

waterloopkundig laboratorium  
delft hydraulics laboratory

haalbaarheidsstudie naar de modellering van  
zware metalen met het model CHARON door  
toepassing op het systeem Ketelmeer-IJsselmeer

verslag onderzoek

---

S 578 - S 457

januari 1985

---

haalbaarheidsstudie naar de modellering van  
zware metalen met het model CHARON door  
toepassing op het systeem Ketelmeer-IJsselmeer

verslag onderzoek

---

S 578 - S 457

januari 1985

## INHOUD

1.0	Inleiding . . . . .	1
1.1	Achtergrond, doelstelling en verantwoording . . . . .	1
1.2	Werkwijze . . . . .	1
1.3	Opbouw van het rapport, wegwijzer . . . . .	3
2.0	Beschikbaarheid en verwerking van gegevens . . . . .	4
2.1	Makrochemie . . . . .	4
2.2	Mikrochemie . . . . .	5
2.2.1	Beschikbare gegevens . . . . .	5
2.2.2	Verwerking van gegevens tot invoerbestanden . . . . .	6
3.0	Het waterkwaliteitsmodel CHARON . . . . .	9
3.1	Modelformuleringen . . . . .	10
3.2	De chemische systeemdefinitie . . . . .	14
3.2.1	Komplexatie . . . . .	15
3.2.2	Adsorptie aan ijzer(III)hydroxide . . . . .	17
3.2.3	Absorptie door fytoplankton en detritus . . . . .	19
3.2.4	Adsorptie aan zwevend slib . . . . .	21
3.2.5	Teruglevering door de bodem . . . . .	24
3.2.6	Fraktionering reversibel/irreversibel . . . . .	25
3.2.7	Sedimentatie en resuspensie . . . . .	26
4.0	Kalibratie en berekeningsresultaten . . . . .	28
4.1	Makrochemie . . . . .	28
4.2	Mikrochemie . . . . .	29
4.2.1	Aanpak . . . . .	29
4.2.2	Resultaten . . . . .	30
4.2.3	Konklusies aangaande de modelresultaten . . . . .	37
5.0	Diskussie, konklusies en aanbevelingen . . . . .	38
5.1	Diskussie rond de problemen voor de modellering . . . . .	38
5.2	Oordeel omtrent de mogelijkheden voor modellering . . . . .	40
5.3	Aanbevelingen ten aanzien van toekomstig onderzoek . . . . .	40
	Referenties . . . . .	42
	Figurenlijst . . . . .	45

## 1.0 INLEIDING

### 1.1 ACHTERGROND, DOELSTELLING EN VERANTWOORDING

Aan het eind van 1982 werd door Rijkswaterstaat aan het Waterloopkundig Laboratorium (WL) de opdracht verleend tot het uitvoeren van een haalbaarheidsstudie aangaande de modellering van zware metalen in zoete oppervlaktewateren. Terwijl de studie werd gefinancierd door Rijkswaterstaat in het kader van de financiële ondersteuningsregeling voor het WL (1982), werd de inhoudelijke begeleiding van de studie in handen gegeven van het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater (RIZA).

In overleg met de door het RIZA ingestelde begeleidingsgroep werd besloten de studie te richten op het uittesten van het chemische model CHARON op het systeem Ketelmeer-IJsselmeer. Het gegeven, dat reeds een aanzienlijke ontwikkeling van CHARON ten aanzien van de zware metalen had plaatsgevonden binnen een ander projekt (Smits et al., 1983) heeft in sterke mate tot deze keuze bijgedragen. In de vorm van CHARON was immers een veelbelovend model voor zware metalen ter beschikking gekomen. Als testsysteem werd het systeem Ketelmeer-IJsselmeer gekozen, omdat hier de beschikbaarheid van gegevens het grootst was. De andere belangrijke reden werd gevormd door de omstandigheid, dat voor wat betreft de makrochemie en de waterbalans rechtstreeks gebruik kon worden gemaakt van de gegevens, die reeds in het kader van het projekt 'Eutrofieringsmodel IJsselmeer' (de Rooij et al., 1982) waren verzameld en verwerkt. Hiermee was de periode, die voor studie in aanmerking kwam, afgebakend tot de jaren 1976 tot en met 1979.

De doelstellingen van de haalbaarheidstudie zijn nu te formuleren als:

- het uittesten van het model CHARON op het systeem Ketelmeer-IJsselmeer,
- het achterhalen van de tekortkomingen van het huidige model,
- het aangeven van de noodzakelijke verbeteringen,
- het doen van aanbevelingen ten aanzien van toekomstig onderzoek en meetprogramma's.

De studie werd voor het WL uitgevoerd en gerapporteerd door drs E. Stutterheim en ir J.G.C. Smits, die tevens de coordinatie verzorgde. De begeleidingsgroep vanuit Rijkswaterstaat bestond bovendien uit dr W.A. Bruggeman, ir P.S. Griffioen (beiden RIZA) en dr G.Th.M. van Eck (Deltadienst Milieu en Inrichting).

### 1.2 WERKWIJZE

Voor de te modelleren zware metalen werden cadmium, koper en zink gekozen. Enerzijds zijn hiervoor meetgegevens beschikbaar en anderzijds had de reeds plaatsgevonden modelontwikkeling zich tot deze drie metalen beperkt. Voor lood, chroom, nikkel en kwik waren nog geen modelparameters beschikbaar. Kwantificering van die parameters door middel van literatuuronderzoek en testberekeningen was

binnen de onderhavige studie niet mogelijk. Bovendien zijn de gehalten van kwik in het IJsselmeer zo laag, dat de aanwezigheid van dit metaal niet problematisch voor de waterkwaliteit wordt geacht.

Overeenkomstig het bovengenoemde eutrofieringsonderzoek werd het systeem Ketelmeer-IJsselmeer ingedeeld in drie kompartimenten (figuur 1.1). De scheiding tussen de twee kompartimenten van het IJsselmeer ligt daar waar de concentratie gradienten het steilst zijn, zodat de concentraties binnen de afzonderlijke kompartimenten slechts in beperkte mate variëren. Voor het stoftransport tussen de kompartimenten wordt alleen het advectief transport, dat volgt uit de waterbalans van het gehele systeem, in rekening gebracht. Het dispersief transport werd verwaarloosd bij gebrek aan gegevens omtrent de grootte van de dispersiecoëfficiënt. Bij de genoemde eutrofieringsstudie bleek dit niet tot grote onnauwkeurigheden te leiden.

Per kompartiment werd met behulp van meetgegevens van de zware metalen en het reeds voorhanden zijnde bestand met makrochemische gegevens en waterbalansgegevens invoerbestanden voor CHARON aangemaakt. Gekozen werd voor de gegevens van de jaren 1977/78, omdat voor deze jaren de beschikbaarheid van gegevens het grootst was.

De makrochemische en biologische systeemdefinities (beschrijving chemische samenstelling, fytoplankton soorten en processen) werden ontleend aan de definities, die voor de Rijnlandse meren werden gebruikt (Smits et al., 1985). De makrochemische definitie wijkt slechts in beperkte mate af van degene, die voor het IJsselmeer werd ontwikkeld (de Rooij et al., 1982). De biologische systeemdefinitie is tijdens het eutrofieringsonderzoek voor de Rijnlandse meren echter geheel vernieuwd.

Voor de chemische systeemdefinitie van de zware metalen werd als uitgangspunt die van de Put van Heenvliet (Smits et al., 1983) gebruikt. De systeemdefinitie werd vervolgens uitgebreid met adsorptie van zware metalen aan gesuspendeerd slib. Het hiervoor gebruikte deelmodel is ontwikkeld in het kader van een aantal projecten, die in het teken van de verspreiding van mikroverontreinigingen uit baggerspeciedepots stonden. Het deelmodel wordt beschreven in onder andere Smits et al. (juni 1984) en Smits et al. (oktober 1984).

Aan de hand van nieuwe inzichten is het deelmodel voor de adsorptie van zware metalen aan fytoplankton herzien. Voorts zijn enkele modelparameters ten aanzien van de complexatie van metalen met opgelost organisch materiaal aangepast op basis van nieuwe literatuurgegevens.

Het zo verkregen model is toegepast op de kompartimenten 1 en 3. Naar aanleiding van de berekeningsresultaten en vergelijking daarvan met de metingen zijn enkele modelparameters aangepast binnen acceptabele grenzen. Dit geldt met name de diverse adsorptieparameters en sedimentatiesnelheden. Voorts is het aan gesuspendeerd slib geadsorbeerde zware metaal gesplitst in een reversibel gebonden fraktie en een irreversibel gebonden fraktie. Tenslotte is via kalibratie de snelheid van de teruglevering van opgelost metaal door de bodem als sluitpost vastgesteld.

Aan de hand van een analyse van de resultaten werd een oordeel geformuleerd met betrekking tot de mogelijkheden omtrent de modelering van zware metalen in zoet (stagnant) oppervlaktewater.

### 1.3 OPBOUW VAN HET RAPPORT, WEGWIJZER

In hoofdstuk 2 worden de beschikbare gegevens besproken. Hierbij wordt ingegaan op het gebruik, dat van deze gegevens werd gemaakt, en de verwerking tot invoerbestanden van het model CHARON.

De achtergrond van het model CHARON wordt kort geschetst in hoofdstuk 3. Voor de exacte en volledige beschrijving van de theorie en mathematische formuleringen wordt verwezen naar het speciaal hiervoor opgestelde rapport (de Rooij, 1985). Tevens worden in dit hoofdstuk de gehanteerde systeemdefinities (samenstelling en processen) voor het oppervlaktewater van het Ketelmeer en IJsselmeer behandeld.

Hoofdstuk 4 gaat in op de wijze, waarop het uittesten van CHARON heeft plaatsgevonden in de vorm van een kalibratie. Met name de invulling van diverse modelparameters wordt daar aan de orde gesteld. Daarop volgt de behandeling van de modelresultaten en worden enige globale konklusies met betrekking tot deze resultaten gegeven.

Het rapport wordt afgesloten met een discussie in hoofdstuk 5. Uit deze discussie wordt een oordeel omtrent de mogelijkheden voor de modellering van zware metalen in zoet (stagnant) oppervlaktewater gedestilleerd. Tenslotte worden enige aanbevelingen gedaan ten aanzien van toekomstig onderzoek.

## 2.0 BESCHIKBAARHEID EN VERWERKING VAN GEGEVENS

### 2.1 MAKROCHEMIE

Voor de berekening van de makrochemie met CHARON zijn de volgende gegevens benodigd:

- waterbalansgegevens,
- concentraties van verbindingen in de ingaande stromen, inclusief fytoplankton,
- meteorologische gegevens (windsnelheid en instraling),
- fysische gegevens (watertemperatuur en achtergrond-extinctie),
- concentraties van de verbindingen in het te modelleren systeem, inclusief fytoplankton.

Al deze gegevens waren voor de periode 1976-1979 reeds in een verwerkte vorm beschikbaar, daar ze gebruikt werden voor het projekt 'Eutrofieringsmodel IJsselmeer'. Voor de achtergrond van de gegevens en de verwerking ervan tot invoerbestanden voor CHARON wordt dan ook naar het bijbehorende rapport verwezen (de Rooy et al., 1982). De bestanden van 1977/1978 zijn voor de onderhavige studie gebruikt, omdat juist voor deze jaren de beschikbaarheid van gegevens omtrent de zware metalen cadmium, koper en zink het grootst was.

De gegevens omtrent de concentraties van verbindingen zijn daarbij afkomstig van het routinematig meetnet van het RIZA. De concentraties in de IJssel bij Kampen zijn gebruikt voor de kwantificering van de belastingen op het Ketelmeer. De concentraties in het Ketelmeer en IJsselmeer zijn gebruikt voor zowel de kwantificering van de belastingen van het ene op het andere kompartiment (zie hieronder voor de kompartimentering) als voor de toetsing van de berekende concentraties.

Indien CHARON als zelfstandig model wordt toegepast, wordt de fytoplankton biomassa als randvoorwaarde aan het model opgelegd (zie par. 3.1). Op grond van de kennis van de soortensamenstelling van het Ketelmeer en IJsselmeer is de fytoplankton biomassa, afgeleid van gemeten chlorofyl, verdeeld over de soorten:

- diatomeeen (hele jaar) en Microcystis (zomer halfjaar) in het Ketelmeer,
- diatomeeen (voorjaar), groenwieren en Microcystis (resterend deel van het jaar) in het IJsselmeer.

Bij het bovengenoemde projekt werd het systeem Ketelmeer-IJsselmeer opgedeeld in drie kompartimenten in verband met de concentratie gradienten, die zich met name op de scheiding Ketelmeer-IJsselmeer en in het zuidelijke deel van het IJsselmeer voordoen (figuur 1.1 en Tabel 2.1). De gradient verloopt niet gelijkmatig, maar min of meer trapsgewijs. De kompartimenten zijn zodanig gekozen, dat de steilste delen van de gradient samenvallen met de grenzen van de kompartimenten. De meetgegevens van de zware metalen uit het ZMAS-onderzoek (zie hieronder) bevestigen dit beeld. Daarom is de geschetste kompartimentering ook in de onderhavige studie toegepast.

In de modellering met CHARON wordt een kompartiment als homogeen gemengd beschouwd. Voor elk kompartiment is een volledig invoerbestand nodig, opdat het model op elk afzonderlijk kompartiment kan worden toegepast. Het is met CHARON ook mogelijk de kompartimenten tegelijkertijd en via stoftransport onderling gekoppeld te simuleren. Dit is in de onderhavige studie echter nog niet relevant geoordeeld, daar het hier gaat om een beoordeling van de haalbaarheid van de modellering van zware metalen en niet om een zo perfect mogelijk modellering.

Tabel 2.1  
Geometrische gegevens van de kompartimenten van het systeem  
Ketelmeer-IJsselmeer.

Kompartiment No	Oppervlakte km <sup>2</sup>	Gem. diepte m	Inhoud 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>
1	35.6	2.73	97.8
2	194.3	3.95	767.5
3	952.4	4.36	4152.4

NB: Gemiddelde diepte is berekend t.o.v. -0.3 m NAP.

## 2.2 MIKROCHEMIE

### 2.2.1 Beschikbare gegevens

Voor de gegevens ten aanzien van de mikrochemie zijn naast de makrochemische gegevens benodigd:

- concentraties opgelost en totaal metaal (Cadmium, Koper en Zink) in de ingaande stromen en in het te modelleren systeem,
- concentraties zwevend slib in de ingaande stromen en het te modelleren systeem (zie voor rol in modellering par. 3.2.4). Het zwevend slib is hier gedefinieerd als de totale hoeveelheid zwevend stof verminderd met de fytoplankton biomassa en detritus.

De gegevens van de variabelen worden gebruikt voor zowel de kwantificering van de belastingen als de kalibratie van het model.

Voor de metalen stonden twee bronnen ter beschikking, het reeds genoemde routinematige meetprogramma van het RIZA en het onderzoek 'Zware Metalen in Aquatische Systemen' (Salomons en Kerdijs, 1984). Voor de modelberekeningen is alleen gebruik gemaakt van de RIZA-gegevens. Deze vormen de meest complete en omvangrijke set gegevens. De bronnen konden niet beide worden gebruikt, daar er systematische verschillen tussen bestaan. De voor ZMAS gemeten gehalten zijn over het algemeen hoger dan degene, die het RIZA opgeeft. De ZMAS-gegevens zijn echter wel gebruikt bij de invulling van de metaal gehalten voor kompartiment 2, zoals hieronder zal blijken.



In het routinematig meetprogramma van het RIZA worden de opgelost en totaal metaal gehalten in het traject IJssel - afsluitdijk in de jaren 1977/78 gemeten op 6 lokaties (zie ook figuur 1.1):

- In de IJssel bij Kampen met een frekwentie van 8 maal per jaar,
- punt IJ-12 in het Ketelmeer (kompartment 1) met een frekwentie van 12 maal per jaar,
- punten IJ-23, Andijk, IJ-1 en IJ-2 in het IJsselmeer (kompartment 3) met een frekwentie van 12 maal per jaar.

Gekonstateerd kan worden, dat voor kompartment 2 geen gegevens van de zware metalen beschikbaar zijn.

De gegevens omtrent zwevend stof zijn afkomstig uit het routinematige meetprogramma van het RIZA, gemeten op alle lokaties van het traject IJssel - afsluitdijk.

### 2.2.2 Verwerking van gegevens tot invoerbestanden

Het model CHARON heeft om tijdsafhankelijke berekeningen uit te kunnen voeren voor elke week de gehalten in de ingaande stromen nodig. Uit de bovengegeven meetfrekwenties voor de metalen en zwevend stof blijkt, dat deze niet voor elke week beschikbaar zijn. Dit probleem is ondervangen door stuksgewijze lineaire interpolatie uit te voeren op de gemeten gehalten en zodoende volledige tijdreeksen te genereren. De onnauwkeurigheid van de methode neemt toe naarmate de meetfrekwentie geringer is.

De adsorptie van metaal aan zwevend stof is, zoals blijkt uit de systeem definitie (par. 3.2), gesplitst in adsorptie aan zwevend slib en absorptie door fytoplankton (plus detritus). De gemeten zwevend stof gehalten moesten daarom worden omgerekend naar de zwevend slib gehalten. Dit is gedaan met de volgende vergelijking:

$$\begin{array}{lcl} \text{zwev. slib} & = & \text{zwev. stof} - 0.1138 \text{ chlorofyl} & (2.1) \\ (\text{mg/l}) & & (\text{mg/l}) & (\text{ug/l}) \end{array}$$

De faktor 0.1138 is het produkt van de volgende grootheden, welke alle reeds werden bepaald voor het onderzoek 'Eutrofieringsmodel IJsselmeer' (de Rooij et al., 1982):

- de koolstof-chlorofyl verhouding van fytoplankton (0.035),
- de drooggewicht-koolstof verhouding van fytoplankton (2.5),
- de faktor voor de bijdrage van detritus (1.3),

Alvorens deze bewerking uit te voeren voor de kompartimenten, zijn per kompartment de voor de afzonderlijke meetlokaties beschikbare gegevens gemiddeld.

In de loop van deze studie is het idee verlaten dat al het zwaar metaal in reaktieve vorm aanwezig is. Het deelmodel voor de adsorptie aan zwevend slib was daarmee niet in overeenstemming te

brengen. Op grond hiervan en de analyse-resultaten van Salomons en Kerdijs (1984) is besloten een deel van het aan zwevend slib gebonden metaal als irreversibel gebonden te beschouwen (zie par. 3.2.6). Salomons en Kerdijs onderscheiden door gebruik te maken van een extractie schema vier metaalfrakties, te weten:

1. een uitwisselbare fraktie,
2. een gemakkelijk reduceerbare fraktie,
3. een organische fraktie,
4. een inerte fraktie.

De som van de laatste twee frakties is globaal beschouwd als de irreversibel gebonden fraktie. Op grond van de resultaten van de extractie experimenten werd gevonden, dat de volgende percentages van het aan zwevend slib gebonden metaal irreversibel gebonden zijn:

cadmium - 35% ; koper - 60% ; zink - 25%.

De gehalten van de beide frakties werden als volgt uit het opgelost en totaal metaal gehalte berekend:

$$\begin{aligned} \text{irreversibel-M} &= (\text{totaal-M} - \text{opgelost-M}) \cdot (R/100) & (2.2) \\ \text{reaktief-M} &= \text{totaal-M} - \text{irreversibel-M} \end{aligned}$$

Hierin is R het percentage van het metaal dat irreversibel gebonden is aan zwevend slib. Voordat de omrekening plaatsvond, werden voor kompartiment 3 de voor de afzonderlijke meetlokaties beschikbare gegevens gemiddeld.

Zoals reeds gekonstateerd zijn voor kompartiment 2 geen meetgegevens van de metalen beschikbaar. De gehalten van kompartiment 2 zijn echter wel benodigd voor het invoerbestand van kompartiment 3, daar kompartiment 2 immers de ingaande stroom voor kompartiment 3 levert. Voor de kwantificering van de gehalten van kompartiment 2 is de volgende benaderingswijze gehanteerd. Aan de hand van de gemiddelde gradient van de metaal gehalten over de drie kompartimenten, die uit de ZMAS-meetgegevens kon worden afgeleid, werden de gehalten van kompartiment 2 bepaald uit de door het RIZA gemeten gehalten van de kompartimenten 1 en 3. Hierbij wordt dus aangenomen, dat de gradient voor beide sets meetgegevens hetzelfde is.

De zo verkregen tijdreeksen (reaktief en irreversibel gebonden metaal, zwevend slib) werden toegevoegd aan de reeds voor elk kompartiment bestaande invoerbestanden.

Tot nu toe is alleen gesproken over de hoofdstroom, die afkomstig is van de IJssel. In elk kompartiment is echter sprake van overige belastingen. Deze zijn over algemeen zeer gering (kleiner dan 10 %) in vergelijking met de hoofdstroom. Voor de metaal gehalten van de overige belastingen stonden geen gegevens ter beschikking. Vanwege het geringe belang van de overige belastingen is dit probleem als volgt opgelost. De metaal gehalten in de afvoer van het Zwarte Meer zijn gelijk gesteld aan die van de IJssel, de gehalten in de overige belastingen zijn gelijk gesteld aan nul.

Om een vergelijking van de door het model berekende metaal en zwevend stof gehalten en de gemeten gehalten mogelijk te maken, zijn

de gemiddelde tijdreeksen opgelost en totaal metaal en zwevend stof van de kompartimenten 1 en 3 toegevoegd aan de invoerbestanden voor CHARON. De gemiddelde tijdreeksen van de metalen zijn voor kompartiment 1 gebaseerd op de gegevens van slechts een meetpunt, voor kompartiment 3 op de gegevens van vier meetpunten.

### 3.0 HET WATERKWALITEITSMODEL CHARON

Het waterkwaliteitsmodel CHARON is ontwikkeld in het kader van het samenwerkingsproject WABASIM van de Afdeling Milieu en Inrichting van de Deltadienst en het Waterloopkundig Laboratorium. In combinatie met het fytoplanktonmodel BLOOM II (Los, 1982) is CHARON voor eutrofieringsstudies toegepast op het IJsselmeer, een gedeelte van de randmeren en een aantal meren en plassen van het Hoogheemraadschap van Rijnland. Voor de resultaten wordt verwezen naar de betreffende WL-rapporten en publikaties (Los et al., 1984; de Rooij et al., 1982; Smits et al., 1982 en 1985).

Daarnaast is CHARON gebruikt bij de bestudering van de gevolgen voor de kwaliteit van oppervlaktewater van berging van havenslib in het Oostvoornse Meer (de Rooij en Kerdijs 1980) en de Put van Heenvliet (Smits et al., 1983 en september 1984). Bij de laatstgenoemde studie werd de basis gelegd voor de modellering van mikroverontreinigingen in oppervlaktewater, zware metalen zowel als organische stoffen.

Recentelijk is ten behoeve van het projekt 'Grootschalige Lokatie Berging Baggerspecie' een meerdimensionale versie van CHARON ontwikkeld (de Rooij et al., 1984). Meerdimensionaal CHARON is gebaseerd op de berekening van de chemie in segmenten, waartussen stofoverdracht plaatsvindt. Deze versie is gebruikt voor een tweetal studies ten aanzien van de verspreiding van mikroverontreinigingen vanuit een baggerspeciedepot naar het grondwater (Smits et al., juni 1984 en oktober 1984). Bij deze drie studies werd de modellering van zware metalen verder uitgebouwd, onder andere voor wat betreft adsorptie aan bodemmateriaal.

In par. 3.1 wordt op zeer beknopte wijze de opzet van het model geschetst. Voor uitgebreide beschrijving van de achterliggende theorieën en volledige uitwerking van de mathematische vergelijkingen wordt verwezen naar het betreffende rapport (de Rooij, 1985).

In het geval van de modellering van oppervlaktewater bestaat de invoer voor CHARON uit:

- de chemische systeemdefinitie, de beschrijving van de chemische samenstelling van en de processen in het te modelleren systeem,
- de biologische systeemdefinitie, de beschrijving van de soortensamenstelling en chemische samenstelling van fytoplankton en van de voor fytoplankton relevante processen (zoals primaire produktie, respiratie en sterfte),
- gegevens, die de tijdsafhankelijkheid van het te modelleren systeem bepalen, zoals de belastingen (water en concentraties, inclusief fytoplankton), de meteorologische gegevens (watertemperatuur, wind en instraling) en de fytoplankton biomassa (voor CHARON als zelfstandig model).

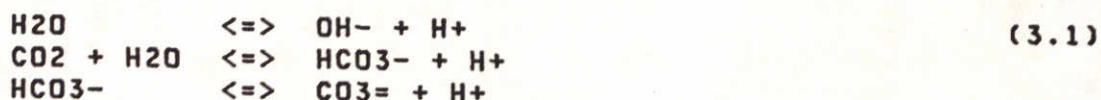
De chemische systeemdefinitie wordt in par. 3.2 slechts besproken voor zover het de chemie van de zware metalen betreft, de mikrochemie. Voor de makrochemische en biologische systeemdefinities wordt verwezen naar de beschrijving in het rapport over de 'Eutrofieringsstudie Rijnland' (Smits et al., 1985).

Het model CHARON berekent en levert uitvoer van:

- de concentraties van alle verbindingen in mg/l of molen/l voor elke week,
- de netto primaire produktie per fytoplanktonsoort per tijdstap (meestal een halve week) in mg drw/m<sup>3</sup> op basis van gemeten chlorofyl gehalten,
- de fluxen van alle processen in g/m<sup>2</sup> per kwartaal en per jaar. Onder een flux van een proces wordt verstaan de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid wordt omgezet in dat proces.

### 3.1 MODELFORMULERINGEN

Het model berekent de chemische samenstelling van een aquatisch systeem als resultante van belastingen, uitwisseling met lucht en bodem, interne processen en afvoer. Onder chemische samenstelling vallen hier niet alleen de chemische verbindingen, maar ook het fytoplankton. De verbindingen worden opgebouwd gedacht uit componenten, die zijn te beschouwen als eenduidig gekozen combinaties van atomen. Dat wil zeggen dat de ene component niet kan worden samengesteld uit een lineaire combinatie van de andere componenten. Deze opzet wordt geïllustreerd aan de hand van het simpele voorbeeld van kooldioxide, opgelost in zuiver water. Voor de dissociatie-evenwichten van dit systeem gelden de volgende reactie-vergelijkingen:



Dit systeem bevat zes verbindingen, die alle kunnen worden samengesteld met behulp van drie componenten, hetgeen kan worden weergegeven met behulp van een matrix:

Verbinding	Komponent		
	H+	OH-	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
H+	1	0	0
OH-	0	1	0
H <sub>2</sub> O	1	1	0
CO <sub>2</sub>	-1	-1	1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1	0	1
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	-2	0	1

De verbindingen worden verdeeld in relatief snel reagerende evenwichtsverbindingen en langzame reaktanten en kunnen voorkomen in gasvormige, vloeibare en vaste fasen. De eerste zijn onderhevig aan reacties, die zodanig snel verlopen, dat ze voortdurend hun evenwichtskoncentraties hebben. Een voorbeeld wordt gevonden in de

verbindingen, die deelnemen aan zuur-base reacties. De langzame reaktanten nemen deel aan processen, die traag verlopen ten opzichte van de tijdstap van het model (enkele dagen). Een voorbeeld is organische stof, die langzaam wordt afgebroken door bacterien. Bij de langzame reaktanten wordt voorts onderscheid gemaakt tussen fytoplankton en overige langzame reaktanten. Het model is voor de berekening van een dergelijk systeem voorzien van een drietal modules. Deze zijn respectievelijk:

- Een moduul voor de evenwichtsreacties, waarin op basis van evenwichtsformuleringen de verdeling van componenten over de verbindingen, voorkomend in verschillende fasen, in het evenwichtssysteem wordt berekend.
- Een moduul voor de langzame processen, waarin op basis van kinetische formuleringen de verandering van de hoeveelheid componenten in de langzame reaktanten wordt berekend. De verandering leidt tot een daarmee evenredige onttrekking of toelevering van componenten aan het evenwichtssysteem.
- Een moduul voor fytoplankton, waarin de hoeveelheden levend fytoplankton, gesuspendeerd detritus, bezonken detritus en hieruit geproduceerde inerte organische stof wordt berekend. Dit alles leidt eveneens tot verandering van de hoeveelheid componenten in het evenwichtssysteem.

