

# **Validatie van ISCO via stabiele isotopen analyse**

**SKB PT04-116**

**Eindrapport**

**16 november 2006**



---

## Verantwoording

<b>Titel</b>	Validatie van ISCO via stabiele isotopen analyse - Eindrapport
<b>Opdrachtgever</b>	SKB
<b>Projectleider</b>	ing J. Mooij
<b>Auteur(s)</b>	dr. ir. F. Volkering
<b>Uitvoering meet- en inspectiewerk</b>	<< <a href="#">Execution of Measuring and Inspection Work</a> >>
<b>Projectnummer</b>	4336609
<b>Aantal pagina's</b>	16 (exclusief bijlagen)
<b>Datum</b>	16 november 2006
<b>Handtekening</b>	

## Colofon

### Tauw bv

Vestiging Amsterdam  
Zekeringstraat 43g  
1014 BV Amsterdam  
Telefoon (020) 606 32 22  
Fax (020) 684 89 21

Dit document is eigendom van de opdrachtgever en mag door hem worden gebruikt voor het doel waarvoor het is vervaardigd. In geval van een ontwerp is het de opdrachtgever niet toegestaan het ontwerp geheel of gedeeltelijk in herhaling uit te voeren zonder uitdrukkelijke toestemming van Tauw bv. De auteursrechten inzake dit document blijven berusten bij Tauw bv. Kwaliteit en verbetering van product en proces hebben bij Tauw bv een hoge prioriteit. Tauw hanteert daartoe een managementsysteem, dat is gecertificeerd dan wel geaccrediteerd volgens:

- NEN-EN-ISO 9001;
- VCA\*\*-certificering voor veilig werken bij meet- en inspectieactiviteiten en bodemsaneringen, ook in risicogebieden railinfra;
- Er zijn analyses uitgevoerd door het NEN-EN-ISO 17025 geaccrediteerde milieulaboratorium van Tauw Laboratoires cv.



---

## Inhoud

<b>Verantwoording en colofon .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Inleiding .....</b>	<b>9</b>
1.1 Toelichting .....	9
1.2 Samenvatting historie Rivierenbuurt IJmuiden .....	10
1.3 Aanleiding SKB project Validatie van ISCO via stabiele isotopen analyse.....	11
1.4 Doelstelling .....	12
1.5 Verklarende woordenlijst .....	12
<b>2 Algemene beschrijving CKW-verontreiniging Rivierenbuurt IJmuiden .....</b>	<b>13</b>
2.1 Ligging van de locatie .....	13
2.2 Bodemopbouw .....	13
2.3 Geohydrologie .....	14
2.4 Verontreinigingssituatie .....	15
2.4.1 Inzicht op basis van monitoringsronde 2000 en aanvullend onderzoek 2001 .....	15
2.4.2 Inzicht op basis van actualisatie onderzoek eind 2004.....	15
2.5 Doelstelling bodemsanering geval Rivierenbuurt IJmuiden .....	16
2.6 Doelstellingen pilotsanering .....	16
<b>3 Laboratoriumexperimenten .....</b>	<b>19</b>
3.1 Inleiding .....	19
3.2 Werkwijze .....	19
3.3 Resultaten en discussie .....	19
<b>4 Nulsituatie pilotgebied .....</b>	<b>23</b>
4.1.1 Redoxconditie en algemene parameters .....	23
4.1.2 Verontreinigingssituatie .....	23
4.1.3 Isotopensamenstelling CKW.....	23
<b>5 Pilotsanering – fase 1 .....</b>	<b>29</b>
5.1 Opzet .....	29
5.2 Resultaten.....	29
5.3 Beschouwing resultaten fase 1 pilotsanering .....	29
<b>6 Permanganaat oxidatie pilot - fase 2 .....</b>	<b>31</b>
6.1 Opzet .....	31

---

6.2	Resultaten fase 2 .....	33
6.2.1	Permanganaat (paarskleuring) .....	33
6.2.2	Bromide (tracer) .....	34
6.2.3	Redox, zuurstof, EC, .....	34
6.2.4	Chloorkoolwaterstoffen .....	35
6.2.5	Koolstof-13 gehaltes van chloorkoolwaterstoffen .....	36
6.3	Overall conclusies tweede fase pilotsanering .....	38
<b>7</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen .....</b>	<b>40</b>
7.1	Sanering via ISCO met permanganaat .....	40
7.2	Validatie van permanganaat oxidatie via stabiele isotopen analyse .....	42

**Bijlage(n)**

1. Chronologie geval Rivierenbuurt IJmuiden
2. Locatie-overzicht
3. Analyseresultaten laboratorium experiment

v

Kenmerk R003-4336609FVO-V01

---





---

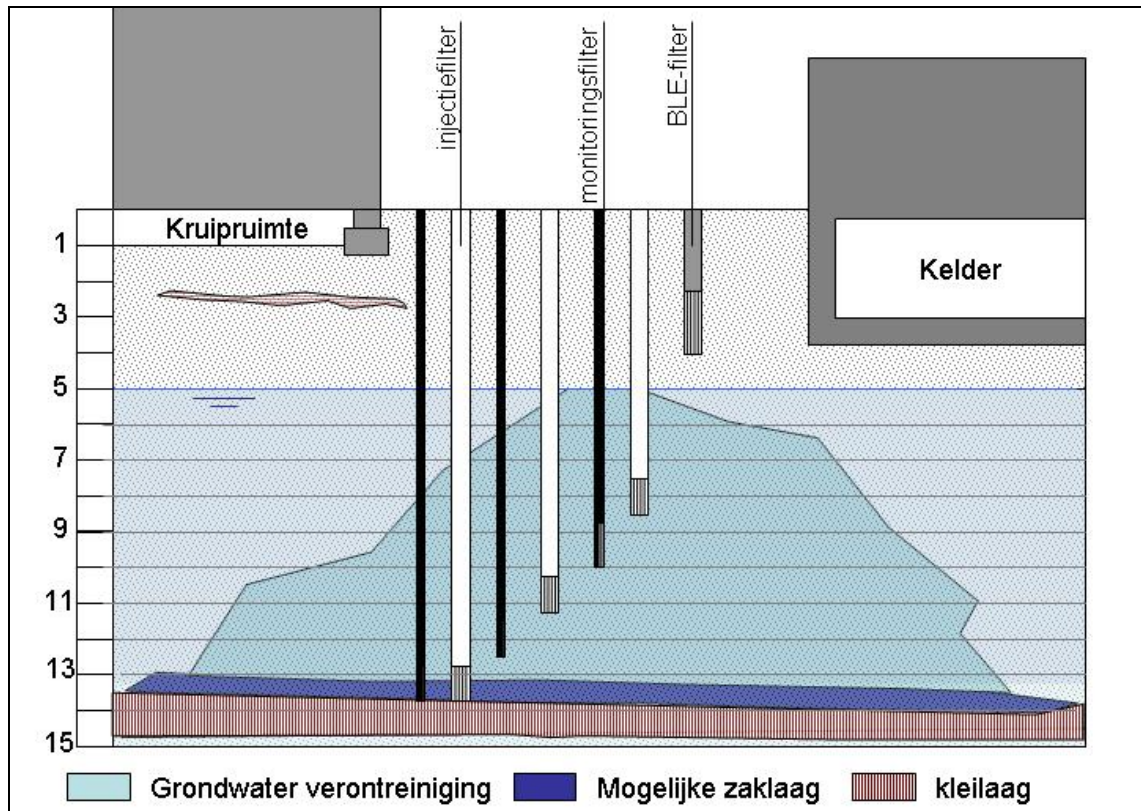
## 1 Inleiding

Dit SKB demonstratieproject PT04-116 is parallel uitgevoerd aan de pilotsanering op de locatie Rivierenbuurt te IJmuiden. Het SKB demonstratieproject is daarmee gekoppeld aan een concreet praktisch project van een bodemsanering.

Bij de pilotsanering zijn betrokken de Milieudienst IJmond (opdrachtgever namens de gemeente Velsen), de Provincie Noord-Holland (bevoegd gezag Wet bodembescherming), Mateboer Milieutechniek bv (aannemer pilotsanering) en Tauw bv (adviseur milieudienst). Het SKB demonstratieproject PT04-116 is uitgevoerd door het consortium van de Milieudienst IJmond, Provincie Noord-Holland, TNO-NITG met Tauw als penvoerder.

### 1.1 Toelichting

De locatie waar de te demonstreren techniek wordt toegepast is bekend als de locatie Rivierenbuurt te IJmuiden. In de Rivierenbuurt is rondom het flatgebouw aan de Lange Nieuwstraat, tussen de Scheldestraat en de Vechtstraat, een CKW-verontreiniging (met name Per en Cis) aanwezig afkomstig van een chemische wasserij. De bronzone van de verontreiniging is vooral aanwezig aan de buitenzijde van het pand als gevolg van een lekkage aan de riolering. Vanuit de bronzone onder de riolering is een CKW-pluim ontstaan. Deze verontreinigingspluim zal worden gesaneerd zodra de bronsanering is afgerond. In de onderstaande figuur zijn de verontreinigingssituatie tot op de kleilaag en de opzet van de pilotsanering schematisch weergegeven.



Figuur 1 Schematische verticale doorsnede van de bodemopbouw tot 15 m -mv, verontreinigingssituatie en pilotsanering. De zaklaag is in later onderzoek niet aangetroffen.

Op basis van het bodemonderzoek, saneringsonderzoek en saneringsplan is tussen 2000 en 2003 het ontwerp voor de sanering bepaald. In die periode is geconcludeerd, dat in-situ chemische oxidatie (ISCO) één van de weinige mogelijkheden is om te bronverontreiniging op de Rivierenbuurt IJmuiden aan te pakken. In die periode is een weloverwogen en gefundeerde keuze gemaakt voor in-situ chemische oxidatie en voor het oxidatiemiddel permanganaat. Verwezen wordt naar het saneringsplan van Tauw van 7 april 2003, met kenmerk R001-4234197ALD-D01-A. De door de Provincie Noord-Holland op 23 maart 2004 genomen beschikking sluit hier op aan

## 1.2 Samenvatting historie Rivierenbuurt IJmuiden

Het SKB demonstratieproject heeft een nadrukkelijke samenhang met het geval Rivierenbuurt IJmuiden. In bijlage 1 is de chronologie voor de Rivierenbuurt IJmuiden beknopt samengevat vanaf de periode 1997 van de vorige eeuw met het nader bodemonderzoek. Ook de momenten van besluitvorming zijn in deze chronologie weergegeven.

Tot 2001 valt de locatie rechtstreeks onder de provincie Noord-Holland. In het kader van ISV-1, is de locatie in 2001 door de provincie overgedragen aan de Milieudienst IJmond. De provincie blijft daarna het bevoegd gezag Wet bodembescherming.

De eerste opdracht tot het opstellen van een saneringsplan dateert van 2000, waarbij in dat jaar eveneens is besloten om een sanering van de bronverontreiniging uit te voeren. Een aanvullend saneringsonderzoek en monitoring van de verontreiniging in de periode 2000-2001, is input voor het in 2003 definitief opgestelde en in 2004 beschikte saneringsplan.

Het besluit tot uitvoering van de pilotsanering in 2003 neemt de gemeente Velsen op basis van het advies van de milieudienst, gebaseerd op een fase van visievorming tussen onder meer de milieudienst, gemeente, projectgroep Rivierenbuurt IJmuiden, SKB als klankbord en Tauw. De pilotsanering beslaat de periode 2004 (aanbesteding), 2005 (logistieke voorbereiding en uitvoering pilotsanering fase 1) en 2006 (uitvoering pilotsanering fase 2 en afronding). Eind 2004 is de verontreinigingssituatie eind 2004 in opdracht van de milieudienst aanvullend onderzocht. Voortschrijdend inzicht en ontwikkelingen vanaf 2003 zijn betrokken in de uitvoering van de pilotsanering. Vanaf eind 2004 loopt in opdracht van het SKB het demonstratieproject Validatie ISCO via stabiele isotopenanalyse.

### **1.3 Aanleiding SKB project Validatie van ISCO via stabiele isotopen analyse**

Het werkingsprincipe van chemische oxidatie is goed bekend, evenals de toepasbaarheid van de verschillende oxidanten voor verschillende soorten verontreinigingen. Bij de chemische oxidatie van Per met permanganaat ontstaan mangaanoxide, kooldioxide en chloride volgens de onderstaande reactie:



Voor Tri en Cis gelden vergelijkbare vergelijkingen. Van de geproduceerde stoffen is alleen chloride specifiek voor CKW-afbraak, maar vanwege de variatie in het achtergrondgehalte is chloride meestal geen geschikte parameter voor het aantonen van CKW-afbraak.

Bij in-situ chemische oxidatie met Fenton's reagens of permanganaat wordt meestal een waterige oplossing met de oxidant in de bodem geïnjecteerd, waardoor een concentratiedaling ook het gevolg kan zijn van de verdringing van de mobiele verontreiniging. Vaak wordt het exacte injectieregime niet duidelijk gerapporteerd. Het is daardoor moeilijk om aan te tonen dat een waargenomen daling van de CKW-concentratie daadwerkelijk is veroorzaakt door afbraak en niet door verdringing van verontreinigd grondwater door de injectie.

