

SV-206

Kennisdocument

Isotopen analyse bij onderzoek naar
bodem- en grondwaterverontreinigingen

drs. H. Jonker (Vrije Universiteit Amsterdam)
dr. ir. F. Volkering (Tauw bv, Deventer)

september 2001

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©" Kennisdocument Isotopen analyse bij onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen", september 2001, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Titel rapport

Kennisdocument Isotopen analyse bij onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen

SKB rapportnummer

SV-206

Project rapportnummer

SV-206

Auteur(s)

drs. H. Jonker
dr.ir. F. Volkering

Aantal bladzijden

Rapport: 74
Bijlagen: 25

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Tauw bv, Deventer (dr. ir. F. Volkering, 0570-699795)
Vrije Universiteit Amsterdam (drs. J. Groen, 020-4447330)
Rijksuniversiteit Groningen (prof. dr. H.A.J. Meijer, 050-3734760)
University of Toronto
Universität Bern

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Vrijwel alle elementen op aarde bestaan uit meerdere isotopen (atomen van hetzelfde element met een verschillend atoomgewicht). De karakteristieke isotopensignatuur van veel verontreinigingen en de veranderingen in isotopensamenstelling die optreden tijdens specifieke bodemprocessen kunnen unieke informatie geven over de oorsprong van verontreinigingen en over hun lot in de bodem. Nieuwe extensieve sanerings- of beheersvarianten, zoals bijvoorbeeld natuurlijke afbraak en reactieve zones, vereisen een verhoogd inzicht in bodemprocessen. Door de invoering van het nieuwe bodembeleid zal het begrijpen en voorspellen van (natuurlijke) bodemprocessen een grotere rol in het bodemonderzoek gaan spelen. Isotopen analyse is een veelbelovende methode om een deel van de hiervoor benodigde informatie te verkrijgen.

Het doel van dit kennisdocument is het ontsluiten van de bestaande kennis op het gebied van isotopen analyse en deze kennis toegankelijk maken voor degenen die in hun alledaagse werkzaamheden te maken hebben met onderzoek naar bodemverontreinigingen, zoals milieuadviseurs, ambtenaren van het bevoegd gezag, milieumedewerkers van bedrijven, etc.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:****Vrije trefwoorden:**

Titel project

Kennisdocument Isotopen analyse bij onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen

Projectleiding

Tauw bv, Deventer
(dr. ir. F. Volkering, tel. 0570-699795)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

VOORWOORD

Begin 1999 werd door een consortium bestaande uit de Vakgroep Hydrologie van de Vrije Universiteit Amsterdam en het Centrum voor IsotopenOnderzoek van de Rijksuniversiteit Groningen bij de SKB een voorstel ingediend voor een onderzoeksproject naar "de mogelijkheden van natuurlijke isotopen en tracers voor de evaluatie van in situ bioremediatie". Hoewel dit voorstel inhoudelijk positief werd beoordeeld, is het niet gehonoreerd omdat de SKB-projecten een breed consortium vereisen. Naar aanleiding van dit ingediende voorstel en eigen positieve ervaringen met de toepassing van isotopen analyse heeft Tauw vervolgens het initiatief genomen tot het indienen van een nieuw projectvoorstel getiteld "Toepassing van isotopen analyse bij onderzoek naar bodemverontreinigingen". Hierin was naast fundamenteel onderzoek ook een praktijkgericht gedeelte opgenomen en was het consortium uitgebreid met twee andere kennisinstellingen, te weten de Universiteiten van Toronto en Bern, alsmede een aantal eindgebruikers, namelijk Dow Benelux nv en de Provincies Drenthe, Gelderland en Noord-Brabant. In maart 2000 is dit projectvoorstel definitief door de SKB goedgekeurd, zodat het gelijknamige project per 1 april 2000 van start is gegaan.

Als eerste resultaat van het bovengenoemde project ligt het "Kennisdocument Isotopen analyse bij onderzoek naar bodemverontreinigingen" voor u. Dit document geeft een overzicht van huidige stand van zaken van de kennis van en de ervaring met isotopen analyse voor onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen. Het uitvoerend consortium hoopt dat dit kennisdocument dermate verhelderend is dat het veel geraadpleegd zal worden en mede zal leiden tot een stimulering van de toepassing van isotopen analyse in de praktijk.

september 2001

INHOUD

		SAMENVATTING	VII
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Het kennisdocument	1
	1.2	Leeswijzer	2
	1.3	De plaats van isotopen analyse in het bodemonderzoek	3
Hoofdstuk	2	THEORIE	5
	2.1	Isotopen en hun voorkomen	5
	2.2	Radioactieve isotopen	6
	2.3	Stabiele isotopen	6
	2.4	Eigenschappen van isotopen	7
	2.5	Isotopenfractionering en Rayleigh distillatie	9
	2.6	Fractionerende processen	11
Hoofdstuk	3	KARAKTERISERING VAN GRONDWATERSTROMING EN STOFTRANSPORT	13
	3.1	Toepassingsgebieden en onderzoeksprincipes	13
	3.1.1	Inleiding	13
	3.1.2	Herkomst en menging van watertypen	13
	3.1.3	Ouderdom en transportsnelheid	14
	3.1.4	Diffusie	15
	3.2	Isotopen ter bepaling van herkomst en menging	15
	3.2.1	Stabiele en niet-reactieve parameters	15
	3.3	Isotopen ter bepaling van ouderdom en stroomsnelheid	20
	3.3.1	Radioactieve isotopen voor absolute datering	20
	3.3.2	Overige isotopen en chemische parameters als "event markers"	24
	3.4	Isotopen ter bepaling van diffusiesnelheid	27
Hoofdstuk	4	HYDROGEOCHEMISCHE KARAKTERISERING	29
	4.1	Inleiding	29
	4.2	Redoxprocessen en redoxzonering	31
	4.3	Koolstof	32
	4.3.1	Koolstofbronnen en hun ¹³ C en ¹⁴ C waarden	32
	4.3.2	Reacties en fractionering	35
	4.4	Zuurstof	40
	4.4.1	Zuurstofbronnen	40
	4.4.2	Reacties en fractionering.	40
	4.5	Nitraat	41
	4.5.1	Nitraatbronnen	41
	4.5.2	Nitraat afbraak (denitrificatie) en fractionering	41
	4.6	Mangaanoxides	42
	4.6.1	Bronnen	42
	4.6.2	Reacties (mangaanreductie) en fractionering	42
	4.7	IJzeroxides	43
	4.7.1	Bronnen	43
	4.7.2	IJzerreductie en fractionering	43
	4.8	Sulfaat	44
	4.8.1	Bronnen	44
	4.8.2	Sulfaatreductie en fractionering	45

Hoofdstuk	5	VERONTREINIGINGSSPECIFIEKE TOEPASSINGEN	47
	5.1	Inleiding	47
	5.1.1	Karakteriseren van verontreinigingen	48
	5.1.2	Aantonen van (natuurlijke) afname	48
	5.2	Aromatische koolwaterstoffen	49
	5.2.1	BTEX	49
	5.2.2	Overige mono-aromatische verontreinigingen	52
	5.2.3	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	53
	5.3	Gechloreerde koolwaterstoffen	54
	5.3.1	Gechloreerde alifatische koolwaterstoffen	54
	5.3.2	Overige chloorkoolwaterstoffen	57
	5.4	Minerale olie	57
	5.5	N-houdende koolwaterstoffen	58
	5.5.1	TNT	58
	5.6	Zware metalen	58
	5.6.1	Inleiding	58
	5.6.2	Toepassingen van isotopen analyse	60
	5.7	Overige verontreinigingen	61
	5.7.1	Nitraat	61
	5.7.2	Cyanide	63
Hoofdstuk	6	CONCLUSIES EN VOORUITZICHTEN	65
		LITERATUUR	67
Bijlage	A	PRAKTISCHE INFORMATIE OVER ISOTOPEN ANALYSE PER ELEMENT	
Bijlage	B	ANALYSE TECHNIEKEN	
Bijlage	C	ISOTOPEN LABORATORIA	
Bijlage	D	SAMENVATTING INTERVIEWS	
		LITERATUUR BIJLAGEN	

SAMENVATTING

Kennisdocument Isotopen analyse bij onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen

Inleiding

Vrijwel alle elementen op aarde bestaan uit meerdere isotopen (atomen van hetzelfde element met een verschillend atoomgewicht). De karakteristieke isotopensignatuur van veel verontreinigingen en de veranderingen in isotopensamenstelling die optreden tijdens specifieke bodemprocessen kunnen unieke informatie geven over de oorsprong van verontreinigingen en over hun lot in de bodem. Nieuwe extensieve sanerings- of beheersvarianten, zoals bijvoorbeeld natuurlijke afbraak en reactieve zones, vereisen een verhoogd inzicht in bodemprocessen. Door de invoering van het nieuwe bodembeleid zal het begrijpen en voorspellen van (natuurlijke) bodemprocessen een grotere rol in het bodemonderzoek gaan spelen. Isotopen analyse is een veelbelovende methode om een deel van de hiervoor benodigde informatie te verkrijgen.

Het doel van dit kennisdocument is het ontsluiten van de bestaande kennis op het gebied van isotopen analyse en deze kennis toegankelijk maken voor degenen die in hun alledaagse werkzaamheden te maken hebben met onderzoek naar bodemverontreinigingen, zoals milieuadviseurs, ambtenaren van het bevoegd gezag, milieumedewerkers van bedrijven, etc. Ter verduidelijking zijn op veel plaatsen illustratieve voorbeelden van toepassing van isotopen analyse in de praktijk opgenomen.

Theorie

Isotopen zijn elementen met een zelfde atoomnummer, maar een afwijkend atoomgewicht, veroorzaakt door een verschillend aantal neutronen in de kern. Zo komen er van koolstof drie isotopen voor: ^{12}C , ^{13}C en ^{14}C . Radioactieve isotopen, zoals ^{14}C , hebben een instabiele kern. Doordat het radioactieve verval van deze kern met een kenmerkende, vaste halfwaardetijd plaatsvindt, zijn radioactieve isotopen zeer goed geschikt om de ouderdom van materialen zoals grondwater of een verontreiniging vast te stellen. Stabiele isotopen, zoals ^{12}C en ^{13}C , zijn niet onderhevig aan radioactief verval. Vrijwel alle relevante elementen bestaan uit meerdere stabiele isotopen en omdat deze isotopen zich in geringe, maar significante mate afwijkend gedragen bij diverse fysische, chemische en biologische processen kunnen stabiele isotopen gebruikt worden om de geschiedenis en het lot van materialen te bepalen.

Toepassingen

Binnen het onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen kunnen vier toepassingsgebieden van isotopen analyse worden gedefinieerd:

- karakteriseren van grondwaterstroming en stoftransport;
- geochemische karakterisering;
- karakteriseren van verontreinigingen;
- aantonen van (natuurlijke) afbraak van verontreinigingen.

Het karakteriseren van grondwaterstroming en stoftransport is een vrij bekende toepassing van isotopen analyse en omvat onder andere het dateren van grondwater via radioactieve isotopen en het bepalen van de herkomst van grondwater via analyse van stabiele isotopen van water. De meest kansrijke toepassingen voor onderzoek naar bodemverontreinigingen zijn:

- het calibreren/valideren van grondwatermodellen door datering van grondwatermonsters;
- bepaling van herkomst en menging van grondwater;
- het bepalen van de kwetsbaarheid van een watervoerend pakket voor verontreiniging.

Veel geochemische processen, zoals redoxreacties, precipitatie, complexering, etc., beïnvloeden de stabiele isotopensamenstelling van de verbindingen die erbij betrokken zijn. Isotopen analyse kan daardoor unieke aanvullende informatie geven over het optreden van deze processen in de bodem. Kansrijke toepassingen van isotopen analyse in dit werkveld zijn bijvoorbeeld:

- het identificeren en kwantificeren van redoxprocessen als denitrificatie en sulfaatreductie;
- het achterhalen van de herkomst van afbraakproducten als methaan en kooldioxide.

Het karakteriseren van verontreinigingen is gebaseerd op de specifieke isotopensignatuur van de verontreinigingen. Het kan hierbij zowel gaan om radioactieve isotopen om onderscheid te maken tussen natuurlijke en antropogene stoffen als om stabiele isotopen om verschillende verontreinigingsbronnen aan te tonen of om een grondwaterverontreiniging te relateren aan een bepaalde bron. Van de toepassingen die behandeld worden zijn de onderstaande met name kansrijk:

- het karakteriseren van loodverontreinigingen;
- het karakteriseren van PAK-verontreinigingen;
- het karakteriseren van nitraat in grondwater;
- het onderscheiden van natuurlijke en antropogene aromatische verbindingen.

Het aantonen van (natuurlijke) afbraak van verontreinigingen kan gezien worden als een onderdeel van de geochemische karakterisering, maar wordt vanwege het belang ervan voor onderzoek naar bodemverontreinigingen apart behandeld. Het optreden van fractionering (verandering van isotopensamenstelling) is afhankelijk van de verontreiniging en van het betreffende afbraakproces. Wanneer er geen fractionering optreedt kan een karakteristieke isotopensignatuur in afbraakproducten behouden blijven en kan isotopen analyse aan deze producten bewijs voor afbraak leveren. Wanneer er wel fractionering optreedt kan de verandering in isotopensamenstelling van een verontreiniging gebruikt worden om aan te tonen dat deze aan biodegradatie onderhevig is. Technische ontwikkelingen zorgen ervoor dat met name deze laatste methode momenteel sterk in de belangstelling staat. Voor de volgende gevallen lijkt isotopen analyse gunstige perspectieven te bieden:

- het aantonen van anaërobe afbraak van aromatische verbindingen (BTEX) en VOCI via componentspecifieke isotopen analyse;
- het aantonen van denitrificatie (omzetting van nitraat);
- het aantonen van irreversibele covalente binding van verontreinigingen als TNT, pesticiden, etc.;
- karakterisering van natuurlijke afbraakprocessen voor cyanide.

Ontsluiting van de informatie

Om de informatie in dit document goed te ontsluiten is op de volgende bladzijde een sleuteltabel toegevoegd. In deze tabel zijn, per hoofdstuk van het document, de verschillende toepassingen van isotopen analyse weergegeven met de daarbij horende isotopen analyses aan de verschillende componenten. De tabel bevat een kleurcodering, die de mate van geschiktheid van een bepaalde toepassing van isotopen analyse weergeeft. Voor de componentspecifieke toepassingen (hoofdstuk 5) is tevens een verwijzing naar het betreffende paginanummer gegeven.

Tabel S1. Sleuteltabel toepasbaarheid isotopen analyse.

Hoofdstuk 3: Karakteriseren Grondwaterstroming	
Datering jong grondwater	$^3\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^3\text{H}/^3\text{He}_{\text{H}_2\text{O}}$, ^{85}Kr
Datering oud grondwater	$^{14}\text{C}_{\text{TOC-TIC}}$
Bepalen kwetsbaarheid aquifer	$^3\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^3\text{H}/^3\text{He}_{\text{H}_2\text{O}}$, ^{85}Kr
Bepaling lokale stromingspatronen	$^3\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^3\text{H}/^3\text{He}_{\text{H}_2\text{O}}$
Herkomst en menging grondwater	$^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ($^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$)

Hoofdstuk 4: Hydrogeochemische karakterisering	
Karakteriseren koolstofbron	$^{14}\text{C}_{\text{TOC}}$, $^{14}\text{C}_{\text{SOC}}$, $^{14}\text{C}_{\text{verontreinigen}}$, $^{14}\text{C}_{\text{methaan}}$, $^{14}\text{C}_{\text{TIC}}$
Aantonen biodegradatie van organische verbindingen algemeen	$^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$, $^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$, $^{13}\text{C}_{\text{verontreinigen}}$, $^{13}\text{C}_{\text{methaan}}$, $^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$, $^{13}\text{C}_{\text{calciet}}$
Aantonen biodegradatie onder specifieke redox-omstandigheden	$^{15}\text{N}_{\text{nitraat}}$, $^{18}\text{O}_{\text{nitraat}}$, $^{15}\text{N}_{\text{stikstofgas}}$, $^{34}\text{S}_{\text{sulfaat}}$, $^{18}\text{O}_{\text{sulfaat}}$, $^{34}\text{S}_{\text{pyriet}}$, $^{13}\text{C}_{\text{methaan}}$, $^2\text{H}_{\text{methaan}}$
IJzerreductie	^{56}Fe
Ontgassing/vervluchtiging	$^{13}\text{C}_{\text{methaan}}$, $^{15}\text{N}_{\text{ammonium}}$, $^{15}\text{N}_{\text{stikstofgas}}$
Methaanoxidatie	$^2\text{H}_{\text{methaan}}$, $^{13}\text{C}_{\text{methaan}}$
Pyriet oxidatie	$^{34}\text{S}_{\text{sulfaat}}$, $^{18}\text{O}_{\text{sulfaat}}$, $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^{34}\text{S}_{\text{pyriet}}$
Nitrificatie	$^{15}\text{N}_{\text{ammonium}}$, $^{15}\text{N}_{\text{stikstofgas}}$, $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $^{15}\text{N}_{\text{nitraat}}$, $^{18}\text{O}_{\text{nitraat}}$
Precipitatie	$^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$

Hoofdstuk 5: Verontreinigingsspecifieke toepassingen										
Verontreiniging	Koolwaterstoffen					Zware metalen		Overige		
	BTEX(N)	PAK	CKWS	Minerale olie	N-houdende koolwaterstoffen	Lood	Overige zware metalen	Nitraat	Cyanide	
Toepassing	p.49	p.53	p.54	p.57	p.57	p.58	p.58	p.61	p.63	
Karakteriseren verontreiniging	^{13}C ^2H	^{13}C	^{13}C ^{37}Cl ^2H	^{13}C (^{34}S)	^{13}C ^{15}N	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ etc.	^{15}N ^{18}O	^{13}C ^{15}N	
Natuurlijke afname	Aërobe biodegradatie	^{13}C ^2H	^{13}C	^{13}C ^{37}Cl ^2H	^{13}C	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	^{13}C ^{15}N	
	Anaërobe biodegradatie	^{13}C ^2H	^{13}C	^{13}C ^{37}Cl ^2H	^{13}C	n.v.t.	n.v.t.	^{15}N ^{18}O	^{13}C ^{15}N	
	Vervluchtiging	^{13}C ^2H	^{13}C	^{13}C ^{37}Cl ^2H	^{13}C	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	^{13}C ^{15}N	
	gebonden residu, precipitatie	n.v.t.	^{13}C	n.v.t.	n.v.t.	^{13}C ^{15}N	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ etc.	n.v.t.	^{13}C ^{15}N

isotoop

isotopen analyse zeer geschikte of enige methode

isotoop

isotopen analyse mogelijk, maar niet voor de hand liggend

isotoop

isotopen analyse geschikte methode

isotoop

methode in ontwikkeling

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Vrijwel alle elementen op aarde bestaan uit meerdere isotopen (atomen van hetzelfde element met een verschillend atoomgewicht). De karakteristieke "natuurlijke" isotopensignatuur van veel verontreinigingen en de veranderingen in isotopensamenstelling die optreden tijdens specifieke bodemprocessen, zoals biologische afbraak, kunnen unieke informatie geven over de oorsprong van verontreinigingen en over hun lot in de bodem.

Nieuwe extensieve sanerings- of beheersvarianten, zoals bijvoorbeeld natuurlijke afbraak en reactieve zones vereisen een verhoogd inzicht in de fysische chemische en biologische processen die optreden in de bodem. Ook voor een goede invulling van de beleidsbegrippen "stabiele eind-situatie" en "stationariteit van de pluim" is dit een vereiste. Traditionele analysemethoden kunnen de gewenste informatie die voor deze inzichten nodig zijn slechts ten dele leveren, zodat er een sterke behoefte bestaat aan nieuwe karakteriseringsmethoden. Isotopen analyse is zo'n "nieuwe" methode die hard op weg is een geaccepteerde methode bij onderzoek naar bodemverontreinigingen te worden en kan gebruikt worden voor:

- het karakteriseren van grondwaterstroming;
- geochemische karakterisering;
- het karakteriseren van verontreinigingen;
- het aantonen van (natuurlijke) afbraakprocessen.

1.1 Het kennisdocument

Het doel van dit kennisdocument is het ontsluiten van de bestaande kennis op het gebied van isotopen analyse voor onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen en deze kennis toegankelijk maken voor degenen die in hun alledaagse werkzaamheden te maken hebben met onderzoek naar bodemverontreinigingen, zoals milieu-adviseurs, ambtenaren van het bevoegd gezag, milieumedewerkers van bedrijven, etc. Het document is opgesteld in het kader van het project "Toepassing van isotopen analyse bij onderzoek naar bodemverontreinigingen", uitgevoerd door een consortium bestaande uit Tauw bv, de Vrije Universiteit Amsterdam, De Rijksuniversiteit Groningen, de Universiteit van Bern en de Universiteit van Toronto. Als financiers zijn de Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB), Dow Benelux NV en de provincies Gelderland, Noord-Brabant en Drenthe bij dit project betrokken.

De gegevens in het document zijn afkomstig van drie verschillende bronnen. De theorie en informatie over bestaande toepassingen zijn veelal afkomstig van een aantal standaardwerken over isotopen analyse. Gegevens over nieuwe toepassingen en verwachte ontwikkelingen zijn afkomstig van artikelen in wetenschappelijke tijdschriften en van contacten met specialisten op verschillende toepassingsgebieden van isotopen analyse. Een aantal van hen is benaderd voor een vrij uitvoerig interview (bijlage D geeft een kort verslag hiervan), anderen zijn naar aanleiding van publicaties benaderd met concrete vragen.

De opzet van het document is zo gekozen dat de gebruiker, zonder te beschikken over specialistische kennis van isotopen analyse, de mogelijkheden en limitaties ervan kan overzien. Ter illustratie zijn daarom op veel plaatsen in het document korte toepassingsvoorbeelden opgenomen. De gebruiker moet met behulp van dit kennisdocument en de verwijzingen erin kunnen beslissen of het bij zijn of haar probleem wenselijk is gebruik te maken van deze nieuwe karakteriseringsmethode. Voor een goede interpretatie van de resultaten is een gedegen kennis van de achterlig-

gende theorie echter essentieel, zodat het bij daadwerkelijke toepassing van isotopen analyse in de praktijk raadzaam is een specialist in te schakelen.

1.2 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 geeft een korte beschrijving van de benodigde theorie rondom isotopen en behandelt een aantal begrippen en processen die veelvuldig gebruikt zullen worden in de daarop volgende hoofdstukken.

In de hoofdstukken 3, 4 en 5 wordt het gebruik van isotopen bij onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreinigingen behandeld. Hierbij weerspiegelt de hoofdstuk-indeling de verschillende aspecten van een dergelijk bodem- en grondwateronderzoek. Dit is gesymboliseerd in figuur 1.

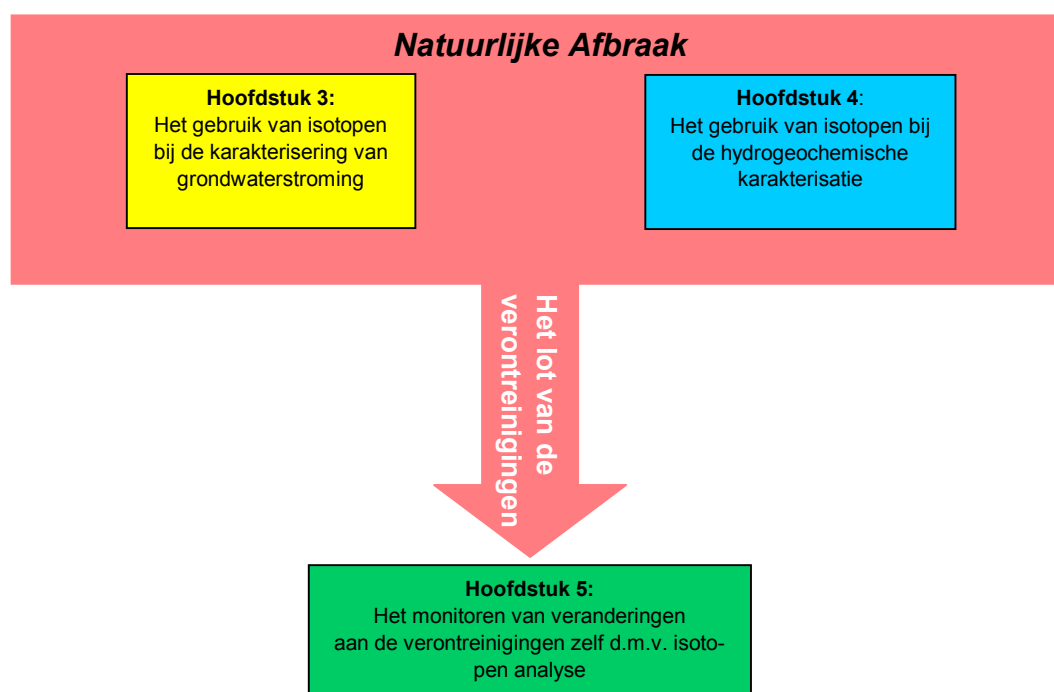


Fig. 1. De opzet van het kennisdocument.

In hoofdstuk 3 wordt besproken hoe isotopen als hulpmiddel kunnen dienen bij het identificeren en kwantificeren van grondwaterstromingsprocessen. Dit zijn de fysische processen die zorgen voor de verspreiding van de verontreiniging in bodem- en grondwater. Tevens zorgen deze processen voor verdunning door menging.

In hoofdstuk 4 wordt beschreven hoe isotopen analyse gebruikt kan worden om hydrogeochemische processen te identificeren en te kwantificeren. Hydrogeochemische processen zijn de (bio)chemische processen in het water en sediment die bepalen hoe goed en hoe snel verontreinigingen worden afgebroken. Tevens bepalen deze processen hoe het bodem- en grondwatersysteem verandert als gevolg van de afbraak. De term Natural Attenuation of Natuurlijke Afname (NA) wordt gebruikt om de combinatie van geohydrologische en hydrobiogeochemische processen te omschrijven die zorgen voor een concentratie afname van de verontreiniging in de verspreidingsrichting.

In hoofdstuk 5 wordt behandeld hoe isotopen analyse ingezet kan worden bij het karakteriseren van verontreinigingen en het monitoren van de veranderingen als gevolg van NA aan de veront-

reiniging zelf. In dit hoofdstuk zijn de verschillende verontreinigingen ingedeeld in (arbitraire) stofgroepen. De combinatie van deze stofgroepen met de drie onderzoeksaspecten geeft een goed inzicht over het lot van verontreinigingen in een bodem- en grondwatersysteem.

Het afsluitende hoofdstuk 6 geeft een concluderende samenvatting over het gebruik van isotopen analyse bij de verschillende aspecten van het bodem- en grondwateronderzoek op verontreinigde locaties. In dit hoofdstuk wordt tevens een overzicht van de verwachte toekomstige ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse en de daarbij horende toepassingen gegeven.

De bijlagen vormen het laatste deel van het document en geven algemene praktische informatie over isotopen analyse, zoals analyse methoden, monsternamen-eisen, uitvoerende laboratoria, kosten, etc.

1.3 De plaats van isotopen analyse in het bodemonderzoek

Zoals reeds genoemd is isotopen analyse een veelbelovende methode met vele nuttige toepassingen in het onderzoek naar bodemverontreinigingen. Bij het standaardmatige onderzoek, gericht op het in beeld brengen van de ernst en omvang van een verontreiniging (Verkenkend Onderzoek, Nader Onderzoek) zal isotopen analyse echter normaal gesproken niet worden toegepast. Ook in de eerste fase van onderzoek naar biologische, fysische en chemische processen die een rol spelen bij bodemverontreinigingen ligt isotopen analyse niet direct voor de hand.

In wat voor gevallen is isotopen onderzoek dan wel toepasbaar? Een algemeen antwoord hierop kan zijn in complexere situaties of in situaties waarin aanvullende karakterisering gewenst is. Een goed voorbeeld hiervoor is het onderzoek naar de stationariteit van een verontreinigingspluim. Zo'n onderzoek kan ruwweg in twee fasen worden onderverdeeld:

- 1) het doen van een voorspelling van de pluim-ontwikkeling, gebaseerd op hydrologische gegevens en de eigenschappen van bodem en verontreinigingen;
- 2) de grondwatermonitoring, met als doel het toetsen van de verwachting en het nagaan in hoeverre de gestelde doelen worden gehaald.

Isotopen analyse kan hierbij op drie manieren van nut zijn:

- a) de betrouwbaarheid van de uitkomsten van grondwatermodellen kan uitstekend worden getoetst door datering van grondwatermonsters;
- b) menging van grondwater kan worden bepaald met behulp van conservatieve (niet-reactieve) isotopen.
- c) de variatie die in de praktijk bij de monitoring gevonden wordt wanneer er alleen verontreinigingsconcentraties worden gemeten, kan worden ondervangen door ook componentspecifieke isotopen analyses te gebruiken; deze geven een indicatie van de mate van afbraak en zijn daardoor veel minder onderhevig aan variatie.

Daarnaast zijn er uiteraard ook nog andere situaties waarin isotopen analyse toepasbaar is, zoals:

- onderzoek naar de herkomst of geschiedenis van een verontreiniging, bijvoorbeeld:
 - het dateren van een verontreiniging;
 - het achterhalen van de bron van een grondwaterverontreiniging;
 - onderscheid maken tussen natuurlijke en antropogene "verontreinigingen";
- onderzoek naar de werking van in-situ bodemreinigingstechnieken, bijvoorbeeld:
 - aantonen van gestimuleerde (biologische) afbraak;
 - onderscheid maken tussen verschillende processen die verantwoordelijk kunnen zijn voor verdwijning van verontreinigingen (verdamping, sorptie, biodegradatie, etc.).

HOOFDSTUK 2

THEORIE

2.1 Isotopen en hun voorkomen

Het woord isotoop is afkomstig uit het Grieks en betekent "gelijke plaats" om aan te geven dat isotopen een gelijke plaats innemen in het periodiek systeem der elementen. De kern van een atoom is opgebouwd uit protonen en neutronen. Het aantal protonen bepaalt tot welk element een atoom behoort en dus wat de plaats is in het periodiek systeem, het aantal neutronen bepaalt het isotoop van dat element. Isotopen zijn dus atomen van hetzelfde element met verschillende aantallen neutronen. Zo heeft het zuurstof atoom per definitie acht protonen en kan het acht, negen of tien neutronen hebben, zodat er drie isotopen van zuurstof voorkomen.

Atomen van een element worden in het periodiek systeem beschreven door hoofdletters. Met alleen de hoofdletters van het periodiek systeem is het niet mogelijk verschillende isotopen te beschrijven. Om dit toch te kunnen doen, wordt gebruik gemaakt van de verschillen in massa tussen de kernen van de isotopen. De massa van de kern wordt bepaald door het aantal neutronen en protonen. Neutronen en protonen zijn nagenoeg even zwaar (het gewicht van een neutron/proton wordt uitgedrukt in amu, $1 \text{ amu} = 1.6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$), opgeteld geven ze de massa van het atoom. Zo wegen de zuurstof atomen met acht negen en tien neutronen respectievelijk 16, 17 en 18 amu. Om de verschillende zuurstof atomen te beschrijven worden de massa's van isotopen links boven de hoofdletter genoteerd: ^{16}O , ^{17}O en ^{18}O .

In de natuur komen slechts een beperkt aantal combinaties van protonen en neutronen voor; deze zijn weergegeven in figuur 2.

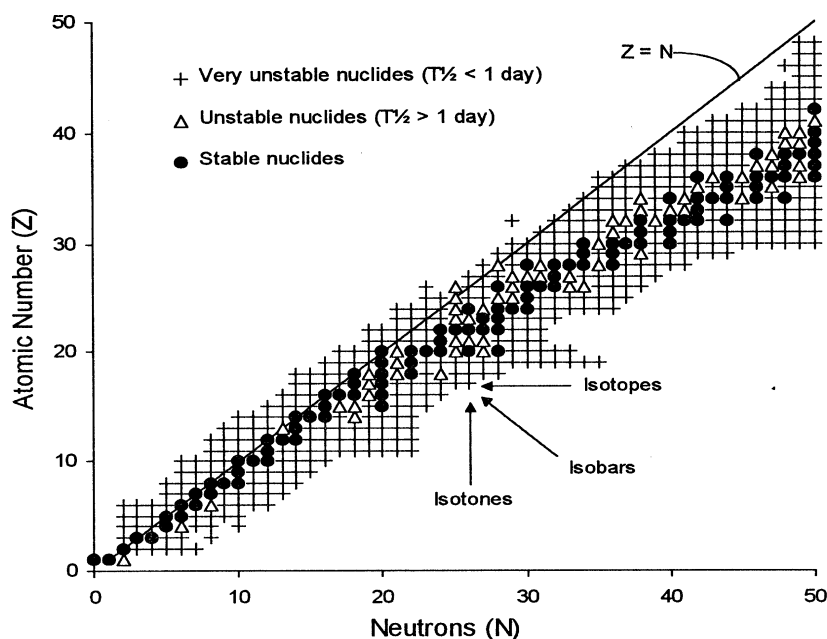


Fig. 2. Tekening van de Z tegen de N tot Z=50, waarin de smalle strook van stabiele nucleïden te zien is [Clark & Fritz, 1997].

Niet elke isotoop van een element komt evenveel voor. Voor stabiele isotopen geldt dat het voorkomen evenredig is aan de gevormde hoeveelheid tijdens het ontstaan van ons zonnestelsel. Voor instabiele (radioactieve) isotopen wordt het voorkomen van de isotoop bepaald door de stabiliteit van de kern; deze isotopen beginnen te vervallen na vorming. Sommige vervallen zo snel, dat ze nauwelijks voorkomen, andere vervallen veel langzamer en zijn hierdoor in meetbare concentraties aanwezig. Bovendien vinden er vandaag de dag op aarde zowel natuurlijke als antropogene kernreacties plaats, waarbij voortdurend instabiele isotopen gevormd worden.

2.2 Radioactieve isotopen

Naast de stabiele isotopen komen er in het milieu ook isotopen met een instabiele kern voor. De instabiele kernen zullen uiteindelijk vervallen in een stabiele dochterkern, waarbij een vorm van radioactieve straling vrijkomt. Instabiele isotopen worden daarom ook wel radioactieve isotopen genoemd. De snelheid waarmee radioactieve isotopen vervallen, wordt uitgedrukt met de zogenaamde halveringstijd: de tijd benodigd om het aantal radioactieve isotopen van een element te halveren. De halveringstijd is onafhankelijk van de heersende condities. De voor bodem- en grondwaterverontreiniging belangrijke isotopen staan weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. De bruikbare radioactieve isotopen in bodemonderzoek.

Isotoop	Halveringstijd (jaren)	Vervalwijze	Bronnen	Vaak gemeten fasen
^3H	12.43	β^- -straling	kosmogeen, nucleaire testen	H_2O , CH_2O
^{14}C	5730	β^- -straling	kosmogeen, nucleaire testen, kernreactoren	DIC, DOC, CO_2 , CaCO_3 , CH_2O
^{36}Cl	301000	β^- -straling	kosmogeen,	Cl^-
^{85}Kr	10.72	β^- -straling	kernreactoren	Kr

Radioactieve isotopen worden in het algemeen gerapporteerd als absolute concentraties of ratio's. Zo wordt tritium gerapporteerd in absolute concentraties genaamd Tritium units (TU), waarin één TU overeenkomt met één tritium atoom op 10^{18} waterstofatomen. Het ^{14}C gehalte wordt gerelateerd aan de hand van een internationale standaard, beter bekend als 'modern koolstof' en wordt typisch uitgedrukt als procent van modern koolstof (pmC). Radioactieve isotopen worden ook wel gerapporteerd als activiteiten. Activiteit is de maat voor de straling (bèta, alfa of gamma straling), die een monster per tijdseenheid uitzendt. Een kilo water met een tritium concentratie van 1 TU bevat $6.686 \cdot 10^7$ tritium atomen en heeft een activiteit van 0.1181 Bq (3.193 pCi).

2.3 Stabiele isotopen

Van de stabiele isotopen zijn vooral de isotopen van belang, die vallen onder de categorie van de zogenaamde milieu-isotopen. Dit zijn de isotopen van elementen die van nature in aanzienlijke hoeveelheden worden gevonden in ons milieu (tabel 2). Het voorkomen van de verschillende milieu-isotopen is ook in deze tabel weergegeven. Deze milieu-isotopen zijn veel voorkomende elementen van de hydrologische, geologische en biologische systemen en kunnen daarom in deze systemen dienen als natuurlijke tracer in water-, koolstof- en nutriëntcycli. De stabiele isotopen van de zware metalen behoren niet tot deze categorie, maar kunnen wel een rol spelen bij bodemonderzoek (zie 5.6).

De stabiele isotopensamenstelling van de elementen worden normaliter uitgedrukt als de δ -waarde t.o.v. een standaard met een bekende isotopensamenstelling. Omdat de afwijking doorgaans zeer klein is wordt deze meestal uitgedrukt als promillage (‰). δ -Waarden worden berekend als:

$\delta = (R_x/R_s - 1)$, waarin R = ratio van de zware isotoop en de lichte isotoop, R_x = de ratio van het monster en R_s = de ratio van de bekende standaard. Zo geldt voor zuurstof:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}} - 1 \right)$$

Deze formule geeft dus het verschil in isotopengehalte tussen het monster en de referentie standaard. Wanneer een δ -waarde van het monster positief is, betekent dit dat de ratio van het monster groter is dan die van de referentie standaard. Het monster bevat dan meer zware isotopen per aantal lichte isotopen dan de referentie standaard. Het monster is verrijkt met de zware isotoop t.o.v. de referentie standaard. Omdat de verschillen in de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in de natuur klein zijn, zal de δ -waarde doorgaans klein zijn. Daarom worden δ 's meestal in ‰ uitgedrukt. Om dit te bewerkstelligen wordt de δ waarde vermenigvuldigd met 1000.

De isotopensamenstelling van een monster wordt altijd gemeten in vergelijking met een referentiemateriaal. Om resultaten van isotopen metingen over de gehele wereld met elkaar te kunnen vergelijken en om de kwaliteit van deze metingen te garanderen, zijn internationaal afspraken gemaakt over zogenaamde calibratiematerialen. Het calibratiemateriaal voor koolstof isotopen is bijvoorbeeld een kalk uit de PeeDee formatie (PeeDee Belemniet of PDB). Van deze kalk is de δ op 0 gesteld (zie tabel 2 voor standaard calibratiematerialen). Deze calibratiematerialen worden bewaard in Wenen, vandaar de naam V(ienna) PDB.

Tabel 2. Relevante elementen en hun stabiele isotopen.

Element	Meest voorkomende isotoop		Andere stabiele isotopen		Standaard	Vaak gemeten fasen
	isotoop	%	isotoop	%		
waterstof (H)	^1H	99.9985	^2H	0.0015	VSMOW	H_2O , CH_2O , CH_4 , H_2 , OH^- , mineralen
koolstof (C)	^{12}C	98.89	^{13}C	1.11	VPDB	CO_2 , CaCO_3 , DIC, CH_4 , organisch mater
stikstof (N)	^{14}N	99.63	^{15}N	0.37	Air N_2	N_2 , NH_4^+ , NO_3^- , N-organisch mater
zuurstof (O)	^{16}O	99.759	^{17}O ^{18}O	0.037 0.204	VSMOW	H_2O , CH_2O , CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , CaCO_3 , silicaten, OH-mineralen
zwavel (S)	^{32}S	95.0	^{33}S ^{34}S ^{36}S	0.76 4.22 0.14	CDT	Sulfaten, sulfiden, H_2S , S-organische mater
chloor (Cl)	^{35}Cl	75.53	^{37}Cl	24.47	SMOC	Zout water, gesteenten, evaporieten, oplosmiddelen

2.4 Eigenschappen van isotopen

Chemische stoffen bestaan uit moleculen die verschillende isotopen kunnen bevatten. Water moleculen (H_2O) kunnen bijvoorbeeld ^{16}O of ^{18}O als zuurstofatoom bevatten. Hierdoor verschillen de massa's van de watermoleculen onderling. Het gewicht van H_2^{18}O is 20 amu en dat van H_2^{16}O is 18 amu. Dit verschil in gewicht heeft twee gevolgen [Mook, 2000]:

1. Zwaardere isotopen moleculen (H_2^{18}O in geval van water) hebben een lagere mobiliteit. De kinetische energie van een molecuul wordt louter bepaald door de temperatuur; daarom hebben moleculen met een hogere massa (H_2^{18}O) een lagere snelheid dan de moleculen met een lagere massa (H_2^{16}O). Praktische gevolgen hiervan zijn:
 - zwaardere moleculen hebben een lagere diffusiesnelheid;
 - de botsingsfrequentie met andere moleculen (de primaire conditie voor een chemische reactie) is kleiner voor zwaardere moleculen; daarom reageren lichtere moleculen over het algemeen sneller.

2. Zwaardere moleculen hebben hogere bindingsenergieën. Om deze bindingsenergieën te verbreken is meer energie nodig (zie figuur 3 voor meer uitleg).

Het gevolg van het feit dat zwaardere moleculen een lagere mobiliteit en een hogere bindingsenergie hebben is dat moleculen met zwaardere isotopen (over het algemeen) langzamer reageren. Wanneer water dus verdampt, zullen de lichte watermoleculen sneller verdampen dan de zware moleculen. Het achterblijvende water wordt verrijkt aan de zwaardere moleculen. Geconcludeerd kan worden dat de kleine massaverschillen tussen isotopen invloed hebben op de fysische en chemische eigenschappen van de moleculen, waarin de isotopen zitten (bijv ^{16}O of ^{18}O in het watermolecuul).

Achtergrondinformatie: isotopen en bindingsenergie [Mook, 2000].

De chemische binding tussen twee moleculen (bijvoorbeeld tussen H en O atomen in een watermolecuul (H_2O)), kan worden weergegeven door een eenvoudig model. De twee atomen oefenen twee tegengestelde krachten op elkaar uit. De ene kracht is afstotend en neemt snel af met de toenemende afstand (r) tussen de deeltjes ($\sim 1/r^{13}$). De andere is aantrekkend en neemt snel toe met toenemende afstand tussen de deeltjes ($\sim 1/r^6$). Het netto resultaat van deze twee krachten is dat de twee deeltjes zich op een bepaalde afstand van elkaar bevinden. In de figuur hieronder is de netto resulterende potentiële energie weergegeven. Als één deeltje op de oorsprong van het coördinaat systeem ($y=0$, $x=0$) gesitueerd is, dan bevindt het tweede deeltje zich in de energie put. Ontsnapping uit de put is alleen mogelijk als het atoom genoeg energie krijgt om de netto-kracht op te heffen. Die hoeveelheid energie wordt de bindingsenergie van het deeltje genoemd; in de figuur is dit weergegeven als de "dissociation energy". De energie van een deeltje bij een bepaalde temperatuur is afhankelijk van zijn massa: hoe zwaarder hoe meer energie. De zwaardere isotoop is dus dieper in de put gesitueerd dan de lichtere. De lichtere isotoop kan daardoor makkelijker ontsnappen uit de put (de chemische verbinding tussen de twee deeltjes verbreken). Bij het smelten van ijs verbreken de lichtere watermoleculen (H_2^{16}O) sneller de verbindingen van het kristal rooster dan de zwaardere H_2^{18}O moleculen. Het achterblijvende ijs wordt daarom verrijkt met watermoleculen, die de ^{18}O isotoop bevatten.

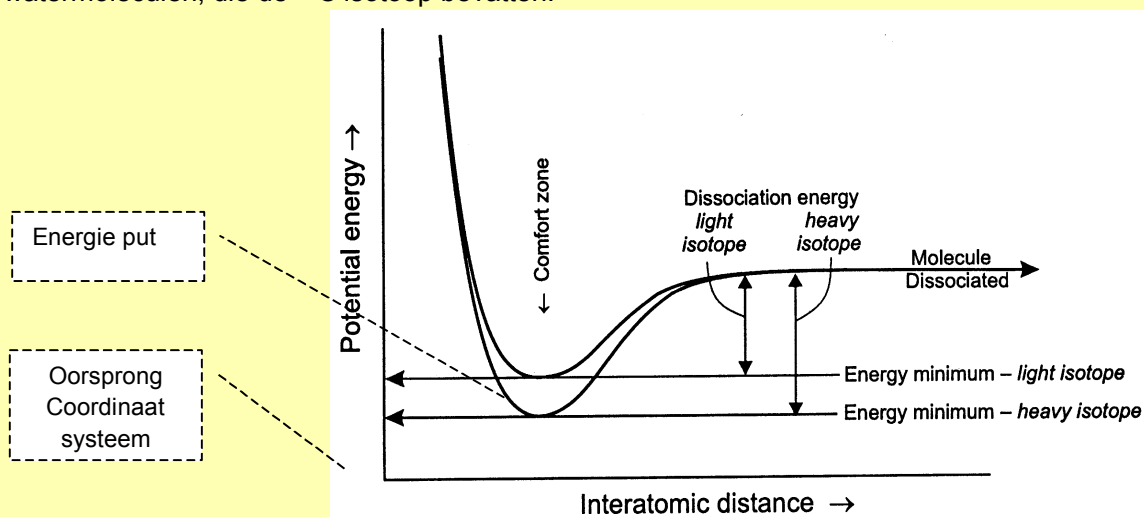
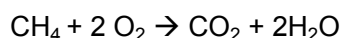


Fig. 3. Achtergrondinformatie: Isotopen en bindingsenergie.

