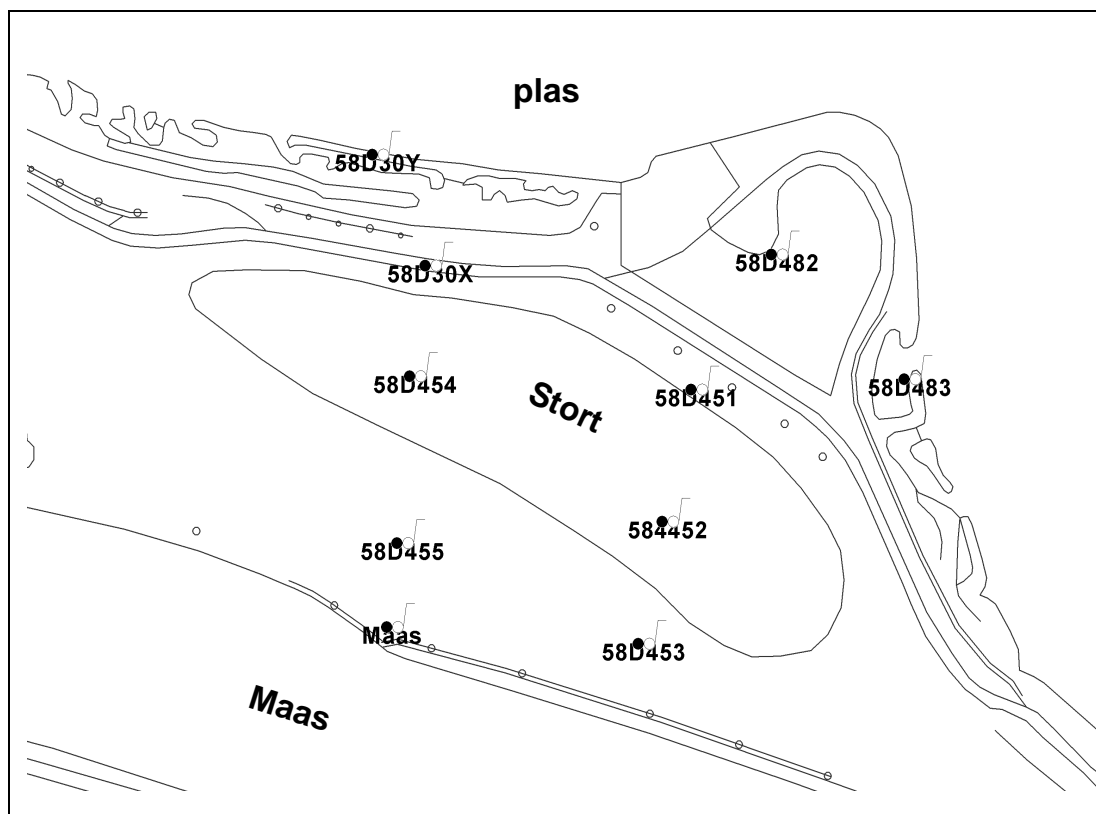
Het feit dat processen theoretisch kunnen optreden wil niet zeggen dat ze een significante rol spelen onder natuurlijke condities. Toch wordt er regelmatig gespeculeerd over het optreden van alternatieve NA-mechanismen, bv. wanneer blijkt dat een Cis-pluim kleiner is dan verwacht op basis van modellering.

In 2006 is het SKB-project “Nieuwe processen achterNA” van start gegaan waarin een toolbox wordt ontwikkeld om de nieuwe NA-processen aan te tonen. De belangrijkste methode die is onderzocht, is stabiele koolstofisotopen analyse, een nog relatief onbekende methode die echter

sterk bewijs voor veel verschillende afbraakprocessen kan leveren. Daarnaast is het ontstaan van tussen- en eindproducten bij chemische reductie onderzocht. In het kader van het SKB-project zijn zes demonstratielocaties onderzocht. Deze rapportage beschrijft de demonstratielocatie Roermond.

## 1.2 Conceptueel model locatie Roermond

De demonstratielocatie in Roermond betreft een stortplaats met bedrijfsafval gelegen op een strook land tussen de Maas en een naastgelegen plas, die in verbinding staat met de Maas. De figuur hieronder geeft een bovenaanzicht van de locatie met de aanwezige peilbuizen.