Veelal worden ISCO-projecten (zowel pilot als full-scale saneringen) uitgevoerd door een aannemer en worden de resultaten geëvalueerd door een adviesbureau. De hierboven

beschreven problematiek maakt een betrouwbare methode om CKW-afbraak aan te tonen zeer gewenst voor zowel de controlerende adviesbureaus, probleembezitters, als voor het bevoegd gezag. In dit demonstratieproject wordt stabiele koolstofisotopen analyse toegepast als methode om afbraak bij ISCO aan te tonen. De achterliggende theorie wordt hieronder kort beschreven.

Alle koolstof bestaat naast de meest voorkomende isotoop koolstof-12 ( $^{12}\text{C}$ ) ook voor circa 0,1% uit de stabiele isotoop koolstof-13 ( $^{13}\text{C}$ ). Bij de chemische oxidatie van CKW worden  $^{12}\text{C}$ -atomen in CKW iets sneller omgezet dan de aanwezige  $^{13}\text{C}$ -atomen. Als gevolg daarvan bevatten de CKW die overblijven na de afbraak meetbaar meer  $^{13}\text{C}$  dan de uitgangsstof. Uit wetenschappelijk en praktijkgericht onderzoek is gebleken dat deze zogenaamde isotopenfractionering een directe maat vormt voor de afbraak van de CKW. Met name bij oxidatie met permanganaat is een zeer sterke fractionering van  $^{13}\text{C}$  in Per en Tri waargenomen.

In de Verenigde Staten is deze vorm van monitoring van ISCO-processen reeds met succes toegepast. In Nederland heeft TNO Ruimte en Ondergrond de beschikking over benodigde geavanceerde apparatuur (GC-C-IRMS) waarmee het mogelijk is in Nederland de koolstof isotopen van de verschillende CKW in een grondwater monster te bepalen en daarmee de verdwijning van CKW te relateren aan afbraak. De detectielimiet voor de analyse is door een speciale opwerkingsmethode laag met circa 10  $\mu\text{g/L}$ .

#### 1.4 Doelstelling

Het doel van dit demonstratieproject was drieledig:

1. Het demonstreren van stabiele koolstof isotopen analyse als een betrouwbare methode afbraak van CKW bij in-situ chemische oxidatie aan te tonen en daarmee onderscheid te kunnen maken tussen concentratiedaling door verdringing/verdunding en concentratiedaling door chemische oxidatie
2. De waarde van de pilotsanering in IJmuiden verhogen door het toepassen van de bovenstaande methode
3. Het verspreiden van de opgedane kennis

#### 1.5 Verklarende woordenlijst

Aangezien in de literatuur verschillende naamgevingen en afkortingen worden gehanteerd voor chloorhoudende koolwaterstoffen, is onderstaand de betekenis ter verduidelijking weergegeven:

- CKW, of VOCL = chloorhoudende koolwaterstoffen
- Per (PER) = tetrachlooretheen (vroegere benaming perchlooretheen)
- Tri = trichlooretheen
- Cis (CIS) = cis-dichlooretheen
- Trans = trans-dichlooretheen
- vc (VC) = vinylchloride

## 2 Algemene beschrijving CKW-verontreiniging Rivierenbuurt IJmuiden

### 2.1 Ligging van de locatie

De saneringslocatie is gelegen in de Rivierenbuurt te IJmuiden, aan de Lange Nieuwstraat, de Scheldestraat en de Vechtstraat. De Rivierenbuurt IJmuiden is eind jaren vijftig gebouwd. Aan de Lange Nieuwstraat is een chemische wasserij gevestigd in een flatgebouw waarin beneden winkels en boven woningen zijn gevestigd. De Lange Nieuwstraat is een drukke, doorgaande weg, die is geasfalteerd. Langs de Lange Nieuwstraat zijn brede trottoirs met tegels aanwezig. De Scheldestraat bestaat uit asfaltverharding met trottoirtegels. Rondom het flatgebouw is een elementenverharding aanwezig.

### 2.2 Bodemopbouw

Aan de hand van de Grondwaterkaart van Nederland en boringen en sonderingen is de bodemopbouw ter plaatse van de locatie geschematiseerd. Deze schematisatie is weergegeven in tabel 2.1. De maaiveldhoogte op de locatie bedraagt circa NAP +8 m.

Tabel 2.1 Regionale bodemopbouw.

Regionaal				Lokaal	
Diepte (m –mv)	Samenstelling	Formatie	Geohydrologische eenheid	Diepte (m –mv)	Samenstelling
0 – 17,5	Plaatselijk slibhoudend, fijn tot matig grof zand met ingeschakelde klei- en veenlaagjes	Westland – Jonge Duinen	“Bovenste”* watervoerend (duin-)pakket	0 – 4 4 – 4,5 4,5 – 15	Zandafzettingen Plaatselijk duinveen Zandafzettingen
17,5 – 30	Lichte tot zware klei en veenafzettingen met inschakeling van fijne slibhoudende zanden	Westland	Deklaag	15 – 16 16 – 25 25 – 26	Zandige klei of zandig veen Zandafzettingen met kleilenzen Klei/veen
30 – 80	Zand	Twente	Eerste watervoerend pakket	26 – 40	Zand

\* Benaming uit de Grondwaterkaart van Nederland.

Ter plaatse van de locatie wordt vanaf maaiveld het “bovenste” freatisch watervoerend pakket aangetroffen. Dit pakket bestaat voornamelijk uit zandige afzettingen en heeft op de locatie een dikte van circa 15 m. De diepte van het plaatselijk voorkomende duinveen kan variëren van 4 tot 4,5 m –mv. Onder het duinpakket bevindt zich de deklaag. Deze heeft lokaal een totale dikte van

circa 15 m en is vrij zandig ontwikkeld. Zowel aan de bovenzijde als aan de onderzijde van de deklaag wordt een kleiige/venige laag van circa 1 m dik aangetroffen. Het grootste deel van de deklaag wordt gevormd door zandig materiaal met daarin kleilagen. Onder de deklaag is een watervoerend pakket aanwezig tot minimaal 40 m –mv.

De doorlatendheid (k-waarde) van het eerste watervoerend pakket is geschat op 10 à 20 m/dag (kD-waarde bedraagt 302 tot 770 m<sup>2</sup>/dag bij een dikte van circa 30 m). De doorlatendheid van de deklaag wordt geschat op 2,5 tot 4 m/dag (kD-waarde bedraagt 52 tot 82 m<sup>2</sup>/dag bij een dikte van circa 12 m). Op de locatie is in het verleden op een diepte van 7 tot 8 m –mv (duinzand) de doorlatendheid bepaald; deze varieert van circa 3 tot 5 m/dag.

### 2.3 Geohydrologie

De freatische grondwaterstand bedroeg in het verleden circa NAP +2,0 m tot +2,5 m (5,5 tot 6,0 m –mv). Door het reduceren (1994 – 1998) en vervolgens stopzetten (na 1998) van de drinkwaterwinning van de PWN in de Kennemerduinen is de stijghoogte in het eerste watervoerend pakket gestegen. Uit de stijghoogte gegevens van TNO-peilbuizen 25AP0107 (circa 500 m van locatie) en 25AP0944 (circa 1500 m van locatie) blijkt dat de toename van de stijghoogte in het eerste watervoerend pakket circa 1 tot 3 m bedraagt. Dit heeft ook invloed gehad op de stijghoogte in de deklaag en het bovenste watervoerend pakket. Ter plaatse van de TNO peilbuizen is de stijghoogte in het bovenste watervoerend pakket circa 0,5 tot 2 m gestegen.

De gepeilde grondwaterstanden in de peilbuizen op de locatie bedroegen in februari en november 2000 circa NAP +3,0 m tot +3,5 m. Dit betekent een stijging van circa 1 m. Voor de freatische grondwaterstand en de stijghoogte in de deklaag wordt voor de berekeningen uitgegaan van een grondwaterstand van NAP +3,0 m.

De freatische grondwaterstroming wordt beïnvloed door het Noordzeekanaal en is daardoor noordnoordoost gericht. Het verhang van het freatische grondwater is bepaald op 0,00162 m/m (lit. 2). Uitgaande van een doorlaatfactor van 3 à 5 m/dag voor het duinpakket kan met behulp van de wet van Darcy een gemiddelde stromingssnelheid afgeleid worden met:

$$v = \frac{k \cdot i}{p} \cdot 365$$

met

- v = stroomsnelheid (m/jaar)
- k = doorlaatfactor (m/dag) – 3 à 5 m/dag
- i = stijghoogteverhang (m/m) – 0,00162
- p = porositeit (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) – 0,30

De horizontale stromingssnelheid in het bovenste watervoerend pakket wordt hiermee geschat op 5 à 10 m/jaar.

## **2.4 Verontreinigingssituatie**

In het grondwater van de locatie Rivierenbuurt te IJmuiden is een bodemverontreiniging met de chloorhoudende oplosmiddelen Per, Tri, Cis en VC aangetroffen waarvan alleen de stoffen Per en Cis worden aangetroffen tot boven de I-waarde. De VC concentraties liggen vrijwel altijd beneden de S-waarde en zijn niet verder gerapporteerd. Bijlage 2 geeft een overzicht van de bronzone van de locatie en de aanwezige peilbuizen.

De verontreiniging hangt samen met de activiteiten van een chemische wasserij die zich op de locatie bevindt. De verontreinigingssituatie is vrij complex, mede doordat de exacte relatie tussen de wasserij-activiteiten en de verontreiniging in het pilotgebied niet duidelijk is en doordat in het verleden in de nabijheid grondwateronttrekkingen hebben plaatsgevonden. Hieronder wordt een globale beschrijving van de verontreinigingssituatie in het pilotgebied gegeven.

### **2.4.1 Periode tot en met 2001**

Uit het onderzoek dat in de periode tot en met 2001 komt het onderstaande beeld naar voren. De bron bevindt zich op basis van de bestaande gegevens ter plaatse van sondering 303, die in 2001 is geplaatst. Op 13,7 m -mv is daarin hoogste concentratie aan Per (16.051 µg/l) aangetroffen. Ondieper op 7 m -mv is 10.200 µg/l Per aangetroffen. In de peilbuizen in en nabij het pilotgebied varieert de Per concentratie van 1.800 tot 16.050 µg/L. Tri is aanwezig in relatief lage concentraties en overschrijdt slechts op één punt de I-waarde. De concentratie aan Cis is nogal variabel in zowel de tijd als de plaats. De laagste concentratie bedraagt 33 µg/L, de hoogste 2.250 µg/L. De dechloreringsgraad, een maat voor de afbraak van Per, varieert van 5-15% op een diepte van 7-12 m -mv tot ca 30-40% op een diepte van 12-15 m -mv.

### **2.4.2 Actualisatie-onderzoek eind 2004**

Het actualisatie-onderzoek van de grondwaterverontreiniging biedt het meest complete beeld van de verontreinigingssituatie voor de start van de pilotsanering. De geactualiseerde verontreinigingssituatie geeft het volgende beeld van het geval:

- In alle peilbuizen in het pilotgebied worden aanzienlijk lagere concentraties dan in het verleden gemeten. De exacte verklaring hiervoor is niet duidelijk, het gaat in ieder geval niet om natuurlijke afbraak. Mogelijk is de verontreiniging als gevolg van een veranderde hydrologische situatie enigszins noordelijk verplaatst
- Tussen 5 en 14 meter diepte voornamelijk een grondwaterverontreiniging met Per. De concentratie Per in het pilotgebied varieert van ca 50 tot 1.000 µg/l. De gemeten concentraties duiden niet meer op een brongebied met puur product, hooguit op een brongerelateerde of bronachtige zone van verontreiniging. Tri is in relatief lage concentraties

aanwezig. De Cis-concentratie varieert van 4 tot 410 µg/L. Ondiep wordt weinig Cis aangetroffen, de hoogste concentraties komen op een diepte van ca 12-14 m mv voor.

## **2.5 Doelstelling bodemsanering geval Rivierenbuurt IJmuiden**

De uit te voeren saneringsmaatregelen zoals beschreven in de beschikking van 2004 hebben tot doel de aangetroffen bodemverontreiniging te verwijderen tot onder minimaal de interventiewaarden. Hierbij wordt onderscheid gemaakt in de doelstellingen voor de bronaanpak (chemische oxidatie) en voor de pluimsanering. Doelstelling voor de bronaanpak is een reductie van de vracht aan verontreiniging met minstens 80%. De vrachtreductie is gebaseerd op een daling van de concentraties in de peilbuizen in het brongebied met 80% ten opzichte van de nulsituatie, zoals die bij aanvang van de sanering wordt vastgesteld. Voor de aansluitende pluimaanpak geldt vervolgens als doelstelling het terugbrengen van de concentraties VOCl tot onder de interventiewaarden.