2.5 Isotopenfractionering en Rayleigh distillatie

Het verschil in reactiesnelheid van moleculen met lichtere en zwaardere isotopen zorgt ervoor dat de isotopensamenstelling van de uitgangsstof verandert. Neem bijvoorbeeld de biologische oxidatie van methaan volgens:



Methaan bestaat uit moleculen met ^{13}C -isotopen en ^{12}C -isotopen. De moleculen met de ^{13}C -isotopen reageren langzamer dan de moleculen met de ^{12}C -isotopen, waardoor er per tijdseenheid meer ^{12}C -methaan dan ^{13}C -methaan wordt omgezet. Het achterblijvende methaan bevat daardoor naarmate de reactie vordert relatief steeds meer ^{13}C -isotopen (het totaal aantal moleculen neemt natuurlijk af door de afbraak). Het effect is dat de isotopensamenstelling van de oorspronkelijke chemische stof (methaan) verandert. Dit effect wordt het fractioneringseffect genoemd. Fractionering is gedefinieerd als "de verandering van de relatieve verhouding van de verschillende isotopen in de moleculen van een stof als gevolg van het optreden van processen of instellen van een evenwicht". De mate van fractionering wordt meestal uitgedrukt met de fractioneringsfactor. Deze factor is de ratio van de isotopensamenstelling van de oorspronkelijke stof (onaangetast methaan) en de overblijvende stof (achterblijvende methaan):

$$\alpha = \frac{R_{\text{oorspronkelijk}}}{R_{\text{overblijvend}}} = \frac{1000 + \delta_{\text{oorspronkelijk}}}{1000 + \delta_{\text{overblijvend}}}$$

De fractioneringsfactor voor koolstof (C) van methaan is dus:

$$\alpha^{13}\text{C}_{\text{methaan}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{oorspronkelijk methaan}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{overblijvend methaan}}} = \frac{1000 + \delta_{\text{oorspronkelijk methaan}}}{1000 + \delta_{\text{overblijvend methaan}}}$$

De fractioneringsfactor wordt ook wel weergegeven met de letter ε , waarvoor geldt $\varepsilon = \alpha - 1$:

$$\varepsilon_{\text{oorspronkelijk-overblijvend}} = (R_{\text{oorspronkelijk}}/R_{\text{achterblijvend}}) - 1 = \alpha_{\text{oorspronkelijk-overblijvend}} - 1$$

Deze notatie is in het leven geroepen, omdat de isotopen effecten klein zijn: $\alpha \approx 1$. In de literatuur wordt de ε in plaats van fractioneringsfactor ook wel eens verrijkingsfactor genoemd. Dit omdat met de verrijkingsfactor gemakkelijk aangegeven kan worden, hoeveel het oorspronkelijke materiaal is verrijkt of verarmd aan de zware isotoop. Als ε groter is dan nul is het overblijvende materiaal verrijkt aan de zware isotoop (zoals bij methaan het geval is). Als ε kleiner is dan nul is het overblijvende materiaal verarmd aan de zwaardere isotoop.

Naast de fractioneringsfactor zijn er nog andere grootheden in gebruik. Eén daarvan is het verschil in δ -waarden tussen het oorspronkelijke materiaal en overblijvende materiaal. Deze parameter wordt de isotopenscheiding, Δ , genoemd. Voor bovenstaand voorbeeld geldt:

$$\Delta_{\text{oorspronkelijk methaan-overblijvend methaan}} = \delta_{\text{oorspronkelijk methaan}} - \delta_{\text{overblijvend methaan}}$$

De Δ -grootheid is een onhandige grootheid die eigenlijk onnodig is. Het gebruik van deze grootheid kan daarom het best vermeden worden.

Om isotopendata in de praktijk goed te interpreteren is het noodzakelijk isotopensamenstellingen te kunnen verklaren als functie van de voortgang van processen en niet slechts op basis van twee discrete punten in de tijd. In geval van de oxidatie van methaan is het wenselijk dat de verandering van het oorspronkelijke methaan continue in de tijd kan worden beschreven en niet slechts op één tijdstip. Voor een groot aantal reacties/processen kan de voortgang beschreven worden met de zogenaamde Rayleigh vergelijking. De Rayleigh vergelijking is een exponentiële relatie die beschrijft hoe verdeling van de isotopen tussen twee reservoirs verloopt wanneer één reservoir (het moederreservoir) afneemt in grootte en één reservoir (het dochterreservoir) toeneemt door het verlopen van een proces [Kendall & McDonnell 1998, Mook 2000]. In geval van methaan oxidatie

is methaan het moederreservoir en CO₂ het dochterreservoir. De algemene formule van deze vergelijking voor het moederreservoir is:

$$R = R_0 \cdot f^{(\alpha-1)}$$

Hierin is de isotopen ratio van het moederreservoir (R) een functie van de oorspronkelijke isotopenratio R₀, de overblijvende fractie (f) en de fractioneringsfactor α van het proces. De algemene formule voor het dochter reservoir is:

$$R = R_0 \cdot \frac{1 - (f)^\alpha}{1 - (f)}$$

Voor methaanoxidatie wordt de isotopen ratio van het overblijvende methaan beschreven door:

$$R_{\text{overblijvend}} = R_{\text{oorspronkelijk}} \cdot f^{(\alpha-1)}$$

met R_{overblijvend} = isotopen ratio van het overblijvende methaan, R_{oorspronkelijk} = isotopen ratio van het oorspronkelijke methaan, f = fractie omgezet methaan en α = fractioneringsfactor. De isotopenratio van het gevormde koolstofdioxide wordt gegeven door:

$$R_{\text{koolstofdioxide}} = R_{\text{oorspronkelijk methaan}} \cdot \frac{1 - (f)^\alpha}{1 - (f)}$$

met R_{koolstofdioxide} = isotopen ratio van koolstofdioxide, R_{oorspronkelijkmethaan} = isotopenratio van het oorspronkelijke methaan, f = fractie omgezet methaan en α = fractioneringsfactor. In figuur 4 wordt verandering van de isotopen samenstelling van beide reservoirs gegeven. De bovenste lijn geeft de isotopensamenstelling (in delta waarden) van het moederreservoir weer en de onderste lijn geeft de isotopensamenstelling van het dochterreservoir als functie van f bij een verrijkingfactor (ε) van -10‰ (α = 0.99).

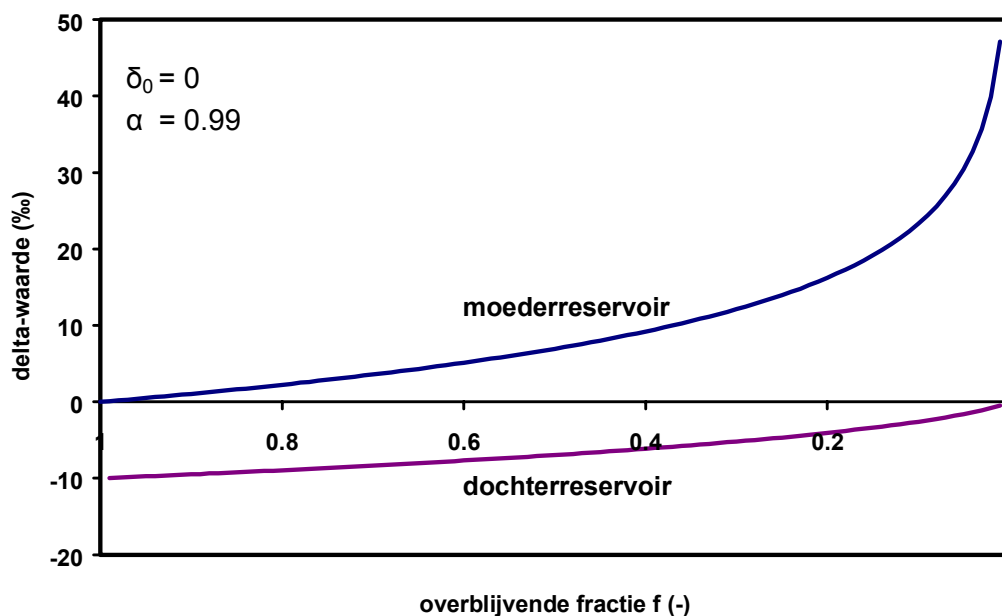
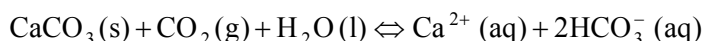


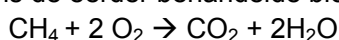
Fig. 4. De verrijking van het zware isotoop in het moederreservoir en de verandering van de isotopen samenstelling van het dochterreservoir volgens de Rayleigh vergelijking.

2.6 Fractionerende processen

Er zijn veel processen die fractioneren: zowel fysische, chemische als biologische reacties kunnen fractionering te weeg brengen. De grootte van de fractionering is met name afhankelijk van het feit of een proces een evenwichtsreactie of een kinetische reactie is. Kinetische reacties hebben over het algemeen een grotere fractioneringsfactor dan evenwichtsreacties. Het oplossen van kalk (CaCO_3) is een voorbeeld van een evenwichtsreactie:



De dubbele pijl in de reactie geeft aan dat het een evenwichtsproces is: er lost kalk op en er slaat ook weer kalk neer. In het geval dat er netto kalk oplost, verloopt de reactie naar rechts sneller dan de reactie naar links. Zowel bij de reactie naar links als naar rechts reageren de ^{12}C -atomen sneller dan de ^{13}C -atomen. Doordat de reactie naar rechts sneller is, wordt het bicarbonaat (HCO_3^{-}) netto iets verarmd aan ^{13}C -atomen. Er treedt dus fractionering op, maar deze is beperkt doordat de tegengestelde reacties elkaars isotopeneffect tegenwerken. Een voorbeeld van een kinetische reactie is de eerder behandelde biologische oxidatie van methaan volgens:



De reactie gaat bij een kinetische reactie slechts naar één kant, gesymboliseerd met een enkele pijl. Ook hier reageren de ^{12}C moleculen sneller, waardoor het koolstofdioxide (CO_2) sterk wordt verarmd aan ^{13}C . Er is echter geen teruggaande reactie die dit fractioneringseffect ten dele te niet kan doen zodat de fractionering veroorzaakt door methaan oxidatie (kinetische reactie) veel groter is dan het oplossen van kalk (evenwichtsreactie).

Het is dus van belang te weten of een proces een kinetische reactie of een evenwichtsreactie is. Deze informatie kan uit elk standaard geochemisch tekstboek worden gehaald (bijv. [Appelo en Postma, 1996]). Tevens kunnen de isotopen tekstboeken van Clark en Fritz [1997] en Kendall en McDonnell [1998] uitkomst bieden. In dit document zal vermeld worden of een reactie een kinetische of evenwichtsreactie is. In het kader van natuurlijke afbraak (NA) is het belangrijk te weten dat biologische gekatalyseerde afbraak van verontreinigingen (redox reacties) altijd kinetische reacties zijn.

Naast het feit dat de grootte van de fractionering afhangt of een reactie een kinetische of evenwichtsreactie is, zijn er een aantal algemene factoren die bepalend zijn voor de grootte. Deze zijn in volgorde van belangrijkheid:

- de reactiesnelheid van het proces: hoe sneller een proces verloopt, hoe kleiner de fractionering;
- de temperatuur, welke meestal in relatie tot de reactie snelheid staat: hoe hoger de temperatuur hoe hoger de reactiesnelheid en hoe kleiner de fractionering;
- bij biologische reacties: de soort microbiële species en de daaraan gekoppelde aanwezigheid van een bepaald enzymesysteem;
- het relatieve verschil in gewicht tussen isotopen van een element. De fractionering van $^1\text{H}/^2\text{H}$ is bijvoorbeeld veel groter dan van $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Reden hiervoor is het verschil in gewicht tussen de isotopen; voor waterstof 100% en voor koolstof slechts 8%;
- de relatieve gewichtsbijdrage van een isotoop aan een molecuul: maakt het isotoop een relatief groot deel van het gewicht van het totale molecuul uit, dan wordt het verschil in gewicht tussen de isotopen ook relatief belangrijk. Zo is de fractionering van koolstof in methaan vele malen groter dan de fractionering van koolstof in toluen;
- de grootte van het molecuul. Het aantal verbindingen van het isotoop per molecuul bepaalt de kans, dat er fractionering wordt gevonden. In een C-30 molecuul (in bijv. olie) met één zwavel molecuul, is de kans erg klein, dat bij de afbraak van het molecuul de zwavelverbinding selectief verbroken wordt. De kans, dat er fractionering optreedt op basis van het gewichtverschil tussen ^{32}S en ^{34}S is hierdoor nihil.

KARAKTERISERING VAN GRONDWATERSTROMING EN STOFTRANSPORT

3.1 Toepassingsgebieden en onderzoeksprincipes

3.1.1 *Inleiding*

Om het lot van verontreinigingen in de bodem te kunnen voorspellen, is het noodzakelijk zowel de transportprocessen als de chemische processen van het systeem te kennen. De transportprocessen zijn verantwoordelijk voor de beweging van water en de daarin opgeloste stoffen (verontreiniging) door het systeem. In een grondwatersysteem zijn drie processen verantwoordelijk voor stoftransport, te weten: grondwaterstroming, dispersie en diffusie. Grondwaterstroming is verreweg het belangrijkste transportmechanisme in de meeste systemen. Diffusie en dispersie spelen een ondergeschikte rol t.o.v. stroming, maar bepalen wel de mate van menging van verschillende stroombanen.

In dit document wordt het identificeren en kwantificeren van deze transport processen met het doel de verspreiding van verontreinigingen te voorspellen karakterisering van grondwaterstroming en stoftransport. Dit kan betrekking hebben op: (a) herkomst en menging van verschillende watertypes, (b) ouderdom en stroomsnelheid en (c) diffusie van opgeloste stoffen.

In de volgende paragrafen zal de nadruk liggen op het gebruik van isotopen op kleinschalige stromingssystemen die relevant zijn voor onderzoeken op locaties met grondwaterverontreinigingen (vuilstorten en industrieterreinen). Voor dergelijke kleinschalige stromingssystemen kunnen isotopen een belangrijke aanvulling geven op de traditionele hydraulische methoden: analytische of numerieke modellen. Deze modellen zijn vaak niet betrouwbaar, omdat op die kleine schaal (5 tot 50 m diepte en een oppervlakte van enkele hectares) de permeabiliteitsverdeling van de ondergrond vaak slecht bekend is. Verdere detaillering van de ondergrond door boringen, slugtests, pompproeven en geofysisch onderzoek ten behoeve van de modellen is mogelijk, maar leidt tot hoge kosten. Ook zijn er zeer nauwkeurige en frequente waarnemingen van de stijghoogten nodig vanwege de geringe gradiënt en het seizoenseffect.

De tekst van dit hoofdstuk is voornamelijk gebaseerd op het tekstboek van Cook & Herczeg [2000] en een aantal wetenschappelijke artikelen. De meer traditionele hydrologische toepassingen van isotopen worden hier niet behandeld. Daarvoor wordt verwezen naar de tekstboeken van Clark & Fritz [1997] en Kendall & McDonnell [1998].

3.1.2 *Herkomst en menging van watertypen*

Het grondwaterstromingssysteem rond vervuilde locaties bestaat uit een stelsel van stroombanen met een eigen infiltratiegebied. Het water in het infiltratiegebied van de locatie kan verschillen in isotopen- of chemische samenstelling van het diepere grondwater, dat een verder weg gelegen infiltratiegebied heeft. Aan de hand van bepaalde isotopen en chemische parameters kan de herkomst van het grondwater rond de locatie worden bepaald. De specifieke samenstelling is afhankelijk van de chemische en isotopensamenstelling van het water zelf en van de stoffen die oplossen tijdens de infiltratie van het water. Onder de laatste categorie vallen ook de stoffen van de vervuilde locatie. Langs de stroombanen kan echter menging optreden door dispersie, zodat de originele samenstelling niet meer te herkennen is. Men kan dan nog wel de menging of de bijdrage van de verschillende watertypen bepalen aan de hand van isotopen of chemische samenstelling van het verontreinigde water en het diepere grondwater. De stoffen moeten zich dan wel

conservatief gedragen (geen reactie of afbraak). Voorbeelden zijn de stabiele water isotopen ^{18}O en ^2H , Cl^- en Br^- . Onder speciale omstandigheden kunnen normaliter niet-conservatieve stoffen, zoals ^{78}Sr , ^3H , ^{14}C , sulfaat en nitraat zich conservatief gedragen. In die gevallen kunnen ze ook worden gebruikt om menging te bepalen.

Voor vervuilde locaties is het vaststellen van de menging van belang om de concentratie-afname van een verontreiniging door (natuurlijke) afbraak te onderscheiden van de afname door menging. Beschikt men over een aantal analyses van het grondwater, dan kan een menglijn worden opgesteld van twee parameters (figuur 5) om de uitgangswaarden te bepalen van de watertypen of bronnen ("end members"). Men kan dan ook onderzoeken of er meer dan twee bronnen aanwezig zijn (geen lineair verband). Is er sprake van twee bronnen dan heeft men één onderscheidende parameter nodig om de percentuele bijdragen aan het mengwater te bepalen; zijn er drie bronnen, dan zijn er twee parameters nodig om de mengverhouding te bepalen, etc.

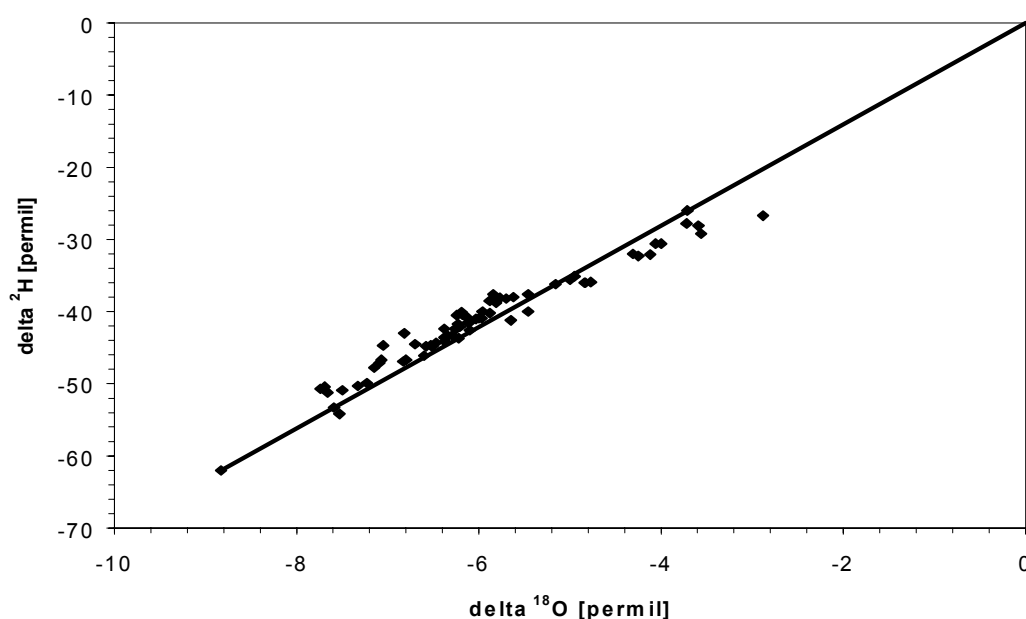


Fig. 5. De ^{18}O en ^2H menglijn van oud zeewater met jong recharge water uit Het Gooi. Zee-water heeft een $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ van 0‰. Het recharge water heeft een $\delta^{18}\text{O}$ van -9‰ en een $\delta^2\text{H}$ van -63‰. Nagenoeg alle punten vallen op de menglijn, wat betekent dat het water een mengsel is van deze twee endmembers [Post., pers. comm., 2001]. Data afkomstig van het CIO.

3.1.3 Ouderdom en transportsnelheid

Isotopen kunnen ook worden gebruikt om het water en/of de daarin opgeloste stof absoluut te dateren. Dateren wil zeggen de tijd bepalen sinds het tijdstip van infiltratie van regen- of oppervlaktewater op een bepaalde locatie. Aan de hand van de leeftijd van grondwater kan de stroomsnelheid en verspreidingsnelheid worden vastgesteld. Deze snelheid is de zogenaamde filtersnelheid (poriestroomsnelheid) en verschilt van de Darcy stroomsnelheid. De laatste is een volumestroom, terwijl de filtersnelheid de werkelijke stroomsnelheid is. De filtersnelheid is gelijk aan de Darcy stroomsnelheid gedeeld door de porositeit. Deze isotopentoepassing is een belangrijke aanvulling op de traditionele hydraulische (model)berekeningen waaruit de stroomsnelheden en de verblijftijden van grondwater worden berekend.

Deze modellen en berekeningen zijn gebaseerd op metingen en schattingen van grondwaterstanden en permeabiliteiten. Die meetdichtheid is vaak onvoldoende om de snelheden en richtingen van het vaak gecompliceerde kleinschalige stromingssysteem rond een vervuilde locatie te bepalen. Hiermee is niet gezegd dat isotopenonderzoek modelberekeningen overbodig maken. Isotopenparameters vormen wel een onmisbaar ijkings- en verificatiemiddel voor modellen, teneinde betrouwbare prognoses over de ontwikkeling van de vuilpluim mogelijk te maken.

Met sommige radioactieve isotopen of combinaties van radioactieve isotopen en hun vervalproduct is absolute datering mogelijk. Meestal betreft dit bepaalde isotopen die in de atmosfeer een constante dan wel een in de tijd bekende concentratie kennen. Zodra deze isotopen het grondwater bereiken treedt geen aanvulling van radioactiviteit meer op en begint de "vervalklok" te lopen. Voor onderzoek naar de verspreiding van grondwater verontreinigd aan of dichtbij het oppervlak gaat het meestal om relatief jong grondwater (< 50 jaar). Met name radioactieve isotopen met korte halfwaardetijden zijn daarbij interessant. Andere isotopen, maar ook chemische parameters, markeren alleen een gebeurtenis uit een bepaalde periode in het verleden. Met deze zogenaamde "event markers" kan men de relatieve of globale ouderdom van grondwater bepalen. Men kan bijvoorbeeld stellen dat grondwater uit een bepaalde periode stamt of ouder is dan een bepaalde leeftijd.

Een nadeel van het gebruik van isotopen om te dateren is dat de isotopen die voor de leeftijdbepaling worden gebruikt, zich niet altijd conservatief gedragen vanwege neerslag, ontgassing, absorptie of bijmenging door bodemreacties. Indien echter inzicht bestaat in de hydrogeochemische processen, kan daarvoor in veel gevallen worden gecorrigeerd.

3.1.4 Diffusie

Onder omstandigheden waarbij de grondwaterstroming afwezig of zeer gering is kan diffusie van opgeloste stoffen het belangrijkste transportmechanisme worden. Die omstandigheden worden vaak gevonden in kleilagen met een hoge hydraulische weerstand. Isotopen kunnen een belangrijke parameter zijn om diffusief en advectief transport te onderscheiden, omdat tijdens diffusie fractionering optreedt. In de diffunderende wolk zullen de lichtere isotopen zich sneller verplaatsen en zal de isotopenverhouding afnemen ten opzichte van de bron. Als bovendien de bron een beperkte hoeveelheid van het element bezit, zal daar de isotopenverhouding stijgen. Het aantonen van diffusie met behulp van isotopen is relevant in onderzoek naar (a) de verspreiding van ondiep verontreinigd grondwater afgeschermd door een natuurlijke kleilaag of kunstmatige aangebrachte bentoniet, (b) intrusie van brakwater in kustgebieden of (c) verspreiding van kernafval dat opgeslagen wordt in zoutkoepels of diepe kleilagen.

3.2 Isotopen ter bepaling van herkomst en menging

3.2.1 Stabiele en niet-reactieve parameters

Zuurstof-18 en Deuterium

De referentie voor de stabiele isotopenverhoudingen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en $^2\text{H}/^1\text{H}$ is Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW), zodat zeewater derhalve $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden van 0 ‰ heeft. Neerslag, de bron van het grondwater, vertoont een grote variatie in tijd en ruimte van $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden. De ruimtelijke variatie heeft een globaal en regionaal patroon, dat het gevolg is van de grootschalige circulatie van waterdamp uit het brongebied van de tropische oceanen naar koudere streken (zie figuur 6).

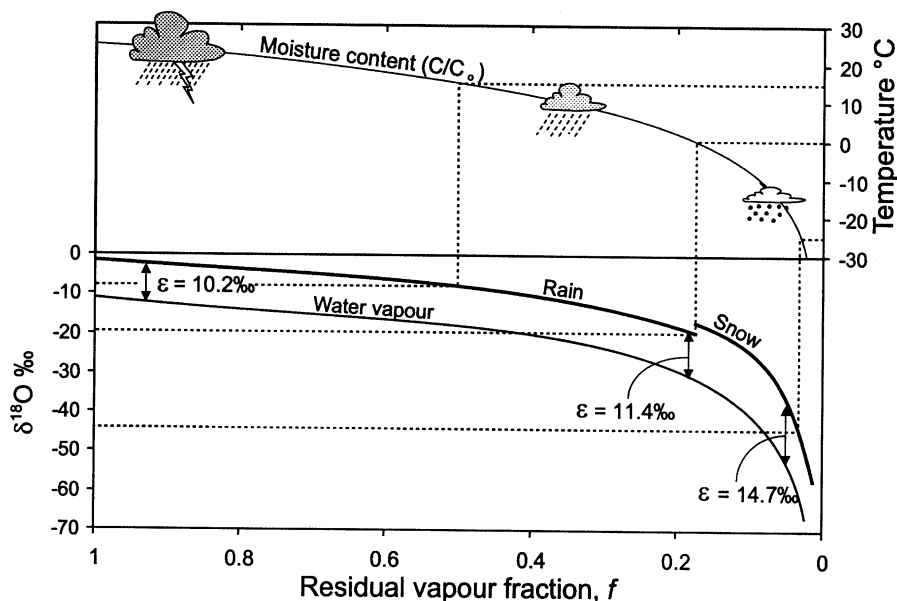


Fig. 6. Rayleigh-distillatie van ^{18}O voor neerslag bij dalende temperatuur [Clark en Fritz 1997].

Tijdens de circulatie neemt de waterdamp af door uitregening (isobarische afkoeling), waardoor de $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden van de achterblijvende waterdamp steeds negatiever worden. In feite is dit patroon sterk gerelateerd aan de heersende temperatuur. Dat geldt ook voor de variatie in de tijd: er is een seizoensafhankelijke variatie, maar ook een langjarige variatie die de klimaatsveranderingen volgt. Voor een uitvoeriger behandeling van isotopenprocessen en patronen in de neerslag wordt verwezen naar Dansgaard [1964], Rozanski et al. [1992, 1998] en Mook [2000]. Ondanks alle spatiële en temporele variatie blijken de $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden in de neerslag een vaste relatie te vertonen volgens de zogenaamde Global Meteoric Water Line (GMWL). Figuur 7 toont de lokale meteorische waterlijn van Groningen, die iets afwijkt van de GMWL.

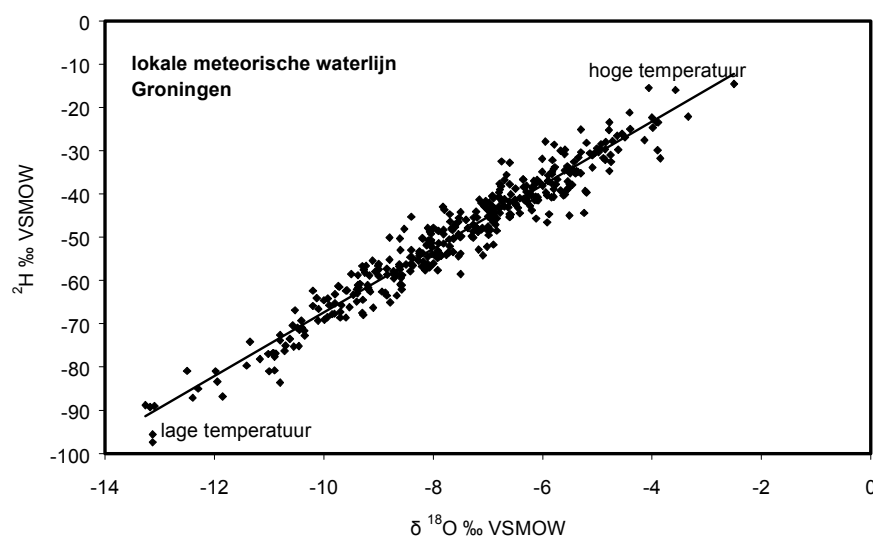


Fig. 7. Lokale meteorische waterlijn monitoringsstation Groningen 1964-1996.

Meestal hebben grondwater en oppervlaktewater dezelfde isotopensignatuur als het neerslagwater. Processen als verdamping en geochemische reacties kunnen soms isotopische veranderingen teweegbrengen, zodat $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden in geïnfiltreerd grondwater afwijken van de MWL.

De ruimtelijke isotopische variatie van neerslag is vaak niet onderscheidend genoeg om jong grondwater, geïnfiltreerd op verontreinigde locaties, te onderscheiden van dieper grondwater dat elders is geïnfiltreerd. Alleen bij grote hoogteverschillen van de infiltratiegebieden kan dit een rol spelen. In Nederland is er wel de bijzondere omstandigheid dat grondwater vaak is beïnvloed door Rijnwater (zie figuur 8). Vanuit veel polder- en boezemwateren, vindt infiltratie van ingelaten Rijnwater plaats naar de ondergrond. Dit Rijnwater heeft vanwege zijn oorspronggebied in de Alpen relatief lage $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ waarden vergeleken bij de neerslag in Nederland. ^{18}O en ^2H isotopen kunnen ook onderscheidend zijn indien het diepe grondwater oud Pleistoceen grondwater bevat, dat significant verlaagd is in $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^2\text{H}$ t.o.v. recent geïnfiltreerd grondwater. In enkele gevallen kan water lokaal zijn beïnvloed door verdamping (meren en plassen) zodat grondwater uit die infiltratiegebieden isotopisch kan worden herkend. Een belangrijke toepassing van ^{18}O en ^2H isotopen in kustvlaktes zoals West-Nederland is het bepalen van de herkomst van brak grondwater. De herkomst van chloride, het meest kenmerkende zout, is niet altijd duidelijk. Het kan afkomstig zijn van een vervuiliingsbron, steenzout of marien grondwater. Plots van chloride concentraties en $\delta^{18}\text{O}$ waarden kunnen uitsluitsel geven over de oorsprong. Het onderstaande voorbeeld geeft een illustratie van het gebruik van ^{18}O en ^2H bij het bepalen van de bijdrage van verschillende infiltratiegebieden op de afvoer van een aquifer. Uit dit voorbeeld komt goed naar voren, dat het bepalen van de herkomst van grondwater een nuttige aanvulling kan zijn bij gevallen waarin de grondwaterstroming onduidelijk is of waarin onverwachte transportfenomenen worden waargenomen.

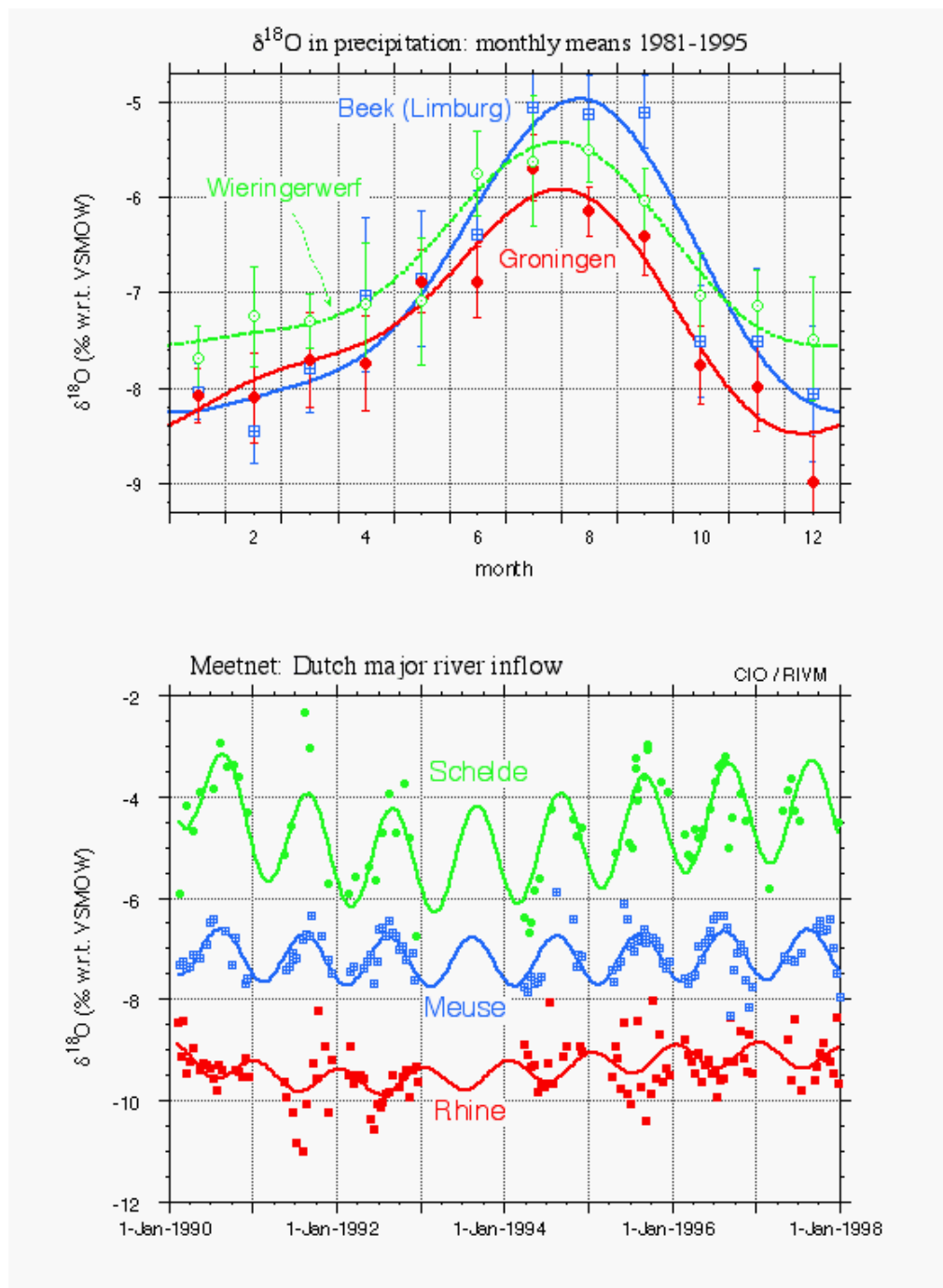


Fig. 8. De isotopensamenstelling van regenwater (boven) en het water in Rijn en Maas (onder) [Mook 2000].

Hoewel het analyseren van de stabiele isotopensamenstelling om herkomst en menging van grondwater op één verontreinigde locatie te bepalen in de praktijk niet vaak voor zal komen, kan het in situaties met een complexe grondwaterstroming uitkomst brengen zoals blijkt uit het onderstaand voorbeeld (figuur 9).

Voorbeeld : analyse van ^2H en ^{18}O voor het bepalen de herkomst van grondwater op een voormalig gasfabrieksterrein.

Het onderzoek naar de verontreiniging van een voormalige gasfabrieksterrein werd bemoeilijkt door de complexe grondwaterstroming, veroorzaakt door de ligging aan de oever van de Neckar. Onderzoek naar de stabiele isotopensamenstelling (^2H , ^{18}O) van het grondwater maakte het mogelijk de herkomst van het grondwater op verschillende delen van het terrein te achterhalen. Vier watertypen werden geïdentificeerd:

- quaternair grondwater ($\delta^2\text{H}$ en $\delta^{18}\text{O}$ hoog, weinig seizoensinvloed);
- recent geïnfiltreerde neerslag ($\delta^2\text{H}$ en $\delta^{18}\text{O}$ hoog, sterke seizoensinvloed);
- geïnfiltreerd rivierwater ($\delta^2\text{H}$ en $\delta^{18}\text{O}$ vrij laag, aanwezige seizoensinvloed);
- oud mineraal water ($\delta^2\text{H}$ en $\delta^{18}\text{O}$ laag, geen seizoensinvloed).

De grondwaterstroming in de aquifer was voornamelijk parallel aan de rivier gericht, met in de winter en voorjaar een sterke invloed van infiltrerende rivierwater. Op één plaats werd er een sterke menging met oud mineraal water uit de onderliggende aquifer gevonden. Op het deel van het terrein dat grenst aan de rand van het Neckar-dal werd duidelijk invloed van recente neerslag gevonden. Deze karakterisering van de grondwaterstroming gaf een duidelijk inzicht in de mogelijke verspreiding van de verontreiniging (Angloher et al, 2000).

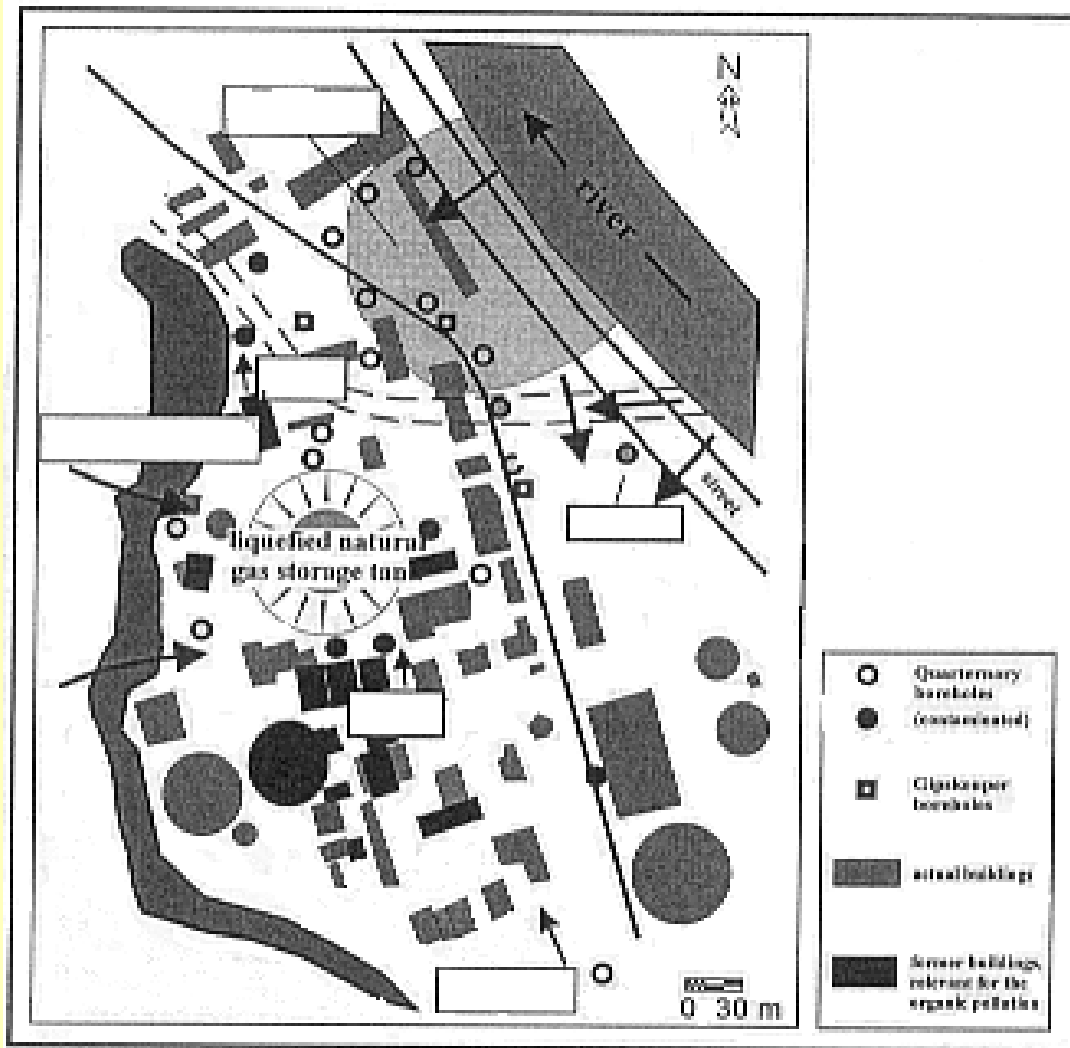


Fig. 9. Analyse van ^2H en ^{18}O voor het bepalen de herkomst van grondwater op een voormalig gasfabrieksterrein.

3.3 Isotopen ter bepaling van ouderdom en stroomsnelheid

3.3.1 Radioactieve isotopen voor absolute datering

In de onderstaande paragrafen worden eerst de dateringstechnieken behandeld van $^3\text{H}/^3\text{He}$ en $^{85}\text{Kr}/^{81}\text{Kr}$. Deze zijn het meest geschikt voor onderzoek naar vervuilde locaties aangezien met deze technieken jong grondwater (tot 100 jaar) absoluut met grote nauwkeurigheid kan worden gedateerd.

Tritium-Helium

Tritium (^3H) is een radioactief isotoop met een halfwaardetijd van 12,43 jaar. Tritium ontstaat van nature in de atmosfeer; als gevolg hiervan is het tritiumgehalte in de atmosfeer normaliter tussen de 3-6 TU voor Europa en Noord-Amerika en tussen de 1-3 TU voor Australië [Allison and Hughes, 1977]. Door nucleaire testen in 1965 liggen hedendaagse tritium waarden (5-20 TU) hoger dan de pre-bom waarden. Door radioactief verval dalen de tritium waarden snel weer tot op het niveau van voor de bom-invloed. Wanneer tritium vervalt ontstaat er Helium-3 (^3He). De snelheid van het ontstaan van het dochterproduct (^3He) is gecorreleerd aan het verdwijnen van het ouderproduct (tritium), hierdoor kan de leeftijd t van het grondwater in jaren eenvoudig worden berekend volgens:

$$t = \left(\frac{12.43}{\ln(2)} \right) \ln \left(1 - \frac{{}^3\text{H}_t}{{}^3\text{He}_t} \right)$$

Waarin ${}^3\text{H}_t$ de tritiumconcentratie is en ${}^3\text{He}_t$ de heliumconcentratie. De klok begint te lopen op het moment dat het water (met daarin opgeloste H en He) de waterspiegel heeft bereikt en compleet is afgesloten van een gasfase in de onverzadigde zone. Voor deze tijd kan het gevormde helium uitwisselen met de gasfase in de onverzadigde zone. De tritium-helium methode is dus niet geschikt om verblijftijden in de onverzadigde zone te bepalen.

Doordat de leeftijd is gebaseerd op de ratio van helium en tritium is de methode onafhankelijk van de inputfunctie van tritium. Wel is het noodzakelijk andere heliumbronnen tussen het infiltratiepunt en het opwellingspunt te identificeren, zodat hiervoor gecorrigeerd kan worden. Met name de correctie voor Excess air is belangrijk. Dit is in een overmaat aan helium t.o.v. de hoeveelheid die maximaal kan oplossen onder evenwichtsomstandigheden. Bij evenwichtsomstandigheden wordt de hoeveelheid helium bepaald door de oplosbaarheid bij een bepaalde temperatuur. Wanneer de infiltratietemperatuur bekend is, kan berekend worden hoeveel helium er van origine in zit. Wanneer tijdens infiltratie luchtbubbels worden ingevangen geldt het evenwicht niet meer en kan er meer helium in zitten dan volgens het evenwicht. Dit beïnvloedt de datering omdat de leeftijden zijn gebaseerd op de ratio van het moeder- en dochterproduct. De correctiemethoden zijn echter relatief eenvoudig uit te voeren (zie Cook en Herczeg [2000] voor meer details hierover).