De tabel hieronder geeft een overzicht van de regionale bodemopbouw

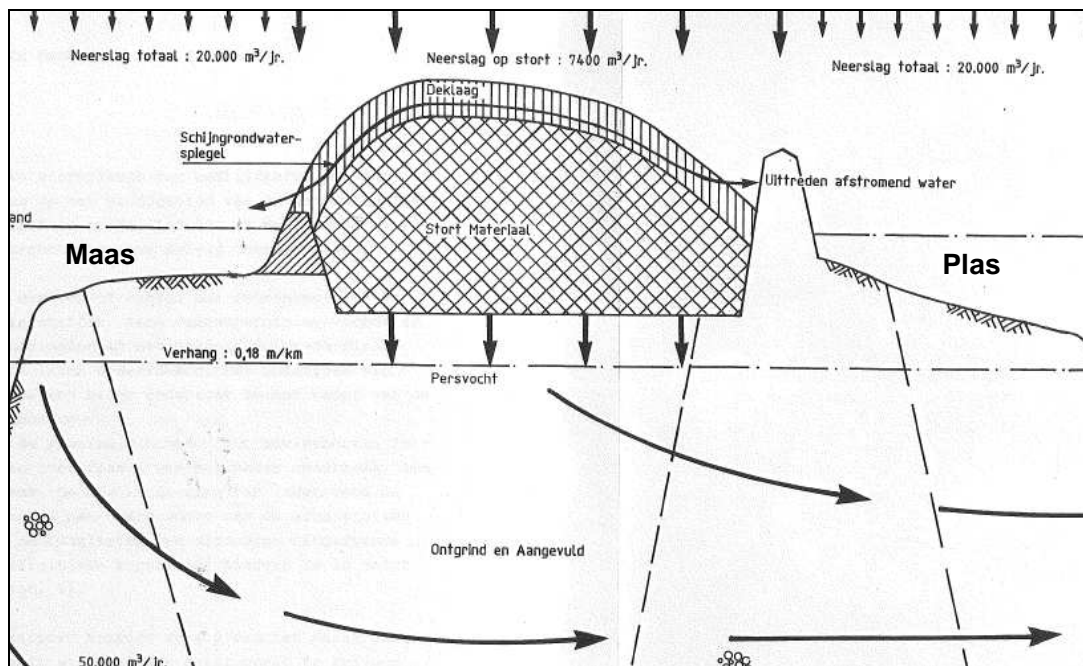
diepte (m + NAP)	omschrijving	samenstelling
+25 tot +20	deklaag	fijn zand en leen
+20 tot +3	watervoerend pakket	grove zanden en grind
+3 tot -70	scheidende laag	fijn zand met kleilagen

Ter plaatse van de stort is het grind tot een diepte van ca. +5 m +NAP afgegraven en het gat is opgevuld met slechter doorlatend materiaal uit de omgeving. De bovenste lagen bestaan uit het bedrijfsafval (25-18,5 m +NAP) en een afdeklaag van circa een meter dik.

De hydrologische situatie wordt beïnvloed door de volgende factoren:

- De regionale grondwaterstroming (westnoordwest)
- De hoogte van het water in de Maas en de plas. De grondwaterstand en de grondwaterstroming variëren daardoor met het seizoen.
- De aanwezigheid van het stortlichaam (schijngrondwaterspiegel)
- De verstoring van de bodemopbouw door de grindwinning

Bij een stabiel en stijgend peil van de Maas stroomt het grondwater onder de stort door in de richting van de plas. Bij een dalend Maaspeil kan de stromingsrichting tijdelijk omkeren, zodat het grondwater in de richting van de Maas stroomt. Overall stroomt het grondwater echter duidelijk in de richting van de plas. Het ondiepe grondwater in de stort stroomt deels zijdelings af in de richting van de beide oppervlaktewateren. Figuur 1.2 geeft een schematische dwarsdoorsnede van de stort en omgeving.



Figuur 1.2 schematische dwarsdoorsnede stort en omgeving

In 1975 is bedrijfsafval bestaande uit puin en kalkslib gestort. Uit chemische analyses van het stortmateriaal is geconcludeerd dat gechloreerde organische verbindingen, met name Per en Tri, de voornaamste verontreiniging vormen.



In het grondwater komen er naast Per en Tri diverse andere stoffen voor, waaronder metalen, aromaten en andere chloorhoudende verbindingen. Het grondwater in en nabij het stortlichaam wordt reeds langere tijd periodiek bemonsterd op een groot aantal verontreinigingen; er wordt echter niet specifiek naar natuurlijke afbraak gekeken. De monitoringsresultaten vertonen aanzienlijke schommelingen. Aangezien de concentraties van Per en Tri een zeer goed gelijkend patroon volgen, zijn deze schommelingen niet het gevolg van veranderende condities voor afbraak, maar waarschijnlijk van veranderingen in de hydrologische situatie.



## 2 Werkzaamheden

De veldwerkzaamheden die in het kader van het SKB-project zijn uitgevoerd, bestonden uit bemonstering van grondwater en uitvoering van meting van stijghoogte, pH, EC en zuurstofgehalten bij 13 peilbuizen. De overige peilbuizen op de locatie konden niet worden bemonsterd doordat ze niet toegankelijk waren.

