

Anwendung von Isotopenmethoden an Standorten mit chlorierten Lösungsmitteln

Daniel Hunkeler
Zentrum für Hydrogeologie und Geothermie,
Universität Neuenburg, Schweiz
Daniel.Hunkeler@unine.ch



Überblick

- **Einheiten**
- **Messmethoden**
- **Isotopenfraktionierung beim Abbau von chlorierten Lösungsmitteln**
- **Fallbeispiele und Dateninterpretation**

Stabile Isotopen

<i>Isotope</i>	<i>Ratio</i>	<i>% Natürliche Häufigkeit</i>	<i>Referenzmaterial</i>
² H	² H/ ¹ H	0.015	VSMOW (1.5575·10⁻⁴)
³ He	³ He/ ⁴ He	0.000138	Atmospheric He
¹³ C	¹³ C/ ¹² C	1.11	VPDB (1.1237·10⁻²)
¹⁵ N	¹⁵ N/ ¹⁴ N	0.366	AIR N ₂ (3.677·10 ⁻³)
¹⁸ O	¹⁸ O/ ¹⁶ O	0.204	VSMOW (2.0052·10 ⁻³) VPDB (2.00672·10 ⁻³)
³⁴ S	³⁴ S/ ³² S	4.21	CDT (4.5005·10 ⁻²)
³⁷ Cl	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl	24.23	SMOC (0.324)

VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
VPDB	Vienna Pee Dee Belemnite
CDT	Cañon Diablo meteorite
SMOC	Standard Mean Ocean Chloride

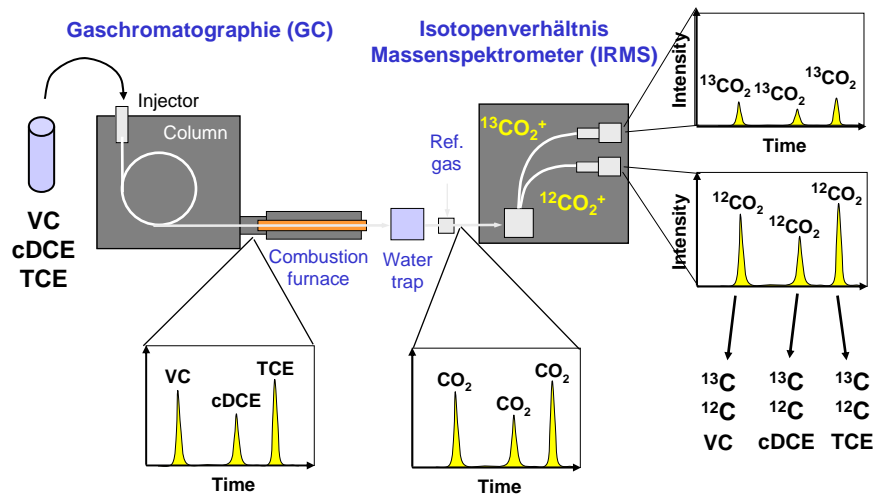
Einheiten

	$\delta^{13}\text{C} (\text{‰})$	$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$	${}^{13}\text{C}$
			%
Karbonatgestein	0	0.01124	1.111
CO₂ der Atmosphäre	-7	0.01116	1.104
Biomasse	-25	0.01096	1.084
Methan	-50	0.01068	1.056

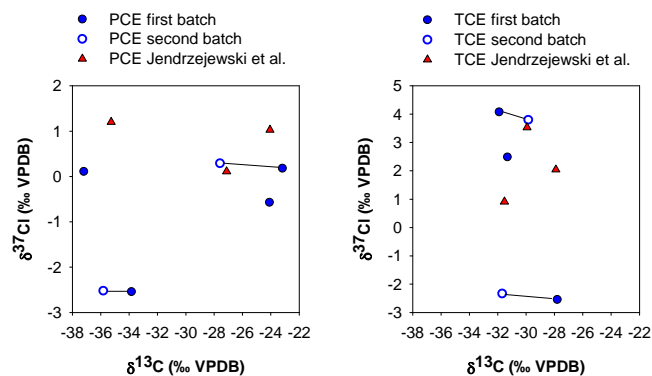
$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{referenz}}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{referenz}}} \cdot 1000$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \left[\frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{referenz}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (\text{‰ VPDB})$$