In het afzonderlijke model CHARON (niet gekoppeld aan BLOOM II) wordt de fytoplankton biomassa niet berekend doch ingevoerd op basis van gemeten chlorofyl gehalten. Het model berekend wel de de netto primaire produktie en de sterfte van het fytoplankton.

De weg, die het model volgt om de chemische samenstelling inclusief het fytoplankton te berekenen, is globaal de volgende. Voor het tijdstip  $t=0$  worden de hoeveelheden van de totaal in het systeem aanwezige componenten aan het model opgegeven. Daarnaast wordt tevens aangegeven, hoeveel van deze componenten moet worden toebedeeld aan de langzame reaktanten. Het evenwichtsmoduul berekent vervolgens de concentratie van de evenwichtsverbindingen uit het overgebleven deel van de componenten. Hiertoe wordt een tweetal basisvergelijkingen gehanteerd. De wet van behoud van massa zegt dat de som van de hoeveelheden van een komponent in alle verbindingen konstant is. Dit is te beschrijven met:

$$\sum_j a_{ij} \cdot x_j = b_i \quad (3.2)$$

Hierin is  $a_{ij}$  de matrixkoefficient of stochiometrische konstante van de komponent  $i$  in verbinding  $j$ ,  $x_j$  de hoeveelheid van verbinding  $j$  en  $b_i$  de totale in het systeem aanwezige hoeveelheid van komponent  $i$ . De hoeveelheden worden uitgedrukt in molen per  $m^2$ .

De thermodynamica leert dat als een systeem in chemisch evenwicht verkeert, de totale Gibbs-energie van het systeem zijn minimale

waarde heeft. Voor de totale Gibbs-energie van het systeem kan worden geschreven:

$$G = R.T.\sum_j x_j(c_j + \ln x f_j) \quad (3.3)$$

$$F = G/(R.T) \quad (3.4)$$

Hierin is  $c_j$  de dimensieloze relatieve Gibbs-parameter van de verbinding  $j$ ,  $x f_j$  de molfractie hiervan,  $T$  de absolute temperatuur en  $R$  de gaskonstante.  $G$  is de som van de Gibbs-energieën van alle verbindingen. In het model wordt daarentegen ter vereenvoudiging gerekend met de grootte  $F$ , zodat temperatuur en gaskonstante niet in de berekening behoeven te worden betrokken.

Het stelsel vergelijkingen, dat wordt verkregen met behulp van (3.2) (3.3) en (3.4) is bij aanname van chemisch evenwicht en dus van de minimale waarde van de Gibbs-energie van het systeem voldoende voor een eenduidige oplossing. Met de in een invoerbestand gespecificeerde waarden van parameters  $a$ ,  $b$  en  $c$  wordt het stelsel zodanig met een log-lineaire programmeringstechniek opgelost, dat de grootte  $F$  zijn minimale waarde heeft.

De parameter  $c$  is op de volgende wijze af te leiden uit de kinetische evenwichtsrelatie voor chemische reacties. Voor de reactie



geldt voor de concentraties van de reagerende verbindingen de evenwichtsrelatie:

$$K = \frac{(A).(B)}{(C)} \quad (3.6)$$

Indien de concentraties worden gegeven als molfrakties geldt voor de parameter  $c$  van verbinding  $C$ :

$$c = \Delta c = \Delta G/(R.T) = -\log(K) \quad (3.7)$$

Hierbij wordt de  $c$ -waarde van het reagens  $C$  gedefinieerd als de  $\Delta c$  van de reactie: het verschil van de absolute  $c$ -waarde van  $C$  en de som van de absolute  $c$ -waarden van  $A$  en  $B$ , waarbij de laatste twee gelijk worden gesteld aan nul. Het kiezen van een dergelijk referentie niveau is onvermijdelijk, omdat absolute waarden van  $c$  niet kunnen worden gemeten. Slechts verschillen tussen de  $c$ -waarden van verbindingen kunnen worden bepaald uit evenwichtskonstanten (of partitiec coefficients). De  $c$ -waarden, die voor een standaardtoestand ( $T=25^\circ\text{C}$ , ionsterkte=0,  $P=1\text{ atm}$ ) aan het model worden opge-

geven, kunnen voor de aktuele temperatuur en ionsterkte worden gekorrigeerd.

Na berekening van het evenwicht wordt de eerste tijdstap genomen, waarbij de modulen voor de langzame reaktanten en het fytoplankton berekenen, welke concentraties deze verbindingen zullen hebben op tijdstip  $t = \Delta t$ . De verandering van de concentraties langzame reaktanten wordt beschreven met nulde en/of eerste orde reaktiekinetiek. De algemene differentiaalvergelijking is gelijk aan:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_1 \cdot C_j + k_0 \quad (3.8)$$

Hierin zijn  $k_1$  en  $k_0$  respektievelijk de eerste en nulde orde kinetische snelheidskonstanten,  $C_i$  de concentratie van de langzame reaktant 1 en  $C_j$  de concentratie van verbinding j (ofwel een andere langzame reaktant, ofwel een evenwichtsverbinding). Wanneer vergelijking (3.8) slechts een proces beschrijft zal een van beide  $k$ 's gelijk zijn aan nul. De snelheidskonstanten zijn afhankelijk van de temperatuur volgens:

$$k = k_t^{20} \cdot k^{\frac{(T-20.0)}{t}} \quad (3.9)$$

Per langzame reaktant moeten de konstanten en reagerende verbinding in het invoerbestand van het model worden gespecificeerd.

In de fytoplankton module worden de concentraties van levend en dood fytoplankton (detritus), evenals de hoeveelheden gesedimenteerd detritus en het refractaire (zeer moeilijk afbreekbaar) afbraakprodukt hiervan uitgerekend. Levend fytoplankton wordt in het model per soort gesplitst in fytoplankton ( $x_s$ ), dat reeds aanwezig is aan het begin van de tijdstap, en fytoplankton ( $x_p$ ), dat gedurende de tijdstap wordt geproduceerd. Hiervoor gelden de volgende differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{dx_{s_i}}{dt} = -(M_i + U) \cdot x_{s_i} + I_i \quad (3.10)$$

$$\frac{dx_{p_i}}{dt} = -M_i \cdot x_{p_i} + \Delta x_{p_i} / \Delta t \quad (3.11)$$

De totale levend fytoplankton concentratie is gelijk aan de som van de integratieresultaten van (3.10) en (3.11) De concentraties van de detritus kompartimenten worden berekend met analoge vergelijkingen, waarin sterfte, autolyse, mineralisatie, sedimentatie en uitstroming voorkomen.



In het afzonderlijke model CHARON worden  $x_{s_i}$ ,  $x_{p_i}$  en de netto primaire produktie  $\Delta x_{p_i}$  berekend op basis van gemeten chlorofyl gehalten en sterfte snelheid  $M_i$ , een aan BLOOM II ontleende temperatuursafhankelijke funktie. De konstante  $U$  is de snelheidskonstante van de uitstroming en gelijk aan de reciproke verblijftijd,  $I_i$  is de instroming. Deze worden bepaald aan de hand van uitvoer- en invoerdebiet, per tijdstap in de invoer voor CHARON gespecificeerd.

De verandering van concentraties van langzame reaktanten en de fytoplankton en detritus kompartimenten gedurende de tijdstap leidt tot opname en afgifte van componenten. Nadat de hoeveelheid zich in het evenwichtssysteem bevindende componenten zowel hiervoor als voor instroming en uitstroming is gekorrigeerd, worden de concentraties van de evenwichtsverbindingen op  $t=\Delta t$  uitgerekent. Hierna wordt de volgende tijdstap genomen en de berekening op analoge wijze voortgezet.

Het model wordt toegepast op een waterkolom boven een oppervlak van  $1 \text{ m}^2$  met een hoogte, die gelijk is aan de diepte van het te modeleren aquatische systeem, en een zich daar boven bevindende luchtkolom van zeer grote hoogte. Een voorbeeld van zo'n systeem is te vinden in figuur 3.1, waarin de koolstof cyclus van het oppervlaktewater wordt weergegeven. De evenwichtsprocessen bevinden zich in het centrale blok, terwijl de langzame processen worden gerepresenteerd door de pijlen, die uit het centrale blok komen of er naar toe gaan.

### 3.2 DE CHEMISCHE SYSTEEMDEFINITIE

De systeemdefinitie omvat een beschrijving van zowel de verbindingen, die in het model zijn opgenomen, als de processen, waaraan die verbindingen onderhevig zijn. De systeemdefinitie voor het IJsselmeer, voor zover het de makrochemie betreft, is schematisch weergegeven in figuur 3.2. Voor een verdere beschrijving daarvan wordt verwezen naar het rapport aangaande de 'Waterkwaliteitsmodellering Rijnland' (Smits et al., 1985). In het onderstaande wordt de systeemdefinitie behandeld, voor zover het de mikrochemie van de zware metalen cadmium, koper en zink betreft. Achtereenvolgend worden besproken:

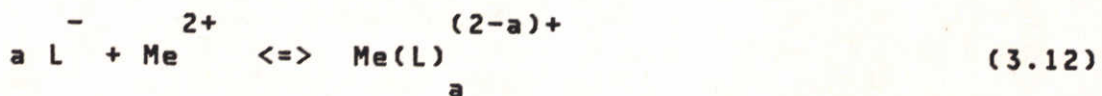
- komplexatie,
- adsorptie aan in het meer geproduceerd ijzerhydroxide,
- absorptie door fytoplankton en detritus,
- adsorptie aan zwevend slib,
- teruglevering door de bodem via het interstitiele water,
- fraktionering reversibel/irreversibel,
- sedimentatie en resuspensie.

Per proces wordt ingegaan op de gekozen formuleringen en parameterwaarden.

### 3.2.1 Komplexatie

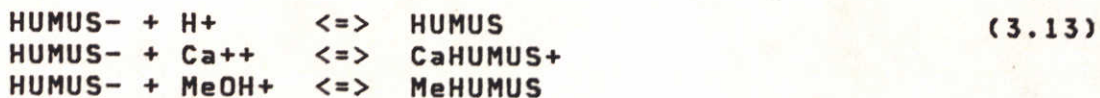
Het verschijnsel complexatie kan worden gedefinieerd als het aangaan van een binding door een positief metaalion met een of meerdere anionen. Deze anionen worden in dit verband ook wel liganden genoemd. Met behulp van evenwichtsberekeningen voor een systeem met de samenstelling van een modaal zoet oppervlaktewater is vastgesteld, dat de volgende liganden van belang zijn: OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, Cl<sup>-</sup> en opgelost humeus organisch materiaal (HUMUS) (Smits et al., 1983).

Alle complexaties worden beschouwd als evenwichtsprocessen, die voor de anorganische liganden met de volgende algemene vergelijking kunnen worden weergegeven:



Alle in het model opgenomen anorganische complexaties, behalve die met Cl<sup>-</sup>, zijn pH-afhankelijk, daar de concentraties van de liganden mede van de pH afhangen.

De complexatie van de zware metalen met het opgelost organisch materiaal wordt beschreven met het volgende stelsel vergelijkingen:



In dit geval is de complexatie van de zware metalen niet alleen afhankelijk van de pH maar ook van de calcium concentratie, waarmee de metalen een competitie aangaan. De pH-afhankelijkheid is gekalibreerd op experimentele gegevens van Stevenson (1976), waarna de gegevens van Mantoura et al. (1978) bij pH=8.0 als ijkpunten zijn gebruikt.

De verbinding HUMUS wordt in het model gesimuleerd als een conserveerbare stof, die noch wordt afgebroken noch wordt geproduceerd. De HUMUS concentratie is dus alleen een functie van de aan- en afvoer, hetgeen voor het IJsselmeer bevredigend bleek te werken. De concentratie in mol/m<sup>3</sup> wordt berekend door de concentratie van opgelost organisch materiaal in g C/m<sup>3</sup> te delen door een molmassa van 2850. Deze molmassa is vastgesteld als een gemiddelde van de waarden, die door Baccini en Suter (1979), Mantoura et al. (1978) en Stevenson (1976) voor in oppervlaktewater opgeloste humeuze organische stof worden gegeven.

De systeemdefinitie voor het model CHARON aangaande de complexaties wordt gepresenteerd in Tabel 3.1. Hierin zijn de verbindingen en de wijze, waarop ze zijn opgebouwd uit de componenten, aangegeven. In Tabel 3.2. zijn de bijbehorende waarden van de Gibbs-energie parameters c aangegeven. Deze zijn afgeleid van evenwichtskonstanten (K, ook wel stabiliteitskonstanten genoemd), die in de literatuur worden gegeven (zie verg. 3.6 en 3.7). De afleiding impliceert een omwerking van de gegeven

konstante naar een dimensieloze konstante, gebaseerd op molfrakties, en vermenigvuldiging met een faktor 2.3 (ln 10). De evenwichtskonstanten gelden voor de vorming van het complex volgens de gegeven reactievergelijkingen, tenzij anders wordt vermeld.

Tabel 3.1

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van complexatie, alle verbindingen zijn opgelost in de fase water.

Verbinding	Komponenten en stochiometrische konstanten			
H+	1.0	H+		
OH-	1.0	OH-		
H <sub>2</sub> O	1.0	H+	1.0	OH-
Cl-	1.0	Cl-		
CO <sub>3</sub> =	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-2.0	H+
HCO <sub>3</sub> -	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1.0	H+
HUMUS	1.0	HUMUS-	1.0	H+
HUMUS-	1.0	HUMUS-		
Ca <sup>++</sup>	1.0	Ca <sup>++</sup>		
CaCO <sub>3</sub>	1.0	Ca <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0	Ca <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CaHUMUS <sup>+</sup>	1.0	Ca <sup>++</sup>	1.0	HUMUS-
Cd <sup>++</sup>	1.0	Cd <sup>++</sup>		
CdOH <sup>+</sup>	1.0	Cd <sup>++</sup>	1.0	OH-
CdCl <sup>+</sup>	1.0	Cd <sup>++</sup>	1.0	Cl-
CdCO <sub>3</sub>	1.0	Cd <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0	Cd <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CdHUMUS	1.0	Cd <sup>++</sup>	1.0	HUMUS-
				-2.0 H+
				-1.0 H+
				1.0 OH-
Cu <sup>++</sup>	1.0	Cu <sup>++</sup>		
CuOH <sup>+</sup>	1.0	Cu <sup>++</sup>	1.0	OH-
CuCl <sup>+</sup>	1.0	Cu <sup>++</sup>	1.0	Cl-
CuCO <sub>3</sub>	1.0	Cu <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =	1.0	Cu <sup>++</sup>	2.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0	Cu <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CuHUMUS	1.0	Cu <sup>++</sup>	1.0	HUMUS-
				-2.0 H+
				-4.0 H+
				-1.0 H+
				1.0 OH-
Zn <sup>++</sup>	1.0	Zn <sup>++</sup>		
ZnOH <sup>+</sup>	1.0	Zn <sup>++</sup>	1.0	OH-
Zn(OH) <sub>2</sub>	1.0	Zn <sup>++</sup>	2.0	OH-
ZnCl <sup>+</sup>	1.0	Zn <sup>++</sup>	1.0	Cl-
ZnCO <sub>3</sub>	1.0	Zn <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0	Zn <sup>++</sup>	1.0	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
ZnHUMUS	1.0	Zn <sup>++</sup>	1.0	HUMUS-
				-2.0 H+
				-1.0 H+
				1.0 OH-

Tabel 3.2

Gibbs-energie parameters c (T=25 °C, ionsterkte=0, P=1 atm)  
voor de metaalkomplexen.

Komplex	log K	c-param.	Bron
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	-34.720	Truesdell en Jones (1974)
CaCO <sub>3</sub>	-	-11.380	,,
CaHUMUS <sup>+</sup>	-	-12.997	Mantoura et al. (1978)
CdOH <sup>+</sup>	-10.08 <sup>1</sup>	-13.038	Turner et al. (1981)
CdCl <sup>+</sup>	1.97	-8.553	,,
CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.10	-36.654	Long en Angino (1977)
CdCO <sub>3</sub>	4.35	-18.049	Turner et al. (1981)
CdHUMUS	5.23	-34.513	Mantoura et al. (1978)
CuOH <sup>+</sup>	-8.00 <sup>1</sup>	-17.827	Turner et al. (1981)
CuCl <sup>+</sup>	0.40	-4.938	,,
CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.70	-38.036	Long en Angino (1977)
CuCO <sub>3</sub>	6.75	-19.559	Turner et al. (1981)
Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>=</sup>	10.69	-32.648	,,
CuHUMUS	9.84	-43.263	Mantoura et al. (1978)
ZnOH <sup>+</sup>	-8.96 <sup>1</sup>	-15.617	Turner et al. (1981)
Zn(OH) <sub>2</sub>	-16.90 <sup>1</sup>	-33.585	,,
ZnCl <sup>+</sup>	0.49	-5.145	,,
ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.10	-36.654	Long en Angino (1977)
ZnCO <sub>3</sub>	4.75	-14.954	Turner et al. (1981)
ZnHUMUS	5.73	-35.664	Mantoura et al. (1978)

1) Voor de reactie: H<sub>2</sub>O + Me<sup>++</sup> <=> MeOH<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>

### 3.2.2 Adsorptie aan ijzer(III)hydroxide

IJzer(III)hydroxide wordt in het IJsselmeer enerzijds aangevoerd door de IJssel en anderzijds in het meer gevormd uit opgelost ijzer, vooral naar mate de pH hoger is. Het opgelost ijzer is afkomstig uit het interstitiele water van het bodemsediment. Van het aangevoerde ijzer is slechts 25 % als reactief beschouwd, (Niet te verwarren met de overige 75 %, die deel uitmaakt van het zwevend slib. Zie par. 3.2.4 !) Het ijzer(III)hydroxide is onderhevig aan sedimentatie met een netto snelheid van 0.7 m/d. De genoemde getallen zijn reeds ten behoeve van het eutrofieringsonderzoek bepaald, daar ook fosfaat aan ijzer(III)hydroxide adsorbeert.

De adsorptie van zware metalen aan ijzer(III)hydroxide is gemodelleerd als een evenwichtsreactie. Het veronderstelde reactiemechanisme is:



De evenwichtskonstante wordt beschreven door:

$$K = \frac{(Me^{++}) \cdot (OH^-) \cdot (Fe(OH)_3)}{(Fe(OH)_4Me^+)} \quad (3.15)$$

Deze relatie is in staat de pH-afhankelijkheid van de adsorptie op bevredigende wijze te beschrijven. Dit bleek uit de kalibratie van deze relatie met behulp van literatuurgegevens, die meestal de vorm hebben van grafieken van het percentage geadsorbeerd metaal versus de pH. Bij de kalibratie zijn een drietal correcties toegepast:

1. Ionsterkte correctie; Hiervoor is gebruik gemaakt van de Davies-formule (Stumm en Morgan, 1981).
2. Vrij beschikbaar oppervlak correctie; De concentratie adsorbens is afhankelijk van de mate waarin het oppervlak reeds is gekomplexeerd met andere deeltjes, zoals calcium ionen. Voor de bepaling van het vrije oppervlak is gebruik gemaakt van gegevens van Balistrieri en Murray (1982), waarbij vrije oppervlakte plaatsen zijn gedefinieerd op basis van de adsorptie van H<sup>+</sup>.
3. Komplexatie correctie; De metaal ionen in oplossing zijn voor een deel gekomplexeerd, zodat de actieve concentratie kleiner is dan de totale concentratie.

Tabel 3.3

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van adsorptie van de metalen aan ijzer(III)hydroxide.

Verbinding	Komponenten en stoichiometrische konstanten			
Fe(OH) <sub>3</sub>	1.0	Fe <sup>+++</sup>	3.0	OH <sup>-</sup>
CdFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0	Fe <sup>+++</sup>	4.0	OH <sup>-</sup> 1.0    Cd <sup>++</sup>
CuFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0	Fe <sup>+++</sup>	4.0	OH <sup>-</sup> 1.0    Cu <sup>++</sup>
ZnFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0	Fe <sup>+++</sup>	4.0	OH <sup>-</sup> 1.0    Zn <sup>++</sup>
CaFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0	Fe <sup>+++</sup>	4.0	OH <sup>-</sup> 1.0    Ca <sup>++</sup>

Tabel 3.4

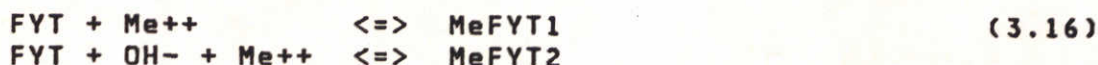
Gibbs-energie parameters c (T=25 °C, ionsterkte=0, P=1 atm) voor de adsorptie van metalen aan ijzer(III)hydroxide.

Verbinding	log K	c-param.	Bron
CdFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-10.79	-32.878	Lion et al. (1982)
CuFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-12.30	-36.355	Laxen en Sholkovitz (1981)
ZnFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-10.38	-31.934	Balistrieri en Murray(1982)
CaFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-9.40	-28.756	Laxen en Sholkovitz (1981)

In Tabel 3.3 wordt de systeemdefinitie voor de adsorptie van metalen aan ijzer(III)hydroxide gepresenteerd. De bijbehorende waarden van de c-parameters zijn ondergebracht in Tabel 3.4. Meer literatuurgegevens zijn te vinden in Smits et al. (1983).

### 3.2.3 Absorptie door fytoplankton en detritus

Van de absorptie van zware metalen aan fytoplankton en detritus is betrekkelijk weinig bekend. Uit literatuurgegevens blijkt, dat de absorptie slechts in beperkte mate van de pH afhankelijk is. Tevens lijkt er sprake te zijn van een zekere soortspecificiteit. Omdat nauwkeurige gegevens ontbreken is bij de modellering van de absorptie pragmatisch te werk gegaan. Deze is gemodelleerd als een evenwichtsreactie, waarvoor de volgende reactievergelijkingen zijn geponeerd:



Hierbij dient te worden opgemerkt, dat de vergelijkingen strikt genomen onjuist zijn, omdat er positieve lading verdwijnt. Dit is voor het model echter irrelevant, omdat lading in het geheel niet in beschouwing wordt genomen.

De bij de vergelijkingen behorende evenwichtskonstanten zijn:

$$K = \frac{(\text{Me}^{++}) \cdot (\text{FYT})}{(\text{MeFYT1})} \quad (3.17)$$

en

$$K = \frac{(\text{Me}^{++}) \cdot (\text{OH}^-) \cdot (\text{FYT})}{(\text{MeFYT2})} \quad (3.18)$$

Analoge vergelijkingen gelden voor de absorptie aan detritus (DET).

De waarden van de evenwichtskonstanten zijn vastgesteld door middel van kalibratie op gegevens omtrent de metaal gehalten in fytoplankton van het Ketelmeer-IJsselmeer, zoals die in het kader van een studie 'Zware Metalen in Aquatische Systemen' zijn verzameld (Salomons en Kerdijs, 1984: fytoplanktonmonsters verzameld met een planktonnet). Hierbij werd getracht de berekende en gemeten partitiec коэффициënten zoveel mogelijk bij elkaar te doen aansluiten, hetgeen een bevredigend resultaat opleverde. De partitiecoefficient is gedefinieerd als:

$$P = \frac{(\text{mg geadsorbeerd metaal/kg adsorbens})}{(\text{mg opgelost metaal/liter})} \quad (3.19)$$

De relatie tussen evenwichtskonstante en partitiec coefficient ziet er als volgt uit:

$$K = a.M.P$$

$$(3.20)$$

Hierin is

K = dimensieloze evenwichtskonstante op basis van molfrakties

M = molaire massa van het adsorbens;  $M(CH_2O) = 30$

a = het aantal molen water in een milliliter; 0.05551

In de geschetste opzet wordt de invloed van de pH geminimaliseerd, immers bij lage pH zal vooral  $Me^{++}$  adsorberen en bij hoge pH  $Me(OH)^+$ . Het netto effect leidt binnen het pH-bereik van het IJsselmeer (7.0 - 9.0) tot vrij konstante partitiec coefficienten voor alle drie de metalen (zie figuur 3.3). Dit beantwoordt aan de reeds gesignaleerde indruk, die men uit literatuurgegevens kan verkrijgen, dat de partitiec coefficient betrekkelijk ongevoelig is voor de pH.

De systeemdefinitie voor de absorptie van metalen door fytoplankton en detritus wordt gegeven in Tabel 3.5. De componenten FYT en DET zijn kunstmatige componenten, die na elke tijdstap van het model gelijk gesteld worden aan de berekende totale biomassa en detritus concentraties. Op deze wijze kan de absorptie toch als evenwichtsproces worden gemodelleerd, terwijl het fytoplankton en detritus onderhevig zijn aan langzame processen. Een daarvan is sedimentatie van detritus (0.7 m/d), hetgeen ook op het geadsorbeerde metaal in rekening wordt gebracht.

Tabel 3.5

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van absorptie van de metalen door fytoplankton en detritus.

Verbinding	Componenten en stochiometrische konstanten		
FYT	1.0	FYT	
DET	1.0	DET	
CdFYT1	1.0	FYT	1.0 Cd <sup>++</sup>
CdFYT2	1.0	FYT	1.0 Cd <sup>++</sup>
CdDET1	1.0	DET	1.0 Cd <sup>++</sup>
CdDET2	1.0	DET	1.0 Cd <sup>++</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>
CuFYT1	1.0	FYT	1.0 Cu <sup>++</sup>
CuFYT2	1.0	FYT	1.0 Cu <sup>++</sup>
CuDET1	1.0	DET	1.0 Cu <sup>++</sup>
CuDET2	1.0	DET	1.0 Cu <sup>++</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>
ZnFYT1	1.0	FYT	1.0 Zn <sup>++</sup>
ZnFYT2	1.0	FYT	1.0 Zn <sup>++</sup>
ZnDET1	1.0	DET	1.0 Zn <sup>++</sup>
ZnDET2	1.0	DET	1.0 Zn <sup>++</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>
			1.0 OH <sup>-</sup>

De bij de definitie behorende waarden van de c-parameters zijn verzameld in Tabel 3.6, vergezeld van de voor het IJsselmeer gemiddeld gemeten partitiec коэффициenten. Het gebruik van deze partitiec коэффициenten in plaats van andere in de literatuur gegeven waarden (zie ook Smits et al., 1983) heeft de volgende voordelen:

- Het betreft metingen aan Nederlands oppervlaktewater.
- Het betreft metingen aan mengkulturen, zodat soortspecificiteit gedeeltelijk wordt vermeden.
- Het zijn ongeveer gemiddelde waarden in vergelijking met andere literatuurgegevens (Laube et al., 1979).

