

waterloopkundig laboratorium

instituut voor bodemvruchtbaarheid

geochemisch-biologisch onderzoek naar het  
voorkomen en gedrag van zware metalen in de  
Nederlandse zoetwatergebieden

interimverslag over de werkzaamheden 1977-1978  
ZMAS 33

verslag onderzoek

---

M 1468 deel III

augustus 1979

---

geochemisch-biologisch onderzoek naar het  
voorkomen en gedrag van zware metalen in de  
Nederlandse zoetwatergebieden

interimverslag over de werkzaamheden 1977-1978  
ZMAS 33

verslag onderzoek

---

M 1468 deel III

augustus 1979

## INHOUD

	blz.
<u>1</u>	<u>Inleiding.....</u> 1
1.1	Achtergrond en doelstellingen..... 1
1.2	Projectstructuur..... 3
1.3	Rapportage van het onderzoek: geochemie..... 4
1.4	Overzicht van de biogeochemische en hydrodynamische processen, die een rol spelen bij het gedrag van zware metalen in de Nederlandse wateren..... 5
<u>2</u>	<u>Metalen in afgezet slib.....</u> 8
2.1	Inleiding..... 8
2.2	Monstername..... 8
2.3	Metalen in afgezet slib uit het Haringvlietbekken..... 11
2.4	Metalen in afgezet slib uit het IJsselmeer..... 12
2.5	Globaal overzicht van de metaalgehalten in de onderzochte gebieden. 18
<u>3</u>	<u>Gehalten aan metalen in poriënwater.....</u> 19
3.1	Inleiding..... 19
3.2	Resultaten van poriënwateronderzoek in de Nederlandse wateren..... 19
3.3	De beïnvloeding van de gehalten aan metalen in het oppervlaktewater door erosie van afgezet slib..... 21
<u>4</u>	<u>Metalen in zwevend slib.....</u> 24
4.1	Inleiding..... 24
4.2	Monstername..... 24
4.3	Zwevend slib in het Haringvlietbekken..... 27
4.3.1	Gemiddelde gehalten aan metalen in het zwevend slib..... 27
4.3.2	Correlatie tussen het metaalgehalte en de deeltjesgrootte-verdeling 27
4.3.3	Correlatie tussen de metaalgehalten en de afvoer..... 32
4.3.4	Variaties in de metaalgehalten in de tijd..... 36
4.4	Zwevend slib in het IJsselmeer..... 36
4.4.1	Gemiddelde gehalten aan metalen in het zwevend slib..... 36
4.4.2	Correlaties tussen de metaalgehalten en de deeltjesgrootte-verdeling..... 41
4.5	Gehalten in zwevend slib vergeleken met de gehalten in afgezet slib 41

## INHOUD (vervolg)

	blz.
<u>5</u>	<u>Metalen in oppervlaktewater</u> ..... 43
5.1	Inleiding..... 43
5.2	Monstername..... 43
5.3	Resultaten..... 43
<u>6</u>	<u>Metalen in algenmateriaal</u> ..... 50
6.1	Inleiding..... 50
6.2	Monstername..... 50
6.3	Resultaten..... 51
6.4	Invloed van algen op de biochemische metaalcycli in sedimentatie- bekkens; balansberekening voor het IJsselmeer..... 54
<u>7</u>	<u>Bindingsvormen van metalen in slib</u> ..... 56
7.1	Inleiding..... 56
7.2	Resultaten van onderzoek verricht in ander verband naar de bin- dingsvormen van metalen in sedimenten..... 56
7.3	Modificaties van het extractieschema..... 60
7.4	Bindingsvormen van metalen in zwevend slib en algenmateriaal..... 62
<u>8</u>	<u>Adsorptie van metalen aan slib</u> ..... 66
8.1	Inleiding..... 66
8.2	De invloed van pH op de adsorptie..... 66
8.3	De invloed van de slibconcentratie op de adsorptie..... 69
8.4	De invloed van complexerende stoffen op de adsorptie..... 69
<u>9</u>	<u>Evaluatie van het geochemisch onderzoek</u> ..... 72
9.1	Inventariserend onderzoek..... 72
9.2	Procesmatig onderzoek..... 74
9.3	Modelmatig onderzoek..... 75

GEOCHEMISCH-BIOLOGISCH ONDERZOEK NAAR HET VOORKOMEN EN GEDRAG VAN ZWARE METALEN  
IN DE NEDERLANDSE WATEREN

1 Inleiding

1.1 Achtergrond en doelstellingen

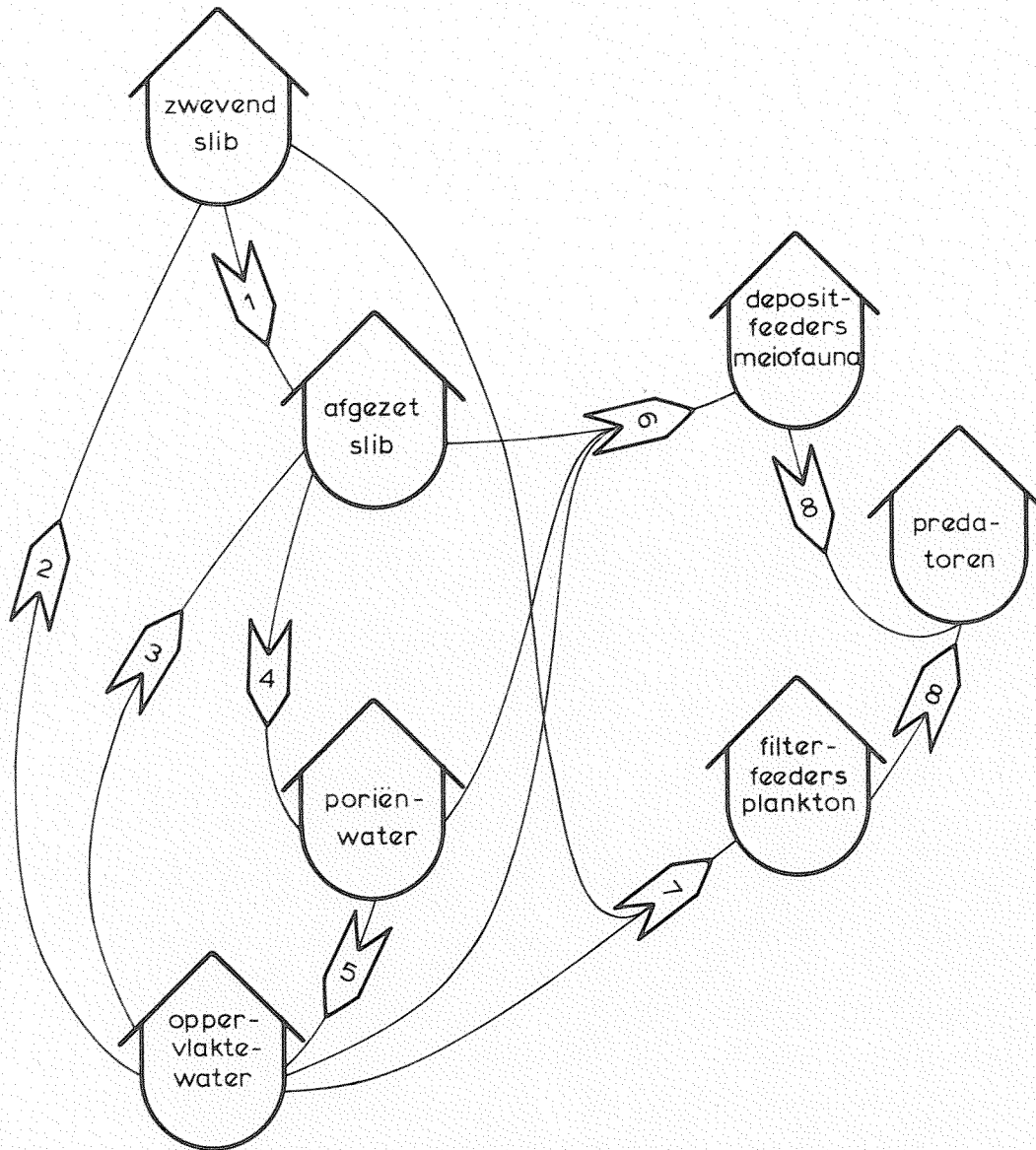
De aanwezigheid van verhoogde concentraties zware metalen kan consequenties hebben voor de levende componenten van het aquatische ecosysteem.

Door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, het Waterloopkundig Laboratorium en TNO werd in 1976 een gezamenlijke nota uitgebracht, waarin onderzoekbehoefte omtrent het voorkomen en gedrag van zware metalen in Nederlandse wateren werden omschreven. In opdracht van Rijkswaterstaat is daarna door genoemde instituten met betrekking tot de grote rivieren Rijn en Maas en hun benedenstroomse zoete bekkens vanaf 1977 een gezamenlijk project "Zware metalen in aquatische systemen" op gang gebracht. Hiervan zijn de doelstellingen drieërlei:

- a Het vaststellen van de ruimtelijke aanwezigheid van zware metalen in abiotische systeemcomponenten, zoals die bestaat en/of zich in de loop van de tijd heeft ontwikkeld.
- b Het leren kennen van de processen, die een rol spelen bij de verspreiding van deze contaminanten in het aquatisch milieu en bij de opname van contaminanten door organismen.
- c De effecten vaststellen van de aanwezigheid van deze stoffen op het biotische deel van de aquatische systemen of onderdelen daarvan.