Messung mittels GC-IRMS Beispiel: Kohlenstoff $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$



PER und TRI von verschiedenen Herstellern und Produktionschargen



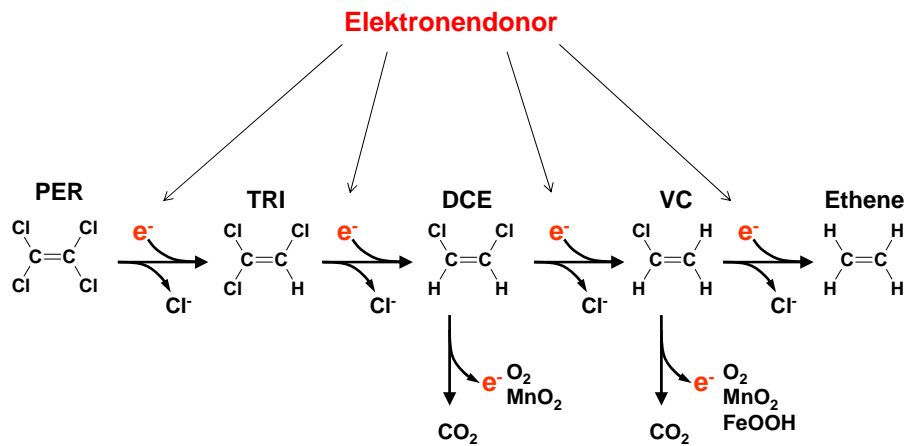
Ref:

Van Waverdam E.M. et al., 1995. *Applied Geochemistry*, 10, 547-552.

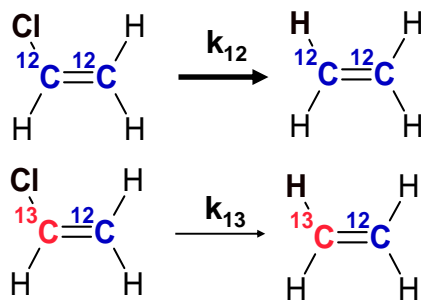
Beneteau, K.M. et al., 1999. *Organic Geochemistry*, 30, 739-753.

Jendrzewski, N. et al., 2001. *Applied Geochemistry*, 16, 1021-1031.

Abbau von PER und TRI



Isotopenfraktionierung beim biologischen Abbau



Fraktionierungsfaktor

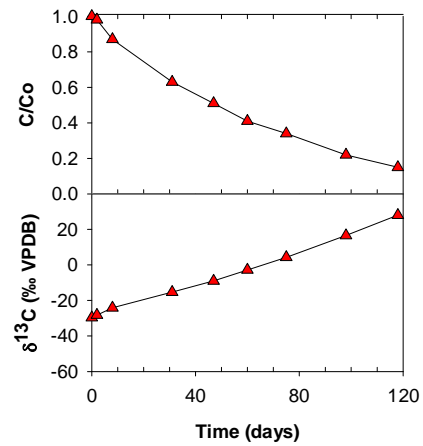
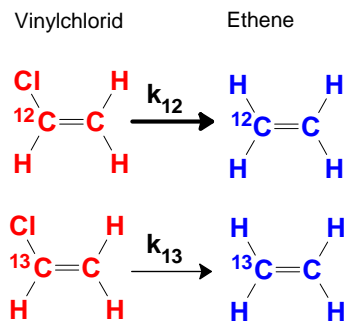
$$\alpha = \frac{k_{13}}{k_{12}} \quad \text{meist } < 1$$