Tabel 3.6

Gibbs-energie parameters c (T=25 °C, ionsterkte=0, P=1 atm) voor de absorptie van metalen door fytoplankton en detritus.

Verbinding	P	c-param.	Bron
CdFYT1	8200	-11.088	Salomons en Kerdijsk (1984)
CdFYT2	tot	-30.068	
CdDET1	12800	-11.088	
CdDET2		-30.068	
CuFYT1	10500	-13.012	Salomons en Kerdijsk (1984)
CuFYT2	tot	-33.376	
CuDET1	11500	-13.012	
CuDET2		-33.376	
ZnFYT1	15300	-10.200	Salomons en Kerdijsk (1984)
ZnFYT2	tot	-29.300	
ZnDET1	21700	-10.200	
ZnDET2		-29.300	

### 3.2.4 Adsorptie aan zwevend slib

Vooraf dient gesteld te worden, dat het adsorptiemodel is ontwikkeld met behulp van gegevens, die betrekking hebben op de adsorptie in water-grond systemen (de Rooij et al., november 1984; Smits et al., juni 1984). Bij een toetsing van het model op gegevens met betrekking tot de adsorptie van zware metalen aan zwevend slib uit het Ketelmeer bleek het model echter ook hier goed te voldoen. Sindsdien wordt het model ook voor de adsorptie aan zwevend slib (zwevend stof verminderd met fytoplankton en detritus, zie par. 2.2.2) in oppervlaktewater gebruikt.

Bij de adsorptie van metalen aan zwevend slib of grond dient men vooral te denken aan adsorptie aan organisch materiaal, kleimineralen (bv. illiet, montmorilloniet, vermiculiet) en de overige bestanddelen (bv. ijzerhydroxiden, mangaanoxiden, calciumcarbonaat en zand). Deze stoffen vertonen ieder een stof-eigen



adsorptief gedrag, met specifieke adsorptiecapaciteit en bindings-energie. Modellerings van adsorptie op basis van de afzonderlijke adsorptieve gedragingen van deze stoffen zou daarom de voorkeur verdienen. De gegevens voor het vaststellen van de parameterwaarden voor dergelijke stof-specifieke adsorpties ontbreken echter grotendeels. Daarom is gezocht naar een adsorptiemodel van meer algemene aard.

De gegevens, die veelal wel in publikaties worden opgegeven, zijn het percentage klei, het percentage organisch materiaal en de 'Cation Exchange Capacity (CEC)' van het bij de experimenten gebruikte bodemmateriaal. De CEC geeft als een maat voor het aantal adsorptieplaatsen een goed inzicht in de totale adsorptiecapaciteit (in equivalenten per kg vaste stof). Grond of zwevend slib wordt daarom ten behoeve van de modellering als een homogeen materiaal gezien met een adsorptie-kapaciteit, die gebaseerd is op de CEC. Om een schatting te kunnen maken van de waarde van de CEC voor het geval, dat hiervan geen meetgegevens beschikbaar zijn, is een multiple regressie model ontwikkeld. Hierbij zijn zoveel mogelijk CEC-metingen uit de beschikbare literatuur gebruikt (Bolt en Bruggenwert, 1976; Shuman, 1975; Harmsen, 1977; McLaren en Crawford, 1973; Udo et al., 1970; Tiller et al., 1969; Tirsch et al., 1979; de Rooij et al., 1984). Als onafhankelijke variabelen zijn de percentages organisch materiaal, klei en rest genomen. Het resultaat van de regressie is:

$$\begin{aligned} \text{CEC (eq./kg dr.stof)} &= 0.0189 \quad \% \text{ Org. stof} + & (3.21) \\ &0.0050 \quad \% \text{ klei} + \\ &0.0002 \quad \% \text{ rest} \end{aligned}$$

$$R = 0.82 \quad (n=115)$$

Met deze relatie is de CEC van het zwevend slib in het systeem Ketelmeer-IJsselmeer gekwantificeerd. Aan de hand van gegevens omtrent de samenstelling van het zwevend slib (van Eck, 1982) is berekend, dat de CEC gelijk is aan 0.505 eq./kg.

Bij de modellering van de adsorptie van metalen aan de CEC dient men rekening te houden met de volgende aspecten:

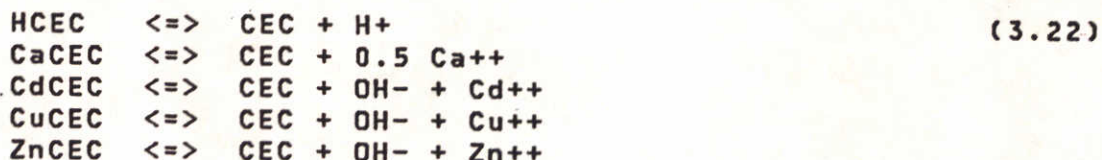
- De adsorptie is pH-afhankelijk.
- Er vindt competitie plaats tussen verschillende ionen in oplossing om de beschikbare adsorptieplaatsen.
- Komplexatie in oplossing beïnvloedt het adsorptiegedrag.
- De adsorptie wordt beïnvloed door de ionsterkte van de oplossing.

Bij de ontwikkeling van het adsorptiemodel is met deze factoren rekening gehouden met uitzondering van de laatste, daar gegevens hieromtrent ontbraken. De invloed van de ionsterkte zal echter niet groot zijn zolang er geen hoge ionsterktes optreden.

Bij de modellering is voorts het uitgangspunt gehanteerd, dat zowel vaste fase als oplossing bij het adsorptie proces wat betreft lading neutraal moet blijven. Dit is alleen mogelijk indien er bij opname van een geladen deeltje uit de oplossing even veel lading aan de oplossing terug wordt geleverd.

In de modelformulering worden de adsorptieplaatsen voorgesteld door de komponent CEC. Het systeem is zodanig geformuleerd dat alle adsorptieplaatsen altijd volledig bezet zijn, hetzij met H<sup>+</sup>, hetzij met Ca<sup>++</sup>, hetzij met een der zware metalen. De pH-afhankelijkheid van de adsorptie is bij calcium ingevoerd als een verdringing van H<sup>+</sup> uit het adsorptie complex, terwijl bij de zware metalen de pH-afhankelijkheid tot stand komt door enerzijds verdringing van H<sup>+</sup> en anderzijds opname van OH<sup>-</sup>. In feite wordt niet het enkelvoudige ion geadsorbeerd, maar het hydroxi-komplex. Dit is noodzakelijk, omdat uit metingen blijkt dat de adsorptie van zware metalen bij stijgende pH nog toeneemt, terwijl vrijwel het gehele adsorptiecomplex reeds bezet is met Ca<sup>++</sup>. Adsorptie van Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> en overige positieve ionen is verwaarloosd. Ze adsorberen minder sterk en hebben ten opzichte van Ca<sup>++</sup> relatief lage concentraties.

Op grond van deze overwegingen is gekozen voor het volgende reactie-mechanisme, waarbij alle adsorptiecomplexen in een vaste fase voorkomen:



Het model is als volgt uitgewerkt. Eerst is het systeem H<sup>+</sup> - Ca<sup>++</sup> - CEC gekalibreerd, waarbij wordt uitgegaan van de veronderstelling, dat deze twee positieve ionen het gehele adsorptiecomplex bezetten. De concentratie van Ca<sup>++</sup> in oplossing is gefixeerd op 100 mg/l. Het systeem is daarna gekalibreerd op de volgende aannamen betreffende de bezetting van het adsorptiecomplex:



In de literatuur zijn gegevens gevonden, die deze aannamen in sterke mate onderschrijven (o.a. Bolt en Bruggenwert, 1976). De gevonden c-parameters zijn vermeld in Tabel 3.8. De c-parameter voor het CaCEC complex is op 0 gedefinieerd.

Vervolgens is het model gekalibreerd voor de zware metalen met gegevens uit de literatuur, die veelal de vorm hebben van adsorptieconstanten (lineair of Langmuir) bij een bepaalde pH. Tenslotte is het model getest op de adsorptie van zware metalen aan zwevend stof in het Ketelmeer, waarvan een uitgebreide dataset ter beschikking was (Salomons en Kerdijs, 1984). Het model blijkt in staat deze metingen met een grote mate van nauwkeurigheid te reproduceren, hetgeen voor zink geïllustreerd wordt door figuur 3.4. Dit neemt niet weg, dat bij de kalibratie van CHARON op het Ketelmeer-IJsselmeer de c-parameters voor Cd en Zn nog in geringe mate moesten worden bijgesteld, teneinde de aldaar gemeten partities te reproduceren, hetgeen samen zou kunnen hangen met ondervoorspelling van de pH.

De systeemdefinitie voor de adsorptie wordt weergegeven in Tabel 3.7. Alle CEC-verbindingen (zwevend slib met metalen) zijn in CHARON onderhevig aan sedimentatie.

De uit de geschetste procedure voortgekomen waarden voor de c-parameters zijn bijeengebracht in Tabel 3.8.

Tabel 3.7

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van adsorptie van de metalen aan zwevend slib, de vaste fase CEC.

Verbinding	Komponenten en stochiometrische konstanten				
HCEC	1.0	CEC	1.0	H+	
CaCEC	1.0	CEC	0.5	Ca++	
CdCEC	1.0	CEC	1.0	Cd++	1.0 OH-
CuCEC	1.0	CEC	1.0	Cu++	1.0 OH-
ZnCEC	1.0	CEC	1.0	Zn++	1.0 OH-

Tabel 3.8

Gibbs-energie parameters c (T=25 °C, ionsterkte=0, P=1 atm) voor de adsorptie van metalen aan zwevend slib.

Verbinding	c-param.	Bron
HCEC CaCEC	-10.8 0.0	Bolt en Bruggenwert (1979) ,,
CdCEC	-32.8	Tirsch et al. (1979) de Rooij et al. (1984)
CuCEC	-34.0	Elrashidi en O'Conner (1982) de Rooij et al. (1984) Ongepubl. geg. Onderz. LH Wageningen
ZnCEC	-30.25	Tirsch et al. (1979), Mclaren en Crawford (1973), Mclaren et al. (1981), de Rooij et al. (1984) Ongepubl. geg. Onderz. LH Wageningen

### 3.2.5 Teruglevering door de bodem

Omtrent de teruglevering van zware metalen door onderwaterbodems via het interstitiele water is niet veel bekend. Een diepgravend

literatuuronderzoek heeft overigens in deze (nog) niet plaats gevonden. De modellering van dit proces moest daarom pragmatisch worden aangepakt.

De bodemfluxen van de metalen zijn op zeer eenvoudige wijze in CHARON ondergebracht, zoals dat ook reeds voor de nutriënten was gedaan (Smits et al., 1985). De bodemflux wordt voorgesteld als het vrijkomen van metaal uit een verbinding BOMET, die aan een langzame afbraak onderhevig is. Hierbij wordt de afbraaksnelheid, ofwel de snelheid van teruglevering, bepaald door het produkt van:

- een temperatuursafhankelijke snelheidskonstante, uitgedrukt in mol/(m<sup>2</sup>.d), die gelijk is voor alle metalen,
- een stochiometrische konstante, die voor elk metaal verschillend is.

Deze konstanten zijn als sluitpost bij de kalibratie van CHARON op kompartiment 3 vastgesteld. De snelheidskonstante heeft bij 20 °C een grootte van 0.01 mol/(m<sup>2</sup>.d) en een temperatuurscoëfficiënt van 1.06.

De stochiometrische konstanten zijn weergegeven in Tabel 3.9.

Tabel 3.9

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van de bodemflux.

Verbinding	Komponenten en stochiometrische konstanten		
BOMET	0.00001 CD++	0.00020 Cu++	0.00040 Zn++

### 3.2.6 Fraktionering reversibel/irreversibel

Bij de kalibratie van CHARON op het Ketelmeer-IJsselmeer werd aanvankelijk aangenomen, dat een zwaar metaal geheel in een reactieve vorm aanwezig zou zijn. Uit de berekeningsresultaten bleek echter, dat de partitionering van de metalen over zwevend slib en oplossing geen juist beeld te zien gaf. De berekende partiticoëfficiënten waren te laag. Dit rechtvaardigde de konklusie, dat de metaal gehalten van het zwevend stof, berekend op basis van adsorptie alleen, te laag waren.

De verklaring hiervoor was te vinden in het bestaan van een irreversibel gebonden fraktie metaal in het zwevend slib. Deze fraktie wordt onttrokken aan het evenwichtssysteem en daarmee aan het adsorptie-evenwicht. Irreversibel gebonden wordt in dit verband opgevat als niet reactief binnen de relatief korte tijdsduur, waarin het slib zich in de waterfase bevindt.

Aan de hand van gegevens over de fraktionering van het metaal aan zwevend slib uit het IJsselmeer (bij gebruik van een extraktie-schema) werd geschat, welk percentage van het aan zwevend slib gebonden metaal irreversibel gebonden is (zie par. 2.2.2). De gevonden percentages zijn op de totale hoeveelheden

partikulair metaal in de ingaande stroom in mindering gebracht. Hierdoor nam de hoeveelheid metaal in het evenwichtssysteem af. Het irreversibel gebonden metaal is apart gemodelleerd, hetgeen leidde tot de uitbreiding van de systeemdefinitie, zoals in Tabel 3.10 is aangegeven. De frakties irreversibel gebonden metaal zijn in CHARON beschouwd als langzame reaktanten, die alleen aan sedimentatie onderhevig zijn.

De som van de door CHARON berekende gehalten reaktief metaal en irreversibel gebonden metaal kan worden getoetst aan het gemeten totaal-metaal gehalte.

Tabel 3.10

De chemische systeemdefinitie ten aanzien van de fraktie irreversibel gebonden metaal in het zwevend slib.

Verbinding	Komponenten en stochiometrische konstanten
IRCd	1.0 Cd <sup>++</sup>
IRCu	1.0 Cu <sup>++</sup>
IRZn	1.0 Zn <sup>++</sup>

### 3.2.7 Sedimentatie en resuspensie

Omdat de resuspensie binnen het kader van het onderhavige project niet kon worden gemodelleerd, is er in het model alleen sprake van netto sedimentatie. De netto sedimentatiesnelheid van zwevend slib (CEC) is per kompartiment van het systeem Ketelmeer-IJsselmeer

Tabel 3.11

De door kalibratie vastgestelde netto sedimentatiesnelheden voor het Ketelmeer-IJsselmeer.

Verbinding	Sedimentatiesnelheden in m/d	
	Kompartiment 1	Kompartiment 3
HCEC	0.35	0.0
CaCEC	0.35	0.0
CdCEC	1.2	0.3
CuCEC	0.7	0.1
ZnCEC	1.2	0.2
IRCd	1.2	0.3
IRCu	0.7	0.1
IRZn	1.2	0.2

vastgesteld, zodanig dat de gemiddeld berekende en gemiddeld gemeten concentraties bij elkaar aansloten. Zie voor de gevonden waarden Tabel 3.11.

De netto sedimentatiesnelheden van de metalen aan het zwevend slib zijn afzonderlijk gekalibreerd en gelijk gehouden voor de irreversibel en reversibel gebonden frakties. Dit leverde waarden op, die hoger waren dan die van het zwevend slib en voor de drie metalen verschilden (zie Tabel 3.11). De verklaring kan hier worden gevonden in de verdunning van het gehalte metaal in het zwevend slib ten gevolge van resuspensie van slib met lagere metaal gehalten. De verhouding van het gehalte metaal in het bodemslib en het gehalte metaal in het vers aangevoerde zwevend slib is voor elk metaal anders, zodat er dus ook verschillende netto sedimentatiesnelheden worden gevonden.

## 4.0 KALIBRATIE EN BEREKENINGSRESULTATEN

Het model CHARON is toegepast op de kompartimenten 1 en 3 voor de gegevensbestanden van de periode 1977-1978. Voor kompartiment 2 ontbraken meetgegevens van de zware metalen, zodat het niet zinvol werd geacht het model ook op dit kompartiment toe te passen. In het onderstaande worden achtereenvolgens de makrochemie en de mikrochemie besproken.

### 4.1 MAKROCHEMIE

Voor de onderhavige studie is gebruik gemaakt van de waterbalansen, belastingen en overige invoergegevens, die ook voor de 'Eutrofieringsstudie IJsselmeer' zijn gebruikt (de Rooij et al., 1982). Ten opzichte van die studie is de chemische systeemdefinitie in geringe mate en de biologische systeemdefinitie sterk gewijzigd. Desalniettemin vertonen de berekeningsresultaten van de twee studies een zeer sterke overeenkomst. Het commentaar op de makrochemie wordt hier beperkt tot die parameters, die bepalend zijn voor de mikrochemie, de chemie van de zware metalen. Deze zijn in het bijzonder:

chlorofyl, pH,  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, HUMUS (DOC) en Cl.

De berekeningsresultaten voor de kompartimenten 1 en 3 zijn weergegeven in de figuren 4.1a t/m f en 4.2a t/m f. In het algemeen kan worden opgemerkt, dat de berekende variabelen redelijk goed aansluiten bij de gemeten waarden. De berekeningen zijn voldoende nauwkeurig in het licht van de rol, die ze ten aanzien van de mikrochemie spelen.

De pH verdient hier enige speciale aandacht, daar deze variabele bij uitstek een belangrijke rol in de mikrochemie speelt.

In de zomerperiode is de voorspelde pH vaak te laag, zoals ook bij vroegere model-berekeningen het geval was. Alvorens te gaan zoeken naar redenen, die dit verschil kunnen verklaren, zijn de metingen van het routinematig meetnet, de metingen van het ZMAS onderzoek (Salomons en Kerdijs, 1984) en de berekeningen onderling vergeleken. Hieruit bleek dat de pH-waarden uit het ZMAS onderzoek systematisch onder die van het routinematig meetnet liggen, terwijl de berekende waarden zich daar tussenin bevinden. Dit is althans het geval in de kompartimenten 1 en 2. Met name in de zomerperiode kunnen de verschillen tussen hoogste en laagste waarden oplopen tot een pH-eenheid. In kompartiment 3 zijn de verschillen tussen de gemeten waarden gering, doch de pH wordt ten opzichte van die metingen in de zomer opnieuw te laag berekend.

Een verklaring voor de gekonstateerde verschillen kan zijn, dat er een tijdsverloop is geweest tussen monsternamen en meting, waarin een pH verhoging heeft plaatsgevonden ten gevolge van primaire produktie door fytoplankton. Verder is het mogelijk dat het tijdstip van monsternamen van belang is. Zo kan er 's zomers een verschil zijn tussen het begin en het eind van de dag, als er primaire produktie is opgetreden. Tot slot is er ook de mogelijkheid van een verticale gradient in de pH, zodat de diepte van de monsternamen van belang is.

Op dit moment is het onmogelijk een uitspraak te doen over de oorzaken of de 'meest juiste' pH. Daar de pH, zoals reeds geconstateerd, van groot belang is voor de mikrochemie is het wel wenselijk, dat dit vraagstuk in de toekomst aandacht krijgt.

## 4.2 MIKROCHEMIE

Na behandeling van de bij de kalibratie gevolgde werkwijze en de modelresultaten wordt deze paragraaf afgesloten met een aantal globale konklusies, die uit de resultaten konden worden getrokken.

### 4.2.1 Aanpak

Het model is eerst toegepast op kompartiment 1, omdat er een zeer compleet invoerbestand (IJssel, Kampen) beschikbaar is en omdat de langzame processen, zoals teruglevering door de bodem, door de geringe verblijftijd een verwaarloosbare rol spelen. Als uitgangspunt voor de modelparameters werden waarden gekozen, zoals die naar voren kwamen uit vroegere studies. Nadat de modelparameters en systeemdefinitie op een aantal plaatsen waren aangepast en het model voor kompartiment 1 naar bevrediging funktioneerde, werd het model toegepast op kompartiment 3. De toepassing op dit kompartiment impliceerde met name de kalibratie van de bodemfluxen.

De resultaten van de eerste berekening voor kompartiment 1 waren voor wat betreft het zwevend slib en de zware metalen niet in overeenstemming met de gemeten gehalten. Het gehalte zwevend slib was veel te laag. Hieruit kon worden gekonkludeerd, dat de netto sedimentatiesnelheid (zie ook par. 3.2.7) van zwevend slib moest worden verlaagd. Door verlaging van de netto sedimentatiesnelheid van het zwevend slib werd vervolgens bereikt, dat het gemiddeld berekend gehalte ongeveer gelijk was aan het gemiddeld gemeten gehalte.

Daarna werd geconstateerd, dat de gehalten totaal-metaal en opgelost metaal te hoog waren. De berekende partitiec коэффициenten ten aanzien van het zwevend slib en fytoplankton (plus detritus) bleken evenmin goed aan te sluiten bij de gemeten partitiec coefficients. Hieruit werd de konklusie getrokken, dat een deel van het metaal irreversibel gebonden is aan het zwevend slib. De konzentratie in oplossing kan immers worden verlaagd door een gedeelte van het metaal in het zwevend slib aan de evenwichtsprocessen te onttrekken.

Nadat de absorptieparameters voor het fytoplankton (en detritus) enigszins waren bijgesteld en de systeemdefinitie zodanig was gewijzigd, dat niet alleen  $Me^{++}$  maar ook  $Me(OH)^+$  werd geabsorbeerd, bleek de voor fytoplankton berekende partitiec coefficient korrek te zijn.

De systeemdefinitie is vervolgens uitgebreid met het irreversibel gebonden metaal en de belasting van de metalen op kompartiment 1 is gesplitst in een deel dat irreversibel gebonden is aan zwevend slib



en een deel dat kan deelnemen aan alle evenwichtsprocessen (zie par. 2.2.2 en par. 3.2.4).

Na nog enige korrektie van de parameters van de adsorptie van metalen aan zwevend slib was het resultaat van deze ingrepen, dat de gehalten opgelost metaal naar bevrediging werden voorspeld. De gehalten totaal-metaal waren ook nu echter te hoog en de partitie ten aanzien van zwevend slib dus niet korrekt. Door verhoging van de netto sedimentatiesnelheden van zowel het irreversibel als reversibel gebonden metaal werden de verschillen tussen de berekende en gemeten gehalten totaal-metaal geminimaliseerd (zie par. 3.2.7). Hiermee werd een bevredigend resultaat bereikt voor kompartiment 1, waarna de modellering van kompartiment 3 ter hand werd genomen.

Met de nu verkregen set parameters leverde de eerste berekening voor kompartiment 3 op, dat de gehalten totaal-metaal en opgelost metaal een faktor twee te laag uitkwamen. Het berekende gehalte zwevend slib was een faktor acht te laag. Uit dit laatste is gekonkludeerd, dat resuspensie een grotere rol speelt in kompartiment 3. Om het gemiddeld berekende gehalte zwevend slib te doen aansluiten bij het gemiddeld gemeten gehalte moest de netto sedimentatiesnelheid worden teruggeschroefd tot 0.0 m/d.

De netto sedimentatie snelheden voor cadmium, koper en zink zijn verlaagd, waarna in het zomer halfjaar nog ondervoorspelling van de metaal gehalten optrad. Daarbij is gekonkludeerd, dat een temperatuursafhankelijke flux vanuit de bodem een rol speelde. Door voor deze fluxen de waarden te kiezen, die in par. 3.2.5 vermeld staan, is uiteindelijk een goede overeenstemming gevonden tussen de berekende en gemeten gehalten totaal-metaal en opgelost metaal in kompartiment 3.

#### 4.2.2 Resultaten

Hieronder volgt een bespreking van de berekeningsresultaten van het gekalibreerde model voor de kompartimenten 1 en 3 met betrekking tot zwevend slib, cadmium, koper en zink. Ter vergelijking van de IJssel en de kompartimenten onderling voor wat betreft de gemeten gehalten zwevend stof en opgelost en totaal metaal zijn figuren 4.3 t/m 4.6 (a en b) opgenomen. Hieruit blijkt duidelijk de afname van alle gehalten in de richting van de afsluitdijk.

##### Zwevend slib

Bij de routinematige metingen is de som van zwevend slib, fytoplankton en detritus gemeten als zwevend stof. In het model worden de genoemde componenten echter afzonderlijk gemodelleerd. Zwevend slib is daarom afgeleid van zwevend stof door fytoplankton en detritus daarop in mindering te brengen (zie par. 2.2.2). Voor de vergelijking van de modelresultaten met de zwevend stof metingen zijn de drie berekende componenten vervolgens weer opgeteld.

Uit de figuren 4.7a en b wordt duidelijk, dat de extreme waarden in de metingen niet of slechts ten dele door het model worden gereproduceerd. Vooral bij kompartiment 3 blijkt, dat resuspensie in de modellering node wordt gemist. Over de tijd gemiddeld worden de zwevend stof gehalten redelijk goed benaderd: 21.1 mg/l berekend

versus 24.8 gemeten in kompartiment 1, 20.8 berekend versus 21.3 gemeten in kompartiment 3.

Het gemiddeld berekende gehalte van kompartiment 1 lijkt wat aan de lage kant. Er is echter een goede reden om genoeg te nemen met deze lagere berekende concentratie. De berekende en gemeten gehalten zwevend stof (zwevend slib, fytoplankton en detritus) van kompartiment 1 zijn in een frekwentieverdeling uitgezet in figuur 4.7c. Uit deze frekwentieverdeling valt te zien dat er een goede overeenstemming is tussen de berekende en gemeten waarden, met uitzondering van enkele hoge meetwaarden. Deze extremen worden vermoedelijk veroorzaakt door sterke resuspensie, welke niet is gemodelleerd, zodat het model ook niet in staat is om dergelijke extremen te voorspellen. Ongeveer 10% van de meetwaarden bestaat uit dergelijke extremen. Op grond van de frekwentieverdeling is besloten om de berekende waarde van 21,1 mg/l te beschouwen als een juiste waarde.

De frekwentieverdeling voor zwevend stof in kompartiment 3 (figuur 4.7d) toont opnieuw, dat de spreiding in de gemeten gehalten veel groter is dan de spreiding in de berekende gehalten.

Het model CHARON geeft ook aan hoe groot de stofstromen zijn. Uit Tabel 4.4 op pagina 36 blijkt, dat de netto sedimentatie van zwevend slib in met name kompartiment 1 omvangrijk is, ongeveer 25 % van de ingestroomde hoeveelheid.