De volgende chemische analyses zijn uitgevoerd door het AL West laboratorium in Deventer volgens standaard methoden:

- CKW en afbraakproducten
- Screening op vluchtige stoffen, inclusief acetyleen
- Redoxparameters nitraat, Fe(II), sulfaat, methaan, DOC

Bij het laboratorium van TNO Ruimte en Ondergrond in Utrecht is bij de acht peilbuizen die voldoende hoge CKW-concentraties hadden, analyse van het <sup>13</sup>C-gehalte van de aanwezige CKW uitgevoerd door meting met GC-C-IRMS.

De verontreinigingssituatie, de condities voor afbraak en de resultaten van de isotopen analyses zijn beoordeeld in een gezamenlijke bijeenkomst van de VU, TNO en Tauw. De resultaten zijn deels gemodelleerd aan de VU met behulp van een stoftransportmodel dat is ontwikkeld om afbraak van CKW en de bijbehorende isotopenfractionering te beschrijven.



## 3 Resultaten en discussie

### 3.1 Condities voor afbraak

Hoewel de verontreinigingsconcentraties in de aanwezige peilbuizen al sinds 1998 periodiek worden gemeten, was voorafgaand aan dit onderzoek nog geen informatie over de redoxcondities van het grondwater beschikbaar. In het onderzoek zijn de volgende parameters geanalyseerd:

- Algemene parameters pH, EC
- de elektronen acceptoren zuurstof, nitraat, en sulfaat
- de anaërobe omzettingen Fe(II) en methaan
- DOC als natuurlijke elektronendonor.

De resultaten van de analyses zijn samengevat in tabel 3.1

Tabel 3.1 Analyseresultaten algemene parameters en redoxparameters grondwater april 2007

code	diepte (m -mv)	pH (-)	EC ( $\mu$ S/cm)	zuurstof (mg/l)	nitraat (mg/l)	ijzer(II) (mg/l)	sulfaat (mg/l)	methaan (mg/l)	DOC (mg/l)
meetpunten aan de zuidzijde									
452	12,5 - 14,5	6,82	4.470	1,1	<0,22	29	<1	12	16
452	24 - 26	7,13	523	0,8	<0,22	0,12	6,5	0,43	3
453	11,4 - 13,4	7,3	718	0,4	<0,22	<0,1	14	1,2	4,1
453	7,5 - 9,5	7,3	717	0,6	<0,22	18	<1	22	12
455	15 - 17	7,29	824	0,5	<0,22	<0,1	35	0,15	3,1
455	8,3 - 10,3	7,19	1.442	0,4	<0,22	<0,1	5,1	4	14
Maas*	3 - 5	7,58	486	5,3	13,73	<0,1	33	0,024	2,3
meetpunten aan de noordzijde									
454	7,2 - 9,2	6,99	1.838	1	16,38	<0,1	570	0,86	7
451	8,9 - 10,9	7,12	1.106	1,8	<0,22	<0,1	97	1,4	3,7
30X	6,0 - 8,7	7,03	1.404	1,6	0,75	<0,1	180	1,4	4,5
482	13 - 15	7,11	1.383	0,4	<0,22	<0,1	93	2	3,9
482	7,5 - 9,5	7,13	1.260	1,7	<0,22	<0,1	62	0,39	3,6
483*	10 - 12	7,27	529	3,7	<0,22	<0,1	48	0,12	1,8

\*: meetpunten nabij het oppervlaktewater

Op basis van de resultaten van de algemene parameters en de redoxparameters kunnen er drie soorten grondwater worden geïdentificeerd.

1. In de meetpunten die vlakbij het oppervlaktewater staan (483, Maas) is het water duidelijk aëroob; de geleidbaarheid is laag en de pH is iets boven neutraal. Hier staat het grondwater onder sterke invloed van het oppervlaktewater.
2. grondwater dat niet significant wordt beïnvloed door oppervlaktewater of de stort is matig anaëroob en heeft een geleidbaarheid die iets hoger is dan die van het oppervlaktewater. Het betreft in alle gevallen peilbuizen aan de zuidzijde

3. Het grondwater in en nabij de stort wordt gekenmerkt door een duidelijk verhoogde EC en een pH die ongeveer neutraal is. De redoxconditie van dit water varieert van matig anaëroob tot sterk anaëroob.

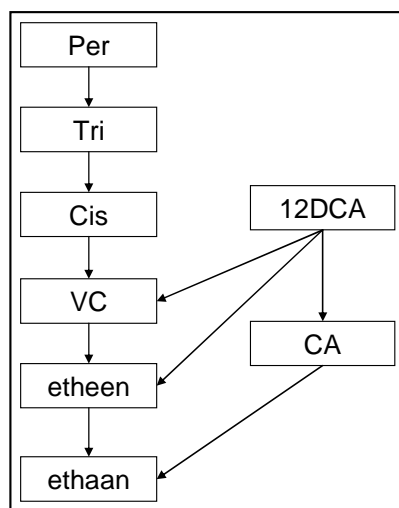
In het oppervlaktewater en in het grondwater nabij het oppervlaktewater zijn de condities voor reductieve dechlorering slecht. In de aanwezigheid van zuurstof treedt geen anaërobe afbraak van CKW op. Wel is het mogelijk dat lager gechloroerde afbraakproducten zoals Cis en VC aëroob worden afgebroken.