Anreicherungsfaktor

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 \quad \text{‰}$$

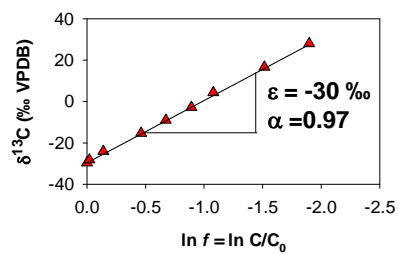
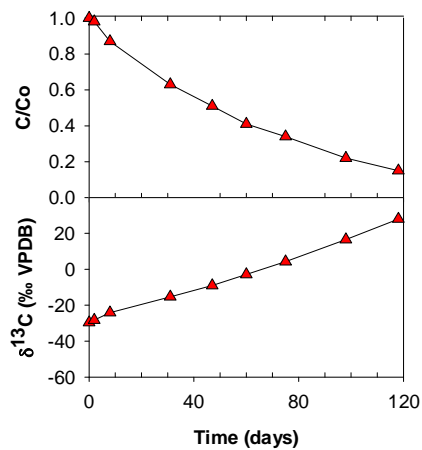
k_{12} Reaktionsgeschwindigkeit für leichtes Isotope ¹²C
 k_{13} Reaktionsgeschwindigkeit für schweres Isotope ¹³C

Kohlenstoffisotopenfraktionierung beim anaeroben Abbau von Vinylchlorid



Ref: Hunkeler, D., Aravena, R., Cox, E., 2002.
Environmental Science and Technology, 36, 3378-3384.

Quantifizierung der Isotopenfraktionierung

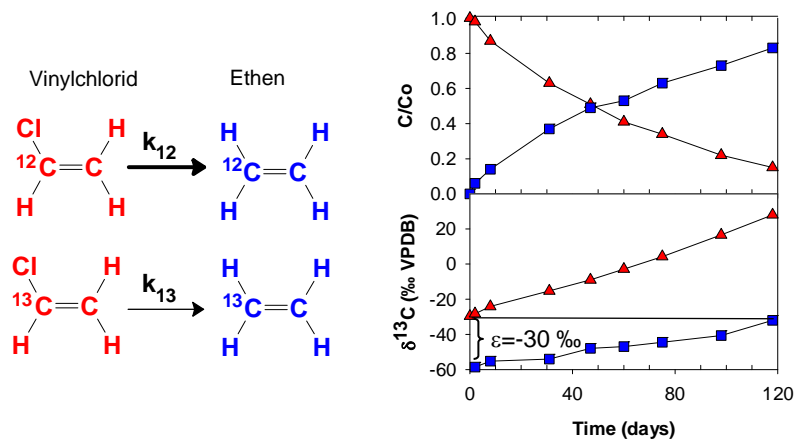


Rayleigh Gleichung:

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_0 + \epsilon \cdot \ln \frac{C}{C_0}$$

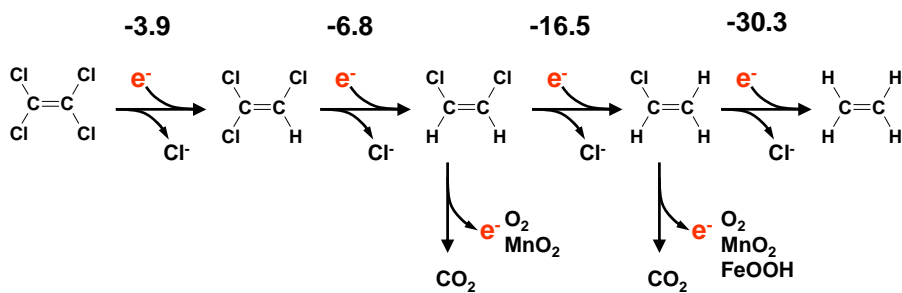
$\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnis(‰)
 $\delta^{13}\text{C}_0$ Ausgangsisotopenverhältnis (‰)
 C Konzentration
 C_0 Ausgangskonzentration
 ϵ Anreicherungsfaktor (‰)

Isotopenverhältnis des Abbauprodukts (Ethen)