De tritium-helium methode is onnauwkeurig bij zeer lage stroomsnelheden doordat tritium en helium verschillende diffusiecoëfficiënten hebben. De methode is tevens onnauwkeurig, wanneer er veel menging optreedt (grote dispersiviteiten). Bij grondwater stroomsnelheden groter dan 1 meter per jaar en de verticale dispersielengte kleiner is dan 1 meter zal het effect te verwaarlozen zijn [Cook, 1997]. Voor een kwantitatief relaas over het effect van diffusie en dispersie op tritium/helium leeftijden, wordt verwezen naar Solomon & Sudenky [1991]. Over het algemeen is het mogelijk met deze methode grondwaterleeftijden tot op 1-2 jaar nauwkeurig te schatten, zie figuur 10.

Voorbeeld: het gebruik van tritium-helium bij een stroombaan analyse.

In de figuur hieronder is een dwarsdoorsnede gegeven van een verontreiniging in een zand-grind aquifer. Van zes op verschillende dieptes geplaatste filters zijn watermonsters genomen die geanalyseerd zijn op tritium-helium. Met de tritium-helium concentraties zijn vervolgens de leeftijden van de watermonsters bepaald. Deze leeftijden zijn weergegeven in de dwarsdoorsnede. Kijken we naar de leeftijd van de kern van de pluim, dan zien we een leeftijd van ongeveer 5 jaar voor FSW 347, 16 jaar voor FSW 411, 28 jaar voor FSW 350 en 36 jaar voor FSW 436. De afstand tussen FSW 347 en FSW 411 is ongeveer 1250 meter, de afstand tussen FSW 411 tot FSW 350 is 1500 meter en de afstand tussen FSW 350 en FSW 436 is 1900 meter. De gemiddelde horizontale stroomsnelheid is respectievelijk $(1250\text{m}/(16-5\text{jaar}))$ 114 m/j, $(1500\text{m}/(28-16))$ 125m/j en $(1900/(36-28))$ 158 m/j. Op dezelfde wijze is de gemiddelde verticale snelheid te berekenen. Om een dergelijk gedetailleerd stromingsbeeld te krijgen met een grondwatermodel zijn zeer veel gegevens over het stijghoogteverloop en de doorlatendheidsverdeling nodig, terwijl slechts een klein aantal tritium-helium metingen dit beeld weten te karakteriseren. Gemodificeerd naar Shapiro et al., [1999].

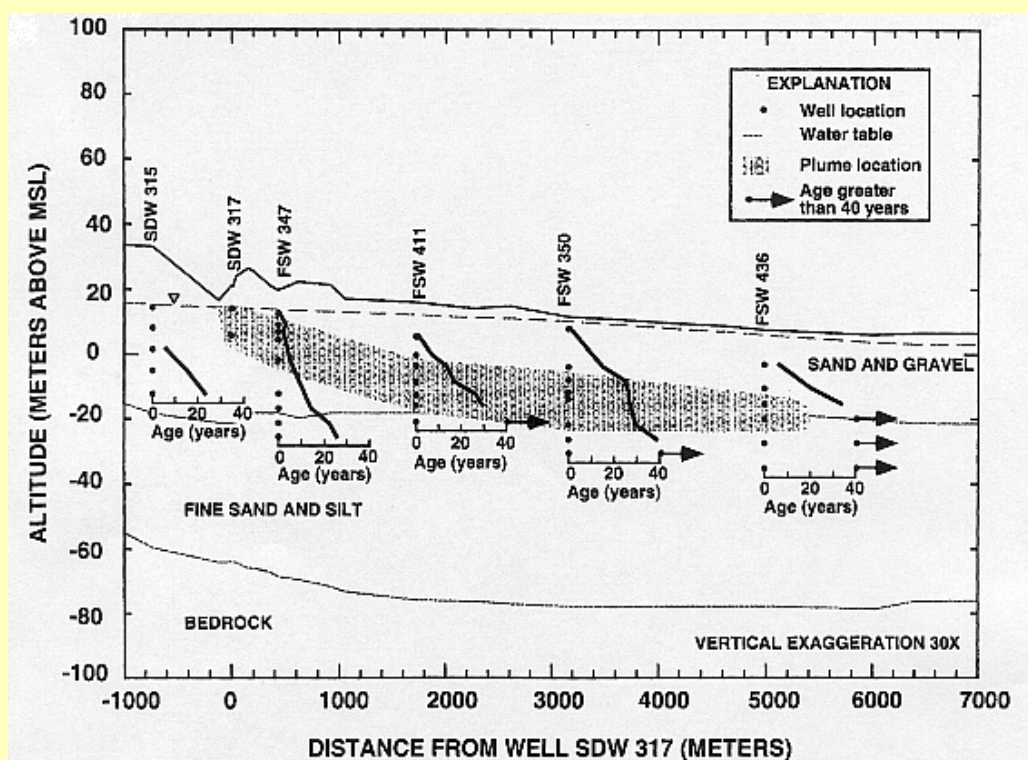


Fig. 10. Het gebruik van tritium-helium bij een stroombaan analyse.

Krypton-85

⁸⁵Kr is de radioactieve isotoop van het edelgas krypton. Het isotoop heeft een halfwaardetijd van 10.76 jaren. Radioactief krypton komt van nature in zeer lage gehalten voor in de troposfeer. Vanaf 1955 is het krypton gehalte geleidelijk aan toegenomen, doordat bij het na-verwerken van verbruikte nucleaire 'brandstof' krypton-85 vrijkomt. Deze geleidelijke stijging is zeer goed gedocumenteerd, waardoor krypton één van de best bekende inputfuncties heeft. De grondwater input kan net zoals de overige edelgassen worden bepaald met de input functie van de atmosfeer en de oplosbaarheid bij een bepaalde infiltratie temperatuur. Dit is bij krypton echter niet noodzakelijk, omdat krypton-85 wordt gemeten als ratio ten opzichte van stabiele krypton. Beide vormen

van krypton hebben nagenoeg dezelfde fysische eigenschappen en worden op dezelfde wijze door fysische processen beïnvloed. De ratio wordt dus niet veranderd door fysische processen, zoals het oplossen van een gas. De methode is dus onafhankelijk van de aanvullingstemperatuur. Ook voor Excess air hoeft men niet te corrigeren, de leeftijd wordt namelijk niet uitgedrukt als ratio van het moeder- en dochterproduct, maar als ratio van radioactief krypton en stabiele krypton, deze ratio kan niet worden veranderd door fysische processen. In tegenstelling tot tritium/helium, waar de ratio direct in een leeftijd is om te zetten moeten de krypton ratio's gevonden in het grondwater, terug worden gerekend naar de input concentratie van een bepaald jaar. Meestal wordt dit gedaan door de inputconcentratie van elk jaar (input jaar) om te zetten naar een concentratie op het tijdstip van de meting. Dit wordt gedaan door middel van een variant van de radioactief verval formule:

$$^{85}\text{Kr}/^{\text{stabiel}}\text{Kr} = \left(^{85}\text{Kr}_0 \cdot e^{-\lambda} \right) / ^{\text{stabiel}}\text{Kr}_0$$

Waarin $^{85}\text{Kr}/^{\text{stabiel}}\text{Kr}$ de ratio is tussen radioactief en stabiel krypton op het tijdstip van meting, $^{85}\text{Kr}_0$ de bekende input concentratie van radioactief krypton van een bepaald jaar is en $^{\text{stabiel}}\text{Kr}_0$ de bekende input concentratie van het stabiele krypton van een bepaald jaar is (constant in de tijd). De λ is de halveringstijd van krypton. Voor t wordt het aantal jaren tussen het moment van meten en inputjaar ingevuld. Elk inputjaar heeft dus een specifieke $^{85}\text{Kr}/^{\text{stabiel}}\text{Kr}$, die in de tijd verandert door radioactief verval. Deze waarden worden uitgezet in een grafiek. Door de waarden van metingen te plotten in de grafiek, wordt het inputsignaal met bijbehorend jaartal gevonden voor elk monster. De detectielimiet van is 0.05Bq m^{-3} , wat correspondeert met grondwater dat in 1963 is geïnfiltreerd [Smethie et al., 1992].

Krypton is een edelgas en dus chemisch inert. Hierdoor hebben sorptie en microbiële afbraak geen invloed op de concentratie en kunnen ze ook geen invloed uitoefen op de datering. Ook ontgassing (in bijv. methanogene zones) heeft geen invloed op de datering. Ontgassing is een fysisch proces, het verandert de ratio tussen stabiel en radioactief krypton niet (de leeftijd is immers gebaseerd op het verval van de ratio zie bovenstaande formule). Dispersie en diffusie in een aquifer hebben de neiging de krypton concentraties in ouder water (water waar nauwelijks of geen krypton in hoort te zitten) uit te smeren (de krypton moleculen bewegen sneller dan de watermoleculen). Hierdoor zijn de gevonden leeftijden in het oude water onderschattingen. Voor aquifers met dispersiviteiten kleiner of gelijk aan 0,5 meter (dit is vaak het geval op de schaal waar verontreinigingen zich afspelen), zal de fout minder dan 1 jaar zijn voor grondwater dat na 1970 geïnfiltreerd is [Ekwurzel et al., 1994]. Het gebruik van ^{85}Kr veronderstelt dat het bodemgas meteen boven de waterspiegel in evenwicht is met de atmosfeer. Als dit niet het geval is, dan kunnen grondwaterleeftijden worden overschat. Hier moet rekening mee worden gehouden bij zeer dikke onverzadigde zones. De fout is zo goed als verwaarloosbaar als de onverzadigde zone dunner is dan 5 meter, maar neemt toe van 1,5 tot meer dan 20 jaar, wanneer de onverzadigde zone toeneemt van 10 tot 40 meter [Cook & Solomon, 1997]. In Nederland zal dit laatste veelal geen probleem zijn. Voor een voorbeeld met ^{85}Kr als 'age marker' zie figuur 11.

Voorbeeld: datering met ^{85}Kr als 'age marker'.

De Borden aquifer is een freatisch zand aquifer, waarin een vuilstort is gelokaliseerd. Van de aquifer bestaat een zeer gedetailleerd grondwater stromingsmodel en stoftransport model, gebaseerd op veel veldmetingen (gedetailleerd stijghoogte reeksen, gedetailleerde kennis over doorlatendheidsverdeling van de aquifer). In deze aquifer is in 1991 een drietal peilbuizen geslagen met totaal vijf filters (links). Van deze filters zijn watermonsters genomen, die vervolgens geanalyseerd zijn op de kryptonactiviteit. Deze kryptonactiviteiten zijn vervolgens omgezet naar leeftijden (rechts). De gevonden leeftijden kwamen uitstekend overeen met de in de modellen berekende leeftijden. In verhouding tot de tijd die nodig was voor het maken van het model, was het zetten van de peilbuizen en de analyse een seconde op een uur. Ook de nauwkeurigheid is enorm, de foutmarge van de krypton leeftijden is ± 1 jaar. Links is goed te zien dat grote variatie in dispersielengten in deze aquifer weinig invloed heeft op de verdeling van de activiteiten. Dit komt doordat in stoftransportmodellen de snelheid van de dispersie (analogie met diffusie) afhankelijk is van de concentratie gradiënt. De concentratie gradiënten van edelgassen zijn zeer laag, waardoor dispersie nauwelijks voor extra verplaatsing zorgt in stoftransportmodellen. Gemodificeerd naar Smethie et al., [1992].

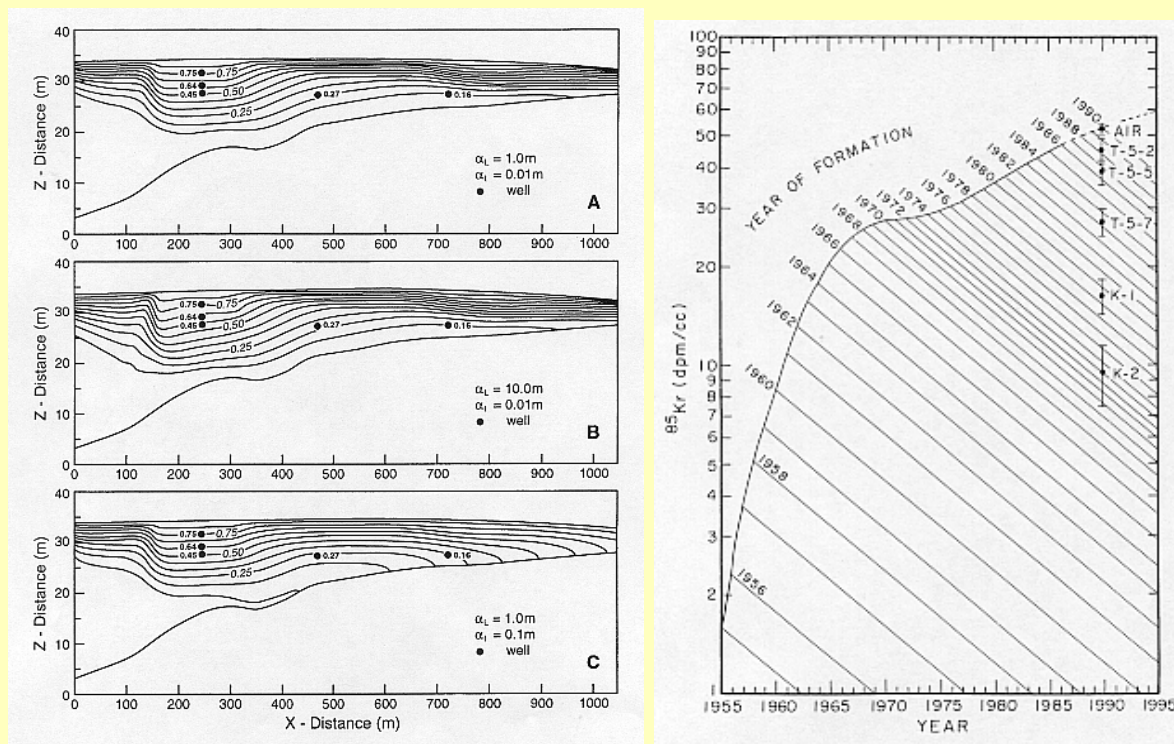


Fig. 11. Datering met ^{85}Kr als 'age marker'.

Hieronder volgen een viertal technieken waarmee relatief oud grondwater (> 100 jaar) kan worden gedateerd. Deze zijn dus minder geschikt om ondiepe stromingssytemen rond vervuilde locaties te karakteriseren. De eerste twee, ^{32}Si en ^{39}Ar , zijn nog experimenteel, maar in de toekomst misschien interessant vanwege de lage ondergrens voor het dateren. De ^{14}C methoden wordt al vele jaren toegepast in regionale hydrogeologische studies.

Silicium-32

³²Si heeft een halfwaardetijd van 140 jaar en wordt kosmogeen gevormd. De concentratie in de atmosfeer is constant. Activiteiten van regenwater variëren tussen de 2-20 Bq per kubieke meter. Het kan gebruikt worden voor het dateren van grondwater met leeftijden tussen de 50-1000 jaar en heeft als voordeel dat het in grondwater niet als gas, maar als opgeloste stof voorkomt: H₄SiO₄(aq). Het volgt daarom zeer nauwkeurig de stroombaan van water. Ontgassing, dispersie en diffusie oefenen weinig invloed uit op de baan van silicium. Uit onderzoek van Fröhlich et al., [1978] blijkt dat in de onverzadigde zone silicium door planten wordt opgenomen. Wanneer het silicium het grondwater heeft bereikt zijn er geen bronnen of putten meer voor silicium en is silicium een conservatieve inerte tracer (mineraal vertering is weliswaar een bron voor silicium, maar dit is een heel langzaam proces waardoor de silicium input verwaarloosbaar is). Voor de veldstrategie betekent dit, dat er een filter vlak onder de grondwaterspiegel moet worden gezet om de initiële waarde van ³²Si te bepalen. De methode is op dit moment in een testfase beland waar gekeken wordt naar het gebruik in verschillende veld situaties [Morgenstern and Ditchburn, 1997].

Argon-39

³⁹Ar wordt door kosmische straling gevormd in de atmosfeer en komt de watercyclus binnen als een fractie van het opgeloste argon in het grondwater. Argon-39 heeft een halfwaardetijd van 269 jaar. Met argon kan water gedateerd worden dat een leeftijd heeft van 100-3000 jaar. Dit betekent dat deze tracer vooral van belang is voor onderzoek naar stromingssystemen van regionale omvang. In kleinschalige stromingssystemen rond vervuilde locaties is het grondwater vaak veel jonger. De moderne atmosferische activiteit is constant op $1.67 \cdot 10^{-2}$ Bq per m³ lucht [Loosli, 1993]. Dit betekent dat de activiteit van grondwater $1.78 \cdot 10^{-6}$ Bq is per cm⁻³ opgelost argon. De hoeveelheid opgelost argon tijdens neerslag infiltratie kan goed geschat worden (zie [Cook & Herczeg, 2000]). De Argon methode is vandaag de dag nog niet praktisch toepasbaar door het enorme monstervolume (2000 liter). Dit kan in de nabije toekomst echter veranderen, wanneer de laser spectrometrische methoden worden verbeterd. Het monstervolume kan dan teruglopen naar 50 liter.

Koolstof-14

Dit radioactieve isotoop vervalt met een halfwaardetijd van 5730 jaar. De ¹⁴C activiteit van CO₂ in de atmosfeer en gerespireerd bodem-CO₂ blijven constant, doordat de vorming van ¹⁴C door atmosferische straling in evenwicht is met het radioactief verval. Gemeten ¹⁴C-gehalten kunnen grondwater dateren met een leeftijd tussen de 500 en 50.000 jaar. Deze methode is dus vooral van toepassing op regionale stromingssystemen en nauwelijks geschikt voor lokale systemen rond vervuilde locaties. Voor regionaal onderzoek is de C-14 methode één van de meest gebruikte dateringsmethoden. Het voordeel hiervan is dat analyse en bemonsteringstechnieken standaardmatig zijn. Een nadeel van de C-14 methode is dat koolstof een zeer reactief element is. In de bodem zijn meerdere CO₂ bronnen en putten, het initiële atmosferische CO₂ wordt hierdoor verdund of aangerijkt, hetgeen de C-14 leeftijd beïnvloedt. Zo neemt door verdunning de activiteit van een monster af en wordt een te lage leeftijd berekend. De methode is hierdoor niet erg nauwkeurig. De nauwkeurigheid kan vergroot worden door te corrigeren voor de invloed van de verschillende CO₂ bronnen. Dit vereist echter niet alleen extra veldparameters, maar ook het gebruik van geochemische computermodellen. De omzetting van C-14 activiteiten in leeftijden is hierdoor een specialistische aangelegenheid.

3.3.2 Overige isotopen en chemische parameters als "event markers"

Radioactieve isotopen en andere chemische parameters kunnen worden gebruikt voor datering, indien de inputfunctie van de parameter een gebeurtenis "event" markeert. De inputfunctie is de concentratie reeks in de tijd, zoals gemeten in de neerslag of atmosfeer. In figuur 12 valt te zien dat deze tracers een piek in de tijd vertonen. Vertonen tracers geen piek, dan kunnen ze toch ge-

bruikt worden om absoluut te dateren, aangezien dan elke concentratie correspondeert met één leeftijd.

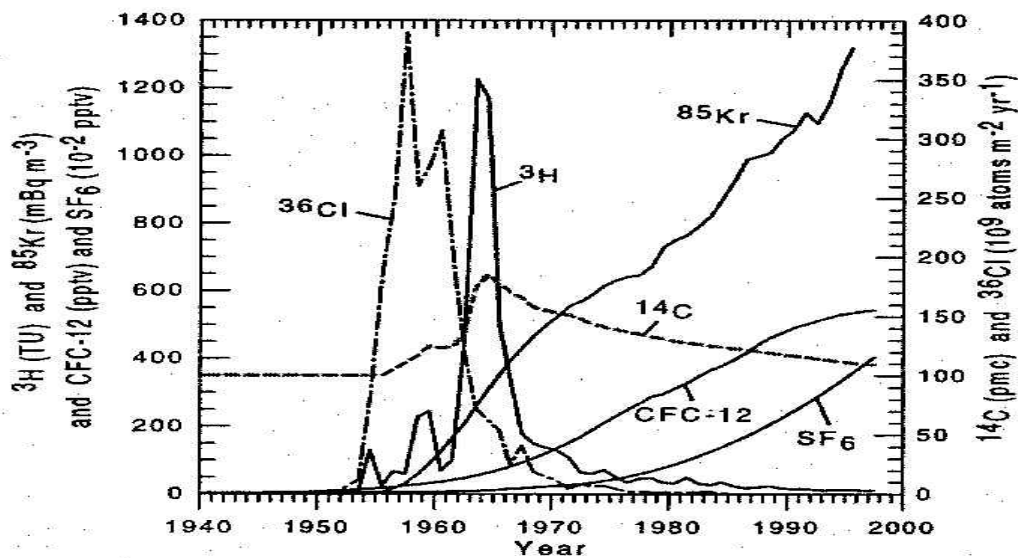


Fig. 12. Jaarlijkse gemiddelde concentraties van de atmosfeer van een aantal tracers [Cook & Herczeg 2000].

Tritium

Tritium ontstaat in de atmosfeer onder invloed van kosmische straling. Als gevolg hiervan bevat hedendaags regenwater ca. 2-20 TU (Tritium Units). In de jaren '50-'60 steeg het tritiumgehalte in de atmosfeer zeer snel als gevolg van atmosferische nucleaire testen en werd een piekwaarde bereikt van >1200 TU in 1963. Tritium analyse is een standaard techniek, vele laboratoria in de wereld kunnen het relatief goedkoop meten. Tevens is er veel literatuur aanwezig over het gebruik van tritium als event tracer in grondwater studies (zie [Cook & Herczeg, 2000]). De piek van 1963 is nog nauwelijks te zien door de korte halfwaardetijd van tritium. Als dateringsmethode wordt tritium-analyse hierdoor steeds minder bruikbaar, aangezien de verschillen tussen de top- en lage waarden vervagen door het radioactief verval. Tritium is als event marker alleen nog te gebruiken indien er een zeer dicht meetnet wordt gebruikt. Voor een voorbeeld van tritium als event marker zie figuur 13.

Voorbeeld: Het gebruik van tritium als event marker.

Robertson en Cherry [1989] bepaalden in een freatisch ondiep zand aquifer het tritium gehalte, gebruikmakend van een serie peilbuizen (A). Elke peilbuis bevatte tussen 7 en 23 filters op dieptes die varieerde tussen de 0,3 en 8,7 meter. In 1986 werden op verschillende locaties de hoogste tritium gehalten (de bom pieken) gevonden op verschillende dieptes. De dieptes, waarop de bom pieken werden gevonden, varieerden van 3 tot 8,7 meter (C). Deze variatie duidde op lokale variaties in de verticale stroomsnelheid veroorzaakt door verschillen in aanvulling (B). Op sommige plaatsen infiltreerde meer regenwater dan op andere plaatsen, waardoor de verticale grondwaterstroming op sommige plaatsen groter was dan op andere. Wanneer de stroming in deze aquifer puur verticaal was geweest, dan was deze verticale stroomsnelheid op elke plaats makkelijk te berekenen geweest. Voor elke peilbuis zou de afstand van de hoogste waarde (de piek) tot het maaiveld moeten worden bepaald. Deze afstand zou moeten worden gedeeld door de verstreken tijd. De verstreken tijd is de tijd van meting (1989) minus de tijd van de bompiek (1963, dus 16 jaar. In dit geval zouden de verticale poriënstroomsnelheid variëren van 0,1875 m/j en 0,54375

meter per jaar. Bij een porositeit van 0,33 zou dit een aanvullingsnelheid betekenen van respectievelijk 00625 en 018125 meter per jaar (deze methode wordt met name gebruikt in de onverzadigde zone, waar stroming voornamelijk verticaal is, en waar de pompiek slechts de diepte in beweegt, (zie onderstaand figuur).

Aangezien de stroming in deze aquifer niet geheel verticaal is (freatisch aquifer met een horizontale stromingscomponent), moest er een eenvoudig twee-dimensionaal numeriek stroom- en transportmodel worden gemaakt. In dit model gebruikte ze de tritium concentratie tijd reeks van de Ottawa neerslag als input. Door de stijghoogten en tritiumgehalten te kalibreren aan de gemeten waarden in het veld, konden ze de aanvullingsnelheid nog preciezer bepalen. Naast de ruimtelijke variatie in- en de grootte van de aanvullingsnelheid (herkomst van het water) konden ze tevens de dispersie karakteristieken van de aquifer bepalen (ruimtelijke variatie in doorlatendheden en dispersiviteiten). Met deze dispersie karakteristieken kan menging op deze schaal worden gekwantificeerd.

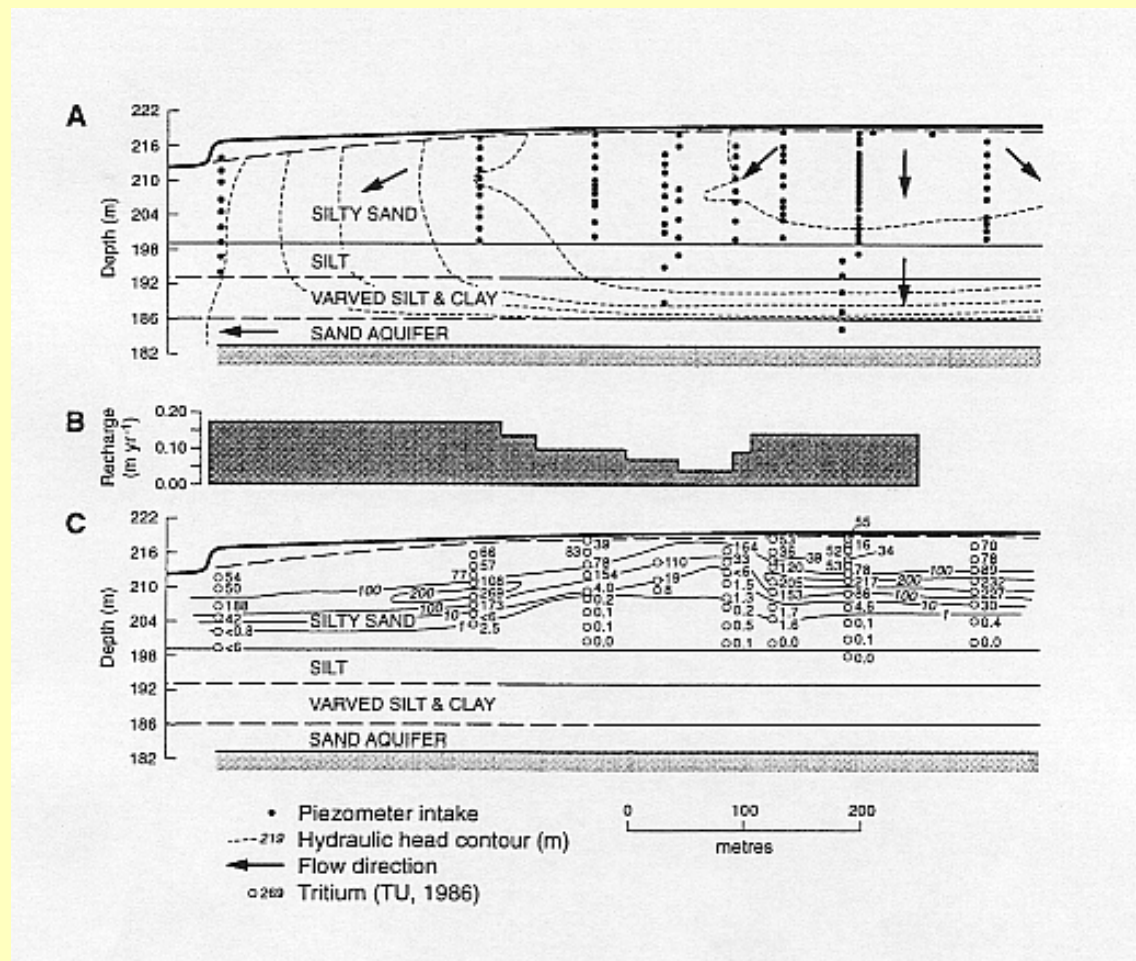


Fig. 13. Tritium als event marker.

Chloride-36

Chloride-36 is een radioactief isotoop van chloride met een halfwaarde tijd van 301000 ± 4000 jaar. Het ontstaat in de atmosfeer als gevolg van kosmische straling. Door de nucleaire testen is er enorm veel Cl-36 vrij gekomen in de atmosfeer met een piek rond 1953. Het gebruik van ^{36}Cl in grondwater studies is in de laatste 20 jaar enorm toegenomen door de verbeterde meetapparatuur. Cl-36 zou ideaal zijn voor de onverzadigde zone, omdat het een anion is en niet vluchtig. Vluchtige verbindingen kunnen in de gasfase gaan, waardoor hun verdeling in de onverzadigde

zone niet representatief is voor het transport van water (en de hierin opgeloste verbindingen) (F.M. Fillips in [Cook & Herczeg, 2000]). Helaas werkt de aanwezigheid van vegetatie storend: vegetatie neemt sterk chloor op en geeft deze vervolgens maar weer langzaam af door decompositie van afgestorven wortels. Hierdoor wordt de Cl-piek vastgehouden in de wortelzone. De Cl-36 methode is dus alleen te gebruiken in gebieden zonder vegetatie of met een grasvegetatie. Het vinden van een pompiek in gebieden met vegetatie duidt op de aanwezigheid van preferente infiltratie stroombanen. Dit kan van enorme waarde zijn bij onderzoeken van transportsnelheden van nucleaire verontreinigingen.

Chloor-36 is ook te gebruiken in de verzadigde zone om stroomsnelheden te berekenen. Milton et al., [1996] toonden aan dat de Cl-36 piek, ondanks de retardatie in onverzadigde zone, meestal is terug te vinden in het grondwater. De chloride piek is in tegenstelling tot de tritium piek nog goed te zien (de halfwaarde tijd is erg groot). T.o.v. van andere handige dateringstechnieken, zoals tritium-helium en chloofluorkoolwaterstoffen (CFK's), is chloride niet vluchtig, waardoor het geschikt is voor situaties waar water in contact staat met een behoorlijke gasfase (bijv. onder methanogene omstandigheden). Chloor is bovendien chemisch niet actief, wat hem uitermate geschikt maakt voor studies naar diffusie en dispersiesnelheden. De reden dat chloride-36 nog niet veel gebruikt is, is vooral te danken aan de grotere bekendheid van de overige dateringstechnieken.

Overige tracers

Naast (radioactieve) isotopen zijn er ook nog andere stoffen die gebruikt kunnen worden om de leeftijd van grondwater te bepalen. Omdat de toepassing hiervan goed vergelijkbaar is met die van isotopen worden deze hier kort behandeld.

De bekendste tracers zijn CFK's en SF₆. Dit zijn stabiele, weinig reactieve tracers waarvan op een bepaald tijdstip de atmosferische concentratie sterk is toegenomen. De inputfuncties van deze tracers in het grondwater zijn vrij goed bekend, zodat het mogelijk is aan de hand van de concentraties van deze stoffen een uitspraak te doen over de leeftijd van het water. In een aantal gevallen zijn deze tracers eenvoudiger toe te passen dan isotopen. Voor een gedetailleerde uiteenzetting over toepassing van deze tracers wordt verwezen naar Cook & Herczeg [2000].

3.4 Isotopen ter bepaling van diffusiesnelheid

De meest gebruikte isotopen voor onderzoek naar diffusie zijn ²H, ¹⁸O en ³⁷Cl isotopen. Voor diffusieonderzoek worden meestal een aantal watermonsters onderzocht genomen in de diffusierichting. De watermonsters worden verkregen door kleimonsters uit te persen of door diffusie in evenwicht te laten komen met een watercel. Met behulp van een analytisch of numeriek diffusiemodel wordt getracht het gemeten verloop in isotopenverhoudingen na te bootsen en de effectieve diffusiecoëfficiënt te bepalen [Groen et al., 2000; Desaulniers et al., 1981; Beekman 1991; Eggenkamp et al., 1994, Wang et al., 1952, en Yechieli and Ronen, 1996].

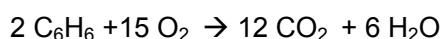
De ²H en ¹⁸O analyses zijn standaardtechnieken. Voorkomen en toepassingen van het ³⁷Cl isotoop en de analysetechniek worden beschreven in Eggenkamp [1994].

HYDROGEOCHEMISCHE KARAKTERISERING

4.1 Inleiding

In het voorgaande hoofdstuk is aangetoond dat isotopen analyse een nuttige methode kan zijn bij het karakteriseren van grondwaterstroming. Dit hoofdstuk behandelt het gebruik van isotopen bij het identificeren en kwantificeren van de processen die verantwoordelijk zijn voor omzetting en vastlegging van verontreinigingen in bodem en grondwater; dit wordt ook wel hydrogeochemische karakterisering genoemd.

Bij een hydrogeochemische karakterisering zijn met name de redoxprocessen van belang. Redoxreacties zijn reacties waarbij elektronen van een elektrondonor (bv. een verontreiniging) naar een elektronenacceptor (zuurstof, nitraat, etc) worden getransporteerd. Hierbij wordt de verontreiniging afgebroken. Een voorbeeld is de aërobe afbraak van benzeen volgens:



Voor deze reactie geldt dat benzeen elektronen doneert aan zuurstof. De componenten die betrokken zijn bij redoxreacties worden redoxspecies genoemd. De toe- en afname van de concentraties van respectievelijk CO_2 en O_2 langs een stroombaan is indicatief voor de afbraak van benzeen. De concentraties van CO_2 en O_2 voorafgaande aan de redoxreactie wordt in dit document het oorspronkelijke redoxspecies reservoir genoemd. De condities waaronder de redoxprocessen afspelen, zoals de gebruikte elektronendonoren en acceptoren, de hoeveelheden redoxspecies, zuurgraad (pH) en het redox potentiaal, worden redoxcondities genoemd.

De redoxconditie is een belangrijke randvoorwaarde voor biodegradatieprocessen en heeft effect op:

- de mogelijkheid tot afbraak. Bepaalde verbindingen kunnen alleen onder bepaalde redoxcondities afgebroken worden. Zo kan tetrachlooretheen (PER) bijvoorbeeld alleen worden afgebroken onder anaërobe omstandigheden;
- de afbraaksnelheid. Deze is afhankelijk van de redoxcondities. De afbraak van toluen is bijvoorbeeld sneller onder aërobe dan onder anaërobe omstandigheden;
- de afbraakcapaciteit. Hoe lang een redoxproces door kan gaan is afhankelijk van de hoeveelheid elektronendonoren en acceptoren.

De identificatie van redoxprocessen door het meten van de concentraties van de redoxspecies is vaak gecompliceerd doordat de introductie van de redoxspecies het geochemisch evenwicht van het grondwater verstoort. Hierdoor zullen geochemische reacties verlopen tot er een nieuw evenwicht is bereikt. Onder geochemische reacties wordt o.a. verstaan: het oplossen en neerslaan van mineralen, kationuitwisseling, zuur/base reacties, absorptie, etc. De geochemische reacties veranderen op hun beurt de grootte en samenstelling van het redoxspecies reservoir. Door de introductie van CO_2 en Fe^{2+} door de afbraak van benzeen onder ijzer reducerende omstandigheden, kan het water bijv. oververzadigd raken voor sideriet (een ijzermineraal). CO_2 zal hierdoor een reactie aangaan met opgelost tweewaardig ijzer Fe^{2+} en een siderietneerslag vormen volgens:



Geochemische reacties zijn in dit geval dus het gevolg van het optreden van redoxreacties. Redox- en geochemische reacties worden daarom ook wel primaire- en secundaire reacties genoemd. Doordat de kinetiek van het redoxproces deels afhankelijk is van de concentratie van de redoxspecies, beïnvloedt de secundaire verandering van het redoxspecies reservoir ook het re-

doxproces. Er is dus een terugkoppeling. De meeste redoxprocessen zijn biologisch van aard. Micro-organismen (meestal bacteriën) gebruiken de energie die vrijkomt bij een redoxreactie voor hun groei; de redoxreactie is hierdoor onomkeerbaar. Het gevolg hiervan is dat redoxprocessen continue redoxspecies blijven toevoegen aan het systeem. Hierdoor blijven ook de secundaire geochemische processen optreden. De grootte en samenstelling van het redoxspecies reservoir is continue aan verandering onderhevig wanneer het water vanaf het infiltratiepunt naar het uittredingspunt stroomt. Dit is weergegeven in figuur 14.

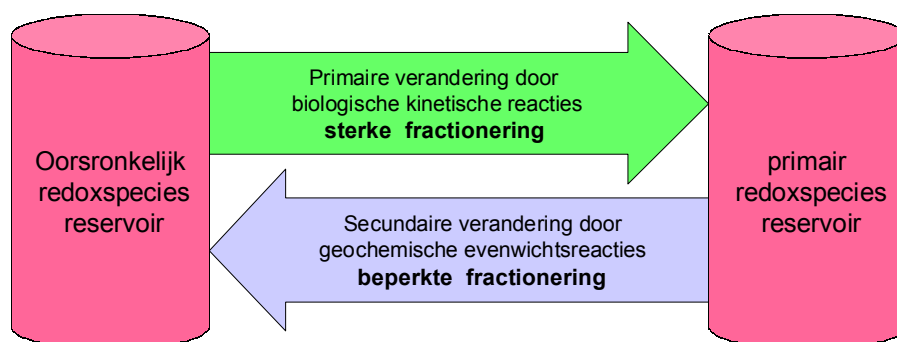


Fig. 14. De verandering van het redox species reservoir als gevolg van primaire en secundaire reacties.

Wanneer de bijdrage van het redoxproces aan het redoxspecies reservoir aanzienlijk is en de bijdrage van het redoxproces domineert over de bijdrage van de geochemische processen, dan is de toe- en afname van de concentratie van de redox species goed te gebruiken als indicator van het redoxproces. Er zijn echter veel situaties, waar één of beide van deze twee randvoorwaarden niet van toepassing zijn [mondelinge mededeling Griffioen, 2000]:

- De bijdrage kan relatief klein zijn t.o.v. het natuurlijke reservoir aan redoxspecies doordat de redoxspecies van nature in hoge concentraties voorkomen in het grondwater en de redoxreactie door lage concentraties van de elektronenacceptoren en donoren relatief weinig extra redoxspecies kunnen introduceren;
- De bijdrage van het redoxproces domineert niet over dat van de geochemische reactie doordat de secundaire reacties de door het redoxproces geïntroduceerde redoxspecies zeer sterk uit het systeem verwijderen;

In deze gevallen kan het meten van fractionering van de redoxspecies uitkomst bieden. Biologische redoxreacties zijn kinetische reacties die een sterk fractionerend effect hebben op het redoxspecies reservoir (zie hoofdstuk 2). Geochemische reacties zijn daarentegen over het algemeen evenwichtsreacties en fractioneren daardoor veel minder. Het verschil in fractionering is (vaak) zo groot, dat zelfs bij een relatief kleine bijdrage van het redoxproces aan het redoxreservoir de isotopensamenstelling van het reservoir significant wordt veranderd. Hierdoor kan de verandering van de isotopensamenstelling van de redoxspecies langs een stroombaan gebruikt worden om het redoxproces te identificeren. Deze fractionering geeft het meten van de isotopensignatuur van de redoxspecies een aantal voordelen boven het meten van concentraties:

- De fractionering neemt exponentieel toe naarmate het proces vordert. Hierdoor wordt het grootste fractioneringseffect gevonden, wanneer de concentraties van de redox species zeer laag zijn geworden. Hierdoor kan de isotopensignatuur iets zeggen over het stadium van afbraak. Voor bijvoorbeeld de benzeen afbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden krijgt sulfaat een zeer positieve $\delta^{34}\text{S}$ waarde, wanneer er meer dan 70% van het sulfaat is gebruikt bij de afbraak van benzeen.
- De isotopensignatuur wordt niet veranderd door verdunning, hierdoor is het ook bij zeer lage concentraties van de redoxspecies mogelijk redoxprocessen te identificeren. Dit kan belang-

rijk zijn wanneer de redoxspecies verwijderd worden door een secundaire reactie (bijv. het neerslaan van ijzersulfides in zones waar H₂S ontstaat door sulfaat reductie).

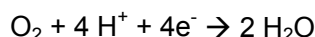
- De isotopensignatuur van de elektronenacceptor geeft informatie over de bron van de elektronenacceptor en donor. Dit kan van belang zijn, wanneer men wil weten waar vandaan en in welke hoeveelheid een bepaalde elektronenacceptor het systeem binnenkomt. In geval van sulfaatreductie kan men aan de isotopensignatuur van sulfaat en H₂S zien of het gevormde H₂S afkomstig van het sulfaat en niet al van nature in het water voorkomt.
- De isotopensignatuur kan uitsluitel geven over de afbraakroute. Wanneer er meerdere elektronen acceptoren aanwezig zijn, die theoretisch allemaal gebruikt kunnen worden, kan de isotopensignatuur van de redoxspecies onthullen welke werkelijk optreedt.

Hoewel de isotopen analyse vaak superieur is aan de methode van het meten van concentraties wanneer het om het identificeren van redoxprocessen gaat, is het niet mogelijk doormiddel van de isotopensignatuur iets te zeggen over de potentie van de afbraak. Het blijft noodzakelijk te weten hoeveel elektronenacceptoren en -donoren (de concentraties!) er zijn om te voorspellen hoe lang de afbraak door kan gaan.

De grootte van de fractionering is bij kinetische processen gekoppeld aan de snelheid (kinetiek) van het proces. Het fractioneringseffect bevat daarom in theorie informatie over de kinetiek van de afbraak. In de praktijk is het echter nog niet mogelijk informatie over de kinetiek uit het fractioneringseffect te extraheren. Er zijn nog te veel onzekerheden op wetenschappelijk gebied; toekomstig onderzoek maakt dit wellicht wel mogelijk.

4.2 Redoxprocessen en redoxzonering

Redoxreacties kunnen plaatsvinden doordat redoxkoppels instabiel en dus reactief zijn. Een redoxkoppel is de combinatie van een bepaalde elektronendonor en een elektronenacceptor. Een elektronendonor heeft de neiging elektron(en) af te staan en een elektronenacceptor heeft de neiging elektronen op te nemen; dit wordt uitgedrukt in een elektrisch potentiaal van de elektronendonor of -acceptor. Deze potentiaal is te vergelijken met het energieniveau van de redoxspecies. Elke combinatie van een elektronenacceptor en -donor creëert hierdoor een potentiaalverschil. Dit potentiaalverschil wordt de redoxpotentiaal (Eh) genoemd en is een maat voor de energie die vrijkomt wanneer het elektron wordt verplaatst van het hoge potentiaal van de elektronendonor naar het lage potentiaal van de elektronenacceptor. Onder aërobe condities geldt het redoxkoppel O₂/H₂O. De halfreactie die hierbij hoort is:



De H⁺ en e⁻ in deze reactie worden geleverd door de elektronendonor. Dit kan natuurlijk organisch materiaal zijn, maar ook een verontreiniging. De energie die bij deze reactie vrijkomt kan worden beschreven met de Gibbs vrije energie (ΔG); een maat voor de reactiviteit van het systeem. Een reactie is energetisch gunstig wanneer de ΔG negatief is.

In tabel 3 is de vrijkomende energie gegeven bij standaardomstandigheden (ΔG⁰) voor de reactie met in water opgelost organisch koolstof en verschillende elektronen acceptoren, te weten zuurstof, nitraat, mangaanoxiden, ijzeroxiden, sulfaat en koolstofdioxide.

Tabel 3. De volgorde van principiële redox reacties voor een neutrale zuurgraad (pH = 7) volgens hun redoxpotentiaal (Eh) in Volts (V).