In het grondwater in de zuidelijke kant van de stort (Maaszijde) zijn de condities voor CKW-afbraak redelijk tot goed. Het DOC-gehalte is, zeker aan de oostkant, hoog en de duidelijk verhoogde methaanconcentraties vormen bewijs voor strikt anaërobe condities. Onder dergelijke condities kan volledige afbraak tot etheen en ethaan optreden.

In het grondwater aan de noordelijke zijde van de stort dat richting de plas stroomt en in het diepere grondwater onder de stort zijn de condities aanmerkelijk minder goed voor CKW-afbraak. Het water is wel anaëroob, maar de DOC-concentratie is niet of nauwelijks verhoogd t.o.v. de achtergrond en het methaangehalte is laag. Onder dergelijke, matig anaërobe condities treedt doorgaans gedeeltelijke afbraak van Per tot Cis op.

## 3.2 CKW en afbraakproducten

### 3.2.1 Achtergrond



De anaërobe biologische afbraak van Per is een stapsgewijs proces waarbij telkens een chlooratoom wordt afgesplitst, totdat uiteindelijk het onschadelijke etheen is gevormd. Onder methanogene condities kan etheen nog verder worden omgezet tot ethaan. Als gevolg hiervan is het optreden van de afbraak van Per doorgaans redelijk eenvoudig te beoordelen.

In dit geval is dat enigszins lastiger omdat in het grondwater ook hoge concentraties aan 1,2-dichloorethaan (12DCA) zijn aangetroffen. De afbraakroutes van 1,2-dichloorethaan en Per overlappen deels, zoals kan worden gezien in de figuur hiernaast. Voor 12DCA geldt dat de omzettingen naar VC en etheen het belangrijkste zijn. Evenals de

omzetting van Cis naar VC en etheen treden deze omzettingen uitsluitend onder sterk anaërobe condities op.

### 3.2.2 Resultaten en interpretatie

De resultaten van de analyse van CKW en afbraakproducten zijn samengevat in tabel 3.2. Allereerst valt op dat de concentraties in het grondwater wordt gedomineerd door afbraakproducten en dat er relatief lage concentraties aan Per voorkomen. Verder valt op dat 12DCA in deze meetronde nergens is aangetroffen, terwijl de laatste jaren met name aan de noordkant (zijde van de plas) systematisch hoge concentraties van deze stof zijn gevonden.

Tabel 3.2 Analyseresultaten CKW en afbraakproducten grondwater april 2007

code	diepte (m -mv)	Per (µg/l)	Tri (µg/l)	Cis (µg/l)	Trans (µg/l)	VC (µg/l)	Etheen (µg/l)	Ethaan (µg/l)	acetyleen (µg/l)	12DCA (µg/l)
meetpunten aan de zuidkant										
452	12,5 - 14,5	0,4	0,3	130	1,4	100	5.000	3.500	<4	<4
452	24 – 26	1,2	1,2	1,5	0,2	0,34	<2	37	<4	<4
453	7,5 - 9,5	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,25	120	1.900	<4	<4
453	11,4 - 13,4	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<2	24	<4	<4
455	15 – 17	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<2	3,9	<4	<4
455	8,3 - 10,3	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<2	35	<4	<4
Maas*	3 – 5	6,1	0,6	1,2	<0,1	<0,1	<2	<2	<4	<4
meetpunten aan de noordkant										
454	7,2 - 9,2	740	240	3.700	9,6	92	26	40	<4	<4
451	8,9 - 10,9	7,5	5	260	1,4	35	44	130	<4	<4
30X	6,0 - 8,7	38	29	1.200	3,7	36	8,3	78	<4	<4
482	7,5 - 9,5	<0,6	0,6	33	0,6	4,5	2,8	20	<4	<4
482	13 – 15	0	0,5	56	0,9	40	35	170	<4	<4
483*	10 – 12	0,2	0,9	120	0,8	94	45	6	<4	<4

\*: meetpunten nabij het oppervlaktewater

Analoog aan de verschillende type grondwater worden er ook zones met verschillende afbraakarakteristieken aangetroffen. Aan de zuidkant in en direct onder de stort (pb 452 11-14, 453 7,5-9,5) treedt volledige afbraak van CKW tot etheen en ethaan op. Hier worden nog nauwelijks CKW aangetroffen. Dit komt goed overeen met de gunstige condities voor natuurlijke afbraak die daar heersen. Opvallend is dat er ook hoge ethaanconcentraties gemeten worden. Dit zou afkomstig kunnen zijn van de reductieve omzetting van 12DCA (via chloorethaan, zie afbraakroute hierboven), maar dit is een langzaam afbraakproces en het is dus waarschijnlijker dat het ethaan gevormd is uit etheen. De omzetting van etheen naar ethaan is een cometafool proces dat door strikt anaërobe, methaanvormende bacteriën wordt uitgevoerd. De hoge ethaanconcentraties bevestigen dus dat hier sterk anaërobe condities heersen. Het ondiepe meetpunt Maas is een uitzondering op dit beeld. Het betreft hier mogelijk deels vrij oppervlakkig uitredend water uit de stort en deels infiltrerend Maaswater.