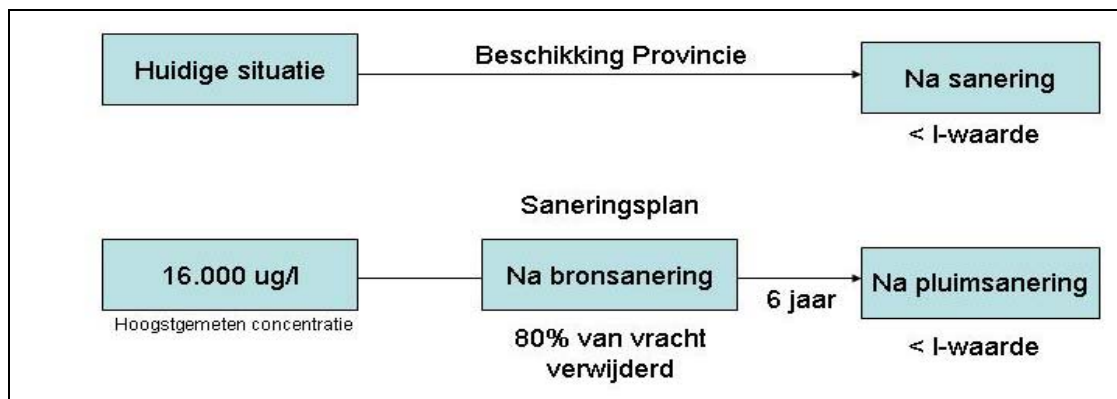
Hoewel het saneringsonderzoek opgesteld is ten tijde van het 'oude' Wbb-beleid, sluit de huidige saneringsdoelstelling met reductie van de vracht met 80% in de bronaanpak en terugbrengen van concentraties VOCl tot onder de interventiewaarden in de pluimaanpak goed aan bij het principe van het nieuwe vigerende beleid conform BEVER en de milieuvisie van de gemeente Velsen, zoals vastgesteld in juni 2002. Het BEVER-beleid heeft namelijk tot doel kosteneffectieve wijze zoveel mogelijk vrachtverwijdering te bereiken en te komen tot een eindige situatie (stabiele eindsituatie). Met de beoogde saneringsmaatregelen wordt hieraan voldaan. Na de (pluim-) sanering zullen geen verspreidings-, ecologische of humane risico's meer aanwezig zijn.

De sanering wordt in twee fases opgedeeld. In fase 1 wordt in de bron minstens 80% verontreiniging verwijderd via chemische oxidatie (vrachtverwijdering). Na afloop van fase 1 wordt de bronverwijdering geëvalueerd en wordt bepaald hoeveel restverontreiniging achtergebleven is. Vervolgens wordt de resterende verontreiniging in fase 2 door grondwateronttrekking en – zuivering verwijderd. In dit stadium zijn uitgangspunten gehanteerd voor fase 2, die beïnvloed worden door de resultaten van fase 1. Na afloop van fase 1 wordt de sanering geëvalueerd waarna nieuwe startgegevens worden opgesteld voor fase 2 en de pluimsanering wordt doorgerekend.

## **2.6 Doelstellingen pilotsanering**

De visie op het te behalen saneringsrendement is bij de aanbesteding van de pilotsanering als volgt samengevat:





Figuur 2.1 Visie op het saneringsrendement

Het hoofddoel van de pilotsanering is nagaan of in-situ chemische oxidatie (ISCO) door middel van permanganaat (natrium-permanganaat) een geschikt middel is om de verontreinigingen in de verzadigde zone van het kerngebied naar een acceptabel niveau terug te brengen. De gehalten en concentraties aan tetrachlooretheen en *cis*-dichlooretheen zijn maatgevend voor de beoordeling van de resultaten van de pilotsanering. Doelstellingen van de pilotsanering zijn geweest het toetsen van:

- Ontwerpparameters voor het ontwerp voor een effectieve full scale toepassing, waaronder de verspreiding van permanganaat en het bepalen van verwachte tijdsduur van de full scale, afhankelijk van het aantal injectiefasen en de rustperiode tussen de fasen
- Het saneringsrendement: wordt de beoogde reductie aan concentraties gehaald?
- De hoeveelheid oxidatiemiddel die nodig is bij de gekozen techniek
- De eventuele ongewenste neveneffecten die de sanering heeft op de omgeving, zoals zetting, uitdamping en overlast
- Hoe de communicatie met de verschillende betrokken partijen het best kan verlopen



## 3 Laboratoriumexperimenten

### 3.1 Inleiding

Door de preferente afbraak van CKW met  $^{12}\text{C}$ -atomen zal bij oxidatie met permanganaat het  $^{13}\text{C}$ -gehalte van de resterende CKW stijgen. Om een relatie te kunnen leggen tussen de  $^{13}\text{C}$  toename van Per, Tri en Cis en de mate van oxidatie zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd. Het principe van deze experimenten is eenvoudig. Aan batches met een oplossing van Per, Tri en Cis is een overmaat aan permanganaat toegevoegd. Het verloop van de CKW- concentratie en het verloop van de stabiele koolstofisotopen samenstelling van de verschillende CKW in de tijd zijn gevolgd.

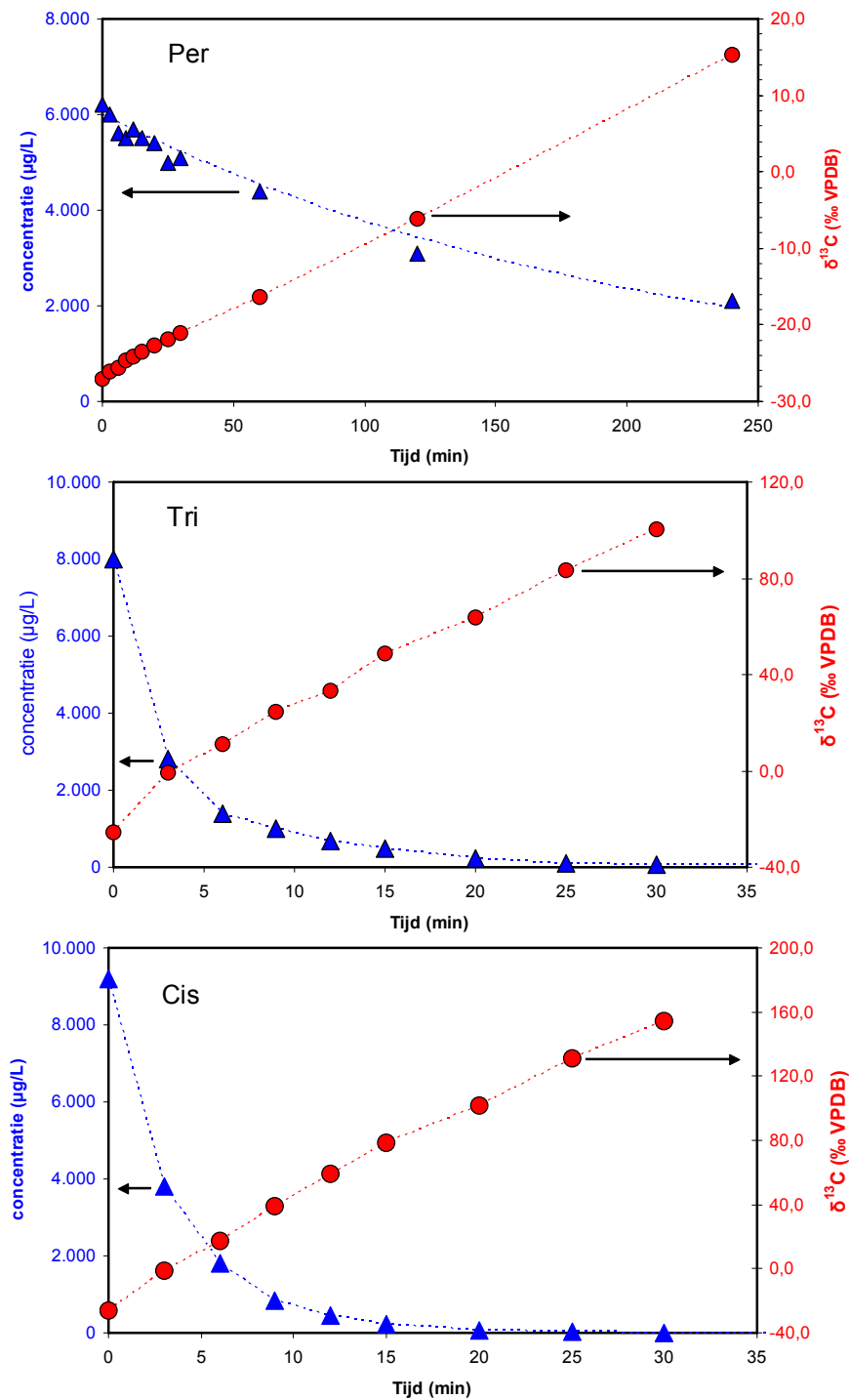
### 3.2 Werkwijze

Aan 26 parallele batches met 250 ml van een 10 mM fosfaatbuffer (pH = 7) met Per (6.200  $\mu\text{g/L}$ ), Tri (8.300  $\mu\text{g/L}$ ) en Cis (9.600  $\mu\text{g/L}$ ) is op tijdstip  $t = 0$  5 ml van een 19,75 g/L  $\text{KMnO}_4$ -oplossing toegevoegd ( $\text{KMnO}_4$ -concentratie 390 mg/L) Voor elk tijdstip waarop metingen zijn uitgevoerd, zijn twee batches ingezet. De batches zijn schuddend bij kamertemperatuur geïncubeerd en op verschillende tijdstippen is steeds bij twee batches de reactie gestopt door toevoeging van 5 ml van een 39,5 g/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing. Na afloop van het experiment zijn de CKW-concentraties bepaald door het laboratorium van Tauw bv; stabiele koolstof isotopen analyses zijn uitgevoerd door TNO-NITG.

### 3.3 Resultaten en discussie

De analyseresultaten van de laboratoriumexperimenten zijn gegeven in bijlage 3. Figuur 3.1 geeft een grafische weergave van het verloop van de concentratie en de isotopensamenstelling van Per, Tri, en Cis tijdens het chemische oxidatie-experiment met overmaat permanganaat. Zoals verwacht verloopt de afbraak van Tri en Cis duidelijk sneller dan die van Per en kan de afbraak globaal via eerst orde kinetiek worden beschreven. De halfwaardetijd voor Per onder de laboratoriumcondities is ca. 2,5 uur; voor Tri en Cis is dit 3 respectievelijk 2 minuten. Deze halfwaardetijden zijn goed vergelijkbaar met in de literatuur gerapporteerde halfwaardetijden voor oxidatie van deze CKW door permanganaat. De gefitte eerste orde afbraakconstanten en bijbehorende halfwaardetijden zijn gegeven in Tabel 3.1.

Doordat CKW-moleculen die een  $^{13}\text{C}$ -aatom bevatten iets langzamer worden geoxideerd dan moleculen die alleen  $^{12}\text{C}$ -atomen bevatten, worden de resterende CKW gedurende de oxidatie verrijkt aan  $^{13}\text{C}$ -atomen. Dit wordt isotopen fractionering genoemd. Dit is in Figuur 3.1 te zien aan de duidelijke stijging van de  $\delta^{13}\text{C}$ -waarde gedurende de oxidatie. Initieel hebben de CKW een  $\delta^{13}\text{C}$  van ca -25 tot -27‰ VPDB, hetgeen een normale waarde is.