#### Cadmium

Uit Tabel 4.1 en de figuren 4.8a t/m d en 4.9a t/m d blijkt, dat de berekende waarden redelijk overeenstemmen met de gemeten waarden. De berekende opgeloste gehalten van kompartiment 3 zijn slechts schijnbaar te laag. Voor de metingen van cadmium in dit kompartiment werd immers veelal de detektielgrens ingevuld. De werkelijke gehalten kunnen aanzienlijk geringer zijn.

De verschillen tussen de berekende en gemeten partitiec коэффициenten (zie verg. 3.19 voor definitie) liggen over het algemeen binnen acceptabele grenzen. De gemeten partitiec coefficient voor zwevend stof in kompartiment 3 is vermoedelijk te laag. De opgelost cadmium concentratie, waarvoor veelal de detektielgrens werd opgegeven, is immers te hoog.

De berekende partitiec coefficient voor fytoplankton lijkt wat aan de lage kant te zijn. Men moet hierbij echter in ogenschouw nemen, dat de 'gemeten' partitiec coefficient een te hoge waarde is, omdat de meting verricht is aan zwevend stof, waarin behalve fytoplankton en detritus ook enig zwevend slib voorkomt.

Voorts blijkt uit de tabel, dat HUMUS, fytoplankton en detritus geen invloed hebben op het gedrag van cadmium.

In kompartiment 1 worden de gehalten in de zomer van 1977 enigzins overvoorspeld. Dit heeft mogelijkwijs te maken met het niet volledig representatief zijn van ofwel de metingen van het Ketelmeer ofwel die van de IJssel bij Kampen. De metingen in het Ketelmeer zouden te laag kunnen zijn, omdat het meetpunt Y12 dicht bij het IJsselmeer ligt. De metingen in de IJssel bij Kampen kunnen mogelijk bij relatief lage afvoer van de IJssel te hoge waarden geven, omdat dan lokale resuspensie een rol gaat spelen. Ook kan de geringe meetfrekwentie bij Kampen een oorzaak zijn.

Tabel 4.1

Overzicht van de gemeten en berekende gehalten cadmium in het water (in  $\mu\text{g/l}$ ), gehalten cadmium in de vaste fasen (in  $\text{mg/kg}$ ) en de partitiec коэффициenten (in  $1/\text{kg}$ ), alle gemiddeld over de periode 1977-1978.

Gehalte of partitiec coeff.	Kampen	Kompartment 1		Kompartment 3	
	gemeten	berekend	gemeten	berekend	gemeten
Gehalte in water					
-totaal	1.51	0.81	0.87	0.14	0.37
-opgelost	0.50	0.24	0.20	0.061	0.18
-humus	-	0.0	-	0.0	-
-fytopl.+det.	-	0.0	-	0.003	-
-zwev. slib (ir.+rev.)	-	0.55	-	0.073	-
Gehalte in part.					
-zwevend stof	-	26.4	26.9	3.7	8.9
-zwevend slib	-	31.6	-	7.4	-
-fytopl.+det.	-	2.0	-	0.3	-
Partitiec coeff.					
-zwevend stof		139000	134000	91700	49000
-zwevend slib		184000	-	196000	-
-fytopl.+det.		7800	-	6660	8200- 12800

De extreme pieken in de metingen van kompartment 3 kunnen worden teruggevoerd op resuspensie. Deze is zoals reeds opgemerkt niet gemodelleerd. Dat de hoeveel opgelost cadmium in dit kompartment in het zomer halfjaar lijkt te worden overvoerspeld is voor een groot deel slechts schijn, omdat, zoals reeds is opgemerkt, voor de meetwaarden veelal de detektiegrens is ingevuld.

Uit de massabalans voor cadmium in Tabel 4.4 op pagina 36 blijkt, dat in kompartment 1 43 % van het binnengekomen cadmium sedimenteert aan het zwevend slib. De sedimentatie van cadmium aan detritus en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is te verwaarlozen. In kompartment 3 sedimenteert zelfs 100 % van het uit kompartment 2 aangevoerde cadmium. De sedimentatie van cadmium gebonden aan detritus is kleiner dan 2.5 %, en die van cadmium aan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is te verwaarlozen. De bodem levert via het interstitiele water ongeveer 25 % van de totale belasting van de waterfase in kompartment 3.

### Koper

Tabel 4.2 en figuren 4.10 a t/m d en 4.11 a t/m d laten zien, dat de berekende waarden redelijk overeenstemmen met de gemeten waarden. De koper gehalten zijn opvallend konstant in vergelijking met de beide andere metalen. Het model is kennelijk in staat in dit opzicht tussen koper en de overige metalen te discrimineren. De verschillen tussen de berekende en gemeten partitiec coefficients liggen voor koper binnen acceptabele grenzen, hoewel ook hier de partitiec coefficient voor fytoplankton in kompartment 3 wat aan de lage kant is. Hierbij geldt overigens dezelfde argumentatie als voor cadmium.

In tegenstelling tot cadmium zijn HUMUS, fytoplankton en detritus wel van belang voor de koperhuishouding. Van de opgeloste hoeveelheid koper bestaat in kompartiment 3 ongeveer 68 % uit HUMUS-complexen. Koper is gemiddeld voor 5 % van het totale gehalte gebonden aan fytoplankton en detritus.

De frekwentieverdelingen bevestigen het reeds gegeven beeld, maar bovendien blijkt, dat het berekend opgelost koper gehalte in kompartiment 3 te weinig variatie vertoont.

Ook voor koper wordt het totale gehalte in kompartiment 1 gedurende het zomer halfjaar overvoorspeld. Voor de mogelijke verklaringen wordt verwezen naar de bij cadmium gegeven beschouwing. Hier mag nog aan worden toegevoegd, dat de extremen, zoals die zich veelal in het gemeten totaal koper gehalte voordoen, in het berekende gehalte worden gemist, hetgeen zowel met niet gemodelleerde resuspensie, als met niet-representativiteit van de metingen kan samenhangen.

Dit euvel doet zich in mindere voor in kompartiment 3. Hier is de mogelijke verklaring beperkt tot het ontbreken van resuspensie in de modellering.

Tabel 4.2

Overzicht van de gemeten en berekende gehalten koper in het water (in  $\mu\text{g/l}$ ), gehalten koper in de vaste fasen (in  $\text{mg/kg}$ ) en de partitiec коэффициenten (in  $1/\text{kg}$ ), alle gemiddeld over de periode 1977-1978.

Gehalte of partitiec coeff.	Kampen	Kompartiment 1		Kompartiment 3	
	gemeten	berekend	gemeten	berekend	gemeten
Gehalte in water					
-totaal	11.6	8.32	8.78	3.87	3.91
-opgelost	4.2	3.70	3.83	2.56	2.79
-humus	-	2.34	-	1.74	-
-fytopl.+det.	-	0.14	-	0.20	-
-zwev. slib (ir.+rev.)	-	4.49	-	1.12	-
Gehalte in part.					
-zwevend stof	-	219.3	200.0	63.2	52.3
-zwevend slib	-	257.9	-	112.5	-
-fytopl.+det.	-	37.6	-	18.1	-
Partitiec coeff.					
-zwevend stof		64100	52100	26200	18800
-zwevend slib		84900	-	44600	-
-fytopl.+det.		10610	-	7780	10500- 11500

De massabalans voor koper is weergegeven in Tabel 4.4 op pagina 36. De netto sedimentatie aan zwevend slib bedraagt in kompartiment 1 ruim 25% van de ingestroomde hoeveelheid, terwijl in kompartiment 3, waar de sedimentatie een grotere rol speelt, een waarde bereikt wordt van bijna 50%. De sedimentatie van koper aan detritus is hier

16 %, terwijl de sedimentatie van koper aan ijzerhydroxide zeer gering is. De bodem voert via het interstitiele water ongeveer 25 % van de totale belasting van de waterfase in kompartiment 3 aan.

### Zink

Uit Tabel 4.3 en de figuren 4.12a t/m d en 4.13a t/m d blijkt, dat de berekende waarden redelijk overeenstemmen met de gemeten waarden, hoewel de gehalten in kompartiment 3 enigzins te laag zijn. De berekende en gemeten partitiec коэффициenten komen goed overeen, al zijn die voor fytoplankton wellicht wat aan de hoge kant.

De hoeveelheid zink, die aan fytoplankton plus detritus gebonden is, bedraagt in kompartiment 3 ongeveer 8% van het totaal, terwijl de hoeveelheid die met HUMUS is gekomplexeerd slechts 2 % is.

De frekwentieverdelingen laten zien dat de pieken vertroebelend werken. Met name in de metingen van het totaal zink gehalte komen relatief veel hoge waarden voor.

Tabel 4.3

Overzicht van de gemeten en berekende gehalten zink in het water (in ug/l), gehalten zink in de vaste fasen (in mg/kg) en de partitiec коэффициenten (in l/kg), alle gemiddeld over de periode 1977-1978.

Gehalte of partitiec coeff.	Kampen	Kompartiment 1		Kompartiment 3	
	gemeten	berekend	gemeten	berekend	gemeten
Gehalte in water					
-totaal	104.3	65.34	65.8	12.52	18.9
-opgelost	51.2	32.92	27.7	6.59	7.7
-humus	-	0.62	-	0.20	-
-fytopl.+det.	-	1.86	-	1.04	-
-zwev. slib (ir.+rev.)	-	30.57	-	4.89	-
Gehalte in part.					
-zwevend stof	-	1538.0	1540.0	286.0	524.0
-zwevend slib	-	1758.0	-	493.0	-
-fytopl.+det.	-	502.0	-	96.0	-
Partitiec coeff.					
-zwevend stof		60600	55400	73500	67600
-zwevend slib		76600	-	137400	-
-fytopl.+det.		19050	-	23650	15300-21700

Voor zink valt eveneens een overvoorspelling van het totaal gehalte gedurende het zomer halfjaar in kompartiment 1 te konstateren. Voor de mogelijke verklaringen wordt verwezen naar de beschouwing onder cadmium. De pieken van het gemeten totaal zink gehalte in met name kompartiment 3 zijn wederom te wijten aan resuspensie. In kompartiment 3 is sprake van een schijnbare ondervoorspelling van het gehalte opgelost zink gedurende het zomer halfjaar. De meetgegevens voor deze perioden zijn immers meestal gelijk aan de detektielgrens.

Zoals blijkt uit Tabel 4.4 op pagina 36 sedimenteert in kompartiment 1 33% van het ingestroomde zink. De sedimentatie van zink gebonden aan detritus of ijzerhydroxide speelt geen rol. In kompartiment 3 sedimenteert 68 % van het ingestroomde zink aan zwevend slib, 12 % aan detritus en een gering percentage aan ijzerhydroxide. In dit kompartiment wordt via het interstitiele water van de bodem ongeveer 10 % van de totale belasting van de waterfase geleverd.

Tabel 4.4

Massabalans<sup>1</sup> van zwevend slib, cadmium, koper en zink van de kompartimenten 1 en 3, in ton/jaar.

Stof	Ingaand - instroming - bodemflux	Netto sedimentatie - aan zwevend slib - aan detritus - aan Fe(OH) <sub>3</sub>	Uitstroming
<b>Kompartiment 1, Ketelmeer</b>			
Zhev. slib	341600 -	87400 -	254000
Cadmium	20.07 0.0	8.60 0.01 0.00	11.43
Koper	162.8 0.0	40.7 0.2 0.1	121.2
Zink	1448.2 0.0	478.8 2.3 0.8	964.2
<b>Kompartiment 3, IJsselmeer</b>			
Zhev. slib	153400 -	9950 -	136900
Cadmium	7.24 2.34	7.60 0.18 0.01	2.22
Koper	78.0 26.5	38.6 12.2 1.3	53.7
Zink	498.1 54.6	337.9 61.2 3.5	201.4

1) De massabalans is niet geheel sluitend ten gevolge van enerzijds de globale berekeningsmethode en anderzijds de berging in het meer.

### 4.2.3 Konklusies aangaande de modelresultaten

Op grond van de modelresultaten ten aanzien van de zware metalen cadmium, koper en zink zijn de volgende meer globale konklusies te trekken:

- De verwijdering van metalen uit de waterfase verloopt in het Ketelmeer geheel via de (netto) sedimentatie van zwevend slib.
- De verwijdering van metalen uit de waterfase verloopt in het IJsselmeer hoofdzakelijk via de sedimentatie van zwevend slib. Sedimentatie via detritus is daarnaast vrij aanzienlijk voor koper en zink.
- Het feit dat een deel van de metalen irreversibel gebonden is aan zwevend slib is van grote invloed op de verdeling van het metaal over de partikulaire en opgeloste frakties, en daarmee op de mate, waarin de metalen sedimenteren.
- In het IJsselmeer draagt de bodem door resuspensie en door teruglevering via het interstitiele water in aanzienlijke mate bij aan de belasting van de waterfase met cadmium en koper. Aan de belasting met zink levert de bodemflux waarschijnlijk een geringere bijdrage.
- In het systeem Ketelmeer-IJsselmeer speelt adsorptie aan ijzer(III)hydroxide een ondergeschikte rol bij de speciatie van de metalen. De sedimentatie via ijzer(III)hydroxide is gering.
- De komplexatie met opgelost organisch materiaal is van belang voor de speciatie van koper, in veel mindere mate voor die van zink en in het geheel niet voor die van cadmium.



## 5.0 DISKUSSIE, KONKLUSIES EN AANBEVELINGEN

### 5.1 DISKUSSIE ROND DE PROBLEMEN VOOR DE MODELLERING

De problemen, die optreden bij de modellering hebben betrekking op de modelformuleringen enerzijds en de beschikbaarheid van gegevens anderzijds. Achtereenvolgens worden de twee categorieën besproken.

#### Problemen aangaande de modelformuleringen

In deze studie is ten behoeve van de modellering van de zware metalen cadmium, koper en zink met CHARON een systeemdefinitie opgesteld, waarvan de belangrijkste kenmerken zijn:

- adsorptie aan zwevend slib en ijzer(III)hydroxide,
- absorptie door fytoplankton en detritus,
- netto sedimentatie van zwevend slib, detritus en metalen,
- splitsing van het aan zwevend slib gebonden metaal in reversibel en irreversibel gebonden frakties,
- complexatie met anorganische anionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{Cl}^-$ ) en opgelost organische materiaal (HUMUS),
- teruglevering door de bodem aan de waterfase via het interstitiele water.

De procesbeschrijving en modelparameters zijn gebaseerd op literatuurgegevens. Een aantal van de modelparameters zijn binnen acceptabele grenzen aangepast door middel van kalibratie van het model.

Een uitzondering vormt de bodemflux. Deze is beschreven met een zeer eenvoudige empirische relatie, die geheel door kalibratie tot stand is gekomen. Dit impliceert een mogelijk aanzienlijke onnauwkeurigheid in zowel de absolute waarde van de bodemflux als het tijdsafhankelijke gedrag daarvan.

De modellering van de absorptie door fytoplankton en detritus kent onzekerheid ten aanzien van de pH-afhankelijkheid en de soortspecificiteit, welke in het model ontbreekt bij gebrek aan gegevens hieromtrent. De pH-afhankelijkheid lijkt bij de huidige formuleringen niet onrealistisch te worden beschreven, doch verdient zeker nader onderzoek.

In het model ontbreekt de resuspensie als afzonderlijk proces, omdat hiervoor (nog) geen modelformuleringen beschikbaar zijn. De sedimentatie van zwevend slib is daarom gemodelleerd als netto sedimentatie. Het gevolg is met name, dat het tijdsverloop van het zwevend slib gehalte, dat wordt gekenmerkt door hoge pieken en diepe dalen, niet (goed) kan worden beschreven. Gezien het belang van resuspensie voor de massastromen van zwevend slib en de daaraan gebonden metalen vormt het ontbreken van dit proces in de modellering van die metalen het belangrijkste probleem. Het is zonder twijfel de grootste bron van onnauwkeurigheid in het huidige model.

De splitsing van het aan zwevend slib gebonden metaal in een reversibel gebonden en een irreversibel gebonden fraktie is geschied op basis van gegevens, die een beperkte nauwkeurigheid hebben. Dit impliceert, dat deze splitsing mogelijk eveneens een niet onaanzienlijke bron van nauwkeurigheid is. Dit temeer, omdat de irreversibel gebonden fraktie een tijds- en plaatsafhankelijke

grootheid kan zijn, welk aspekt hier bij gebrek aan gegevens hieromtrent verwaarloosd moest worden.

Een laatste aspekt, dat in dit kader moet worden genoemd, is de droge en natte depositie van metalen uit de atmosfeer op het water van het IJsselmeer. Het belang van dit proces voor de huishouding van de metalen in het IJsselmeer is niet bekend. Uit de modelresultaten blijkt niet, dat de depositie vanuit de atmosfeer een belangrijke bron van metalen is. Het is echter zeer wel mogelijk, dat het ontbreken van deze bron in het huidige model wordt gekompenseerd door de gekalibreerde teruglevering van metalen door de bodem.

#### Problemen aangaande de beschikbaarheid van gegevens

Hoewel het systeem Ketelmeer-IJsselmeer in drie kompartimenten is verdeeld, werd het model alleen op de kompartimenten 1 en 3 toegepast. De reden hiervoor is dat metingen van zware metalen in kompartiment 2 ontbreken in het routinematig meetprogramma van het RIZA. Hiermee wordt kalibratie van het model op kompartiment 2 onmogelijk. Tevens zijn er ook niet rechtstreeks gegevens beschikbaar voor de kwantificering van de belasting van kompartiment 2 op kompartiment 3. Daarom moest een interpolatie tussen de gegevens van de kompartimenten 1 en 3 worden uitgevoerd aan de hand van gegevens uit het ZMAS-onderzoek (Salomons en Kerdijs, 1984). Het zal duidelijk zijn, dat er ten gevolge van deze procedure onnauwkeurigheid kleeft aan de berekende belasting op kompartiment 3.

In het algemeen kan worden gesteld, dat het aantal meetpunten gering is. Meetpunten ontbreken geheel in kompartiment 2, en in het Ketelmeer (kompartiment 1) is slechts een meetpunt gelegen. Dit punt ligt in het uiterst westelijke deel van het Ketelmeer dicht tegen het IJsselmeer, waardoor het mogelijk niet volledig representatief is voor het hele Ketelmeer. Hierbij valt te denken aan te lage zwevend slib en metaal gehalten.

Ook bestaat er twijfel ten aanzien van de representativiteit van het meetpunt in de IJssel bij Kampen. Het is zeer wel denkbaar, dat de aldaar gemeten zwevend slib en metaal gehalten relatief te hoog zijn. Dit lijkt vooral bij relatief lage afvoer van de IJssel het geval te zijn. Indien de gemeten gehalten inderdaad te hoog zijn, wordt de aan de hand van deze gegevens gekwantificeerde belastingen op het Ketelmeer overschat.

De meetfrequentie voor de zware metalen is met name bij Kampen te laag voor de toepassing van het model. Met een frequentie van 8 maal per jaar is een nauwkeurige kwantificering van de belastingen op het Ketelmeer niet mogelijk. Deze wordt te gevoelig voor de afzonderlijke gemeten concentraties, die, zoals reeds opgemerkt is, niet volledig representatief behoeven te zijn. Voor Kampen is een frequentie van 26 maal per jaar gewenst. De frequentie van de meetpunten in het Ketelmeer en IJsselmeer van 12 maal per jaar mag als een minimale worden beschouwd.

De gebruikte analyse methode voor de bepaling van opgelost cadmium en zink blijkt met name voor kompartiment 3 niet toereikend te zijn. In veel gevallen wordt voor het meetresultaat de detektielinegrens opgegeven. Dit impliceert, dat de werkelijke concentraties mogelijk aanzienlijk lager zijn geweest. Dergelijke gegevens hebben slechts een beperkte waarde voor de kalibratie van een model. Aangetekend dient te worden, dat de detektielinegrenzen

voor cadmium en zink inmiddels zijn verlaagd tot respectievelijk 0.01 en 1 ug/l.

Tenslotte dient hier de problematiek rond de meting van de pH aan de orde te worden gesteld. Er zijn aanzienlijke verschillen geconstateerd tussen de pH-gegevens van het routinematig meetnet van het RIZA en de pH-gegevens van het ZMAS-onderzoek (Salomons en Kerdijs, 1984). Deze bleken in het Ketelmeer een gehele pH-eenheid van elkaar te kunnen verschillen. De met CHARON berekende pH bevond zich tussen de beide gemeten tijdreeksen van de pH. Het is op dit moment niet duidelijk welke pH de 'juiste' is. Een onjuist berekende pH heeft konsekwenties voor de modellering van de zware metalen.

## 5.2 OORDEEL OMTRENT DE MOGELIJKHEDEN VOOR MODELLERING

Uit de bovengegeven beschouwingen zou de indruk naar voren kunnen komen, dat de mogelijkheden ten aanzien van modellering van zware metalen op dit moment beperkt zijn. Indien men echter de resultaten van de modelberekeningen in ogenschouw neemt, blijkt dit toch mee te vallen. Ondanks de geconstateerde tekortkomingen blijkt het model de gemeten metaal gehalten en partities (zwevend slib, fytoplankton) vrij goed te kunnen reproduceren. De onnauwkeurigheid in de modelberekeningen, die vooral het gevolg is van het ontbreken van resuspensie in het model en de kwantificering van de metaal belastingen, leidt kennelijk niet tot grote verschillen tussen de berekende en gemeten metaal gehalten. Afgezien van de geconstateerde omissies zijn bijna alle relevante processen modelleerbaar gebleken en in het model opgenomen. Daarom valt het oordeel omtrent de mogelijkheden voor de modellering van zware metalen in zoet (stagnant) oppervlaktewater positief uit. Verbeteringen en verfijningen van het huidige model zijn echter gewenst, met name ten aanzien van de resuspensie van bodemslib.

## 5.3 AANBEVELINGEN TEN AANZIEN VAN TOEKOMSTIG ONDERZOEK

Voor toekomstig modelonderzoek ten aanzien van zware metalen in stagnant zoet oppervlaktewater is het wenselijk de volgende onderwerpen aan een nadere studie te onderwerpen:

- Resuspensie van bodemslib; Dit verschijnsel zal dienen te worden gemodelleerd als een proces, dat wordt gestuurd door windsnelheid en windrichting.
- Bodemflux; Indien niet voldoende gegevens ten aanzien van de metaal gehalten in het interstitiele water en het bodemslib kunnen worden verkregen uit de reeds uitgevoerde onderzoeken, zoals ZMAS, is het wenselijk een nieuw onderzoek uit te voeren met betrekking tot de teruglevering van metalen door de bodem.
- Irreversibel gebonden fraktie in zwevend slib; De variabiliteit van deze fraktie in tijd en ruimte, alsmede het ontstaan ervan verdienen nader onderzoek.
- Absorptie door fytoplankton; Het verdient aanbeveling om de pH-afhankelijkheid en soortspecificiteit van de opname van zware metalen door fytoplankton te onderzoeken in het

laboratorium. Een dergelijk onderzoek biedt samen met voortgaand literatuuronderzoek de mogelijkheden om de modelformuleringen te verbeteren en de bijbehorende modelparameters te kwantificeren.

- Droge en natte depositie vanuit de atmosfeer; In eerste instantie dient een schatting te worden gemaakt van de percentuele bijdrage van de atmosfeer aan de totale belasting van metalen op Nederlandse meren.

Voor de kalibratie en validatie van een model is het wenselijk de beschikbaarheid van meetgegevens ten aanzien van zware metalen te vergroten. Dit zou kunnen worden bereikt door aanpassing van het routinematig meetprogramma van het RIZA, of door het opzetten van een aanvullend meetprogramma met een tijdelijk karakter.

De aanbevelingen worden hier toegesneden op het systeem Ketelmeer-IJsselmeer, doch toepassing van het model CHARON op een ander bekken (bv. het Haringvliet) zou waarschijnlijk tot soortgelijke aanbevelingen hebben geleid. De aanbevelingen voor het systeem Ketelmeer-IJsselmeer luiden:

- Het is zinvol het aantal meetlokaties in het Ketelmeer tot 2 uit te breiden vanwege de in het Ketelmeer optredende concentratie gradienten. Als alternatief kan een meer centraal gelegen punt worden gekozen.
- Er dienen een tweetal meetlokaties in het zuidelijk deel van het IJsselmeer te worden gekozen, waarvan de ligging zodanig is, dat de zuid-noord gradient zichtbaar kan worden gemaakt en de belasting op het Markermeer kan worden gekwantificeerd.
- Het is nodig een onderzoek in te stellen naar de representativiteit van het meetpunt in de IJssel bij Kampen. Hierbij zal kunnen worden nagegaan of het met de gegevens van dit meetpunt mogelijk is de belasting van metalen en zwevend slib op het Ketelmeer te kwantificeren. Het onderzoek kan leiden tot wijziging van het punt voor monsternamen en/of van de wijze, waarop het bemonsteren geschiedt.
- De frekwentie van de metingen van de metaal gehalten in de IJssel bij Kampen dient te worden opgevoerd tot bij voorkeur 26 maal per jaar, zodat de belastingen met een grotere mate van nauwkeurigheid kunnen worden gekwantificeerd.

Tenslotte wordt aanbevolen de meting van de pH in het kader van het routinematige meetprogramma aan een heroverweging te onderwerpen. Bij bestudering van de waarde van de pH-metingen dient rekening gehouden te worden met de tijd, die verloopt tussen de monsternamen en de meting, het tijdstip van de monsternamen en de diepte, waarop een monster wordt genomen. Een onderzoek zou kunnen leiden tot wijzigingen in de procedure voor monsternamen en meting.

## REFERENTIES

- Baccini, P., and U. Suter, 1979,  
MELIMEX, an experimental heavy metal pollution study: chemical  
speciation and biological availability of copper in lake water,  
Schweiz. Z. Hydrol. 41/2, 291-313.
- Balistrieri, L.S., and J.W. Murray, 1982,  
The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion  
seawater,  
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1253-1265.
- Bolt, G.H., and M.G.M. Bruggenwert, 1976,  
Soil Chemistry: A. Basic Elements,  
Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam.
- Eck, G.Th.M. van, 1982,  
Geochemie van zwevend materiaal en water in het Hollands  
Diep/Haringvliet  
Proefschrift, Rijksuniversiteit te Utrecht.
- Elrashidi, M.A., and G.A. O'Connor, 1982,  
Influence of solution composition on sorption of zinc by soils,  
Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 1153-1158.
- Harmsen, K., 1977,  
Behaviour of heavy metals in soils,  
Agricultural Research Report 866, Landbouwhogeschool, Wageningen.
- Laube, V., S. Ramamoorthy and D.J. Kushner, 1979,  
Mobilization and accumulation of sediment bound heavy metals by  
algae,  
Bull. Environm. Contam. Toxicol. 21, 763-770.
- Laxen, D.P.H., and E.R. Sholkovitz, 1981,  
Adsorption (co-precipitation) of trace metals at natural  
concentrations on hydrous ferric oxide in lake water samples,  
Environ. Technol. Lett. 2, 561-568.
- Lion, L.W., R.S. Altmann and J.O. Leckie, 1982,  
Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate  
matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic  
surface coatings,  
Environ. Sci. Technol. 16, 660-666.
- Long, T. and E.E. Angino, 1977,  
Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed fresh water,  
seawater and brine solutions,  
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1183-1191.
- Los, F.J., 1982,  
Mathematical Simulation of Algae Blooms by the Model BLOOM II,  
Delft Hydraulics Laboratory, Report on investigations R1310-7.
- Los, F.J., N.M. de Rooij and J.G.C. Smits, 1984,  
Modelling eutrophication in shallow Dutch lakes,  
Verh. Internat. Verein. Limnol. 22, 917-923.