In het grondwater meer naar het noorden lijkt de natuurlijke afbraak van CKW in grote lijnen te stagneren bij Cis. Dit is het duidelijkst waarneembaar in de pb 454 en 30X, waar Cis in veruit de hoogste concentraties voorkomt. Toch wordt hier ook VC, etheen en zelfs ethaan aangetroffen.

Hiervoor zijn twee mogelijke verklaringen:

- door de heterogeniteit van het stortmateriaal is er sprake van niches waar sterk anaërobe condities heersen en waar daardoor wel volledige omzetting optreedt.
- de afbraakproducten zijn gevormd op het meer zuidelijk deel van de locatie en door het grondwater in noordelijke richting getransporteerd

In beide gevallen geldt echter dat het niet de verwachting is dat natuurlijke afbraak leidt tot een volledige reductieve dechlorering verder stroomafwaarts (meetpunt 483 staat al zeer dicht bij het oppervlak dus daar geldt dit zeker voor).

Acetyleen is niet op de locatie aangetroffen en er is dus geen directe aanwijzing dat chemische afbraakprocessen een rol spelen.

### 3.3 Isotopen analyses

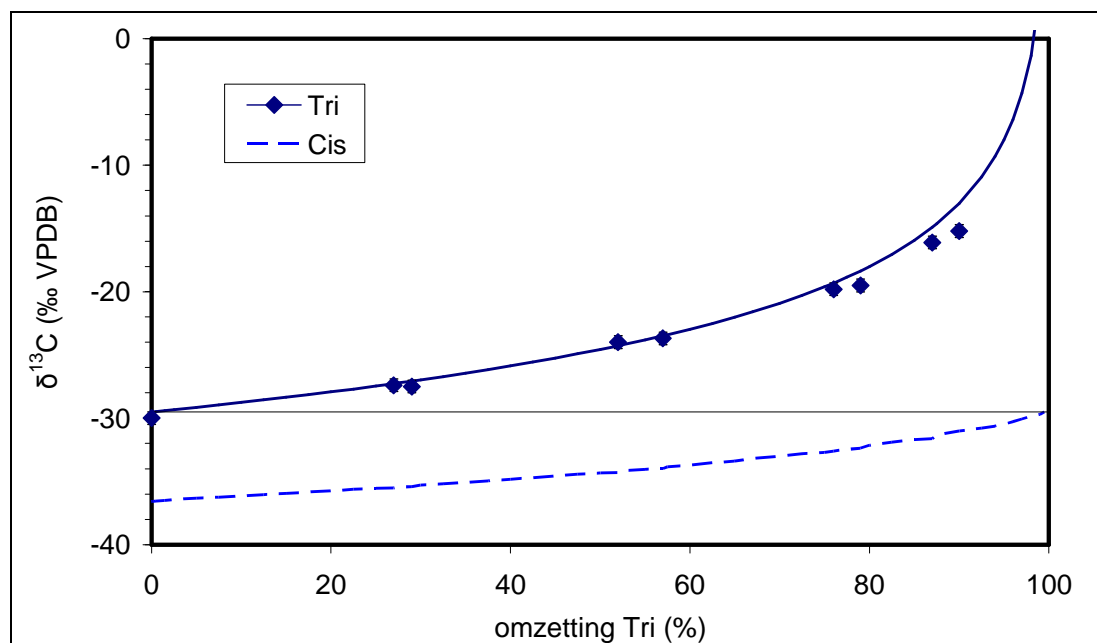
#### 3.3.1 Achtergrond

Alle koolstof, dus ook de koolstof in CKW, bestaat van nature uit twee stabiele isotopen:  $^{12}\text{C}$  (98,9%) en  $^{13}\text{C}$  (1,1%). Bij afbraakprocessen worden CKW-moleculen die een  $^{13}\text{C}$ -atoom bevatten iets langzamer omgezet dan CKW die alleen uit  $^{12}\text{C}$  bestaan. Het gevolg is dat de resterende CKW meer  $^{13}\text{C}$  zal bevatten naarmate er meer afbraak is opgetreden. Dit wordt isotopenfractionering genoemd en is in figuur 3.2 hieronder weergegeven voor de biologische omzetting van Tri tot Cis ( $\delta^{13}\text{C}$  is een relatieve maat voor het  $^{13}\text{C}$ -gehalte). Het omzettingsproduct (Cis) bevat logischerwijs minder  $^{13}\text{C}$  dan de uitgangsstof. In het proces gaat geen koolstof verloren en wanneer volledige omzetting is opgetreden, heeft het omzettingsproduct dezelfde samenstelling als de oorspronkelijk uitgangsstof. Omdat andere, niet-destructieve processen zoals verdunning, verdamping en binding aan de bodem geen fractionerend effect hebben, vormt isotopenfractionering doorslaggevend bewijs voor het optreden van afbraak.