Figuur 3.1 Verloop van concentratie en  $\delta^{13}\text{C}$  van Per, Tri en Cis bij oxidatie met overmaat permanganaat (let op de afwijkende tijdschaal bij Per)

De relatie tussen concentratie en isotopensamenstelling bij fractionerende processen in batchsystemen kan worden beschreven via de Rayleigh vergelijking:

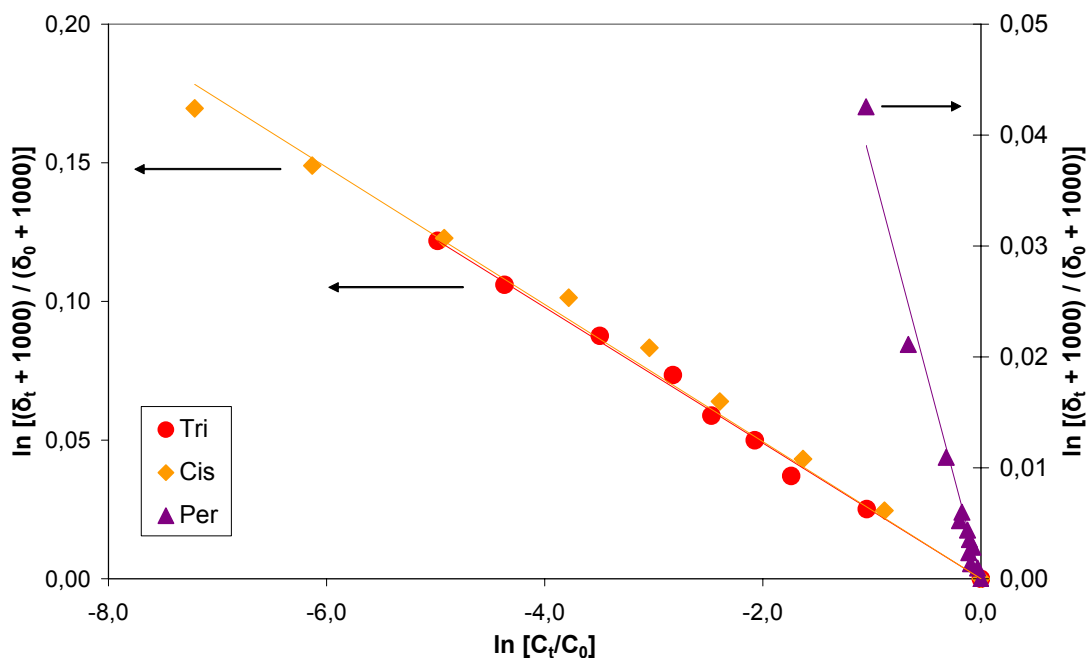
$$\frac{\delta_t + 1000}{\delta_0 + 1000} = \left( \frac{C_t}{C_0} \right)^{\alpha-1} \quad (1)$$

Met  $\delta = \delta^{13}\text{C}$ ,  $C$  = concentratie en  $\alpha$  = fractioneringsfactor. De indices staan voor tijdstippen 0 en t. Om de fractioneringsfactor eenvoudig te kunnen berekenen kan vergelijking (1) worden herschreven tot een lineaire vergelijking met  $\alpha-1$  als richtingscoëfficiënt:

$$\ln \left( \frac{\delta_t + 1000}{\delta_0 + 1000} \right) = (\alpha - 1) \times \ln \left( \frac{C_t}{C_0} \right) \quad (2)$$

Omdat de waarden van  $\alpha$  meestal dicht bij 1 liggen en daardoor lastig te gebruiken zijn, wordt de fractionering vaak gekarakteriseerd via de verrijkingsfactor  $\epsilon$  (uitgerukt in ‰), die is gedefinieerd als  $\epsilon = (1 - \alpha) \times 1000\text{‰}$ .

In Figuur 3.2 zijn de resultaten van de experimenten lineair weergegeven. De door lineaire regressie verkregen waarden voor  $\alpha$  en  $\epsilon$  worden gegeven in Tabel 3.1.



Figuur 3.2 lineaire weergave fractionering CKW bij oxidatie met overmaat permanganaat

**Tabel 3.1** Karakteristieken eerst orde afbraak en Rayleigh koolstofisotopen fractionering bij oxidatie van CKW met permanganaat

	eerste orde afbraak			Rayleigh isotopen fractionering			
	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>½</sub> (h)	R <sup>2</sup>	α (-)	ε (‰)	R <sup>2</sup>	literatuur ε (‰)
Per	0,28	2,44	0,98	0,9643	-35,7	0,97	-17,6 <sup>a</sup>
Tri	10,73	0,065	0,94	0,9756	-24,4	0,99	-22 <sup>a</sup> / -25,1 <sup>b</sup>
Cis	14,76	0,047	0,99	0,9753	-24,7	0,99	-21,1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Poulson & Naraoka 2002; <sup>b</sup>: Hunkeler et al. 2003

Voor Cis en Tri komen de gevonden fractioneringsgegevens goed overeen met hetgeen in de literatuur wordt gerapporteerd. Hunkeler et al. (2003) vonden voor de vergelijkbare experimenten met oxidatie van Tri met overmaat permanganaat een verrijdingsfactor van -25,1‰. Poulson & Naraoka (2002) hebben meerdere experimenten uitgevoerd met Per, Tri en Cis, maar allen met enigszins andere condities (hogere initiële CKW-concentratie, geen menging). Voor Tri wordt in het best vergelijkbare experiment een verrijdingsfactor van -22,0‰ gevonden en voor Cis is dit -21,1‰. Voor Per wijkt de gevonden fractionering echter af duidelijk af van de enige in de literatuur gerapporteerde waarde: Poulson en Naraoka (2002) vinden voor oxidatie van Per een verrijdingsfactor van -17,6‰. De reden voor dit verschil is onduidelijk. Wel is het over het algemeen zo dat bij reacties met een gelijk mechanisme de langzamer verlopende reacties een sterker fractionerend effect hebben, zodat het logisch lijkt dat voor Per een sterkere fractionering wordt gevonden dan voor Tri en Cis.

Concluderend kan worden gesteld dat de experimenten het optreden van sterke koolstofisotopen fractionering van CKW door permanganaat oxidatie hebben bevestigd. Voor zowel Per, Tri en Cis is een duidelijke relatie gevonden tussen de mate van afbraak en de koolstofisotopen fractionering.

### 3.4 Referenties

Hunkeler D. Aravena R. Parker BL. Cherry JA. Diao X. (2003) Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology*. 37(4):798-804

Poulson SR & Naraoka H (2002) Carbon Isotope Fractionation during Permanganate Oxidation of Chlorinated Ethylenes (cDCE, TCE, PCE) *Environmental Science & Technology* 36:3270-3274

## 4 Nulsituatie pilotgebied

Voor aanvang van fase 1 van de pilotsanering is de nulsituatie vastgelegd door bepaling van:

- de redoxcondities van het grondwater;
- de doorlatendheid van de bodem;
- de CKW-concentraties in het grondwater;
- de isotopensamenstelling van de CKW.

### 4.1.1 Redoxconditie en algemene parameters

De redoxconditie van de pilotzone is bepaald door het meten van de redoxpotentiaal en de concentraties aan zuurstof in het grondwater. In het ondiepe grondwater (ca. 6-12 m) is de redoxpotentiaal ca. 0 mV. De gemeten zuurstofconcentraties zijn laag, maar op een aantal plaatsen wordt zuurstof in een concentratie > 1,0 mg/L gemeten. Dieper (12-16 m -mv) daalt de redoxpotentiaal duidelijk en worden geen zuurstofconcentraties > 0,5 mg/L gemeten. Uit eerder onderzoek gericht op grondwatersanering door pump& treat is bekend dat er ondiep (7-8 m -mv) geen ijzer in het grondwater wordt aangetroffen, en dat het grondwater in het onderste deel van de pilotzone (15-16 m -mv) een hoog ijzergehalte heeft. Er is geconcludeerd dat in de zone van ca 6-12 m -mv er licht aërobe condities heersen en dat het grondwater dieper dan 12 meter matig anaëroob is.

### 4.1.2 Verontreinigingssituatie

De CKW-concentraties in het pilotgebied waren bij aanvang duidelijk lager dan verwacht. Met name in het zuidwestelijke gedeelte zijn lage concentraties aangetroffen en de zwaarst verontreinigde zone bevindt zich iets ten noorden van het pilotgebied. Na afweging van de voor- en nadelen van het verplaatsen van het pilotgebied is besloten de pilotsanering onveranderd door te zetten.

Uit de gegevens komt duidelijk naar voren dat in de bovenste zone van het pilotgebied (ca. 6-12 m -mv) zeer weinig natuurlijke omzetting van Per naar Tri en Cis heeft plaatsgevonden. De gemiddelde dechloreringsgraad van Per (een maat voor omzetting van Per, bij een dechloreringsgraad van 0% is alles Per, bij 50% is in dit geval alles Cis) in deze zone is 6,9%. In de diepere zone van het pilotgebied (ca. 12-17 m -mv) heeft op een paar uitzonderingen na vrij duidelijke omzetting van Per plaatsgevonden. De gemiddelde dechloreringsgraad van Per in deze zone is 24,5%. Dit beeld komt goed overeen met hetgeen verwacht wordt op basis van de redoxcondities: in de licht aërobe zone treedt niet of nauwelijks omzetting op; in de matig anaërobe zone treedt omzetting tot Cis op.

### 4.1.3 Isotopensamenstelling CKW

De isotopensamenstelling van CKW-verontreinigingen wordt hoofdzakelijk bepaald door twee factoren:

- de isotopensamenstelling van het oorspronkelijk in de bodem terecht gekomen product, in dit geval Per;
- de isotopenfractionering als gevolg van natuurlijke biologische omzettingen, in dit geval Per → Tri → Cis (significante verdere omzetting naar VC treedt niet op). Hierbij geldt dat elke volgende stap een sterke fractionerend effect heeft (Van Breukelen et al., 2005).

Dit levert reeds een vrij complex beeld op. De  $\delta^{13}\text{C}$  van industrieel gebruikt Per ligt doorgaans tussen -30 en -20‰. Als gevolg van omzetting naar Tri zal de  $\delta^{13}\text{C}$  van Per duidelijk stijgen. Het gevormde Tri heeft een lagere  $\delta^{13}\text{C}$ , die echter weer zal toenemen wanneer het verder wordt omgezet naar Cis. De  $\delta^{13}\text{C}$  van dit Cis is weer lager dan die van het Tri waaruit het gevormd is. Wanneer alle Per is omgezet in Cis heeft dit Cis weer dezelfde isotopensamenstelling als het oorspronkelijke Per. Nog complexer wordt het doordat er sprake kan zijn van nalevering van Per vanuit puur product en doordat Per, Tri en Cis zich met verschillende snelheden met het grondwater zullen verspreiden, waardoor uitgangsstoffen en omzettingsproducten als het ware uit elkaar getrokken worden. Op basis van modelberekeningen (Van Breukelen et al., 2005) en praktijkervaring op meerder sites is het wel mogelijk een algemene beschrijving te geven van het verwachte beeld:

- Per: in zones met weinig omzetting heeft Per nagenoeg dezelfde isotopensamenstelling als het oorspronkelijke product; naarmate er meer omzetting heeft plaatsgevonden zal de  $\delta^{13}\text{C}$  toenemen. In de praktijk wordt een stijging van maximaal ca. 15-20‰ gevonden;
- Tri: dit is een tussenproduct, waardoor de  $\delta^{13}\text{C}$  ervan variabel kan zijn en voorkomt in een range van ca. 5‰ lager tot ca 20‰ hoger dan het oorspronkelijke product;
- Cis: de  $\delta^{13}\text{C}$  hiervan is doorgaans lager dan die van het oorspronkelijke product, incidenteel kunnen enigszins hogere waarden voorkomen indien het Cis afkomstig is van Tri dat verrijkt is aan  $^{13}\text{C}$ . Globaal ligt de  $\delta^{13}\text{C}$  van Cis in de range van ca. 10‰ lager tot ca. 5‰ hoger dan die van het oorspronkelijke Per.

De resultaten van de analyses van de concentraties en isotopensamenstelling van de CKW voor aanvang van de pilot zijn gegeven in Tabel 4.1. Figuur 4.3 geeft een grafische weergave van de isotopensamenstelling van Per, Tri en Cis als functie van de omzetting van Per. Deze laatste term is berekend als de som van de concentratie Tri en Cis gedeeld door de totaalconcentratie CKW, alles uitgedrukt in molen (concentraties aan trans-dichlooretheen en VC zijn verwaarloosbaar). De resultaten komen goed overeen met de hierboven geschetste theoretische verwachting. Het verband tussen de  $\delta^{13}\text{C}$  van Per en de omzettingsgraad ervan komt redelijk goed overeen met de theoretische fractionering volgens de Rayleigh vergelijking (vergelijking 1 op blz. 19), die als stippellijn in de figuur is weergegeven.

Voor Tri wordt zoals verwacht een nogal variabele isotopensamenstelling gevonden zonder duidelijk verband met de mate van omzetting van Per. Voor Cis voldoen de metingen ook aan het verwachte beeld: in de meeste monsters wordt een enigszins lagere  $\delta^{13}\text{C}$  gevonden dan die van



het uitgangspunt Per. Dit ondersteunt de op de basis van de concentraties getrokken conclusie dat Cis niet verder wordt omgezet naar VC. Verder blijkt hieruit ook dat er geen andere omzettingsprocessen een rol spelen bij Cis, omdat dit alle bekende afbraakprocessen (oxidatieve biologische afbraak, abiotische afbraak) een fractionerende werking hebben.