Figuur 1 illustreert schematisch de wijze waarop zware metalen in de Nederlandse wateren voorkomen. In dit schema worden vier abiotische en drie biotische reservoirs van zware metalen onderscheiden. De belangrijkste interacties tussen deze zeven reservoirs zijn in de figuur aangegeven. Ondermeer blijkt hieruit dat bij opeenhoping van metalen in aquatische organismen geochemische processen daartoe de randvoorwaarden leveren. De chronische aanwezigheid van verhoogde metaalgehalten in weefsels van organismen kan fysiologische processen beïnvloeden en daardoor uiteindelijk aanleiding geven tot structurele en functionele verstoringen van ecosystemen.

Dit verslag is samengesteld door dr. W. Salomons van het Waterloopkundig Laboratorium.



- 1 sedimentatie, transport, erosie
- 2 adsorptie van metalen aan zwevend slib  
precipitatie van opgeloste bestanddelen
- 3 idem 2 alleen in dit geval aan het afgezette slib
- 4 afgifte van metalen vanuit het slib aan het poriënwater
- 5 afgifte van metalen vanuit het poriënwater aan het oppervlaktewater
- 6 } opname van zware metalen
- 7 } door organismen
- 8 accumulatie in de voedselketen

GLBAAL OVERZICHT VAN DE ZWARE METALEN  
IN EEN AQUATISCH ECOSYSTEEM

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468 -III FIG. 1

## 1.2 Projectstructuur

Het project krijgt vorm door een fasering, die parallel verloopt aan de onder 1.1 genoemde doelstellingen. In overleg met de opdrachtgever wordt het onderzoeksprogramma daarbij in iedere fase gestuurd door de resultaten van de voorafgaande fase. Daaruit vloeit tevens een toenemende integratie voort van de geochemische en biologische inzichten, die bij het onderzoek worden toegepast.

De volgende fasen worden onderscheiden:

### I Inventarisatie, omvattende:

- a Het vaststellen van de ruimtelijke aanwezigheid van metalen in de abiotische reservoirs. Dit programmapunt sluit aan op eerder verrichte geochemische studies in het onderzoeksgebied (met name betreffende het afgezette slib) en draagt daarom tevens bij tot inzicht in veranderingen op langere termijn. In 1977 - met een uitloop naar 1978 - bestond de inventarisatie uit scanningen naar de gehalten van zware metalen in oppervlaktewater, zwevend slib, poriënwater en afgezet slib.
- b Het vaststellen van de ruimtelijke aanwezigheid van metalen in een aantal biotische componenten uit het onderzoeksgebied, die hetzij leven in een directe omgeving van oppervlaktewater en zwevend materiaal, hetzij ingegraven voorkomen in de bodem. Dit betekende de introductie van de biologie bij het reeds lopende geochemische onderzoek. Hiermee werd in 1977 een aanvang gemaakt. Synchroon met dit deel van het programma werden in een groot aantal monsterpunten metaalgehalten in afgezet sediment en poriënwater gemeten.

### II Procesanalyse, omvattende:

- a Onderzoek naar geochemische processen, die van belang zijn voor de verdeling van metalen over abiotische reservoirs. Gestart in 1978 betreft dit de bindingsvormen van de metalen in de slibfase, bindingsvormen in de waterfase (literatuuronderzoek), theoretische berekeningen en radiochemische adsorptie-desorptie experimenten.  
Kennis van bindingsvormen is zowel van belang voor het begrijpen van bioaccumulatieprocessen als voor de toxicologische betekenis.
- b Veldonderzoek, gestart in 1978, naar accumulatie- en eliminatieprocessen van metalen in organismen (mollusken) door middel van expositieproeven in een verontreinigingsgradiënt. Hierbij is de begeleiding door geochemische metingen in de directe biotische omgeving van de proeforganismen essentieel gebleken.

- c Vaststelling van het relatieve belang van de afzonderlijke abiotische metaalreservoirs bij het tot stand komen van (verhoogde) metaalniveaus in organismen. Dit kan geschieden door:
- correlatiestudies, waarbij het correlatierapport (ZMAS 35) een aanzet geeft aan de hand van gegevens uit Fase I (inventarisatie 1977) en waarvoor meer verfijnde gegevens zullen kunnen vrijkomen uit Fase II<sup>b</sup> (expositieproeven met geochemische begeleiding, 1978),
  - biologisch-geochemische modelexperimenten, waarbij onder semi-veld-werkomstandigheden bekende hoeveelheden metalen bij bekende verblijftijden worden gedoseerd aan organismen en hun omgeving van water en deeltjes.

### III Modelbouw

De verkregen inzichten in deelaspecten van het programma moeten leiden tot een synthese. Dit omvat het opstellen van procesbeschrijvende geochemisch-biologische modellen met mogelijk voorspellende waarde.

#### 1.3 Rapportage van het onderzoek: geochemie

Tijdens het lopende onderzoek worden interimverslagen uitgebracht, waarin in globale termen een overzicht van de resultaten van de verschillende onderzoeken wordt gegeven. In een interimverslag worden de resultaten van voorgaande interimverslagen verwerkt.

Tot nu toe zijn verschenen:

- Interimverslag over de werkzaamheden verricht vanaf maart 1977 tot september 1977
- Interimverslag over de werkzaamheden in 1977
- Interimverslag over de werkzaamheden 1977-1978

In 1980 verschijnt:

- Interimverslag over de werkzaamheden 1977-1978-1979

Zijn onderdelen van het onderzoekprogramma afgesloten, dan verschijnt over het desbetreffende onderdeel een verslag, waarin uitvoerig alle aspecten naar voren komen.

Tot nu toe zijn verschenen:

- Toepassing van de voltammetrie bij het onderzoek naar zware metalen en de bindingsvormen daarvan in aquatische systemen (ZMAS 34)



- Correlatie van biologische en geochemische waarnemingen (ZMAS 35)

Voor 1979-1980 zijn gepland:

- Zware metalen in afgezette sedimenten
- Zware metalen in poriënwater
- Zware metalen in oppervlaktewater, zwevend slib en algenmateriaal

Over de resultaten van de lopende onderzoeken zullen te zijner tijd deelverslagen verschijnen. Dit betreft onder andere het adsorptie-, bindingsvormen en modelmatig onderzoek.

De eindrapportage zal bestaan uit een verslag, waarin een uitgebreide samenvatting wordt gegeven van de deelverslagen. Qua omvang wordt gedacht aan maximaal 50 pagina's, inclusief tabellen en figuren.

#### 1.4 Overzicht van de biogeochemische en hydrodynamische processen, die een rol spelen bij het gedrag van zware metalen in de Nederlandse wateren

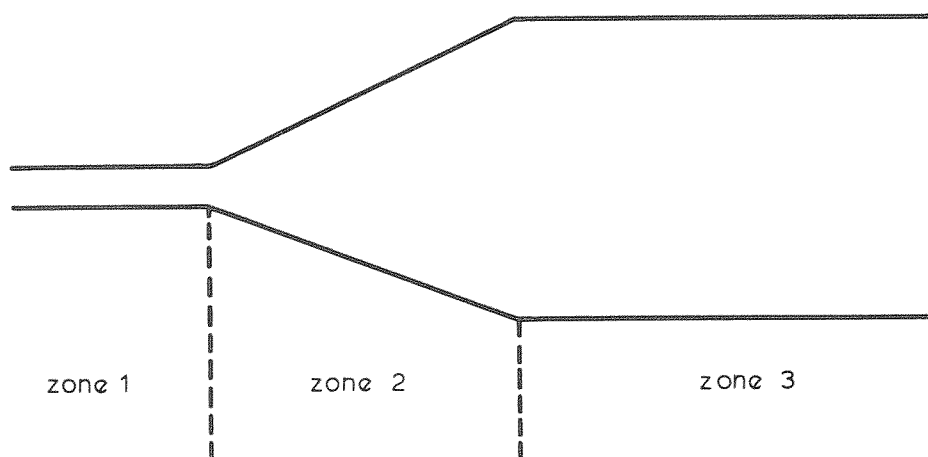
Door de grensoverschrijdende rivieren Rijn en Maas worden metalen, zowel in oplossing als gebonden aan het zwevend slib naar de twee belangrijkste sedimentatiebekkens, het Haringvliet en het IJsselmeer getransporteerd. Andere sedimentatiegebieden, zoals de Rotterdamse haven en het Waddengebied, vallen buiten het kader van dit onderzoek. Op de rivier en in de bekkens treedt een aantal processen op, dat de gehalten aan metalen in oplossing en gebonden aan het zwevend slib beïnvloedt. Op de rivier betreft dit de adsorptie van opgeloste metalen aan het zwevend slib. In de sedimentatiebekkens treedt een accumulatie van metalen op, waardoor het water dat de bekkens verlaat een lager gehalte aan metalen heeft dan het binnenkomende water.

Deze accumulatie is het gevolg van een drietal processen:

- Hydrodynamische processen. De afname van de stroomsterkte bij uitstroming van een rivier in een bekken heeft een sedimentatie van een gedeelte van het zwevend slib tot gevolg.
- Anorganische processen. In de lengterichting van de bekkens stijgt de pH van ongeveer 7,3 (rivierwater) tot waarden van maximaal 8 in het Haringvliet en iets meer dan 9 in het IJsselmeer. Tengevolge van de pH-toename adsorberen en/of precipiteren de opgeloste metalen aan/op het slib. Deze processen leiden tot een accumulatie van de opgeloste metalen.
- Biologische processen. De actieve (inbouw in de weefsels) en de passieve

opname (adsorptie aan de cellen) van metalen door algen, veroorzaakt na het afsterven van de algen een accumulatie van opgeloste metalen in het bodemsediment.

