

Geochemische processen voor NA

TI-KVIV studiedag Bodemsanering
De geologische insteek
10 mei 2007, Antwerpen

Johan Gemoets, Vito, Mol
Frank Volkering, Tauw bv



May 3, 2007

confidential – © 2005, VITO NV – all rights reserved



Overzicht

- Natuurlijke attenuatie
- Abiotische processen in NA
- SKB-project nieuwe processen achterNA
- Resultaten labotesten abiotische afbraak
- Isotopenanalyse
- veldwerk
- Conclusies



Definitie natuurlijke attenuatie

US-EPA - OSWER Directive 1999

- betrouwen op natuurlijke attenuatieprocessen,
- in het kader van een zorgvuldig gecontroleerde en bewaakte aanpak van bodemsanering,
- om site-specifieke saneringsdoelstellingen te bereiken
- binnen een tijds kader dat redelijk is in vergelijking met dat van meer actieve saneringsmethoden



Natuurlijke attenuatie : processen

Fysische, chemische of biologische processen

- die zonder menselijke ingreep zorgen voor een vermindering
- van de massa, volume, concentratie, toxiciteit of mobiliteit
- van verontreinigingen in de bodem of het grondwater



Natuurlijke attenuatie : processen

- dispersie
- verdunning
- vervluchtiging
- sorptie en neerslagvorming
- chemische of biologische
 - afbraak
 - transformatie
 - stabilisatie



May 3, 2007

confidential – © 2005, VITO NV – all rights reserved



Chemische processen NA

- Hydrolyse, - substitutie- en eliminatiereacties
- redox-reacties
- neerslagvorming

- weinig belangrijk t.o.v. biologische omzettingen (???)
- bvb hydrolyse van 1,1,1-TCA
- Chemische afbraak door vaste bodembestanddelen



Biologisch afbraakpotentieel voor VOCL

Degradation Process	Compound ^{a/}											
	Chloroethenes				Chloroethanes				Chloromethanes			
	PCE	TCE	DCE	VC	PCA	TCA	DCA	CA	CT	CF	MC	CM
Aerobic Oxidation	N	N	P	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	P
Aerobic Cometabolism	N	Y	Y	Y	P	P	P	P	N	Y	Y	P
Anaerobic Oxidation	N	N	Y	Y	N	N	Y	P	N	N	Y	P
Direct Anaerobic Reductive Dechlorination	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Cometabolic Anaerobic Reduction	Y	Y	Y	Y	P	Y	Y	P	Y	Y	Y	P
Abiotic Transformation	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

Modified from ITRC (1998) using references listed in Table 2.2.

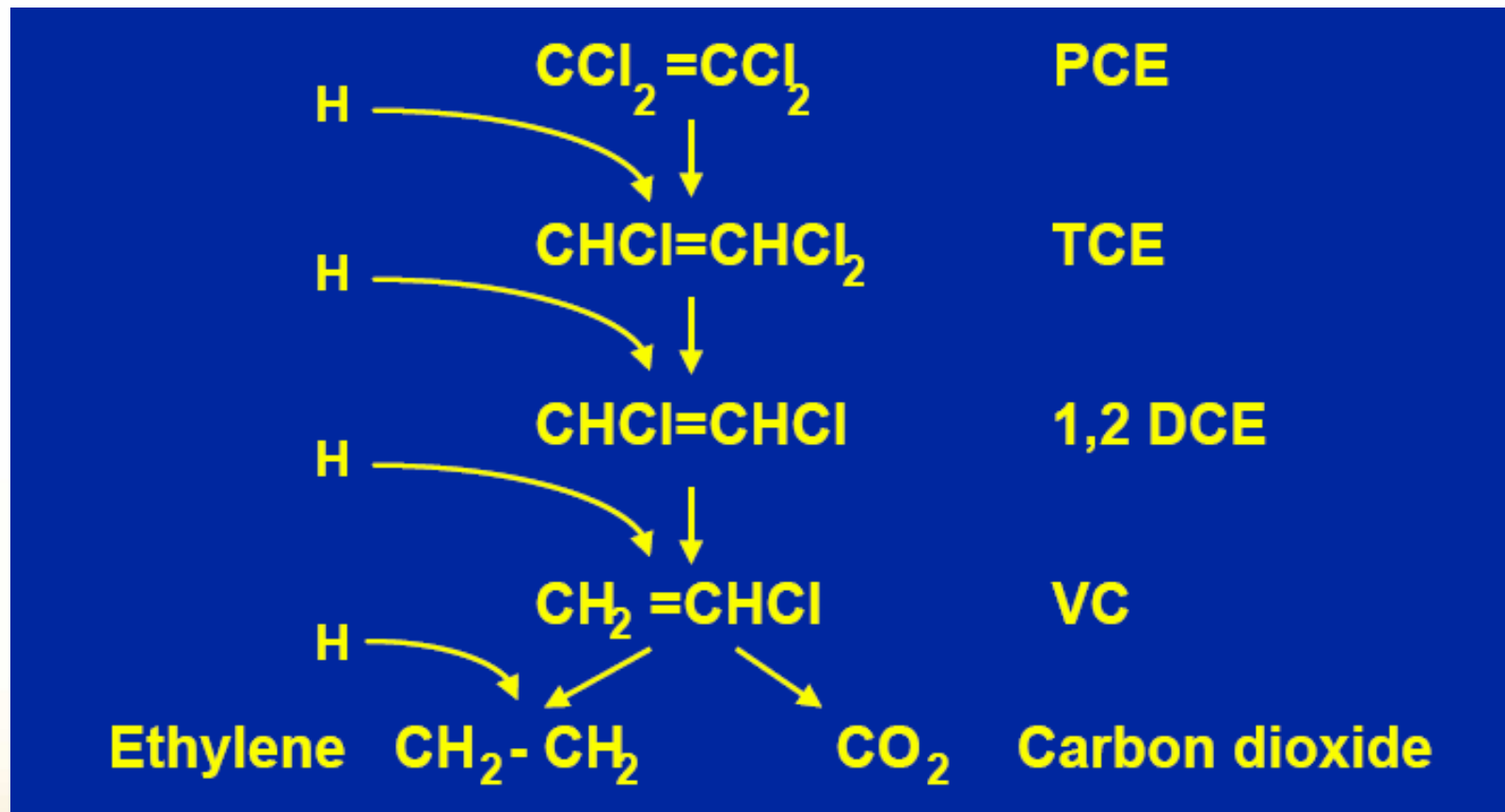
^{a/} PCE = tetrachloroethene, TCE = trichloroethene, DCE = dichloroethene, VC = vinyl chloride, PCA = tetrachloroethane, TCA = trichloroethane, DCA = dichloroethane, CA = chloroethane, CT = carbon tetrachloride, CF = chloroform, MC = methylene chloride, CM = chloromethane.

N = Not documented in the literature.