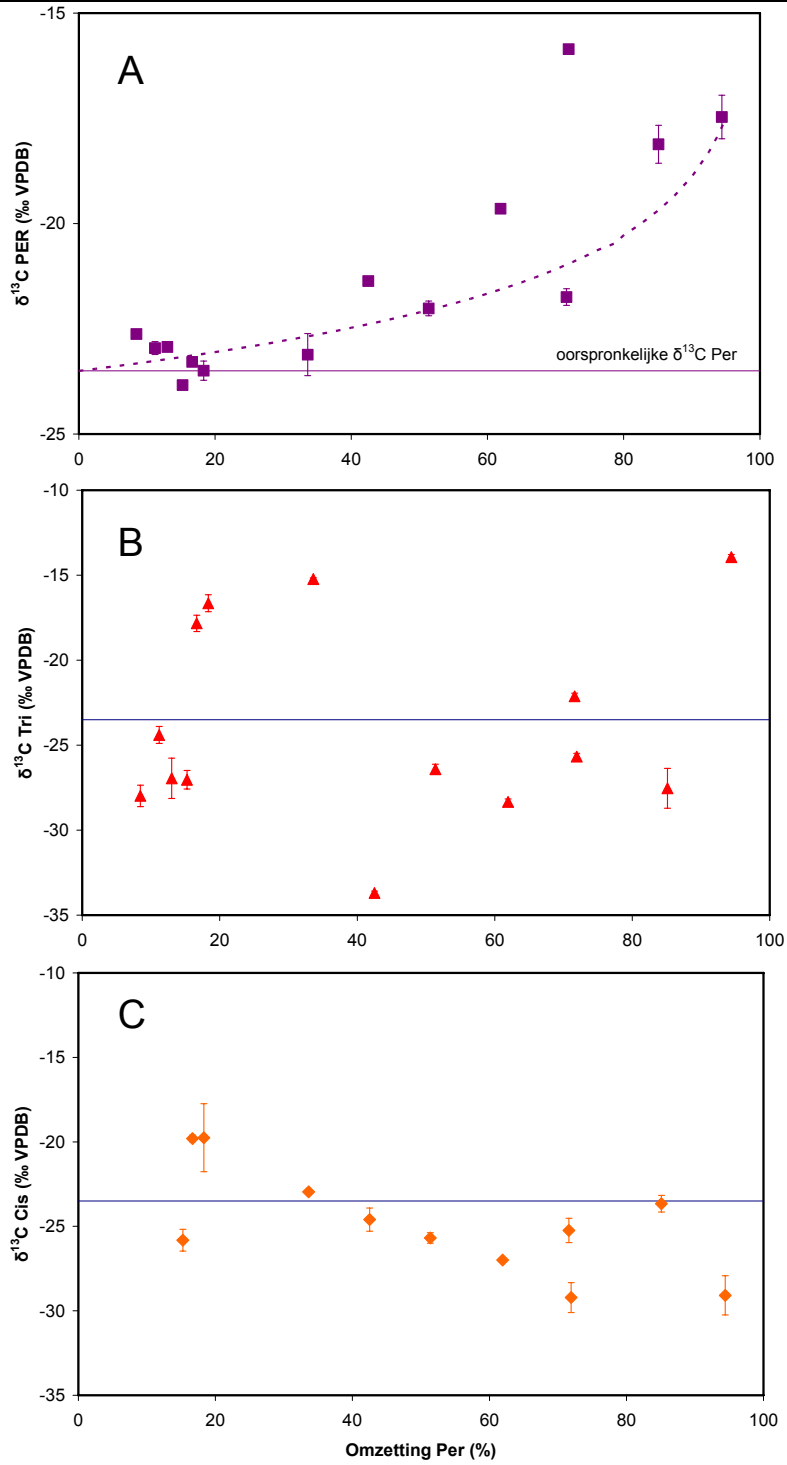
Concluderend kan worden gesteld dat de nulsituatie in het pilotgebied zowel wat betreft de verontreiniging als de isotopensamenstelling ervan voldoende in beeld is gebracht om een goede validatie van de pilotsanering mogelijk te maken.

## **4.2 Referenties**

Van Breukelen B., Hunkeler D., Volkering F. (2005) Quantification of Sequential Chlorinated Ethene Degradation Using a Reactive Transport Model Incorporating Isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology* 39(11): 4189-4197.

V

Kenmerk R003-4336609FVO-V01



Figuur 4.3: koolstof-13 gehalten van Per (A) Tri (B) en Cis (C) als functie van de omzetting van Per

v

Kenmerk R003-4336609FVO-V01

Tabel 4.1: concentratie en isotopensamenstelling CKW nulsituatie

code	peilbuis diepte ( m -mv)	Per			Tri			Cis			Trans		
		concentratie (µg/l)	δ <sup>13</sup> C (‰)	SD δ <sup>13</sup> C (‰)	concentratie (µg/l)	δ <sup>13</sup> C (‰)	SD δ <sup>13</sup> C (‰)	concentratie (µg/l)	δ <sup>13</sup> C (‰)	SD δ <sup>13</sup> C (‰)	concentratie (µg/l)	δ <sup>13</sup> C (‰)	SD δ <sup>13</sup> C (‰)
I1-1	7,0 - 8,0	310	nd	nd	20	nd	nd	31	nd	nd	1,6	nd	nd
I1-2	13,0 - 14,0	16	nd	nd	35	nd	nd	21	nd	nd	0,5	nd	nd
I1-3	15,1 - 16,1	430	nd	nd	26	nd	nd	31	nd	nd	2,4	nd	nd
I2-1	7,0 - 8,0	190	nd	nd	9,4	nd	nd	3,4	nd	nd	0,6	nd	nd
I2-2	12,0 - 13,0	130	nd	nd	97	nd	nd	100	nd	nd	1,8	nd	nd
I2-3	15,1 - 16,1	1,1	nd	nd	9,0	nd	nd	30	nd	nd	0,2	nd	nd
I3-1	7,0 - 8,0	390	-23,11	0,50	75	-15,23	0,07	60	-22,95	0,13	27	-33,53	4,76
I3-2	12,0 - 13,0	140	-22,02	0,17	48	-26,42	0,30	51	-25,69	0,31	0,8	nd	nd
I3-2	12,0 - 13,0	140	nd	nd	48	nd	nd	51	nd	nd	0,8	nd	nd
I3-3	15,1 - 16,1	33	nd	nd	22	nd	nd	7,0	nd	nd	0,3	nd	nd
M1-1	6,8 - 7,8	430	-23,29	0,02	26	-17,83	0,48	31	-19,80	0,20	2,4	-41,67	nd
M1-2	13,0 - 14,0	560	-23,84	0,09	54	-27,03	0,55	19	-25,83	0,64	1,2	-42,43	nd
M1-3	15,1 - 16,1	47	-17,47	0,52	290	-13,94	0,15	250	-29,09	1,16	3,9	-42,60	1,09
M2-1	9,0 - 10,0	270	-22,96	0,15	12	-24,40	4,65	11	-19,6	1,67	1	-42,86	nd
M2-2	13,0 - 14,0	990	-19,65	0,10	720	-28,34	0,18	410	-27,00	0,08	3,4	-43,84	nd
M2-3	15,2 - 16,2	210	-15,86	0,07	250	-25,67	0,19	130	-29,22	0,89	1,4	-43,14	nd
M3-1	9,0 - 10,0	150	-23,49	0,23	15	-16,65	6,69	8,6	-19,75	2,01	0,5	nd	nd
M3-2	11,5 - 12,5	27	-21,75	0,20	16	-22,13	0,18	28	-25,24	0,72	0,3	nd	nd
M3-3	14,7 - 15,7	52	-18,12	0,45	100	-27,54	1,17	100	-23,66	0,49	0,3	nd	nd

V

Kenmerk R003-4336609FVO-V01

109-1	13,5 – 14,0	1500	-21,37	0,08	350	-33,69	0,11	390	-24,60	0,69	4,6	-41,20	nd
109-2	24,5 – 25,0	180	-22,93	0,05	14	-26,95	1,19	5,4	nd	nd	< 0,5	nd	nd
109-3	27,5 – 28,0	150	-22,62	0,02	8,8	-27,98	0,63	1,6	nd	nd	< 0,5	nd	nd
404	12,0 – 13,0	540	nd	nd	19	nd	nd	9,2	nd	nd	0,9	nd	nd
405	14,5 - 15	32	nd	nd	220	nd	nd	270	nd	nd	2,7	nd	nd
406	13,0 – 14,0	1100	nd	nd	190	nd	nd	96	nd	nd	3,5	nd	nd

---

## 5 Pilotsanering – fase 1

### 5.1 Opzet

In fase 1 van de pilot is een systeem aangelegd bestaande uit drie injectiepunten (I1, I2 en I3) met elk injectiefilters op drie dieptes (7-8, 12-13, 15-16 m -mv). Centraal tussen deze filters is een C-sparge bron aangebracht die tot doel had na de injectie het ingebrachte permanganaat te verspreiden over het pilotgebied, dat een totaal bodemvolume van ca 1.100 m<sup>3</sup> had. Met een C-sparge bron kan grondwater worden rondgepompt en is het mogelijk op verschillende diepte lucht te injecteren. In en om het pilotgebied zijn 8 peilbuizen met in totaal 17 filters geïnstalleerd. Tijdens de injectiefase is in juni en juli 2005 in totaal 5 m<sup>3</sup> aan 2% natrium-permanganaat ingebracht, gelijk verdeeld over de negen injectiefilters. Deze opzet van de pilot ging uit van de inzichten ten tijde van het saneringsplan, dat in 2002 is opgesteld.

### 5.2 Resultaten

Eén dag na de injectie zijn de permanganaat-concentraties in de injectiefilters en in de monitoringspunten gemeten. Hieruit bleek dat er nergens meer permanganaat aanwezig was. Aangezien permanganaat juist gebruikt wordt als een oxidant met een langere werkingstijd (weken tot enkele maanden), is dit uiteraard een ongewenst effect. Vanwege deze resultaten zijn in deze fase van de pilotsanering geen metingen van de concentraties en de isotopensamenstelling van de verontreinigingen uitgevoerd.

### 5.3 Beschouwing resultaten fase 1 pilotsanering

Uit nadere beschouwing van de onderliggende gegevens in het saneringsplan blijkt dat de voor de sanering geraamde hoeveelheid permanganaat minder dan 10% is van de benodigde hoeveelheid zoals die in de labtesten is vastgesteld. Deze hoeveelheid wordt de Soil Oxidant Demand of SOD genoemd. Uit de test die in het kader van het saneringsplan is uitgevoerd met monstermateriaal van de bodem bleek dat de SOD bij de geïnjecteerde concentratie ca. 1,5 gram natriumpermanganaat per kilogram grond is. Tijdens fase 1 van de pilot is ca 0,1 gram/kg grond ingebracht.

De keuze om minder dan 10% van de SOD aan permanganaat toe te voegen is destijds bewust gemaakt. In Nederland was op dat moment nog geen praktijkervaring met toepassing van permanganaat oxidatie. In publicaties over diverse praktijkgevallen in de Verenigde Staten, waarvan ten tijde van het opstellen van het saneringsplan (2002) informatie beschikbaar was, wordt 10-15% van de SOD als realistisch genoemd. De reden die daarvoor wordt aangegeven is dat bij de standaard SOD test de permanganaat-oplossing zeer intensief in contact wordt gebracht met de grond en het verbruik dus naar verwachting aanzienlijk hoger zal zijn dan bij een in-situ sanering.

Naar aanleiding van de resultaten van de 1<sup>e</sup> permanganaat injectie zijn door de betrokken aannemer aanvullende kolomproeven uitgevoerd. Bij deze test, waarbij de condities meer vergelijkbaar zijn met die van een in-situ sanering, werd een SOD van ca. 1,3 g/kg gemeten. De conclusie hieruit is dat in ieder geval voor deze situatie de SOD-waarde een realistisch beeld geeft voor de benodigde hoeveelheid permanganaat en dat alle permanganaat die in de eerste fase is geïnjecteerd vrijwel direct door de bodemmatrix is verbruikt.

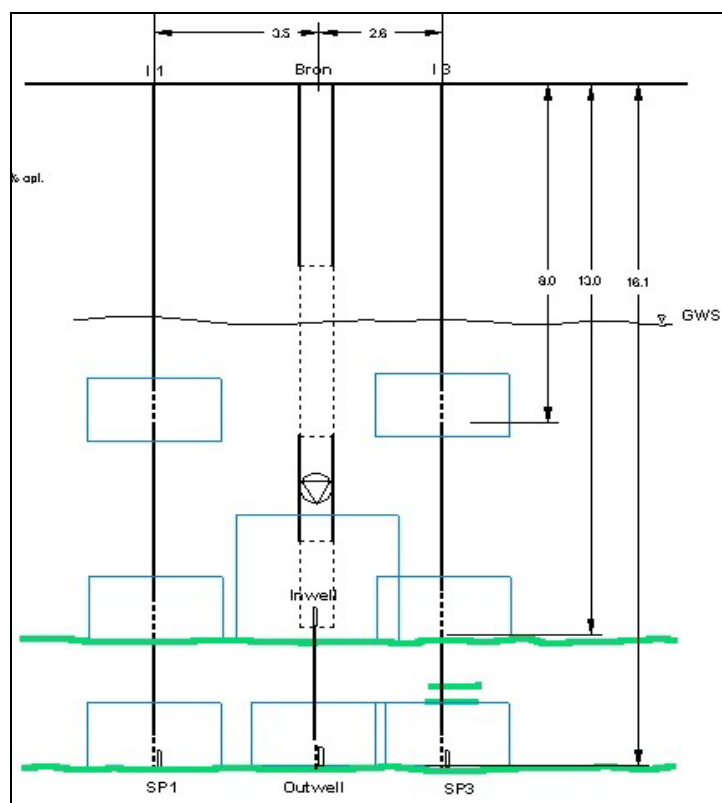
Een mogelijke verklaring voor het verschil tussen de resultaten uit de VS en de hier gevonden resultaten is dat het in de VS ging om vrij sterk geoxideerde bodemsystemen. In zulke systemen zal de SOD voornamelijk bepaald worden door het in de bodem aanwezige organisch stof. Het is bekend dat de beschikbaarheid daarvan laag kan zijn. In de Nederlandse bodem overheersen veel sterker gereduceerde condities. In zo'n situatie wordt de SOD voornamelijk bepaald door gereduceerde verbindingen zoals sulfides en deze zijn klaarblijkelijk wel goed beschikbaar voor chemische oxidatie.