Op grond van deze processen is het mogelijk om de rivieren samen met hun sedimentatiebekkens in een aantal zones in te delen. In elk van deze zones domineert één van bovengenoemde processen. Deze globale indeling is weergegeven in figuur 2.



Figuur 2 Indeling van een sedimentatiebekken naar verschillen in geochemisch-hydrodynamische processen

#### Zone 1: Riviergedeelte

Aanvoer van zware metalen in opgeloste toestand en gebonden aan het slib. Dit gebied omvat in hoofdzaak de rivier, waar met uitzondering van achter de kribben (Rijn), in de vakken (Maas) en alleen gedurende vloed op de uiterwaarden geen belangrijke sedimentatie van slib plaats vindt. In de rivier treden adsorptieprocessen op, waardoor opgeloste metalen aan het slib gaan adsorberen. Over het traject Lobith-Ketelmeer (hoofdstuk 5) treedt een daling op in de opgeloste gehalten aan cadmium, chroom en zink, die min of meer parallel loopt met een stijging van de gehalten in het zwevend slib. De gehalten aan metalen in het zwevend slib zijn afhankelijk van de afvoer van de rivier. Over de periode 1977 tot augustus 1978 werd bij het inventariserend onderzoek een verband gevonden tussen de afvoer en de gehalten aan metalen in het zwevend slib ter hoogte van de Biesbosch. Bij hoge afvoeren zijn bijvoorbeeld de gehalten aan cadmium een factor vier lager dan bij lage afvoeren.

#### Zone 2: Uitstroming in het bekken

In dit gebied, voor de Rijn het Nieuwe Merwede gebied, en voor de IJssel het Ketelmeer, treedt door afname van de stroomsnelheid een sterke sedimentatie op.

In de Biesbosch zijn in het verleden (1972-1977) frequent sedimentbemonsteringen uitgevoerd. Met behulp van de monsters, die in het archief van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid bewaard zijn, is het mogelijk gebleken om een vervuilingsgeschiedenis van de Rijn op te stellen (hoofdstuk 2). Vergeleken met niet-gecontamineerde sedimenten zijn vooral de gehalten aan cadmium in het sediment sterk gestegen: het cadmiumgehalte werd 125 maal zo hoog. Het kopergehalte werd bijna 30-maal zo hoog, het zinkgehalte ongeveer 20 maal, de chroom- en loodgehalten ongeveer 12 maal. Het element nikkel werd slechts 3 maal zo hoog. Tussen 1970 en 1977 zijn de gehalten aan zink, chroom, lood, koper en nikkel niet of slechts weinig gestegen. De gehalten aan cadmium namen echter sterk toe.

### Zone 3: Het sedimentatiebekken

Dit gebied wordt gekarakteriseerd door een relatief grote verblijftijd van het water; in het IJsselmeer in de orde van grootte van maanden en in het Haringvliet van weken. Hierdoor kan tengevolge van de hoge nutriëntenlast van de rivieren een intensieve algenbloei tot ontwikkeling komen. Deze algenbloei induceert samen met andere processen een pH-toename. In het IJsselmeer wordt een verband gevonden tussen de gehalten aan opgelost zink en chroom met de pH; hoge gehalten bij lage pH's en lage gehalten bij hoge pH's (hoofdstuk 5). De mede door de algenbloei geïnduceerde pH-toename veroorzaakt een adsorptie-precipitatie van de opgeloste metalen aan het zwevend slib. Ook voor cadmium treedt deze daling in de gehalten op; reeds bij de geringe pH-toename in het Ketelmeer, dalen de gehalten onder de bepalingsgrens. Radiochemische laboratoriumexperimenten (hoofdstuk 8) bevestigen de pH-afhankelijke adsorptie. Tevens bleek uit deze proeven dat de adsorptie wordt beïnvloedt door de hoge chloride concentratie van het Rijnwater en door NTA (een vervanger voor fosfaten in wasmiddelen), die beide een verminderde adsorptie tot gevolg hebben.

Door middel van analyse van algenmateriaal en met behulp van een balansberekening voor het IJsselmeer is gebleken dat in het geval van het element koper rekening moet worden gehouden met een bijdrage van algen aan de accumulatie in het afgezette sediment (hoofdstuk 6).

## 2 Metalen in afgezet slib

### 2.1 Inleiding

Het afgezette slib is één van de reservoirs die een belangrijke rol speelt bij het tot stand komen van metaalniveaus in bodemorganismen (figuur 1, interactie 6). Daarnaast wordt de samenstelling van het poriënwater en die van het zwevend slib beïnvloed door de samenstelling van het afgezette sediment (de interacties 1 en 4).

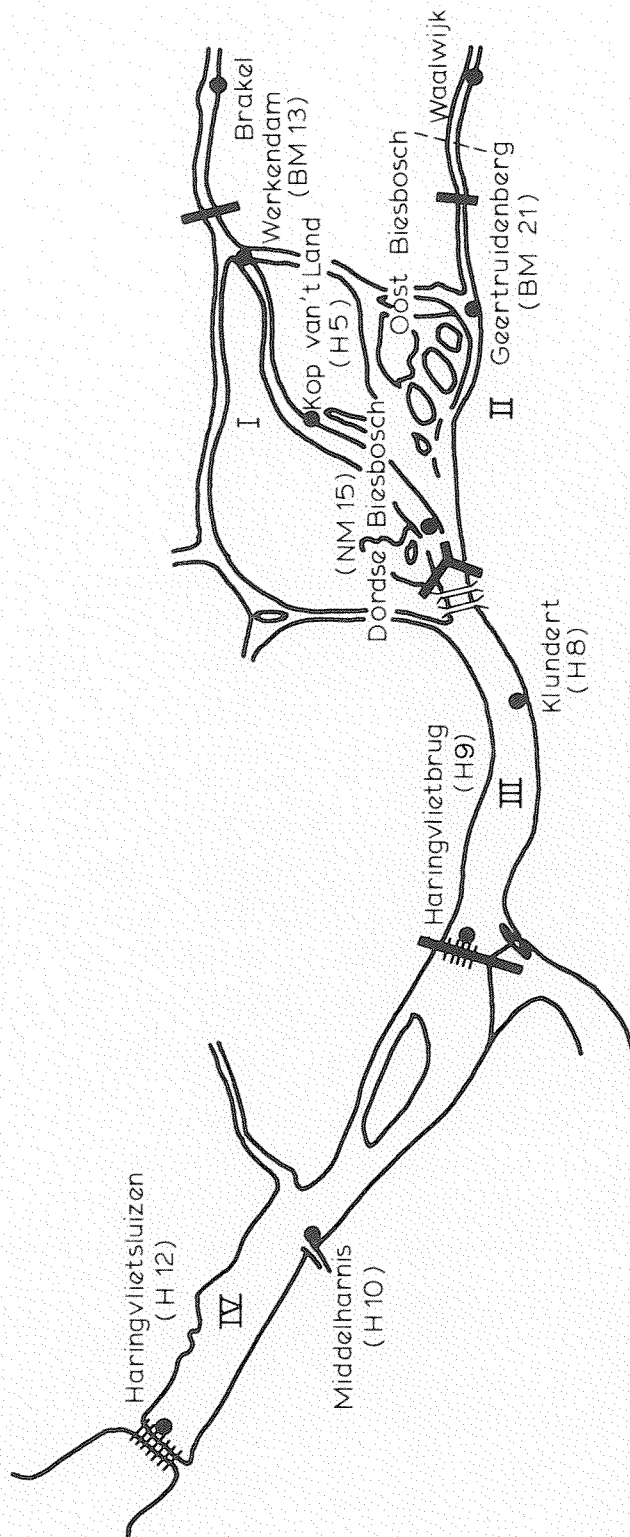
De gegevens over de afgezette sedimenten in de Nederlandse wateren zijn reeds enkele jaren oud en hebben alleen maar betrekking op de bovenste recent afgezette laag van het sediment. Voor dit gecombineerd geochemisch-biologisch onderzoek is, in overleg met de biologen, gekozen voor het bemonsteren en analyseren van de laag van 0-10 cm.

De gegevens die bij deze inventarisatie zijn verkregen, dienen voor de interpretatie van de metaalgehalten in de verschillende biotische en abiotische reservoirs. Tevens zijn de gegevens een basis voor de selectie van de onderzoeklocaties voor de studie van de interacties tussen de verschillende reservoirs.

### 2.2 Monstername

Het afgezette slib in het Haringvlietbekken werd in de periode van 11-13 juli bemonsterd. Het afgezette slib in het IJsselmeer en het Ketelmeer werd in de periode van 27-29 juli bemonsterd. Profielen van het afgezette sediment zijn in het IJsselmeer genomen op 20-22 en 26-28 september. De sedimentprofielen zijn gebruikt voor het verzamelen van poriënwater; tevens zijn in het sediment de gehalten aan metalen bepaald om een indruk te verkrijgen van de geschiedenis van de metaalvervuiling en van de intensiteit van de erosieprocessen in het IJsselmeer.

In totaal zijn ruim 280 sedimentmonsters verzameld en geanalyseerd op koper, zink, chroom, lood, nikkel en cadmium. De resultaten van het onderzoek naar de gehalten aan arseen en kwik zijn nog niet verwerkt en zullen in een later stadium worden gerapporteerd.