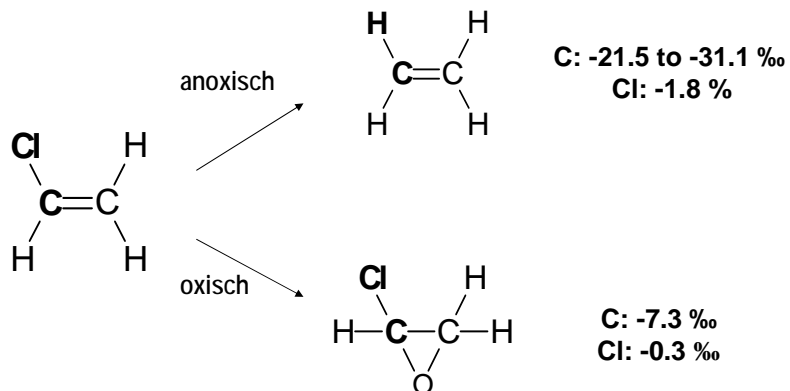


Ref: Hunkeler, D., Aravena, R., Cox, E., 2002.
Environmental Science and Technology, 36, 3378-3384.

Anreicherungs-faktoren für verschiedene Abbauschritte

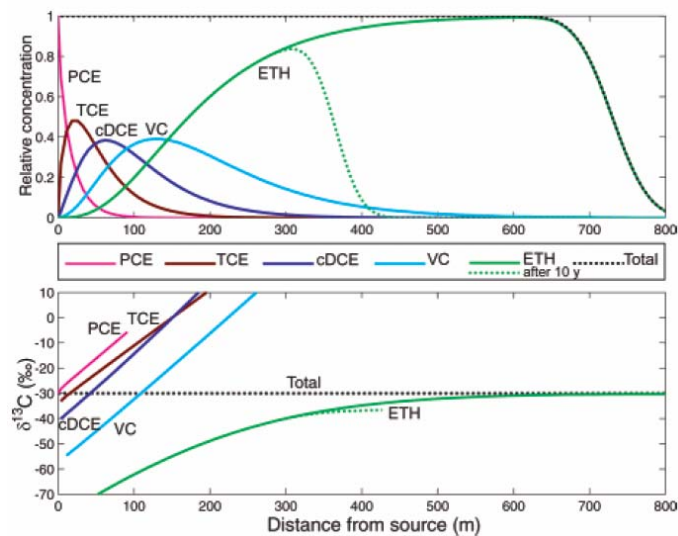


Anreicherungs-faktoren für oxischen und anoxischen Abbau von Vinylchlorid



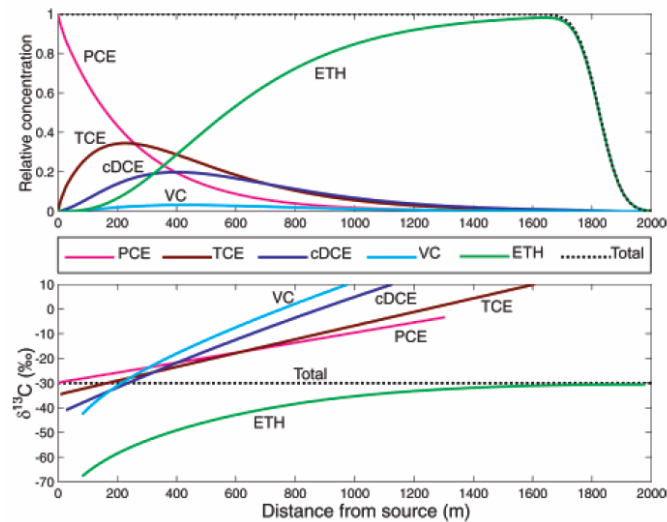
Ref: Hunkeler D et al., 2002, ES&T, 36, 3378-3384; Hunkeler D, Aravena R, 2000, AEM, 66, 4870-4876; Chu K-H et al., 2004, ES&T, 38, 3126-3130; Hirschorn et al, 2004, ES&T, 38, 4775-4781.