Naam reactie	Reactie	Elektronenacceptor	ΔG^0 (kcal/equiv)
respiratie	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Zuurstof (O_2)	-29.9
denitrificatie	$\text{CH}_2\text{O} + 4/5 \text{NO}_3^- + 4/5 \text{H}^+ \rightarrow 2/5 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Nitraat (NO_3^-)	-28.8
mangaanreductie	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Mangaanoxiden (vast mineraal, MnO_2)	-21.6
ijzerreductie	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$	Ijzeroxiden (vast mineraal, $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	-19.6
sulfaat reductie	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$	Sulfaat (SO_4^{2-})	-5.9
methanogenese	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	Koolstofdioxide (CO_2)	-5.6

In tabel 3 is te zien dat alle reacties kunnen verlopen: er komt bij elke reactie energie vrij (negatieve Gibbs vrije energie). Dit zou betekenen dat alle reacties tegelijkertijd zouden kunnen optreden. In het veld wordt echter waargenomen dat eerst de reactie plaatsvindt die het meeste energie oplevert. Dus wordt zuurstof als eerste verbruikt, gevolgd door nitraat, mangaanoxiden, ijzeroxiden en sulfaat. De laatste stap is de vorming van methaan. Het gevolg van dit sequentiële verbruik van de elektronenacceptoren is dat, wanneer er vanuit een bron constant organisch koolstof in het grondwater komt, een zogenaamde redoxzonering ontstaat. Vlak achter de bron zijn alle acceptoren snel verbruikt op koolstofdioxide na, waardoor methanogenese optreedt. Iets verder stroomafwaarts van de bron is er nog wat sulfaat aanwezig. Hier domineert sulfaat reductie. Hierna ontstaan achtereenvolgens een ijzerreducerende, mangaanreducerende, denitrificerende en aërobe zone. Zuurstof, nitraat, sulfaat en koolstofdioxide worden van bovenaf met het regenwater aangevoerd, ijzer en mangaan oxiden zijn vaste mineralen, die op de korrels van het sediment aanwezig zijn. Afwijkingen van bovenstaande zoneringen kunnen in het veld worden gevonden doordat de concentraties van de redoxspecies en de pH in het veld sterk kunnen afwijken van de standaardomstandigheden. Hierdoor kan ook de energieopbrengst van de reacties dusdanig veranderen, dat de volgorde in de tabel niet meer klopt.

4.3 Koolstof

4.3.1 Koolstofbronnen en hun ^{13}C en ^{14}C waarden

In het bodem- en grondwatersysteem komen meerdere vormen van koolstof voor, zoals natuurlijke organische verbindingen, organische verontreinigingen, methaan, bodem- CO_2 en carbonaten. Deze vormen hebben verschillende ^{13}C - en ^{14}C -gehalten. De meeste koolstofbronnen zijn gereduceerde verbindingen, waardoor het uitstekende elektronendonoren zijn.

Natuurlijke organische verbindingen

In grondwater komt van nature organische koolstofverbindingen voor. Deze zijn gereduceerd, waardoor ze kunnen dienen als elektrondonoren bij redoxreacties. (Natuurlijke) gereduceerde organische verbindingen opgelost in grondwater worden (Natural) dissolved organic carbon genoemd (DOC). DOC kan op twee manieren in het grondwater worden gebracht. De eerste is door het oplossen van natuurlijke mest of de resten van afgestorven plantenmateriaal, die niet in de bodem uiteen gevallen zijn in CO_2 en water. Dit materiaal bestaat uit verscheidene organische moleculen met een heterogene structuur, die humus en fulvinezuren worden genoemd [Clark en Fritz, 1997]. De tweede manier is door het verweren van (natuurlijk) sedimentair organisch materiaal (SOC). SOC bestaat uit organische verbindingen, die tijdens de afzetting van de bodem (sedimentatie) zijn afgezet. Een veel voorkomend voorbeeld is veen. In het algemeen lossen deze verbindingen niet op in het water. Bacteriën kunnen SOC door middel van redoxreacties omzetten

in DOC, dat in het grondwater terechtkomt [Buckau et al., 2000]. SOC is dus vaak een secundaire bron voor DOC. DOC en SOC hebben $\delta^{13}\text{C}$ -waarden van ca. -23 tot -26‰. De exacte waarde is afhankelijk van het plantenmateriaal (zie [Clark en Fritz, 1997] voor details) en de vorming van het materiaal. De ^{14}C -activiteit van DOC en SOC is afhankelijk van de leeftijd van deze verbindingen. Als ze jonger dan 50.000 jaar zijn bevatten ze ^{14}C en is de ^{14}C -activiteit een aantal pmC, als ze ouder zijn dan 50.000 jaar bevatten ze geen ^{14}C meer.

In Nederland is ^{14}C datering mogelijk voor afzettingen van Holocene en de bovenste Pleistocene (Weichselien) formaties, bijv. formaties van Kootwijk, Sinbgraven, Betuwe formatie, Wesland formatie en de bovenste delen van de formaties van Twente en Kreftenheye.

Antropogene organische verbindingen: verontreinigingen

Gereduceerde verontreinigingen kunnen net als DOC dienen als elektronendonoren in redox-reacties, waarbij ze geoxideerd worden en afgebroken. Sterk geoxideerde verontreinigingen, zoals bijv. een aantal gechloreerde verbindingen, kunnen onder anaërobe condities dienen als elektro-nenacceptor. Verontreinigingen worden veelal onderverdeeld in subgroepen, gebaseerd op stofeigenschappen. Deze opdeling zal in hoofdstuk vijf gebruikt worden, waar de isotopensamenstelling van elke stofgroep apart wordt behandeld. Omdat de meeste verontreinigingen worden gemaakt van aardolie is de $\delta^{13}\text{C}$ van verontreinigingen daarom nagenoeg gelijk aan aardolie (het moeder-materiaal): ca. -20 en -34‰ met het zwaartepunt rond de -27‰ [Clark & Fritz, 1997]. De ^{14}C -activiteit van verontreinigingen is nul, omdat aardolie ouder is dan 50.000 jaar.

Methaan

Methaan (CH_4) in grondwater kan afkomstig zijn van twee bronnen. Methaan kan ten eerste diep in de aarde onder hoge druk en temperatuur gevormd worden als thermogeen gas om vervolgens naar de oppervlak te diffunderen. Ten tweede kan methaan gevormd worden als reactie product van het microbiële redox proces methanogenese (methaan is een indicator voor methanogenese). Thermogeen gas kan op basis van $\delta^{13}\text{C}$ en $\delta^2\text{H}$ van het methaan worden onderscheiden van biogeen gas (zie figuur 15). Hoewel het in Nederland onwaarschijnlijk is dat methaan van thermogeen origine is, kan het onderscheid tussen thermogeen en biogeen gas handig zijn bij oude gasfabrieken en of gaswinningen. Thermogeen methaan is namelijk een component van aardgas, dat door ongelukken in het grondwater terecht kan zijn gekomen. Methanogenese is de verzamel-naam voor de biochemische redox processen, waarbij methaan gevormd wordt.

Thermogeen methaan bevat geen ^{14}C -activiteit. Microbieel gas kan ^{14}C bevatten, indien de organische koolstofbron jonger is dan 50.000 jaar. Methaan gevormd bij de afbraak van verontreinigingen bevat dus geen ^{14}C . Methaan gevormd uit natuurlijk organisch koolstof (DOC) kan wel ^{14}C bevatten, indien het opgeloste organische koolstof (DOC) jonger is dan 50.000 jaar.

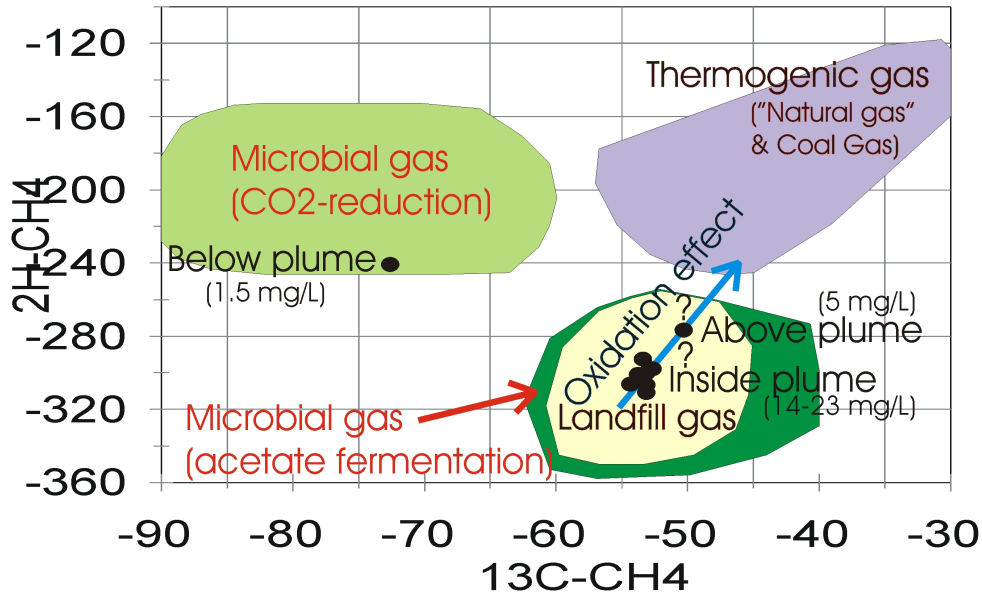


Fig. 15. Onderscheiden van verschillende methaanbronnen via ^2H en ^{13}C ; meetpunten geven data stortplaats Banisveld.

Bodem- CO_2

Het in de onverzadigde zone aanwezige gasvormige CO_2 is voornamelijk afkomstig van plantenmateriaal. De isotopische waarde van dit bodem- CO_2 is daarom afhankelijk van de $\delta^{13}\text{C}$ waarde van het plantenmateriaal, dat in de eerste plaats bepaald wordt door de $\delta^{13}\text{C}$ van atmosferisch koolstofdioxide dat de plant gebruikt heeft om weefsels op te bouwen. De $\delta^{13}\text{C}$ van de atmosfeer vertoont slechts kleine variaties, waardoor deze als constant beschouwd kan worden met een gemiddelde waarde van -7‰ [Clark & Fritz, 1997]. Ten tweede wordt de isotopensamenstelling van plantenmateriaal bepaald door de CO_2 -opnameroute van de plant. Er zijn twee verschillende enzymen bij het opnemen van CO_2 uit de atmosfeer. Deze verschillende enzymen fractioneren niet allemaal even sterk, waardoor het planten weefsel in verschillende mate wordt verarmd aan ^{13}C t.o.v. atmosferisch CO_2 . Er zijn drie hoofdgroepen te weten C_4 , C_3 en CAM planten. In Nederland zijn de meeste planten C_4 planten. Maïs is hierop een uitzondering en is een C_3 plant. CAM planten komen niet voor in Nederland.

Door de verschillende fractioneringsfactoren hebben bodems met een vegetatiedek van C_3 -planten een bodem- CO_2 met een $\delta^{13}\text{C}$ van gemiddeld van -27.5 (-24 tot -30), [Vogel et al., 1993], bodems met een vegetatiedek van C_4 -planten een bodem- CO_2 met een $\delta^{13}\text{C}$ van gemiddeld -12.5 (-10 tot -16), [Vogel et al., 1993] en bodems met een vegetatiedek van CAM-planten een bodem- CO_2 met een $\delta^{13}\text{C}$ van gemiddeld -15‰ (-10 tot -30). De uiteindelijke $\delta^{13}\text{C}$ van het bodemgas wordt nog iets veranderd door ontgassing van CO_2 naar de atmosfeer. Dit proces verrijkt het bodem- CO_2 met 4.4‰ ($\alpha=1.0044$). Bodem- CO_2 van een bodem met C_3 -vegetatie heeft hierdoor gemiddeld een $\delta^{13}\text{C}$ waarde van -23.1 . Bodem CO_2 bevat ^{14}C , het staat in contact met de atmosfeer. De ^{14}C -activiteit is gelijk aan de atmosferische waarde (± 120 pmC).

Carbonaten

Carbonaten zijn vaste mineralen, die bestaan uit één of meerdere metaal kationen en een carbonaat (CO_3^{2-}) anion(en). Deze mineralen bevinden zich tussen of op de korrels van het sediment. Calciet (CaCO_3) is een voorbeeld van carbonaat, dat vaak tussen de zandkorrels van het sediment voorkomt in de vorm van schelpfragmenten (kalk). Sideriet (FeCO_3) is een ijzercarbonaat dat vaak als afzetting op de korrels voorkomt.

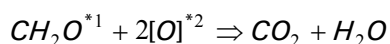
Het Calciet, het carbonaat dat in de meeste systemen het meest voorkomt, heeft $\delta^{13}\text{C}$ waarden van +2‰ tot -2‰. De $\delta^{13}\text{C}$ van sideriet is onbekend. Carbonaten in sedimenten zijn veelal ouder dan 50.000 jaar en bevatten over het algemeen geen ^{14}C (de ^{14}C -activiteit is nul). Carbonaten jonger dan 50.000 jaar in bijvoorbeeld Holocene en (deels) Pleistocene pakketten kunnen wel ^{14}C bevatten.

4.3.2 *Reacties en fractionering*

De verschillende koolstofbronnen zijn betrokken bij verschillende processen in het bodem- en grondwater systeem. Door deze reacties wordt de isotopensamenstelling van desbetreffende koolstofbron veranderd. Elke reactie brengt een bepaalde fractionering te weeg bij de koolstofbron. Hierdoor is het mogelijk aan de hand van de verandering van de isotopensamenstelling de verschillende processen, die de desbetreffende koolstofbron ondergaat te identificeren. Natuurlijk gaat het daarbij vooral om het identificeren van redoxreacties, waarbij koolstofbronnen betrokken zijn.

De afbraak van natuurlijk organisch materiaal

Wanneer natuurlijk organisch materiaal met het grondwater wordt getransporteerd, kunnen deze gereduceerde verbindingen worden afgebroken door bacteriën. De afbraak van DOC is een redoxreactie waarbij DOC als elektronendonor dient en (uiteindelijk) wordt geoxideerd tot water en koolstofdioxide:



*1: CH_2O is hierbij de algemene formule voor gereduceerde koolstofverbindingen.

*2: voor de oxidatie zijn twee O-atomen nodig van een willekeurige oxidator.

De elektronenacceptor staat niet weergegeven, aangezien deze kan worden vervuld door diverse elektronenacceptoren, zoals nitraat, mangaanoxiden, etc. Bij de oxidatie van de natuurlijke organische koolstofverbindingen zou theoretisch fractionering kunnen op treden, het is immers een kinetische reactie. DOC bestaat uit een grote verscheidenheid van organische moleculen, die allen verschillen in grootte en chemische bouw. Ieder molecuul bevat een bepaald aantal ^{12}C en ^{13}C verbindingen. De lichtere ^{12}C verbindingen worden sneller verbroken dan de zwaardere ^{13}C verbindingen. Hierdoor zou het overblijvende DOC verrijkt kunnen worden met moleculen met relatief veel ^{13}C verbindingen. Het gevolg zou zijn dat naarmate DOC afgebroken wordt de $\delta^{13}\text{C}$ waarde van het DOC steeds positiever wordt. Dit principe is weergegeven in figuur 16. Er is echter geen literatuur bekend, waarin deze trend beschreven wordt. Bij een vuilstort in Brabant lijkt deze trend echter wel te worden waargenomen, hoewel de interpretatie nog niet volledig is [B. van Breukelen, 2001, persoonlijke communicatie]. De fractionering van DOC is waarschijnlijk beperkt doordat DOC moleculen relatief groot en complex zijn (zie paragraaf 2.6). De concentratie van organische verbindingen wordt niet alleen door redoxprocessen bepaald. Sorptie, een geochemische evenwichtsreactie, zorgt voor een verdeling van de DOC-moleculen over de vaste (sediment) en waterfase. Hierdoor wordt het transport van DOC vertraagd t.o.v. het transport van water (retardatie). Het is onbekend of sorptie voor fractionering zorgt, maar waarschijnlijk is dit niet het geval. Bij vergelijkbare antropogene organische verbindingen is namelijk gebleken, dat sorptie geen fractionerend effect heeft [Slater et al., 2000]. Het aantonen van de afbraak van DOC is belangrijk, omdat veel verontreinigingen co-metabool worden afgebroken. Dit wil zeggen dat tijdens de afbraak van DOC bacteriën ook de verontreiniging afbreken zonder hier energie uit te halen. De afbraak van DOC is ook belangrijk bij de afbraak van gehalogeneerde verbindingen die als elektronenacceptor kunnen dienen bij de afbraak van DOC (reductieve dehalogenering).

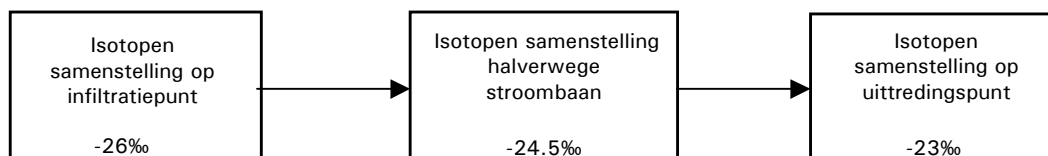


Fig. 16. (Hypothetische) Verandering van $\delta^{13}\text{C}$ waarden van gereduceerde koolstofverbindingen langs een stroombaan. De δ -waarden zijn geschat.

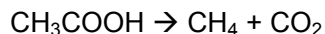
De afbraak van organische verontreinigingen

Verontreinigingen, die door het grondwater getransporteerd worden, kunnen net zoals natuurlijke organische materiaal door bacteriën afgebroken worden door middel van redoxreacties. De trend die gevonden wordt bij DOC is dus ook te verwachten bij verontreinigingen. In tegenstelling tot natuurlijk organisch koolstof, kunnen we de meeste verontreinigingen individueel meten. Hierdoor kunnen we ook de fractionering van een specifieke verontreiniging bepalen; dit wordt component-specifieke isotopen analyse genoemd. De fractionering van verontreinigingen wordt in hoofdstuk 5 behandeld.

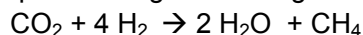
Vorming en afbraak van methaan

Onder strikt anaërobe condities kan bij de afbraak van gereduceerd organisch materiaal methaan ontstaan; dit proces wordt methanogenese genoemd. Er zijn twee verschillende vormen van methanogenese: acetaatfermentatie en CO_2 -reductie. In beide gevallen gaat het om een reactie waarbij methanogene bacteriën zorgen voor de omzetting van een eindproduct van de afbraak van organisch materiaal door fermentatieve bacteriën.

Bij de acetaatfermentatie wordt het eindproduct acetaat omgezet in methaan en kooldioxide volgens:



In het geval van CO_2 -reductie wordt het eindproduct waterstof omgezet, waarbij CO_2 als elektronenacceptor wordt gebruikt volgens de reactie:



Onder natuurlijke omstandigheden is ongeveer 70% van het methaan gevormd via acetaatfermentatie [Hornibrook et al., 2000]. Nieuw onderzoek heeft aangetoond dat de aanwezigheid van makkelijk afbreekbaar substraat bepaalt welk mechanisme domineert. In situaties, waar veel goed afbreekbaar substraat zoals humuszuren, voorkomt domineert acetaatfermentatie. Waar weinig makkelijk afbreekbaar substraat zoals BTEX, voorkomt domineert CO_2 -reductie [Hornibrook et al., 2000]. De verhouding tussen de twee mechanismen kan dus een indicatie zijn voor de afbreekbaarheid van het gebruikte substraat.

Bij zowel CO_2 -reductie als acetaatfermentatie treedt een zeer sterke fractionering van zowel ^2H als ^{13}C op, waarbij het methaan sterk wordt verarmd t.o.v. het moedermateriaal (zie tabel 4 voor fractioneringsfactoren). Om onderscheid te kunnen maken tussen beide processen moet zowel de $\delta^{13}\text{C}$ als de $\delta^2\text{H}$ worden gemeten [Revesz et al., 1995], (zie ook figuur 16). Door het opstellen van isotopische massabalansen kan de relatieve bijdrage van beide processen aan de totale methaanproductie worden bepaald.

Het is raadzaam naast de deuterium- en koolstof-13 metingen van methaan ook het deuteriumgehalte van het water te bepalen ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$). Nakai et al., [1974] vonden voor de CO_2 -reductie route de volgende relatie: $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} = \delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - 160 \pm 10$. Voor acetaatfermentatie is de volgende relatie gevonden: $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} = 0.25\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - 321$. Bij CO_2 reductie komt dus al het deuterium van het water, terwijl bij acetaat fermentatie slechts een kwart van het deuterium van het water komt en de rest van de methylgroep. Ook deze relatie is te gebruiken om onderscheid te maken tussen de twee reactie-

mechanismen. Het is ook raadzaam de $\delta^{13}\text{C}$ van het gevormde CO_2 (DIC) te meten. Bij methanogenese wordt TIC namelijk verrijkt aan de zwaardere ^{13}C isotoop. Langs een stroombaan wordt het achterblijvende TIC steeds positiever [Hackley et al., 1996].

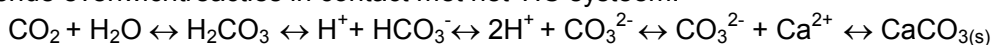
Naast methanogenese zijn er nog een aantal processen die de isotopensamenstelling van methaan kunnen beïnvloeden: methaanoxidatie, oplossen van methaan in water, moleculaire diffusie door lucht, moleculaire diffusie door water en moleculaire diffusie over een water-lucht oppervlak. Tabel 4 geeft de fractioneringsfactoren voor zowel deuterium als koolstof-13 van deze processen, gebaseerd op het werk van Bergamaschi [1997] en Hornibrook et al., [2000]. Bij al deze reacties is de reactie van het methaan bestaande uit de lichtere isotopen sneller, waardoor het overblijvende/achterblijvende methaan wordt verrijkt met de zwaardere isotopen. De $\delta^{13}\text{C}$ en de $\delta^2\text{H}$ van methaan worden hierdoor steeds positiever. Een opmerking hierbij is dat thermodynamisch niet mogelijk is tegelijkertijd op één plaats methaan oxidatie en methanogenese te hebben. Deze processen zijn ruimtelijk strikt gescheiden door de redoxzonering. Zuurstof benodigd voor methaan oxidatie ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) is niet meer aanwezig in de methanogene zone.

Tabel 4. Fractioneringsfactoren voor processen die invloed uit kunnen oefenen op de methaanconcentratie.

Proces	$\alpha_{13\text{C}}$	$\alpha_{2\text{H}}$
Methaanproductie via acetaatfermentatie	1.04 - 1.06	1.35-1.45
Methaanproductie via CO_2 -reductie	1.025 - 1.079	1.18-1.23
Methaan oxidatie (bacterieel)	1.003-1.037	1.024-1.325
Oplossen van methaan in water	1.00031-1.00067	Niet bekend
Moleculaire diffusie in lucht	1.020	1.020
Moleculaire diffusie in water	1.030	Niet bekend
Moleculaire diffusie over lucht/water oppervlak	1.0005-1.0013	Niet bekend

Carbonaat reacties

Wanneer regenwater door de onverzadigde zone naar de grondwaterspiegel infiltreert, wordt CO_2 -gas in de bodemholten opgenomen door het infiltrerende regenwater. Hoeveel CO_2 er uiteindelijk wordt opgenomen is afhankelijk van de gasdruk van het CO_2 en de temperatuur. CO_2 dat oplost in het infiltrerende regenwater is een zeer reactieve component. Het opgeloste CO_2 specificeert zich voor een deel in HCO_3^- (bicarbonaat) en CO_3^{2-} (carbonaat) volgens de evenwichtsreacties: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. De hoeveelheid koolstofdioxide opgelost in water ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), bicarbonaat en carbonaat worden gezamenlijk TIC (total inorganic carbon) genoemd. De verdeling van de TIC over de drie verschillende species is pH-afhankelijk (zie figuur 17 links). De isotopensamenstelling van de verschillende TIC species is niet gelijk. Door constante uitwisseling van de species over de verschillende evenwichten, treedt er evenwichtsfractionering op, waarbij bepaalde species verrijkt dan wel verarmd worden aan de zwaardere isotoop. De $\delta^{13}\text{C}$ en de verrijkingsfactoren zijn weergegeven in figuur 17 rechts. In het veld wordt vaak de ^{13}C van TIC gemeten. De waarde hiervan wordt bepaald door de bijdrage van elk van de species. De bijdrage is dus afhankelijk van de verhouding in concentraties van de verschillende species, die op zijn beurt bepaald wordt door de pH. Een opmerking is dat het TIC systeem door middel van evenwichtsreacties in verbinding staat met carbonaten. Calciet (een carbonaat) staat bijvoorbeeld via de volgende evenwichtsreacties in contact met het TIC systeem:



Het fractioneringseffect tussen calciet en het TIC systeem is weergegeven in figuur 17 (rechts).

Wanneer het regenwater de waterspiegel bereikt en grondwater wordt, bevat het water een constante hoeveelheid opgelost TIC met een specifiek $\delta^{13}\text{C}$ waarde, die gelijk is aan de $\delta^{13}\text{C}$ van het bodem CO_2 . Doordat de variatie in hoeveelheid opgelost CO_2 en de $\delta^{13}\text{C}$ -waarde over de verschillende regenbuien erg klein is, is de $\delta^{13}\text{C}$ van het TIC op het infiltratiepunt nagenoeg constant in de tijd. Wanneer er langs de stroombaan vanaf het infiltratiepunt geen pH veranderingen zijn en er geen koolstofdioxide wordt toegevoegd met een andere $\delta^{13}\text{C}$ waarde, zal de $\delta^{13}\text{C}$ van het TIC niet veranderen. In een grondwater systeem is een dergelijk scenario meer een uitzondering dan regel. Allerlei processen veranderen continue de pH en voegen CO_2 toe met een verschillende $\delta^{13}\text{C}$ waarde.

Deze processen zijn:

- Het oplossen of neerslaan van kalk;
- Oxidatie (afbraak) van organisch materiaal onder aërobe, denitrificerende, mangaan-reducerende, ijzerreducerende, sulfaatreducerende omstandigheden;
- Oxidatie (afbraak) van organisch materiaal via methanogenese;
- De neerslag van sideriet;
- De oxidatie van methaan.

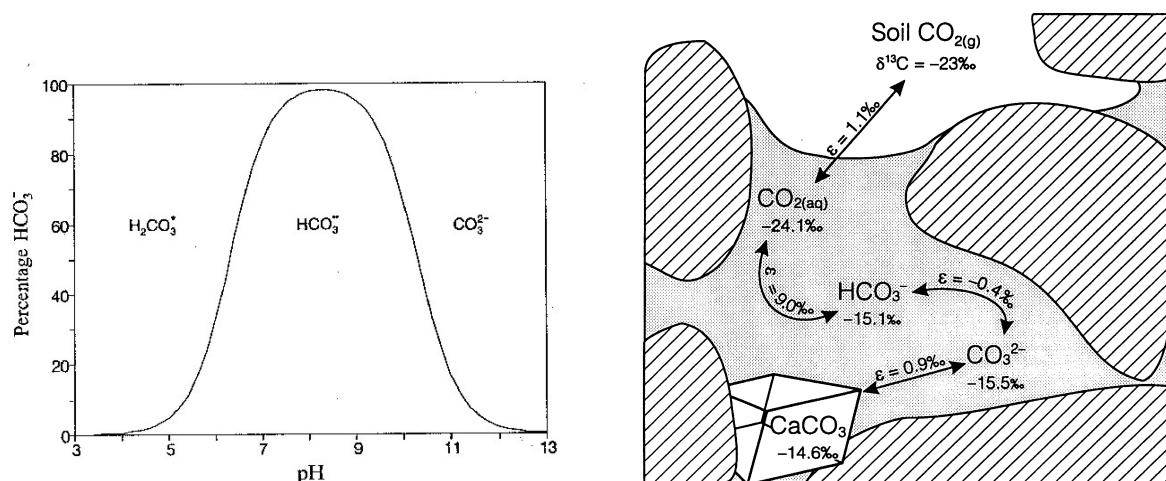


Fig. 17. De verdeling van de TIC species als functie van de pH (links) en de verrijdingsfactoren tussen de verschillende TIC species ($\epsilon = \alpha - 1$) (rechts).

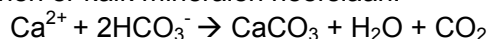
Het oplossen of neerslaan van kalk

Wanneer de pH daalt of wanneer er CO_2 vrijkomt bij chemische reacties kunnen kalkmineralen, die van nature voorkomen in het sediment (bijv. schelpfragmenten) oplossen:



De $\delta^{13}\text{C}$ van de meeste kalksoorten ligt tussen -2 en $+2\text{‰}$. Wanneer kalk oplost, ontstaat er TIC met nagenoeg dezelfde $\delta^{13}\text{C}$ als de kalk. Dit verrijkte TIC mengt met de reeds aanwezige TIC. Omdat de oorspronkelijke TIC meestal een negatieve $\delta^{13}\text{C}$ waarde heeft ($\sim -23\text{‰}$), kan het oplossen van kalk de $\delta^{13}\text{C}$ van het TIC sterk verhogen.

Wanneer de pH stijgt of er CO_2 wordt gebruikt bij andere reacties kan TIC reageren met calcium en kunnen er kalk mineralen neerslaan:



Wanneer kalk neerslaat, treedt er fractionering op, waarbij het achterblijvende TIC wordt verarmt aan de lichtere isotoop. Deze verarming is echter niet al te groot, het gevormde kalk heeft nagenoeg de waarde van het TIC, waaruit het gevormd is (op +/- 1‰ na, zie figuur 17 rechts).

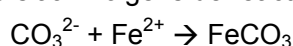
CO₂-productie bij de oxidatie van organisch materiaal

Bij de oxidatie van koolstofverbindingen onder aërobe, denitrificerende, ijzerreducerende, mangaanreducerende en sulfaatreducerende omstandigheden komt uiteindelijk CO₂ vrij. Dit geïntroduceerde CO₂ zal relatief verarmd zijn aan ¹³C en een sterk negatieve δ¹³C waarde hebben, doordat de koolstofatomen afkomstig zijn van de isotopisch lichtere organische verbindingen (δ¹³C ~-27‰). Het gevormde CO₂ lost op in grondwater, waarbij het specieert in de overige TIC species. Dit relatief verarmde TIC mengt met het reeds aanwezige TIC. Hierdoor wordt de isotopsignatuur van TIC stroomafwaarts steeds negatiever, naarmate er meer CO₂ vrijkomt bij redoxprocessen. Hoe groot dit effect is, is afhankelijk van hoeveelheid CO₂, die vrijkomt per tijdseenheid en het verschil in δ¹³C van het oorspronkelijke TIC en dat gevormd door het redoxproces. De verlaging zal in de orde van enkele promillen liggen.

Bij de oxidatie van koolstofverbindingen onder methanogene omstandigheden wordt CO₂ gevormd. Dit CO₂ is sterk verrijkt aan ¹³C. De δ¹³C waarde kan variëren tussen de +20- +40 ‰ (gebaseerd op Aravena et al., [1995], Revesz et al., [1995]). Dit verrijkte CO₂ lost op in water, waardoor relatief verrijkt TIC ontstaat. Wanneer dit TIC mengt met het reeds aanwezige TIC, zal de δ¹³C van het totale TIC positiever worden. Dit effect kan behoorlijk groot zijn, omdat de δ¹³C van het TIC (~+16-40‰) enorm verschilt van de δ¹³C oorspronkelijke TIC (~ -16 tot -23‰). Omdat het effect ook nog eens tegengesteld is aan het effect, veroorzaakt door oxidatie van organisch materiaal bij andere redox omstandigheden, is de verrijking uitermate geschikt om methanogenese aan te tonen.

Het neerslaan van sideriet

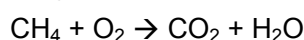
In de ijzerreducerende zone wordt tweewaardig ijzer en CO₂ gevormd. Wanneer de concentraties zo hoog oplopen, dat het verzadigingsproduct van sideriet (FeCO₃) wordt overschreden zal sideriet neerslaan volgens de reactie:



Dergelijke mineraalneerslagen zorgen voor fractionering. Op dit moment zijn fractioneringsfactoren van deze processen onbekend. Neerslagreacties zullen over het algemeen, net als de neerslag van calciet, voor relatief kleine fractionering zorgen (ca. +1 ‰).

CO₂ productie bij de oxidatie van methaan

In de aërobe zone kan methaan, dat vanuit de methanogene zone getransporteerd is naar de aërobe zone, geoxideerd worden naar CO₂ volgens:



Bij dit proces treedt fractionering op, waarbij het gevormde CO₂ wordt verarmd aan ¹³C. Methaan heeft bovendien zeer lage ¹³C-waarden variërend van -60 tot -110 ‰, waardoor het gevormde CO₂ een extreem lage δ¹³C-waarde heeft. Wanneer dit CO₂ oplost in water ontstaat er TIC met een zeer negatieve δ¹³C-waarde. Wanneer het verrijkte CO₂ mengt met het oorspronkelijke TIC wordt het totale TIC verarmd aan ¹³C.

Een nadeel van het meten van de ¹³C waarde van het TIC is dat het in sommige gevallen onmogelijk is aan te tonen wat de bijdrage van de verschillende bronnen is. Dit geldt zeker wanneer de δ¹³C van twee bronnen nagenoeg gelijk is. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren wanneer natuurlijk en antropogeen materiaal naast elkaar voorkomt. Beide verbindingen hebben een δ¹³C van ± -25‰. Het is dan onmogelijk aan de hand van de δ¹³C aan te tonen welke verbinding wordt afgebroken.

Het meten van de ^{14}C -activiteit kan dan uitkomst bieden [Conrad, 1997, Kirtland et al., 2000]. Verontreinigingen bevatten geen ^{14}C , doordat deze uit zeer oude aardolie zijn gemaakt. CO_2 gevormd uit de afbraak uit de natuurlijke gereduceerde verbindingen bevat (meestal) wel ^{14}C , doordat van recent plantenmateriaal afkomstig is. Het gelijktijdig meten van de $\delta^{13}\text{C}$ als de ^{14}C -activiteit levert in het algemeen veel nuttige informatie over de CO_2 bron.

4.4 Zuurstof

4.4.1 Zuurstofbronnen

Veruit de belangrijkste bron van zuurstof in de bodem is moleculair atmosferisch zuurstof. Het is mogelijk de ratio's. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ te meten van moleculair zuurstof. In de praktijk wordt voornamelijk de eerste ratio gemeten. Atmosferisch zuurstof heeft op globale schaal een $\delta^{18}\text{O}$ van +23.5‰ [Aggarwal, 1997]. Tijdens regenbuien lost een deel van dit atmosferisch zuurstof op in het infiltrerende regenwater. Grondwater bevat daarom van origine een bepaalde hoeveelheid opgelost zuurstof. Deze hoeveelheid hangt af van de temperatuur en de saliniteit van het water. Het oplossen van zuurstof gaat gepaard met een kleine fractionering van 0.7‰ [Aggarwal, 1997]. Grondwater heeft daarom gemiddeld een $\delta^{18}\text{O}$ van 22.8‰ De techniek om de isotopensamenstelling van opgelost zuurstof te meten, wordt pas recent toegepast. Het meten is een moeilijke en tijdrovende zaak. Toch zal naarmate de analyse routine wordt, grote verbetering in optreden in het uitvoeren van de analyse [mondelinge mededeling I. Clark, 2000].

4.4.2 Reacties en fractionering.

Moleculair zuurstof is voor bacteriën energetisch het meest gunstig om te gebruiken als elektron acceptor. De zuurstofatomen in moleculair zuurstof en water wisselen zeer langzaam uit, waardoor fractionering van het opgeloste O_2 bewaard blijft in de overblijvende fractie [mondelinge mededeling I. Clark, 2000]. In weinig onderzoeken is gebruik gemaakt van deze techniek. Op dit moment is de toepassing met name in gebruik bij onderzoeken naar respiratie en fotosynthese in meren. Respiratie is het proces, waarbij organismen organisch koolstof en zuurstof omzetten in water en koolstofdioxide. Fotosynthese is het omgekeerde proces, waarbij koolstofdioxide en water met behulp van zonlicht wordt omgezet in organisch koolstof en zuurstof. Luz et al., [1999] vonden in hun onderzoek voor beide processen grote fractioneringseffecten. Beide processen gebruiken het lichte O^{16} isotoop sneller dan de zwaardere isotopen. Bij respiratie wordt hierdoor het overblijvende zuurstof verrijkt. Bij fotosynthese is het initiële zuurstof juist zeer verarmd aan de zware isotopen. Naarmate het proces vordert neemt het gevormde zuurstof steeds meer de isotopische waarde aan van water, waaruit het gevormd is.

Er is één literatuurstudie bekend over de fractionering van moleculair zuurstof van biodegradatie in water [Aggarwal et al., 1997]. In deze studie werd aan een afgesloten vat, gevuld met een verzadigd sediment, diesel brandstof toegevoegd. Vervolgens werd gedurende 31 dagen de diesel afname gevolgd, alsmede de afname van de zuurstof concentratie en $\delta^{18}\text{O}$ verandering van het zuurstof. Naarmate het zuurstof werd verbruikt, nam de $\delta^{18}\text{O}$ van het opgeloste zuurstof toe van +20.9 tot +49.1‰ bij een afname van opgelost zuurstof van 71.5% ($f=0.285$). Dit zou een α van 0.977 opleveren. Dit is in goede overeenstemming met andere studies, waarin een range van 0.978-0.982 werd gevonden voor aërobe bodembacteriën in de onverzadigde zone [Aggarwal et al., 1997]. De fractioneringseffecten zouden wel eens niet waarneembaar kunnen zijn zonder dicht monitoringsnetwerk [mondelinge mededeling I. Clark, 2000]: koolstof oxidatie onder aërobe omstandigheden kan zeer snel zijn, waardoor het zuurstof binnen korte afstand zal zijn verbruikt. Om het effect waar te nemen zou een bemonsteringsnetwerk een hoge ruimtelijke dichtheid moeten hebben.

4.5 Nitraat

4.5.1 Nitraatbronnen

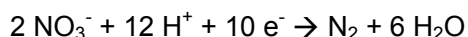
Van nitraat kan de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ worden bepaald. In de praktijk is dit voor beide elementen veelvuldig gedaan. De analyse is een standaard analyse geworden. Nitraat in grondwater kan afkomstig zijn van meerdere stikstofbronnen [Mook et al., 2000]:

1. Kunstmest;
2. natuurlijke mest;
3. stikstofhoudende organische moleculen gebonden aan de bodem (bijv humuszuren);
4. nitraat in regenwater;
5. nitrificatie van Ammonium (NH_3).

Het stikstof in deze verbindingen wordt via meerdere chemische reacties omgezet in nitraat (zie [Mook et al., 2000 en Kendall & McDonnell, 1998] voor afzonderlijke processen en fractioneringsfactoren). Het nitraat van de verschillende bronnen heeft een specifieke $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$. Voor kunstmest, natuurlijke mest en N-houdende organische bodemverbindingen zijn de $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$ van het nitraat, dat uit deze verschillende bronnen ontstaat, weergegeven in figuur 18. De $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$ van nitraat in regenwater is niet weergegeven, omdat het buiten het bereik van de grafiek valt. De $\delta^{15}\text{N}$ van nitraat in regenwater varieert van -12 tot +2‰ en de $\delta^{18}\text{O}$ varieert van +50 tot +60‰. Nitraat dat ontstaan is door nitrificatie (het omzetten van ammonium naar nitraat), is niet weergegeven in de grafiek omdat ammonium zelf ook voor kan komen in bovenstaande bronnen. Elke ammoniumbron heeft zijn eigen $\delta^{15}\text{N}$, waardoor er door nitrificatie nitraat kan ontstaan met zeer uiteenlopende $\delta^{15}\text{N}$ waarden (voor isotopen effecten m.b.t. ammonium wordt verwezen naar Mook, [2000] en Kendall & McDonnell, [1998]). Hier komt nog bij dat nitrificatie een sterk fractionerend effect heeft (de α varieert tussen de 0.976-0.990, waardoor het gevormde nitraat sterk wordt verarmd aan ^{15}N . In figuur 18 is het effect van nitrificatie gegeven voor kunstmest, dat oorspronkelijk uit nitraat en ammonium bestond. Door nitrificatie wordt het ammonium omgezet in nitraat. Dit zorgt voor menging van oorspronkelijke nitraat en het nitraat door nitrificatie. Hierdoor neemt de $\delta^{15}\text{N}$ van het totale nitraat af. De $\delta^{18}\text{O}$ van het totale nitraat neemt tevens af. Dit komt doordat de zuurstof atomen van het oorspronkelijke nitraat in kunstmest (antropogeen) altijd van atmosferisch zuurstof afkomstig zijn. Atmosferisch zuurstof heeft een ^{18}O -waarde heeft van +23.5‰. Het nitraat wat ontstaat bij nitrificatie (natuurlijk) verkrijgt zijn zuurstof atomen voor een derde van opgelost zuurstof (+23.5‰) en voor twee derde van water (-5 tot -30‰). De $\delta^{18}\text{O}$ van het totale nitraat neemt door de menging met het verarmde nitraat sterk af. Deze relatie is overigens geldig voor al het natuurlijke nitraat, dat ontstaat in grondwater. De $\delta^{18}\text{O}$ is daarom (in combinatie met de ^{15}N) uitermate geschikt om natuurlijk en antropogeen nitraat te onderscheiden, uitzonderingen daargelaten [Amberger & Schmidt, 1987].

4.5.2 Nitraat afbraak (denitrificatie) en fractionering

Bij de afbraak van organisch materiaal kan nitraat als elektronenacceptor worden gebruikt, hierbij wordt nitraat omgezet in stikstofgas. Dit proces wordt denitrificatie genoemd en de halfreactie verloopt volgens:



Naarmate meer nitraat door denitrificatie verbruikt wordt, wordt het overblijvende nitraat verrijkt met de zwaardere isotopen. Vanaf het infiltratiepunt van een stroombaan zullen de δ waarden stroomafwaarts steeds positiever worden. In de literatuur wordt een verrijking van de $\delta^{15}\text{N}$ - en de $\delta^{18}\text{O}$ waarde gerapporteerd van respectievelijk +30 ‰ en +8.5 ‰ op het eind van de stroombaan [Bottcher et al., 1990, Mengis et al., 1999, Aravena et al., 1996, Cey et al., 1998, Cey et al., 1999] t.o.v. de waarde op het infiltratiepunt. De fractioneringsfactor (α) voor ^{15}N varieert van 0.985 tot 0.965 en de fractioneringsfactor voor ^{18}O van 0.990 tot 0.994. Wanneer de $\delta^{15}\text{N}$ en de $\delta^{18}\text{O}$ van

openvolgende meetpunten op de stroombaan, waar denitrificatie plaatsvindt, tegen elkaar uit worden gezet in een grafiek, dan vormen deze punten een rechte lijn. De helling van de lijn varieert in de literatuur tussen de 1.4 en 2.1 (zie figuur 18). Deze sterke lineaire correlatie tussen de $\delta^{15}\text{N}$ en de $\delta^{18}\text{O}$ waarden is sterk indicatief voor het optreden van denitrificatie.

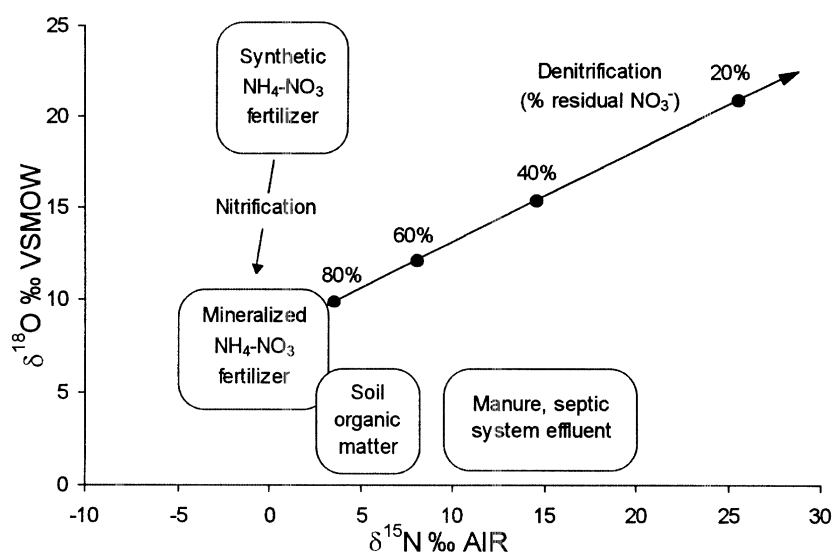


Fig. 18. De sterk lineaire correlatie tussen $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$ door denitrificatie. Gemodificeerd naar Clark & Fritz [1997].

Theoretisch is het ook mogelijk denitrificatie aan te tonen door het meten van de isotopische samenstelling van het gevormde stikstof gas. Dit gas zal enorm verarmd zijn aan ^{15}N . Indien de productie zo groot zal zijn, dat het een aanzienlijk deel gaat uit maken van het reeds opgelost atmosferische stikstof ($\delta^{15}\text{N}$) in het water, zal de $\delta^{15}\text{N}$ negatiever worden. De uiteindelijke $\delta^{15}\text{N}$ van het stikstof gas wordt bepaald door de volumetrische verhouding van het oorspronkelijke gas en het door denitrificatie gevormde gas. Het is mogelijk de isotopische samenstelling van het stikstofgas te meten. Een dergelijk onderzoek is nooit eerder uitgevoerd, maar de techniek zal binnenkort worden toegepast op de vuilstort van Banisveld [B. van Breukelen, persoonlijke communicatie].