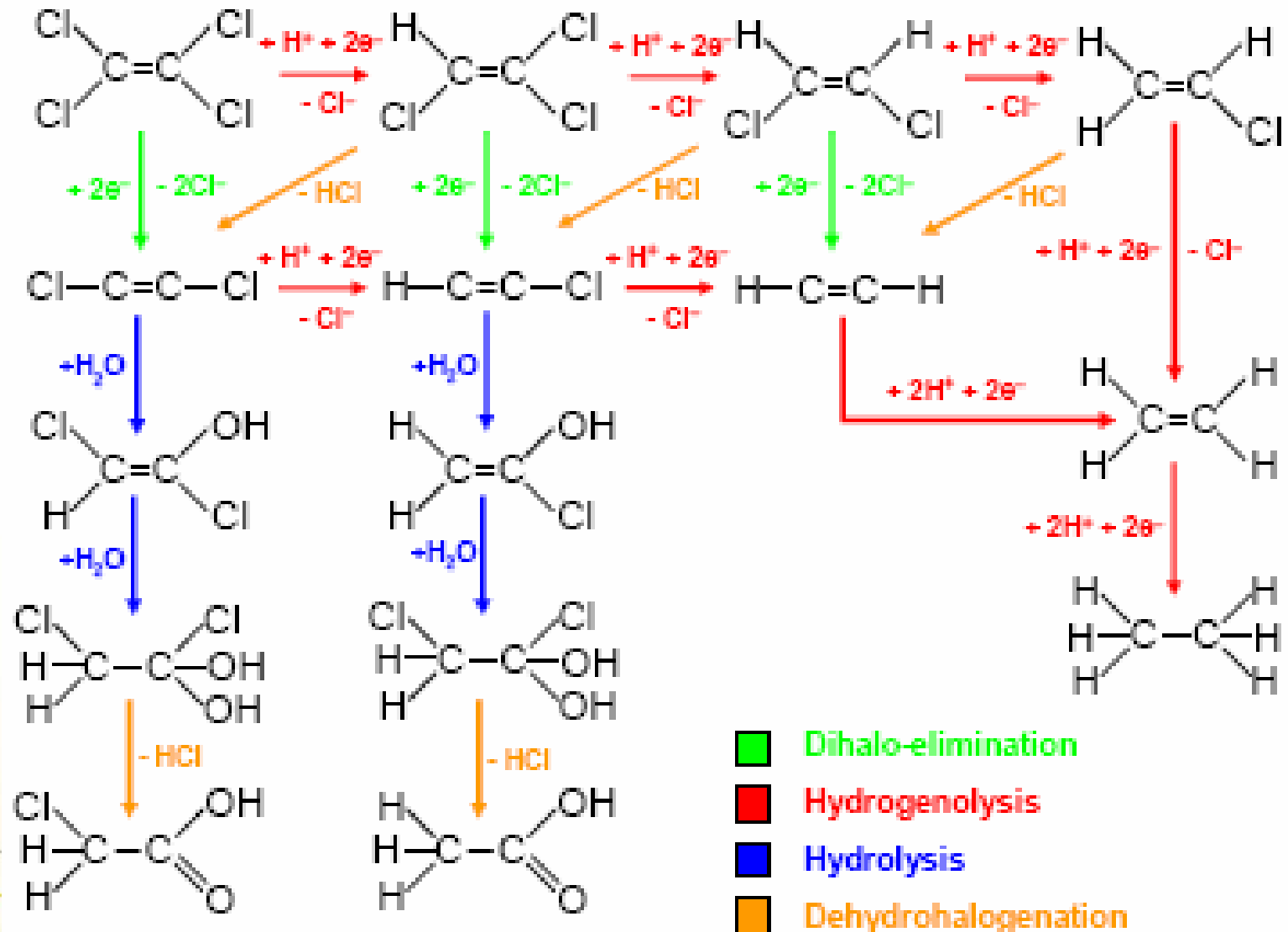
Y = Documented in the literature.

P = Potential for reaction to occur but not well documented in the literature.

Sequentiële reductieve dehalogenering bvb microbiële halorespiratie



Abiotische afbraak chloorethenen



Abiotische afbraak door vaste bodembestanddelen

Vooraf chemische reductie door ijzer(II)houdende “mineralen” of door Fe(II) op Fe(III)-mineralen (* aangetoond)

- Pyriet *, Marcasiet FeS_2
- Mackinawiet*, troiliet FeS
- Sideriet (FeCO_3) *
- Chalcopyriet (CuFeS_2)
- Fe(II)-silicaten/klei
- Ijzer(II)sulfide biogeen?
- Magnetiet (Fe_3O_4) *
- Green rust $(\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ *
- Greigiet (Fe_3S_4)
- Goethiet $(\alpha\text{-FeOOH}; \text{Fe(III)})$ *

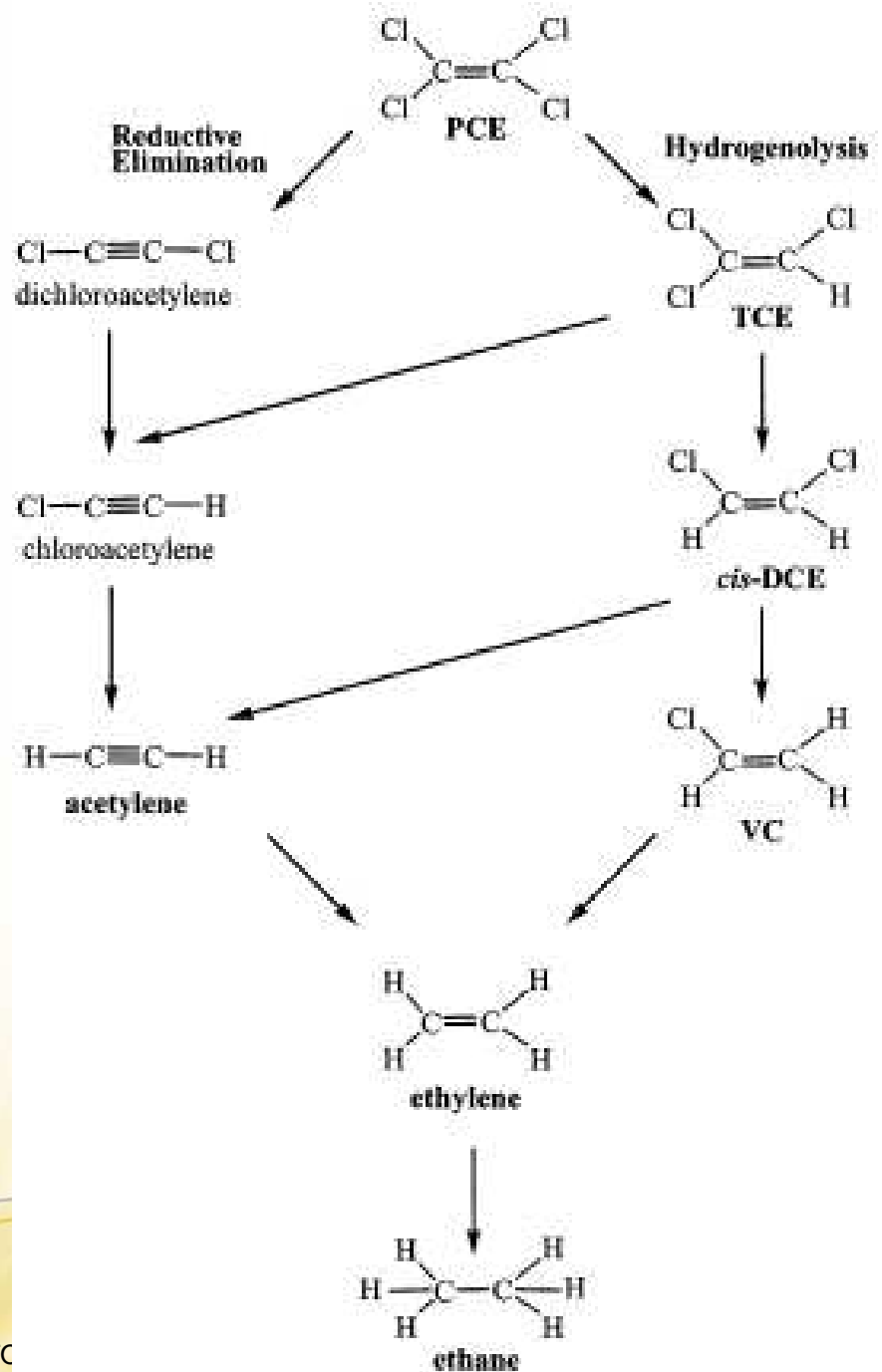


Abiotische afbraak chloorethenen

Lee & Bachelor (ES&T, 2002)

Acetyleen als veldindicator?