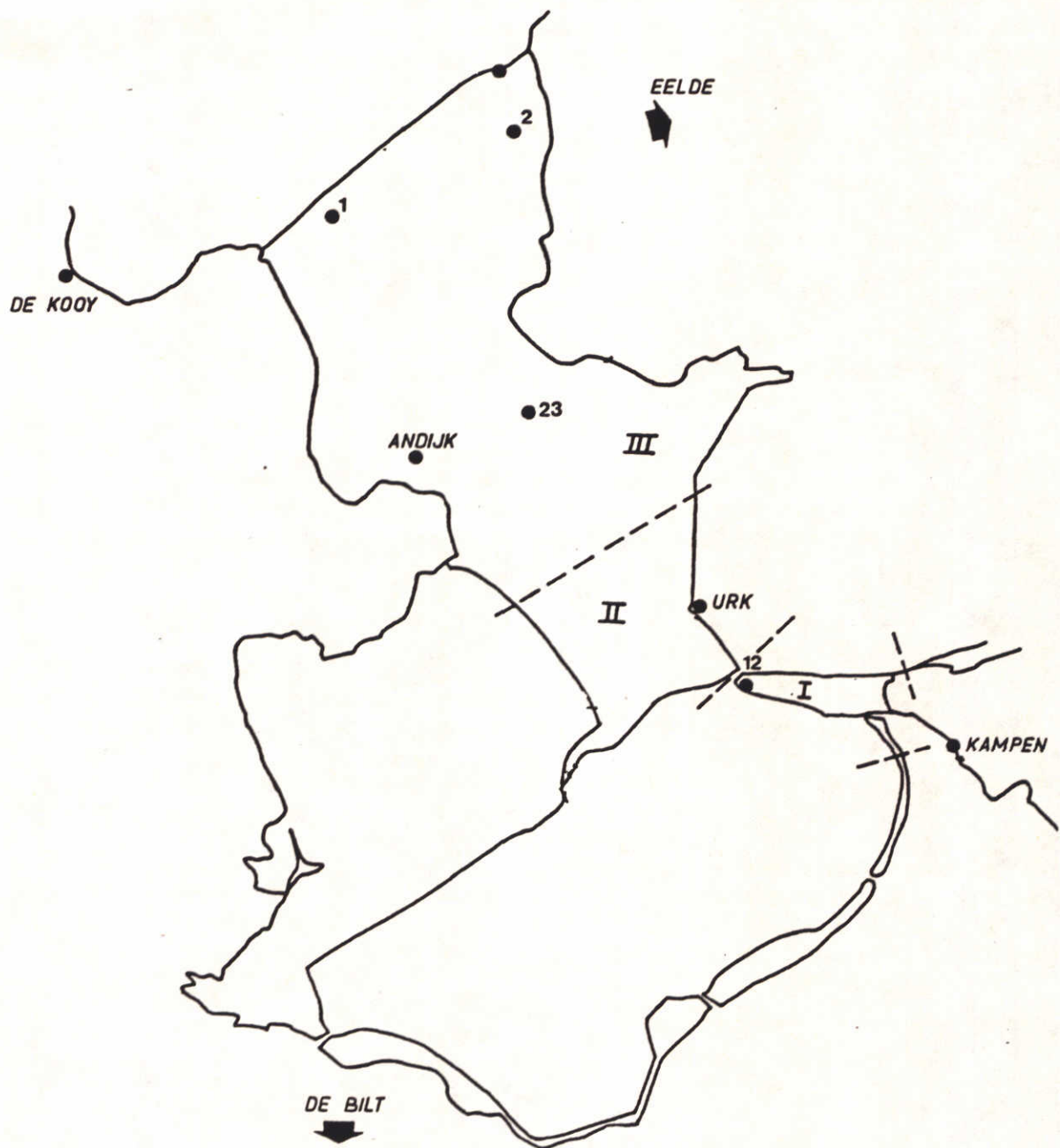
- Mantoura, R.F.C., A. Dickson and J.P. Riley, 1978,  
The complexation of metals with humic materials in natural waters,  
Est. Coast. Mar. Sci. 6, 387-408.
- McLaren, R.G., and D.V. Crawford, 1973,  
Studies on soil copper: I, II: The fraction of copper in soils,  
J. Soil Sci. 24, 172-181, 443-452.
- McLaren, R.G., R.S. Swift and J.G. Williams, 1981,  
The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium  
solution concentrations,  
J. Soil Sci. 32, 247-256.
- Rooij, N.M. de, J.G.C. Smits, F.J. Los, J.C. Stans, B. de Groot and  
R. Klomp, 1982,  
Waterkwaliteitsmodel IJsselmeer ; Onderzoek naar de invloed van  
een aantal mogelijke beheersmaatregelen op de eutrofiering van het  
IJsselmeer,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek R 1552.
- Rooij, N.M. de, en H.N. Kerdijk, 1980,  
Milieuchemische aspecten van het storten van baggerslib uit de  
Maasmond, de Botlek- en de Waalhaven in het Oostvoornse Meer,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek M 1501 / M 1549.
- Rooij, N.M. de, J. Bril, W. Salomons en H.N. Kerdijk, 1984,  
MER 'Grootschalige lokatie voor de berging van baggerspecie uit het  
Benedenriviereengebied', bijdrage in deelrapport 6 'Verspreidings-  
processen',  
Gemeentedrukkerij, Rotterdam.
- Rooij, N.M. de, 1985,  
Mathematical Simulation of bio-chemical processes in natural  
waters by the model CHARON,  
Delft Hydraulics Laboratory, Report on investigations R1310-10,  
(in voorbereiding).
- Salomons, W., en H.N. Kerdijk, 1984,  
Zware metalen in aquatische systemen, deel I,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek M 1468.
- Shuman, L.M., 1975,  
The effect of soil properties on zinc adsorption by soils,  
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39, 454-458.
- Smits, J.G.C., and N.M. de Rooij, 1982,  
Modeling eutrophication processes in a polder area, In: Papers  
International Symposium 'Polders of the world', Amsterdam,  
ILRI, Wageningen, The Netherlands, 688-702.
- Smits, J.G.C., N.M. de Rooij and J. Bril, 1983,  
Modellering waterkwaliteit van de Put van Heenvliet in relatie tot  
de voorgenomen berging van havenslib,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek R1942.
- Smits, J.G.C., M.N. de Rooij, J. Bril, C.F.A.M. Hopstaken, B.H.  
Gilding en P.R. Slagboom, juni 1984,  
Modellering verspreiding verontreinigingen in de bodem onder een  
voorgenomen slibberging; lokatie Capelle-West,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek R1983.

- Smits, J.G.C., N.M. de Rooij, and J. Bril, august 1984,  
Modeling water quality of lake Heenvliet in relation to planned  
disposal of harbour sludge, paper presented at '3rd International  
symposium on the Interactions between Sediments and water',  
Geneva, 28-31 august.
- Smits, J.G.C., J. Bril, C.F.A.M. Hopstaken, en B.H. Gilding, oktober 1984,  
Modellering verspreiding verontreinigingen in de bodem onder een  
voorgenomen slibberging; lokatie Schuddebeurs,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek R2026.
- Smits, J.G.C., J.C. Stans, F.J. Los, en N.M. de Rooij, 1985,  
Waterkwaliteitsmodellering Rijnland,  
Waterloopkundig Laboratorium, verslag onderzoek R1651.
- Stevenson, F.J., 1976,  
Stability constants of  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  complexes with humic  
acids,  
Soil Sci. Soc. Am. Journ. 40, 665-672.
- Stumm, W., and J.J. Morgan, 1981,  
Aquatic Chemistry,  
Wiley and Sons Inc., New York, Second Edition.
- Tiller, K.G., J.L. Honeysett and E.G. Hallworth, 1969,  
The isotopically exchangeable form of native and applied cobalt in  
soils,  
Aus. J. Soil Res. 7, 43-56.
- Tirsch, F.S., J.H. Baker and F.A. Di Giano, 1979,  
Copper and cadmium reactions with soils in land applications,  
Journal WCPF 51, no. 11, 2649-2660.
- Truesdell, A.H., and B.F. Jones, 1974,  
Wateq, a computer program for calculating chemical equilibria of  
natural waters,  
Journal Res. U.S. Geol. Survey 2, 233-248.
- Turner, D.R., M. Whitfield and A.G. Dickson, 1981,  
The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water  
and seawater at 25 oC and 1 atm pressure,  
Geochim. Cosmochim. Acta 45, 855-882.
- Udo, E.J., H.L. Bohn and T.C. Tucker, 1970,  
Zinc adsorption by calcareous soils,  
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34, 405-407.

## FIGURENLIJST

- 1.1 Overzicht kompartimentering en meetlokaties IJsselmeer
- 3.1 Schema van de modellering van koolstof met CHARON-BLOOM II
- 3.2 Schematische weergave makrochemische systeemdefinitie
- 3.3 Partitiec Coëfficiënten voor absorptie door fytoplankton als functie van de pH
- 3.4 Gemeten en berekende adsorptie van zink aan zwevend slib uit het Ketelmeer als functie van de pH
- 4.1a t/m f Berekende en gemeten makrochemische variabelen in het Ketelmeer (komp. 1)
- 4.2a t/m f Berekende en gemeten makrochemische variabelen in het IJsselmeer (komp. 3)
- 4.3 Gemeten zwevend stof gehalten in de IJssel bij Kampen, het Ketelmeer en het IJsselmeer
- 4.4a en b Gemeten totaal en opgelost cadmium gehalten in de IJssel bij Kampen, het Ketelmeer en het IJsselmeer
- 4.5a en b Gemeten totaal en opgelost koper gehalten in de IJssel bij Kampen, het Ketelmeer en het IJsselmeer
- 4.6a en b Gemeten totaal en opgelost zink gehalten in de IJssel bij Kampen, het Ketelmeer en het IJsselmeer
- 4.7a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten zwevend stof gehalte in Ketelmeer en IJsselmeer
- 4.8a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost cadmium gehalte in het Ketelmeer
- 4.9a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost cadmium gehalte in het IJsselmeer
- 4.10a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost koper gehalte in het Ketelmeer
- 4.11a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost koper gehalte in het IJsselmeer
- 4.12a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost zink gehalte in het Ketelmeer
- 4.13a t/m d Tijdsverloop en frekwentieverdeling van berekend en gemeten totaal en opgelost zink gehalte in het IJsselmeer





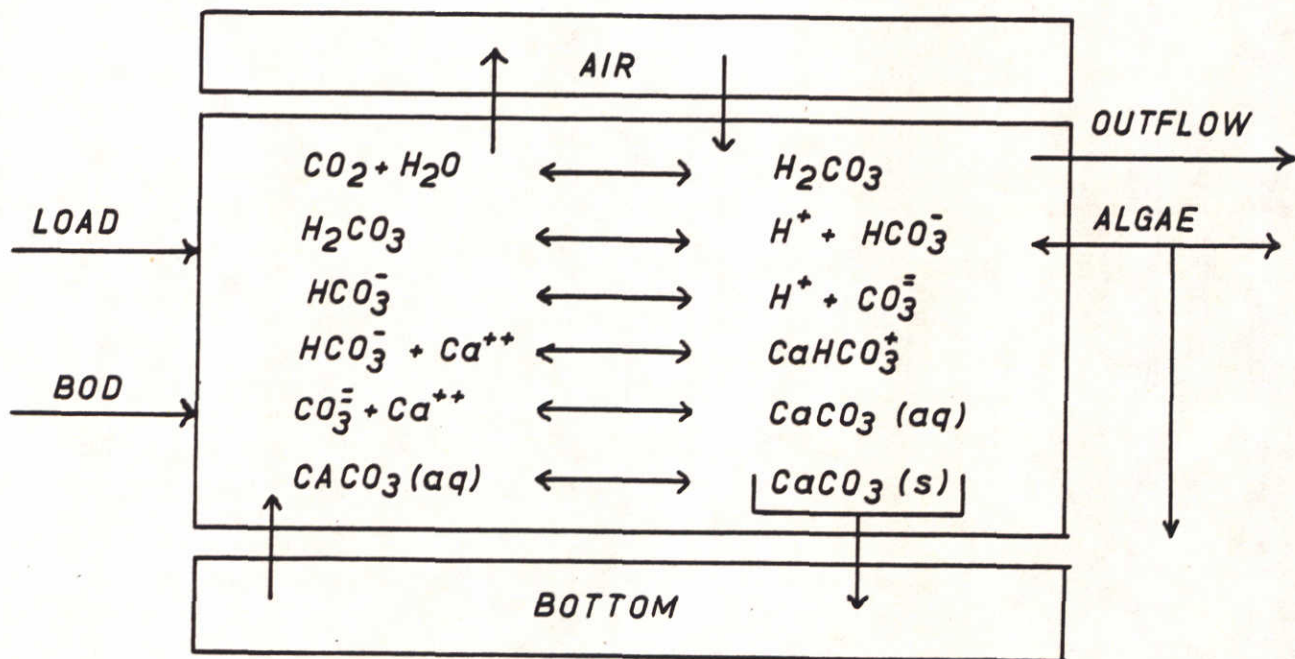
Overzicht van de kompartimentering en meetlokaties  
 voor zware metalen in het systeem Ketelmeer-IJsselmeer

Figuur 1.1

A4

**WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM**

### CARBON MODELLING

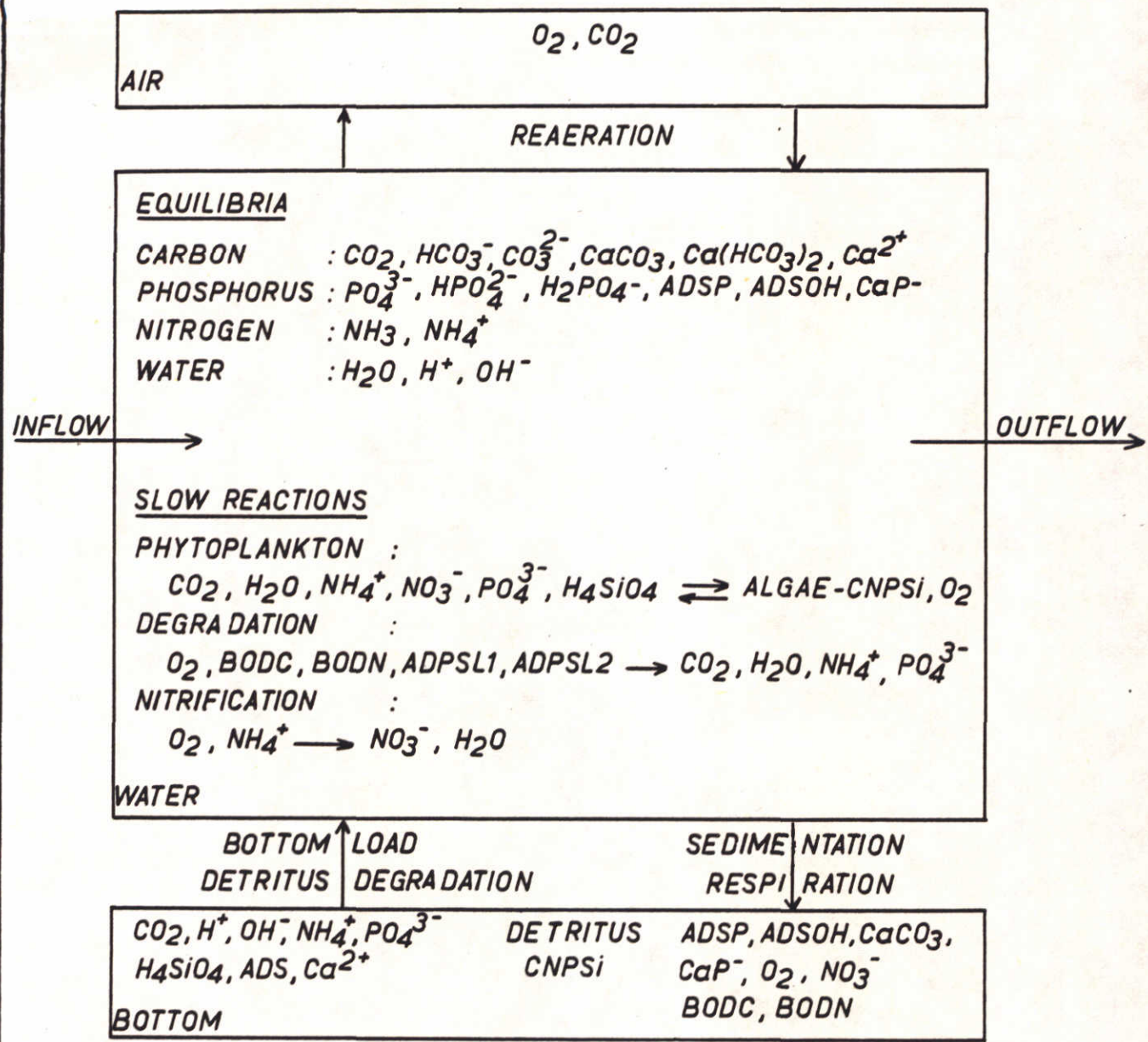


Schema van de modellering van koolstof  
met behulp van CHARON-BLOOM II

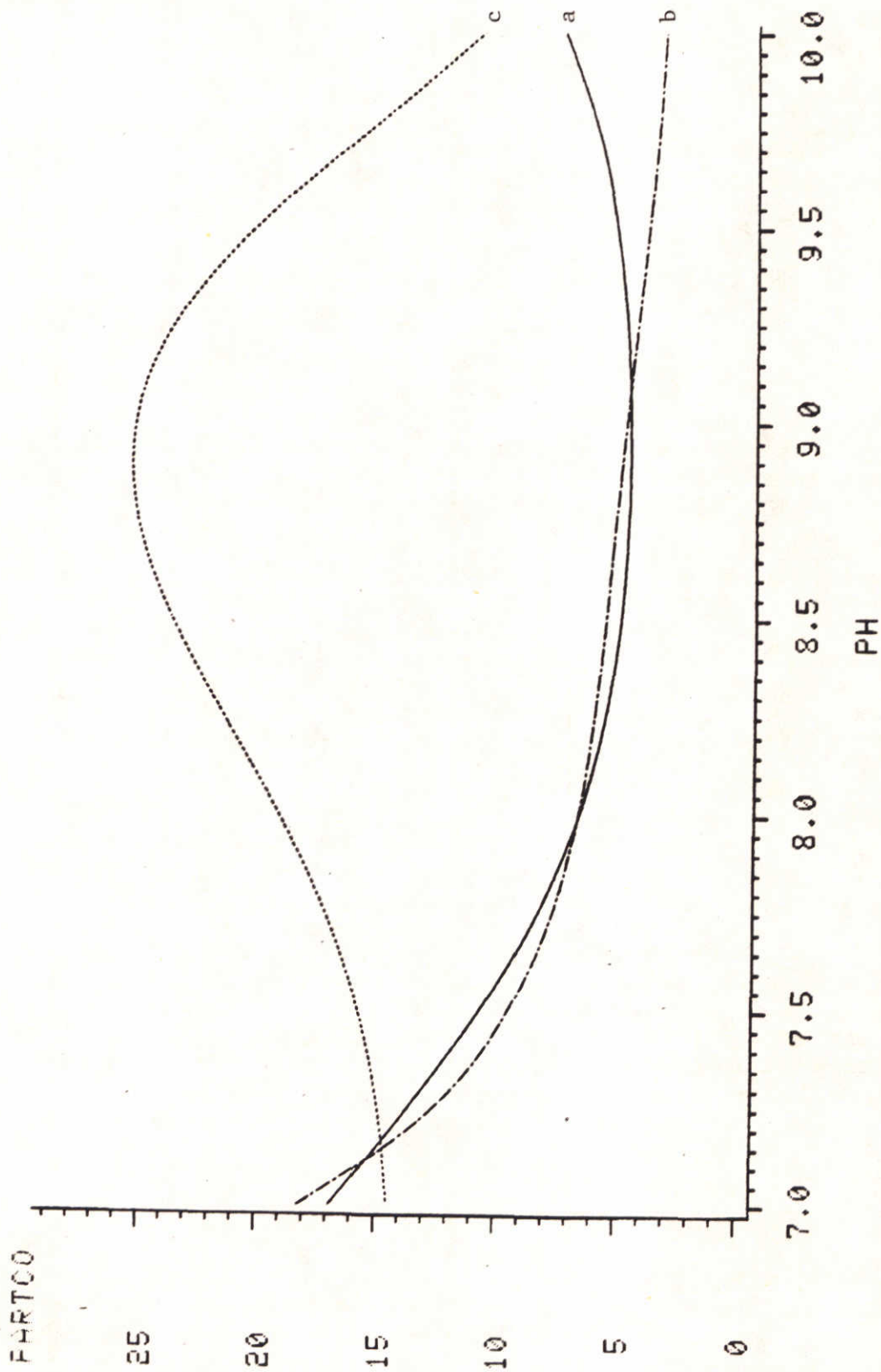
A4

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

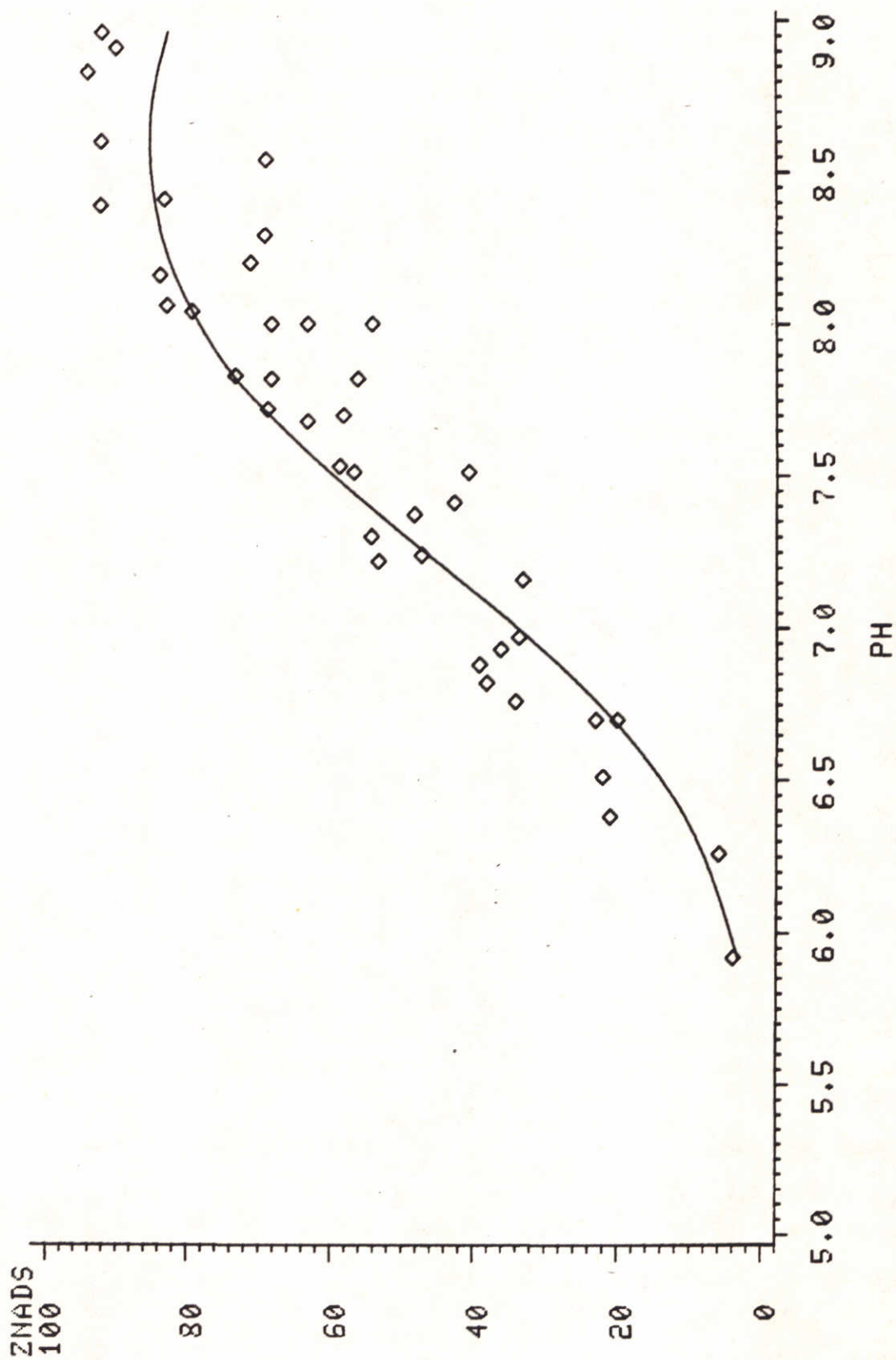
Fig3.1



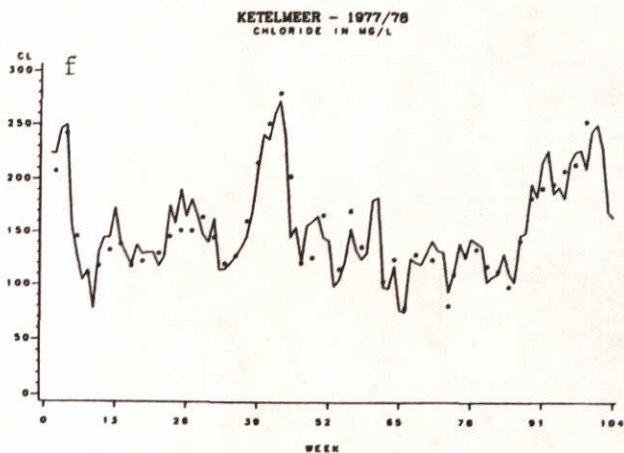
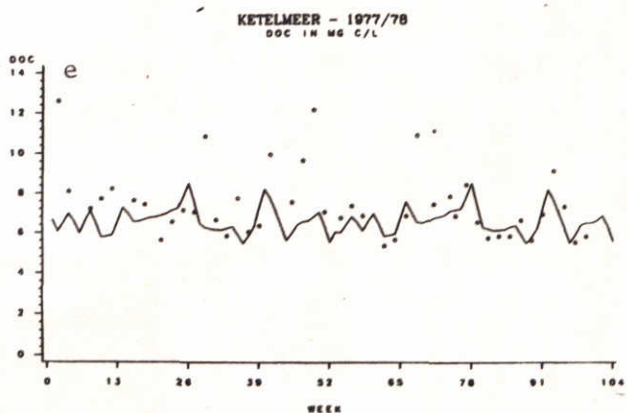
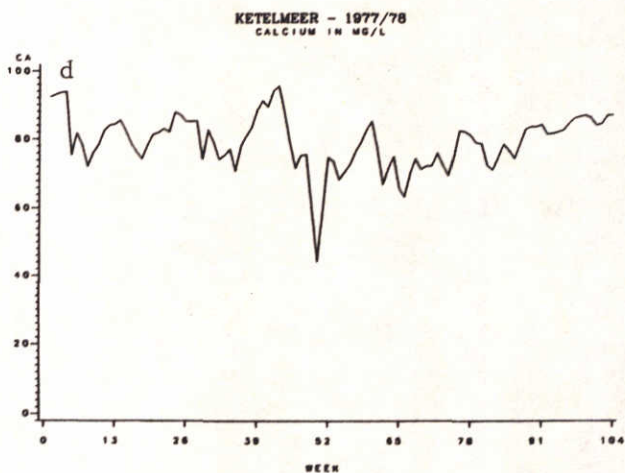
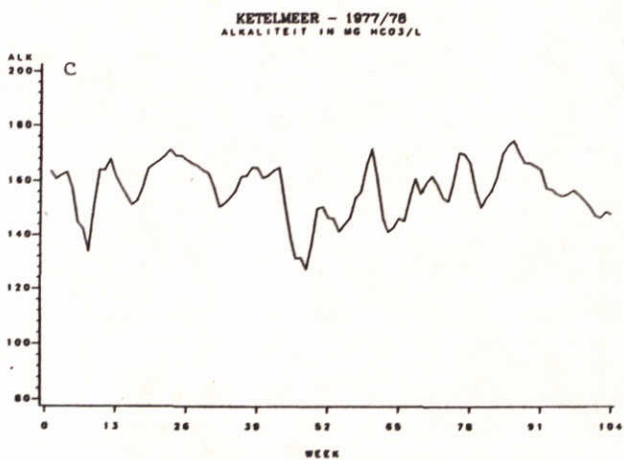
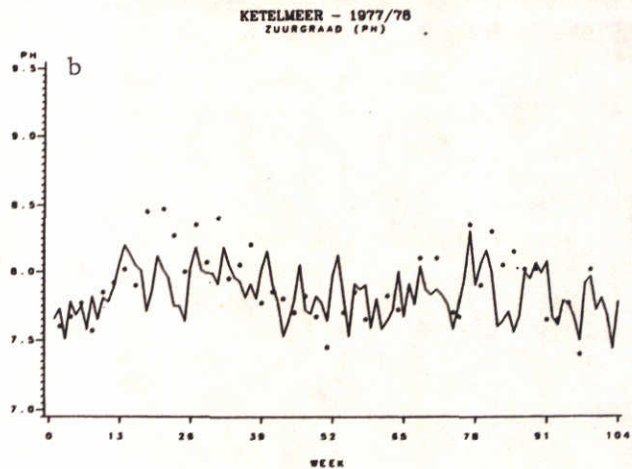
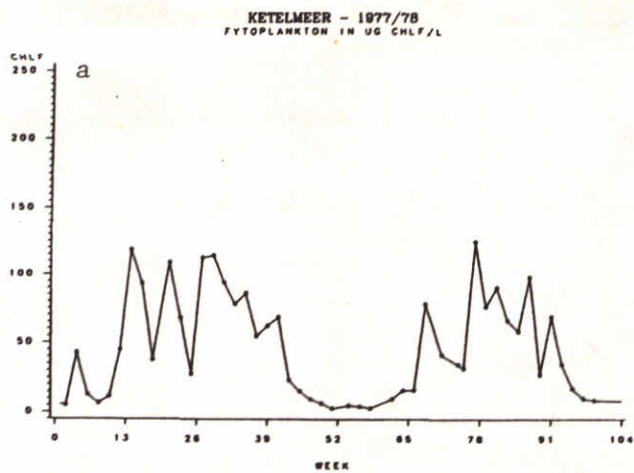
Schematische weergave van de makrochemische systeemdefinitie voor IJsselmeer en Ketelmeer



**Figuur 3.3:**  
 De partitioefcoefficienten ( $10^3$  l/kg) voor de absorptie van cadmium (a), koper (b) en zink (c) door fytoplankton als functie van de pH in water met de gemiddelde samenstelling van het IJsselmeer.