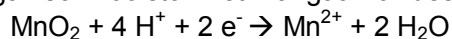
4.6 Mangaanoxides

4.6.1 Bronnen

Mangaanoxides (MnO_2) worden tijdens de sedimentatie van de klei en zand lagen gevormd. Er zijn een aantal mangaanoxides. Allemaal zijn ze opgebouwd uit één of twee mangaan moleculen en een aantal zuurstof moleculen. Theoretisch zou er gemeten kunnen worden aan de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio en de $^{54}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ratio. Aan beide ratio's is echter nog niet gemeten. In de praktijk is het waarschijnlijk alleen mogelijk de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio te meten en niet de $^{54}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ratio, vanwege de lage concentratie van het ^{54}Mn isotoop (< 00.1%) t.o.v. het ^{55}Mn isotoop (>99.99%).

4.6.2 Reacties (mangaanreductie) en fractionering

Mangaanoxides kunnen door bacteriën gebruikt worden als elektronen acceptor. De redox reactie van organisch koolstof met mangaan oxides kan worden weergegeven als:



Hoewel mangaan reductie een niet veel voorkomend proces zal zijn door de van nature lage hoeveelheden mangaanoxides, kan dit proces met name voor in alluviale en glaciële sedimenten van belang zijn. In dit soort sedimenten komen veel mangaanoxides voor [Bradley, 2000]. In het alge-

meen is er zeer weinig bekend over biodegradatie onder mangaan reducerende omstandigheden. Er is geen informatie of fractionering door mangaanreductie.

4.7 IJzeroxides

4.7.1 Bronnen

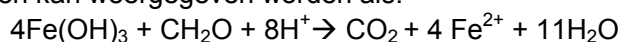
IJzer(hydro)oxides ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) worden gevormd tijdens sedimentatie van de klei- en zandlagen. IJzeroxides bestaan uit één of twee driewaardige ijzermoleculen en een aantal zuurstof moleculen. De verscheidenheid is groot en niet elke ijzeroxide is even makkelijk te reduceren [Lovley, 2000]. Theoretisch zou er gemeten kunnen worden aan $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio en alle combinaties van de vier ijzer isotopen: ^{54}Fe (5.84%), ^{56}Fe (91.76%), ^{57}Fe (2.12%) en ^{58}Fe (0.28%). Er zijn geen publicaties bekend waarin de $\delta^{18}\text{O}$ van ijzeroxides is gemeten. Wel is er in meerdere studies gemeten aan de ijzerratio's, met name de $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ ratio [Anbar et al., 2000, Beard & Johnson, 1999 en Beard et al., 1999]. Omdat bij de $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ ratio het ^{54}Fe (de lichte isotoop) de zeldzame isotoop is, terwijl bij andere atomen (C,H,S,O) juist de zware isotoop de zeldzame isotoop is, wordt de inverse ratio gebruikt:

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left(\frac{[^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}]_{\text{sample}}}{[^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}]_{\text{reference}}} - 1 \right) \times 10^3$$

De $\delta^{56}\text{Fe}$ waarden van ijzeroxiden liggen tussen de -0.5 en 0.5‰ [Beard & Johnson, 1999].

4.7.2 IJzerreductie en fractionering

IJzeroxides kunnen door bacteriën gebruikt worden als elektronenacceptor bij de oxidatie van organisch materiaal. De oxidatie van natuurlijk organisch koolstof onder ijzerreducerende omstandigheden kan weergegeven worden als:



Op het eerste gezicht lijkt het onwaarschijnlijk dat er fractionering optreedt omdat:

1. IJzerreductie een oppervlakteproces is. Bacteriën kunnen niet selecteren bij oppervlakteprocessen: ze kunnen slecht het ijzeroxide molecuul gebruiken, dat aan de oppervlakte van het mineraal zit, ongeacht of dit een isotopisch licht of zwaar molecuul is [mondelling mededeling Clark].
2. Het relatieve verschil in atoomgewicht tussen de Fe isotopen klein is.

Toch is er aangetoond dat er fractionering optreedt bij biologische ijzerreductie. In een laboratoriumstudie werden de ijzeroxiden relatief verarmd met de lichte isotopen (^{54}Fe), terwijl het gevormde Fe^{2+} juist wordt verrijkt aan de lichtere isotoop [Beard et al., 1999]. Bij een omzetting van 80% werden de achterblijvende ijzeroxiden ongeveer 2-3‰ verarmd aan ^{54}Fe . De fractioneringsfactor voor de verarming van de ijzeroxiden is 1.0013 (let op deze fractioneringsfactor is uitgedrukt in ^{56}Fe , dus het achterblijvende ijzeroxide wordt verrijkt aan de zwaardere isotoop). Anbar toonde aan dat deze fractionering te verklaren valt door de veelvoudige chemische speciatie veranderingen van de ijzer atomen, wanneer bacteriën ze transporteren over meerdere membranen [Anbar et al., 2000]. Dezelfde chemische speciatie veranderingen van het Fe-atoom kunnen ook voor een fractionering zorgen bij niet-biologische evenwichts reacties, zoals: ion exchange, ion adsorption, of precipitatie van onoplosbare ijzer mineralen. Deze fractionering zal echter kleiner zijn dan ijzerreductie en wordt geschat op maximaal 1‰ [Anbar et al., 2000]. Vooral het neerslaan van ijzermineralen zou belangrijk kunnen zijn, omdat in anaërobe ijzerreducerende omgevingen, tweewaardig ijzer (Fe^{2+}) in hoge concentraties kan voorkomen. Fe^{2+} kan neerslaan met bicarbonaat (een deel van het TIC-gehalte), waarbij sideriet gevormd wordt. Het tweewaardig ijzer kan ook neerslaan in de aanwezigheid van sulfide, waarbij ijzersulfiden gevormd worden. Een opmerking die gemaakt moet worden is dat de fractionering het best te zien is bij de reactant (de ijzeroxiden op het sediment) en slechts in mindere mate bij het reactie product (het tweewaardige

ijzer). Voor de praktijk betekent dit dat om de fractionering optimaal te zien het noodzakelijk is anaërobe grondmonsters te nemen.

Ijzeroxides zijn, in tegenstelling tot wat vaak gedacht wordt, in veel bodem en grondwater systemen belangrijke elektronenacceptoren. Deze misvatting wordt vaak gemaakt doordat men afgaat op de totale hoeveelheid ijzer oxides. Deze is inderdaad in de meeste gevallen laag: slechts enkele milligrammen per kilo sediment. Worden deze hoeveelheden echter omgerekend in mmol reduceerbaar ijzer, dan zijn de concentraties aanzienlijk hoger dan de concentraties van de andere elektronen acceptoren. Hier komt nog bij, dat ijzerreductie bij pH 6-7 (gemiddelde pH in grondwatersystemen) thermodynamisch gezien veel gunstiger is voor bacteriën dan sulfaatreductie. Ijzerreductie is dus in veel gevallen de belangrijkste elektronenacceptor in anaërobe bodem- en grondwater systemen.

4.8 Sulfaat

4.8.1 Bronnen

Sulfaat in grondwater kan afkomstig zijn van de atmosfeer in de vorm van regen of droge depositie. De waarden van verschillende atmosferische bronnen zijn weergegeven in tabel 5. Bij het toekennen van de $\delta^{18}\text{O}$ -waarden is er vanuit gegaan dat de atmosferische sulfaat-input niet wordt beïnvloed door bodemprocessen in de onverzadigde zone. In de meeste gevallen gaat dit op. Toch zijn er gevallen bekend waar bodemprocessen in de onverzadigde zone het sulfaat aanzienlijk verarmden aan de zwaardere isotoop. Dit werd veroorzaakt, doordat sulfaat zeer sterk werd gerecycled, met uitwisseling van zuurstof atomen van het sulfaat met die van de watermoleculen. De $\delta^{18}\text{O}$ van water is altijd negatief. De $\delta^{18}\text{O}$ van het uiteindelijke sulfaat in het grondwater onder deze bodems kan 10-20 ‰ lager zijn dan de waarde in de tabel afhankelijk van de $\delta^{18}\text{O}$ van het bodemwater (bijv. [Mayer et al., 1995a]).

Tabel 5. Atmosferische sulfaatbronnen.

Natuurlijke atmosferische bronnen			
Bron	Oorspronkelijke vorm sulfaat bron	$\delta^{34}\text{S}$ van sulfaat in grondwater	$\delta^{18}\text{O}$ van sulfaat in grondwater
Seaspray	SO_4	+21	0 tot +10
Afsterven plankton	DMS	+15	0 tot +10
Uitstoot vulkanen	H_2S , DMS	+5 tot +10	0 tot +10
Moerassen	H_2S	-10 tot -0	0 tot +10
Antropogene atmosferische bronnen			
Industriële processen	SO_4	-3 tot +9	+40
Verbranding fossiele brandstof	SO_2	-3 tot +9	+7 tot +17 (hoge T) -20 (lage T)
Gemiddelde atmosferische depositie Centraal Europa	nvt	-3 tot +9	+10 tot +12

Naast de atmosferische bronnen, kan sulfaat in grondwater ook afkomstig zijn van mineralen in het gesteente waardoor het grondwater stroomt. Er zijn twee soorten mineralen:

1. Mineralen die sulfaat bevatten, zoals bijvoorbeeld gips (CaSO_4). Zij kunnen de sulfaatconcentratie van het grondwater veranderen door op te lossen of neer te slaan.
2. Mineralen die sulfiden bevatten, zoals bijvoorbeeld pyriet (FeS_2). Deze sulfiden moeten eerst geoxideerd worden naar sulfaat (bijv. pyriet oxidatie), voordat ze een bijdrage kunnen leveren aan de sulfaat concentratie van het grondwater. De oxidatie van sulfiden gaat gepaard met

een kleine verrijking van het achterblijvende sulfide van 2-5‰ ($\alpha = 1.002-1.005$). Het gevormde sulfaat heeft dus een negatievere $\delta^{34}\text{S}$ dan de sulfiden, waaruit het gevormd is. De $\delta^{18}\text{O}$ van sulfaat uit sulfiden is over het algemeen behoorlijk negatief, omdat de zuurstof moleculen van het sulfaat voor 66% van de watermoleculen komen [Van Everdingen and Krouse, 1985]. De $\delta^{18}\text{O}$ van water is altijd kleiner dan 0‰. Voor meer informatie over het berekenen van de exacte $\delta^{18}\text{O}$ van sulfaat door pyriet oxidatie wordt verwezen naar pagina 142 van Clark & Fritz [1997].

In Nederland gaat het met name om sulfiden (bijv. pyriet) in sedimentaire afzettingen (zand, klei). Het aantonen van sulfide (pyriet) oxidatie kan soms belangrijk zijn. Zo hebben Butler en Hayes, [2000] aangetoond dat gechloteerde verbindingen biologisch kunnen worden afgebroken door pyriet oxidatie, hierbij dient pyriet als elektrondonor en de gechloteerde verbinding als elektronen acceptor. In speciale gevallen kan pyriet oxidatie dus ook indicatief zijn voor biodegradatie van gechloteerde verbindingen. In tabel 6 zijn de $\delta^{34}\text{S}$ en $\delta^{18}\text{O}$ waarden van het sulfaat ontstaan uit de verschillende sedimentaire sulfaat bronnen weergegeven.

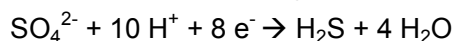
Tabel 6. Sulfaat uit sedimentaire zwavelbronnen.

Sulfaat houdende afzettingen		
Afzetting	$\delta^{34}\text{S}$ van uiteindelijk sulfaat	$\delta^{18}\text{O}$ van uiteindelijk sulfaat
Mariene evaporieten (neerslag)	+10 tot +35	+7 tot +20
'Terrestrial' evaporieten (indamping)	-12 tot +10	-10 tot +4
Sulfide houdende afzettingen		
Sulfiden in fijnkorrelige sedimenten (pyriet in zand, klei)	-30 tot 0 (bulk rond -17, [Mook et al, 2001])	-30 tot +5 (zie p. 143 van [Clark & Fritz, 1997])

Als laatste sulfaatbronnen kunnen lokale antropogene bronnen worden genoemd. Ten eerste kan kunstmest in de vorm van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ genoemd worden. Het sulfaat van de kunstmest wordt veel minder goed opgenomen door planten, dan het ammonium (NH_4), waardoor met name het sulfaat het grondwater bereikt. De $\delta^{34}\text{S}$ van kunstmest ligt tussen de +10 tot +15‰ voor kunstmest dat gemaakt is door 'gas refining' en rond de 0‰, wanneer het gemaakt is door verbranding van sulfide erts (ore roasting). Ten tweede kan sulfaat genoemd worden dat in het milieu terecht is gekomen door ongelukken bij fabrieken die sulfaat als chemicaliën gebruiken. Dit 'Chemische' sulfaat kan zeer uiteenlopende waarden hebben.

4.8.2 Sulfaatreductie en fractionering

Bacteriën kunnen bij de aanwezigheid van geschikt organisch materiaal gebruik maken van sulfaat als elektronenacceptor volgens de halfreactie:



Bij voortschrijdende reactie accumuleert ^{34}S in het overblijvende sulfaat. In de stromingsrichting wordt de $\delta^{34}\text{S}$ in een stroombaan steeds positiever [Ku, 1999; Strebel, 1990; Rightmare et al. 1974; Murphy et al., 1998; Asmussen et al., 1998; Landmeyer et al., 1998; Aravena et al., 1998]. Hetzelfde gaat op voor ^{18}O : naarmate de sulfaat reductie vordert, wordt het overblijvende sulfaat verrijkt met ^{18}O . Deze verrijking nadert echter een constante waarde, waarschijnlijk doordat het tussenproduct sulfiet (SO_3) zuurstofatomen uitwisselt met het grondwater [Clark & Fritz, 1997]. De $\delta^{18}\text{O}$ waarde van sulfaat nadert daardoor een constante waarde, die nauw correspondeert met het thermodynamisch evenwicht voor ^{18}O tussen sulfaat en water. In figuur 19 is het effect van sulfaatreductie op de isotopensamenstelling van sulfaat weergegeven. In deze figuur is goed te zien dat het overblijvende sulfaat verrijkt wordt met ^{34}S en met ^{18}O . In latere fasen van het proces wordt het overblijvende sulfaat nog slechts verrijkt aan ^{34}S , maar nauwelijks meer aan ^{18}O . Ande-

re auteurs zijn overigens van mening dat door de relatief lage temperaturen er nauwelijks uitwisseling is tussen H_2S en sulfaat en dat ook de $\delta^{18}\text{O}$ continue blijft fractioneren als gevolg van sulfaatreductie [Mook, 2001].

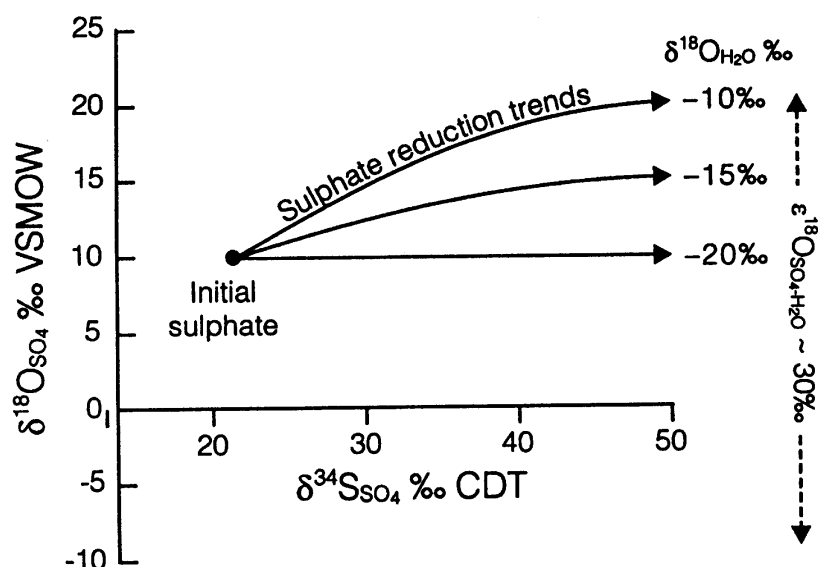


Fig. 19. De trend van $\delta^{34}\text{S}$ en $\delta^{18}\text{O}$ als gevolg van sulfaat reductie [Clark en Fritz, 1997].

De uiteindelijke $\delta^{34}\text{S}$ - en de $\delta^{18}\text{O}$ waarden van het overblijvende sulfaat zijn afhankelijk van drie factoren.

1. *De beginwaarde van het sulfaat.* Zoals uit de tabellen blijkt is het mogelijk om aan de hand van de isotopen samenstelling de oorsprong van het sulfaat te bepalen. Het is belangrijk alle mogelijke sulfaatbronnen te identificeren. Smejkai & Jetel [1990] konden op basis van de isotopensamenstelling van de sulfaatbronnen: sulfaat van geoxideerd pyriet ($\delta^{34}\text{S} \sim -15\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O} \sim -7\text{‰}$), sulfaat van de atmosfeer ($\delta^{34}\text{S} \sim +1\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O} \sim -2\text{‰}$) en sulfaat afkomstig van een energieopwekkingsbedrijf ($\delta^{34}\text{S} \sim +10\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O} \sim +15\text{‰}$) berekenen wat de bijdrage van de verschillende bronnen was.
2. *De fractioneringsfactor en snelheid van omzetting.* Gebleken is dat verschillende bacteriesoorten zorgen voor verschillende fractioneringsfactoren. Ook de afbraakroute is van belang. Bij reacties waarbij sulfiet als tussenproduct werd gevonden, was de fractionering aanzienlijk groter dan bij reacties waarbij sulfaat in één stap werd omgezet naar sulfide. De fractioneringsfactor bij omzetting van sulfaat via sulfiet naar H_2S is 1.040, terwijl bij directe omzetting van sulfaat naar H_2S slechts een fractioneringsfactor van 1.025 [Clark & Fritz, 1997]. Ook de snelheid van de sulfaatreductie is van belang: hoe groter de snelheid, hoe groter de fractionering. Door de grote verscheidenheid van deze redoxcondities en bacteriesoorten vertonen de biologische fractioneringsfactoren een grote spreiding: de ondergrens ligt bij 1.010, terwijl de bovengrens bij 1.060 [Krouse & Mayer, 2000].
3. *Rayleigh distillatie effecten en menging.* Sulfaat in grondwater staat in Nederland in de meeste gevallen niet in contact met sulfaatmineralen. In zulke gevallen worden de eerder beschreven asymptotische verrijking voor sulfaatreductie gevonden. Wanneer er wel contact is met sulfaat mineralen, zal het isotopische effect veroorzaakt door sulfaatreductie gemaskeerd worden door het oplossen van het sulfaat mineraal. Clark et al., [1996] laat in zijn onderzoek naar sulfaatreductie in een aquifer in Oman zien dat het oplossen van gips, dat van nature een lage $\delta^{34}\text{S}$ heeft, het effect van de sulfaatreductie nagenoeg te niet doet.

HOOFDSTUK 5

VERONTREINIGINGSSPECIFIEKE TOEPASSINGEN

5.1 Inleiding

In hoofdstuk 4 is besproken hoe de (redox)componenten in een bodemsysteem veranderen als gevolg van de afbraak van verontreinigingen en hoe deze veranderingen zijn te identificeren met behulp van isotopen analyses. Dit hoofdstuk behandelt de toepassing van isotopen analyse aan de verontreinigingen zelf.

Om structuur in de gegevens te brengen is gekozen voor de indeling zoals in tabel 7. De verontreinigingen zijn ingedeeld naar één van de drie hoofdgroepen: koolwaterstoffen, zware metalen en overige verontreinigingen, waarbij de hoofdgroepen weer verder zijn uitgesplitst. In de eerste kolom zijn de twee hoofdtoepassingen gegeven: (1) het karakteriseren van een verontreiniging en (2) het aantonen van Natuurlijke Afname (NA). Door een betreffende kolom en rij te combineren wordt een vak gevonden met de isotopen van een bepaald element. De kleurcodering geeft de mate van geschiktheid van isotope analyse aan. Per verontreinigingstype is een verwijzing naar het paginanummer opgenomen

Tabel 7. Sleuteltabel verontreinigingsspecifieke toepassingen isotopen analyse.

Verontreiniging	Koolwaterstoffen					Zware metalen		Overige	
	BTEX(N)	PAK	CKWS	Minerale olie	N-houdende koolwaterstoffen	Lood	Overige zware metalen	Nitraat	Cyanide
Toepassing	p.49	p.53	p.54	p.57	p.57	p.58	p.58	p.61	p.63
Karakteriseren verontreiniging	¹³ C ² H	¹³ C	¹³ C ³⁷ Cl ² H	¹³ C (³⁴ S)	¹³ C ¹⁵ N	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	⁶⁶ Zn/ ⁶⁴ Zn etc.	¹⁵ N ¹⁸ O	¹³ C ¹⁵ N
Natuurlijke afname	Aërobe biodegradatie	¹³ C ² H	¹³ C	¹³ C ³⁷ Cl ² H	¹³ C	¹³ C	n.v.t.	n.v.t.	¹³ C ¹⁵ N
	Anaërobe biodegradatie	¹³ C ² H	¹³ C	¹³ C ³⁷ Cl ² H	¹³ C	¹³ C	n.v.t.	¹⁵ N ¹⁸ O	¹³ C ¹⁵ N
	Vervluchtiging	¹³ C ² H	¹³ C	¹³ C ³⁷ Cl ² H	¹³ C	¹³ C	n.v.t.	n.v.t.	¹³ C ¹⁵ N
	gebonden residu, precipitatie	n.v.t.	¹³ C	n.v.t.	n.v.t.	¹³ C ¹⁵ N	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	⁶⁶ Zn/ ⁶⁴ Zn etc.	¹³ C ¹⁵ N

isotoop isotopen analyse zeer geschikte of enige methode

isotoop isotopen analyse mogelijk, maar niet voor de hand liggend

isotoop isotopen analyse geschikte methode

isotoop methode in ontwikkeling

5.1.1 Karakteriseren van verontreinigingen

Er zijn verschillende toepassingen waarbij het karakteriseren van verontreinigingen van belang is, zoals bijvoorbeeld:

- onderscheiden van verschillende verontreinigingsbronnen;
- onderscheid maken tussen natuurlijke bronnen en antropogene bronnen;
- relateren van een grondwaterverontreiniging aan een bepaalde bron;
- dateren van een verontreiniging.

Veelal wordt de karakterisering uitgevoerd in het kader van een onderzoek naar de oorzaak en/of de veroorzaker van de verontreiniging en zijn er juridische consequenties aan dit onderzoek verbonden. In zulke gevallen dient de bewijslast zo sterk mogelijk te zijn. Isotopen analyse kan door de unieke mogelijkheden ervan in een aantal gevallen een nuttig instrument zijn bij het karakteriseren van verontreinigingen. Hiervoor moet wel aan een tweetal randvoorwaarden worden voldaan:

1. Het verschil in isotopische samenstelling van verontreinigingen met een verschillende oorsprong moet meetbaar en significant zijn;
2. De isotopensignatuur moet behouden blijven of niet significant worden veranderd door processen in de bodem.

Het behoud van isotopensignatuur is met name afhankelijk van het type verontreiniging; dit wordt dan ook verderop in dit hoofdstuk per verontreiniging behandeld. De eerste randvoorwaarde is ook afhankelijk van de oorsprong en het ontstaan van de verontreiniging en zal per geval beoordeeld moeten worden. Zo geeft een éénmalige lekkage een veel grotere kans op een significant afwijkende isotopensignatuur van de bron dan een verontreiniging die is ontstaan door langdurige kleine lekkages, omdat er in dat laatste geval grote kans is op isotopische variaties in de grondstof.

5.1.2 Aantonen van (natuurlijke) afname

Natural Attenuation of Natuurlijke Afname (NA) omvat de processen die zorgen voor het afnemen van concentraties langs een stroombaan, te weten verdunning, vervluchtiging, sorptie, precipitatie, irreversibele binding aan het sediment en biodegradatie. In tegenstelling tot karakterisering van de verontreiniging is het voor het aantonen van NA juist wel noodzakelijk dat fractionering optreedt en tevens dat de fractionering veroorzaakt door de verschillende processen te onderscheiden is. Indien men bijvoorbeeld biodegradatie wil aantonen, dan moet dat proces in ieder geval de isotopische samenstelling van de verontreiniging anders beïnvloeden dan de overige bodemprocessen. Een andere randvoorwaarde is dat de binding van het isotoop waaraan gemeten wordt dusdanig sterk is dat het niet continu wordt uitgewisseld. Zo heeft bijvoorbeeld het meten van ^2H van ammonium geen nut omdat deze continue uitwisselt met de H-atomen van het grondwater, waarin het is opgelost. Hieronder wordt per NA-proces kort het optreden van fractionerende effecten beschreven:

- *Oplossen vanuit puur product, transport met grondwater en verdunning* hebben geen significant fractionerend effect;
- *Vervluchtiging* kan sterk fractionerend werken, hoewel het effect niet altijd gelijk is. Meestal zullen de lichtere isotopen sneller in de gasfase komen, maar bij vervluchtiging van organische verbindingen is gebleken dat ^{13}C sneller vervluchtigt dan ^{12}C ;
- *Sorptie* als gevolg van hydrofobe interacties lijkt geen significant effect op de isotopen-samenstelling te hebben;
- *Precipitatie* van geladen verbindingen heeft doorgaans een sterk fractionerend effect;
- *Covalente (irreversibele) binding* kan fractionerend werken;
- *Biodegradatie* kan, afhankelijk van het type afbraakproces, sterk fractionerend werken; ook hier geldt doorgaans dat de lichtste isotoop het snelst wordt afgebroken.

Of een proces uiteindelijk fractioneert en hoe groot deze fractionering is, is afhankelijk van een aantal factoren (zie paragraaf 2.4). Nadere specificaties hierover volgen bij de behandeling van de specifieke stoffen hieronder.

Door de ontwikkelingen op het gebied van componentspecifieke isotopen analysemethoden is er met name veel aandacht ontstaan voor de fractionering die optreedt bij biologische afbraakprocessen. Voor deze methode voor het aantonen van (natuurlijke) afbraak zijn de volgende praktische randvoorwaarden van toepassing:

- De bron van de verontreiniging moet goed bekend en homogeen van samenstelling zijn (dus bijv. niet ontstaan door langdurige lekkage van producten met een variërende samenstelling);
- De relatie tussen bron en pluim moet onomstotelijk vaststaan;
- Er moeten geschikte monsters beschikbaar zijn; zowel uit de bron als uit zones van de pluim waar significante afbraak is opgetreden (met name i.v.m. hoge detectielimieten).

5.2 Aromatische koolwaterstoffen

5.2.1 BTEX

De BTEX-componenten (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen) vormen een belangrijke chemische grondstof en komen voor in brandstoffen. De aromatische ringen zijn opgebouwd uit koolstof- en waterstofatomen en van beide elementen kan de isotopenratio worden gemeten. Tot nu toe is er om technische redenen voornamelijk gemeten aan de koolstofisotopen; component-specifieke waterstof analyse is pas zeer recentelijk ontwikkeld [B. Sherwood-Lollar, mondelinge communicatie]. Aardolie is de primaire grondstof van BTEX. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde van aardolie varieert van -20‰ en -30‰ VPDB, waarmee de isotopische range van koolstof in BTEX is vastgelegd. De $\delta^2\text{H}$ -range van BTEX is nog grotendeels onbekend; eerste analyses aan toluen geven waarden van $-100 \pm 5\text{‰}$. Analyses uit de bronzone van een grondwaterverontreiniging geven waarden van -38 tot +41‰ voor benzeen en van -70 tot -28‰ voor ethylbenzeen (zie tabel 8).

Tabel 8. Overzichtstabel isotopische waarden van BTEX in ‰ VPDB.

Toepassing	Benzeen	Toluën	Ethylbenzeen	Xylenen
Karakterisering verontreiniging				
^2H range	-38 tot +41‰	rond -100‰	-70 tot -28‰	onbekend
^{13}C range	-23.7 tot -29.4‰	-22.9 tot -29‰	-26 tot -28‰	-26 tot -29‰
^{13}C variatie per bron	1-3‰	1-3.5‰	onbekend	onbekend
Natuurlijke Afname				
Aërobe biodegradatie	+2.1‰	+1 - 10‰ $\alpha = 0.9974$	+4 - 8.2‰	onbekend
Anaërobe biodegradatie	+0.3 - 2‰	+2 - 7.2‰, $\alpha = 0.9983-0.9985$	onbekend	+1.5 - 10‰ $\alpha = 0.9989$
Vervluchtiging	-0.17‰	-0.20‰	onbekend	onbekend

Karakterisering

De $\delta^{13}\text{C}$ waarde van BTEX-verbindingen wordt bepaald door de waarde van de grondstof en het fabricageproces. Door wisselingen hierin heeft de $\delta^{13}\text{C}$ van BTEX een spreiding van circa 1 à 1.5‰ rond dit gemiddelde. Derhalve moet bij een lekkage ook rekening houden met een spreiding van 1 à 1.5 ‰ in een bron. [Kelley et al., 1997, Dempster et al., 1997, Harrington et al., 1999]. De overall-range van de $\delta^{13}\text{C}$ van BTEX ligt tussen de -23.7 tot -29.4‰, hetgeen de in aardolie gevonden ranges weerspiegelt (zie paragraaf 5.4).

Op basis van de $\delta^{13}\text{C}$ waarde is het theoretisch mogelijk onderscheid te maken tussen BTEX-verontreinigingen uit verschillende bronnen. Met het oog op de te verwachten spreiding moet er wel een verschil van enkele promillen tussen de bronnen zijn. Een aanvullend probleem is dat de significantie van de analyses ook ca. een promille is. Voor een geoptimaliseerde GC/IRMS bedraagt de analytische fout 0.5‰, maar de praktijk leert dat 1‰ realistischer is [J.S. Sinnighe Damsté, mondeling communicatie]. BTEX is bovendien in de meeste gevallen onderhevig aan biodegradatie wat de isotopische waarde kan veranderen. Voor het karakteriseren van BTEX-verbindingen lijkt ^{13}C -analyse dus matig geschikt, tenzij men bereid is veel monsters te nemen [H.A.J. Meijer, mondelinge communicatie]. Door ^2H - en ^{13}C -analyse te combineren kan voor fractionering door biodegradatie worden gecorrigeerd, hetgeen de toepasbaarheid van isotopen analyse voor karakterisering verhoogt. Hiermee is echter nog geen praktische ervaring. Samengevat is isotopen analyse voor karakterisering van BTEX-verontreinigingen op dit moment matig tot redelijk geschikt.

Aantonen van Natuurlijke Afname

Componentspecifieke isotopen analyse (CSIA) van ^{13}C in BTEX-componenten staat momenteel sterk in de belangstelling als methode om met name anaërobe biodegradatie aan te tonen. Recent onderzoek heeft aangetoond dat biodegradatie (zowel aëroob als anaëroob) een fractionerend effect heeft op koolstof in BTEX, zodat het ^{13}C -gehalte van de BTEX-componenten bewijs voor het optreden van afbraak kan leveren. Op deze manier is het dus mogelijk onderscheid te maken tussen biologische afbraak en andere processen, zoals sorptie en verdunning. Op dit moment wordt er door een aantal laboratoria gewerkt aan de ontwikkeling van componentspecifieke deuterium analyse. Omdat het lichte ^2H sterker fractioneert dan ^{13}C is deze methode potentieel een nog beter middel om de afbraak van aromatische componenten aan te tonen [Ward et al., 2000]. Door CSIA van ^2H en ^{13}C te combineren is het mogelijk een zogenaamd dubbel-isotopen plot te construeren waarbij ook onderscheid gemaakt kan worden tussen afbraak en andere oorzaken voor verschillen in isotopensamenstelling, zoals variatie in een bron.

Tolueen is de BTEX-component die onder anaërobe condities het best afbreekbaar is en hieraan is dan ook het meeste isotopen onderzoek verricht. Voor ^{13}C worden aëroob verrijkingen gevonden van 0-10‰ en anaëroob van 2-7.2‰. Er is nog geen verklaring voor deze grote spreiding gevonden. Wel is aangetoond dat onder verschillende redoxcondities andere fractioneringsfactoren worden gevonden. Het is echter nog niet mogelijk aan de hand van redoxcondities een voorspelling te doen over de fractionering [Meckenstock et al., 1999]. De eerste experimenten waarbij aan ^2H van tolueen is gemeten laten zien dat dit potentieel een nog krachtiger methode is dan ^{13}C -analyse. Bij 95% afbraak van tolueen werd een fractionering van meer dan 60‰ gevonden [Ward et al. 2000].

Over de fractionering bij de afbraak van *ethylbenzeen* zijn geen gegevens gevonden, maar op basis van de structuurformule van ethylbenzeen kan een met tolueen vergelijkbare fractionering worden verwacht.

Ook voor de *xylenen* kan CSIA worden toegepast om biodegradatie aan te tonen [Richnow et al., 1999, Wilkes et al., 2000]. Onder sulfaatreducerende condities werd bij 99% afbraak een verrijking gevonden van 4-8.2‰ VPDB. De oorzaak voor deze relatief grote fractionering ligt waarschijnlijk in het feit dat bij afbraak van de xylenen meestal eerst een methylgroep worden aangevallen, hetgeen is gebleken een vrij sterk fractionerende reactie te zijn.

Voor *benzeen* is CSIA één van de weinige potentieel bruikbare methoden om de afbraak ervan in een BTEX-mengsel aan te tonen. Omdat de anaërobe afbraak van benzeen een controversieel punt is bestaat er grote belangstelling voor CSIA van benzeen. Op dit onderwerp zal daarom iets dieper worden ingegaan dan bij de andere BTEX-componenten. Er is slechts in een beperkt aan-

tal studies bekend waarin de $\delta^{13}\text{C}$ ratio van benzeen is gebruikt om biodegradatie aan te tonen. Onder aërobe condities is in laboratorium-experimenten een fractionering van ca. 2‰ gevonden bij 80-90% afbraak. In het veld werden vergelijkbare resultaten gevonden [Stehmeier et al., 1999]. Over de fractionering onder anaërobe condities zijn weinig wetenschappelijk onderbouwde gegevens beschikbaar. Initiële veldstudies [NOBIS 2000] lijken erop te wijzen dat er een correlatie bestaat tussen het optreden van anaërobe afbraak van benzeen en het optreden van een beperkte fractionering (1.5-2‰ VPDB). Uit theoretisch oogpunt kan worden verwacht dat de fractionering die optreedt bij benzeen geringer zal zijn dan bij de gesubstitueerde aromaten het geval is. Dit wordt bevestigd door gevonden fractionering van 1.6‰ bij de verdwijning van naftaleen in een veldstudie, waarvoor theoretisch een met benzeen vergelijkbare fractionering kan worden verwacht.

Samenvattend lijkt componentspecifieke koolstofisotopen analyse een redelijk geschikt instrument om biodegradatie aan van BTEX aan te tonen, waarbij de in paragraaf 5.1.1 genoemde randvoorwaarden de toepasbaarheid enigszins beperken. Componentspecifieke deuterium analyse is een methode die nog in ontwikkeling is en slechts zeer beperkt is toegepast. De eerste resultaten laten zien dat deuterium aanmerkelijk sterker fractioneert dan ^{13}C en daarom een beter isotoop is om afbraak aan te tonen. Door ^2H en ^{13}C -analyse te combineren kan ook een karakterisering van de bron worden verkregen, waardoor de interpretatie over het optreden van afbraak veel eenduidiger wordt.

Voorbeeld: ^{13}C fractionering bij de anaërobe afbraak van tolueen in een kolom.

In een kolom-experiment met tolueen onder sulfaat-reducerende condities werd over de lengte van de kolom (17 cm) een afbraak van ca. 85% gevonden (van 350 μM naar 50 μM). Het overgebleven tolueen was significant verrijkt aan ^{13}C t.o.v de uitgangsstof (Δ = ca. 3‰ VPDB). In een steriel controle-experiment werd geen afbraak van tolueen gevonden en trad geen significante fractionering op [Meckenstock et al., 1999], zie figuur 20.

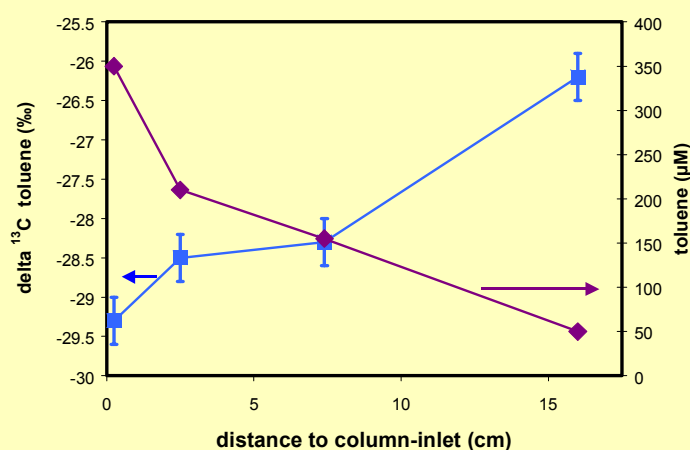


Fig. 20. Verdwijning en ^{13}C -fractionering van tolueen in een anaëroob kolom-experiment.

Voorbeeld: ^{13}C fractionering bij afbraak van aromaten in het veld.

Bij onderzoek naar de afbraak van aromaten in een anaërobe aquifer zijn componentspecifieke koolstofisotopen uitgevoerd aan toluene, *o*-xyleen, naftaleen, indaan, indeen en acenafteen, afkomstig van monsters over de lengte van de pluim (900 m). Voor alle stoffen werd een duidelijke afname van de concentratie gevonden met een toenemende afstand tot de bron; maar alleen voor toluene, *o*-xyleen en naftaleen werd een significante fractionering waargenomen. Geconcludeerd werd dat deze stoffen biologisch worden afgebroken; uit berekeningen kon voor toluene en *o*-xyleen worden bepaald dat de afname van de concentraties grotendeels wordt veroorzaakt door afbraak [Richnow et al., 1999], zie figuur 21.

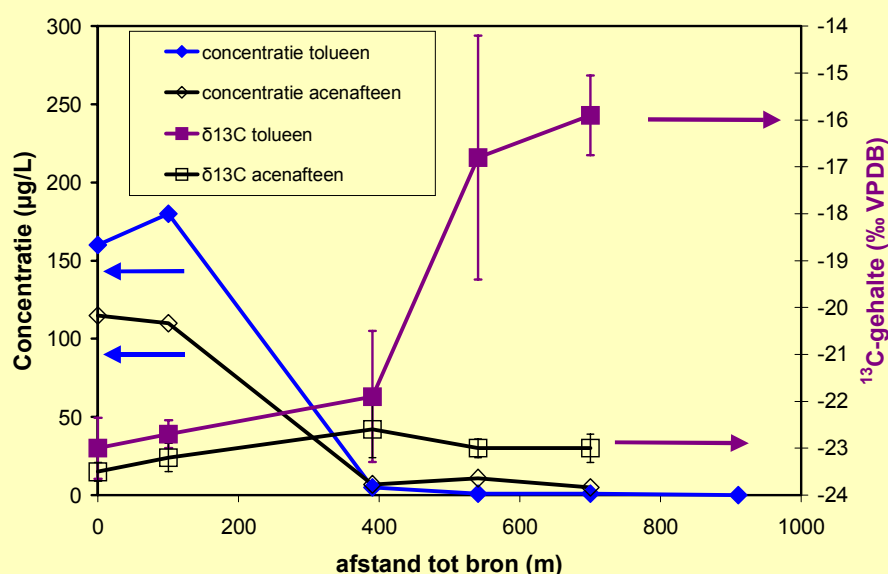


Fig. 21. Verdwijning en ^{13}C -fractionering van toluene (dichte symbolen) en acenafteen (open symbolen) in een veldstudie.

5.2.2 Overige mono-aromatische verontreinigingen

Fenolen en cresolen

Deze gehydroxyleerde aromatische verbindingen zijn op grote schaal als verontreiniging in de bodem gekomen. Ze kunnen echter ook van nature in het milieu ontstaan bij de afbraak van organisch stof. Zo kan veenrijke grond tot 200-400 µg/kg ds aan fenolen en cresolen bevatten. Koolstof-14 analyse is een geschikte methode om onderscheid te maken tussen antropogene aromaten en aromaten die zijn gevormd bij omzettingen van relatief recent organisch materiaal (tot maximaal 50.000 jaar).

Bij de aërobe afbraak van fenol is een significante fractionering gevonden [Hall et al., 1999], zodat CSIA in principe bruikbaar lijkt te zijn voor het aantonen van de afbraak van cresolen en fenolen. Gezien de goede afbreekbaarheid van deze verbindingen onder alle redoxcondities zal de toepassing van CSIA in de praktijk waarschijnlijk overbodig zijn.

Styreen

Styreen heeft een voornamelijk antropogene achtergrond en is veel opzichten goed vergelijkbaar met de gesubstitueerde BTEX-componenten (tolueen, xylene). Bij de aërobe afbraak van styreen is het optreden van koolstof fractionering middels CSIA aangetoond [Stehmeier et al., 1999], zo-

dat styreen ook in dit opzicht vergelijkbaar met de gesubstitueerde BTEX-componenten lijkt te zijn.

5.2.3 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) zijn verbindingen die samengesteld zijn uit twee of meer gefuseerde aromatische ringen. Directe bronnen van PAK's zijn o.a. lekkages van olie en gasfabrieken. Ook bij verbranding van stoffen (verbrandingsmotoren, bosbranden, vuilverwerking, etc.) komen PAK's vrij. Theoretisch is het mogelijk om zowel de ratio $^1\text{H}/^2\text{H}$ als $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ te meten; in de praktijk is tot nu toe slechts gemeten aan koolstof. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde van PAK's afkomstig van minerale olie liggen doorgaans tussen de -22 en -26‰. In een speciaal geval van een PAK-verontreiniging ontstaan bij de productie van etheen uit aardgas zijn extreem lage ^{13}C -gehaltes van -30 tot -62‰ gevonden [McRae et al., 2000]. Componentspecifieke isotopen analyses van PAK's zijn moeilijk uitvoerbaar; de nauwkeurigheid van de analyse wordt bepaald door de resolutie van de co-eluting componenten en hoe goed er voor de achtergrond waarde kan worden gecorrigeerd. De fout zal in het algemeen tussen de 0.1-1.1‰ liggen.

Karakterisering

De bruikbaarheid van $\delta^{13}\text{C}$ om de oorsprong van PAK's vast te stellen is hoog. De signatuur van de bronnen blijft veelal behouden, doordat processen zoals evaporatie en fotolytische de compositie de $\delta^{13}\text{C}$ compositie niet significant veranderen. Ook biologische afbraak heeft slechts een beperkte invloed op de isotopensamenstelling. Bovendien zijn de verschillen tussen de bronnen over het algemeen significant. In combinatie met andere karakteriseringstechnieken is het mogelijk verschillende bronnen van een PAK-verontreiniging te onderscheiden [O'Malley et al., 1994, 1995, 1996, 1996a, McRae et al., 2000].

PAK's komen ook van nature in significante hoeveelheden in de bodem voor (bijv. als gevolg van bosbranden) en ^{14}C -analyse is daarom een geschikte methode om onderscheid te maken tussen antropogene PAK's en PAK's die relatief recent (tot maximaal 50.000 j.) op natuurlijke wijze in de bodem zijn gekomen.

Voorbeeld: karakterisering PAK's in havensediment

Aan de hand van de samenstelling van de PAK-verontreiniging en de resultaten van componentspecifieke ^{13}C -analyse van 3- 4- en 5-ring PAK was het mogelijk de herkomst van een mengsel van PAK's in havensedimenten aan de oostkust van de Verenigde Staten te achterhalen. Van de vier onderzochte verontreinigingen bleek er één voornamelijk te bestaan uit PAK's afkomstig uit olie en één voornamelijk uit PAK's afkomstig van verbrandingsprocessen. De andere twee PAK-verontreinigingen waren afkomstig van een combinatie van beide bronnen [O'Malley, 1996a, 1996b].

Aantonen van natuurlijk afname

De bruikbaarheid van $\delta^{13}\text{C}$ om NA van PAK's aan te tonen is waarschijnlijk beperkt. Voor aërobe afbraak van naftaleen, de lichtste PAK, vonden O'Malley et al., [1994] geen significante fractionering. Richnow et al., [1999] vonden voor anaërobe afbraak van naftaleen wel een meetbare fractionering (1.6‰), zodat voor deze PAK anaërobe afbraak theoretisch wel kan worden aangetoond via isotopen analyse.