Chlooracetylenen onstabiel



Abiotische afbraak : reactiviteit

- Lee & Bachelor (ES&T, 2002), chloorethenen
 - Pyriet 23-40 x reactiever dan magnetiet
 - Green rust 3-8 x reactiever dan pyriet
 - Acetyleen is belangrijkste afbraakproduct
- Elsner et al (2004) : Hexachloorethaan en 4-chloro-nitrobenzeen :
 - Ijzersulfiden > ijzer(II)oxiden > ijzer(II)carbonaat
- Chroom(VI)
- Chloorbenzeen
- Nitraat
- Alachlor
- CCl₄ (tot CHCl₃ door goethiet),
-



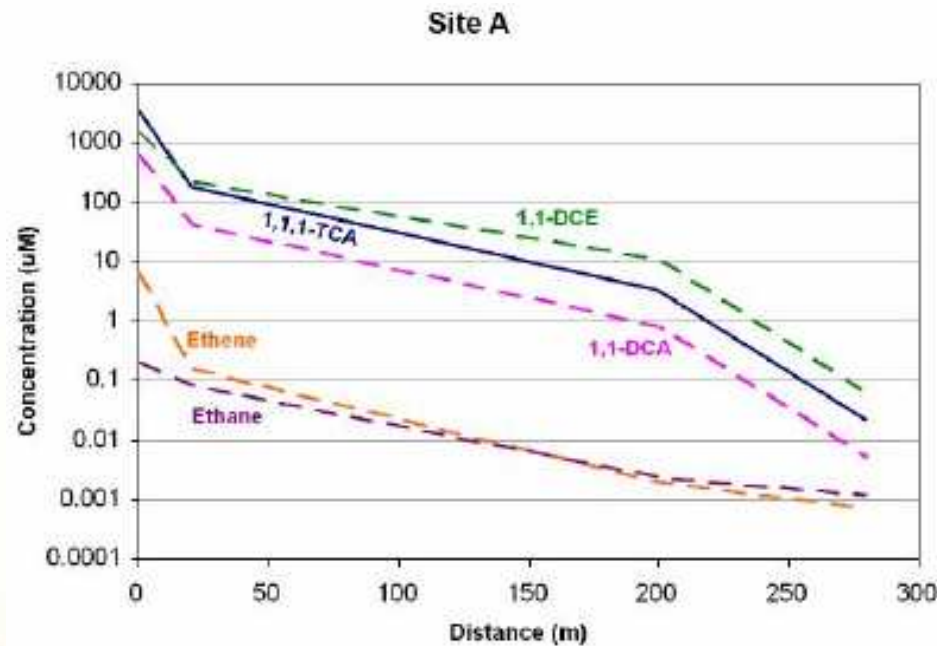
Aantonen van abiotische afbraak

- Kaart met molaire concentraties van VOCL versus afstand (*Brown R.A, 2006*)
 - biologische afbraak : Divergent patroon (sequentiële chloorafsplitsing)
 - abiotische afbraak : parallel patroon (?)
 - NA? Corrigeer voor verdunning, dispersie (model)
- Mineralogische analyse met XRD en bepaling van totaal gereduceerd ijzer in bodemstalen
- afbraakproducten zoals acetyleen en acetaat in grondwater (? Persistentie?)
- Microcosm tests gericht op abiotische afbraak
- CSIA ?

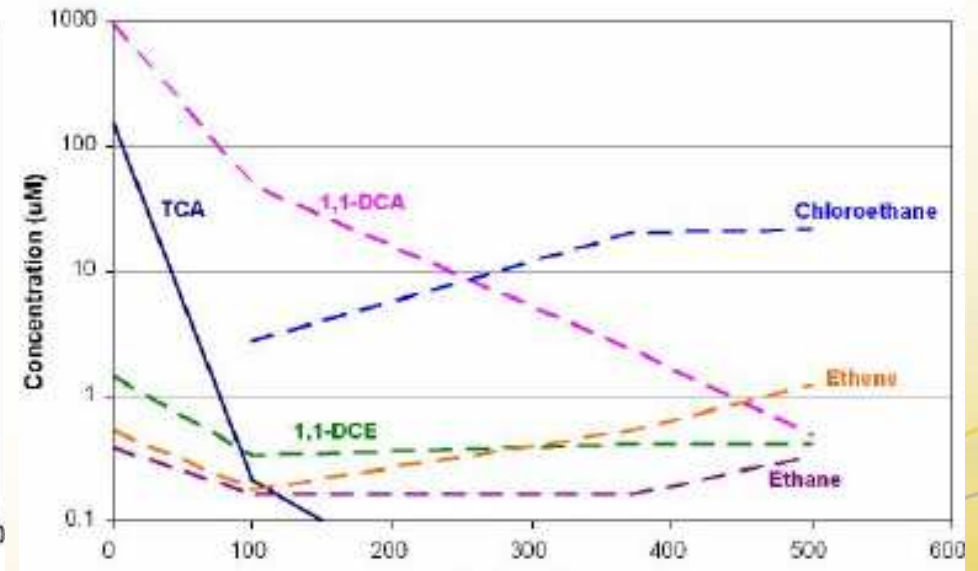


Aantonen abiotische NA - pluimbeeld

Abiotisch - parallel



Biotisch - serieel



(Brown, R.A. et al, 2006)



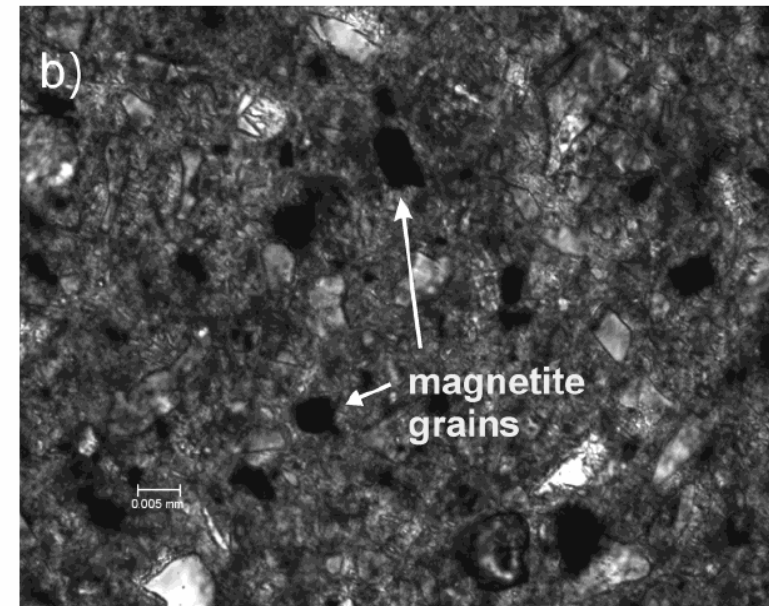
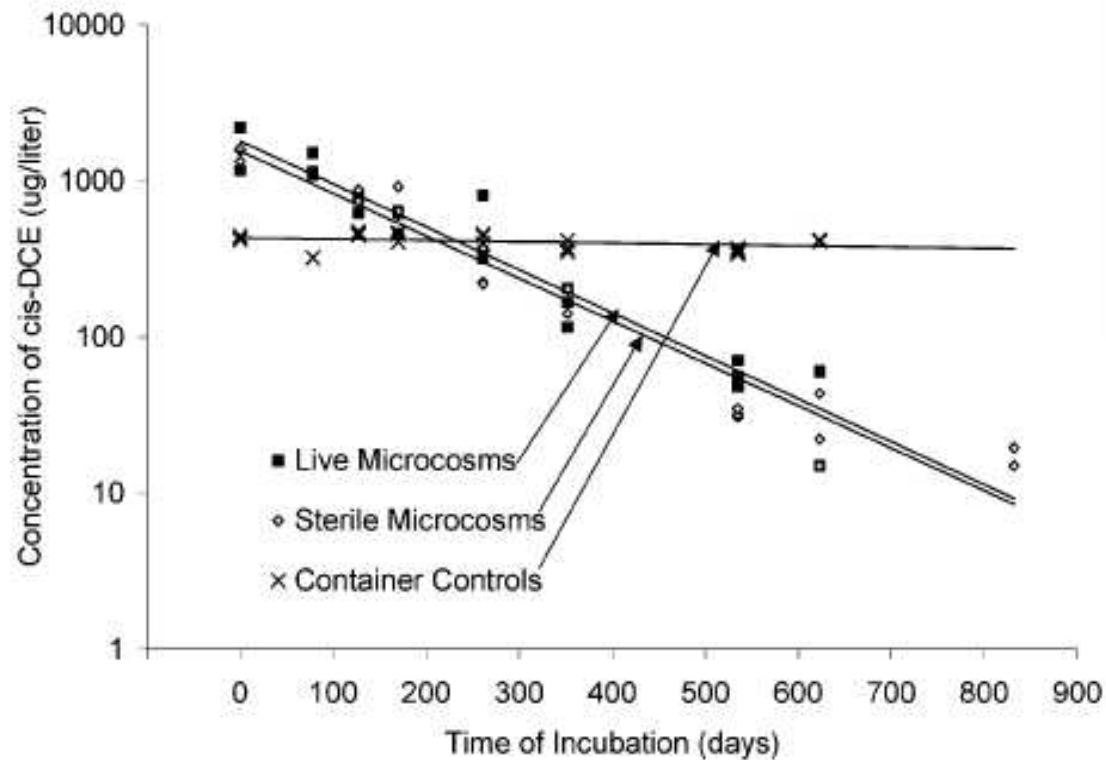
May 3, 2007