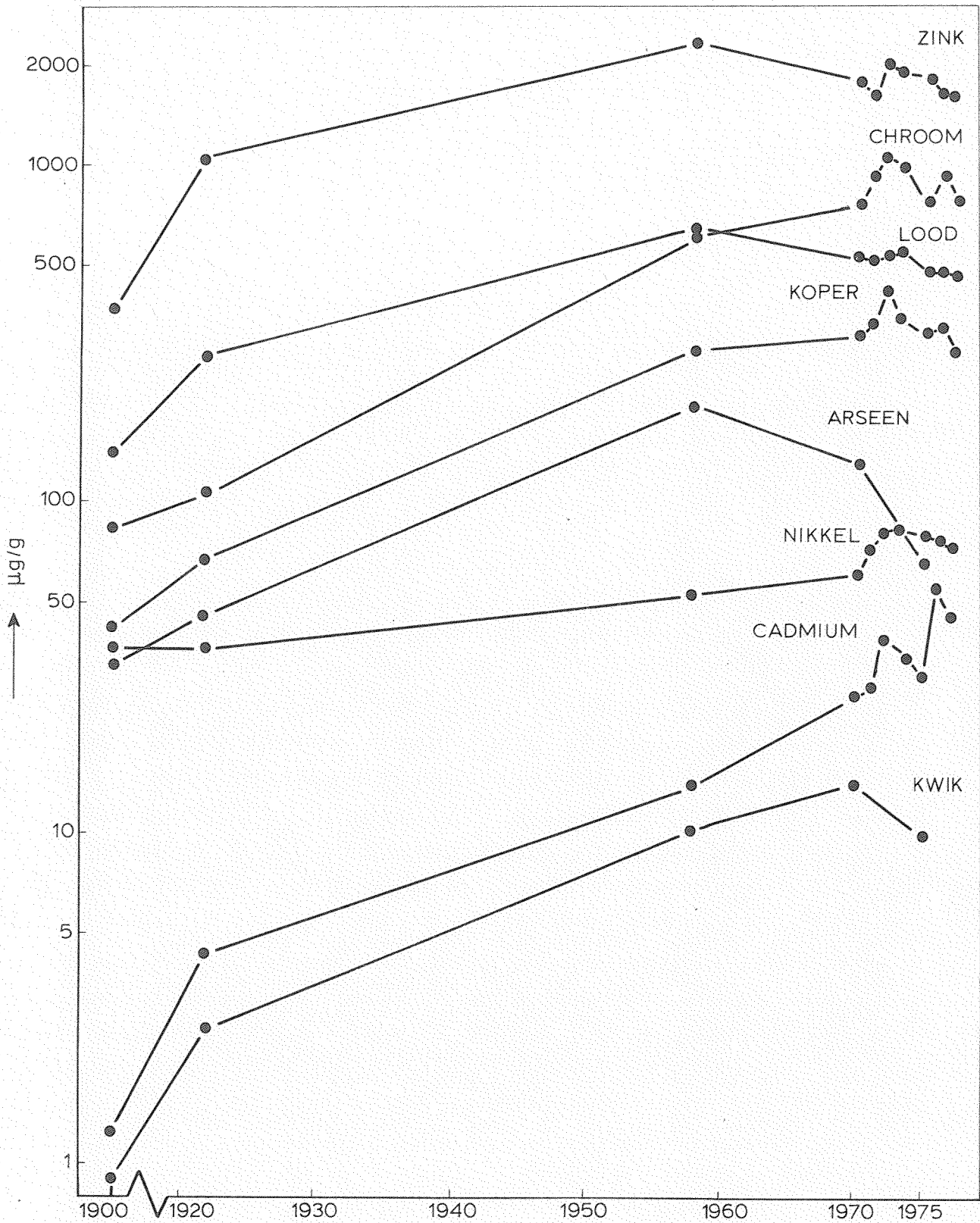


VAKINDELING EN MONSTERPUNTEN VOOR ZWARE  
METALEN IN BODEMSLIB

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468 - III

FIG. 3



DE TOENAME IN DE GEHALTEN AAN ZWARE  
METALEN IN SEDIMENT VAN DE RUN

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III

FIG. 4

501164

### 2.3 Metalen in afgezet slib uit het Haringvlietbekken

Enkele resultaten van het onderzoek in het Haringvlietbekken staan vermeld in tabel 1. De bemonsterde locaties zijn weergegeven in figuur 3.

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
Waal + Nieuwe Merwede	1663	287	827	388	37,4	76,2
Waalwijk + Geertruidenberg	2345	158	263	437	40,4	62,6
Hollands Diep	1366	208	489	322	24,4	54,7
Haringvliet	1370	145	399	306	17,4	50,8
Base-line	88	10	74	32	0.3	26

Tabel 1 Metaalgehalten bij 50% < 16 µm van afgezet slib op een aantal locaties in het Haringvlietbekken in 1977. (gehalten in µg/g)

Voor alle metalen is in het Haringvlietbekken sprake van een duidelijke gradiëntsituatie. De laagste gehalten worden aangetroffen in de sedimenten die bij de Haringvlietdam tot afzetting komen.

Worden de gehalten aan zware metalen in het slib van het Haringvlietbekken vergeleken met die van de base-line (niet gecontamineerde sedimenten), dan zijn alle gehalten verhoogd. De toename varieert voor de Rijn van ongeveer 3 bij Ni tot 125 bij Cd (tabel 2 en figuur 4).

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
Rijn	18,9	28,7	11,2	12,1	125	2,9
Maas	26,6	15,8	3,6	13,7	135	2,4
Hollands Diep	15,5	20,8	6,6	10,1	81	2,1
Haringvliet	15,6	14,5	5,4	9,6	58	2,0
IJsselmeer	4,9	4,0	1,3	2,3	9,4	1,2

Tabel 2 De toename in de gehalten aan metalen in het Haringvlietbekken en het IJsselmeer ten opzichte van de base-line

#### 2.4 Metalen in afgezet slib uit het IJsselmeer

De bemonsterde locaties in het IJsselmeergebied zijn weergegeven in figuur 5. Enkele resultaten zijn weergegeven in tabel 3.

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
Ketelmeer	1962	249	572	321	34,3	67,3
IJsselmeer 1977	428	40	94	73	2,8	30,4
IJsselmeer 1974	460	39	106	88	2,8	37
IJsselmeer 1933	133	19	88	39	0,4	39

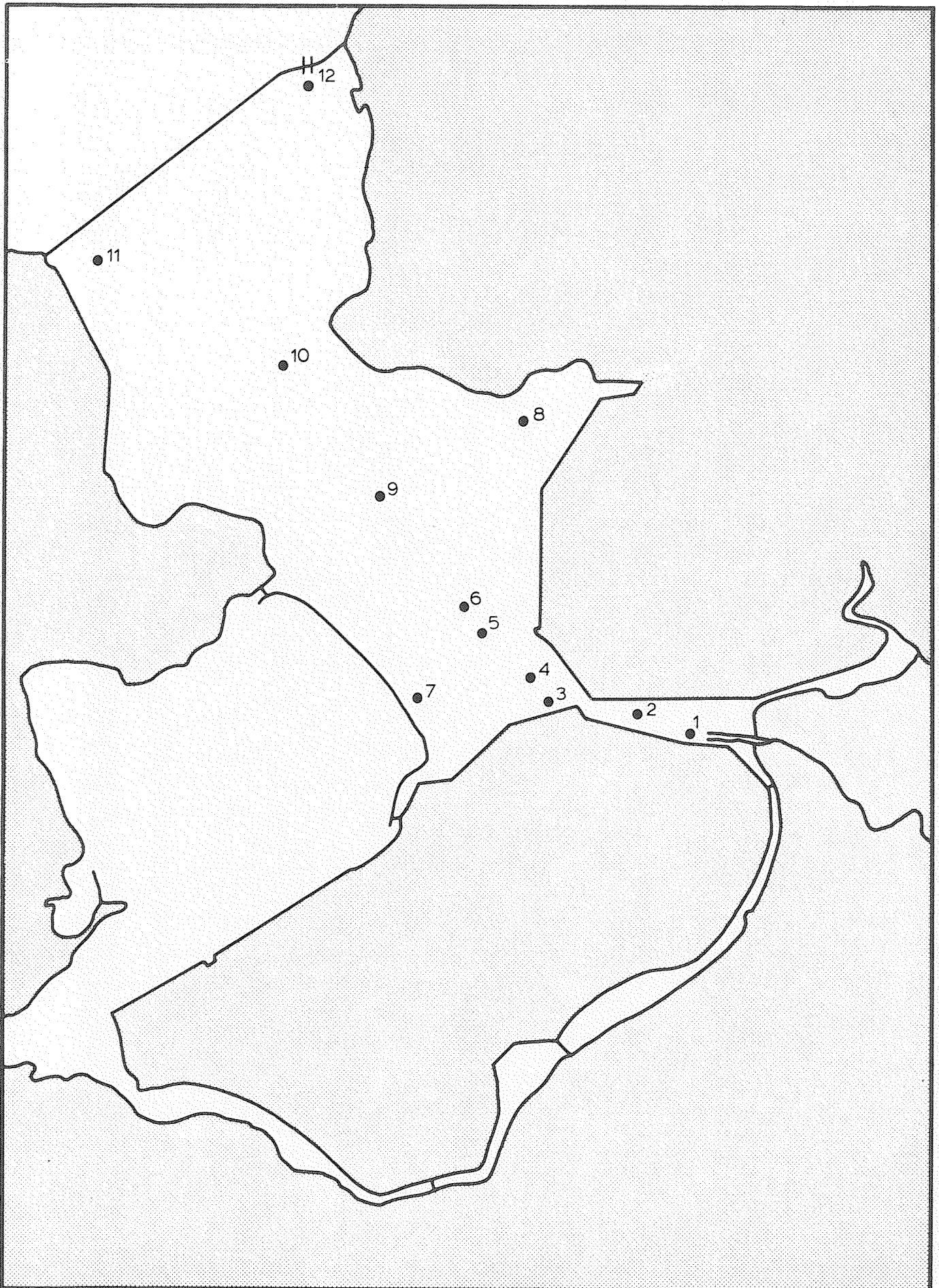
Tabel 3 Metaalgehalten bij 50% < 16 µm van afgezet slib in het IJsselmeer. De bemonstering van 1974 heeft betrekking op de gehalten in de toplaag, die van 1977 op de laag van 0-10 cm. (Gehalten in µg/g)