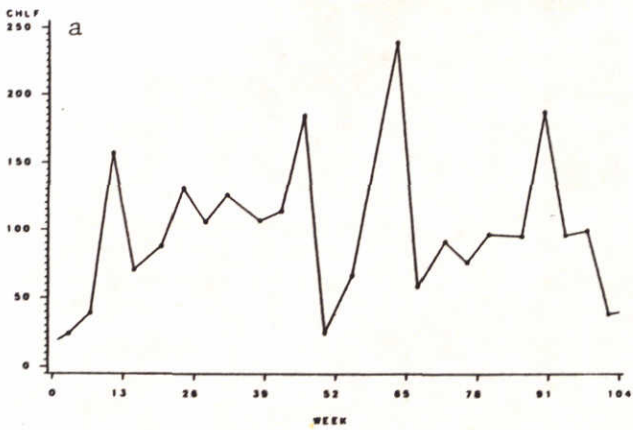
**Figuur 3.4:**  
 Het gemeten (◇) en berekend (—) percentage zink geadsorbeerd aan zwevend slib uit het Ketelmeer als functie van de pH.



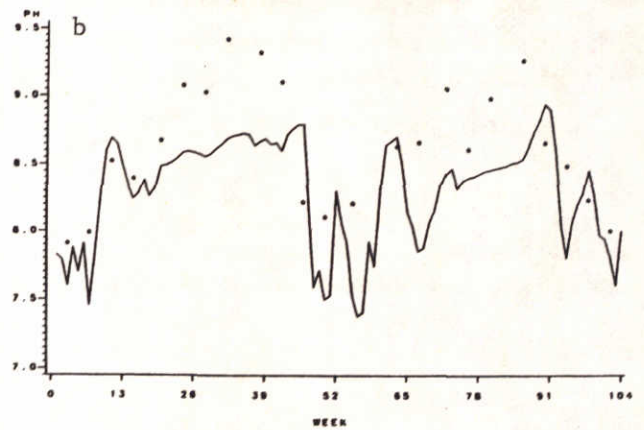
**Figuur 4.1a t/m f:**

De berekende (—) en gemeten (\*) makrochemische variabelen chlo-rofyl, pH, alkaliteit ( $\text{HCO}_3^-$ ), calcium, HUMUS (DOC) en chloride in het Ketelmeer (komp. 1) voor de periode 1977-78.

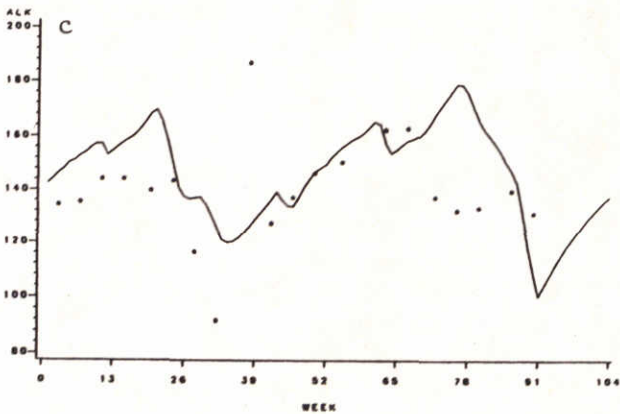
IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 FYTOPLANKTON IN  $\mu\text{g CHL}/\text{L}$



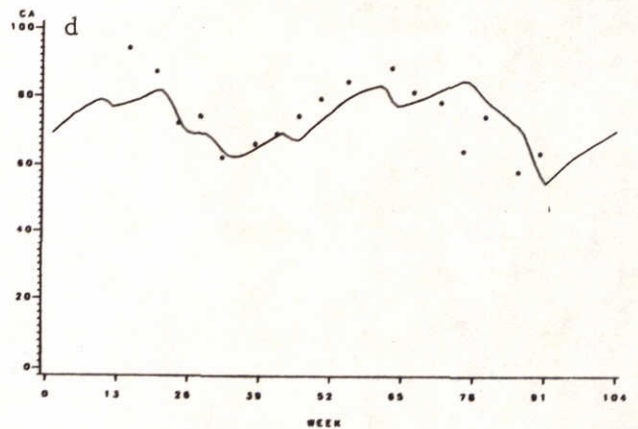
IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 ZUURGRAAD (PH)



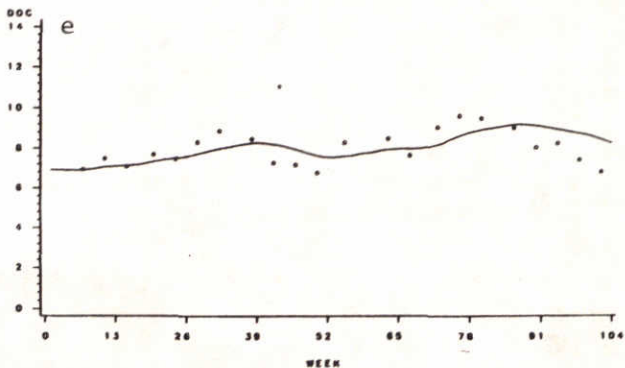
IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 ALKALITEIT IN  $\text{MG HCO}_3/\text{L}$



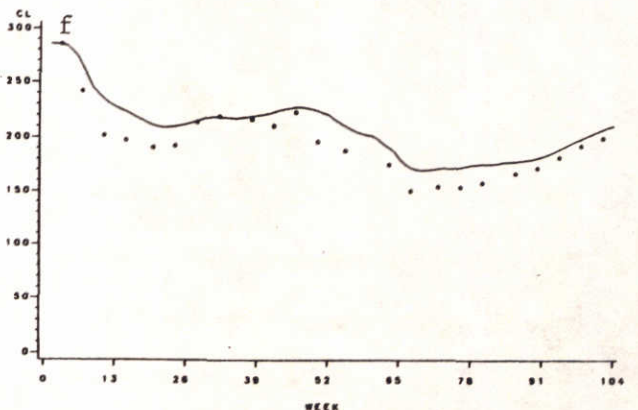
IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 CALCIUM IN  $\text{MG}/\text{L}$



IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 DOC IN  $\text{MG C}/\text{L}$

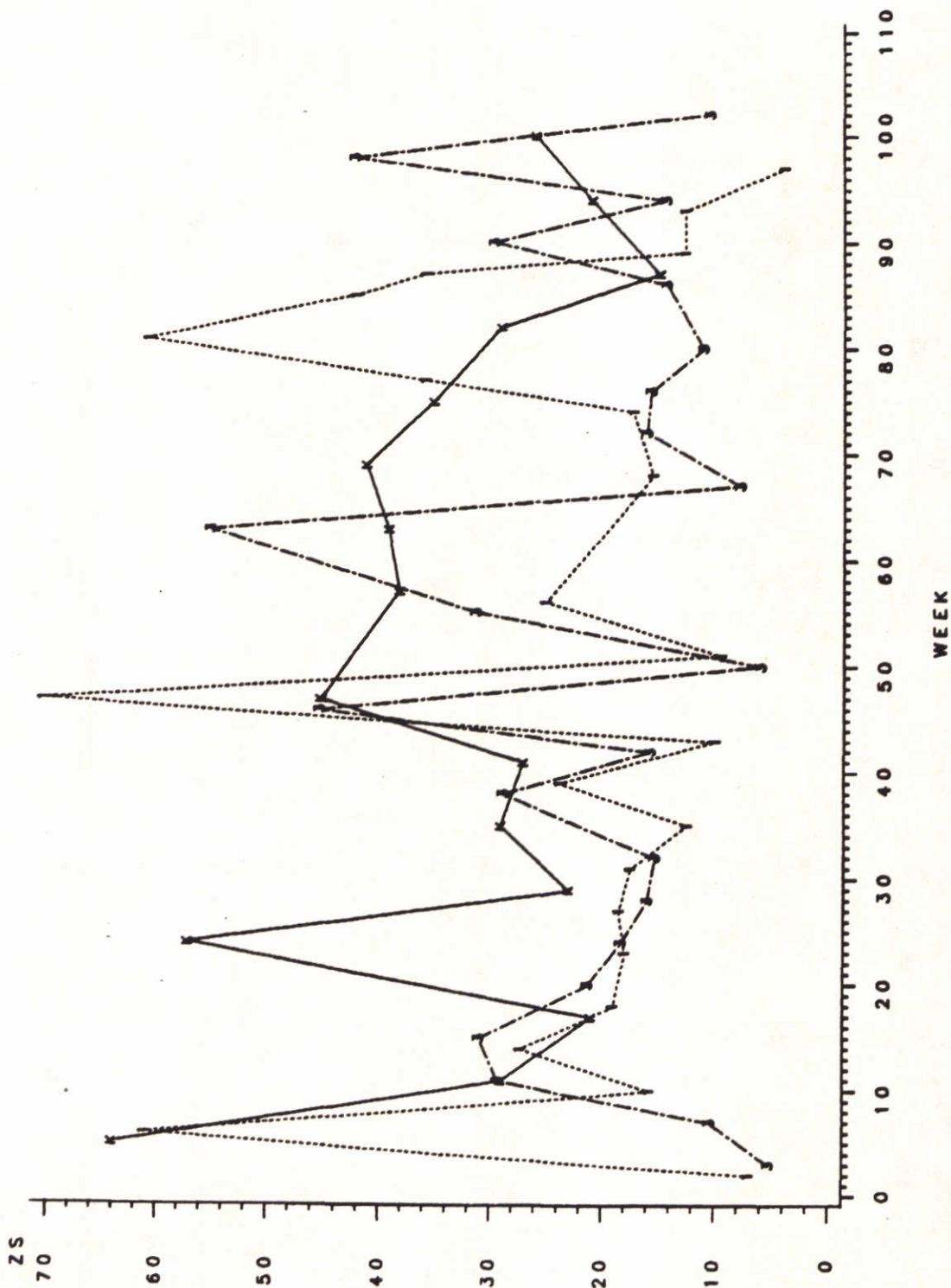


IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
 CHLORIDE IN  $\text{MG}/\text{L}$



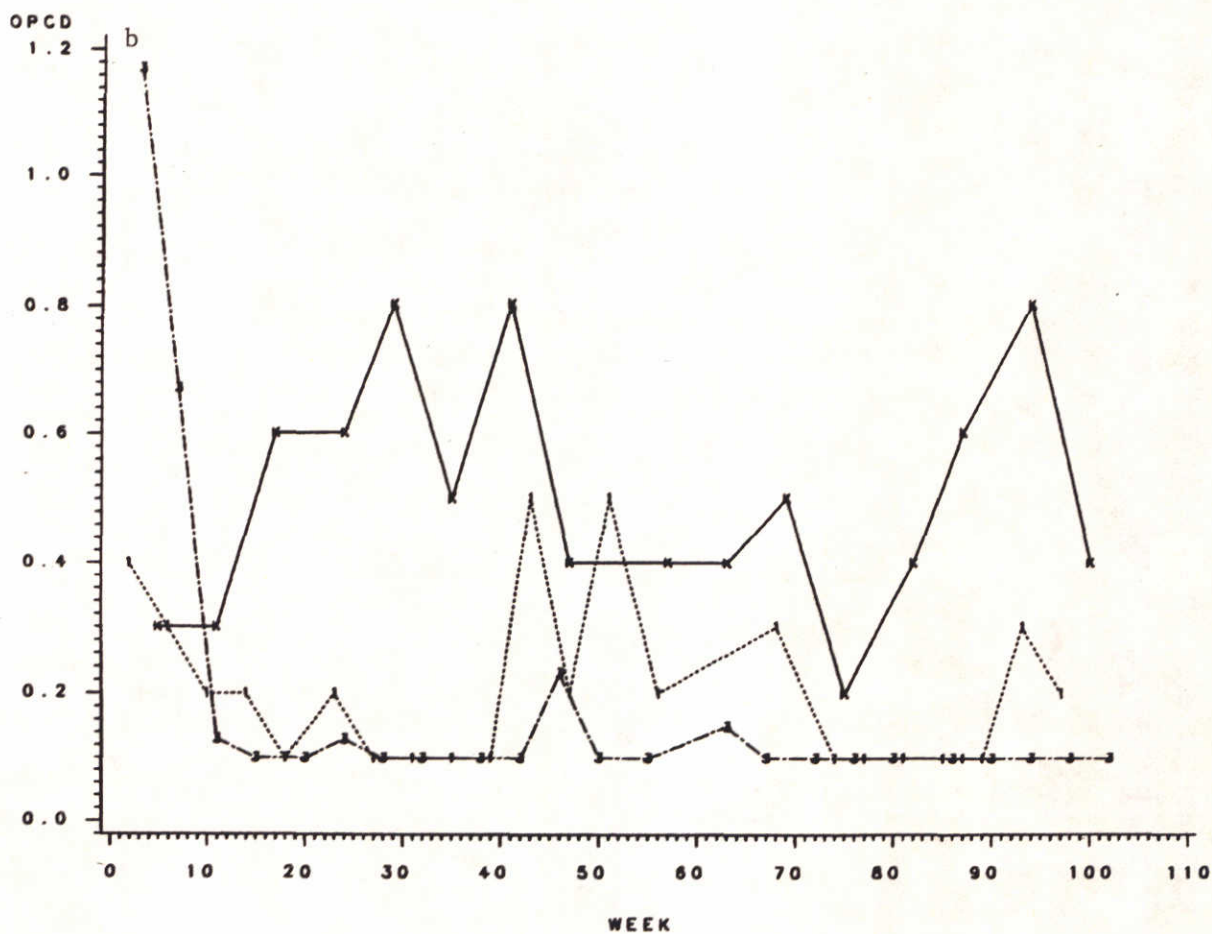
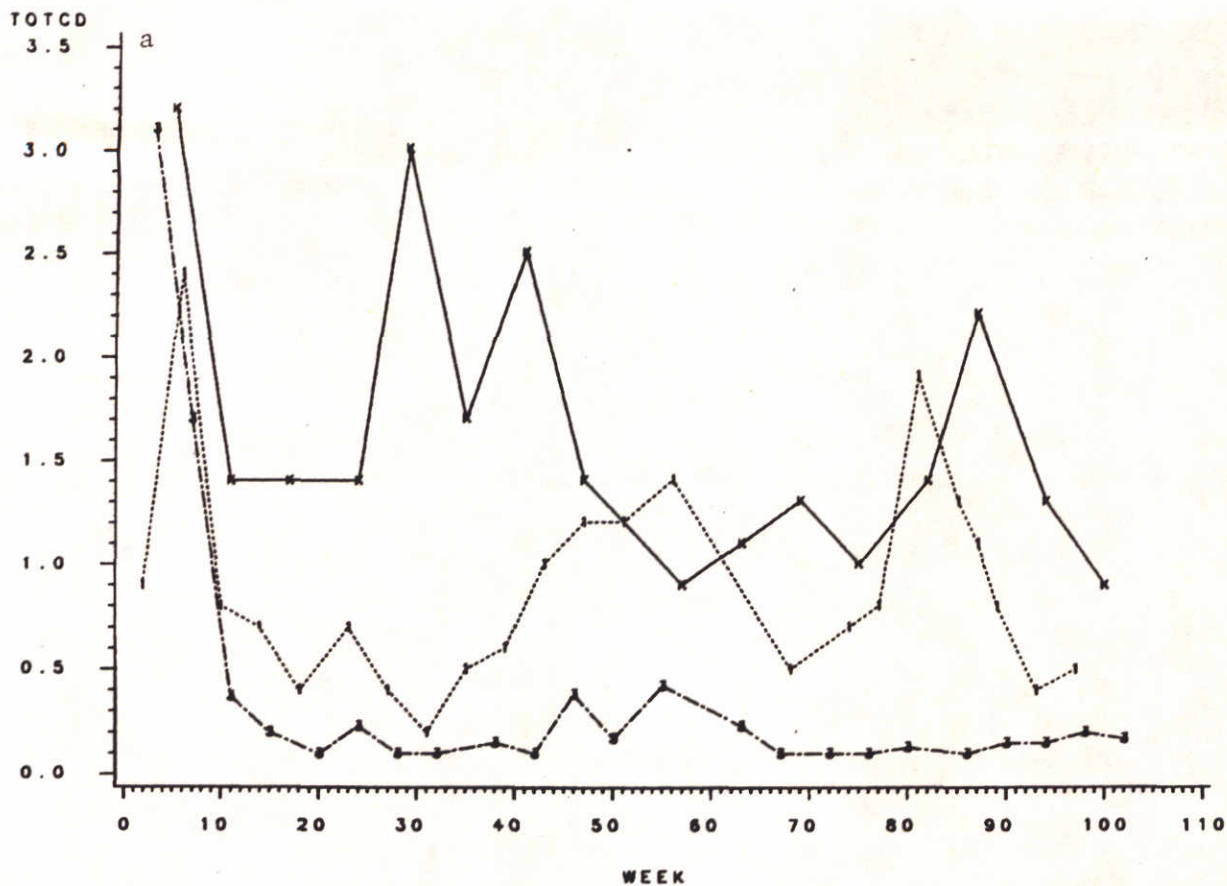
**Figuur 4.2a t/m f:**

De berekende (—) en gemeten (\*) makrochemische variabelen chlo-  
 rofyl, pH, alkaliteit ( $\text{HCO}_3^-$ ), calcium, HUMUS (DOC) en chloride  
 in het IJsselmeer (komp. 3) voor de periode 1977-78.



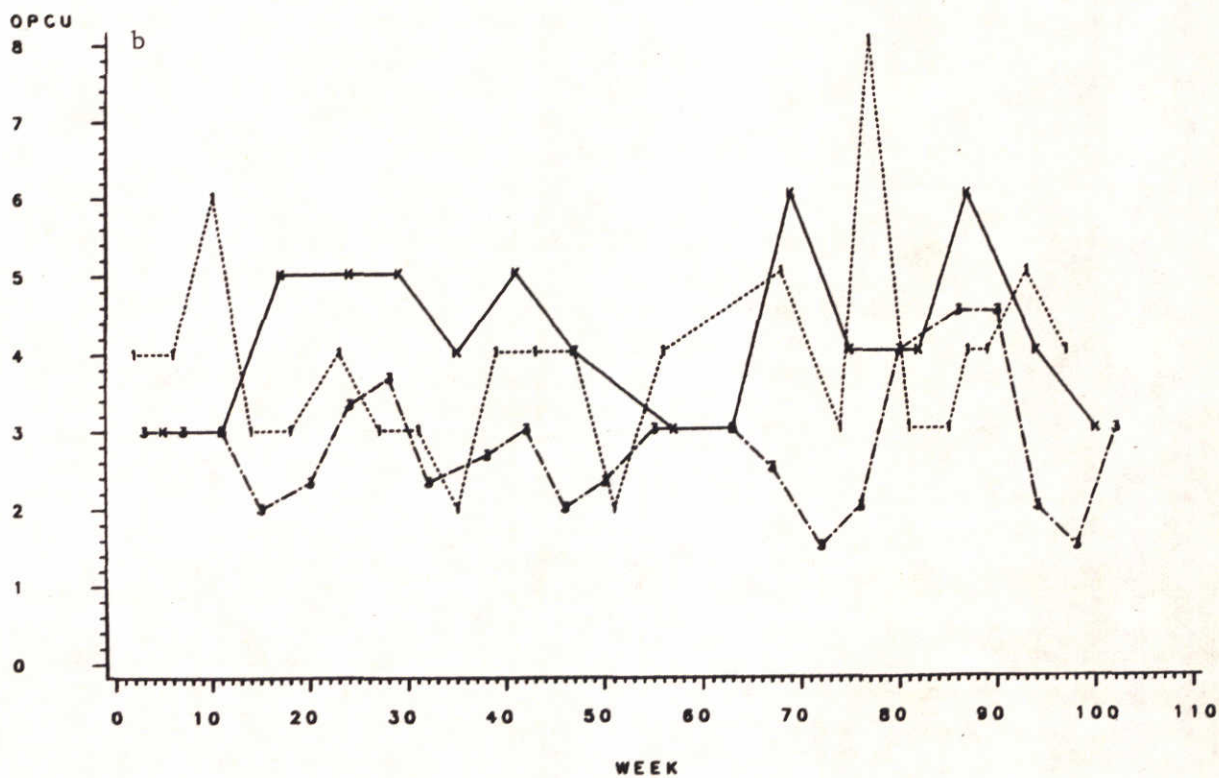
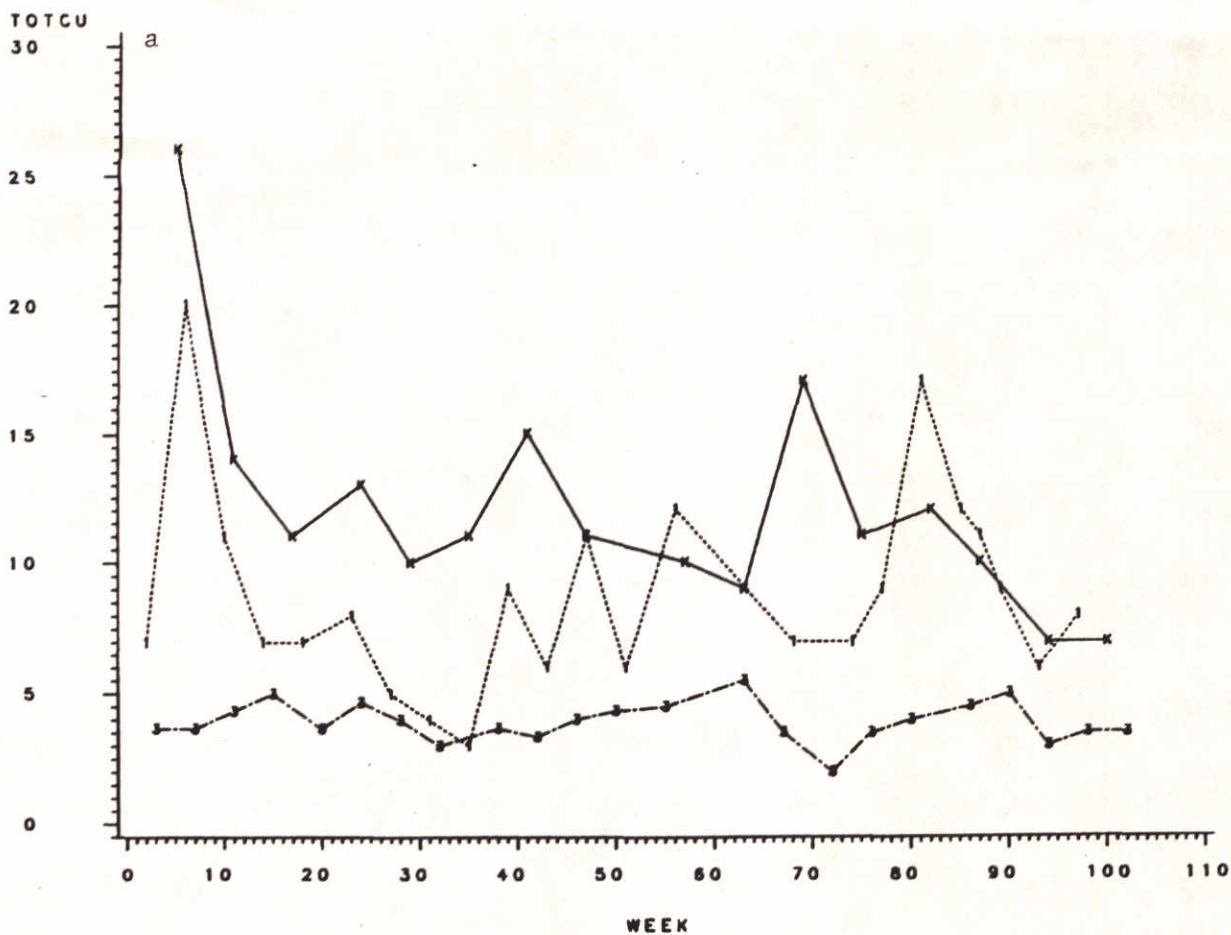
**Figuur 4.3:**  
 De gemeten zwevend stof gehalten (mg/l) in de IJssel bij Kampen  
 (K), het Ketelmeer (1) en het IJsselmeer (3).