confidential – © 2005, VITO NV – all rights reserved



Microcosm test met veldmateriaal

ML. Ferrey et al. ES&T (2004) 38, 1746
Afbraak c1,2-DCE



SKB-project - Natuurlijke processen achterNA

- Vito (Cofinanciering door OVAM)
 - labotesten abiotische NA van VOCL door ijzermineralen
 - Identificatie van unieke dochterproducten om AbNA in veld aan te tonen
 - Aanvullen van OVAM-protocol NA voor abiotische NA
- TNO-NITG
 - Stabiele isotopenanalyse op stalen van labotesten van Vito
 - Is er een karakteristieke isotopenshift voor AbNA?
 - Toepassing van CSIA op grondwaterstalen van veldonderzoek
- Tauw (NL)
 - Penvoerder
 - aantonen NA in het veld (6 sites) op basis van karakteristieke dochterproducten én stabiele isotopen-analyse
- VU Amsterdam
 - Mathematische modellering van AbNA voor testlocaties, inclusief CSIA



Batchtest voor CSIA : condities

Matrix:

- Controle (gegloeid Mols zand)
- Pyriet (FeS_2)
- Ijzersulfide $> 99,9\%$ (Fe(II) ; FeS)
- Magnetiet (Fe(II)+Fe(III) ; Fe_3O_4)
- Goethiet (Fe(III) ; $\alpha\text{-FeOOH}$)
- Mols zand met Fe(II) sulfaat

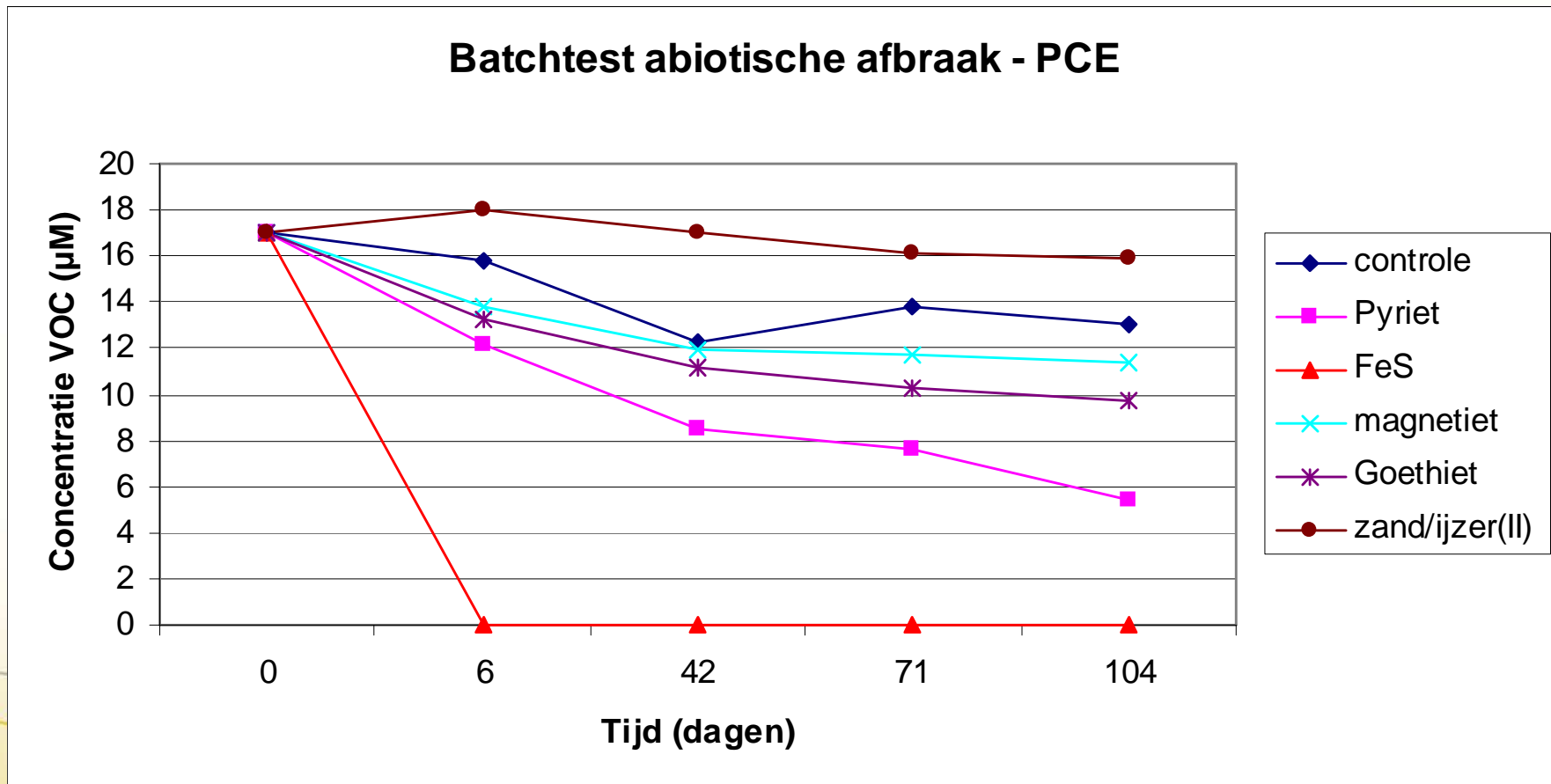
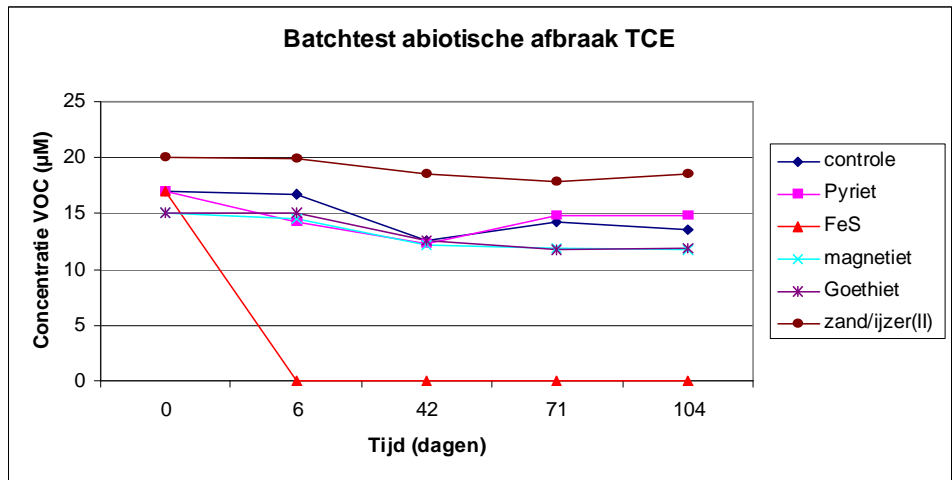
Testcondities