Bij saneringen met permanganaat worden de kosten in sterke mate bepaald door de kosten van het te injecteren permanganaat. Naast de technische inhoudelijke werking van het oxidatiemiddel, die in de pilotsanering is nagegaan, zullen door een grotere hoeveelheid benodigd permanganaat dan eerder als uitgangspunt is genomen de kosten van de pilotsanering en full-scale sanering (aanzienlijk) hoger doen uitkomen dan eerder is geraamd. Na een uitgebreide afweging van de voor- en nadelen van het voortzetten van de pilot is door de milieudienst besloten door te gaan met de pilotsanering op basis van een gewijzigde opzet. Zie hiertoe hoofdstuk 6: pilotsanering tweede fase.

## 6 Permanganaat oxidatie pilot - fase 2

### 6.1 Opzet

Op basis van de uitkomsten van fase 1 en ten behoeve van een (kosten)efficiënte uitvoering van de pilotsanering (hoeveelheid benodigd permanganaat), is in fase 2 op advies van Tauw en in overleg met de milieudienst de omvang van de pilotzone verkleind van circa 1.100 m<sup>3</sup> naar circa 550 m<sup>3</sup>. Er is geïnfiltrerd in twee van de drie injectiepunten (I1 en I3) en ook de injectiefilters van de C-sparge zijn gebruikt om permanganaat in te brengen. Figuur 6.1 geeft een dwarsdoorsnede van het pilotgebied van fase 2. Daarnaast zijn twee nieuwe monitoringspeilbuizen M4 en M5 geplaatst.



Figuur 6.1 dwarsdoorsnede pilotgebied fase 2

In fase 2 is ca 100% van de verwachte maximale matrixbehoefte aan permanganaat geïnjecteerd (1.300 kg natriumpermanganaat in 32,5 m<sup>3</sup> van 4% natrium permanganaat-oplossing, 2,6 kg NaMnO<sub>4</sub> /m<sup>3</sup> bodem of ca 1,5 gram/kg grond). Het permanganaat is in 7 dagen in de periode van

1 t/m 10 maart 2006 geïnjecteerd op drie filterdieptes van de injectiefilters I1 en I3 en de inwell en outwell van de C-sparge<sup>TM</sup>-bron.

Tabel 6.1 geeft een overzicht van de injectie- en monitoringsfilters.

**Tabel 6.1 Injectie en monitoringsfilters fase 2 pilotsanering**

<b>Injectiefilters</b>	<b>Filterstelling (m –mv)</b>
I1.1	7-8
I1.2	12-13
I1.3	15,1-16,1
I3.1	7-8
I3.2	12-13
I3.3	15,1-16,1
<b>C-sparge filters</b>	<b>Filterstelling (m –mv)</b>
Csp-1	4,3-8,3
Inwell	10,8-12,8
Outwell	15,1-16,1
<b>Monitoringsfilters</b>	<b>Filterstelling (m –mv)</b>
M1.1	6,8-7,8
M1.2	13-14
M1.3	15,1-16,1
M2.1	9-10
M2.2	13-14
M2.3	15,2-16,2
M3.1	9-10
M3.2	11,5-12,5
M3.3	14,7-15,7
M4.1	7-8
M4.2	15,0-16,0
M5.1	7-8
M5.2	9-10

Om te kunnen bepalen of alle delen van het pilotgebied worden beïnvloed door de injectie is bromide als tracer aan de permanganaat-oplossing toegevoegd. De achterliggende gedachte hierbij is dat permanganaat mogelijk wordt verbruikt voordat de paarskleuring waarneembaar is in de monitoringsfilters. De concentratie kaliumbromide van de injectievloeistof is 75 mg/l. Het aandeel bromide hierin is 50 mg/l. Van de oorspronkelijk geïnjekteerde bromide concentratie van



50 mg/l zou bij volledige homogenisatie in het volume grondwater van het pilotgebied (ca. 190 m<sup>3</sup>) bij benadering 8,5 mg/L terug te vinden moeten zijn.

Tijdens en na permanganaat injectie van fase 2 heeft de C-sparge<sup>TM</sup> bron intermitterend 8 weken water gecirculeerd van de bovenzijde van het watervoerend pakket naar het onderste deel van het pakket. In totaal is bij benadering 700 m<sup>3</sup> verpompt met de circulatiepomp (bij benadering vier keer het volume aan grondwater dat aanwezig is). Daarnaast is het C-sparge<sup>TM</sup>-systeem actief geweest van 29 maart tot 2 mei 2006, waarmee ongeveer 3.500 m<sup>3</sup> lucht is geïnjecteerd op de spargepunten onder de injectiefilters en de C-spargebron. Dit zorgt voor een sterke stroming van grondwater in het pilotgebied. De opstijgende lucht neemt water mee omhoog, dat aan de buitenrand van de invloedsstraal van de airsparging (enkele meters) weer naar beneden getransporteerd wordt.

Tijdens de monitoring in de 2<sup>de</sup> fase zijn de volgende parameters gemeten:

- Permanganaat (paarskleuring, visueel en met een spectrofotometer bepaald): aan de hand van de paarskleuring van grondwater in de monitoringsfilters kan de directe invloedszone rondom de injectiefilters vastgesteld worden. Met behulp van een spectrofotometer is het gehalte permanganaat bepaald
- Bromide (tracer): met behulp van de tracer bromide kan worden vastgesteld of permanganaat verbruikt is in de injectievloeistof. Indien bromide wordt aangetroffen in de filters terwijl er minder of geen paarskleuring is, kan hiermee worden aangetoond dat permanganaat is verbruikt voordat de maximale invloedszone bereikt is
- Redox, zuurstof, pH, EC: met de veldmetingen van de redoxpotentiaal, het zuurstofgehalte, de pH en de geleidbaarheid (EC) kan indirecte beïnvloeding gemeten worden. Met de injectie van 1.300 kg NaMnO<sub>4</sub> wordt 439 kg natrium toegevoegd aan het grondwater. Samen met de 2,4 kg kaliumbromide wordt hiermee de geleidbaarheid van het grondwater verhoogd.
- Chloorhoudende koolwaterstoffen: door middel van de monitoring van CKW kan de afname van de concentraties door oxidatie direct gemeten worden
- Stabiele koolstofisotopen van CKW: dit is in een beperkt aantal filters gemeten

Na de injectie hebben met tussenpozen van 1 à 2 weken drie monitoringsrondes plaatsgevonden en is 8 weken na de injectie op 4 mei 2006 de eindbemonstering uitgevoerd.

## 6.2 Resultaten fase 2

### 6.2.1 Permanganaat (paarskleuring)

In 9 van de 10 monitoringsfilters is tijdens de injectieperiode of tijdens de 8 weken durende monitoringsperiode geen enkele paarskleuring (permanganaat) in het grondwater waargenomen. Alleen in monitoringsfilter M3.2 is tijdens de injectieperiode permanganaat waargenomen in een

hoge concentratie (1.051 mg/l); 10 dagen na de injectie was de permanganaatconcentratie in dit filter 8,5 mg/L.

Tijdens de eindbemonstering is vervolgens naast de monitoringsfilters ook een deel van de injectiefilters bemonsterd. In 4 van de 5 bemonsterde injectiefilters was permanganaat aanwezig in concentraties variërend van 300 tot 2.100 mg/l. De concentratie aan permanganaat in het geïnjecteerde water was gemiddeld 40 g/L (1.300 kg permanganaat in 32,5 m<sup>3</sup>). Na 8 weken is nog 1 tot 5% van het permanganaat rond de injectiefilters aanwezig.

Het feit dat op twee à drie meter afstand van de injectiefilters in de monitoringsfilters geen permanganaat is aangetroffen, heeft mogelijk te maken met de menging van het permanganaat in de bodem, of heeft mogelijk te maken met de noodzakelijke oxidatie vanwege de matrixbehoefte en de aanwezige verontreiniging. Ook heterogene verspreiding via voorkeursbanen en gelaagdheid in de bodem heeft hier invloed op.

### 6.2.2 Bromide (tracer)

Tijdens de 2<sup>de</sup> fase van de injectie is bromide als tracer aan de permanganaat oplossing toegevoegd, om de verspreiding van de injectievloeistof in kaart te brengen. Uit een nulmeting voorafgaand aan de bromide-injectie blijkt dat binnen het pilotgebied lokaal bromide wordt aangetroffen. De maximaal gemeten bromide concentratie is 1,7 mg/l. Het gehalte bromide zou bij volledige homogenisatie ongeveer 8,5 mg/l moeten zijn.

Alleen in de monitoringsfilters M4.2 en M3.2 is een significante verhoging aan bromide gemeten van respectievelijk 5,4 en 4,6 mg/l. In de overige 5 monitoringsfilters waarin bromide is gemeten zijn geen significante verhogingen gevonden. In injectiefilter I1.2, I1.3, I3.2 en I3.3 zijn bromide concentraties gemeten van respectievelijk 15, 110, 3 en 8,7 mg/L. De te verwachte maximale concentratie bromide is 50 mg/l. Een verklaring voor het veel hogere gehalte bromide in de injectiefilter I1.3 is niet gevonden. Niet uitgesloten kan worden dat dit te maken heeft met een analysefout of een fout in de verdunningsfactor, doch hierover is geen duidelijkheid verkregen.

Uit de bromide analyses gedurende de pilot en bij de eindbemonstering blijkt dat slechts in 2 monitoringspeilbuizen een verhoogd gehalte aan bromide is aangetroffen, terwijl in de bemonsterde injectiefilters bromide concentraties van 3 -15 mg/L zijn gevonden. De conclusie hiervan is dat er geen homogene verspreiding van de injectievloeistof heeft plaatsgevonden, ook niet nadat de C-sparge bron is aangezet

### 6.2.3 Redox, zuurstof, EC,

Redox: in de onderstaande tabel is de toename van de redoxpotentiaal in de peilbuizen weergegeven.

V

Kenmerk R003-4336609FVO-V01

**Tabel 6.2. Toename redoxpotentiaal**

Toename tussen 20 en 100mV	Toename tussen 175 en 220mV
11 peilbuizen	2 peilbuizen: M1.1 en M3.1

Zuurstof: in de onderstaande tabel is de zuurstoftoename van de peilbuizen weergegeven.

**Tabel 6.3 Zuurstofmetingen**

Zuurstoftoename < 1 mg/l	Zuurstoftoename ± 3 mg/l	Zuurstoftoename > 7 mg/l
6 peilbuizen: M1.1, M1.3, M2.1, M2.2, M2.3, M4.2	3 peilbuizen: M3.1, M3.3, M4.1	4 peilbuizen: M1.2, M3.2, M5.1, M5.2

Geleidbaarheid: in de onderstaande tabel is de geleidbaarheidstoename van de peilbuizen weergegeven.