De mate van isotopenfractionering verschilt per proces en wordt gekarakteriseerd via de fractioneringsfactor. Uit wetenschappelijk onderzoek is bekend wat de ranges van fractioneringsfactoren zijn die behoren bij de verschillende reductieve afbraakstappen.

Hoewel de theorie achter isotopen fractionering relatief eenvoudig is, is de interpretatie van de resultaten bij CKW-verontreinigingen complex omdat er sprake is van een sequentiële afbraak waarbij elke afbraakstap een sterker fractionerend effect heeft en omdat de verschillende stoffen verschillende transportsnelheden hebben. Om de interpretatie mogelijk te maken hebben Tauw en de VU een rekenmodel ontwikkeld waarmee transport, afbraak en isotopenfractionering van CKW kunnen worden beschreven. Dit model is beschreven in een artikel dat in 2005 is gepubliceerd (Van Breukelen et al., Environmental Science & Technology 39(11): 4189-4197).





Figuur 3.1: voorbeeld van het verloop van het  $^{13}\text{C}$ -gehalte van Tri en Cis als functie van de mate van omzetting van Tri met een initiële  $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van -30‰.

### 3.3.2 Isotopen resultaten Roermond

De isotopen analyses zijn uitgevoerd op de acht monsters waarin met CKW-analyse een voldoende hoge concentratie was gevonden om meting van het isotopengehalte mogelijk te maken. De resultaten van de concentratiemetingen van CKW en afbraakproducten en de isotopen analyses zijn weergegeven in de onderstaande tabel 3.3

De isotopen analyses hebben zeer ongebruikelijke resultaten opgeleverd die niet overeen komen met het beeld dat op basis van de redoxcondities en de aanwezigheid van afbraakproducten is opgesteld.

Tabel 3.3 Concentraties (GC-MS door AL West) en koolstofisotopen samenstelling (TNO) van CKW en afbraakproducten

Peilbuis	Per		Tri		Cis		VC		etheen (µg/l)	ethaan (µg/l)
	conc. (µg/l)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	conc. (µg/l)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	conc. (µg/l)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	conc. (µg/l)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		
meetpunten aan de zuidzijde										
452 (12,5-14,5)	0,4	-32,68	0,3	-22,37	130	<b>-2,48*</b>	100	-22,33	5.000	3.500
452 (24-26)	1,2	-20,59	1,2	1,96	1,5	-	0,34	-20,74	0	37
meetpunten aan de noordzijde										
454 (7,2-9,2)	740	-18,82	240	-18,08	3.700	<b>-72,38*</b>	92	-22,97	26	40
30X (6,7-8,7)	38	-	29	-	1.200	-18,15	36	-23,71	8,3	78
451(8,9-10,9)	7,5	<b>-21,12*</b>	5	<b>-20,19*</b>	260	-23,51	35	<b>-22,58*</b>	44	130
482 (7,5-9,5)	<0,1	-	<0,1	-	0,4	-29,85	0,25	-16,21	2,8	20
482 (13-15)	<0,1	<b>-19,80*</b>	0,5	-18,54	56	-2,92	40	-23,42	35	170
483 (10-12)	0,2	<b>-13,97*</b>	0,9	<b>-26,90*</b>	120	8,88	94	<b>-33,97*</b>	45	6

\*: data cursief en rood zijn door TNO op basis van chromatogrammen als weinig betrouwbaar beoordeeld en moeten als indicatief gezien worden.

Ten eerste valt op dat er isotopen analyse van CKW mogelijk bleek in monsters waarin door AL West deze stof niet of vrijwel niet kon worden aangetoond, bv. Per in 482 (13-15) en 483 (10-12), Tri in 452 (12,5-14,5) en Cis en VC in 482 (7,5-9,5). Normaal gesproken ligt de detectielimiet van GC-C-IRMS, waarmee koolstofisotopen worden gemeten, duidelijk hoger dan die van GC-MS en zijn dit concentraties waarbij geen koolstofisotopen analyse mogelijk is. In andere gevallen leveren vrij hoge concentraties CKW juist geen of geen betrouwbare isotopen resultaten op, bv Per en Tri in 30X (6,7-8,7), Cis in 454 (7,2-9,2) en VC in 483 (10-12)

Verder wijkt een aantal van de gemeten waardes duidelijk af van normale ranges. Het gaat daarbij met name om Per in 452 (12,5-14,5), Cis in 454 (7,2-9,2) en VC in 483 (10-12).