- Mengsel van PCE, TCE, c1,2-DCE en VC in artificieel grondwater
- Alle condities gesteriliseerd en strikt anaëroob

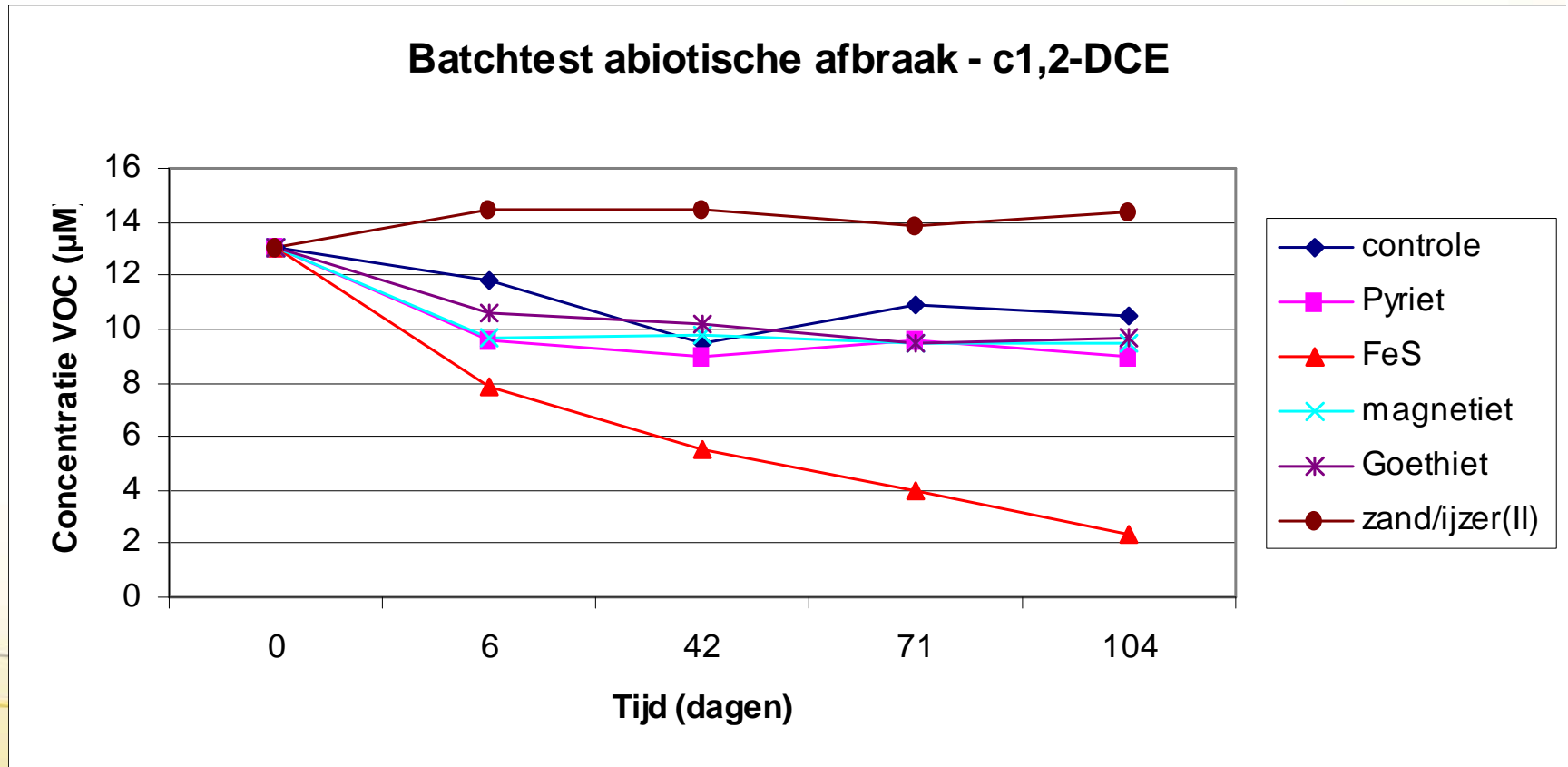
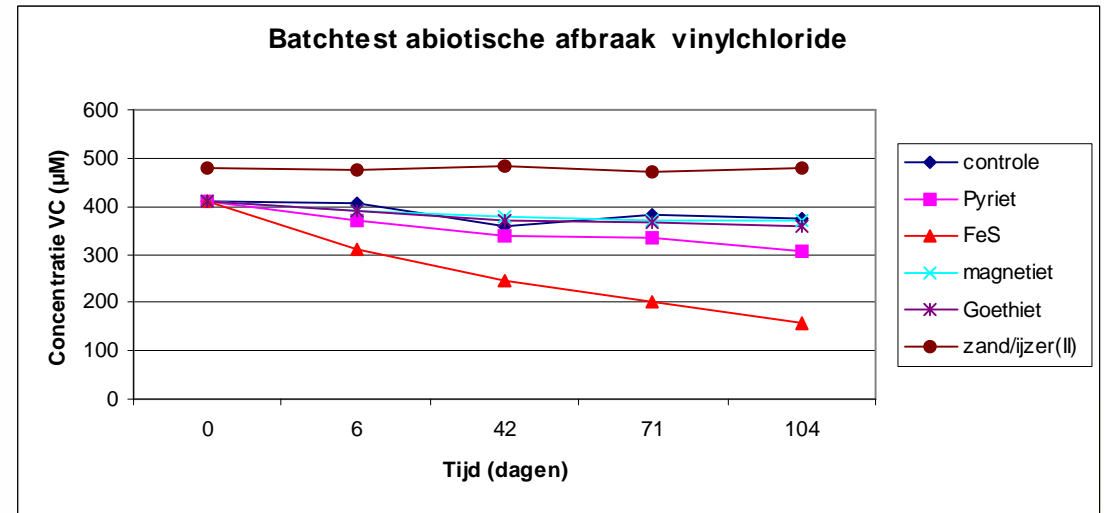