Net als bij de bemonstering van 1974 worden er voor het IJsselmeer (met uitzondering van het Ketelmeer) geen grote gradiënten in de metaalgehalten gevonden. In figuur 6 is als voorbeeld het resultaat voor de elementen zink en cadmium weergegeven. De getrokken lijn geeft de correlatie tussen het zink- en cadmiumgehalte en het percentage < 16 µm in de 95 monsters van het IJsselmeer weer. In alle gevallen liggen deze punten dicht bij de gemiddelde lijn. Dit resultaat geeft aan, dat er in het IJsselmeer een intensieve menging van de sedimenten optreedt. Dit mengproces wordt bevestigd door een vergelijking van de metaalgehalten in de toplaag van het sediment (bemonstering 1974) met die in de laag van 0-10 cm (bemonstering 1977): de verschillen in de metaalgehalten zijn gering. Dit geldt ook voor een element als cadmium, een element waarvan de gehalten over de laatste 10 jaar sterk zijn gestegen en waarvoor men bij een rustige sedimentatie (zonder erosie) zeker verschillen mag verwachten tussen de toplaag en de laag van 0-10 cm.

Ook in de profielen van de sedimenten zijn de verschillen in de metaalgehalten klein. In een sedimentprofiel genomen ter hoogte van Den Oever variëren de gehalten in de metalen slechts in geringe mate tot op diepten van 45 cm; de gehalten nemen niet af met toenemende diepte in het sediment. Eenzelfde beeld wordt gevonden bij sedimenten in het Ketelmeer (tabel 4).

Vergeleken met de base-line (tabel 2) zijn vooral de gehalten aan cadmium in het IJsselmeer sterk gestegen. Deze verhoging, en ook die van de andere metalen,



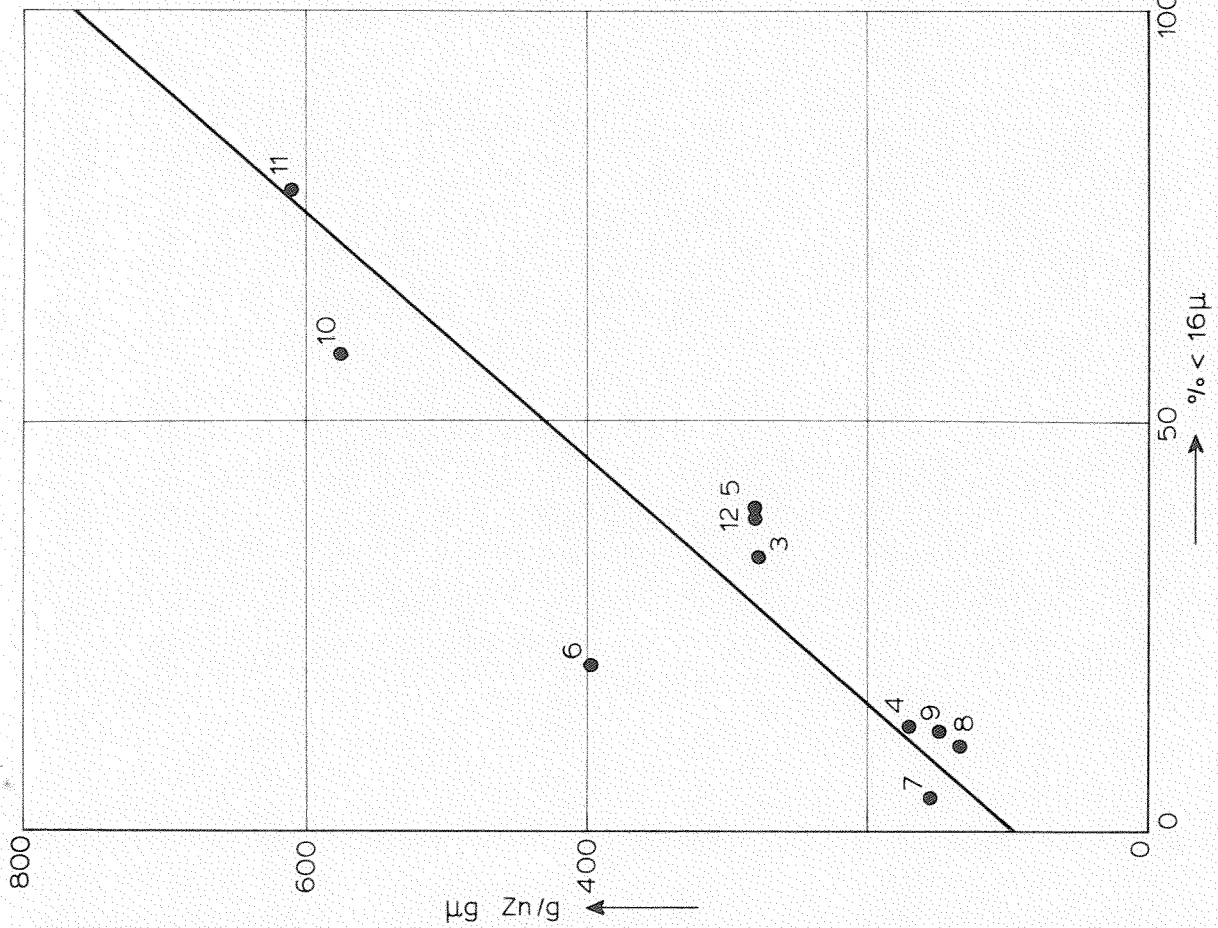
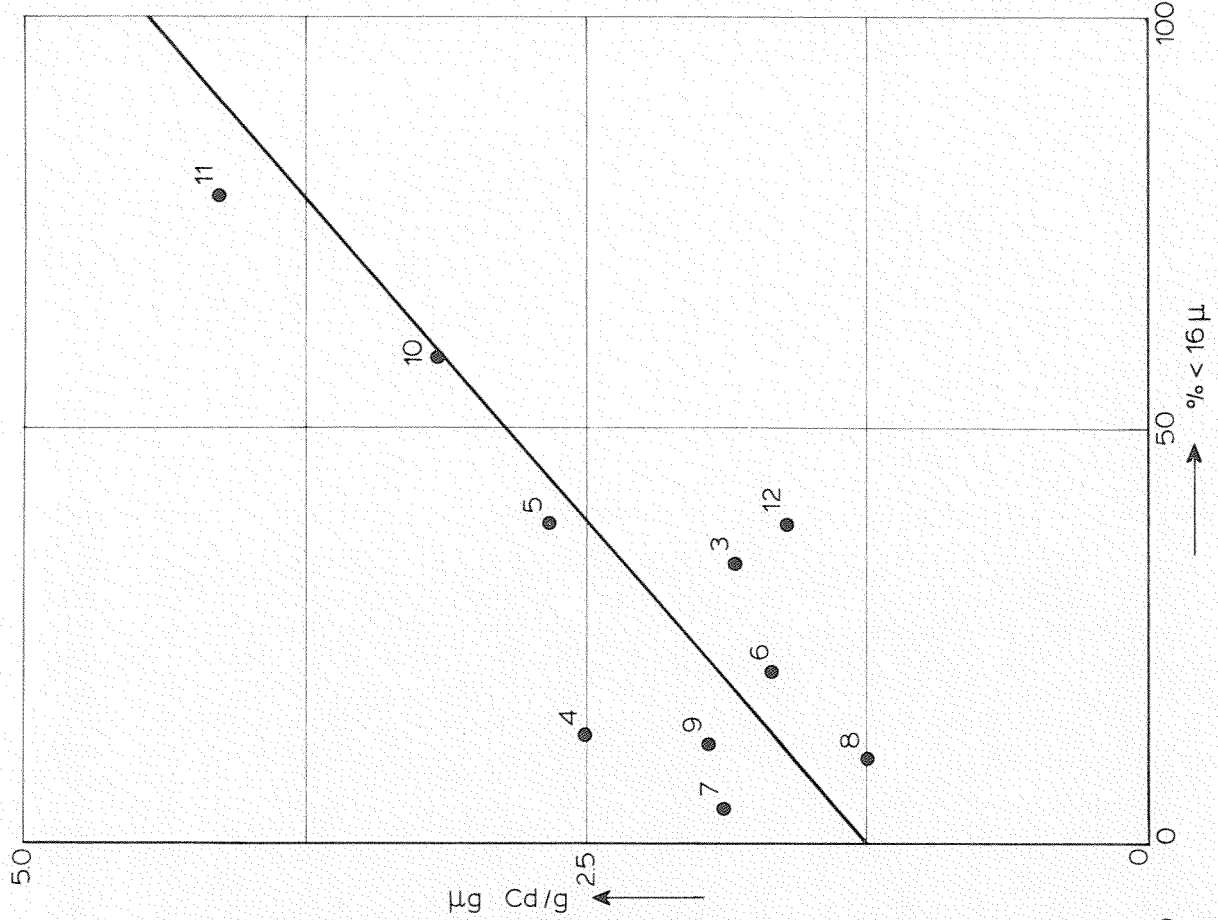