Tenslotte geldt dat er geen logische relatie wordt gevonden tussen de mate van afbraak op basis van afbraakproducten en de isotopensamenstelling. Voor Per zou logischerwijs moeten gelden dat hoe sterker het is afgebroken, hoe sterker het is aangerijkt aan  $^{13}\text{C}$  (minder negatieve  $\delta^{13}\text{C}$ ). Uit de resultaten komt dit patroon niet naar voren. In het monster waar nog relatief het meeste Per aanwezig is (454 (7,2-9,2)), heeft dit Per juist de hoogste  $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van de betrouwbare metingen en in monster 452 (12,5-14,5) waar vooral veel afbraakproducten voorkomen, is Per juist arm aan  $^{13}\text{C}$  (sterk negatieve waarde). Voor de afbraakproducten is de situatie gecompliceerder omdat de isotopensamenstelling daarvan zowel wordt beïnvloed door de vorming ervan als door de verdere omzetting. In meetpunt 452 (12,5-14,5) komen echter vooral de omzettingsproducten etheen en ethaan voor en relatief lage concentraties aan CKW. Wanneer etheen en ethaan zijn gevormd door reductieve omzetting van VC, hoort het VC zeer sterk te zijn aangerijkt aan  $^{13}\text{C}$ . In de praktijk blijkt dit echter niet het geval. Een poging tot modellering van de resultaten heeft niet geleid tot een coherent beeld.

Samenvattend kan worden gesteld dat voor de demonstratielocatie Roermond de resultaten van de koolstof isotopen analyse onbetrouwbaar en daardoor onbruikbaar zijn. Dit is ongebruikelijk. In vrijwel alle gevallen waar tot nu toe stabiele koolstofisotopen analyse is uitgevoerd, leveren de resultaten een verklaarbaar beeld op met nuttige informatie voor de interpretatie van de natuurlijke afbraak.

Dit roept de vraag op wat de reden is van de onbetrouwbare resultaten van de locatie Roermond. De meest waarschijnlijke verklaring is dat de isotopen analyse verstoord is door de aanwezigheid van andere verontreinigingen. In tegenstelling tot een GC-MS analyse levert een analyse met GC-C-IRMS geen informatie over de gemeten stof anders dan de retentietijd. Wanneer er pieken in het chromatogram exact over elkaar vallen of wanneer er een stof in het chromatogram verschijnt met een retentietijd die gelijk is aan die van één van de te meten stoffen, kan dit de isotopen analyse dus verstoren omdat de  $^{13}\text{C}$ -samenstelling van twee stoffen of van een geheel andere stof gemeten wordt.

Het is niet exact bekend welke stoffen in het grondwater bij de stort in Roermond voorkomen. Het gestorte afval is afkomstig van een bedrijf waar onder andere alifatische chloorkoolwaterstoffen zijn geproduceerd. 12DCA en monochloorbenzeen zijn in meerdere peilbuizen aangetroffen en het is aannemelijk dat er meer onbekende (chloorhoudende) stoffen in het grondwater aanwezig zijn.

## 4 Conclusies

### 4.1 Locatiespecifieke conclusies

Op de demonstratielocatie Roermond is sprake van een complexe hydrologische situatie en een complexe verontreinigingsbron. Als gevolg daarvan is ook de situatie met betrekking tot natuurlijke afbraak vrij complex.

Op basis van de pH, EC en de redoxparameters en de mate van CKW-afbraak kan een verdeling gemaakt worden in verschillende zones:

- Aan de zuidzijde in de stort is sprake van sterk anaërobe condities en hier treedt volledige reductieve dechlorering van CKW tot etheen en ethaan op.
- Dieper onder de stort en in de stort aan de noordzijde is sprake van matig anaërobe condities. Hier treedt hoofdzakelijk partiële dechlorering van Per en Tri tot Cis op.
- In de peilbuizen die nabij het oppervlaktewater staan, is de invloed van het oppervlak duidelijk aanwezig. Het grondwater is hier aëroob en de condities voor reductieve dechlorering zijn hier slecht

Dit vrij duidelijke beeld van de optredende natuurlijke reductieve afbraak kon helaas niet worden bevestigd door de uitgevoerde isotopen analyses. De gemeten <sup>13</sup>C-gehaltenes van de aanwezige CKW zijn om meerdere redenen als onbetrouwbaar beoordeeld. Dit is vrijwel zeker het gevolg van de aanwezigheid van storende verbindingen. Als gevolg hiervan is het ook niet mogelijk te beoordelen of andere processen zoals anaërobe of aërobe oxidatie een rol spelen.