Batchtest voor CSIA

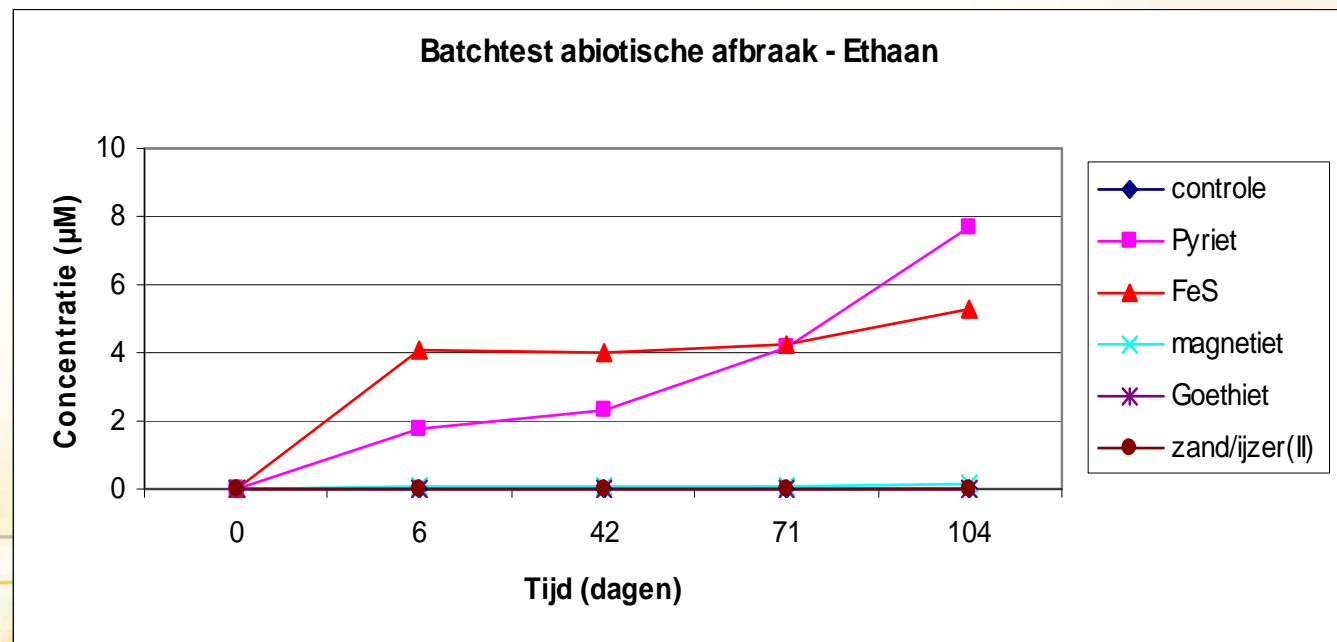
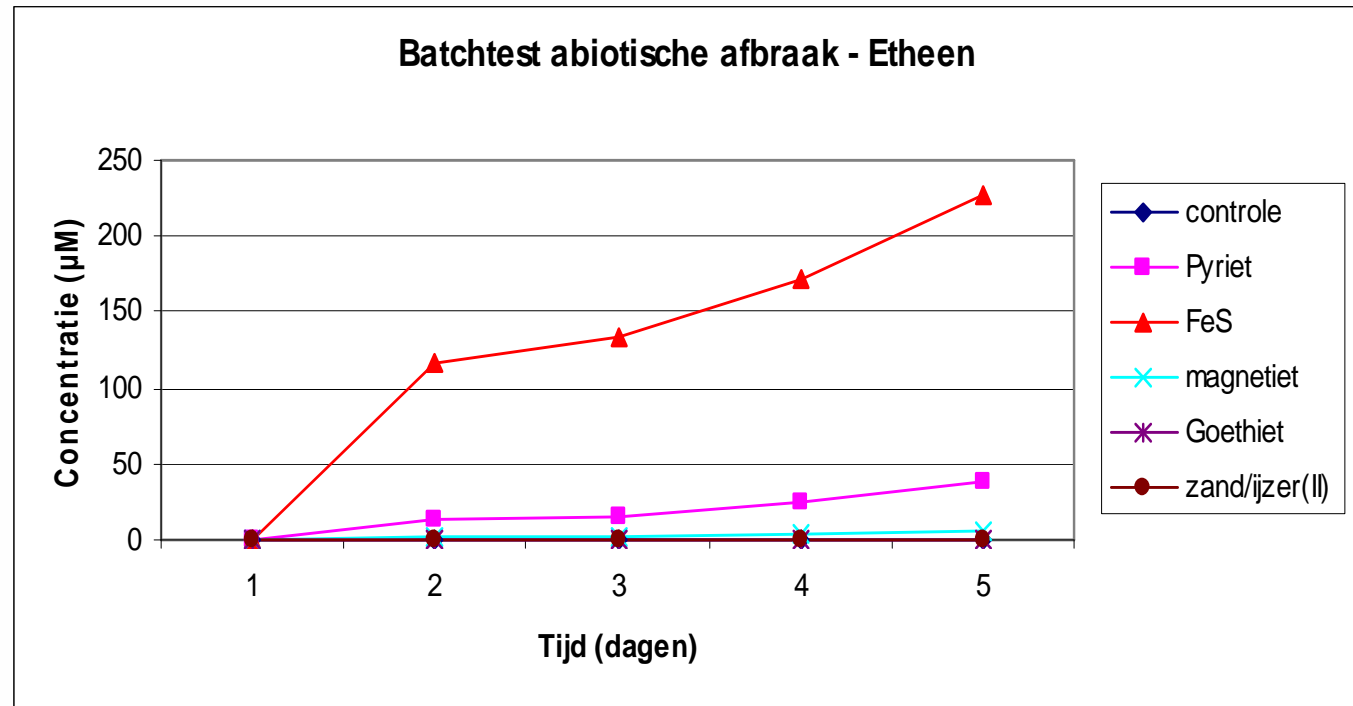
Snelle afbraak PCE en TCE met FeS



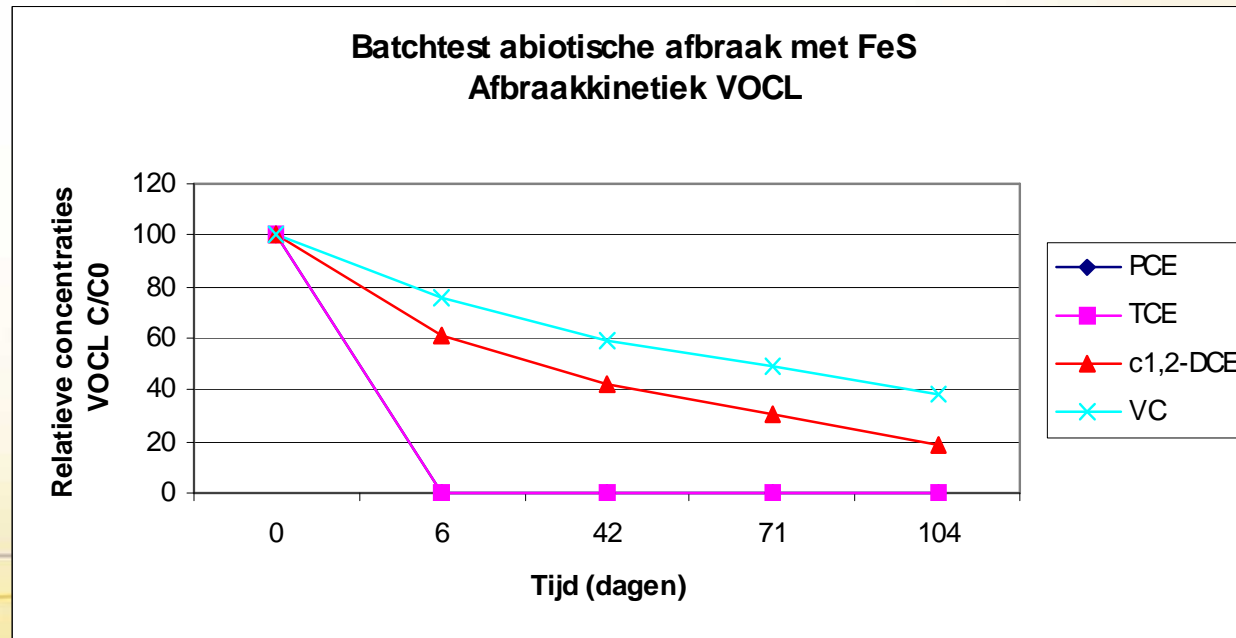
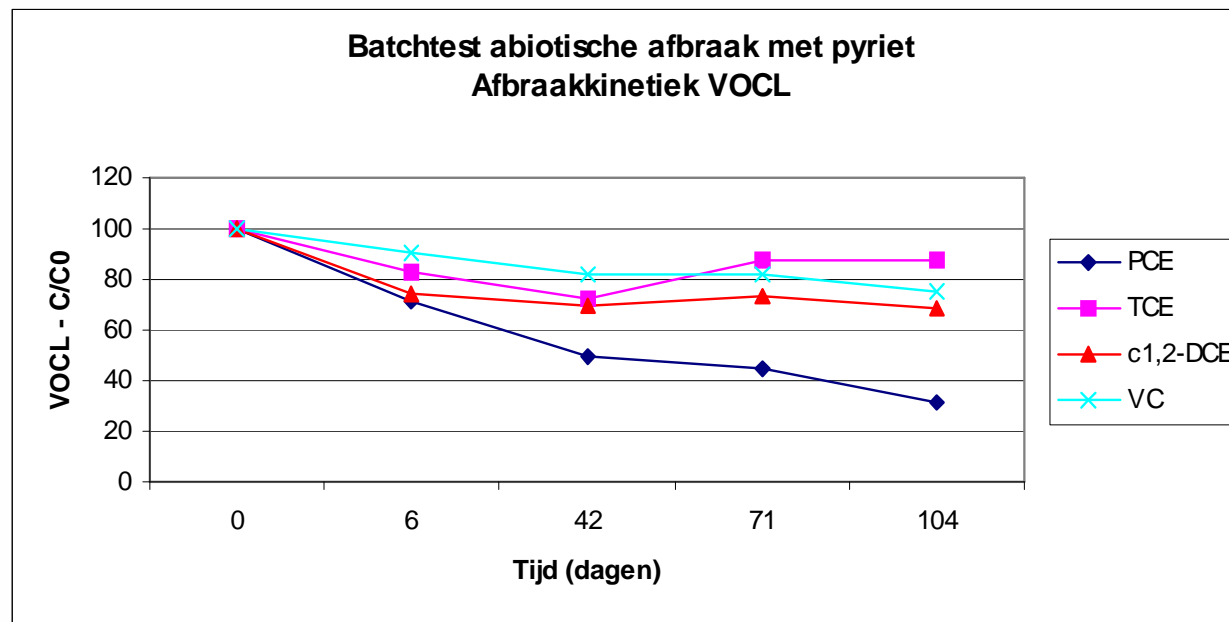
Batchtest voor CSIA