MONSTERPUNTEN VOOR ZWARE METALEN IN  
BODEMSLIB VAN HET IJSELMEER

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468 - III FIG. 5

171 124



DE GEMIDDELTE ZINK- EN CADMIUMGEHALTEN  
VAN AFGEZET SLIB OP 10 LOCATIES IN HET  
'USSELMEER

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III

FIG. 6

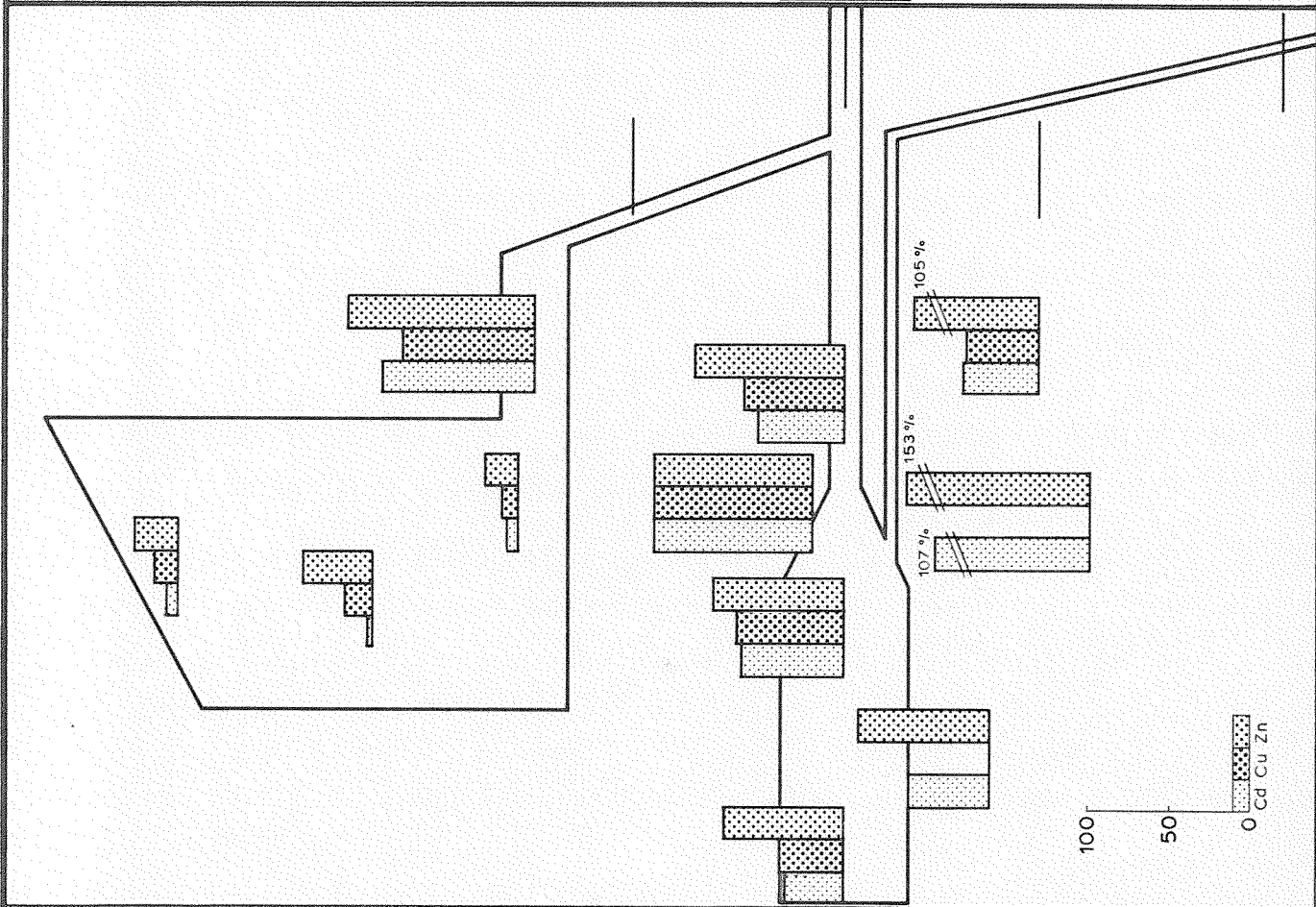
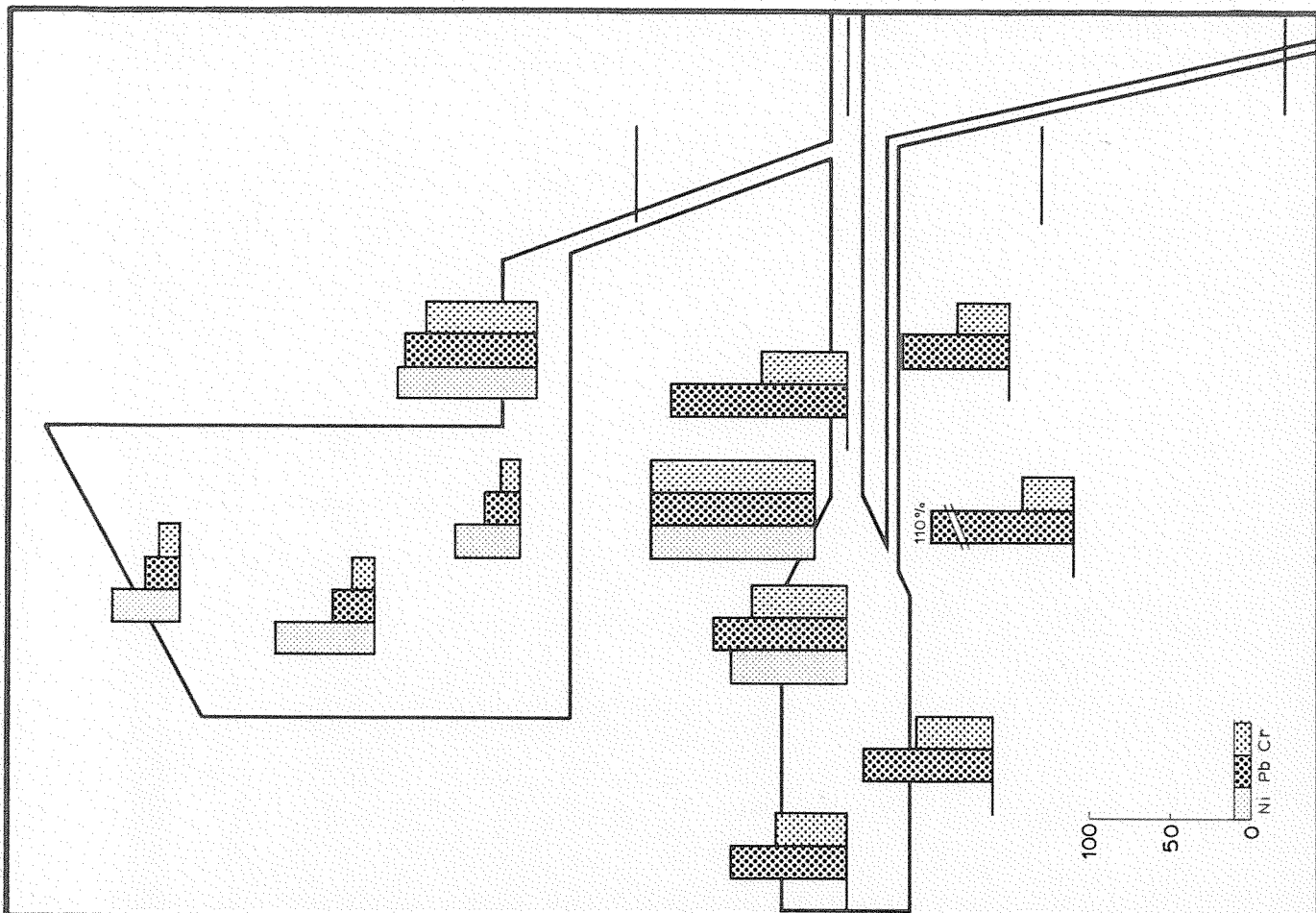
is niet alleen het gevolg van een directe aanvoer van gecontamineerd slib door de IJssel, maar is tevens het gevolg van biogeochemische processen in het IJsselmeer (zie ook hoofdstuk 5 en paragraaf 6.4). Vergeleken met het Haringvlietbekken zijn de gehalten aan zware metalen in de sedimenten lager. Naast dit verschil in gehalten aan contaminanten, verschillen ook de gehalten aan kalk en organische stof. De hoge organische stof gehalten van het IJsselmeersediment worden veroorzaakt door de sterke algenbloei in dit bekken. De hoge kalkgehalten zijn een indirect gevolg van de algenbloei.