Het is onwaarschijnlijk dat er bij de afbraak van zwaardere PAK een significante verandering van $\delta^{13}\text{C}$ optreedt. Bij de aërobe afbraak van fluorantheen werd bijv. geen ^{13}C -fractionering gevonden [Trust et al., 1995]. Een verklaring voor de afwezigheid van fractionering is het bufferingseffect. De

kans dat een binding van een molecuul een ^{13}C binding is, wordt kleiner naarmate het molecuul groter wordt. Hiermee neemt de kans dat deze binding selectief wordt verbroken af.

5.3 Gechloreerde koolwaterstoffen

5.3.1 *Gechloreerde alifatische koolwaterstoffen*

De gechloreerde alifatische koolwaterstoffen (CKW's) zijn lichte koolwaterstoffen met één of meer chlooratomen. CKW's zijn opgebouwd uit H, C en Cl-atomen. Hierdoor is het mogelijk de isotopen ratio van $^1\text{H}/^2\text{H}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ en $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ te meten. In de praktijk is dit ook gedaan.

De chloorethenen tetrachlooretheen (PER) en trichlooretheen (TRI) hebben een voornamelijk antropogene achtergrond en zijn op grote schaal in de bodem terechtgekomen. Naast deze twee stoffen komen ook dichlooretheen (DCE) en vinylchloride (VC) veel voor. Dit zijn restproducten bij de fabricage, maar ze kunnen ook gevormd worden bij de biologische afbraak van PER en TRI. Andere CKW's waarvan de isotopensamenstelling is bepaald zijn trichloorethaan (TCA), tetrachloormethaan en dichloormethaan. PER en TRI kunnen na productie een $\delta^{13}\text{C}$ waarde van -48 tot -8‰ hebben en een $\delta^2\text{H}$ van -200 tot +530‰. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde weerspiegelt de gebruikte waarde in de grondstoffen etheen en ethyn. Ook de $\delta^2\text{H}$ is een functie van de grondstoffen en het productieproces [Ertl et al., 1998]. De $\delta^{37}\text{Cl}$ waarde van TCE varieert tussen de -2.5 en +4‰ SMOC; die van TCA tussen de -3 tot +0.5‰ [Beneteau et al., 1999] en die van DCM van 0 tot +2‰ [Huang et al., 1999]. Bovengenoemde waarden kunnen per fabrikant in de loop van de tijd verschillen, met de kleinste variatie voor de $\delta^{37}\text{Cl}$. Dit is waarschijnlijk afhankelijk van de wisseling in grondstoffen. De variatie in de grondstof HCL voor de chlooratomen is waarschijnlijk het kleinst, de variatie in ethyn en etheen voor koolstof het grootst (methaan voor DCM).

Karakterisering

Door de vrij grote verschillen in isotopensamenstelling van de verschillende producenten is isotopen analyse in principe een goede methode voor het karakteriseren van CKW's. De sterke fractionering die optreedt bij vervluchtiging en biodegradatie van CKW's beperkt de toepassing echter aanzienlijk. Karakterisering van bronzones waar nog vrijwel geen afbraak heeft plaatsgevonden is wel vrij eenvoudig mogelijk, waarbij uiteraard geldt dat de oorspronkelijke verontreiniging homogeen van isotopensamenstelling moet zijn geweest. Dit laatste kan met name een probleem vormen bij langdurige kleine lekkages, zoals die bij chemische wasserijen vaak zijn voorgekomen. Wanneer er kans is op een significante mate van (biologische) afbraak of vervluchtiging zal het waarschijnlijk noodzakelijk zijn gecombineerde analyse van twee isotopen te gebruiken, omdat hierdoor correctie voor fractionering door NA-processen mogelijk is.

Zo heeft Beneteau [1999] door middel van ^{13}C en ^2H analyse onderscheid kunnen maken tussen antropogeen DCE en VC en DCE en VC gevormd in het veld door afbraak van PER en TRI. DCE en VC in het veld zullen t.o.v. de fabrieksmatige vormen sterk verrijkt zijn aan zowel ^{13}C als ^2H . Met name de verrijking aan ^2H is karakteristiek.

Samengevat is isotopen analyse redelijk goed geschikt voor het karakteriseren van CKW-verontreinigingen, maar vormen fractionering tijdens afbraak en de homogeniteit van de bron belangrijke beperkende randvoorwaarden.

Het aantonen van natuurlijke afname

Bij CKW's is de isotopen analyse van ^{13}C , ^{37}Cl en ^2H te gebruiken voor het aantonen van NA (zie bijv. [Bloom et al., 2000, Huang et al., 1999, Heraty et al., 1999, Beneteau et al., 1999, Ertl et al., 1998, Sturchio et al., 1998, 2000, Hunkeler et al., 1999, Hunkeler & Aravena, 2000]). Van de NA-

processen zijn isotopische effecten bekend voor vervluchtiging, chemische reductie en biodegradatie.

Biodegradatie en chemische reductie verrijken de resterende gechloreerde verbindingen aan zowel ^{13}C , ^{37}Cl als ^2H . Vervluchtiging verrijkt het achterblijvende residu aan ^2H en ^{37}Cl , maar verarmt het meestal aan ^{13}C . Huang et al., [1999] toonde aan dat op deze manier vervluchtiging van biodegradatie kan worden onderscheiden (zie tabel 9 voor data voor zowel biodegradatie als vervluchtiging).

Tabel 9. Overzichtstabel isotopische waarden van gechloreerde alifatische koolwaterstoffen.

Karakteriseren verontreiniging					
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{37}\text{Cl}$	
Variatie per bron		onbekend	onbekend	onbekend	
Variatie in totaal CKW		-48 tot -8‰	-200 tot 530‰	-2.5 tot +4‰	
Natuurlijke afname					
Biodegradatie	Aëroob	Co-metabolisme	onbekend	onbekend	onbekend
		Respiratie	DCM: α = 0.9576 DCE: α = 0.968-0.973	onbekend	DCM: α = 0.9962
	Anaëroob	Co-metabolisme	Onbekend	onbekend	onbekend
		Dehalogenering (chloorethenen)	PER: Δ = +2‰, TRI: α = 0.986-0.9962 DCE: α = 0.9849-0.9859 VC: α = 0.9734-0.9785	TRI: Δ = +420‰	TRI: Δ = +1.5-2‰
		Respiratie	Onbekend	onbekend	onbekend
		Chemische reductie		PER: α = 0.9747 TRI: α = 0.984-0.9914 DCE: α = 0.9856	hoog
Vervluchtiging		PER: α = 1.0057 TRI: α = 1.0031 DCE: α = 0.9998 TCA: α = 1.0045 TETRA: α = 1.0016 DCM: α = 1.0065	onbekend	PER: α = 0.9989 TRI: α = 0.9982 DCE: α = 0.9984 TCA: α = 0.9983 TETRA: α = 0.9991 DCM: α = 0.9985	

Hoewel de fractioneringseffecten over het algemeen dezelfde trend laten zien voor de verschillende gechloreerde verbindingen is bij biodegradatie vooral het verschil in molecuulgewicht bepalend voor de uiteindelijke grootte van de fractionering. Zo fractioneert DCM in het algemeen sterker dan PER door zijn veel lagere molecuulgewicht. Ook de afbraakroute is van belang. Gechloreerde verbindingen kunnen via verschillende afbraakroutes afgebroken worden die waarschijnlijk elk een karakteristieke fractionering veroorzaken. Zowel reductieve dechlorering als oxidatieve omzetting van CKW's is een sterk fractionerend proces, waarbij het er op lijkt dat de oxidatieve omzetting de grootste fractionering veroorzaakt. Tenslotte lijkt het ook van belang welk organisme de reactie katalyseert omdat fractioneringsfactoren die in het laboratorium worden gevonden voor een bepaalde reactie aanzienlijk kunnen afwijken afhankelijk van de gebruikte bacteriële populatie (zie ook tabel 9).

Al met al is isotopen analyse voor CKW's een goed geschikt middel om NA-processen aan te tonen. Het is mogelijk onderscheid te maken tussen de belangrijkste in de bodem optredende processen en er treedt zeer significante fractionering op. Voor reductieve dechlorering zal isotopen analyse niet snel standaardmatig worden ingezet omdat het optreden van afbraak in het veld

meestal kan worden aangetoond via (tijdelijke) ophoping van lager gechloroerde tussenproducten. Oxidatieve omzetting treedt alleen op bij laaggechloroerde verbindingen als DCE, VC en DCM en is niet eenvoudig in het veld aan te tonen, zodat de toepasbaarheid van isotopen analyse hier hoger is.

Voorbeeld: ^{13}C -fractionering bij reductieve dechlorering van TRI en bij aërobe oxidatie van cis-dichlooretheen in laboratorium-experimenten.

In twee verschillende studies is de ^{13}C -fractionering tijdens reductieve dechlorering van TRI en de oxidatieve omzetting van DCE door reincultures onderzocht. In beide gevallen werd een zeer significante fractionering gevonden. Voor TRI nam de $\delta^{13}\text{C}$ gedurende het experiment toe van -0.4 naar -15.2, met een bijbehorende fractioneringsfactor $\alpha = 0.9929$. De oxidatieve mineralisatie van DCE leidde tot een nog sterkere fractionering van de resterende fractie substraat ($\alpha = 0.969$). Figuur 22 geeft de resultaten van beide experimenten grafisch weer [Sherwood-Lollar et al., 1999, Hunkeler et al., 2000].

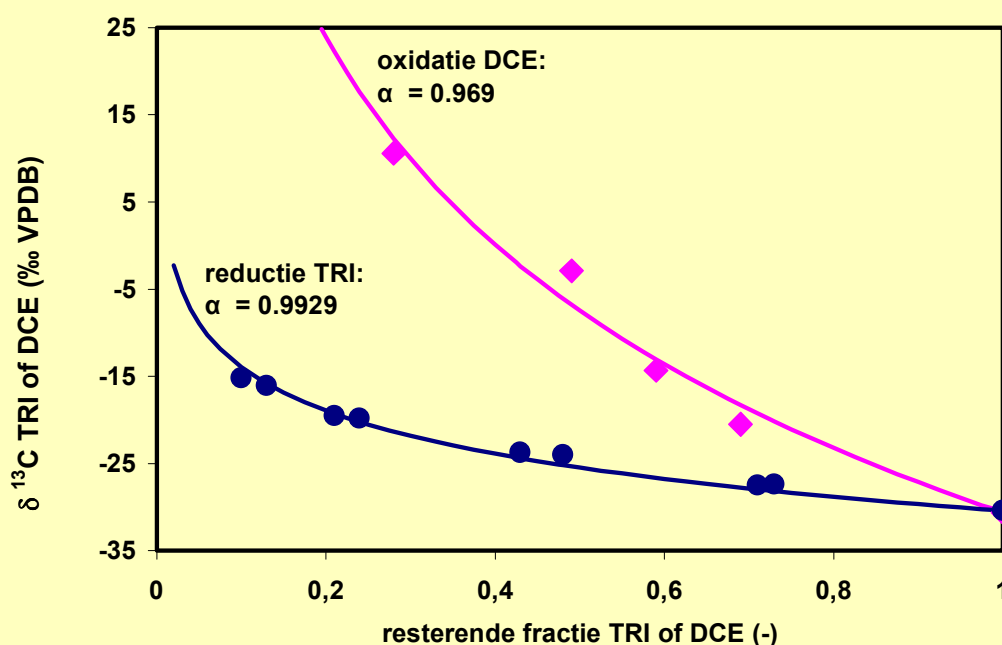


Fig. 22. Fractionering bij biologische omzetting van TRI en DCE.

Voorbeeld : ^{13}C -fractionering van TRI in een veldstudie.

Bij een veldstudie naar de reductieve dechlorering van TRI is van 15 grondwatermonsters naast de concentratie aan CKW's ook de stabiele koolstofsamenstelling van het aanwezige TRI en de afbraakproducten DCE en VC bepaald. TRI in verschillende bronzones had een $\delta^{13}\text{C}$ -waarde variërend van -25 tot -27‰. In monitoringsfilters stroomafwaarts van de brongebieden werden dechloreringsproducten aangetroffen en werden significant lagere $\delta^{13}\text{C}$ -waarden gemeten (-18 tot -23‰), hetgeen als definitief bewijs voor het optreden van afbraak is opgevat. Uit de isotopensamenstellingen konden indicatieve afbraakpercentages worden berekend. [Slater et al., 2000].

5.3.2 Overige chloorkoolwaterstoffen

Over de isotopensamenstelling en het optreden van fractionerende effecten van de overige chloorkoolwaterstoffen is nog weinig bekend. Van een aantal commercieel beschikbare PCB-mengsels is de stabiele isotopensamenstelling onderzocht [Jarman et al., 1998, Reddy et al., 2000]. Componentspecifieke koolstofisotopen analyse heeft aangetoond dat er een vrij grote variatie in ^{13}C -gehaltes bestaat tussen de verschillende mengsels (-18.7‰ tot -28.4‰ VPDB), zodat het in principe mogelijk is PCB-verontreinigingen te karakteriseren aan de hand van hun ^{13}C -signatuur. De verschillen in ^{37}Cl -gehaltes zijn veel kleiner en zijn daardoor minder bruikbaar voor karakterisering. Over eventuele fractionering bij de biodegradatie van deze verbindingen zijn geen gegevens gevonden, maar gezien de hoge molecuulgewichten van de PCB's wordt hiervoor een gering fractioneringseffect verwacht.

5.4 Minerale olie

Minerale olie is een mengsel van verschillende componenten, waaronder de aromatische verbindingen die reeds hiervoor zijn beschreven. De isotopische samenstelling van de olie is afhankelijk van de relatieve bijdrage van de verschillende koolwaterstoffen. Theoretisch kan een dergelijk mengsel zeer veel meetbare isotopen bevatten. Deze zijn echter niet altijd meetbaar, omdat ze relatief gezien in te kleine hoeveelheden voorkomen en de grote hoeveelheid aan componenten scheiding moeilijk maakt. Hierdoor worden slechts ^{13}C en (sporadisch) ^{34}S gemeten. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde van minerale olie kan sterk variëren. Geschat zijn waarden tussen de -20 tot -40‰.

Karakterisering

Door de grote variatie aan componenten en de isotopensignatuur is ^{13}C -analyse voor minerale olie niet goed bruikbaar als enige karakteriseringsmethode. Componentspecifieke ^{13}C -analyse in combinatie met ^{34}S -analyse of met een andere methode is wel te gebruiken om minerale olie te karakteriseren [Becker & Hirnes, 1998].

Natuurlijke Afbraak

De isotopensignatuur van minerale olie zelf is slechts beperkt bruikbaar om NA aan te tonen. Wel is het mogelijk biodegradatie aan te tonen door het meten van de verandering van de isotopensamenstelling van het reactieproduct TIC. De $\delta^{13}\text{C}$ waarden van TIC afkomstig van afbraak van minerale olie is sterk verarmd ten opzichte van natuurlijk TIC (zie hoofdstuk 4). Kerosine heeft bijvoorbeeld een $\delta^{13}\text{C}$ van -26‰ en afbraak daarvan geeft CO_2 met een $\delta^{13}\text{C}$ waarde van -30‰ [Aggarwal et al., 1997]. CO_2 geproduceerd door andere bronnen heeft een hogere (minder negatieve) isotopen ratio. Voorbeelden van $\delta^{13}\text{C}$ waarden van andere bronnen zijn: -14.4 tot -17.7‰ voor C4-planten [Jackson et al. 1997], -24.6‰ voor C3-plantenmateriaal [Landmeyer et al., 1996], -1.1‰ voor carbonaatoplossing en +38‰ voor methaan [Bolliger et al., 1999]. Over het algemeen leidt afbraak van minerale olie tot een verlaging van de $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van TIC in het grondwater.

Niet alle componenten van minerale olie breken even sterk af. Hierdoor is de verandering van de $\delta^{13}\text{C}$ waarde van TIC ook niet toe te schrijven aan de afbraak van één bepaalde component. Om dit probleem te ondervangen kan men de verschillende componenten uitdrukken als hopenratio. Hopaan zelf is niet afbreekbaar, waardoor direct gezien kan worden welke componenten afbreken en welke niet [Jackson et al., 1997]. Voor gegevens over het bewijzen van de herkomst van TIC wordt verwezen naar hoofdstuk 4.

5.5 N-houdende koolwaterstoffen

Bij de koolwaterstoffen met stikstofhoudende verbindingen kan naast ^{13}C en ^2H ook onderzoek worden gedaan naar ^{15}N . Er is echter nog weinig bekend over fractioneringseffecten met betrekking tot stikstof. De ^{15}N isotoop lijkt sneller irreversibel gebonden te worden dan ^{14}N , wat voor fractionering zorgt. Dit zal blijken uit de volgende stukken over TNT, de enige N-houdende koolwaterstof waarvan ^{15}N - en ^{13}C -metingen bekend zijn. Het principe gaat echter op voor meerdere soorten van dit type verbindingen, zoals bijvoorbeeld pesticiden. Hoewel hierover geen gegevens zijn gevonden, lijkt isotopen analyse voor deze verbindingen een goede methode om de vorming van gebonden residu aan te tonen.

5.5.1 TNT

TNT is de afkorting van 2,4,6-trinitrotolueen. TNT is een belangrijk bestanddeel van explosieven. TNT bestaat uit koolstof-, waterstof-, stikstof- en zuurstof atomen. De waterstof- en zuurstof-atomen zijn waarschijnlijk uitwisselbaar met die van water en dus niet geschikt voor isotopen analyse. Het is wel mogelijk de isotopische ratio te bepalen van stikstof en koolstof atomen.

Karakterisering

Miyares et al., [1999] hebben van TNT van vijf fabrikanten de isotopensamenstelling bepaald. Het blijkt dat de $\delta^{13}\text{C}$ per fabrikant slechts weinig verschilde, -23‰ tot -23.2‰, de $\delta^{15}\text{N}$ vertoonde een grotere variatie van -5.38 en 9.64‰. Waarschijnlijk zijn deze variaties het gevolg van productie-technieken en gebruikte grondstoffen. De verschillen zijn significant genoeg om onderscheid te kunnen maken in herkomst. Miyares heeft bijvoorbeeld aangetoond dat TNT in het grondwater van een laag gelegen terras afkomstig was van een hoger gelegen terras, doordat de isotopische waarden van het TNT op beide plekken identiek waren.

Aantonen van (natuurlijke) afname

Ook voor TNT is isotopen analyse toepasbaar bij het aantonen van NA. In bodemsystemen wordt TNT gereduceerd naar verschillende amino-dinitrotoluenen en vervolgens naar diamino-nitrotolueen. Deze mono- en di-amino componenten vormen covalente verbindingen met natuurlijk organisch materiaal en worden zodoende gehumificeerd. In feite wordt TNT irreversibel gebonden aan het sediment en niet volledig afgebroken. Bij het onderzoek van Miyares werd in de verspreidingsrichting van de pluim grondwatermonsters genomen en geanalyseerd op $\delta^{13}\text{C}$ en $\delta^{15}\text{N}$. De TNT concentratie in de kern was 5110 $\mu\text{g/l}$ en nam af tot 542 $\mu\text{g/l}$ op de rand van de pluim. De $\delta^{13}\text{C}$ veranderde niet significant langs de stroombaan. Er werd wel een verrijking in de $\delta^{15}\text{N}$ gemeten voor TNT. Het verschil in de $\delta^{15}\text{N}$ waarde bedroeg ongeveer +5‰. Deze data stemmen overeen met het verwachte patroon. De omzetting van TNT met ^{14}N isotopen is aanzienlijk sneller dan de omzetting van TNT met ^{15}N isotopen. Hierdoor ontstaat er sneller ^{14}N -amino-dinitrotoluenen, hetgeen irreversibel wordt gebonden aan humuszuren. Hierdoor wordt het TNT-residu verrijkt met ^{15}N . Vanwege dit proces biedt het meten van de $\delta^{15}\text{N}$ aan TNT veel mogelijkheden om NA aan te tonen. Voor ^{13}C lijken de mogelijkheden beperkt [Miyares et al., 1999].

5.6 Zware metalen

5.6.1 Inleiding

Met uitzondering van arseen en kobalt waarvan op aarde slechts één stabiele isotoop voorkomt, bestaan de overige als verontreiniging in aanmerking komende zware metalen uit meerdere stabiele isotopen (zie tabel 10).

Tabel 10. Zware metalen en hun stabiele isotopen.

Metaal	Meest voorkomende isotoop (%)	Andere stabiele Isotopen (%)
chrom	^{52}Cr 83,8	^{50}Cr 4,3 ^{53}Cr 9,5 ^{54}Cr 2,4
nikkel	^{58}Ni 68	^{60}Ni 26
kobalt	^{59}Co 100	-
koper	^{63}Cu 69	^{65}Cu 31
zink	^{64}Zn 49	^{66}Zn 28 ^{67}Zn 4 ^{68}Zn 19
arseen	^{75}As 100	-
selenium	^{80}Se 49,8	^{74}Se 0,9 ^{76}Se 9,0 ^{77}Se 7,6 ^{78}Se 23,5 ^{82}Se 9,2
molybdeen	^{98}Mo 23,8	^{92}Mo 15,8 ^{94}Mo 9 ^{95}Mo 15,7 ^{96}Mo 16,5 ^{97}Mo 9,5 ^{100}Mo 9,6
cadmium	^{114}Cd 28,9	^{110}Cd 12,4 ^{111}Cd 12,8 ^{112}Cd 24,1 ^{113}Cd 12,7 ^{116}Cd 7,6
barium	^{138}Ba 72	^{135}Ba 6,6 ^{136}Ba 7,8 ^{137}Ba 11,3
kwik	^{202}Hg 29,8	^{198}Hg 10 ^{199}Hg 16,8 ^{200}Hg 23,1 ^{201}Hg 13,2 ^{204}Hg 6,9
lood	^{208}Pb 52,3	$^{204}\text{Pb}^*$ 1,5 ^{206}Pb 23,6 ^{207}Pb 22,6
* ^{204}Pb is een radioactieve isotoop met een halfwaardetijd van $1,4 \cdot 10^{19}$ jaar en kan in de praktijk als stabiel worden beschouwd.		

Door het hoge molecuulgewicht van de zware metalen heeft de aanwezigheid van enkele neutronen meer of minder een aanzienlijk geringere invloed op het gedrag van de isotopen dan bij de lichte elementen het geval is. Hierdoor is de fractionering die optreedt bij de meeste biologische en fysisch-chemische processen bij zware metalen beperkt, zodat ook de natuurlijke variatie in isotopensamenstelling bij de zware metalen gering is. Een uitzondering hierop is lood. Dit metaal komt als gevolg van radioactieve processen die zijn opgetreden bij de vorming van de aarde sterk gefractioneerd voor, dat wil zeggen dat verschillende loodhoudende materialen (ertsen) verschillende isotopen samenstellingen hebben. De verhouding tussen ^{206}Pb en ^{207}Pb wordt het meest als karakteristiek kenmerk gebruikt (zie tabel 11).

Tabel 11. Isotopensamenstelling ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) geselecteerde loodhoudende materialen.

Bron	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (-)
Achtergrondwaarde sediment Zweden	1.53 ± 0.08
Achtergrondwaarde sediment Zuid-Frankrijk	1.21 ± 0.02
Brits loodhoudend steenkool	1.18
Europees loodhoudend erts tot Middeleeuwen	1.17 ± 0.02
Brits loodhoudend erts	1.17
Precambrian Broken Hill erts (bron lood in Europese benzine)	1.04

Zoals eerder genoemd zijn de verschillen in isotopensamenstelling van de overige metalen in verschillende bronnen veel geringer dan die van lood. Tot voor kort was het niet mogelijk nauwkeurig genoeg te meten om deze verschillen te bepalen. Door nieuwe technische ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse is de praktische detectielimiet voor de bepaling van stabiele isotopen van (zware) metalen sterk verlaagd, zodat het sinds kort ook voor metalen mogelijk is kleine afwijkingen in isotopensamenstelling te meten. Dit opent in principe de mogelijkheid om isotopen analyse ook toe te passen als karakteriseringsmethode voor andere metalen dan lood.

Praktische aspecten van analyse van metaalisotopen zijn te vinden Bijlage A.7.

5.6.2 Toepassingen van isotopen analyse

Karakterisering verontreiniging

De toepassing van isotopen analyse voor de karakterisering van zware metalen verontreinigingen is tot nu toe vrijwel alleen beschreven voor lood [Anbar et al., 2000, Bindler et al., 1999, Blais, 1996, Brannvall et al., 1999, Croudace & Cundy, 1995, Dunlap et al., 2000, Gobeil et al., 1995, Lottermoser, 1998, Ritson et al., 1999, Shotyk et al., 1998, Veron et al., 1999]. Door de verschillen in isotopensamenstelling van lood in verschillende lood-bronnen (zie tabel 11) is het mogelijk verschillende bronnen van loodverontreiniging te achterhalen. De belangrijkste diffuse bronnen van lood in de bodem zijn:

- uitloging vanuit natuurlijke loodhoudende ertsen;
- depositie als gevolg van metallurgische processen (verwerking van lood, zilver, goud);
- depositie van als gevolg van verbranding van loodhoudende benzine;
- depositie van als gevolg van verbranding van loodhoudend steenkool.

Daarnaast kunnen er uiteraard nog lokale puntbronnen voorkomen. De isotopensamenstelling van het lood uit al deze bronnen is veelal bekend of te achterhalen, zodat in combinatie met andere gegevens (bijv. concentraties van lood en andere metalen) de relatieve bijdrage van deze bronnen te bepalen is. Isotopen analyse kan op die manier bijvoorbeeld gebruikt worden om opheldering te brengen in de vaak gevoerde discussie over natuurlijke achtergrondconcentraties van zware metalen.

Er zijn slechts twee publicaties in wetenschappelijk tijdschriften over karakterisering van een ander zwaar metaal dan lood gevonden. Het eerste artikel gaat over organo-tin verbindingen, waarbij (o.a. via isotopen analyse) is gevonden dat de methylering van anorganisch tin de belangrijkste bron van deze verbindingen is [Amouroux et al., 2000]. De tweede publicatie beschrijft het gebruik van stabiele isotopen analyse van selenium voor het karakteriseren van sedimentmonsters. Aan de hand van de $^{76}\text{Se}/^{80}\text{Se}$ ratio kon worden vastgesteld dat het selenium niet in het sediment is gekomen via reductie van opgelost selenium [Johnson et al., 2000].

Voorbeeld: karakterisering van loodverontreinigingen.

1. Om de herkomst van lood in sedimenten uit het oosten van Canada te achterhalen is de isotopen analyse toegepast. Doordat lood uit industriële emissies in de VS een andere isotopensamenstelling heeft dan lood uit emissies uit Canada, kon worden aangetoond dat in het zuidoosten van Canada tot 50% van het lood afkomstig was van emissies uit de Verenigde Staten [Blais 1996].
2. De isotopensamenstelling van het lood in sediment van de baai van San Francisco geeft een duidelijk beeld van de verontreinigingsgeschiedenis. Voor 1850 was de goudwinning in de Sierra Nevada de belangrijkste bron van lood. Aan het eind van de negentiende eeuw zorgen industriële activiteiten voor verhoogde concentraties. Na de eeuwwisseling nemen de loodgehaltes verder toe en de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio af, hetgeen wees op lood afkomstig van een plaatselijke loodsmelterij. De loodgehaltes van recent sediment (na 1980) zijn laag en de isotopensamenstelling van het lood toont aan dat het vrijkomen van lood uit oudere sedimenten een belangrijkere bron van lood is dan de huidige atmosferische depositie [Dunlap et al., 2000; Ritson et al., 1999].

Bepalen natuurlijke vastlegging

Over de fractionering van zware metalen bij sorptie en precipitatie-reacties is nog zeer weinig bekend omdat tot voor kort de analyse-apparatuur niet gevoelig genoeg was. Met de ontwikkeling MC-ICP-MS is hier verandering in gekomen. Zo is voor ijzer recentelijk vastgesteld dat complexering kan leiden tot fractionering die in dezelfde orde van grootte ligt als de fractionering bij microbiologische ijzer-omzettingen [Anbar et al., 2000]. Daarnaast wordt er op dit moment onderzoek uitgevoerd naar het aantonen van de reductie van chroom via stabiele isotopen [Johnson, persoonlijke communicatie]. Het is waarschijnlijk dat ook bij precipitatie-reacties van andere metalen fractionering optreedt; het is echter momenteel nog onbekend of deze fractionering groot genoeg is om relevante informatie op te kunnen leveren over het optreden van (natuurlijke) vastleggingsprocessen.

5.7 Overige verontreinigingen

In deze paragraaf worden de stoffen behandeld die niet onder een eerder geformuleerde stofgroep vallen. Op dit moment vallen alleen nitraat (als eutrofiërende stof) en cyanide onder de categorie overige verontreinigingen. De lijst zal mogelijk in de toekomst aanvulling behoeven.

5.7.1 Nitraat

Nitraat is opgebouwd uit zuurstof en stikstof. Van beide atomen kan de isotopische samenstelling worden bepaald. Bronnen van nitraat zijn onder andere septic tanks, lekkende riolen, kunstmest, natuurlijke mest en nitraat uit de neerslag. Daarnaast kan nitraat gevormd door nitrificatie, waarbij nitraat onder aërobe condities wordt gevormd uit ammonium (uit bijv. kunstmest). Bij deze reactie treedt fractionering op waarbij het nitraat t.o.v. het ammonium verarmd wordt aan de zwaardere isotoop.

Karakterisering

Nitraatbronnen hebben een specifieke $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$ signatuur. Op basis hiervan is het mogelijk onderscheid te maken tussen de verschillende bronnen (zie figuur 23).

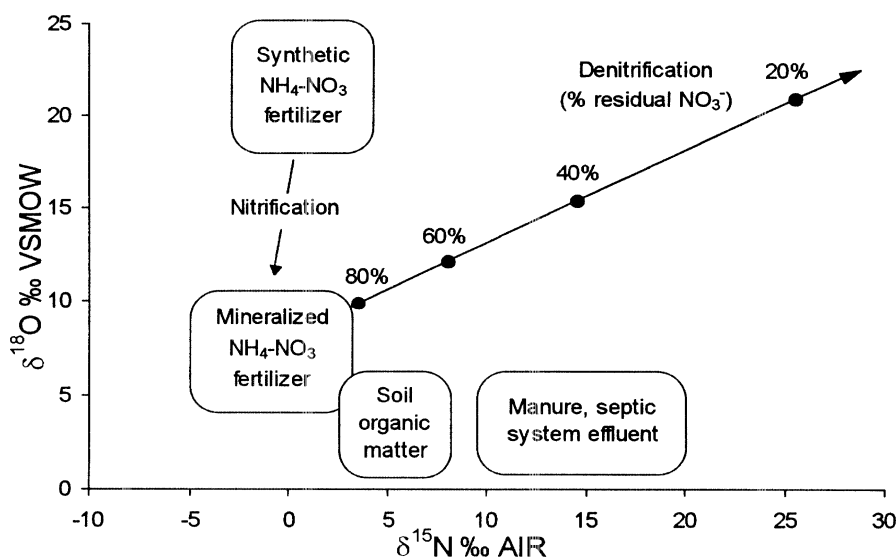


Fig. 23. De isotopensamenstelling van verscheidene bronnen van nitraat en het effect van denitrificatie hierop. Gemodificeerd naar Clark & Fritz, [1997].

Aantonen van (natuurlijke) afname

De isotopen analyse van ^{15}N en ^{18}O kunnen gebruikt worden om NA processen m.b.t. nitraat te identificeren en te kwantificeren. Nitraat is een stof die alleen door biodegradatie wordt beïnvloed; sorptie, verdamping en irreversibele binding veranderen de isotopensamenstelling van nitraat niet significant. Wel wordt de isotopensamenstelling van nitraat door assimilatie van planten veranderd. Dit proces is echter vaak ruimtelijk te onderscheiden van biodegradatie.

De isotopen analyse is daarmee uitermate geschikt om de denitrificatie aan te tonen. Bij dit proces wordt nitraat gebruikt als elektron acceptor en via nitriet en N_2O omgezet in N_2 . Bij denitrificatie wordt het overblijvende nitraat verrijkt met de zwaardere isotopen. Bij 90% omzetting van nitraat kan de $\delta^{15}\text{N}$ van het overblijvende nitraat zijn toegenomen met meer dan 25‰ en de $\delta^{18}\text{O}$ met meer dan 15‰ (zie figuur 23). Bij het aantonen van denitrificatie spelen wel een tweetal problemen:

1. De variabiliteit van het landgebruik is meestal groot, waardoor het specifieke nitraatgehalte fluctueert. Hierdoor is niet altijd een éénduidige afname te zien;
2. De variabiliteit van de initiële isotoop ratio in nitraat is meestal aanzienlijk door de aanwezigheid van meerdere bronnen. Hierdoor kunnen fouten in de berekende f_{NO_3} waarde ontstaan.

Deze twee problemen kunnen leiden tot maskering van de specifieke fractionering door denitrificatie en bemoeilijken hiermee de interpretatie. [Böttcher et al., 1990]. De $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in nitraat is beter geschikt voor het identificeren van denitrificatie dan de $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ [Letolle, 1980; Hubner 1986]

In tabel 12 worden een aantal verrijkingsfactoren en gegeven, de grote variatie in deze tabel is te verklaren door de grote verscheidenheid van specifieke condities voor elk systeem. In de tabel is tevens de helling van de lijn van de lineaire correlatie tussen de $\delta^{18}\text{O}$ en de $\delta^{15}\text{N}$ gegeven, zoals ook in figuur 23 te zien is.

Tabel 12. $\delta^{18}\text{O}$ en $\delta^{15}\text{N}$ -waarden nitraat (diverse studies).

Studie	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{15}\text{N}$	Hellingshoek $^{15}\text{N}:^{18}\text{O}$
Mengis et al., [1999]	-18.3‰	-27.6	1.5:1
Aravena en Robertson, [1998]	-15‰	-30‰	2:1
Vogel et al., [1981]	n.g.	-13.9 tot -30‰	n.g.
Botcher et al., [1990]	-8.0‰	-15.9‰	2.1:1

5.7.2 Cyanide

Cyanide (als HCN, KCN of NaCN) wordt veel gebruikt in de mijnbouw, in de fotoverwerkende industrie en in de electroplating industrie. Voormalige gasfabrieksterreinen zijn vrijwel altijd verontreinigd met cyanide dat is vrijgekomen bij de productie van aardgas uit steenkool. Naast antropogene bronnen wordt cyanide ook in het milieu gebracht door bacteriën en schimmels en door afbraak van cyanogene glycosiden of lipide-producerende planten. Omdat het waterstof uit cyanide constant uitwisselt met het waterstof uit water, geven alleen de isotopische ratio's van koolstof en stikstof nuttige informatie.

Karakterisering

De isotopische samenstelling van cyanide reflecteert de waarde van stikstof en koolstof bronnen, respectievelijk stikstofgas in lucht voor stikstof atomen en aardgas voor koolstofatomen. De $\delta^{15}\text{N}$ van geproduceerd cyanide varieert tussen de -4 en 6‰. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde varieert van -20 tot -65‰. Door de nauwe range voor stikstof en relatief grote range van koolstof is het theoretisch mogelijk onderscheid te maken tussen cyanide van verschillende bronnen. Dit is echter nog nooit gedaan. Bovendien is het noodzakelijk voor de (aanzienlijk) fractioneringseffecten van de NA processen te corrigeren.

Aantonen (natuurlijke) afname

Er is weinig bekend over fractionering van cyanide door NA processen. Er is wel onderzoek gedaan naar het effect van ontgassing en precipitatie tijdens de extractie van goud uit erts m.b.v. cyanide-oplossingen. Hierbij werd onderzocht of stabiele isotopen konden worden gebruikt bij de identificatie van processen, die de cyanideconcentratie beïnvloeden in de verschillende fases van het extractieproces. Er bleek verschil in de isotopen compositie te zijn voor en na het extractieproces. $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{13}\text{C}$ waren negatiever geworden. Uit laboratoriumexperimenten bleek dat ontgassing van cyanide een sterk fractionerend effect heeft: de $\delta^{15}\text{N}$ steeg 6‰ bij slechts 20% ontgassing. Dit levert een fractioneringsfactor van 0.979 op. Het effect op de $\delta^{13}\text{C}$ is onbekend. Irreversibele vastlegging als gevolg van de neerslag van cyanometallische complexen lijkt eveneens voor een belangrijke fractionering van de cyanide te zorgen. De $\delta^{15}\text{N}$ nam af met -4 tot -6‰ bij een afname in concentratie van meer dan 95% (fractioneringsfactor van 1.0018). De $\delta^{13}\text{C}$ nam ook af, deze resultaten zijn echter niet gepubliceerd.

Isotopen analyse aan cyanide om biodegradatie aan te tonen is nog niet uitgevoerd. In een aantal gevallen werd wel de verandering van de afbraakproducten gevolgd. Bij een studie met ^{15}N gelabeld cyanide, werd de isotopen analyse uitgevoerd op ammonia, één van de afbraakproducten van cyanide. Uit de data bleek dat stikstof werd vastgelegd door bacteriën, doordat de ^{14}C en $^{15}\text{N}^{15}$ (in CO_2 en NH_3) verhouding veranderde in de tijd [Strobel, 1967]. In een ander onderzoek zijn de isotopische veranderingen van de afbraakproducten TIC en nitraat gemeten [Johnson et al., 1998]. Uit dit onderzoek, bleek dat de gevormde producten afkomstig waren van het gebruikte

cyanide. Naar verwachting zal cyanide zelf ook fractioneren door biodegradatie [C. Johnson, persoonlijke communicatie]; verder onderzoek zal dit moeten uitwijzen.

Samenvattend kan gezegd worden dat aan de hand van de isotopen analyse van $\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{13}\text{C}$ het goed mogelijk lijkt om de NA-processen van cyanide te identificeren. Dit geldt zeker, wanneer men ook de afbraakproducten (TIC, nitraat en ammonium) isotopisch analyseert.

CONCLUSIES EN VOORUITZICHTEN

Nieuwe extensieve sanerings- of beheersvarianten, zoals bijvoorbeeld natuurlijke afbraak en reactieve zones, vereisen een verbeterd inzicht in de fysische chemische en biologische processen die optreden in de bodem. Traditionele analysemethoden kunnen de gewenste informatie die voor deze inzichten nodig zijn slechts ten dele leveren, waardoor er een sterke behoefte bestaat aan nieuwe karakteriseringsmethoden.

Isotopen analyse is zo'n "nieuwe" methode die hard op weg is een geaccepteerde karakteriseringsmethode bij onderzoek naar bodemverontreinigingen te worden. Het gaat hierbij zowel om erkende methodes binnen het klassieke bodemkundig onderzoek, zoals karakterisering van grondwaterstroming met behulp van stabiele isotopen en datering van grondwater met radioactieve isotopen, als om bestaande en nieuwe methodes voor het karakteriseren van verontreinigingen en het aantonen van biodegradatie. De grote belangstelling voor isotopen analyse uit zich o.a. in een spectaculaire stijging in het aantal wetenschappelijke publicaties op dit gebied. De vertaling van de wetenschappelijke kennis naar de in de praktijk toepasbare methodes is relatief eenvoudig, hoewel een gedegen kennis van de achterliggende theorie essentieel is bij de interpretatie van de resultaten.

De toepassing van bestaande isotopen analyses bij onderzoek naar bodemverontreinigingen lijkt tot nu toe vooral achterwege gebleven door de beperkte kennis van de mogelijkheden ervan. Onbekend maakt onbemind lijkt hier het credo. Toch bieden bestaande isotopen analyses in veel gevallen de mogelijkheid cruciale informatie te leveren over fysische en geochemische processen die een rol spelen bij bodemverontreinigingen.

Bij de toepassing van de nieuwe karakteriseringsmethodes spelen de technische ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse een belangrijke rol (zie bijlage B voor een beschrijving van de belangrijkste analysetechnieken). Voor de lichte "milieu-isotopen" worden de detectielimieten steeds lager en door toepassing van componentspecifieke isotopen analyses via continuous flow technieken kunnen isotopensignaturen van individuele componenten in mengsels worden bepaald. Het meten van metaal-isotopen is sterk vereenvoudigd en verbeterd door toepassing van MC-ICP-MS, waardoor isotopen analyse toepasbaar wordt voor vrijwel alle zware metalen. Ook laser spectrometrie is een methode in ontwikkeling. Deze meetmethode heeft een zeer hoog onderscheidend vermogen en vraagt weinig monstervoorbereiding. Lasers spectrometrie is reeds toepasbaar voor water en is ook geschikt voor moleculen als CO₂, CH₄, NH₄, N₂O. Ook voor grotere moleculen, zoals bijv. benzeen kan laser spectrometrie geschikt zijn, hoewel de moeilijkheid van de analyse toeneemt met toenemende molecuulgrootte. Al deze ontwikkelingen verbreden de toepasbaarheid van isotopen analyse aanzienlijk.

Het is de verwachting dat de aankomende jaren met name de toepassing van component-specifieke isotopen analyse en isotopen analyse via laser spectrometrie een grote vlucht zal nemen, waardoor steeds meer instituten deze analyses op semi-commerciële basis zullen uitvoeren en de analysekosten aanzienlijk zullen dalen. Deze tendens is reeds zichtbaar voor componentspecifieke koolstofisotopen analyse. Daarnaast is sinds kort ook componentspecifieke analyse van waterstofisotopen mogelijk, hetgeen uitstekende perspectieven biedt voor het aantonen van afbraak omdat de fractionering bij biodegradatie voor het lichte waterstof aanzienlijk groter is dan voor koolstof. Ook voor andere isotopen (met name ¹⁴N, ¹⁸O) biedt de mogelijkheid om componentspecifiek te meten goede perspectieven.

Hieronder een kort overzicht van de meest kansrijke beschikbare toepassingen en van toepassingen waarvan in de nabije toekomst zeer veel verwacht kan worden.

Reeds beschikbare kansrijke toepassingen:

- ✓ Datering van "jong" grondwater door middel van $^3\text{H}/^3\text{He}$ -analyse: een eenvoudige, vrijwel unieke methode om grondwatertransportmodellen te calibreren/valideren.
- ✓ Bepalen herkomst en menging van grondwater via ^3H , ^2H en ^{18}O van water: ophelderen complexe geohydrologie.
- ✓ Karakterisering van nitraat via ^{15}N en ^{18}O : levert duidelijke informatie over herkomst en transformatie van nitraat in grondwater.
- ✓ Karakterisering van elektronenacceptoren, bijvoorbeeld sulfaat via ^{34}S en ^{18}O : geeft eenduidige informatie over herkomst, aanvulling en verbruik bij biodegradatie van verontreinigingen.
- ✓ Karakterisering van afbraakproducten, zoals bijvoorbeeld methaan via ^2H , ^{13}C en ^{14}C : verschaft éénduidig inzicht in welke verbindingen (verontreinigingen) worden afgebroken en door welk afbraakmechanisme.

Toekomstige kansrijke toepassingen

- ✓ Aantonen van afbraak van aromatische en gechloreerde koolwaterstoffen door component-specifieke analyse van ^2H en ^{13}C aan de verontreinigingen.
- ✓ Aantonen van NA van cyanide: verdamping en precipitatie van cyanide zijn fractionerende processen. Ook biodegradatie en complexering zullen waarschijnlijk fractionerend werken. Gecombineerde ^{13}C - en ^{15}N -analyse lijkt geschikt om NA van cyanide te karakteriseren.
- ✓ Dateren 'jong' grondwater met ^5Kr , ^{32}Si en ^{39}Ar in situaties waar sterke ontgassing van het grondwater optreedt door afbraak verontreinigingen.