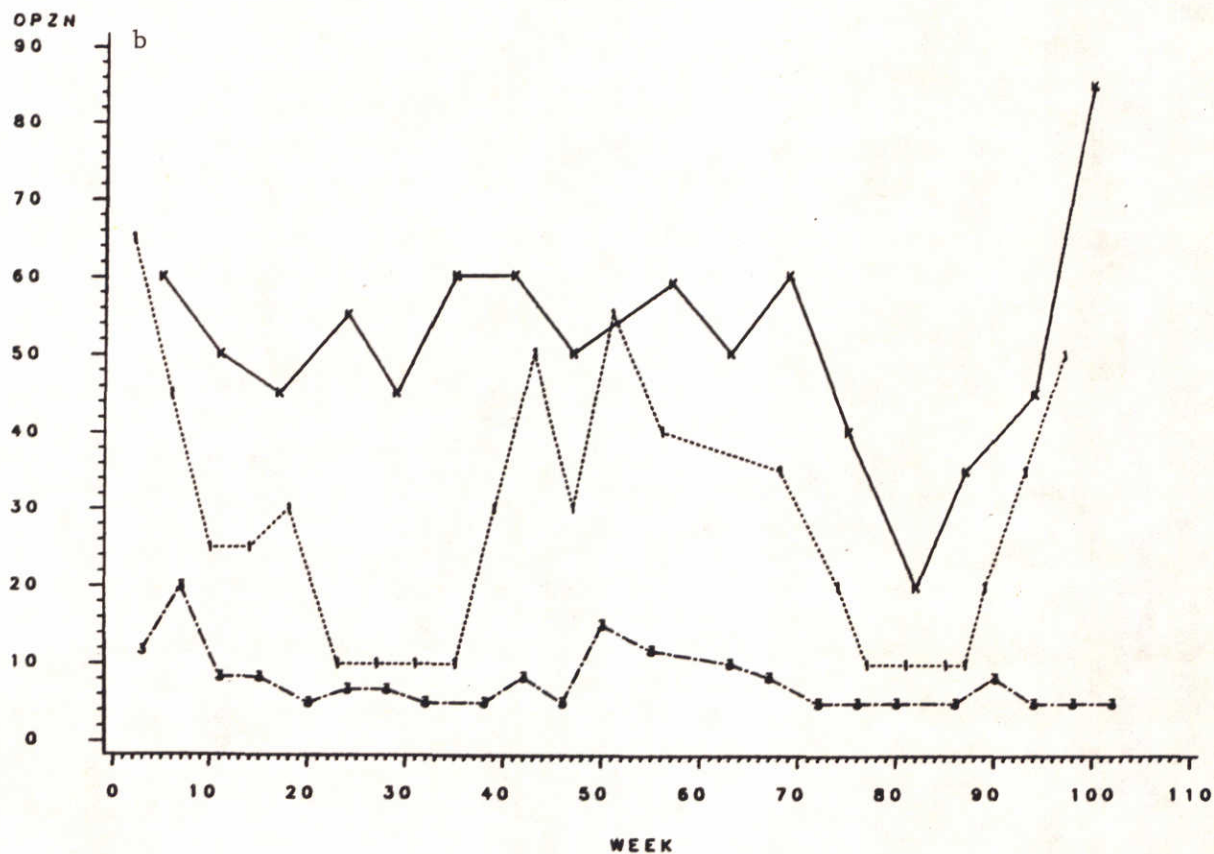
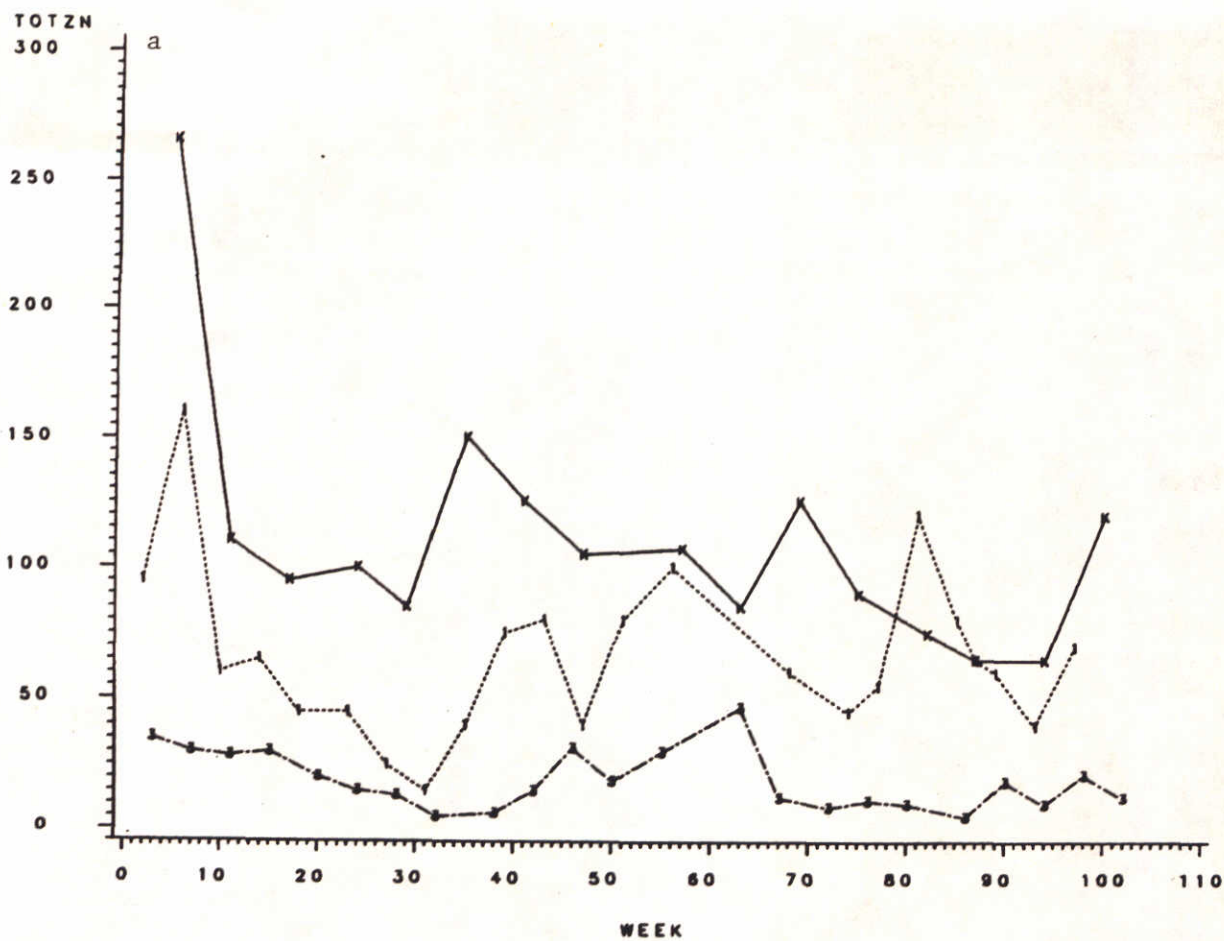
**Figuur 4.4a en b:**

De gemeten totaal (a) en opgelost (b) cadmium gehaltenes ( $\mu\text{g/l}$ ) in de IJssel bij Kampen (K), het Ketelmeer (1) en het IJsselmeer (3).



**Figuur 4.5a en b:**

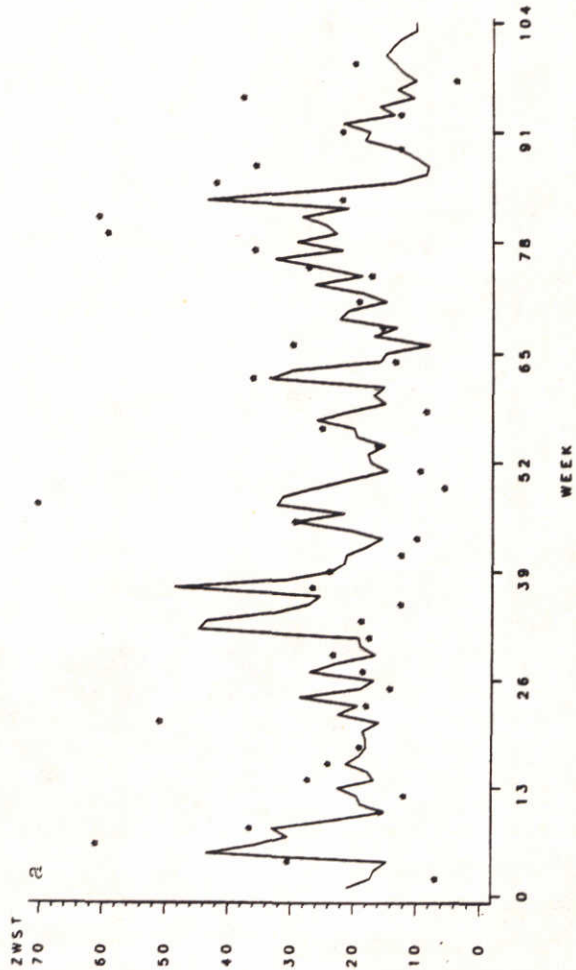
De gemeten totaal (a) en opgelost (b) koper gehalten ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) in de IJssel bij Kampen (K), het Ketelmeer (1) en het IJsselmeer (3).



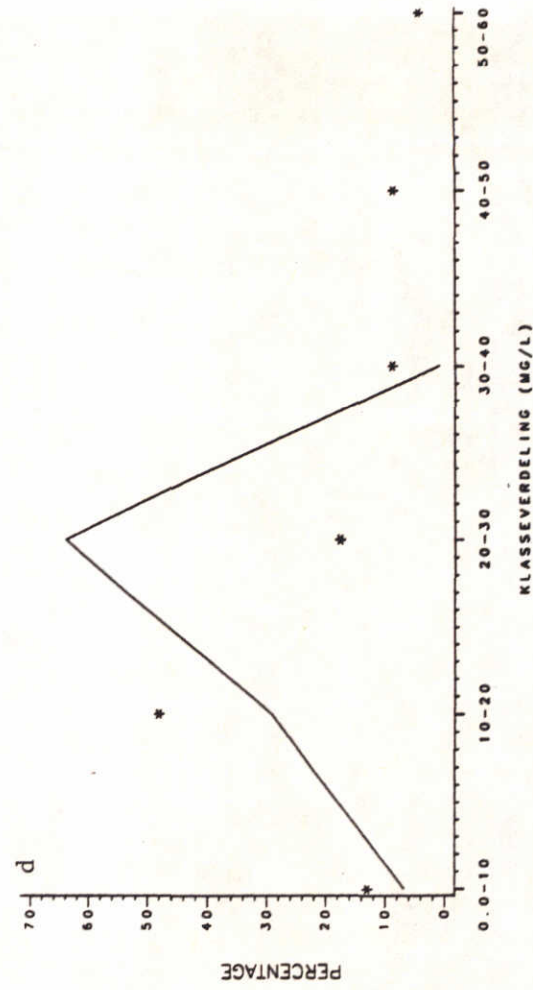
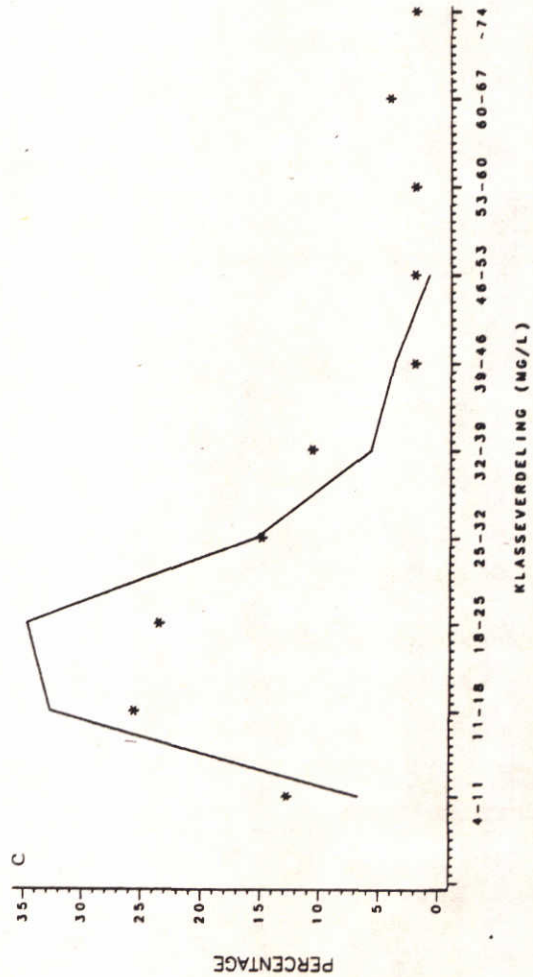
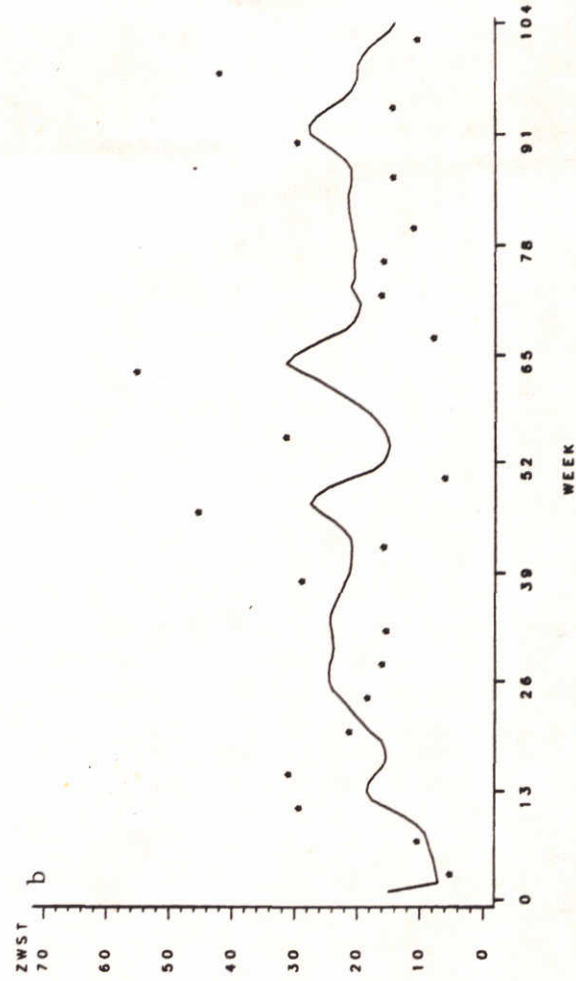
**Figuur 4.6a en b:**

De gemeten totaal (a) en opgelost (b) zink gehaltenes (ug/l) in de IJssel bij Kampen (K), het Ketelmeer (1) en het IJsselmeer (3).

KETELMEER - 1977/78  
ZWEVEND STOF IN MG/L

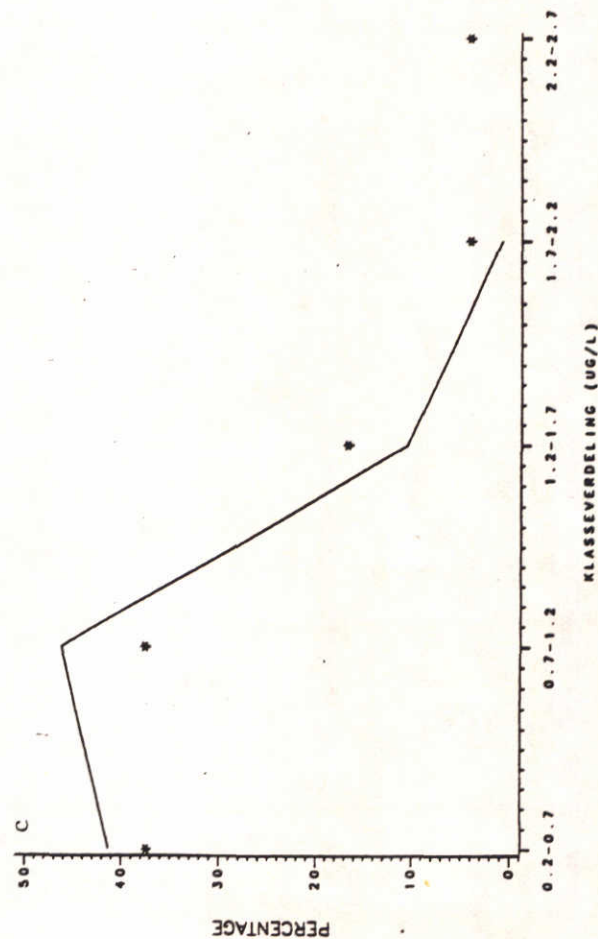
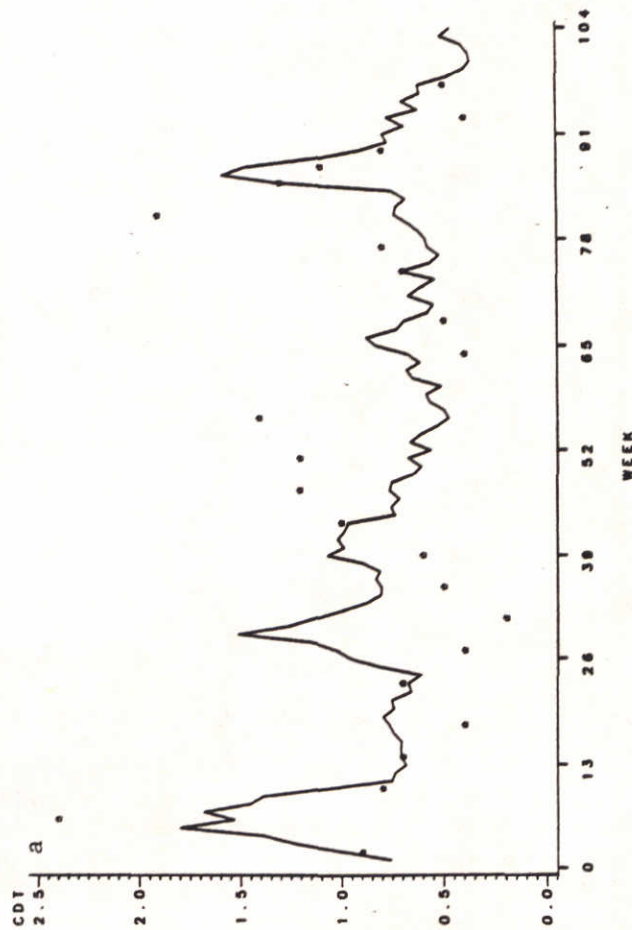
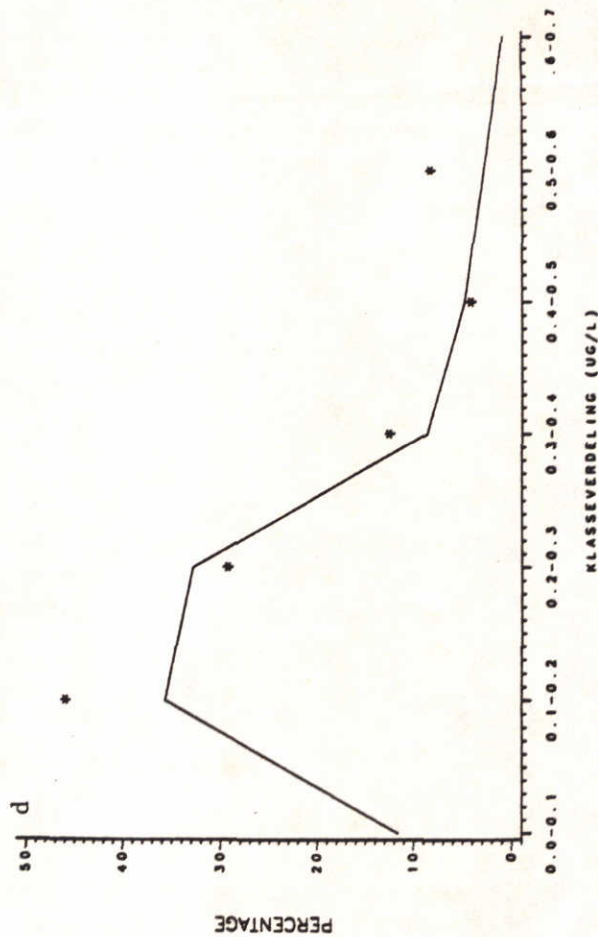
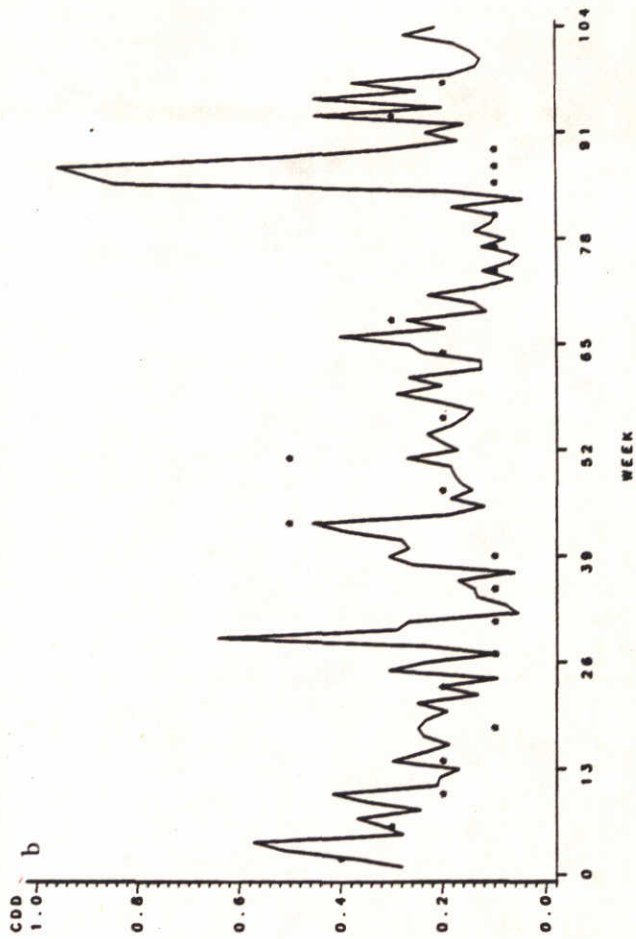


IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
ZWEVEND STOF IN MG/L



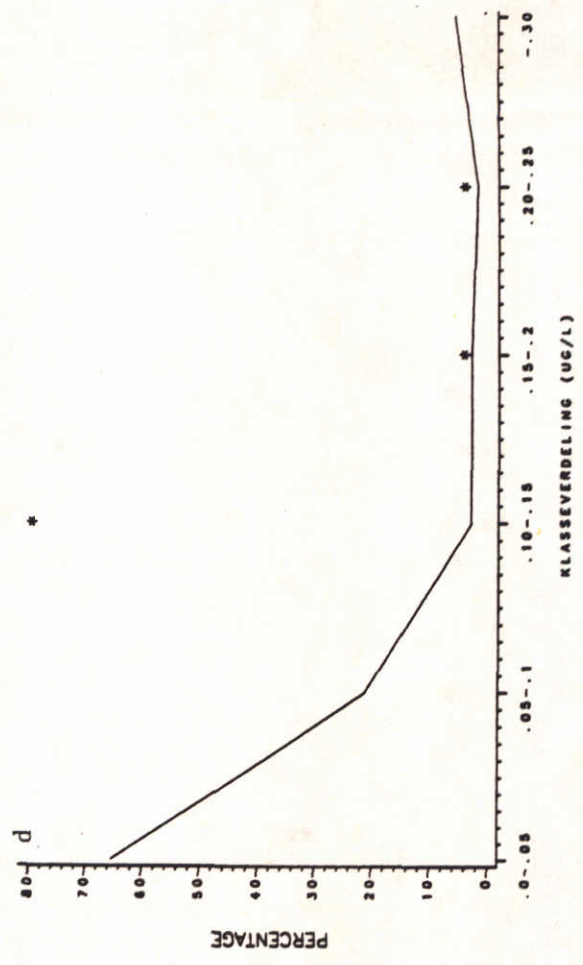
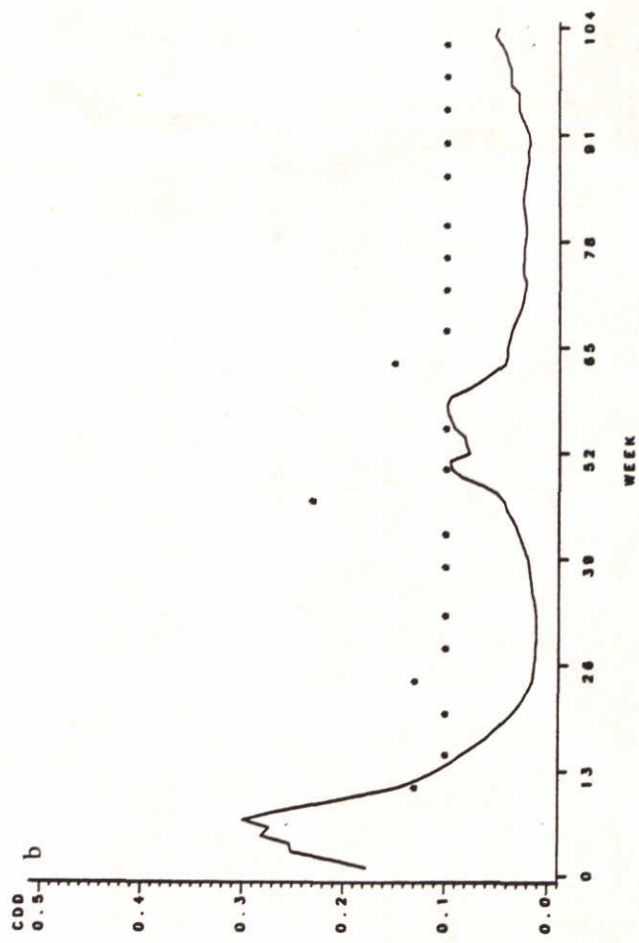
Figuur 4.7a t/m d:

Het tijdsverloop en de frekventieverdeling van het berekend (—) en gemeten (\*) zwevend stof gehalte in het Ketelmeer (a en c) en het IJsselmeer (komp. 3, b en d) voor de periode 1977/78.