	% <16 µm	Zn µg/g	Cu µg/g	Cr µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Ni µg/g	org. stof %	kalk %
Den Oever									
toplaag	62,4	382	37	99	82	2,7	40,3	15,8	42,2
0-10 cm	66,8	504	46	149	108	3,6	44,2	13,5	34,1
10-20 cm	62,6	524	46	157	116	2,9	48,8	13,3	29,7
20-30 cm	72,9	523	41	112	110	2,2	47,3	13,7	33,3
30-45 cm	75,6	606	50	170	133	2,4	44,4	12,4	26,4
Ketelmeer									
toplaag	91,0	3009	428	883	438	57,3	97,8	15,2	13,3
0-10 cm	89,1	3029	419	892	438	56,7	97,7	15,2	13,2
10-20 cm	88,8	3006	427	882	473	59,1	101	15,5	12,7
20-30 cm	82,5	3124	419	882	452	55,2	101	15,3	13,0
30-40 cm	86,3	3186	424	779	425	48,4	105	15,7	12,7
40-48 cm	87,3	3151	424	744	431	46,0	99,7	15,2	12,8

Tabel 4 De gehalten aan metalen, kalk en organische stof in een tweetal profielen uit het IJsselmeer

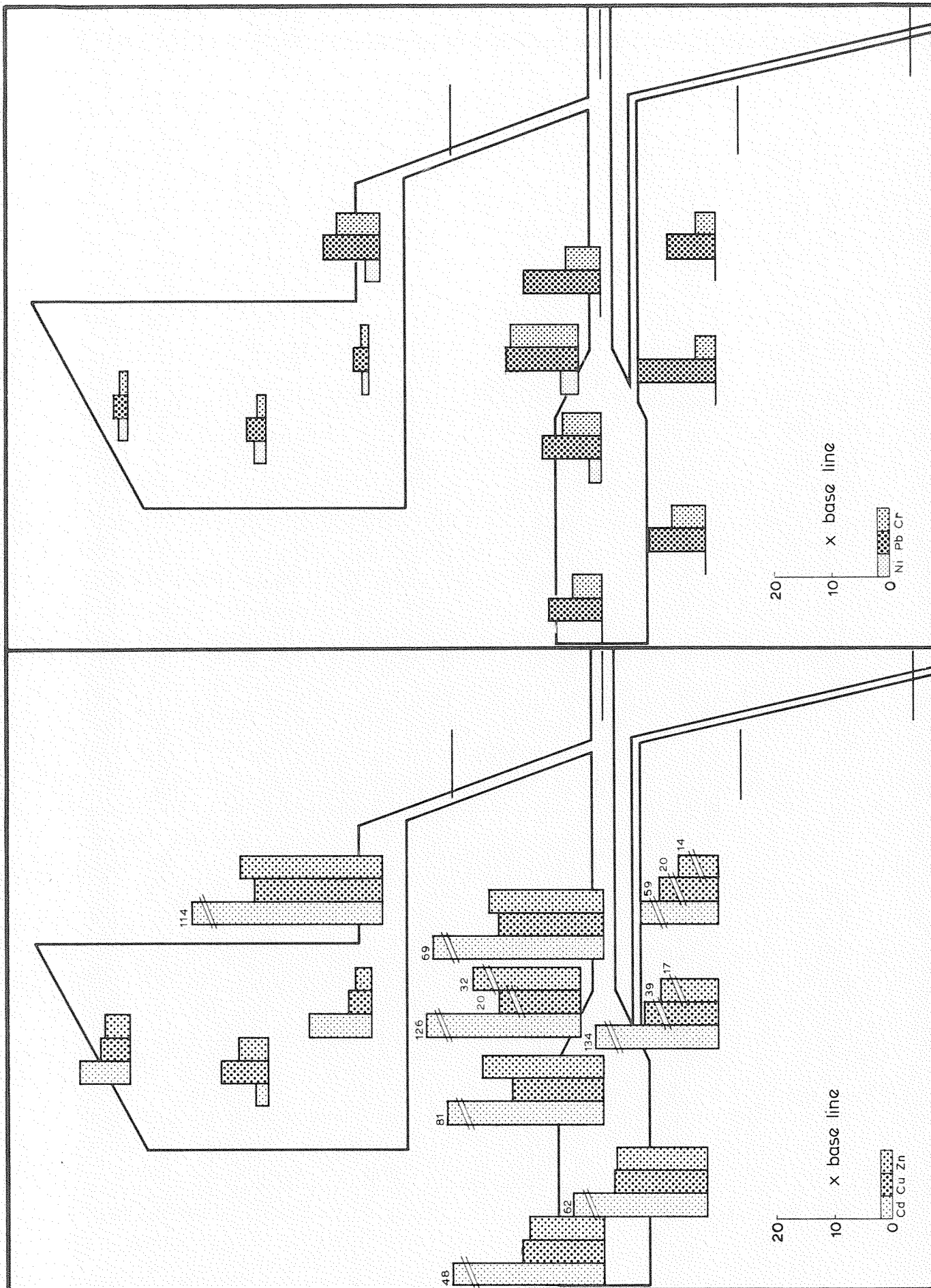
De onttrekking van bicarbonaat uit het water door algen veroorzaakt een pH-toename in het IJsselmeer, waardoor het oplosbaarheidsproduct van calciumcarbonaat wordt overschreden. Deze kalkprecipitatie treedt in de zomer op bij pH's groter dan ongeveer 8,8.

De hoge kalkgehalten van het sediment in het IJsselmeer hebben waarschijnlijk weer een bufferende werking op de pH van het poriënwater. Zonder de aanwezigheid van kalk zou de aanwezigheid van veel dood algenmateriaal in het sediment een extreem lage pH veroorzaken. Een lage pH kan de oorzaak zijn voor hoge gehalten aan metalen in het poriënwater.



DE GEHALTEN AAN METALEN IN AFGEZET SLIB  
 NIEUWE MERWEDE = 100

73-125



DE GEHALTEN AAN METALEN IN AFGEZET SLIB  
RELATIEF T.O.V. DE BASE LINE

## 2.5 Globaal overzicht van de metaalgehalten in de onderzochte gebieden

Om tot een globaal overzicht te komen van de metaalgehalten in afgezet slib uit de onderzochte gebieden zijn per gebied een aantal locaties samengenomen.

Het Haringvlietbekken werd in een vijftal gebieden ingedeeld. Deze omvatten de gebieden I, II en III van figuur 3, het gebied IV werd in tweeën verdeeld: de monsterlocaties Middelharnis en Haringvlietsluizen.

De locaties op de Rijn en de Maas zijn apart weergegeven. Het IJsselmeer werd in een viertal gebieden ingedeeld: Ketelmeer met de punten 1 en 2, het zuidelijke deel van het IJsselmeer (punten 3 - 7), Midden IJsselmeer (punten 8 - 10) en Noord-IJsselmeer (punten 11 - 12).

In de figuren 7 en 8 zijn de metaalgehalten op twee verschillende manieren weergegeven:

- Relatief ten opzichte van gebied I van figuur 3 (de Nieuwe Merwede tussen Werkendam en NM 15). De gehalten in het bodemslib van dit gebied zijn op 100 gesteld (figuur 7).
- Relatief ten opzichte van de base-line. De waarden voor de base-line zijn weergegeven in tabel 1 (figuur 8).

In beide sedimentatiebekkens treden gradiëntsituaties op: hoge gehalten bij de monding van de rivieren en een afname in de richting van respectievelijk de Afsluitdijk en de Haringvlietdam. In het IJsselmeer kunnen een tweetal gebieden worden onderscheiden: het Ketelmeer met hoge gehalten en het klein IJsselmeer met aanzienlijk lagere gehalten. Vergeleken met de base-line is er in het Haringvliet sprake van sterk vervuilde sedimenten. Het IJsselmeer bevat met uitzondering van het Ketelmeer naar verhouding veel "schoner" slib.

Sterk toegenomen is in het IJsselmeer het element cadmium, terwijl de elementen nikkel en chroom nog in de buurt van de base-line liggen.

### 3 Gehalten aan metalen in poriënwater

#### 3.1 Inleiding

De metalen, die in oplossing aanwezig zijn in het poriënwater kunnen van belang zijn bij het tot stand komen van metaalniveaus in bodemorganismen (figuur 1, interactie 6). In dit verband kan worden genoemd, dat tubificiden in het Haringvliet metaalgradiënten vertonen die parallel lopen met die in het poriënwater. Daarnaast speelt het poriënwater mogelijk een rol bij het tot stand komen van metaalgehalten in het oppervlaktewater. Poriënwater kan vrijkomen bij natuurlijke processen als erosie en bij baggerwerkzaamheden. De in de literatuur gepubliceerde gegevens zijn maar gering in aantal. Mede om tot een evaluatie te komen van de gehalten, wordt in dit hoofdstuk een overzicht gegeven van de gegevens die ten behoeve van dit project en andere zijn verzameld.

Over de processen die de loskoppeling van metalen vanuit het slib aan het poriënwater veroorzaken is met uitzondering van mangaan nog weinig bekend. In hoeverre nader procesmatig onderzoek voor dit project gewenst is, zal mede afhangen in hoeverre interactie 6 van belang is voor het opstellen van een model. In paragraaf 3.3 wordt nader op deze beïnvloeding van de gehalten in het oppervlaktewater tengevolge van het vrijkomen van poriënwater ingegaan.

#### 3.2 Resultaten van poriënwateronderzoek in de Nederlandse wateren

In tabel 5 zijn de onderzochte gebieden weergegeven. De gegevens van het IJsselmeer en het Haringvliet betreffen onderzoekingen, die in 1977 zijn uitgevoerd. In een apart te verschijnen deelverslag worden zowel de individuele analysecijfers van de campagne in 1977 (zomerperiode) als die van 1977/1978 (winterperiode) opgenomen. Ter vergelijking zijn in de tabel ook de gehalten in het oppervlaktewater van het Ketelmeer en de Nieuwe Merwede weergegeven.

De gehalten aan kwik zijn met uitzondering van enkele locaties in het Rotterdamse havengebied lager dan de bepalingsgrens. De gehalten aan zink zijn met uitzondering van die in de Dollard en de Oosterschelde lager dan de gehalten in oppervlaktewater van de Nieuwe Merwede. Het gehalte aan koper is een factor 1-2 hoger dan in het oppervlaktewater. Het gehalte aan cadmium is vergeleken met oppervlaktewater verhoogd in het poriënwater. In het IJsselmeer kan dit oplopen tot een factor 10. Ook de gehalten aan lood en arseen zijn verhoogd met gemiddeld een factor 10.