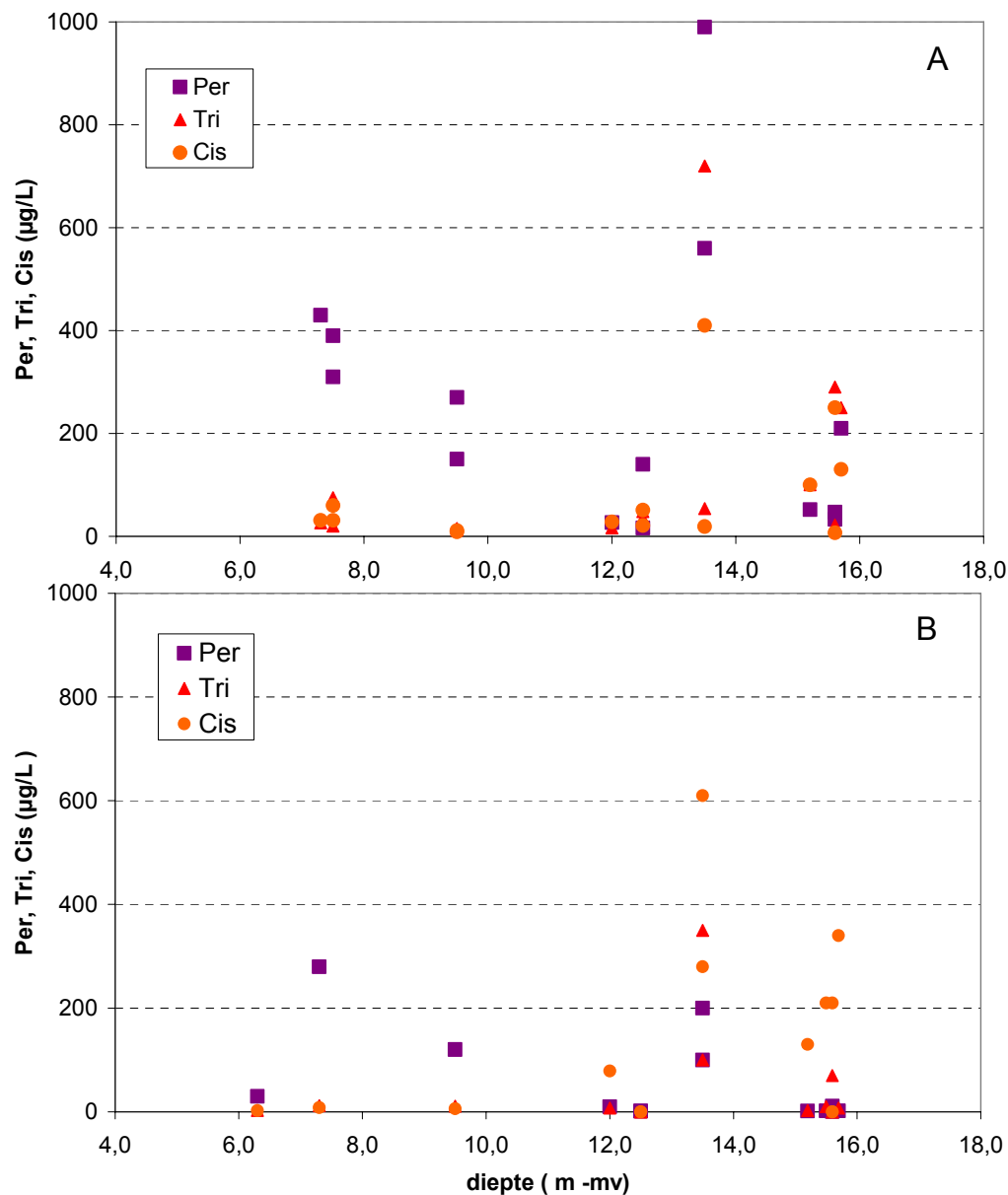
**Tabel 6.4 Toename geleidbaarheid**

Toename < 100 µS/cm	Toename 100-500 µS/cm	Toename < 500-1.000 µS/cm
3 peilbuizen: M4.1, M5.1, M5.2	5 peilbuizen: M1.1, M1.2, M1.3, M2.1, M3.1	5 peilbuizen: M2.2, M2.3, M3.2, M3.3, M4.2

In de injectiefilters is de redoxpotentiaal gestegen met ongeveer 500 mV. Het zuurstofgehalte is toegenomen met ongeveer 6 mg/l. De pH van de injectiefilters I1.1, I1.2, I1.3, I3.2, nemen toe met ongeveer 0,6 tot 1,5. De geleidbaarheid van de injectie filters is verhoogd, en stijgt tussen de 500 tot 3.000 µS/cm. Uit de veldmetingen blijkt invloed van het C-sparge systeem. Met name de invloed op de geleidbaarheid wordt verklaard uit 10 van de 13 monitoringsfilters. Ook het zuurstofgehalte stijgt in 7 van de 13 monitoringsfilters.

#### 6.2.4 Chloorkoolwaterstoffen

In de monitoringsfilters 1 tot en met 5 is op alle verschillende filterdiepten geen sprake van een significante daling van de concentraties CKW. De fluctuaties die in de meetresultaten aanwezig voor en na de injectie zijn van dezelfde orde grootte. Opvallend is dat de CKW-concentraties in filter M3.2 niet significant zijn gedaald, ondanks het feit dat permanganaat in deze bodemzone aanwezig is geweest. Wel is in een aantal van de injectiefilters duidelijk een daling CKW te zien tot onder de streefwaarde. In figuur 6.2 zijn de CKW-concentraties voor en na de pilotsanering weergegeven als functie van de diepte. Uit deze figuren blijkt duidelijk dat er geen significante afname van de CKW-concentraties in het pilotgebied is waargenomen. Lokaal worden lagere concentraties gevonden, waarbij moet worden opgemerkt dat dit vooral resultaten uit de injectiefilters zijn.



Figuur 6.2 Concentraties aan Per Tri en Cis als functie van de diepte voor (A) en na (B) de tweede fase van de pilotsanering

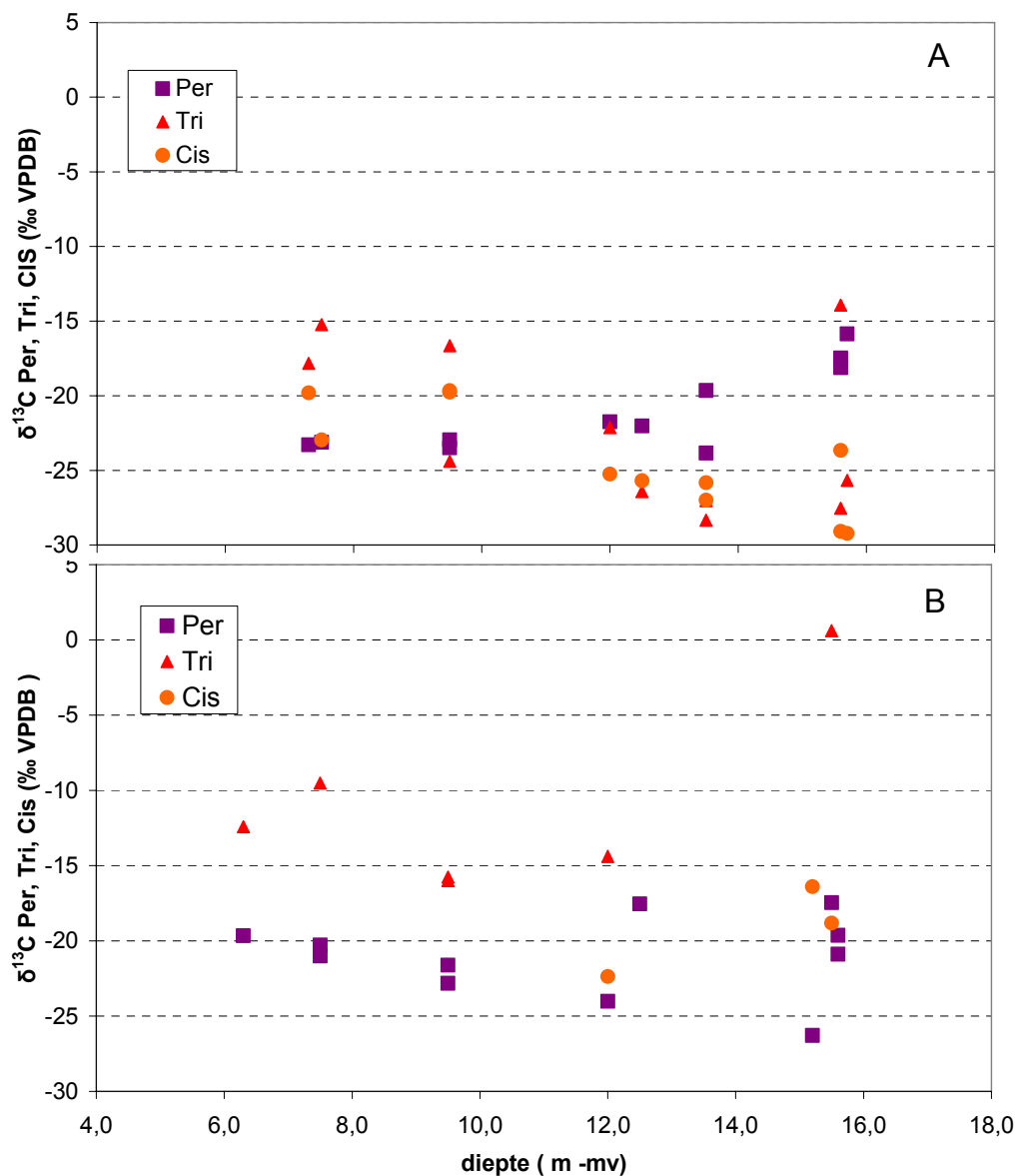
### 6.2.5 Koolstof-13 gehaltes van chloorkoolwaterstoffen

In de periode na injectie van permanganaat zijn periodiek  $^{13}\text{C}$ -analyses uitgevoerd op CKW in grondwatermonsters uit monitoringspeilbuizen. Twee maanden na de injectie heeft de

v

Kenmerk R003-4336609FVO-V01

eindbemonstering plaatsgevonden. De resultaten van de isotopen analyses zijn opgenomen in tabel 6.2. Figuur 6.3 laat zien dat er voor Tri en Cis sprake lijkt van een geringe stijging van de  $\delta^{13}\text{C}$ -waarde.



Figuur 6.3 Stabiele koolstof isotopen analyse van Per, Tri en Cis voor (A) en na (B) de tweede fase van de pilotsanering

Tabel 6.2 Concentratie en isotopensamenstelling van Per, Tri en Cis voor en na permanganaat injectie (begin maart 2006)

datum	code	diepte (m -mv)		Per		Tri		Cis	
		van	tot	µg/l	δ <sup>13</sup> C (‰)	µg/l	δ <sup>13</sup> C (‰)	µg/l	δ <sup>13</sup> C (‰)
24-02-2006	M5-1	7,0	- 8,0	91	-24,39	4,2	-20,77	4,5	nd
24-02-2006	M3-1	9,0	- 10,0	110	-22,45	4,7	-15,6	3	nd
24-02-2006	M4-2	15,0	- 16,0	0,7	-21,84	8,4	-16,57	210	nd
28-03-2006	M5-1	7,0	- 8,0	70	-21,81	3,6	-15,53	2,5	nd
28-03-2006	M3-1	9,0	- 10,0	77	-22,03	6,7		3,5	-8,59
28-03-2006	M3-2	11,5	- 12,5	28	-18,51	15	-16,93	44	-18,04
11-04-2006	M4-2	15,0	- 16,0	1,9	-21,46	16	-14,55	270	nd
11-04-2006	M3-1	9,0	- 10,0	110	nd	6,8	-15,76	6,5	nd
04-05-2006	Csp-1	5,8	- 6,8	30	-19,65	2,9	-12,42	2,3	nd
04-05-2006	M4-1	7,0	- 8,0	81,0	-21,0	5,2	-9,5	<0,6	nd
04-05-2006	I1-1	7,0	- 8,0	2,2	-20,3		nd	<0,6	nd
04-05-2006	M3-1	9,0	- 10,0	110	-21,61	6,8	-15,76	<0,6	nd
04-05-2006	M5-2	9,0	- 10,0	58,0	-22,8	3,9	-16,0	<0,6	nd
04-05-2006	M3-2	11,5	- 12,5	10	-24,02	7	-14,39	79	-22,37
04-05-2006	I3-2	12,0	- 13,0	1,2	-17,54	<0,6	nd	<0,6	nd
04-05-2006	M3-3	14,7	- 15,7	1,6	-26,29	2,3	-41,89	130	-16,39
04-05-2006	M4-2	15,0	- 16,0	2,1	-17,46	9,9	0,62	210	-18,82
04-05-2006	I1-3	15,1	- 16,1	0,8	-20,89	<0,6	nd	<0,6	nd
04-05-2006	I3-3	15,1	- 16,1	1,4	-19,63	<0,6	nd	<0,6	nd

De gemiddelde stijging van de δ<sup>13</sup>C van Tri en Cis is ca 5‰. Wanneer deze stijging met behulp van de fractioneringsfactoren uit tabel 3.1 wordt omgerekend naar de mate van afbraak, komt daar een afbraakpercentage van ca. 15-20% uit. Hierbij moet worden opgemerkt dat door de activiteiten tijdens de sanering grondwater zal zijn verplaatst, waardoor metingen op hetzelfde punt op verschillende tijdstippen niet één op één met elkaar te vergelijken zijn.

### 6.3 Overall conclusies tweede fase pilotsanering

In fase 2 van de pilotsanering is voldoende permanganaat ingebracht om de natuurlijke oxidatiebehoefte van de bodem te overwinnen. In tegenstelling tot fase 1 van de pilotsanering is in fase 2 wel op meerdere plaatsen permanganaat in de bodem aangetroffen, ook langere tijd na de injectie.