LITERATUUR

- Aggarwal P.K., Fuller M.E., Gurgas M.M., Manning J.F., Dillon M.A. (1997) Use of stable oxygen and carbon isotopes for monitoring the pathways and rates of intrinsic and enhanced in situ biodegradation. *Environmental Science and Technology* 31: 590-596.
- Aggarwal P.K., Hinchey R.E. (1997) Monitoring In situ Biodegradation of Hydrocarbons By Using Stable Carbon Isotopes. *Environmental Science & Technology* 25(6): 1178-1180.
- Allison G.B., Hughes M.W. (1977) The history of tritium fallout in southern Australia as inferred from rainfall and wine samples. *Earth. Planet.Sci. Lett.* 36, 334-340.
- Amberger A., and Schmidt H-L., 1987. Natürliche isotopegehalte von nitrat als indicatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2699-2705.
- Amouroux D. Tessier E. Donard O.F.X. (2000) Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environmental Science & Technology*. 34(6):988-995.
- Anbar AD. Roe JE. Barling J. Nealson KH. (2000) Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science*. 288(5463):126-128.
- Angloher S, Vennemann T, Satir M (2000) Stable isotope investigations (H, C, O) of soil and groundwater contamination at a former industrial site. *Proceedings of the Seventh International FZK/TNO Conference on contaminated Soil*, p. 222-229. Thomas Telford Publishing, London, UK.
- Appelo C.A.J., Postma D. (1996) *Geochemistry, groundwater, and pollution*. 3th edition Balkema, Rotterdam, the Netherlands.
- Aravena R. Robertson W.D. (1998) Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water - Study of Nitrate From a Large-Flux Septic System Plume. *Ground Water* 36(6): 975-982.
- Aravena R., Evans M.L., Cherry J.A., (1996) Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water* 31:180-186.
- Aravena R., Wassenaar L.I., Plummer L.N. (1995) Estimating C-14 groundwater ages in a methanogenic aquifer. *Water Resources Research*. 31(9): 2307-2317.
- Asmussen G., Strauch G. (1998) Sulfate reduction in a lake and the groundwater of a former lignite mining area studied by stable sulfur and carbon isotopes. *Water Air and Soil Pollution*. 108(3-4): 271-284.
- Beard B.L., Johnson C.M. (1999) High precision iron isotope measurement of terrestrial and lunar materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(11/12):1563-1660.
- Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Nealson K.H., Aquilar C.(1999) Iron isotope biosignatures. *Science* Vol 285 pag. 1889-1892.
- Becker S., Hirner A.V. (1998) Characterisation of crude oils by carbon and sulphur isotope ratio measurements as a tool for pollution control. *Isotopes in Environmental & Health Studies*. 34(3):255-264, 1998.
- Beekman, H.E. (1991) Ion chromatography of fresh- and seawater intrusion: multicomponent dispersive and diffusive transport in groundwater. PhD Thesis. Amsterdam Vrije Universiteit. The Netherlands.
- Beneteau K.M., Aravena R, Frape S.K. (1999) Isotopic characterization of chlorinated solvents- laboratory and field results. *Organic Geochemistry*. 30(8A): 739-753.
- Bergamaschi P. (1997) Seasonal variations of stable hydrogen and carbon isotope ratio's in methane from a Chinese rice paddy. *J. Geophys. Res.-Atmos* 102(D21):25383-25393.
- Bindler R. Brannvall ML. Renberg I. Emteryd O. Grip H. (1999) Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: A reference for critical load models. *Environmental Science & Technology*. 33(19):3362-3367.
- Blais JM. (1996) Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in eastern Canada. *Water, Air, & Soil Pollution* 92(3-4):329-342.

- Bloom Y., Aravena R., Hunkeler D., Edwards E., Frape S.K. (2000) Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: Implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science & Technology*. 34(13):2768-2772.
- Bolliger C., Hohener P., Hunkeler D., Haberli K., Zeyer J. (1999) Intrinsic bioremediation of a petroleum hydrocarbon- contaminated aquifer and assessment of mineralization based on stable carbon isotopes. *Biodegradation* 10(3): 201-217.
- Bottcher J., Strebel O., Voerkelius S., Schmidt H.L. (1990) Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.* 114: 413-424.
- Brannvall M.L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J., Billstrom K. (1999) The Medieval metal industry was the cradle of modern large scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environmental Science & Technology*. 33(24):4391-4395.
- Bradley, P.M. (2000) Microbial degradation of chloroethenes in groundwatersystems. *Hydrogeology Journal* 8(1): 104-111.
- Bruekelen van B. (2000) unpublished data.
- Buckau G., Artinger R., Geyer S., Wolf M., Fritz P., Kim J. I. (2000) Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*. 15(6):819-832.
- Butler E.C. and Hayes K.F. (2000). Kinetics of transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide. *Environmental Science and Technology*. 34(3): 422-429.
- Cey E.E., Rudolph D. L., Aravena R., Parkin G. W. (1999) Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*. 37(1-2): 45-67.
- Cey E.E., Rudolph D. L., Parkin G. W., Aravena R. (1998) Quantifying groundwater discharge to a small perennial stream in southern Ontario, Canada. *Journal of Hydrology*. 210(1-4): 21-37.
- Clark I.D., Bajjali W.T., Phipps G.Ch. (1996) Constraining ^{14}C ages in sulphate reducing groundwaters: two case studies from arid regions. In: *Isotopes in Water Resource Management*, IAEA Symposium 336, March 1995, Vienna: 43-56.
- Clark I.D. (2000) persoonlijke communicatie.
- Clark I.D., Fritz P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York.**
- Conrad M. E., Daley P.F., Fischer M.L., Buchanan B.B., Leighton T., Kasgarian M. (1997) Combined C-14 and δ C-13 monitoring of in situ biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 31(5): 1463-1469.
- Cook P.G., Herczeg, L. (eds.) (2000) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Press.
- Cook P.G. Solomon D.K. (1997) Recent advances in dating young groundwater - chlorofluorocarbons, H-3/He-3 and Kr-85. *Journal of Hydrology* 191(1-4):245-265.**
- Croudace I.W., Cundy A.B. (1995) Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediments from Southampton water, Southern England - a geochemical and isotopic study. *Environmental Science & Technology*. 29(5):1288-1296.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Dempster H.S., Sherwood-Lollar S., Feenstra S. (1997) Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environmental Science & Technology* 31(11): 3193-3197.
- Desaulniers, D. E., Cherry, J. A., & Fritz, P. (1981). Origin, age, and movement of pore waters in argillaceous Quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *Journal of Hydrology*, 50, 231-257.

- Dunlap CE. Bouse R. Flegal AR. (2000) Past leaded gasoline emissions as a nonpoint source tracer in riparian systems: A study of river inputs to San Francisco Bay. *Environmental Science & Technology*. 34(7):1211-1215.
- Eggenkamp, H. G. M., Middelburg, J. J., & Kreulen, R. (1994). Preferential diffusion of ^{35}Cl relative to ^{37}Cl in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia. *Chemical Geology*, 116, 317-325.
- Eggenkamp, H.G.M. (1994) The geochemistry of chlorine isotopes. PhD Thesis, *Geologica Ultraiectina*, Mededelingen van de Faculteit Aardwetenschappen, No 116, Universiteit van Utrecht. The Netherlands.
- Ekwurzel B., Schlosser p., Smithie Jr., W.M., Plummer, L.N., Busenberg E., Michel, R.L., Wepperling R., Stute, M. (1994) Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers, $^3\text{H}/^3\text{He}$, chloroflourcarbons and ^{85}Kr . *Water. Resour.Res.*, 30: 1693-1708.
- Ertl S., Seibel F., Eichinger L., Frimmel F.H., Kettrup A. (1998) The C-13/C-12 and H-2/H-1 ratios of trichloroethene, tetrachloroethene and their metabolites. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 34(3): 245-253.
- Fröhlich K., Kater R. (1978) ^{32}Si verluste bei grundwasserdatierung mit natürlichem ^{32}Si . *Zeitschrift für Angewante Geologie* 24, 43-49.
- Gobeil C. Johnson WK. Macdonald RW. Wong CS. (1995) Sources and burden of lead in St Lawrence estuary sediments - isotopic evidence. *Environmental Science & Technology*. 29(1):193-201.
- Griffioen J (2000) persoonlijke communicatie.
- Groen, J., J. Velstra & A.G.C.A. Meesters (2000). Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname: evidence from ^{37}Cl analysis and diffusion modelling. *J. Hydrology* 234: 1-20.
- Hackley K. C., Liu C.L., Coleman D.D. (1996) Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gasses. *Ground Water* 34: 827-836.
- Hall J.A., R.M. Kalin, M.J. Larkin, C.C.R. Allen, D.B. Harper (1999) Variation in stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of phenol and benzoate by contaminant degrading bacteria. *Organic Geochemistry* 30:801-811.
- Harrington, R.R., Poulson S.R., Drever J.I., Colberg P.J.S., Kelly E.F. (1999) Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments. *Organic Geochemistry* 30(8A): 765-775.
- Heraty L.J., Fuller M.E., Huang L., Abrajano T. Sturchio N.C. (1999) Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane. *Organic Geochemistry* 30(8A): 793-799.
- Hornibrook E. R. C., Longstaffe F. J., Fyfe W. S. (2000) Evolution of stable carbon isotope compositions for methane and carbon dioxide in freshwater wetlands and other anearobic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64(6): 1013-1027.
- Huang L., Sturchio N.C., Abrajano T., Heraty L.J., Holt B.D. (1999) Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry* 30(8A): 777-785.
- Hubner H. (1986) Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In: P. Fritz and J.Ch Fontes (eds), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. Elsevier, Amsterdam, pp. 361-425.
- Hunkeler D. Aravena R. (2000) Evidence of substantial carbon isotope fractionation among substrate, inorganic carbon, and biomass during aerobic mineralization of 1,2-dichloroethane by *Xanthobacter autotrophicus*. *Applied & Environmental Microbiology*. 66(11):4870-4876.**
- Hunkeler D., Aravena R., Butler B.J. (1999) Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies. *Environmental Science & Technology* 33(16):2733-2738.

- Jackson A. and Pardue J. (1997) Seasonal variability of crude oil respiration potential in salt and fresh marshes. *Journal of Environmental Quality* 26(4): 1140-1146.
- Jarman WM. Hilkert A. Bacon CE. Collister JW. Ballschmiter K. Risebrough RW. (1998) Compound-specific carbon isotopic analysis of Aroclors, Clophens, Kaneclors, and Phenoclor Environmental Science & Technology. 32(6):833-836.
- Johnson C.A. (2000) Persoonlijke communicatie.
- Johnson C.A., Grimes D.J., Rye R.O. (1998) Accounting for cyanide and its degradation products at three Nevada gold mines: Constraints from stable C- and N-isotopes. U.S. Department of the interior. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado.
- Johnson T.M. Bullen T.D. Zawislanski P.T. (2000) Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: Results from the northern reach of San Francisco Bay. *Environmental Science & Technology*. 34(11):2075-2079.
- Kelley C.A., Hammer B.T., Coffin R.B. (1997) Concentrations and stable isotope values of BTEX in gasoline- contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology* 31(9): 2469-2472.
- Kendall C., McDonnell J.J. (eds) (1998) Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier, Amsterdam.**
- Kirtland B.C., Aelion C.M. (2000) Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 41(3-4): 367-383.
- Krouse H. R. and Mayer B. (2000) Sulfur and oxygen isotopes in sulfate. In: Cook P.G., Herczeg, L. (eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. pp. 195-231. Kluwer Academic Press.
- Ku (1999) Coupling between sulfur recycling and syndepositional carbonate dissolution: evindence from oxygen and sulfur isotope composition of pore water sulfate, south florida platform U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica* (63)17:2529-2546.
- Landmeyer J. E., Chapelle, F. H., Petkewich, M. D., Bradley, P. M. (1998) Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA . *Environmental Geology* (34)4: 279-292.
- Landmeyer J.E. Vroblesky D.A., Chapelle F.H. (1996) Stable carbon isotope evidence of biodegradation zonation in a shallow jet-fuel contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology* 30(4): 1120-1128.
- Letolle R. (1980) Nitrogen-15 in the natural environment. In: P. Fritz and J.Ch. Fontes (eds). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol 1. Elsevier, Amsterdam, pp 407-433.**
- Loosli H.H.(1983) A dating method with argon-39. *Earth Planet. Sci. Lett.* 7, 67-71.
- Lottermoser BG. (1998) Heavy metal pollution of coastal river sediments, north-eastern New South Wales, Australia: lead isotope and chemical evidence. *Environmental Geology*. 36(1-2):118-126.
- Lovley D.R. (2000) *Environmental microbe-metal interactions*. ASM press, Washington, D.C.
- Luz B., Barkan E., Bender M.L., Thiemens M.H., Boering K.A. (1999) Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity. *Nature*. 400(6744): 547-550.
- Mayer B., Feger K.H., Gieseman A. and Jaeger H.-J.,(1995) Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the Black forest (Germany) using stable sulfur and oxygen isotope data. *Biogeochem.* 30, 31-58.
- McRae C., Snape C.E., Sun C.-G., Fabbri D., Tartari D., Trombini, C., Fallick A.E. (2000) Use of compounds-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment. *Environmental Science & Technology*. 34(22):4684-4686.

- Meckenstock R.U., Morasch B., Warhmann R., Schink B., Annweiler E., Michaelis W., Richnow H.H. (1999) C-13/C-12 isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environmental Microbiology* 1(5): 409-414.**
- Mengis M., Schiff S.L., Harris M., English M.C., Aravena R., Elgood R.J., Maclean A. (1999) Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO₃⁻ elimination in a riparian zone. *Ground Water*. 37(3): 448-457.
- Milton G.M., Kramers S.J., Kotzer T.G., Milton J.C.D., Andrews H.R., Chant L.A., Cornett R.J., Davies W.G., Greiner B.F., Imahori Y., Koslowsky V.T., McKay J.W (1997) ³⁶Cl- apotential paleodating tool. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 123:371-377.
- Miyares P.H., Reynolds C.M., Pennington J.C. (1999) Using stable isotopes of carbon and nitrogen as in-situ tracers for monitoring the natural attenuation of explosives. Special report 99-18 , US Army Engineer research and development center. Available from NTIS, Springfield Virginia 2216.
- Mook W.G. (2000) UNESCO/IAEA series on Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications. Vol. I: introduction: theory, methods, review; Vol. II: Atmosferic Water, Vol. III: Surface Water, Vol. IV: Groundwater: Saturated and Unsaturated Zone, Vol. V: Man's Impact on Groundwater systems, Vol. VI: Modelling.**
- Morgenstern U. and Ditchburn RG. (1997) ³²Si as natural tracer: measurement and global distribution. Presented to the International Conference on isotopes in the solar system, Ahmedabad, India, November.
- Murphy E.M., Schramke J.A. (1998) Estimation of microbial respiration rates in groundwater by geochemical modelling constrained with stable isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62 (21-22):3395-3406.
- Nakai M., Yoshida Y., Nado N. (1974). Isotopic studies on oil and natural gas fields in japan. *Chikkyakaya(geochemistry)* 7/8(1): 87-98.
- NOBIS-95-1-43/96039 (2001) Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 / PIT project "Push-pull": push-pull experimenten, modellering, radioactieve isoto-penfractionering en batchexperimenten. Eindrapport, CUR/NOBIS, Gouda.
- O'Malley V.P., Abrajano Jr., Hellou J. (1994) Determination of the ¹³C/¹²C ratios in individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Organic Geochemistry* 21(6/7) 809-822.
- O'Malley V.P., Burke R.A., Schlotzhaer W.S. (1995) Determination of the C-13/C-12 Ratio of Individual Hydrocarbons Produced From the Pyrolysis of Biomass Materials Using GC-MS/C/IRMS. Abstracts of Papers of the American Chemical Society. 210: 59-GEOC.
- O'Malley V.P., Stark A., Abrajano T.A., Hellou J., Winsor L. (1996a) Tracing polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment using C-13/C-12 ratios. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 9(1-4): 93-100.
- O'Malley V.P., Teofilo A., Abrajano JR., Hellou J. (1996b) Stable carbon isotopic apportionment of induvidual plycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland. *Environmental Science & Technology*. 30(2): 634-639.
- Reddy CM. Heraty LJ. Holt BD. Sturchio NC. Eglinton TI. Drenzek NJ. Xu L. Lake JL. Maruya KA. (2000) Stable chlorine isotopic compositions of aroclors and aroclor-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*. 34(13):2866-2870.
- Revesz K., Coplen T.B., Baedeker M.J., Glynn P.D., Hult M. (1995) Methane production and compsumption monitored by stable H and C isotope ratios at a crude oil spill site, Bemidji, Minnesota. *Appllied Geochemistry*. 10(5): 505-516.
- Richnow H.H., Meckenstock R.U. (1999) Isotopen-geochemisches Konzept zur In-situ-Erfassung des Biologische Abbaus in kontaminierten Grundwasser. *TerraTech* 5:38-41.
- Rightmare, C.T., Pearson, F.J., Jr., Back, W., Rye, R.O., Hanshaw, B.B (1974) Distribution of sulfur isotopes of sulfates in ground waters from the principle artesian aquifer of Florida and

- the Edwards aquifer of Texas, USA. Uit: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology. International Atomic Energy Agency, Vienna 2. Vol II. 191-207.
- Ritson P.I. Bouse R.M. Flegal A.R. Luoma S.N. (1999) Stable lead isotopic analyses of historic and contemporary lead contamination of San Francisco Bay estuary. *Marine Chemistry*. 64(1-2):71-83.
- Robertson W.D. and Cherry J.A. (1989) Tritium as an indicator of recharge and dispersion in a groundwater system in central Ontario. *Water Resources Research* 28(1), 285-297.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. (1992). Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258:981-985.
- Rozanski K., Johnsen S.J., Schotterer U., Thompson L. G. (1998) Reconstruction of past climates from stable isotope records of palaeo-precipitation preserved in continental archives. *Hydrological Sciences Journal* 42(5): 725-744.
- Shapiro SD. LeBlanc D. Schlosser P. Ludin A. (1999) Characterizing a sewage plume using the H-3-He-3 dating technique. *Ground Water*. 37(6):861-878.
- Sherwood-Lollar B., Slater G.F., Ahad J., Sleep B., Spivack J., Brennan M., Mackenzie P. (1999) Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Organic Geochemistry* 30(8A): 813-820.
- Shotyk W. Weiss D. Appleby PG. Cheburkin AK. Frei R. Gloor M. Kramers JD. Reese S. Van der Knaap WO. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 C-14 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*. 281(5383):1635-1640.
- Slater, G.F., Sherwood-Lollar B., Edwards E., Sleep B., Witt M., Klecka G.M., Herkness M.R. Spivack J.L. (2000) Carbon isotope fractionation of chlorinated ethenes during biodegradation: field applications. In: Wickramanayake G.B., Gavaskar A.R., Kelley M.E. (eds.) *Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds: Natural attenuation considerations and case studies*. Battelle Press, Columbus, USA.
- Smejkal, V. and Jetel J., 1990. Isotopic and geochemical indications of a drainless sulfate lake in the Permocarboneous of the Krkonose-piedmont basin. *Vestník Ustredniho. Ustava geologickeho*, 65:339-352.
- Smethie, W.M., Solomon, D.K., Schiff, S.L. and Mathieu, G.G. (1992) Tracing groundwaterflow in the Borden aquifer using krypton-85. *J.Hydrol.*, 130: 279-297.
- Solomon D.K., Sudenky E.A. (1991) Tritium and helium-3 isotope ratios for direct estimation of spatial variations in groundwater recharge. *Water. Resour. Res.* 28(3), 741-755.
- Stehmeier L.G., Francis M.M., Jack T.R., Diegor E., Winsor L., Abrajano T.A. (1999) Field and in vitro evidence for in-situ bioremediation using compound-specific C-13/C-12 ratio monitoring." *Organic Geochemistry* 30(8A): 821-833.
- Strebel O., Bottcher J., Fritz, P. (1990) Use of Isotope Fractionation of Sulfate-Sulfur and Sulfate-Oxygen to Assess Bacterial Desulfurization in a Sandy Aquifer. 121(1-4): 155-172
- Strobel G.A. (1967) Cyanide utilization in soil. *Soil Science*. 103(4): 299-302.
- Sturchio N.C., Clausen J.L., Heraty L.J., Huang L., Holt B.D., Abrajano T.A. (1998). Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer." *Environmental Science & Technology* 32(20): 3037-3042.**
- Sturchio N.C., Heraty L., Holt B.D., Huang L, Abrajano T, Smith G (2000) Stable isotope diagnostics of chlorinated solvent behavior in contaminated aquifers. In: Wickramanayake G.B., Gavaskar A.R., Kelley M.E., Nehring K.W. (eds.) *Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds: Risk, regulatory and monitoring considerations*. Battelle Press, Columbus, USA.
- Trust B.A., Mueller J.G., Coffin R.B., Cifuentes L.A. (1995) The biodegradation of fluoranthene as monitored using stable carbon isotopes. In: Hinchey R.E., Douglas G.S., Ong S.K. (eds), *Monitoring and Verification of Bioremediation, Third International In Situ and On-Site bioreclamation Symposium*, vol. 3(5). Battelle Press, Columbus Ohio, pp.233-239.

- Van Everdingen, R.O. and Krousse, H.R. (1985) Isotope composition of sulfates generated by bacterial and abiological oxidation. *Nature* 315: 395-396.
- Veron A. Flament P. Bertho ML. Alleman L. Flegat R. Hamelin B. (1999) Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*. 33(20):3377-3388.
- Vogel J.C. (1993) Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In: J.R. Ehleringer, A.F. Hall and G.D. Farquhar (Eds.) *Stable Isotopes and Plant Carbon water relations*, Academic press, San Diego, CA:29-38.
- Vogel J.C., Talma A.S., Heaton T.H.E. (1981) Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater. *Journal of Hydrology*. 31(6): 934-947.
- Wang J.H., Robertson C.V., Edelman I.S. (1952) Self-diffusion of liquid water. Measurement of the self-diffusion of liquid water with H^2 , H^3 and O^{18} as Tracers.
- Ward JA, Ahad JME, Lacrampe-Coulombe G, Slater GF, Edwards EA, Sherwood-Lollar B (2000) Hydrogen Isotope Fractionation during Methanogenic Degradation of Toluene: Potential for Direct Verification of Bioremediation. *Environmental Science & Technology* 34(21):4577-4581.
- Wilkes H., Boreham C., Harms G., Zengler K., Rabus R. (2000) Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria. *Organic Geochemistry* 31(1): 101-115.
- Yechieli Y, Ronen D (1996). Self-diffusion of water in a natural hypersaline (Dead sea brine). *Geophysical research letters* 23(8): 845-848.

Vetgedrukte referenties gelden als aanbevolen literatuur.

BIJLAGE A

PRAKTISCHE INFORMATIE OVER ISOTOPEN ANALYSE PER ELEMENT

Isotopen analyse is een vak apart en vraagt veel specialistische kennis en calibratie en onderhoud van apparatuur. De analyses kunnen meestal alleen worden uitgevoerd bij universiteiten of onderzoeksinstituten die in een aantal gevallen als een soort "service" aan de maatschappij de analyses ook op semi-commerciële basis uitvoeren. Daarnaast begint ook het aantal commerciële bedrijven dat isotopen analyse standaardmatig uitvoert toe te nemen. Als vuistregel kan gesteld worden dat gespecialiseerde isotopen laboratoria die grote hoeveelheden monsters verwerken de beste analyseresultaten zullen leveren.

De praktische informatie in deze bijlage is grotendeels afkomstig van een beperkt aantal laboratoria die op (semi-)commerciële basis isotopen analyses uitvoeren (d.w.z. toegankelijk voor buitenstaanders). Methodes, detectielimieten, nauwkeurigheden, monstergroottes, doorlooptijden en prijzen zijn indicatief en tijdsgebonden en kunnen per laboratorium afwijken.

Zo is de bepaling van stabiele isotopenratio's via "elemental analysis" goedkoper en minder nauwkeurig dan de bepaling via de "dual inlet"-methode (zie bijlage B). In een aantal gevallen kunnen doorlooptijden worden gereduceerd door analyse tegen hogere tarieven. Bij gelijktijdige uitvoering van veel voorkomende combinaties van isotopen analyse, zoals bijvoorbeeld $^2\text{H}/^{18}\text{O}$ in water en $^{13}\text{C}/^{18}\text{O}$ in carbonaat, gelden vaak kortingen.

De tabel hieronder geeft een overzicht van de relevante analyses van de lichte isotopen in verschillende verbindingen. De kleurcodering geeft een indicatie van de status en kosten van de analyse. Zoals boven genoemd kunnen de analysekosten behoorlijk afwijken. Een lage prijs betekent globaal < fl. 150,-; een gemiddelde prijs ligt tussen de fl. 150,- en 400,- en een hoge prijs betekent > fl. 400.

verbinding	isotoop ^2H		^3H , $^3\text{H}/^3\text{He}$	^{13}C		^{14}C	^{15}N	^{18}O	^{34}S	^{37}Cl
	s*	c*		s*	c*					
(grond)water	X		X					X		
DIC/TIC				X		X		X		
DOC/TOC				X		X	X	X		
methaan	X			X		X				
nitraat							X	X		
ammonium							X			
sulfaat								X	X	
BTEX	X	X		X	X					
CKW	X	X		X	X					X
minerale olie	X	X		X	X				X	
N-houdende organische verbindingen	X	X		X	X		X			

*: s = standaard, c = componentspecifiek



standaardmatig, lage prijs



onbekend of niet commercieel beschikbaar



standaardmatig, gemiddelde prijs



in ontwikkeling



standaardmatig, hoge prijs

A.1 Waterstof

Waterstof bestaat uit 2 stabiele isotopen: ^1H (protium) en ^2H (deuterium). Daarnaast is er een natuurlijk voorkomende radioactieve waterstofisotoop: ^3H (tritium).

A.1.1 Deuterium (^2H)

Deuterium wordt bepaald via IRMS; alle waterstof in het monster wordt eerst gereduceerd tot waterstofgas, waarvan vervolgens de verhouding $^2\text{H}/^1\text{H}$ wordt bepaald. Het deuteriumgehalte wordt gerelateerd aan de standaard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) en wordt uitgedrukt als $\delta^2\text{H}$ t.o.v. VSMOW (‰).

De meeste stabiele isotopen laboratoria kunnen deuteriumgehalten in water bepalen; in Nederland voert het CIO deze analyse routinematig uit. De kosten bedragen ca. fl. 50-100,- per analyse. De nauwkeurigheid van de analyse is beter dan 2‰ VSMOW.

Deuterium analyse in andere moleculen dan water wordt minder vaak uitgevoerd en is dan ook duurder. Het Environmental Isotope Laboratory van de Universiteit van Waterloo in Canada voert op commerciële basis ^2H -analyses van methaan (Can\$ 60) en van zuivere organische verbindingen (Can\$ 125) uit met een nauwkeurigheid van 3‰ VSMOW. Componentspecifieke deuterium analyse van organische verbindingen wordt op dit moment ontwikkeld, o.a. aan het Stable Isotope Laboratory van de University of Toronto.

Standaardmatige deuterium analyse stelt geen specifieke eisen aan de monsternamen. Voor deuteriumanalyse in water is minder dan 10 ml grondwater nodig. Voor bepaling van het deuterium van organische verbindingen is ca. 200 mg van deze verbinding nodig.

A.1.2 Tritium

Het tritiumgehalte wordt uitgedrukt in Tritium Units (TU); 1 TU komt overeen met 1 tritium atoom op 10^{18} waterstof atomen. Tritium analyse voor geologisch onderzoek gebeurt vrijwel alleen aan grondwater. Er zijn vier soorten tritium analyses: directe analyse, verrijkte analyse en ultra low level analyse zijn gebaseerd op het meten van de radioactiviteit afkomstig van het β -verval; de ^3He ingroei-analyse is gebaseerd op het meten van het dochterproduct ^3He .

Directe tritium analyse gebeurt via liquid scintillation counting en heeft een detectielimiet van 10-20 TU en kost ca. fl. 150,- tot 200,-. Deze analyse is tegenwoordig slechts beperkt toepasbaar.

Bij de verrijkte tritium analyse vindt een verrijking middels elektrolyse plaats; deze methode heeft een detectielimiet van ca. 0.8 TU en kost ca. fl. 400,- tot 500,-. Dit type analyse wordt door verscheidene laboratoria in de wereld uitgevoerd;

Ultra low level tritium gebeurt proportionele gastelling van aan etheen of propaan geaddeerd waterstof; de detectielimiet is 0.1 TU en de analyse kost ca. fl. 600,- tot 700,-. Omdat de aanwezigheid van radioactief radon (^{222}Rn , halfwaardetijd 3,8 d) storend werkt, is het nodig de Rn-straling kwijt te raken, hetgeen kan gebeuren door strippen of door een incubatietijd van 10 dagen aan te houden. In Nederland voert het CIO deze analyses routinematig uit. De doorlooptijd is ca. 6 weken.

Bij het verval van tritium ontstaat het stabiele ^3He ; dit is de basis voor de ^3He -ingroei methode. Om voldoende verval te hebben wordt een afgesloten monster verscheidene maanden bewaard, waarna de ^3He -concentratie wordt gemeten; hieruit kan dan de tritiumconcentratie worden bere-

kend. De analyse heeft een detectielimiet van 0.1 TU, heeft uiteraard een doorlooptijd van verscheidene maanden en kost ca. fl. 700,- tot 800,-.

Monsternamen voor tritium analyse vergt weinig specifieke zorg en kan grotendeels volgens de normale procedure voor grondwater gebeuren. Opslag in goed afgesloten, volledig afgevulde glazen flessen. Conservering is niet nodig en het monster is lange tijd houdbaar. Normaal is 50 ml water voldoende voor tritium analyse; bij lage detectielimieten is ca. 500 ml nodig.

A.1.3 Tritium/helium

Gecombineerde $^3\text{H}/^3\text{He}$ analyse kan gebruikt worden voor een nauwkeurige datering van "jong" grondwater. Deze gecombineerde analyse is een bepaling die slechts door een beperkt aantal laboratoria in de wereld wordt beheerst. De analyse kost ca. fl. 900,- tot 1.500,- en duurt lang doordat een wachtperiode noodzakelijk is.

Monsternamen voor $^3\text{H}/^3\text{He}$ analyse is uiterst kritisch in verband met de vluchtigheid van helium en kan daarom het best in overleg met het analyserend laboratorium worden uitgevoerd. De monsternamen worden uitgevoerd m.b.v. een gasdicht afsluitbare koperen bailer. Deze wordt op de gewenste diepte in het grondwater gebracht, geopend en na vullen weer afgesloten om ontgassing van helium te voorkomen. Belangrijk is tevens dat de filterlengte zo kort mogelijk moet zijn.

A.2 Koolstof

Koolstof bestaat uit twee stabiele isotopen (^{12}C en ^{13}C) en één radioactieve isotoop (^{14}C). ^{13}C en ^{14}C worden veel geanalyseerd in diverse matrices.

A.2.1 Koolstof-13

De koolstof-13 isotoop vormt ongeveer 1,1% van het natuurlijk koolstof en wordt uitgedrukt als $\delta^{13}\text{C}$ t.o.v. VPDB (Vienna PeeDee Belemniet). Bij ^{13}C -analyse kan onderscheid worden gemaakt tussen standaardmatige analyse en componentspecifieke analyse.

Bij *standaardmatige* ^{13}C analyse wordt alle aanwezige koolstof geoxideerd tot CO_2 . Hiervan wordt vervolgens met IRMS de isotopensamenstelling bepaald. Deze "overall" $\delta^{13}\text{C}$ -analyse kan bij diverse instellingen die in het bezit zijn van een IRMS worden uitgevoerd (in Nederland bij het CIO). Analyse van ^{13}C van DIC en DOC in grondwater kost ca. fl. 100,- tot 200,-; ^{13}C -analyse van pure organische verbindingen kost ca. fl. 80,- tot 150,-. De nauwkeurigheid van de analyse is beter dan 0.1‰ VPDB.

De standaardmatige analyse kan specifieker worden gemaakt door voorafgaand aan de analyse een eenvoudige scheidingsmethode toe te passen (bijv. ^{13}C in methaan, scheiding humuszuur/humine, vluchtig/niet vluchtig, etc). Het is van belang te zorgen dat hierbij geen ongewenste fractionering optreedt, zodat het doorgaans aan te bevelen is deze scheiding uit te laten voeren door het laboratorium dat de isotopen analyse uitvoert. De kosten van ^{13}C -analyse in methaan variëren van fl. 200,- tot 400,-; deze methode wordt momenteel bij het CIO ontwikkeld.

Bij de *componentspecifieke* ^{13}C analyse vindt er eerst een (gas)chromatografische scheiding van de verschillende componenten plaats. De gescheiden componenten worden dan in-line geoxideerd tot CO_2 , waarvan vervolgens de $\delta^{13}\text{C}$ wordt bepaald met een massaspectrometer. De pre-

deze scheidingmethode is afhankelijk van de te meten componenten, zodat er eigenlijk niet sprake is van één analysemethode.

- Componentspecifieke ^{13}C analyse van bv BTEX en CKWs gebeurt m.b.v. GC-C-IRMS en wordt momenteel slechts door enkele laboratoria in de wereld commercieel uitgevoerd (nog niet in Nederland), zoals de universiteiten van Toronto en Waterloo uit Canada en het Argonne National Laboratory uit de VS. De kosten van de analyse zijn afhankelijk van het aantal monsters, de detectielimiet (momenteel 10-100 $\mu\text{g/L}$ als ondergrens) en de gewenste levertijd en liggen tussen fl. 300,- en 700,-. De standaardafwijking is ca 0.5‰ VPDB.
- Specifieke koolstofisotopen analyse van aardolieproducten kan in Nederland worden uitgevoerd bij het Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ) te Texel. Standaard gebeurt dit in combinatie met bepaling van andere zgn. biomarkers. De kosten van een dergelijke karakterisering zijn hoog.

Grondwatermonsters voor ^{13}C -analyse kunnen op de gebruikelijke manier genomen worden, waarbij conservering essentieel is om biologische omzettingen te voorkomen, bijv. via toevoegen HgCl_2 of azide. Bij monsters van diep grondwater moet ontgassing als gevolg van drukverschillen worden voorkomen. Bij anaëroob grondwater geldt dit in sterkere mate i.v.m. mogelijk ontwijken van methaan. Voor overall $\delta^{13}\text{C}$ -analyse is ca. 2 ml CO_2 ($0.081 \text{ mmol CO}_2 = 0.022 \text{ mmol C}$) nodig, waarvoor doorgaans 500 ml grondwater voldoende is. Voor componentspecifieke isotopen analyse is de monsterhoeveelheid afhankelijk van de concentratie van de gewenste component, over het algemeen is 1 liter voldoende. Voor grond en andere materialen gelden geen speciale vereisten voor de monsters.

A.2.2 Koolstof-14

De ^{14}C -gehalte wordt uitgedrukt in % t.o.v. "modern koolstof" een internationale standaard. deze is in 1950 gekozen als maat voor de natuurlijke ^{14}C -activiteit in de atmosfeer. Door menselijk handelen is de atmosferische ^{14}C -activiteit de laatste jaren sterk toegenomen: het huidige atmosferische ^{14}C -activiteit is ca. 120 pmC (percentage modern carbon). De natuurlijke gehalten aan ^{14}C zijn zeer laag (ca. 1 molecule ^{14}C per 10^{12} moleculen ^{12}C) en analyse ervan is kostbaar en wordt slechts door gespecialiseerde laboratoria uitgevoerd (in Nederland bij de Universiteit van Utrecht en bij het CIO). Voor het verrichten van zgn. fractioneringscorrectie bij datering van materialen m.b.v. ^{14}C dient ook ^{13}C te worden bepaald, zodat deze bepaling vrijwel altijd standaard mee wordt verricht.

Er zijn twee principiële verschillende analysemethoden voor ^{14}C . De eerste (en oudste) methode is gebaseerd op het meten van radioactief verval. Voor de analyse is veel koolstof nodig (ca. 80 mmol C of 1 g C), hetgeen voor bepaalde monsters problematisch kan zijn. De radioactiviteitsmetingen worden verricht aan CO_2 -gas m.b.v. een proportionele gastelbuis (PCG) of aan benzeen m.b.v. een vloeistof scintillatie teller (LSC). PCG is gevoeliger en nauwkeuriger, maar alleen voor LSC is commerciële apparatuur beschikbaar. Voor analyse van carbonaat in grondwater is, afhankelijk van de concentratie, ca. 30-60 liter grondwater nodig. Omdat transport van zulke grote monsters onpraktisch is wordt het carbonaat meestal neergeslagen m.b.v. BaCl_2 of SrCl_2 en wordt dit neerslag voor analyse opgestuurd. De prijs van deze analyse ligt, afhankelijk van het laboratorium, op fl. 500,- tot 800,- en de doorlooptijd is ca twee maanden. De meetnauwkeurigheid is beter dan 0.5%. Bij het gebruik van ^{14}C -gelabelde verbindingen kan de analyse plaatsvinden door het meten van radioactiviteit met een eenvoudige scintillatie teller die veel laboratoria tot hun beschikking hebben.

Een alternatief voor de bovenstaande methode is ^{14}C -analyse m.b.v. accelerator massaspectrometrie (AMS). Hiervoor is slechts 0.1 mmol koolstof (1.2 mg C) nodig, hetgeen betekent

dat voor ^{14}C -analyse van carbonaat 1 liter grondwater meestal voldoende is. Nadelen van deze analysemethode zijn de lange wachttijsten en de hoge prijs ervan (ca fl. 1000,- tot 1500,-). De nauwkeurigheid is ca 0.5%. Omdat individuele laboratoria voor de AMS ^{14}C -analyse vaak een wachttijst van enkele maanden hebben, kan het praktisch zijn deze analyses uit te laten voeren via Beta Analytic, een Amerikaans bedrijf dat bij een aantal vooraanstaande isotopenlaboratoria (o.a. het CIO) analysecapaciteit reserveert en daardoor een levertijd van 30 werkdagen (korter kan tegen meerprijs) kan garanderen.

Monstername voor ^{14}C -analyse van grondwater kan volgens standaardmethode gebeuren, waarbij ontgassing door drukverschillen moet worden voorkomen. Indien het water langer dan één dag wordt opgeslagen is conservering m.b.v. azide of HgCl noodzakelijk. De hoeveelheid monster en de verdere behandeling is afhankelijk van het gekozen type analyse (zie boven).

A.3 Stikstof

Van stikstof bestaan twee stabiele isotopen: de normale isotoop ^{14}N en ^{15}N ; deze laatste isotoop vormt ca. 0.37% van natuurlijk stikstof. Het ^{15}N -gehalte wordt uitgedrukt als $\delta^{15}\text{N}$ t.o.v. atmosferisch stikstof (de isotopensamenstelling van stikstof is over de gehele atmosfeer constant).

^{15}N -analyse gebeurt m.b.v. IRMS waarbij de aanwezige stikstof, meestal via een aantal complexe stappen, wordt omgezet in N_2 . De analyse van ^{15}N in nitraat, ammonium en organisch materiaal gebeurt standaardmatig bij diverse isotopenlaboratoria, bijv. bij de universiteiten van Waterloo, Boston en Queens. De kosten van de analyses variëren van fl. 150,- tot fl. 350,- en de nauwkeurigheid is ca. 0.2‰.

Aan de monstername van (grond)watermonsters worden geen speciale eisen gesteld. Voor de analyse van ^{15}N is afhankelijk van het laboratorium en de detectielimiet ca. 0.1-4 mg N nodig. De monstergrootte moet hierop worden afgestemd. Monsters moeten worden geconserveerd met bijv. sterk zuur (geen HNO_3), HgCl of chloroform. Ook natrium-azide is ongeschikt als conserveermiddel.

A.4 Zuurstof

Naast de meest voorkomende zuurstof isotoop ^{16}O komen ook de isotopen ^{17}O (0.037%) en ^{18}O (0.2%) voor. ^{17}O -analyse wordt zelden toegepast; ^{18}O -analyse in water wordt veel gebruikt voor hydrologische karakterisering. ^{18}O -gehaltes worden uitgedrukt als $\delta^{18}\text{O}$ t.o.v. de standaard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water, dus dezelfde als voor deuterium).

Analyse van ^{18}O in water gebeurt d.m.v. IRMS aan CO_2 -gas. De ^{18}O -isotopensignatuur van het water wordt daarbij eerst overgebracht op CO_2 door het water in isotopisch evenwicht te brengen met CO_2 met een bekende isotopensignatuur. De analyse wordt standaardmatig door veel isotopenlaboratoria uitgevoerd, in Nederland bij het CIO. De kosten van een analyse variëren van fl. 60,- tot 150,-. ^{18}O wordt vaak gelijktijdig met ^2H bepaald; in dat geval zijn de kosten doorgaans lager. De nauwkeurigheid van de bepaling is beter dan 0.2‰.

Monstername voor het bepalen van de $\delta^{18}\text{O}$ van water kan volgens de standaardmethode voor grondwater gebeuren (normaal gesproken gecombineerd met $\delta^2\text{H}$). Het minimum volume is 10 ml, aan te raden is echter 100 ml in afsluitbare glazen of desnoods kunststof (HDPE, LPE, PP) flessen.

Analyse van zuurstof isotopen in andere moleculen dan water (bijv. carbonaat, nitraat, sulfaat) gebeurt in Nederland niet standaardmatig. Laboratoria in de VS en Canada bieden deze service wel op (semi-)commerciële basis aan, bv de universiteiten van Boston en Waterloo. De prijzen hiervan liggen tussen de fl. 150,- en fl. 350,- per analyse. Hiervoor is ca 50 mg materiaal nodig en de nauwkeurigheid is beter dan 0.5 ‰ VSMOW.

A.5 Zwavel

Van zwavel bestaan vier verschillende stabiele isotopen ^{32}S (95%), ^{33}S (.76%), ^{34}S (4.22%) en ^{36}S (0.14%). Standaardmatig wordt alleen ^{34}S bepaald. Het ^{34}S -gehalte wordt uitgedrukt als $\delta^{34}\text{S}$ t.o.v. de standaard CDT (Cañon Diablo meteorite).

Analyse van ^{34}S gebeurt met IRMS. Afhankelijk van de te analyseren stof wordt een voorbehandeling uitgevoerd om alle zwavel om te zetten tot SO_2 of SF_6 , waarvan vervolgens het ^{34}S -gehalte wordt bepaald. De analyse op basis van SKF6 geeft doorgaans betrouwbaarder resultaten. De analyse kost ca fl. 150,- tot 350,- en de nauwkeurigheid ligt rond de 0.2‰.

Voor de ^{34}S -analyse van sulfaat, de stof waarop ^{34}S -analyse het meest wordt uitgevoerd, is ca 20 mg sulfaat nodig. Bij monsters met een lage sulfaatconcentratie kan in het veld een neerslag worden gemaakt door toevoeging van BaCl_2 (toxisch). Het BaSO_4 neerslag kan dan ter analyse worden aangeboden. Wanneer het water naast sulfaat ook sulfide bevat dient het sulfide direct na bemonstering te worden verwijderd door neer te slaan via toevoeging van CdAc (toxisch) of ZnAc en vervolgens te decanteren. Het sulfide-neerslag kan desgewenst ook gebruikt worden voor ^{34}S -analyse.

A.6 Chloor

Van chloor komen twee stabiele isotopen, ^{35}Cl (75.5%) en ^{37}Cl (24.5%), en één radioactieve isotoop, ^{36}Cl , voor.

A.6.1 Chloor-37

Bepaling van ^{37}Cl gebeurt met IRMS, waarbij al het chloor wordt omgezet naar methylchloride (CH_3Cl). De analyse wordt in Nederland niet standaardmatig uitgevoerd, laboratoria in de VS en Canada leveren deze service wel. Het ^{37}Cl gehalte wordt uitgedrukt als $\delta^{37}\text{Cl}$ t.o.v. de standaard SMOC (Standard Mean Ocean Chloride) en de nauwkeurigheid is beter dan 0.4‰.

Analyse van ^{37}Cl in chloride kost ca fl. 300,- tot 400,-; analyse van ^{37}Cl in organische verbindingen vergt een complexe voorbehandeling en kost ca. fl. 800,- per monster. De nauwkeurigheid is beter dan 0.4‰ SMOC.

Voor de bepaling is minimaal 5 mg chloor nodig, verder worden geen speciale monsternamen eisen gesteld.

A.6.2 Chloor-36

Het radioactieve ^{36}Cl heeft een halfwaardetijd van $3.01 \cdot 10^5$ jaren komt van nature in zeer lage gehalten voor. De analyse ervan in chloride gebeurt dan ook m.b.v. AMS. Doorgaans wordt het chlooride gescheiden van storende componenten door het neer te slaan als Ag_2Cl_2 . De analyse is

kostbaar (tot fl. 1.000,-) en wordt in Nederland niet standaardmatig uitgevoerd. Voor de bepaling is 25 mg chloride nodig; er gelden geen speciale monsternamen eisen.

A.7 Metalen

Er zijn twee geschikte methoden voor het meten van metaal isotopen: "Thermally Induced Mass Spectrometry" (TIMS) en Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Met TIMS is het mogelijk nauwkeurig isotopen te meten bij lage concentraties, maar de methode heeft als nadeel dat het niet voor alle metalen toepasbaar is, de analyse lang duurt en dat de bij de analyse optredende fractionering alleen kan worden gecorrigeerd door toevoeging van een afwijkende isotoop van het te analyseren metaal zelf, waardoor de monstervoorbereiding omslachtig is. ICP-MS is geschikt voor alle elementen en omdat een vergelijkbaar metaal als standaard kan worden gebruikt (bijv. koper bij de analyse van zink en vice versa) is de monstervoorbereiding eenvoudig. Tot enkele jaren geleden was ICP-MS niet gevoelig genoeg voor het meten van kleine verschillen in isotopensamenstelling; tegenwoordig is dit echter sterk verbeterd door gebruik te maken van multicollector detectie (MC-ICP-MS). Analyse van metaal isotopen wordt voor praktische toepassingen dan ook voornamelijk uitgevoerd met ICP-MS.