Isotopenverhältnisse beim schrittweisen Abbau von PER Abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit



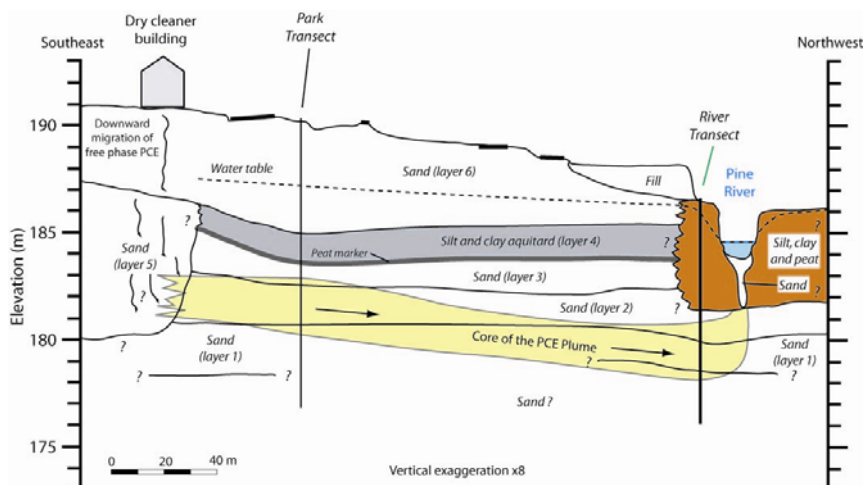
Ref. Van Breukelen et al., 2005 Environmental Science & Technology.

Isotopenverhältnisse beim schrittweisen Abbau von PER Zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit

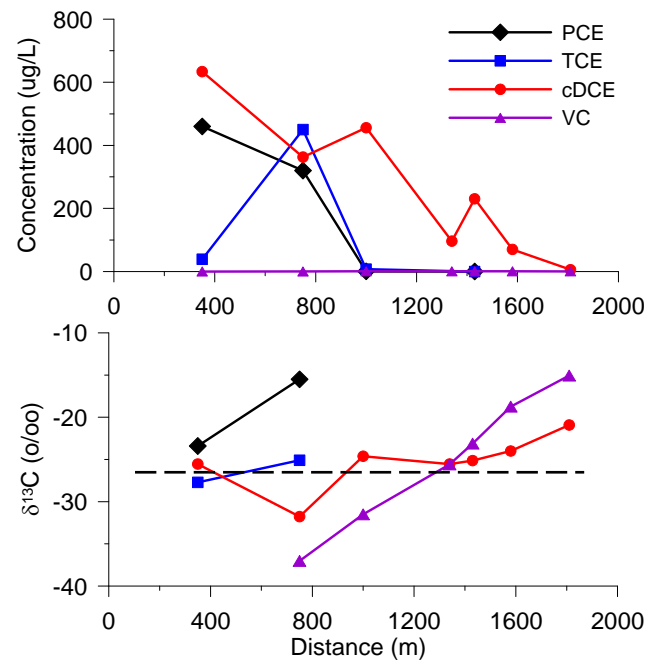
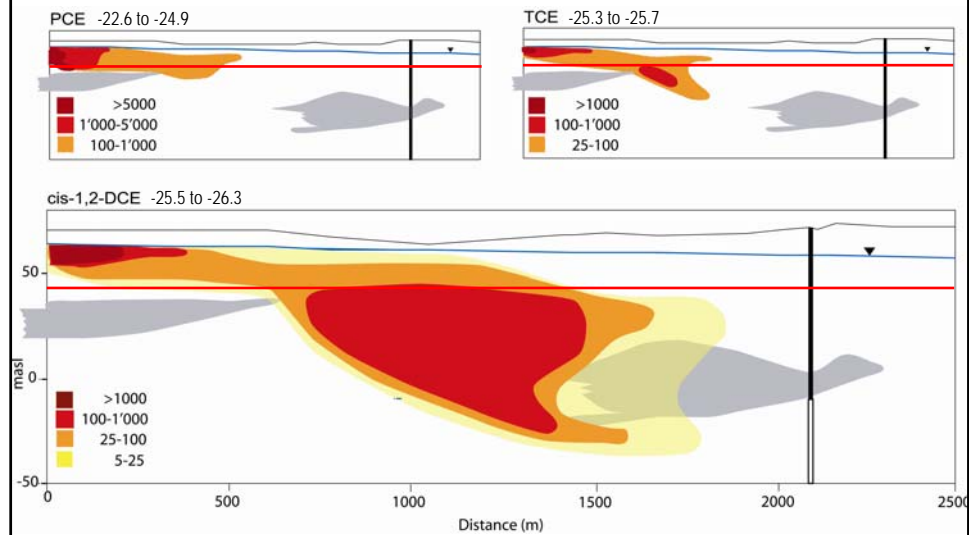