Uit de resultaten van de permanganaat metingen en de bromide metingen blijkt echter dat er een beperkte verspreiding van de injectievloeistof is opgetreden en in slechts één monitoringsfilter is duidelijk invloed van de injectie gemeten. De overige gevallen waar paarskleuring of een duidelijke verhoging van het bromidegehalte zijn waargenomen betrof injectiefilters. In een aantal

hiervan was aan het eind van de pilotsanering circa twee maanden na injectie nog permanganaat aanwezig. Daaruit blijkt duidelijk dat de verspreiding van permanganaat in het pilotgebied niet optimaal is verlopen en dat de geïnjecteerde vloeistof ( $32\text{m}^3$  op een volume van het pilotgebied van  $550\text{m}^3$ ) in de nabijheid van de injectiefilters is gebleven. Dit heeft belangrijke consequenties voor de saneringsresultaten gehad. Allereerst omdat daarmee slechts een deel van het pilotgebied (nabij de injectiefilters) is behandeld met permanganaat. Verder omdat er nabij de injectiefilters permanganaat in hoge concentraties aanwezig geweest. Dit laatste is niet gunstig voor het oxidatie rendement omdat bij hogere permanganaat concentraties ook een hoger verbruik van permanganaat door de bodem optreedt. Hierdoor is in deze zones met hoge concentraties dus meer permanganaat verbruikt dan maximaal was verwacht.

De resultaten van de CKW-analyses bevestigen het hierboven geconstateerde beeld. In de monitoringsfilters is geen significante daling van de CKW-concentraties gemeten. Dit is wel het geval in de injectiefilters. Uit de isotopen analyses blijkt dat er in zeer beperkte mate sprake is geweest van afbraak van verontreinigingen. Dit geldt ook voor de CKW in de injectiefilters, waaruit blijkt dat de concentratieverlagingen die daar gemeten zijn, vooral zijn veroorzaakt door verdringing van verontreinigd grondwater door schone injectievloeistof.

---

## 7 Conclusies en aanbevelingen

### 7.1 Sanering via ISCO met permanganaat

De pilotsanering op het geval Rivierenbuurt IJmuiden met de CKW-verontreiniging is één van de eerste saneringen via chemische oxidatie met permanganaat in Nederland. Mede omdat het een innovatieve techniek betrof, is een SKB-project opgezet waarin aanvullende monitoring heeft plaatsgevonden. De voornaamste doelstelling daarvan was het aantonen dat de verdwijning van de verontreinigingen werd veroorzaakt door afbraak onder invloed van permanganaat en niet door verdunning of verdringing.

In de eerste fase van de pilotsanering is duidelijk te weinig permanganaat geïnjecteerd om enig effect te hebben op de verontreinigingssituatie, wat het belangrijkste te toetsen doel is geweest voor de pilotsanering. Gebaseerd op de onderzoeken voor het saneringsplan en de toenmalige kennis wordt geconcludeerd dat er valide redenen waren om uit te gaan van een hoeveelheid te injecteren permanganaat van circa 10% van de Soil Oxidant Demand (SOD).

In de tweede fase van de pilotsanering is weloverwogen het pilotgebied verkleind en is aanzienlijk meer permanganaat geïnjecteerd. Hoewel in deze fase gedurende langere tijd permanganaat in de injectiefilters is aangetroffen, is de verspreiding van het permanganaat en daardoor de invloed van de sanering beperkt. De overall CKW-concentraties in het pilotgebied zijn niet significant beïnvloed door de permanganaat injectie. De <sup>13</sup>C-metingen aan de verontreinigingen bevestigen dat er geen significante oxidatie van CKW heeft plaatsgevonden. Omdat de resultaten van de pilotsanering voor deze doelstellingen niet de gewenste uitkomsten te zien gaven is in dit geval ook het nut van de <sup>13</sup>C-analyses beperkt gebleven.

Het hoofddoel van de pilotsanering is geweest na te gaan of in-situ chemische oxidatie (ISCO) door middel van permanganaat (natrium permanganaat) een geschikt middel is om de verontreinigingen in de verzadigde zone van het kerngebied naar een acceptabel niveau terug te brengen. Geconcludeerd wordt dat sanering via in-situ chemische oxidatie door middel van permanganaat voor de Rivierenbuurt IJmuiden hiertoe niet de meest optimale aanpak is. Permanganaat oxidatie is geen kosteneffectieve aanpak voor deze locatie gebleken. Dit betekent echter niet dat de pilotsanering niet aan de verwachtingen heeft voldaan. Er is immers veel geld bespaard door de techniek niet meteen op grote schaal in te zetten en de verkregen inzichten bieden mogelijkheden om de verdere sanering gericht en efficiënt uit te voeren.

Met de kennis en inzichten van 2006 kan worden geconcludeerd dat bepaalde aspecten van de sanering anders zouden zijn opgezet indien deze kennis beschikbaar was geweest bij de voorbereiding van de pilotsanering in 2003 en het SKB demonstratieproject in 2004. Dit betreft



---

met name de onderschatting van benodigde hoeveelheid permanganaat en in mindere mate ook de wijze van inbrengen van het permanganaat. Bij aanvang van dit project werd permanganaat oxidatie algemeen beschouwd als een eenvoudige en goedkope methode voor sanering van CKW-verontreinigingen met een beperkte bronzone. De ervaring en kennis die zijn opgedaan bij dit pilot project laten zien dat dit zeker niet altijd het geval is.

In dit project is een vrij beperkte hoeveelheid permanganaat-oplossing met een hoge concentratie ingebracht: op een totaal geschat volume van het pilotgebied van 550 m<sup>3</sup> is 32 m<sup>3</sup> vloeistof geïnjecteerd. Om verspreiding van permanganaat te bewerkstelligen is gebruik gemaakt van de C-sparge™ bron. Uit tracer analyses is duidelijk gebleken dat werking hiervan onvoldoende menging in het pilotgebied heeft veroorzaakt. Het is hoogstwaarschijnlijk dat bij een betere menging, bijvoorbeeld via conventionele airsparging (hoger debiet dan C-sparge™) of via een spoelsysteem, een beter resultaat zou zijn geboekt.

Gelijksoortige ervaringen zijn inmiddels bij meerdere ISCO-saneringen met permanganaat in Nederland opgedaan, zodat de onderstaande conclusies en aanbevelingen als algemeen geldend kunnen worden beschouwd:

1. De matrixbehoefte aan permanganaat (SOD) is, in ieder geval in anaërobe bodems, een zeer realistische maat voor het daadwerkelijke verbruik van permanganaat door de bodem bij in-situ sanering. Het is noodzakelijk om bij afweging van permanganaat oxidatie als saneringsvariant op meerdere monsters van de locatie een SOD-test uit te voeren.
2. De permanganaat SOD van gereduceerde bodems is vrijwel altijd relatief hoog, ook als er sprake is van een zandig bodemtype. Gezien de hoge kosten van permanganaat is toepassing van permanganaat oxidatie onder deze condities als enige saneringstechniek al snel niet meer als kosteneffectief te beschouwen.
3. De SOD is een waarde die afhankelijk is van de concentratie permanganaat: hoe hoger de gebruikte concentratie, hoe hoger de SOD-waarde. Uit het oogpunt van permanganaat verbruik is het daarmee het beste om een zo laag mogelijke concentratie permanganaat te injecteren. Daar tegenover staat dat er wel voldoende permanganaat moet worden ingebracht om de verontreiniging te oxideren en dat er dus voor het inbrengen van een lagere concentratie meer vloeistof geïnjecteerd moet worden. Ergens zal een optimum moeten worden gevonden tussen de kosten van permanganaat en de kosten en de tijdsduur van de injectiewerkzaamheden. Aanvullende maatregelen om de verspreiding van de injectievloeistof te bevorderen kunnen hierbij ook nuttig zijn. Mogelijkheden hiervoor zijn onder andere airsparging en onttrekking van grondwater.

4. Bij ISCO-saneringen worden in de te saneren bodemzone waterige oplossingen geïnjecteerd en worden meestal ook andere maatregelen genomen die zorgen voor stroming van grondwater. Het is daardoor niet mogelijk concentratiedalingen in het grondwater in monitoringspunten eenduidig toe te schrijven aan chemische oxidatie van de verontreinigingen. Reeds bij meerdere projecten is gebleken dat op basis van concentratiemetingen in het behandelde gebied geen eenduidige conclusies kunnen worden getrokken. Het is daarom van wezenlijk belang een goede validatie uit te voeren. Hiervoor zijn twee opties beschikbaar:
- het meten van verontreinigingsconcentraties buiten het invloedsgebied van de chemische oxidatie
  - het meten van  $^{13}\text{C}$ -gehalten van de verontreiniging
- Daarnaast is ook het meten van rebound na afloop van de sanering noodzakelijk, hoewel dit geen direct informatie over de oorzaak van concentratiedalingen oplevert.

## 7.2 Validatie van permanganaat oxidatie via stabiele isotopen analyse

Het SKB-project dat parallel aan de pilotsanering bij de Rivierenbuurt IJmuiden is uitgevoerd, had als doel het demonstreren van de potentie van stabiele isotopen analyse als methode om chemische oxidatie met permanganaat te valideren c.q. controleren. Geconcludeerd wordt dat het een relevante aanleiding is geweest om het SKB demonstratieproject te koppelen aan het uitvoeringsproject van de pilotsanering.

Uit de laboratoriumexperimenten is gebleken dat oxidatie van CKW met permanganaat een zeer sterk effect heeft op de isotopensamenstelling van de CKW. Dit fractionerende effect kan via de Rayleigh vergelijking worden gekoppeld aan de mate van afbraak. Dit betekent dat er - onafhankelijk van de concentratie - kan worden bepaald hoeveel afbraak van verontreiniging er is opgetreden. Dit maakt stabiele isotopen analyse een geschikt instrument voor het valideren van deze saneringstechniek.

Bij het bepalen van de nulsituatie is een logisch verklaarbaar beeld van de isotopensamenstelling van de verschillende CKW gevonden. In het bovenste, geoxideerde deel van de pilotzone komt voornamelijk Per voor. Dit Per heeft een  $\delta^{13}\text{C}$  van ca. -23 tot -24‰ VPDB, wat binnen de normale range voor Per valt. In het diepere, meer gereduceerde deel van de pilotzone heeft significante natuurlijke omzetting van Per tot Tri en vooral Cis plaatsgevonden. Door de fractionerende werking van deze processen is de  $\delta^{13}\text{C}$  waarde van Per hier duidelijk hoger en ligt tussen de -15 en -20‰ VPDB. Het geproduceerde Cis heeft zoals verwacht een  $\delta^{13}\text{C}$  waarde die lager is dan die van het oorspronkelijke Per (-25 tot -30‰ VPDB). Deze logische nulsituatie maakt een goede interpretatie van het effect van permanganaat oxidatie op de isotopensamenstelling mogelijk.

Omdat de resultaten van de pilotsanering met permanganaat oxidatie bij de Rivierenbuurt IJmuiden niet de gewenste uitkomsten gaven, is in dit geval ook het nut van de <sup>13</sup>C-analyses relatief beperkt gebleven. De CKW-concentraties in de pilotzone zijn niet significant gedaald. Dit is bevestigd door de stabiele isotopen analyses, waaruit blijkt dat de gemiddelde isotopensamenstelling van de CKW niet significant is beïnvloed. Wat dat betreft zijn resultaten van de pilotsanering niet evident genoeg geweest om via het demonstratieproject de te toetsen doelstelling in het veld te kunnen bevestigen.

In samenhang met de gestelde conclusies over ISCO saneringen met permanganaat in het algemeen kan worden gesteld dat een methode voor de validatie van ISCO-saneringen in veel gevallen gewenst of zelfs noodzakelijk is. De resultaten van dit project bevestigen dat stabiele isotopen analyse een potentieel waardevolle methode is om ISCO met permanganaat te valideren. Bij de pilotsanering in IJmuiden is echter onvoldoende chemische oxidatie van CKW opgetreden om dit in het veld te kunnen bevestigen.



# Bijlage

# 1

**Chronologie geval Rivierenbuurt IJmuiden**



<<Start enclosure text>>





# Bijlage

## 2

Locatie-overzicht







# **Bijlage**

## **3**

**Analyseresultaten laboratorium experiment**



tijd (min)	Per		Tri		Cis		Trans	
	(µg/L)	‰ VPDB	(µg/L)	‰ VPDB	(µg/L)	‰ VPDB	(µg/L)	‰ VPDB
0	6200	-27,00	8.000	-25,62	9.200	-25,73	500	-32,48
3	6.000	-26,04	2.800	-0,83	3.800	-1,46	230	-19,79
6	5.600	-25,66	1.400	11,20	1.800	17,30	120	-1,41
9	5.500	-24,70	1.000	24,27	840	38,63	61	24,29
12	5.700	-24,23	670	33,43	440	58,91	34	35,31
15	5.500	-23,55	470	48,66	210	78,20	15	50,34
20	5.400	-22,72	240	63,56	67	101,63	<dl	nd
25	5.000	-21,88	100	83,32	20	130,83	<dl	nd
30	5.100	-21,13	54	100,64	7	154,39	<dl	nd
60	4.400	-16,29	<dl	nd	<dl	nd	<dl	nd
120	3.100	-6,22	<dl	nd	<dl	nd	<dl	nd
240	2.100	15,31	<dl	nd	<dl	nd	<dl	nd
240*	6.000	nd	7.800	nd	9.200	nd	95	nd

Nd: niet geanalyseerd