Van de hier bestudeerde verontreinigingen zijn Cis en VC de stoffen die in de hoogste concentraties in de richting van het oppervlaktewater stromen. VC is een stof waarvan uit veel studies bekend is dat onder aërobe condities zeer snelle afbraak op kan treden. Ook Cis kan onder anaërobe condities worden afgebroken, maar dit is een langzamer proces dat niet altijd lijkt op te treden (Coleman et al., Applied & Environmental Microbiology 68(6): 2726-2730). Er bestaat dus een goede kans dat deze stoffen, die onder matig anaërobe omstandigheden persistent zijn, worden afgebroken zodra het grondwater onder invloed komt van het aërobe oppervlaktewater (in dit geval dus bv. bij pb 483). Dit principe geldt overigens ook voor andere nabij het oppervlaktewater aangetroffen verbindingen zoals 12DCA, benzeen en monochloorbenzeen.

In NOBIS/SKB kader zijn twee projecten uitgevoerd die deze problematiek behandelen:

- Natuurlijke lozing op oppervlaktewater (NOBIS 98-1-26)
- NA grensvlak (SKB SV-401)

In het eerste project is een verkenning uitgevoerd van de beleidsmatige consequenties van een grondwaterverontreiniging met aëroob afbreekbare stoffen die richting oppervlaktewater stroomt. In het tweede project is wetenschappelijk onderzocht wat de bijdrage is van aërobe

afbraakprocessen op het grensvlak van anaëroob en aëroob grondwater. Hieruit bleek dat in een dynamisch situatie (bv een getijdensysteem ,maar dus ook een systeem met sterk wisselende grondwaterstanden) die invloed aanzienlijk kan zijn. Gezamenlijk bieden deze project goede aanknopingspunten voor toepassing van dit gedachtegoed.

Stabiele isotopen analyse is in principe een uitstekende methode om het optreden van dit soort afbraakprocessen aan te tonen. In dit geval bleek het echter niet mogelijk betrouwbare <sup>13</sup>C-waarden voor de aanwezige CKW te verkrijgen.

## 4.2 Generieke conclusies

De belangrijkste generieke conclusie die op basis van de resultaten van de demonstratielocatie Roermond kan worden getrokken is dat de toepassing van koolstofisotopen analyse bij locaties met complexe verontreinigingen problemen op kan leveren.

Er zijn in dit geval duidelijke aanwijzingen gevonden dat de gemeten isotopengehaltes niet betrouwbaar zijn. Dit moet los gezien worden van de beoordeling van de analytische betrouwbaarheid die in Tabel 3.3 is opgenomen. Bij GC-C-IRMS wordt het <sup>13</sup>C-gehalte gemeten van stoffen met een bepaalde retentietijd op de GC (pieken in het chromatogram). TNO beoordeelt de analytische betrouwbaarheid van de resultaten aan de hand van de intensiteit van de piek en aan de mate waarin er gedeeltelijke overlap is met eventuele andere pieken in het chromatogram.

De beoordeling dat de isotopen gegevens van de locatie Roermond onbetrouwbaar zijn heeft echter andere achtergrond. Ten eerste is er een slechte overeenkomst tussen de concentratiemetingen met standaard GC-MS en de resultaten van de isotopen analyse: bij sommige monsters met zeer lage concentratie werden analytisch betrouwbare isotopen waarden verkregen, terwijl bij sommige monsters met hoge concentraties juist geen of geen analytisch betrouwbare isotopen waarden werden verkregen. Daarnaast werden uiterst ongebruikelijk hoge en lage waarden gevonden en was het niet mogelijk een verband te vinden tussen de resultaten van de isotopen analyses en de mate van afbraak op basis van de ratio tussen uitgangsstof en afbraakproducten. Dit is zeer ongebruikelijk.

De meest waarschijnlijke oorzaak voor de onbetrouwbare isotopen data is dat er andere stoffen in het grondwater aanwezig zijn die een retentietijd hebben die gelijk is aan de van sommige chloorethenen. Een piek in het chromatogram bestaat dan niet uit één, maar uit meerdere stoffen. Hierdoor is het gemeten isotopen gehalte een resultante van de bijdrage van deze twee stoffen.

Het is waarschijnlijk dat in dit geval chloorethanen de storende componenten vormen. Het is bekend dat deze in het grondwater bij de demonstratielocatie Roermond voorkomen. Daarnaast is ook bij de demonstratielocatie Deventer, waar eveneens chloorethanen en in het grondwater voorkomen, gebleken dat de isotopen gegevens onbetrouwbaar waren. Wanneer er bekend is dat er naast chloorethenen ook chloorethanen aanwezig zijn, moet zorgvuldig worden overwogen of stabiele isotopen analyse wel toepasbaar is. Bij TNO wordt op dit moment nagegaan hoe met deze problematiek moet worden omgegaan.