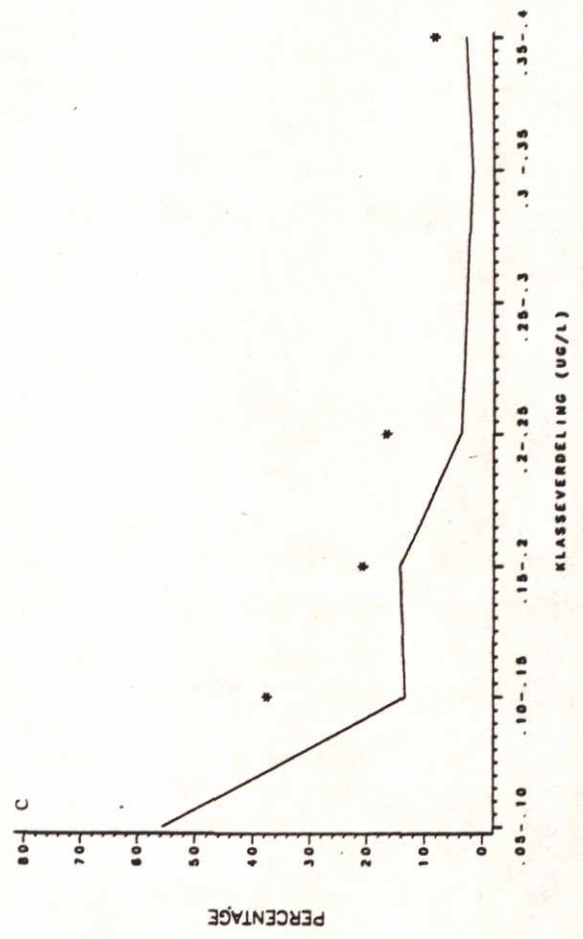
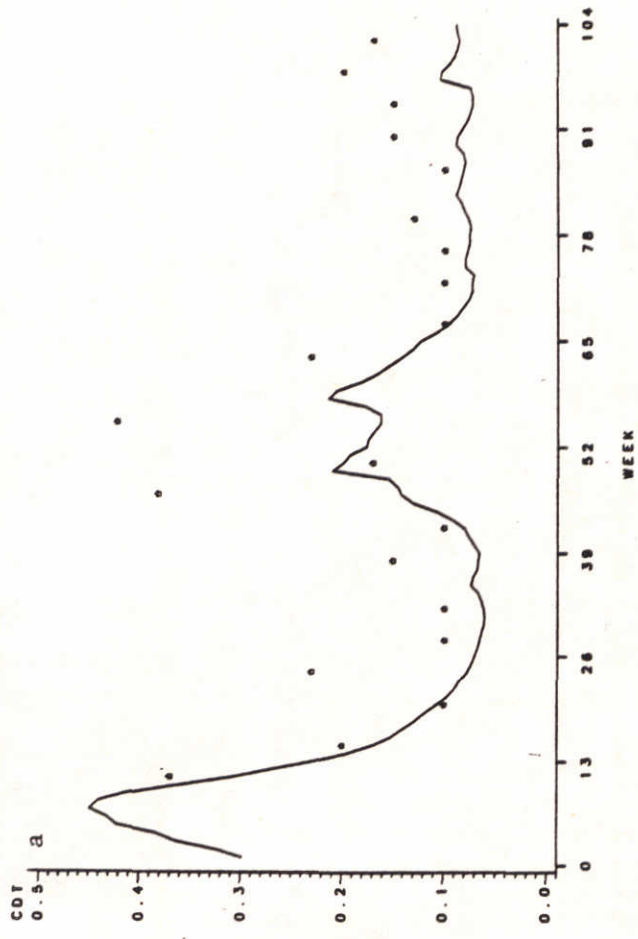


**Figuur 4.8a t/m d:**  
Het tijdsverloop en de frekventieverdeling van de berekende (—) en gemeten (\*) totaal (a en c) en opgelost (b en d) cadmium gehalten in het Ketelmeer voor de periode 1977/78.

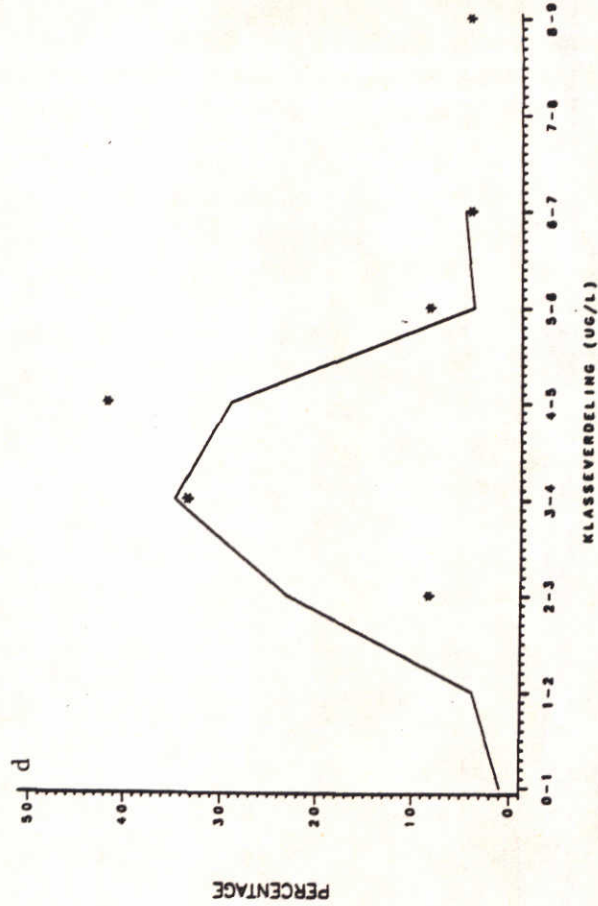
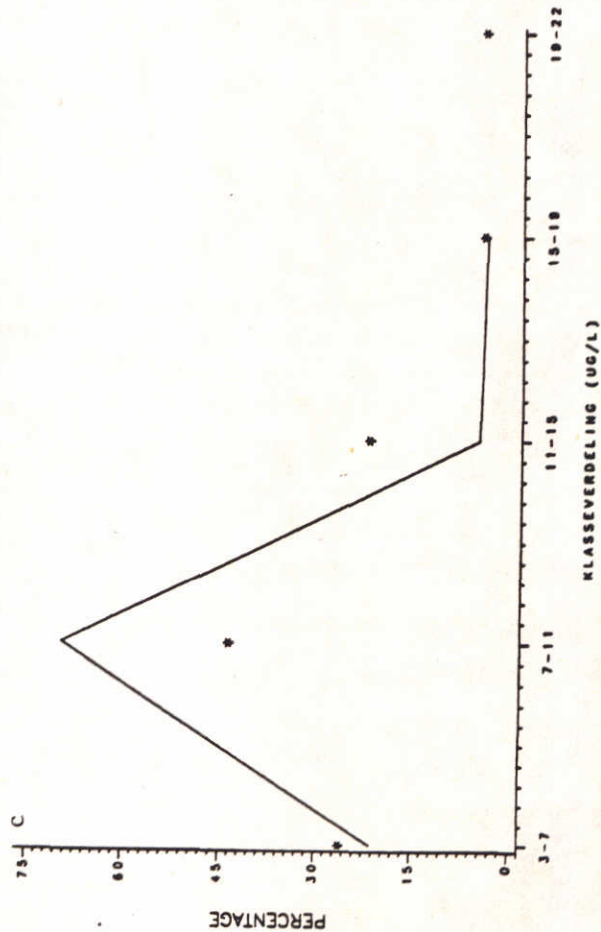
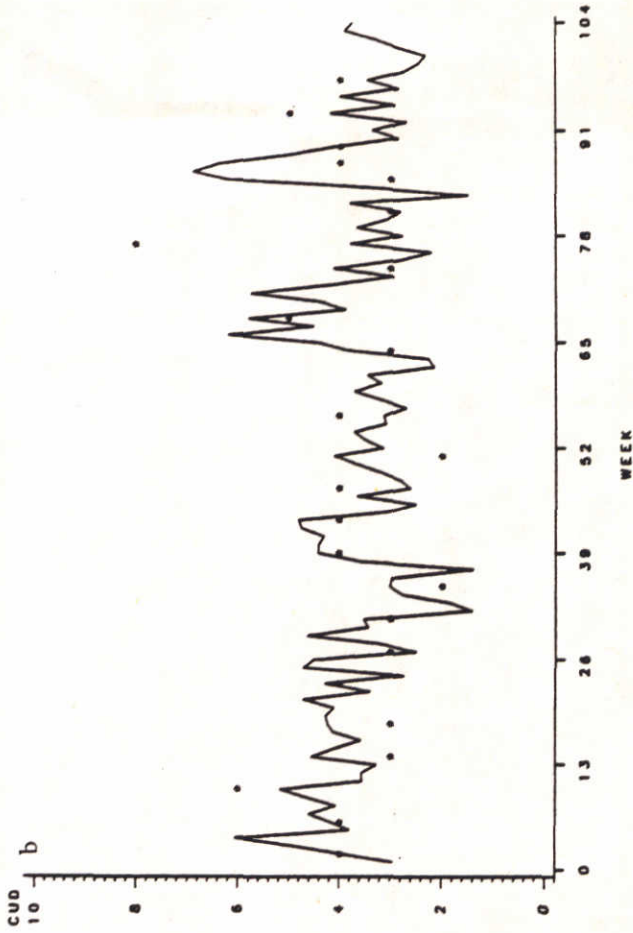
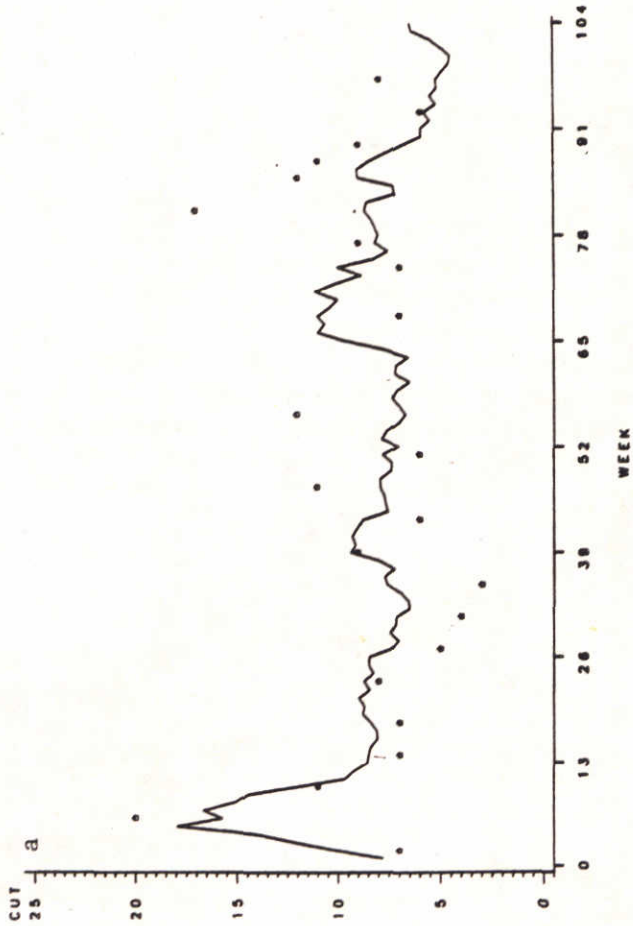
IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
OPGELOST CADMIUM IN UG/L



IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
TOTAAL CADMIUM IN UG/L



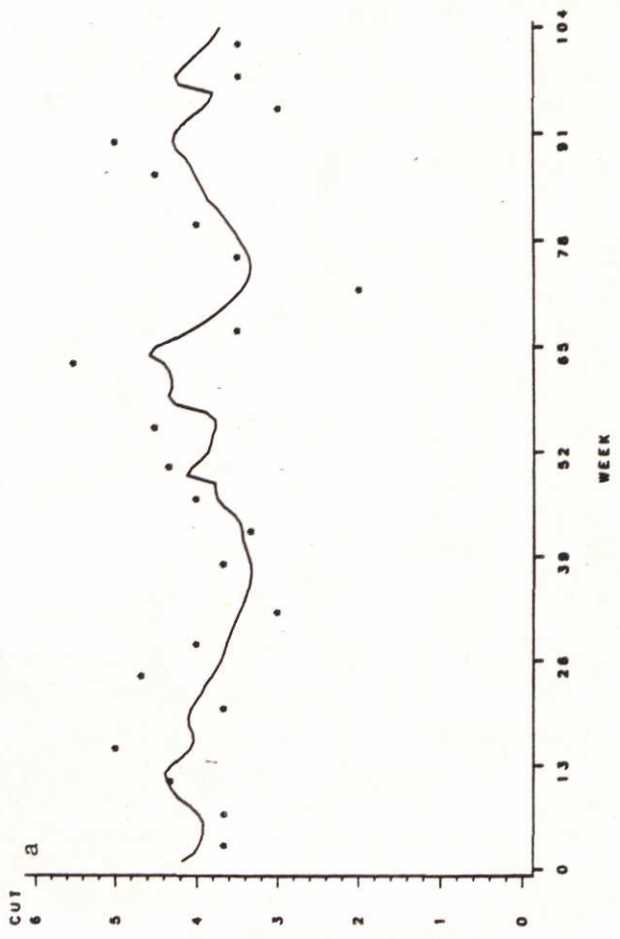
**Figuur 4.9a t/m d:**  
Het tijdsverloop en de frekventieverdeling van de berekende (—) en gemeten (\*) totaal (a en c) en opgelost (b en d) cadmium gehalten in het IJsselmeer (komp. 3) voor de periode 1977/78.



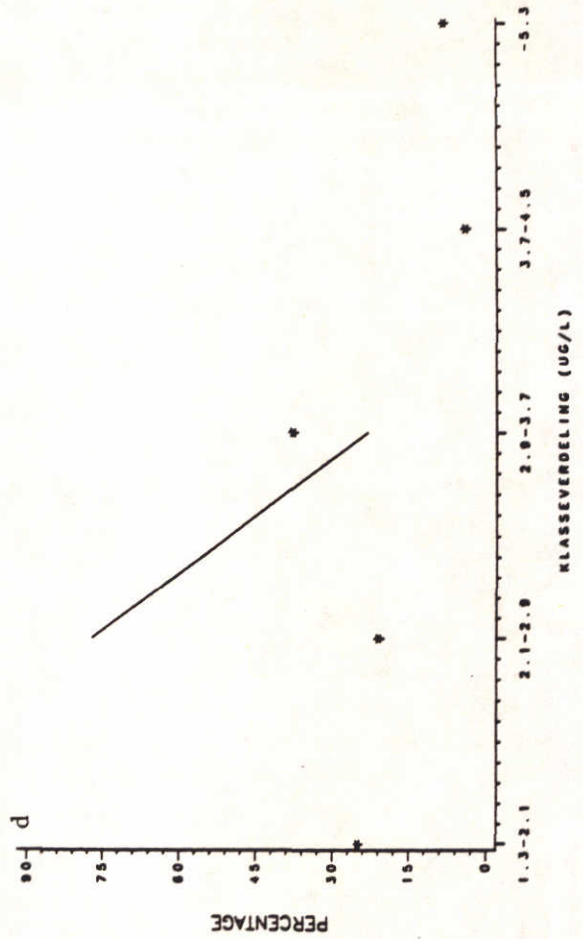
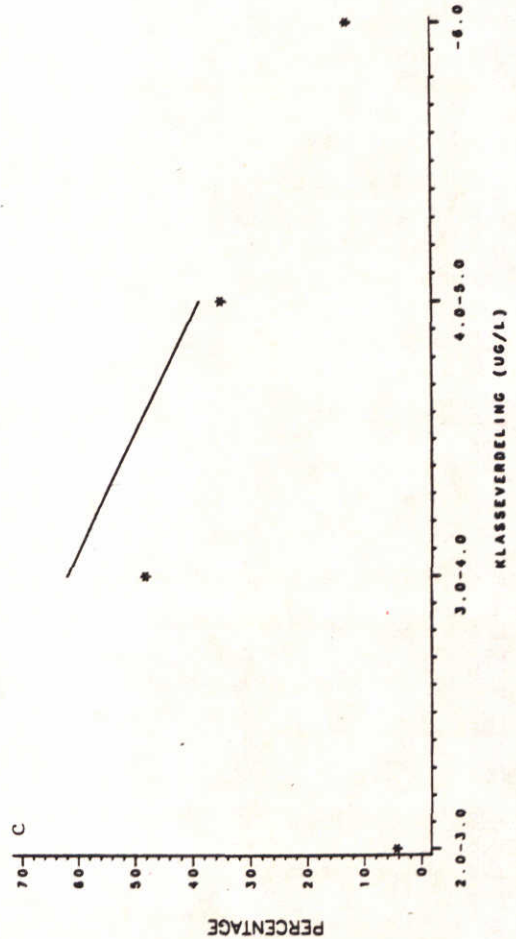
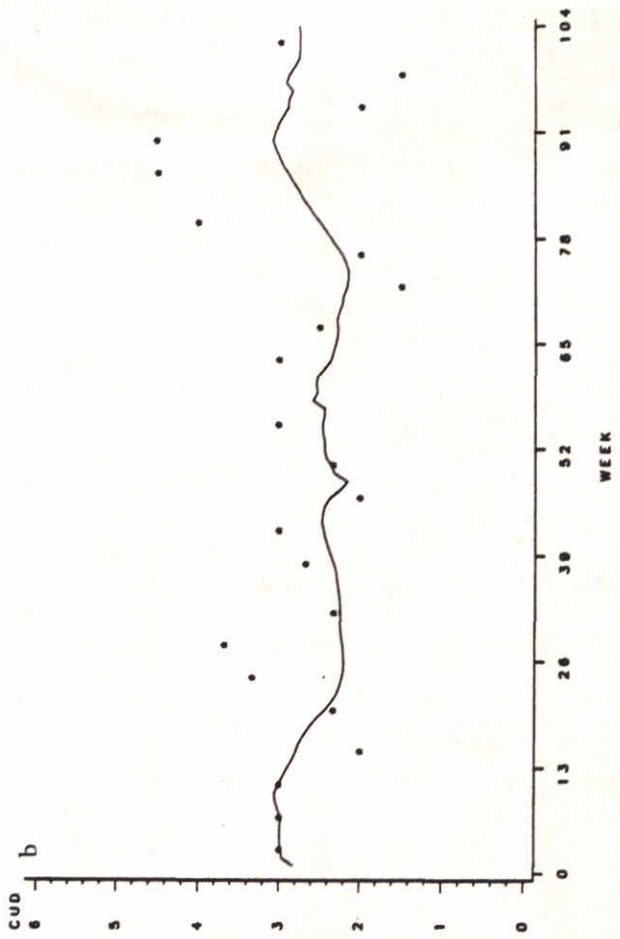
Figuur 4.10a t/m d:

Het tijdsverloop en de frekventieverdeling van de berekende (—) en gemeten (\*) totaal (a en c) en opgelost (b en d) koper gehalten in het Ketelmeer voor de periode 1977/78.

IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
TOTAAL KOPER IN UG/L

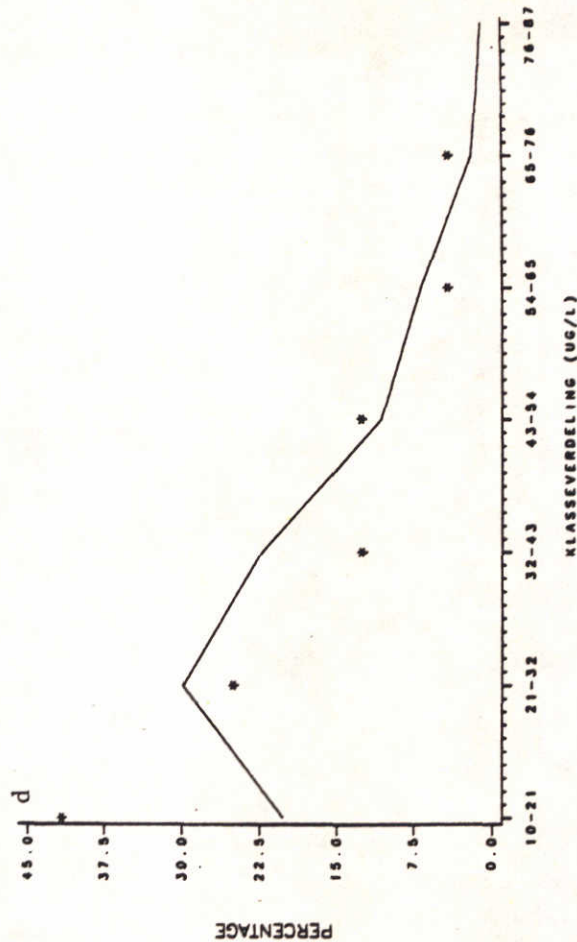
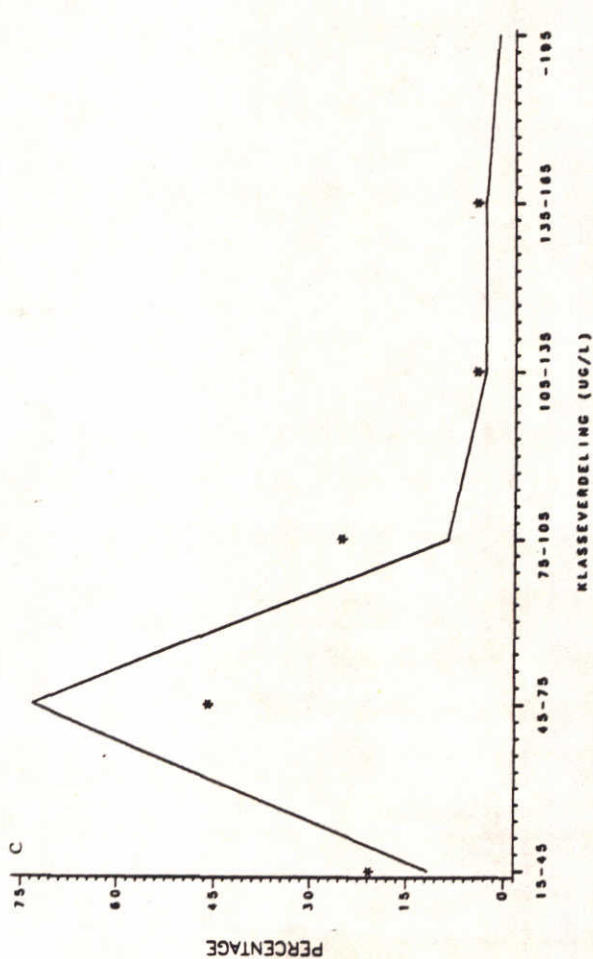
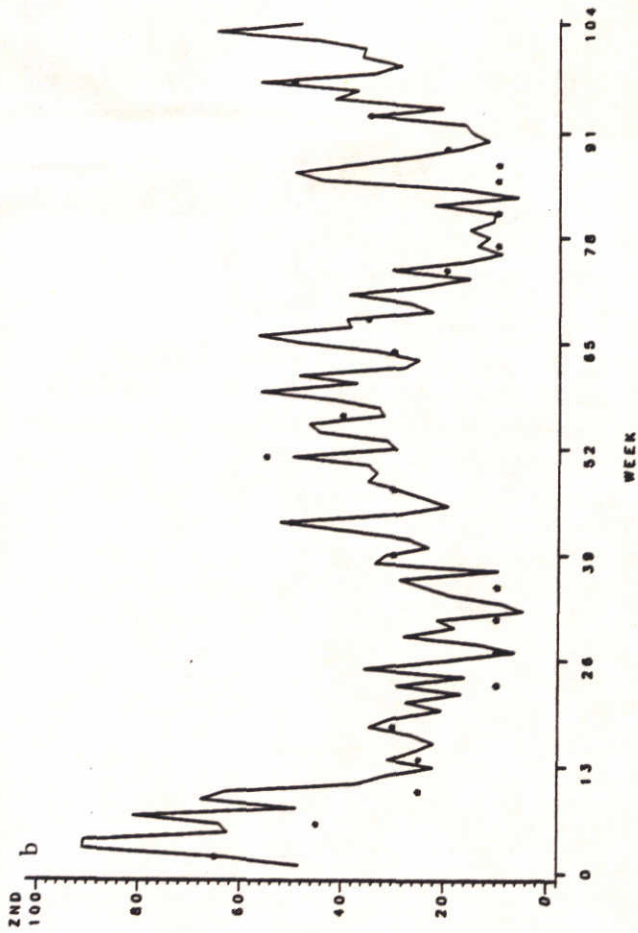
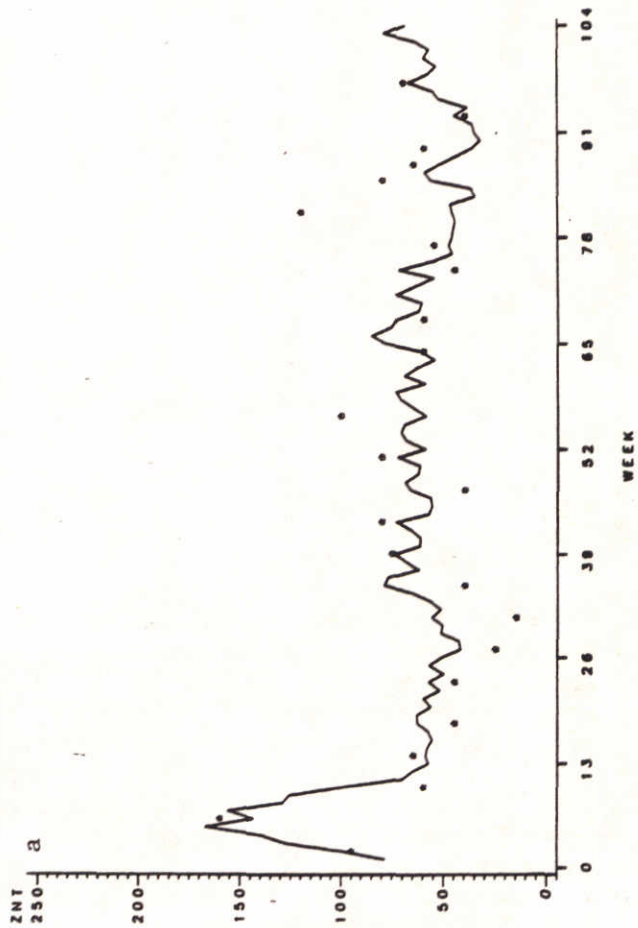


IJSSELMEER (KOMP. 3) - 1977/78  
OPGELOST KOPER IN UG/L



**Figuur 4.11a t/m d:**  
Het tijdsverloop en de frekwentieverdeling van de berekende (—) en gemeten (\*) totaal (a en c) en opgelost (b en d) koper gehalten in het IJsselmeer (komp. 3) voor de periode 1977/78.





**Figuur 4.12a t/m d:**  
 Het tijdsverloop en de frekwentieverdeling van de berekende (—) en gemeten (\*) totaal (a en c) en opgelost (b en d) zink gehalten in het Ketelmeer voor de periode 1977/78.

p.o. box 177

2600 mh delft

the netherlands