. Ref. Van Breukelen et al., 2005 Environmental Science & Technology

Fallbeispiel unterschiedliche Quellen von PER



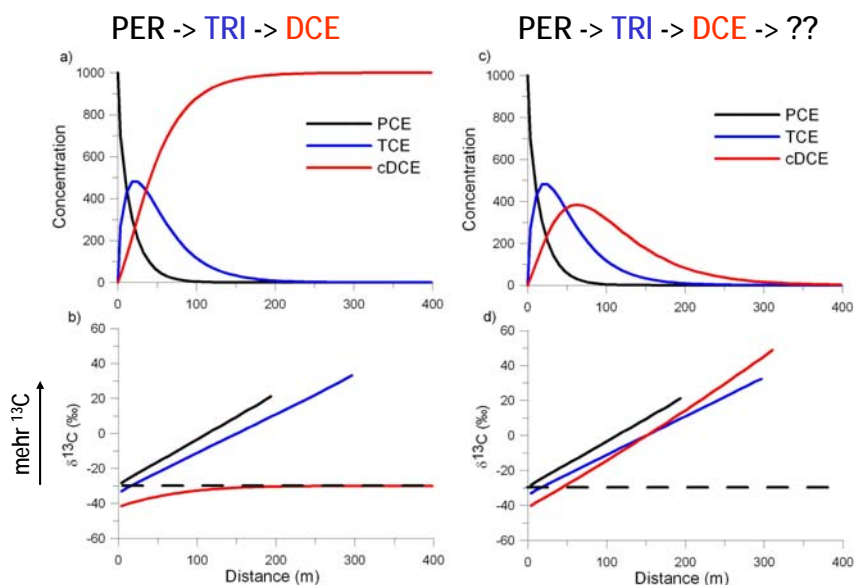
Konzentration an chlorierten Ethenen (ug/L)



Qualitative Datenauswertung

- **Isotopenverhältnis des Ausgangsprodukts (PER oder TRI)**
 - **Prinzip:** Zunahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes weist auf Abbau hin
 - Hinweise:
 - Abbau des Ausgangsprodukts ist meist nicht der limitierende Abbauschritt -> Nachweis dass Zwischenprodukte auch abgebaut werden
 - Isotopenverhältnis des Ausgangsprodukts kann auch durch Desorption oder Auflösung von DNAPL beeinträchtigt sein
- **Isotopenverhältnis eines Zwischenprodukts**
 - Prinzip: Wenn ein Zwischenprodukt nicht weiter abgebaut wird nähert sich dessen $\delta^{13}\text{C}$ dem ursprünglichen Wert des Ausgangsprodukts. Wird ein Zwischenprodukt "schwerer" ($\delta^{13}\text{C}$ positive) als der Ausgangswert deutet dies auf einen starken Abbau des Zwischenproduktes hin.