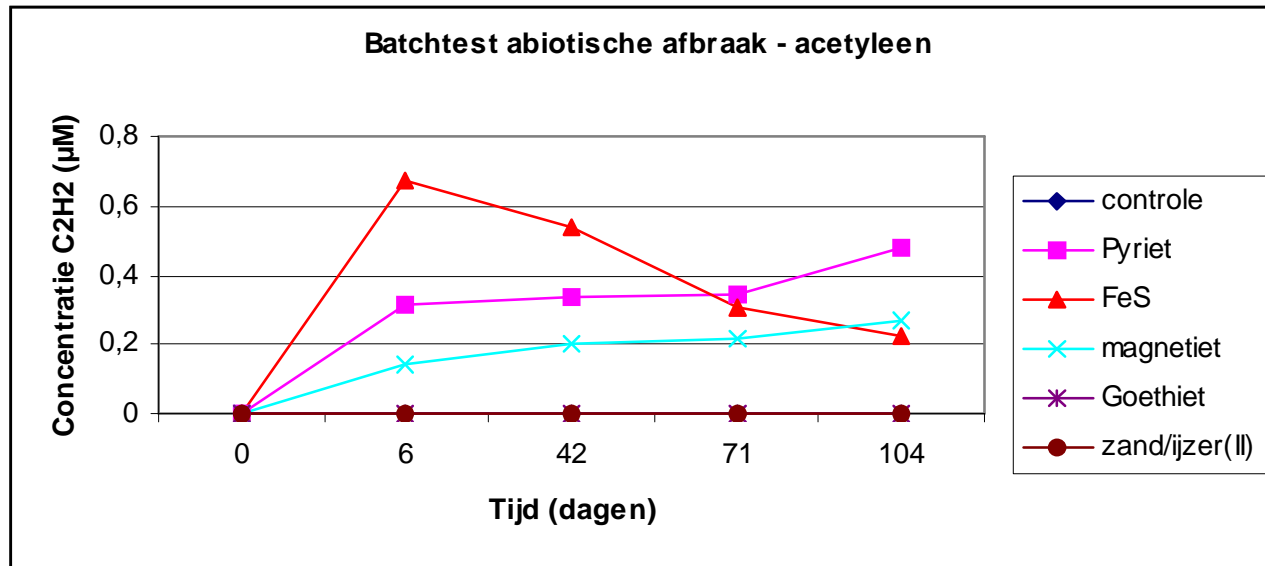
Batchtest voor CSIA



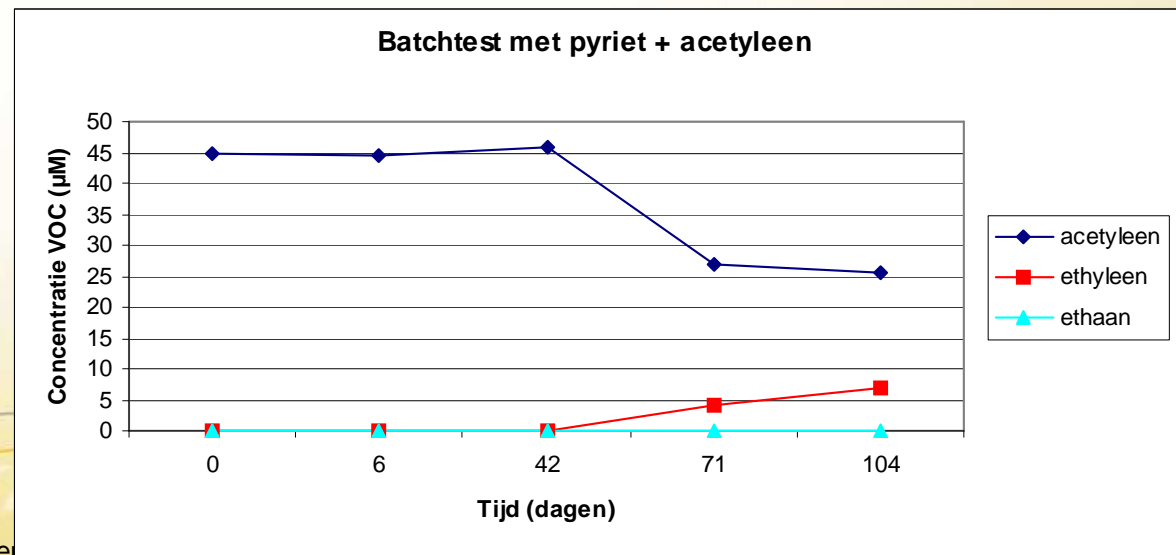
Batchtest voor CSIA



Batchtest voor CSIA : acetyleen

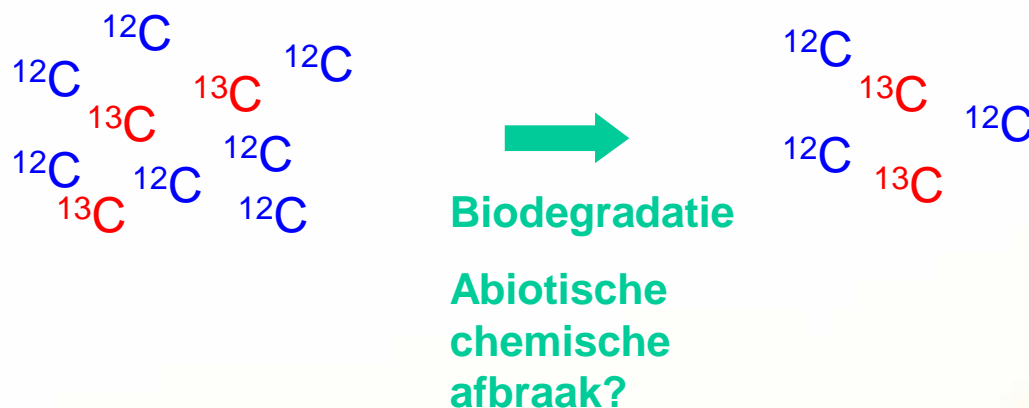


Afbraakproduct acetyleen wordt ook omgezet in ethyleen ... veldindicator?