In Nederland vindt analyse van metaal isotopen plaats bij de afdeling Sub-Atomaire Chemie van de Universiteit Utrecht (ICP-MS) en de afdeling Massaspectrometrie van de Vrije Universiteit Amsterdam (TIMS). Er is slechts een beperkt aantal laboratoria in de wereld die in het bezit zijn van de vereiste apparatuur voor MC-ICP-MS. Hieronder een (onvolledige) lijst met een aantal laboratoria die actief zijn op dit gebied:

- Gruppe IsotopenGeologie, Universität Bern;
- ICP-MS Laboratory, University of Rochester, US;
- Geochemistry laboratory, University of Queensland, US;
- Dept. of Terrestrial Magnetism, Carnegie institution, US;
- University of Michigan, US.

Het is niet bekend in hoeverre deze laboratoria de analyses ook op (semi-)commerciële basis uitvoeren en wat de eventuele prijs van een dergelijke analyse zal zijn. De Vrije Universiteit Amsterdam verwacht binnenkort beschikking te krijgen over een MC-ICP-MS.

Er worden voor isotopen analyses aan metalen weinig specifieke eisen aan monsters en monsternamen gesteld; over het algemeen gelden dezelfde eisen als voor normale metaal-analyses.

A.8 Overige elementen

Naast de bovengenoemde elementen zijn er nog een aantal radioactieve isotopen die als tracer bij de karakterisering van grondwaterstroming toepasbaar zijn. De tabellen hieronder geven een beknopt overzicht van de praktische gegevens over deze isotopen.

Tabel A.1. Overzicht bruikbare radioactieve isotopen bij stroombaananalyse op regionale schaal.

Analyse techniek	Half waarde tijd (jaren)	In combinatie met	Gemeten als	Meet bereik in jaren	Analytische moeilijkheid * ¹	Moeilijkheidsgraad bemonstering * ²	Kosten (gulden) per monster	Chemische reactief * ³	Last van fysische processen * ⁴
³⁹ Ar	269	n.v.t.	Gas	3000	++	++	Nb (hoog)	nee	Ja (+-)
²²⁶ Ra	1600	n.v.t.	Kation	nb	nb	nb	Nb (hoog)	nb	nb
⁸¹ Kr	2.29*10 ⁵	Kr gas	gasfase	50	+	+/-	1000-3000	Nee	Ja (-)
²³⁴ U	2.455*10 ⁵	Overige uranium isotopen	kation	1*10 ⁶	+/-	+/-	1000-3000	Ja (++)	Ja (-)
¹²⁹ I	1.57*10 ⁷	n.v.t.	anion	1*10 ⁸	--	--	Nb (hoog)	nee	Ja (-)
²³⁸ U	4.468*10 ⁹	Overige uranium isotopen	Kation	5*10 ¹⁰	+/-	+/-	1000-3000	Ja (++)	Ja (-)

Nb: niet bekend

1. analytische moeilijkheid, ++ is zeer moeilijk -- makkelijk
2. moeilijkheid bemonstering, ++ is zeer moeilijk, -- makkelijk
3. schaal bij chemisch actief: ++ is zeer reactief
4. schaal bij last van fysische processen: ++ veel last, -geen last

Tabel A.2 Overzicht bruikbaarheid radioactieve tracers bij stroombaananalyse tot 100 jaar.

Analyse techniek	Half waarde tijd (jaren)	In combinatie met	Gemeten als	Meetbereik in jaren	Analytische moeilijkheid * ¹	Moeilijkheidsgraad bemonstering * ²	Kosten (gulden) per monster	Chemische reactief * ³	Last van fysische processen * ⁴	Overige toepassingen	Principe * ⁵
²²² Rn	0.0105	n.v.t.	gas	<1	-	-	100	Nee	Ja (+-)	Water-steen interacties	I
³⁷ Ar	0.0959	³⁹ Ar	gas	<1	++	++	nb (hoog)	Nee	Ja (+-)	Watersteen interacties	I
²²⁸ Ra	5.75	n.v.t.	Kation	<1	-	-	100	Ja	Ja(+/-)	Water-steen interacties	I
⁸⁵ Kr	10.756	Kr gas	gasfase	50	+	+/-	1000-3000	Nee	Ja (-)	n.v.t.	A
⁹⁰ Sr	28.78	n.v.t.	kation	nb	++	++	Nb (hoog)	nb	nb	nb	nb
³² Si	140	n.v.t.	H ₂ SiO ₄	10.000	+	+/-	Nb (hoog)	Ja (-)	Ja (-)	n.v.t.	I

Nb: bekend.

1. analytische moeilijkheid, ++ is zeer moeilijk -- makkelijk
2. moeilijkheid bemonstering, ++ is zeer moeilijk, -- makkelijk
3. schaal bij chemisch actief: ++, -niet reactief
4. schaal bij last van fysische processen: ++, --weinig last
5. Het principe: A is age marker, I is internal clock tracer

BIJLAGE B

ANALYSE TECHNIEKEN

Isotopen hebben als meest kenmerkende verschil hun massa; dit maakt vormen van massaspectrometrie om isotoop-verhoudingen te meten voor de hand liggend. Echter, voor stabiele isotopen zijn ook twee andere methoden in zwang, die gebruik maken van de beïnvloeding van de geringe verschillen in energieniveaus die door de verschillende isotopen in een molecuul worden teweeggebracht. De bekendste van deze twee is kernspinresonantie (NMR). Deze methode wordt vooral voor ^2H veel toegepast, echter vooral in voedingsmiddelen-studies en wordt hier niet behandeld. De andere is laser spectrometrie; deze techniek verkeert nog in het research-stadium, maar biedt zeer goede perspectieven voor de toekomst.

B.1. Stabiele isotopen

Voor het meten van de stabiele isotopen is de detectielimiet geen probleem: ook de meest zeldzame stabiele isotopen (bijv. deuterium met 0.015%) komen toch nog ruimschoots voor, zodat hier altijd min of meer "gewone" massaspectrometrie kan worden toegepast. Voor de lichte elementen wordt zgn. Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) gebruikt. Voor de zwaardere elementen is Thermally Induced Mass Spectrometry (TIMS) of Inductively Coupled Mass Spectrometry (ICP-MS) in gebruik.

Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

Hierbij vindt ionisatie plaats met een gangbare "gloeidraad-ionisator". Deze techniek is toepasbaar voor de meeste "lichte" gassen, zodat deze methode kan worden gebruikt voor de stabiele isotopen: ^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S en ^{37}Cl . IRMS is tegenwoordig te vinden in twee uitvoeringen: de vacuüm "dual inlet" methode, waarin een zuiver monster gas voortdurend afwisselend gemeten wordt met een standaardgas van dezelfde samenstelling. Deze methode is de nauwkeurigste die voorhanden is, maar de monsterpreparatie is vaak bewerkelijk en vaak ook nauwkeurigheid-limiterend.

Een alternatieve vorm van IRMS, die de laatste jaren sterk in opmars is, is gebaseerd op een flow systeem: het op isotopen te analyseren gas wordt in een helium-stroom de massa-spectrometer ingevoerd, waar het geïoniseerd en massa-selectief gedetecteerd wordt. Deze methode wordt meestal met "Continuous Flow" IRMS aangeduid. Het grote voordeel van deze methode is, dat alle reeds uit de analytische chemie bekende selectiemethoden, gebaseerd op gaschromatografie, op deze wijze gecombineerd kunnen worden met IRMS. Hierdoor wordt het mogelijk de monsterpreparatie automatisch (en zeer selectief) uit te voeren, zodat componentspecifieke isotopenanalyse mogelijk wordt. Nadeel van de methode is de geringere nauwkeurigheid t.o.v. de dual inlet-methode.

Het aantal manieren van monsterpreparatie voorafgaand aan CF-IRMS is al zeer groot, en neemt nog dagelijks toe. Als de belangrijkste noemen we: Elemental Analysis ("bulk" verbranding van het monster), GasChromatograph-Combustion (GC separatie van de bestanddelen van het monster gevolgd door opeenvolgende verbranding van de componenten) en Pyrolyse, gevolgd door analyse van de waterstof-isotopen in H_2 en die van koolstof en zuurstof in CO .

Thermally Induced Mass Spectrometry (TIMS)

Bij deze analyse methode voor zware isotopen worden de moleculen geïoniseerd door sterke verhitting. De ontstane ionen worden vervolgens gescheiden en geanalyseerd m.b.v. massaspectrometrie. Nadeel van deze methode is dat de fractionering die optreedt tijdens de analyse slechts kan worden gecorrigeerd door toevoeging van interne standaard van een andere isotoop van het te analyseren metaal. Dit maakt de analyse complex, kostbaar en slechts voor een aantal elementen toepasbaar (er dienen minstens drie stabiele isotopen van het element te bestaan). Voordeel van de methode is echter de hoge gevoeligheid.

Inductively Coupled Mass Spectrometry (ICP-MS)

ICP-MS is een methode die in principe toepasbaar is voor alle elementen, maar in de praktijk vooral voor de zware elementen wordt gebruikt. Ionisatie vindt plaats door inductie. Het probleem bij deze methode van isotopen analyse is de vrij lage gevoeligheid. Recente ontwikkelingen zoals multicollector detectie maken ICP-MS tot een geschikte, gevoelige analysemethode voor zware isotopen.

Laser Spectrometrie

Een principeel volledig andere methode voor het meten van isotopensamenstelling is gebaseerd op de optische spectrometrie. Moleculen van een stof met verschillende isotopensamenstelling (bijv. water met alleen lichte isotopen en water met een deuterium-atoom) absorberen licht van verschillende frequenties op verschillende wijze. Van dit principe kan men tegenwoordig m.b.v. lasers vrij eenvoudig gebruik maken. Hiervoor is vooral het zgn midden-infrarood frequentiegebied goed bruikbaar voor moleculen met X-H bindingen (met X = C, O of N). Het onderscheidend vermogen is m.b.v. de huidige laserbronnen vrijwel ongelimiteerd. Wel is de bij het isotopenwerk te behalen, zeer hoge, relatieve nauwkeurigheid een probleem, waar de meer in fundamentele molecuulstructuur geïnteresseerde spectroscopisten (fysici en chemici) minder in geïnteresseerd zijn. Op dit gebied is de methode dan ook nog niet volwassen geworden. Het CIO heeft, min of meer als eerste groep in de wereld, op dit gebied toegepast onderzoek gedaan, en inmiddels een bruikbare methode voor het meten van water-isotopen ontwikkeld [Kerstel et al., 1999].

De meetmethode kan in principe zonder grote problemen ook geschikt gemaakt worden voor andere moleculen, zoals CO₂, CH₄, NH₄, N₂O, etc. Ook grotere moleculen (benzeen!) verschillen in hun spectraal gedrag niet principeel (hoewel de zaak dan wel gecompliceerder wordt door het grote aantal mogelijke manieren, waarop een isotoop kan worden ingebouwd). De komende jaren zullen hoogstwaarschijnlijk op dit gebied interessante ontwikkelingen laten zien, die isotopenmetingen eenvoudiger (d.w.z. met minder monster-preparatie) en wellicht goedkoper kunnen maken.

B.2 Radioactieve isotopen

Radioactiviteitsmetingen

Bij deze analyse van radioactieve isotopen moet het monster in een geschikte vorm gebracht worden voor de meting. Bij gebruik van proportionele telbuizen (Proportional Gas Counting of PCG) is het te meten monster tegelijkertijd het telgas, d.w.z. de vulling van de proportionele telbuis die een elektronen-lawine laat ontstaan. Voor ¹⁴C is CO₂ de voor de hand liggende keuze, voor ³H is het meestal etheen. Voor natuurlijke monsters moet het tritium-gehalte eerst (met een factor 5 tot 10) worden opgeschroefd om een betrouwbare meting te verkrijgen. Dit gebeurt op een routinematige wijze m.b.v. elektrolyse van het water.

Bij vloeistof scintillatie telling (Liquid Scintillation Counting of LSC), een veel eenvoudiger, maar minder gevoelige techniek, is de voor ¹⁴C meest gebruikte stof benzeen.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Door gebruik van uit de kernfysica afkomstige zgn. Tandem-versnellers is het mogelijk geworden ultragevoelige massaspectrometrie te bedrijven, zodanig dat de detectielimiet voldoende laag is voor het meten van de natuurlijke radioactieve isotopen, zoals ^{14}C en ^{36}Cl . De werking berust op de combinatie van drie effecten: start van het ionisatieproces met negatieve ionen, ladingsuitwisselingsreactie bij hoge energie, en ten slotte individuele ionendetectorie is mogelijk door de zeer hoge energie van de ionen.

BIJLAGE C

ISOTOPEN LABORATORIA

De onderstaande tabel geeft een overzicht van de Nederlandse laboratoria die zich bezighouden met isotopen analyse. Het CIO, de afdeling Sub-Atomaire Fysica van de Universiteit van Utrecht en het NIOZ voeren de analyses standaardmatig op semi-commerciële basis uit, d.w.z. dat de analyse-faciliteiten ook worden gebruikt voor analyses voor buitenstaanders

Laboratorium	Apparatuur	Analyses
Rijksuniversiteit Groningen, Centrum voor IsotopenOnderzoek (CIO)	IRMS, AMS, PGC, laser spectrometer	^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O
Universteit Utrecht, Sub-atomaire Fysica	AMS	$^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, ^{37}Cl
Universteit Utrecht, Petrologie	ICP-MS	metalen
Vrije Universiteit Amsterdam, Massaspectrometrie	IRMS, TIMS	^{13}C , ^{18}O , metalen
Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ)	IRMS, GC-C-IRMS	^{13}C , ook component-specifiek (olie)
TNO-Voeding	GC-C-IRMS	^{13}C componentspecifiek (aromaten?)

Uiteraard zijn er ook buiten Nederland laboratoria die gespecialiseerd zijn in isotopen analyses, waarvan er met name in Noord-Amerika veel ook op semi-commerciële basis werken. Het voert te ver hier een uitgebreide lijst met laboratoria en analysecapaciteiten te presenteren. Op internet zijn een tweetal nuttige sites te vinden die een opsomming geven van isotopen laboratoria:

- ISOGEOCHEM (<http://geology.uvm.edu/geowww/isogeochem.html>.)
- Cheatham's Instrumentation Pages (<http://www.geochemistry.syr.edu/cheatham/InstrPages.html>)

Hieronder een korte, subjectieve lijst met laboratoria die in bezit zijn van specifieke apparatuur of waarvan bekend is dat analyses standaardmatig (semi-)commercieel worden uitgevoerd.

Laboratorium	Analyses
Beta Analytic Inc, USA	^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C , ^{18}O
CSIRO Isotope Analysis Service, Au	lichte stabiele isotopen tot ^{18}O , ^{14}C
Dept. of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution, USA	metalen via MC-ICP-MS
Environmental Isotope Laboratory, University of Waterloo, Ca	alle lichte stabiele isotopen in div. matrices (^{13}C ook componentspecifiek), ^2H , ^{14}C
Geochemistry laboratory, University of Queensland, USA	metalen via MC-ICP-MS
Gruppe IsotopenGeologie, Universität Bern, CH	metalen via MC-ICP-MS
Hydro-Isotop Lab, Universiteit van München	lichte isotopen in diverse matrices, ^3H , $^3\text{H}/^3\text{He}$
ICP-MS Laboratory, University of Rochester, USA	metalen via MC-ICP-MS
Iso-analytical Ltd, UK	lichte stabiele isotopen in diverse matrices
Stable Isotope Laboratory, Boston University, USA	^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C , ^{18}O
Stable Isotope Laboratory, University of Toronto, Ca	^{13}C componentspecifiek
Queens Isotope laboratory, Queens University, Ca	alle lichte stabiele isotopen

BIJLAGE D

SAMENVATTING INTERVIEWS

Om een overzicht te krijgen van de stand van zaken zijn interviews gehouden met een aantal Nederlandse en buitenlandse experts op het gebied van isotopen analyse. Naast een aantal algemene vragen zijn er ook vragen gesteld op het specifieke vakgebied van de geïnterviewden. In deze bijlage worden in de meeste gevallen alleen de algemene punten weergegeven; relevante specialistische informatie is verwerkt in de hoofdtekst van het werkdocument. Uitzondering hierop is het interview met B. Sherwood-Lollar, dat vanwege haar specifieke kennis op het gebied van componentspecifieke isotopen analyse voornamelijk op deze techniek is gericht.

De geïnterviewden zijn

- P. Fritz (UmweltForschungsZentrum Leipzig-Halle)
- J. Griffioen (Nederlands Instituut voor Toegepaste Geologie-TNO)
- J. S. Sinninghe Damsté en S. Schouten (Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee)
- P. Stuifzand (Kiwa NV)
- I.D. Clark (University of Ottawa)
- W.G. Mook (Rijksuniversiteit Groningen)
- H.A.J. Meijer (Rijksuniversiteit Groningen)
- J.D. Kramers (Universität Bern)
- B. Sherwood-Lollar (University of Toronto)

D.1 Interview met P. Fritz (UFZ Leipzig-Halle)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

Paleoclimatologie, en dan voornamelijk in het tijdvak Holocene. Veel gemeten aan ^2H voor klimatreconstructie. Daarnaast met isotopen hydrologie in Amerika, vooral op het gebied van nucleaire depositie. Van de stabiele isotopen vooral ^{36}Cl , ^2H en ^{13}C voor geochemische processen

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

Isotopen kunnen eigenlijk in alle vakgebieden die er maar te verzinnen zijn gebruikt worden.

3. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

Het voornaamste nadeel van het gebruik van isotopen is de hoge prijs van de analyses. Voor nieuwe technieken is niet zozeer de meting, maar meer de scheiding vooraf het probleem. Verder zijn er analytisch soms nog wat moeilijkheden, zoals bijvoorbeeld een te lage concentratie van stoffen om nog metingen uit te voeren. In principe moet men voor goede interpretatie altijd naast de isotopen metingen chemische metingen uit voeren. Deze twee moeten eigenlijk altijd gecombineerd worden, zeker voor C bijvoorbeeld omdat de C-cycles zeer complex is. Uitzondering hierop is misschien Cl/B waarvoor dit niet altijd nodig is.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

Er zijn vooral nog veel mogelijkheden op het gebied van biodegradatie. Daarnaast is ook nog veel ontwikkeling mogelijk voor (geochemische) proces analyse. Professor Fritz ziet zelf vooral veel mogelijkheden in de Boor-techniek, deze moet echter nog verder ontwikkeld worden voordat deze goed toepasbaar is in onderzoek. Ook moet meer aandacht besteed worden aan Cl analyse. Dit isotoop is een beetje ondergeschoven ten opzichte van bijvoorbeeld C en H terwijl dit isotoop toch nuttig kan zijn. Er bevinden zich echter nog problemen op analytisch gebied en ook de scheidingstechnieken zijn nog niet optimaal.

D.2 Interview met J. Griffioen (NITG-TNO)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

Geochemische karakterisering m.b.v. ^{13}C ; ^2H en ^{18}O voor het karakteriseren van oppervlaktewater en rivierwater. Daarnaast werk met radiogelabelde isotopen als tracer. Er werd gemeten aan ^3H , Ca, ^{14}C en Cl. bij onderzoek naar sorptie van calcium aan de sedimenten. Hydrochemische studies gedaan in Nederland: ^3H als aan/uit schakelaar om te kijken of water van voor/na 1950 is, ^{18}O om onderscheid in de centrale slenk te maken tussen recent en glaciaal water en ^{13}C om de koolstof chemie rond te krijgen.

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

De heer Griffioen ziet zeker toegevoegde waarde van isotopen bij onderzoek. De belangrijkste informatie bron die uit isotopen soms te verkrijgen is, is om de bronfunctie herleiden, dit is anders soms erg moeilijk. Dit principe is voor Pb isotopen en voor C isotopen (voor benzeen bijvoorbeeld) te gebruiken. Voorwaarde is wel dat de signatuur uniek moet zijn.

3. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

Een belangrijke beperking kan zijn dat de bron niet duidelijk is, dit kan zeker het geval zijn bij organische verontreinigingen. Bij de winplaats van olie en gas zal de signatuur vaak vrijwel uniek zijn, maar bijvoorbeeld een olie overslagplaats zijn er verschillende bronnen. Hierdoor is het vaak moeilijk om dan de verschillende bronnen op zo'n overslag te achterhalen. Dus bij een heterogeen milieu is het moeilijk om de bronnen te achterhalen. Een ander probleem is deels de detectielimiet, dit kan vooral voor benzeen een probleem zijn omdat je nog niet zo laag kan meten.

Verder moeten de veranderingen die optreden dusdanig zijn dat je significant iets kan meten. Als je benzeen gehalte bijvoorbeeld vrij laag is dan hoeft de afbraak van benzeen geen impact te hebben op de $\delta^{13}\text{C}$ waarde. De hoeveelheid CO_2 die door de bodem wordt geproduceerd kan zo hoog zijn, dat de veranderde isotopen waarde van de CO_2 geproduceerd door afbraak wegvalt in het geheel. Hierdoor zal je dan geen verandering in je CO_2 isotopen ratio meten.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

Een van de meest veelbelovende technieken is de componentspecifieke IRMS (die ook bij het eigen onderzoek wordt gebruikt). Deze techniek staat in de aandacht bij de organisch geochemie, in Utrecht wordt deze techniek bijvoorbeeld gebruikt voor paleoreconstructie. Verder zijn er ook ontwikkelingen op het gebied van zware metalen. Pb was al vrij snel meetbaar, nu zijn er ook ontwikkelingen voor Fe en Zn bijvoorbeeld.

D.3 Interview met J. S. Sinninghe Dahmste en S. Schouten (NIOZ)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

In 1994 is het NIOZ begonnen met het meten van isotopen voor component specifieke stoffen. NIOZ is gespecialiseerd in organische componenten in mariene sedimenten en in natuurlijke organische verbindingen in algen, bacteriën, etc. Daarnaast onderzoek naar methaan oxidatie, het omzettingsproces in sedimenten. Aan de hand van de C isotopen is te bepalen welke organismen voor de omzetting zorgen. Volgend jaar wordt het mogelijk om het deuterium aan CH_4 te meten

Bij het NIOZ wordt ^{13}C gemeten aan de volgende soort stoffen (niet een complete lijst)

-n-alkanen, alifatische koolwaterstoffen, aromatische koolwaterstoffen, alcoholische en vetzuren, suikers, aminozuren, korte zuren, PHA's (boterzuren en dergelijke).

2. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

Componentspecifieke isotopen analyse kent een behoorlijk aantal analysetechnische problemen, zoals:

- Voordat men goede resultaten met een IRMS kan krijgen is het van belang dat men ervaring met het werken met een IRMS krijgt. De moeilijkheid ligt in het feit dat je op ‰ nauwkeurig moet meten. Je streeft altijd naar baseline gescheiden technieken. Over het algemeen doe je een paar routine zaken voor dat je begint te meten. Allereerst voer je een GC uit om te kijken of er goede scheiding van de stoffen te verkrijgen is. Daarna moet er ook een GC IMS uitgevoerd worden om te kijken of er duidelijk te onderscheiden pieken zijn en er moet opzuivering van het monster gebeuren. Ook moet er een concentratiebepaling gebeuren omdat er maar een range van een factor tien is voor goede nauwkeurige metingen. Mocht het zo zijn dat deze range groter is moeten er aparte runs worden uitgevoerd voor de grote en kleine pieken wil men goede resultaten behalen.
- Als men eenmaal kan gaan meten kunnen hier ook verscheidende problemen optreden. Allereerst voordat men gaat meten aan de monsters moet de IRMS geijkt worden, dit wordt bij het NIOZ gedaan door elke dag te beginnen met standaard runs met stoffen waarvan de isotopensamenstelling extern is bepaald. Naast deze begin ijking wordt ook geprobeerd zoveel mogelijk ijkstoffen met elke run mee te sturen om een goede referentie voor de andere stoffen te hebben en als controle voor de juiste waarden. Voordat men de δ waarde uit de computer kan laten rollen moet het achtergrond signaal weggehaald worden. Dit gebeurt aan de hand van software (wat in een multi-tasking dos is geschreven en slecht werkt, echter het programma werkt nog niet naar behoren in Windows NT) die voor je uitrekent wat de achtergrond waarde is. Probleem hierbij is dat de computer dit niet altijd juist doet, maar men kan de waarde ook met de hand corrigeren. Probleem hierbij is dat dit altijd subjectief is, waardoor er erg veel ervaring is vereist voor het juist corrigeren, in het ene geval moet je de computer het laten doen en in het andere geval moet je met de hand corrigeren. Vooral kleine piekjes zijn erg gevoelig voor correctie, na een demonstratie bleek dat er gemakkelijk 10‰ verschil in waarden kan optreden zonder opvallende verandering aan de baseline.
- Een ander groot probleem is co-elutie, dit is het beïnvloeden van twee pieken met elkaar. Meestal wordt geprobeerd dit probleem op te lossen door een andere stationaire fase voor GC te proberen. Andere mogelijkheden zijn een zeeftechniek of een andere voorbewerking van het monster. Over het algemeen treden met complexe heterogene monsters co-elutie op, wat ook gelijk betekent dat de resultaten van dit soort monsters discutabel zijn.

3. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

Er zijn nog verscheidende velden waar winst op te halen is, vooral bij component specifieke metingen. Grote winst is vooral te behalen bij optimalisering van de scheiding van de verschillende producten. Verder kan nog de nauwkeurigheid van de apparaten verbeterd worden, maar dit is vrij moeilijk. Momenteel hebben de beste apparaten 400-500 moleculen nodig voor 1 meting. Dit houdt automatisch in dat de piek vrij klein wordt, waardoor er dus weer problemen ontstaan bij de achtergrondwaarde correctie. Er is weinig vraag naar nauwkeurigere apparaten, waardoor het voor de producenten niet erg aantrekkelijk is zeer veel geld in nieuwe ontwikkelingen te steken.

Naast de gebruikelijke meting aan C isotopen is het mogelijk om aan ^2H te meten.

D.4 Interview met P. Stuifzand (Kiwa NV)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

^{18}O en ^2H voor regionale geohydrologie; ^3H voor datering van grondwater. $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ voor dateringsdoeleinden voor ouder grondwater.

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

Er zijn zeker toepassingen voor. Vooral voor tracer, herkomst en ouderdom studies. Ook bij onderzoek naar processen kunnen isotopen zeer handig zijn, vooral door fractionerende processen. Een voorbeeld is het aantonen van methanogenese aan de hand van ^{13}C bijvoorbeeld. Isotopen is een zeer handige tool voor het zoeken/identificeren van de sturende processen.

3. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

In data zit altijd een bepaalde strooibreedte van de waarden. Een probleem is dat het contrast tussen verschillende wateren te klein. Bijvoorbeeld Maas t.o.v. gebiedseigen grondwater in Nederland, heeft zo'n probleem waardoor het niet mogelijk is om keiharde conclusies te trekken uit je data. Of de natuurlijke variatie is te groot wat tot dezelfde problemen leidt.

Een ander nadeel is dat isotopen analyse vrij kostbaar is. Als je dan isotopenonderzoek toepast moet dat wel goede resultaten opleveren, dus van tevoren goed afwegen of er geen goedkopere alternatieven zijn. Als isotopen de enige mogelijkheid is voor goede resultaten zal de klant vaak wel bereid zijn om iets meer te betalen.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

De nieuwe ontwikkelingen op het gebied van componentspecifieke isotopen analyse, kunnen veel belovend zijn. Maar het moet toch vooral meer gepromoot worden. Potentiële opdrachtgevers zijn er nog niet goed bekend mee. Er zal wat meer ruchtbaarheid aan gegeven moeten worden en ook mee gewerkt moeten worden in de Nederlandse situatie. Mogelijkheden voor wat meer promotie is bijvoorbeeld een artikel te plaatsen in bladen zoals H_2O en Stromingen bijvoorbeeld.

D.5 Interview met I.D. Clark (University of Ottawa)

1. Brief description of experiences with isotopic research, specifically in the field of hydro/geological applications.

Experiences focus on the use of most environmental isotopes, particularly $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ in water, ^{13}C in carbonate, organic carbon and gases, ^{34}S in sulphate and sulphide, plus ^3H and ^{14}C , for the use of tracing groundwater origin, tracing solutes and geochemical processes and determining mean groundwater residence times in the subsurface. Areas of interest range from arid regions including the Middle East to the Arctic regions of northern Canada.

2. Additional value of isotope analysis to soil research in general and for soil- and groundwater research in particular.

Isotope analyses provide a different perspective to geochemical and physical studies of soil and groundwater. Isotopes must be used in conjunction with these other tools, and not alone. The advantage that the isotope perspective brings is that in geochemistry, carbon, for example, is carbon and we can only measure its concentration and form (such as HCO_3^- or CH_4). The isotopes of carbon allow us to determine the origin of the carbon that we measure, such as organic or inorganic (marine limestone), and processes that the carbon may have experienced, (oxidation of methane to contribute CO_2 to groundwater). However, without also examining the geochemical processes such as calcite saturation, CO_2 degassing, etc, we can misinterpret the isotopic values.

3. The most important restrictions to the use of isotopic analyses for soil research and specifically for the soil-and groundwater pollution.

No restrictions, providing that isotopic measurements are made and interpreted in light of good geochemical data and with an understanding of the physical setting. For example, it would be misleading to be discussing a process such as sulphate reduction in a soil based on enriched ^{34}S values in sulphate, if the waters are shallow with high dissolved oxygen. Be careful not to interpret a complicated geochemical environment on the bases of only a few isotopic measurements. Care must be taken in sampling to quantify the statistical noise in a system, and to determine temporal trends. For example, it would be misleading to take one or two samples of shallow groundwaters or surface waters and make comments on the origin of the water without knowing how the values might change seasonally.

4. The most promising developments in the field of isotopic analyses for soil and groundwater research.

The development of continuous flow mass spectrometry and the various new interfaces that are now available bring a whole new dimension to soil and groundwater research. More fully automated systems are now available with high analytical throughput, and low sample-size requirements. Interfaces such as combustion - gas chromatographs are now capable of compound-specific isotope analyses. This allows samples to be separated into various fractions, such as PCE, TCE to be separated and analysed isotopically to observe biodegradation. Elemental analysers can be added that allow complicated soil or biological samples to be combusted and the N_2 , CO_2 and SO_2 gases to be separated and analysed. Lasers and micro-mills can also be added to the front end to produce very small samples of materials to observe isotopic heterogeneity, measure cements, etc.

D.6 Interview met W.G. Mook

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

Uitgebreide ervaring met toepassing van isotopen analyse in de gehele watercyclus (2H, 3H, 18O, 13C, 14C). Betrokken bij het instellen van standaarden bij de IAEA. Inmiddels gepensioneerd maar nog steeds actief, o.a. via een boekenreeks van UNESCO over isotopen.

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

In het algemeen een heel sterk toegevoegde waarde van isotopen bij bodemonderzoek. Ook bevestiging uit eigen ervaring, hij heeft veel toegepast onderzoek gedaan. 3H is zeer geschikt bijvoorbeeld om bodemprofielen op te stellen, en infiltratiesnelheid te meten. Ook kan men eraan zien of er kwel optreedt, in oud water zit geen tritium meer. Verder zijn er toepassingen voor grondwater en oppervlakte water met 18O en 2H, voor verdamping. Vooral bij oppervlakte water natuurlijk, maar ook bij grondwater voordat dit geïnfilteerd is. Daarnaast wordt natuurlijk ook 3H en 14C veel gebruikt bij dit soort toepassingen. Met verontreinigingen zelf geen ervaring, hij heeft er wel van gehoord op IAEA bijeenkomsten, maar nooit zelf aan gemeten.

3. Belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

De prijs, isotopen analyse is kostbaar. Daarnaast er enkele punten afhankelijk van het isotoop. Datering met 14C is ingewikkeld omdat er hier een hele chemie aan vast zit, zodat je niet zeker weet waar je koolstof vandaan komt. Hoewel er allerlei modellen zijn en je kunt kijken naar je stabiele C isotopen kun je wel verwachtingen scheppen, maar 100% zeker weet je het nooit. Je kunt de stromingsrichting met 14C aangeven, de stromingssnelheid wordt al moeilijker en de exacte absolute ouderdom van een enkel monster is niet meer dan een grove benadering.

Bij zuurstof isotopen is het vaak het probleem dat je de input niet goed kent. Je moet hierdoor gedurende een lange tijd monsters verzamelen.

Het probleem bij meten aan verontreinigingen is dat je te maken hebt met biochemische processen. Bij dit soort kinetische fractionering weet je nooit precies hoeveel het fractioneert. Bijvoorbeeld methaan in grondwater, dit wordt gevormd door biologische processen. Je kan wel een range aangeven (-50% tot -70%) maar de grootte ervan is bijvoorbeeld afhankelijk van de omstandigheden.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

De heer Mook is er vast van overtuigd dat er ontwikkelingen zijn op het gebied van isotopen; door zijn beperkte betrokkenheid bij de huidige praktijk van isotopen analyse is hij echter niet op de hoogte van de meest recente ontwikkelingen. Metingen aan het ijzer isotoop lijken hem zeer interessant.

D.7 Interview met H.A.J. Meijer (CIO-RUG)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

De specialisatie van het CIO is het ontwikkelen van nieuwe technieken met een fysische achtergrond. Het is voornamelijk van belang hoge nauwkeurigheid te bereiken met de wat simpelere isotopen (H, C, O). Op het gebied van organische chemie ligt niet echt de interesse, dit betreft dan vooral de voorbehandeling/scheiding van de isotopenmonsters. Aan bodems wordt echter wel gemeten vooral met ^{14}C , als de chemie toch te organisch wordt kan er samenwerking worden ingesteld met Wageningen of Amsterdam. Er wordt ook gemeten aan water. Hierbij gaat het vooral om instellen van standaarden. Tijdens dit project wordt wel een methaan lijn opgezet in het lab, omdat ze dit wel graag willen kunnen meten.

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

Te weinig ervaring.

3. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

Door de heterogeniteit in de bodem is het van groot belang om een groot aantal analyses te laten uitvoeren, dus een grote bemonsteringsfrequentie. Doordat de bodem zo heterogeen is, is er een kans dat je een niet-representatief stuk bodem bemonstert waardoor je een slechtere correlatie krijgt. Door veel monsters te nemen kan dit worden uitgevlakt waardoor je trends gaat zien. Dit betekent dat je niet mag bezuinigen op analyses en dus rekening moet houden met de begroting op een significant deel dat je aan de analyses kwijt bent. In de wat "zachtere" bètawetenschappen neemt men te vaak genoeg met een data-set met slechte correlatie.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

De meeste vorderingen zijn volgens de heer Meijer nog te maken in de scheidingstechnieken die aan de GC/IRMS vasthangen voor de specifieke componenten. Problemen hiermee zijn dat er geen goede ijkmethoden zijn voor de aparte stoffen. Hierdoor is het moeilijk te zeggen wat een bepaalde isotopenverhouding betekent.

D.8 Interview met J.D. Kramers (Universität Bern)

1. Ervaringen met isotopenonderzoek, hydrogeologische toepassingen in het bijzonder.

De heer Kramers is 9 jaar actief in Bern. Hij heeft op het gebied van de hydrologie vooral met Sr gewerkt. Strontium is een ideale tracer, de analyse ervan is redelijk simpel, in tegenstelling tot het radioactieve ^{90}Sr waarvan de analyse zeer moeilijk is. Sr kan gebruikt worden voor de natuurlijke herkomst, stroombanen, en het herkennen van of al dan niet gebiedsvreemd/ gebiedseigen formatiewater, etc. Ook heeft hij gewerkt aan de atmosferische depositie van lood. Daarnaast heeft hij op het gebied van de hydrogeologie gewerkt aan vragen of grondwater wordt vernieuwd en op het gebied van de geologie gekeken naar impermeabiliteit van aquifers voor de opslag van radioactief afval.

2. Toegevoegde waarde voor het toepassen van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreinigingen in het bijzonder.

Isotopen kunnen zeker een meerwaarde leveren op deze gebieden. Wat natuurlijke stabiele isotopen betreft: lood is geschikt voor identificatie van bronnen en de herkomst van verschillende bronnen (atmosferische depositie, natuurlijk lood etc.). Verder kunnen de mineralen Zn, Cu en Mo mogelijk ook voor dit soort doeleinden worden gebruikt. Voor het bestuderen van processen in de bodem kan bijvoorbeeld Fe en S isotopen worden gebruikt, dit biedt veel perspectief. Daarnaast kunnen allerlei radioactieve isotopen worden gebruikt voor de datering van grondwater, zoals U-serie mogelijk (234/238 U vooral). Ook zijn isotopen ideale tracers, omdat alle randvoorwaarden bekend zijn.

3. De belangrijkste beperkingen aan het gebruik van isotopen analyse bij bodemonderzoek in het algemeen en op het gebied van bodem- en grondwaterverontreiniging in het bijzonder.

Een belangrijke beperking van het gebruik van isotopen is ieder geval de hoge prijs van de analyse kosten. Dit wordt versterkt doordat van tevoren niet altijd duidelijk is hoeveel monsters moeten worden genomen. De bemonsteringsstrategie is vaak anticiperen op eerdere vondsten. Vaak blijkt dat een natuurlijk systeem een grote variëteit aan signaturen vertoont door de vele fractioneringen. Om hierin trends te onderscheiden is een hoge bemonsteringsgraad nodig. Isotopen worden vaak gebruikt als controle op het 'natuurlijke' experiment. Een nadeel is dat vooral bij een-dimensionale variaties zoals bij Zn, Cu er niet altijd direct een variatie waargenomen wordt. Hierdoor is het niet direct duidelijk of deze variatie een aparte bron/ oorsprong of een proces aanduidt. Multi-element studies en zoeken naar correlaties tussen (a) variaties in verschillende elementen en (b) isotopenverhoudingen en concentraties kunnen misschien helpen bij dit probleem.

4. De meest veelbelovende ontwikkelingen op het gebied van isotopen analyse voor bodemonderzoek.

Op het gebied van verontreinigingen ziet de heer Kramers vooral bij de bronbepaling grote mogelijkheden. Ook op het gebied van redoxprocessen zijn er ontwikkelingen. Fe isotopie en misschien Mo isotopie voor deze. Echter beide meettechnieken staan allebei absoluut in de kinderschoenen maar effecten zijn al waargenomen. Dit biedt dus grote mogelijkheden. Daarnaast zijn er ontwikkelingen voor de U-serie (v.a. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, misschien $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) voor bodemouderdom en ook redox condities.

D.9 Interview met B. Sherwood-Lollar (University of Toronto)

1. Demonstrating biodegradation is relatively easy, but quantifying it is very hard. Do you think that isotopes can provide a tool for quantifying biodegradation?

Er is een stuk over dit onderwerp in revisie. Uit het stuk komt in ieder geval naar voren dat het mogelijk is relatief te kwantificeren maar niet absoluut. Dit komt omdat er een aantal aannames moeten worden gemaakt voor kwantificatie. De groep van Lollar houdt zich bezig met dit onderwerp met CAH en de Richnow groep met BTEX.

2. Which isotopes (C,H, Cl, etc) would you measure for the following compound classes to give information about degradation: CAH, BTEX, PAH, other contaminations. What kind of problems can arise with the analyses/ interpretation of these compounds?

Voor CAH is het eigenlijk alleen nodig om de C isotopen te meten omdat de fractionering hiervan over het algemeen groot genoeg is om hier conclusies aan te verbinden. De andere isotoop metingen zijn niet echt noodzakelijk.

Voor BTEX kan men aan C en H meten. Over enkele weken komt er een artikel uit van Ward met Lollar BS als co-auteur over metingen van H aan benzeen in ES&T.

PAH: zoals bekend is er voor PAK's weinig fractionering. Het zal voor afbraak dus weinig nut hebben om hiervoor aan de isotopen te meten.

3. Benzene, xylenes and toluene have similar masses, yet the fractionations of toluene and xylenes are higher (about 6‰) than that of benzene (about 2‰). What is the reason for this?

^{13}C heeft grote mogelijkheden maar het is nog niet precies bekend hoe en welke factoren de fractionering van ^{13}C precies beïnvloeden. Het is gewoon nog niet bekend op dit moment wat de controlerende factor is voor de lage fractioneringen in het veld. Er is meer onderzoek nodig naar het gebruik van isotopen bij verontreinigingen. De enige zekere conclusie die tot nu toe kan worden gegeven is dat er een verschil is tussen pure culturen en gemengde culturen. Een pure culture heeft een grote variabiliteit; sommige laten geen fractionering zien andere wel. Elk artikel tot nu toe met een gemengde culture of metingen in het veld (is eigenlijk ook een gemengde culture) heeft alleen lage fractionering (van rond de 2‰) laten zien. (Opmerking auteurs: Richnow en LG Stehmeier hebben aangetoond dat in het veld wel grote fractionering kan optreden: 6-8‰.)

Men moet voorzichtig zijn met het gebruik van ^{13}C en de conclusies die men eruit wil trekken. Ward et al. zullen waarschijnlijk het gebruik van ^2H gaan introduceren.

4. The fractionation factors of toluene don't show consistent values for ^{13}C , the numbers are varying. It is suggested that the degree of enrichment of ^{13}C depends on the type of bacteria involved. Biochemical degradation routes, structure of the compound redox-conditions and possibly the amount of nutrients (additional carbon and nitrogen sources for example). Can you agree with this?

Zie 3.

- 5. In methanogenic zones in an aquifer the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $2\text{H}/1\text{H}$ ratios of methane show large variations (even though it's possible to distinguish between CO_2 -reduction and acetate fermentation). Can you explain these variations?**

Er is een verschil in mechanismen tussen de twee soorten afbraakroutes. Dit staat uitgelegd in een artikel van M Whittaker, [1986]. Dit is een expert op dit gebied.

- 6. Chlorinated compounds like PCE and TCE degrade to VC. Although there is a low concentration of VC in the original source the concentration of VC will increase substantially if PCE or TCE is degraded. What is the additional value of isotopic analyses for these compounds if you can simply measure the VC concentration?**

Dit kan waar zijn, maar als er een mix is van een bron met VC en PCE en TCE dan bieden alleen isotopen nog uitkomst. Bovendien kan de concentratie VC snel toenemen en daarna weer heel snel afnemen door afbraak naar etheen. Ook in zo'n geval heb je isotopen nodig.

- 7. In batch experiments it is possible to determine the fractionation factor with great precision. The problem is the extrapolation to the field. Would you use batch experiments and do you think that one can translate the results of batch experiments to the field situation?**

Er zijn verschillende verklaringen voor dit fenomeen. Dit zijn vaak de factoren waarover men aannames maakt bij onderzoek. Absorptie is geen belangrijke factor voor de fractionering echter wel voor massabalansen. Er komt binnenkort een artikel uit van Slater over de analytische chemie van isotopische effecten door absorptie. Men heeft altijd alle informatie nodig om een compleet plaatje te krijgen en daaruit juiste conclusies te trekken.

- 8. There are several techniques to determine/identify natural degradation, as listed below. Can you briefly describe the value of each method. If you should do research on natural degradation and you could pick 3/4 methods which of them would you use? Are there other methods which you would prefer?**

- Measuring metabolic by-products
- Measuring chemical data (including redox-species)
- Making of a hydrogeological model
- Measuring the concentrations of the compound itself
- Measuring the isotope ratio of the compound
- Measuring the isotope ratio of the electron acceptors DIC/DOC
- Determining growth microbial mass.
- Performing batch experiments with sediment/water of the field site

In principe zijn ze allemaal essentieel om uit te voeren. De eerste vijf zijn in ieder geval absoluut noodzakelijk, maar eigenlijk zijn de laatste drie ook nodig. Mogelijk kan men het meten van de DIC en DOC weglaten omdat er vaak zeer veel koolstof bronnen zijn waardoor er een ingewikkeld beeld ontstaat. Men kan pas voorzichtige conclusies trekken over biologische afbraak als alle methodes in dezelfde richting wijzen en niet eerder.

LITERATUUR BIJLAGEN

Bijlage B:

Kerstel E.R.Th., van Trigt R., Dam N., Reuss J., Meijer H.A.J. (1999) Simultaneous determination of the $2\text{H}/1\text{H}$, $17\text{O}/16\text{O}$ and $18\text{O}/16\text{O}$ isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry* (71):5297-5303.

Bijlage D:

Whittaker M.J., Faber E., and Schoell M. (1986) Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments-isotope evidence. *Geochimica. Et Cosmochimica Acta* 50: 693-709.