Isotopenverhältnisse beim schrittweisen Abbau von PER



Qualitative Datenauswertung - Fortsetzung

- **Vergleich der Isotopenverhältnisse von zwei aufeinanderfolgenden Zwischenprodukten der Abbaukette**
 - Prinzip: Ist das Isotopenverhältnis des zweiten Zwischenprodukts positiver (schwerer) deutet dies auf einen raschen Abbau des zweiten Zwischenproduktes hin

Quantitative Datenauswertung Rayleigh Gleichung

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_0 + \varepsilon \cdot \ln \frac{C}{C_0} = \delta^{13}\text{C}_0 + \varepsilon \cdot \ln f$$

Noch nicht abgebauter Anteil f

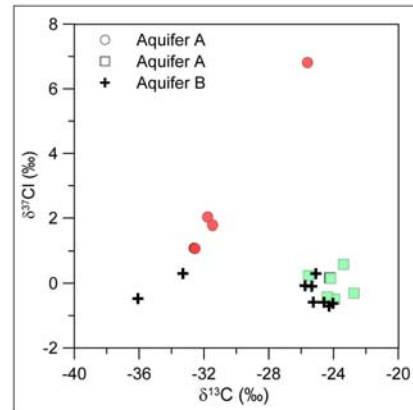
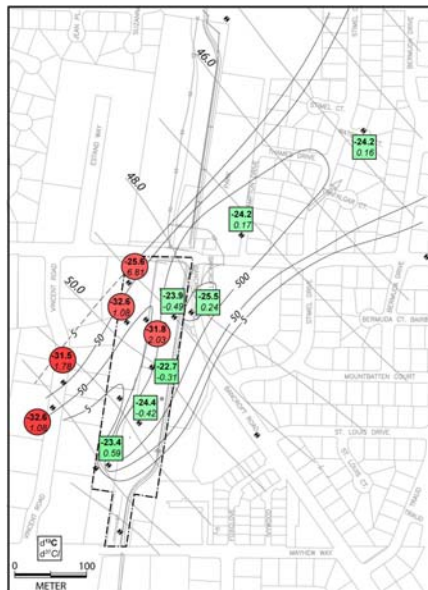
$$f = \exp((\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_0) / \varepsilon)$$

Abgebauter Anteil B

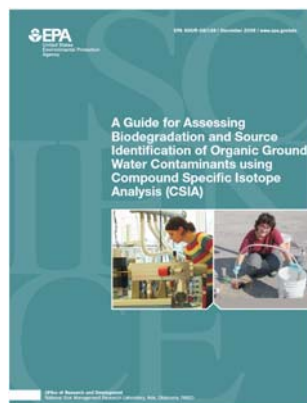
$$B = 1 - f$$

$\delta^{13}\text{C}$	Isotopenverhältnis(‰)
$\delta^{13}\text{C}_0$	Ausgangsisotopenverhältnis (‰)
ε	Anreicherungsfaktor (‰)

Fallbeispiel unterschiedliche Quellen und Abbau



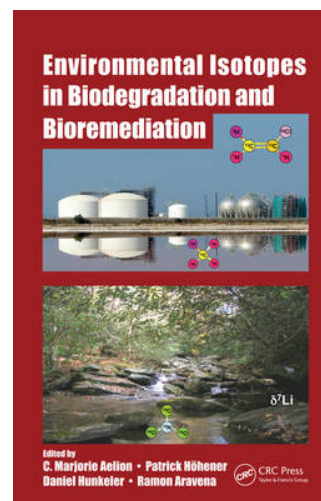
Weiterführende Literatur



A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA)

Daniel Hunkeler
University of Neuchâtel, Center of Hydrogeology,
Neuchâtel, Switzerland
Rainer U. Meckenstock
Institute of Groundwater Ecology, Neuhberg, Germany
Barbara Sherwood Lollar
University of Toronto, Ontario, Canada
Torsten C. Schmidt
University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany
John T. Wilson
National Risk Management Research Laboratory, U.S.
Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma, USA

<http://www.epa.gov/ada/pubs/reports/600r08148/600r08148.pdf>



Edited by
C. Marjorie Aelion • **Patrick Hühner**
Daniel Hunkeler • **Ramon Aravena**

CRC Press
Taylor & Francis Group