Analyse van stabiele isotopen voor meten van NA

PRINCIPE



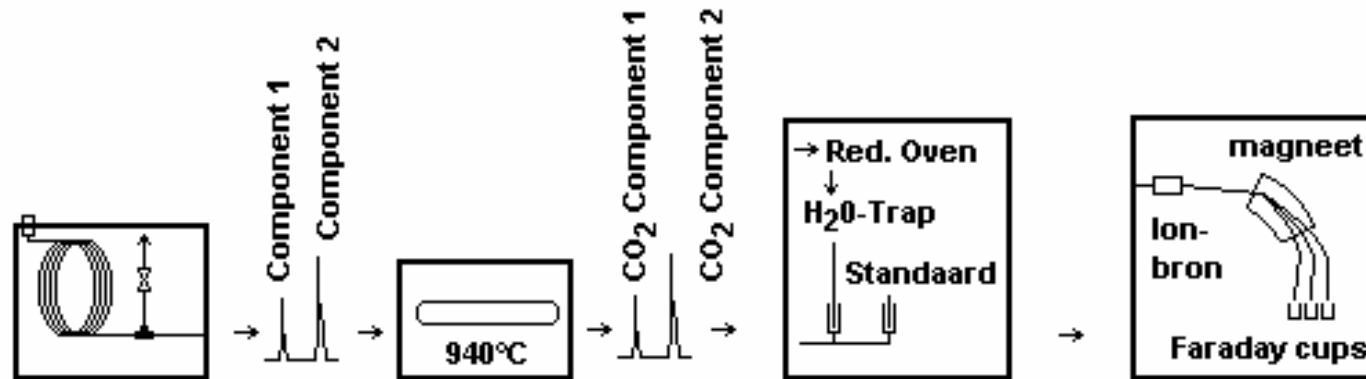
→ verrijking met ^{13}C van het resterende pollutant (isotoop fractionering)

Of ↗ $\delta^{13}\text{C}$ -waarde



Component-specifieke Isotoopanalyse

- Gaschromatograaf – isotoop ratio massaspectrometer (GC-IRMS)



Analyse van stabiele isotopen voor meten van NA

- Koolstofisotopen ^{12}C en ^{13}C (1,1%)
- waterstofisotopen ^1H en ^2H (0,0015%)
- Chloor- en zwavelisotopen
- **Metten in verontreinigingen:**
direkt bewijs van afbraak in het veld mogelijk
Hoeveel % van de verontreiniging is reeds afgebroken?



Stabiele isotoopanalyse

- Isotoopwaarden uitgedrukt in de δ -notatie met promille (‰)

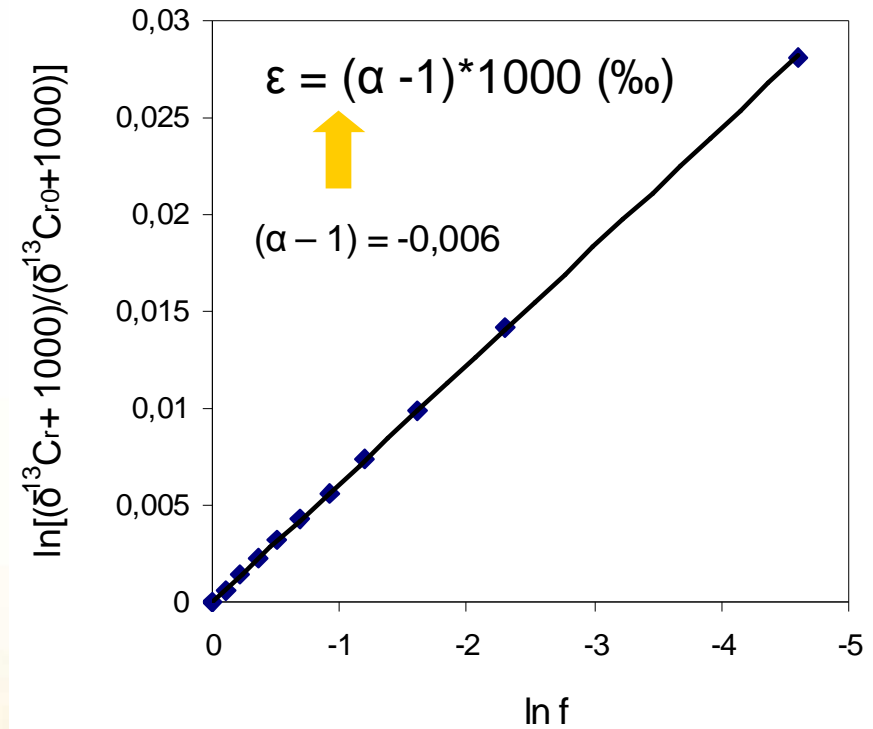
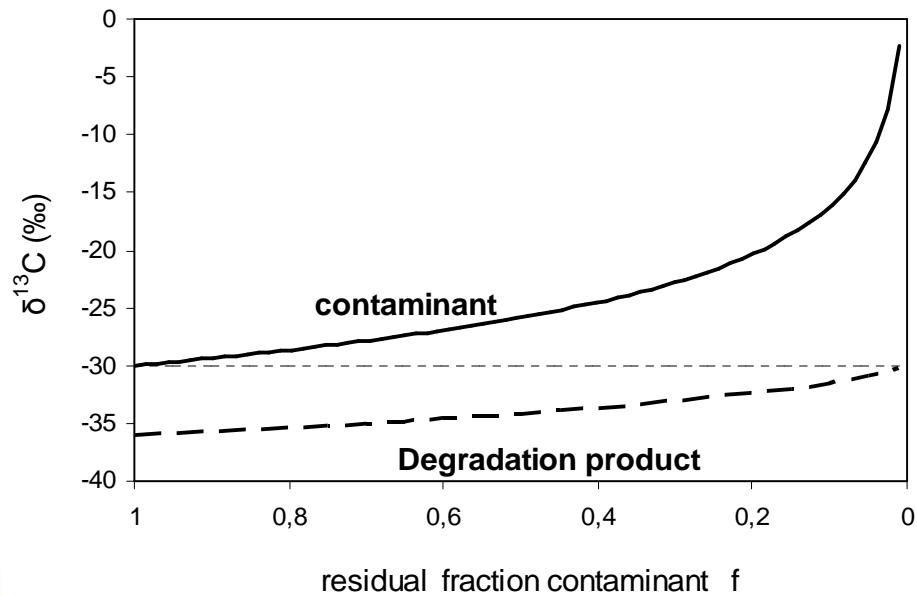
$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{reference}}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰ VPDB})$$

$$R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$$


VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite



Biodegradation – Rayleigh plot



Analyse van stabiele isotopen voor meten van NA

- Voordelen van CSIA
 - Bewijs van afbraak voor specifieke componenten
 - Isotoopverhouding weinig beïnvloed door andere in-situ processen: sorptie, dispersie,...
 - In principe eenvoudigere kwantificering
-  In-situ echter ook niet altijd vanzelfsprekend



Nieuwe processen achterNA - Veldwerk



May 3, 2007

confidential – © 2005, VITO NV – all rights reserved



Besluiten

- Abiotische afbraak van grondwaterverontreinigingen is een nieuwe component in NA-verhaal
- Ijzersulfide, pyriet, magnetiet en green rust
- Grote verschillen in kinetiek tussen mineralen én VOCL
- Microcosm studies voor aantonen in labo
- Unieke dochterproducten/tracers meetbaar in het veld?
- Stabiele isotopen-analyse voor veldmetingen?



Referenties

Butler, E.C., K.F. Hayes. 1999. Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide. ES&T 33, 2021-2027.

Lee, W., B.Batchelor. 2002a. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and Magnetite. ES&T 36 (23) 5147-5154.

Lee, W., B.Batchelor. 2002b. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green rust. ES&T 36 (24) 5348-5354

Elsner, M., R.P. Schwarzenbach, S.B. Haderlein. 2004. Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. ES&T 38, 799-807.

Brown, R.A., Hines, R.H., Leahy, M.C., Cho, J. "Abiotic and Biotic Pathways in chlorinated Solvent Natural Attenuation" in Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds – 2006, Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and recalcitrant Compounds (Monterey, CA, may 2006).



Meer informatie?

J.Gemoets
Milieu- en Procestechologie
Vito nv
Boeretang 200
2400 MOL
Tel. 014 33 51 32
Fax 014 58 05 23
E-mail: johan.gemoets@vito.be

F. Volkering
Tauw bv
Soil and Groundwater Department
PO Box 133, 7400 AC Deventer,
Nederland
E-mail frank.volkering@tauw.nl
Tel +31 5706 99795
Fax +31 570699666

Met dank aan SKB en OVAM voor co-financiering



May 3, 2007

confidential – © 2005, VITO NV – all rights reserved