De gehalten aan chroom variëren sterk en zijn een factor 1 tot 10 hoger dan in het oppervlaktewater.

Locatie	Zn µg/l	Cu µg/l	Pb µg/l	Cd µg/l	Ni µg/l	Hg µg/l	As µg/l	Cr µg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mgN/l	o-PO <sub>4</sub> mgP/l
IJsselmeer - Noord	15	7,1	13	0,74	29	<0,1	18	28	7,9	6,8	71	14
IJsselmeer - Midden	9,3	3,1	23	1,4	6,6	<0,1	21	5,6	16	5,7	22	4,6
IJsselmeer - Zuid	16	5,0	8,6	2,2	25	<0,1	19	14	37	11	65	3,4
Ketelmeer	21	7,9	5,1	1,9	29	<0,1	16	8,2	21	6,6	52	2,7
Kampen	20	2,6	19	0,84	24	<0,1	26	23	24	1,9	68	3,2
Rijn	<12	<2,3	12	<0,6	19	<0,1	17	3,5	28	4,5	55	1,8
Haringvliet - West	72	7,8	87	4,4	15	<0,1	22	4,5	-	-	35	1,8
Haringvliet - Midden	-	81	124	7,3	32	0,2	49	123	2,5	1,3	6,3	1,8
Hollands Diep	39	7,3	21	3,1	15	<0,1	32	13	33	1,1	20	2,3
Nieuwe Merwede	18	7,5	27	3,3	40	<0,1	15	6,3	22	2,7	100	2,9
Maas - West	15	4,0	3,4	2,2	29	<0,1	12	3,5	45	3,4	102	1,4
Maas - Midden	27	3,9	19	3,2	18	<0,1	8,0	1,0	61	5,3	91	1,4
Maas - Zuid	8,0	9,2	9,3	1,1	3,5	<0,1	27	2,4	-	-	24	4,8
Duitse Dollard (1976)	56	7,1	-	-	-	-	-	-	0,38	2,0	7,2	1,6
Nederlandse Dollard (1975)	150	<10	<10	<3,7	-	-	-	-	0,16	2,7	-	-
Oosterschelde (1976)	240	21	<60	<10	<80	-	-	-	0,64	5,3	-	7,0
Eemhaven (1977)	17	3,2	8,3	1,6	25	0,4	24	2,1	7,0	0,70	42	2,6
Botlekhaven (1977)	13	2,4	4,8	1,7	18	0,7	6,8	6,3	16	1,7	96	6,8
Europoort (1977)	17	3,7	17	1,4	9,0	0,1	35	6,7	11	3,6	58	12
Maasmond (1978)	11	4,1	7,3	2,1	24	-	41	1,7	28	9,2	19	1,6
Oppervlaktewater Ketelmeer	36	4,6	1,8	0,25	5,8	<0,02	2,8	2,4	0,03	0,07	-	0,24
Oppervlaktewater Nieuwe Merwede	82	4,1	1,8	1,2	6,9	<0,02	2,4	3,5	-	-	-	0,38

Tabel 5 Gemiddelde gehalten aan enkele zware metalen en nutriënten in poriënwater



In het poriënwater worden vooral hoge gehalten aan mangaan, ijzer, fosfaat en ammonium aangetroffen. De verhoging voor ijzer en mangaan is meer dan 1000 maal de gehalten in het oppervlaktewater. De verhoging voor ammonium ligt in dezelfde orde van grootte.

Het is mogelijk om de gehalten aan metalen en nutriënten in het poriënwater globaal in een aantal klassen in te delen met betrekking tot de gehalten in het oppervlaktewater. Hierbij moet wel worden bedacht dat de indeling niet scherp is. Vooral in het IJsselmeer waar de gehalten in het oppervlaktewater sterk variëren over het traject Ketelmeer-Afsluitdijk is deze indeling niet strak.

Voor het zoete water kunnen zeer globaal de volgende klassen worden onderscheiden:

- I Geen verhoging: dit betreft het element zink en waarschijnlijk ook kwik dat in alle gevallen onder de bepalingsgrens ligt
- II Verhogingen tot een factor 10. In deze klasse vallen koper, cadmium, lood, arseen en nikkel in het Haringvliet, het IJsselmeergebied en het Ketelmeer
- III Verhogingen tot een factor 100. In deze klasse valt een deel van de metalen uit klasse II wat betreft het noordelijk deel van het IJsselmeer. Ook fosfaat valt op de grens van klasse II en III.
- IV Verhogingen met een factor groter dan 100. In deze klasse vallen mangaan, ijzer en ammonium.

### 3.3 De beïnvloeding van de gehalten aan metalen in het oppervlaktewater door erosie van afgezet slib

Bij de modellering van de opgeloste metaalgehalten speelt een rol in hoeverre erosie van afgezette sedimenten en het hierbij vrijkomende poriënwater de gehalten in het oppervlaktewater kunnen beïnvloeden.

Op grond van de nu beschikbare gegevens over de gehalten aan metalen in het poriënwater en in het oppervlaktewater is het mogelijk een globale berekening uit te voeren over deze erosie-effecten.

De berekening is uitgevoerd voor het IJsselmeer. Het IJsselmeer werd in een drietal gebieden ingedeeld: Ketelmeer, IJsselmeer-Noord en IJsselmeer-Zuid. De gemiddelde gehalten aan metalen en nutriënten in het poriënwater en oppervlaktewater zijn weergegeven in tabel 6. Bij de berekening is uitgegaan van een gemiddelde diepte van het Ketelmeer van 3 m en voor het IJsselmeer van 4,5 m. Berekend werd hoeveel sediment (met een watergehalte van 61,5%) moet worden geroodeerd om een verhoging in het oppervlaktewater te veroorzaken van 10%.

		µg/l										
		Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	As	Cd	Fe	Mn	o-P	
<u>Ketelmeer</u>												
Oppervlaktewater		36	4,6	5,8	1,8	2,4	2,8	0,25	25	70	237	
Poriënwater		21	7,9	29	5,1	8,2	16	1,9	20800	6600	2730	
Laagdikte te eroderen om 10% verhoging te verkrijgen in cm		--	61	10	21	16	8	6	0,1	0,4	4	
<u>IJsselmeer-Zuid en -Midden</u>												
Oppervlaktewater		15	5,5	5,4	2,0	1,3	3,1	0,26	13	42	165	
Poriënwater		13	4,1	16	16	11	20	1,8	26400	8300	3951	
Laagdikte te eroderen om 10% verhoging te verkrijgen in cm		--	--	32	9	8	8	9	0,03	0,3	2	
<u>IJsselmeer-Noord</u>												
Oppervlaktewater		5	4,1	5,7	1,6	0,5	3,4	<0,2	6,5	25	60	
Poriënwater		15	7,1	29	13	28	18	0,74	7860	6800	14380	
Laagdikte te eroderen om 10% verhoging te verkrijgen in cm		30	89	14	8	0,9	14	<18	0,05	0,2	0,2	

Tabel 6 Berekening van de te eroderen laag aan afgezet sediment (cm) om een 10% verhoging in de gehalten aan opgeloste metalen en nutriënten in het oppervlaktewater te verkrijgen

De resultaten van de berekening zijn weergegeven in tabel 6. Voor het Ketelmeer en het IJsselmeer-Zuid moet een sedimentlaag van meer dan 10 cm worden geërodeerd om een verhoging in de gehalten aan metalen te verkrijgen van 10%. Voor het noordelijk deel van het IJsselmeer is de te eroderen laagdikte voor enkele metalen iets kleiner. Dit hangt vooral samen met de lagere gehalten aan metalen in het oppervlaktewater. Voor mangaan en ijzer zijn enkele mm's voldoende om tot deze verhoging te geraken. Hierbij moet echter wel worden bedacht dat bij de berekening is aangenomen dat de metalen die vrijkomen uit het poriënwater zich conservatief gedragen. Voor ijzer en mangaan is dit zeker niet het geval; ijzer en mangaan gaan vrij snel over in onoplosbare verbindingen in het oppervlaktewater. Voor ortho-fosfaat ligt de te eroderen laagdikte in de orde van grootte van enkele cm's.

In het Ketelmeer is er voor zink zelfs sprake van een omgekeerd effect; in dit gebied zijn de gehalten aan metalen in het poriënwater lager dan die in het oppervlaktewater.

De erosie van afgezette sedimenten veroorzaakt een toename in de concentratie aan zwevend slib. Bij een erosie van een laag van 1 cm (watergehalte 61,5% en s.g. 2,5) resulteert dit in een zwevend slib concentratie van 3300 mg/l. De gerapporteerde waarden voor zwevend slib concentraties in het IJsselmeer liggen beneden 1000 mg/l. Gesteld kan worden, dat de 10% verhoging in de concentraties aan zware metalen, waarvoor een erosie van meerdere cm's van het afgezette slib noodzakelijk is, hoogst waarschijnlijk niet of maar zelden optreedt. Waar het o-P betreft is het niet uitgesloten dat voor het noordelijk deel van het IJsselmeer de erosie van sedimenten kan bijdragen tot een verhoging van de gehalten in het oppervlaktewater, waarbij voorop gesteld moet worden dat o-P zich conservatief moet gedragen en niet gaat precipiteren en/of adsorberen.

## 4 Metalen in zwevend slib

### 4.1 Inleiding

Zwevend slib is een van de reservoirs die waarschijnlijk een rol speelt bij het tot stand komen van metaalgehalten in organismen (figuur 1, interactie 7). Daarnaast speelt het zwevend slib een belangrijke rol in de biogeochemische processen in zone 3 (figuur 2).

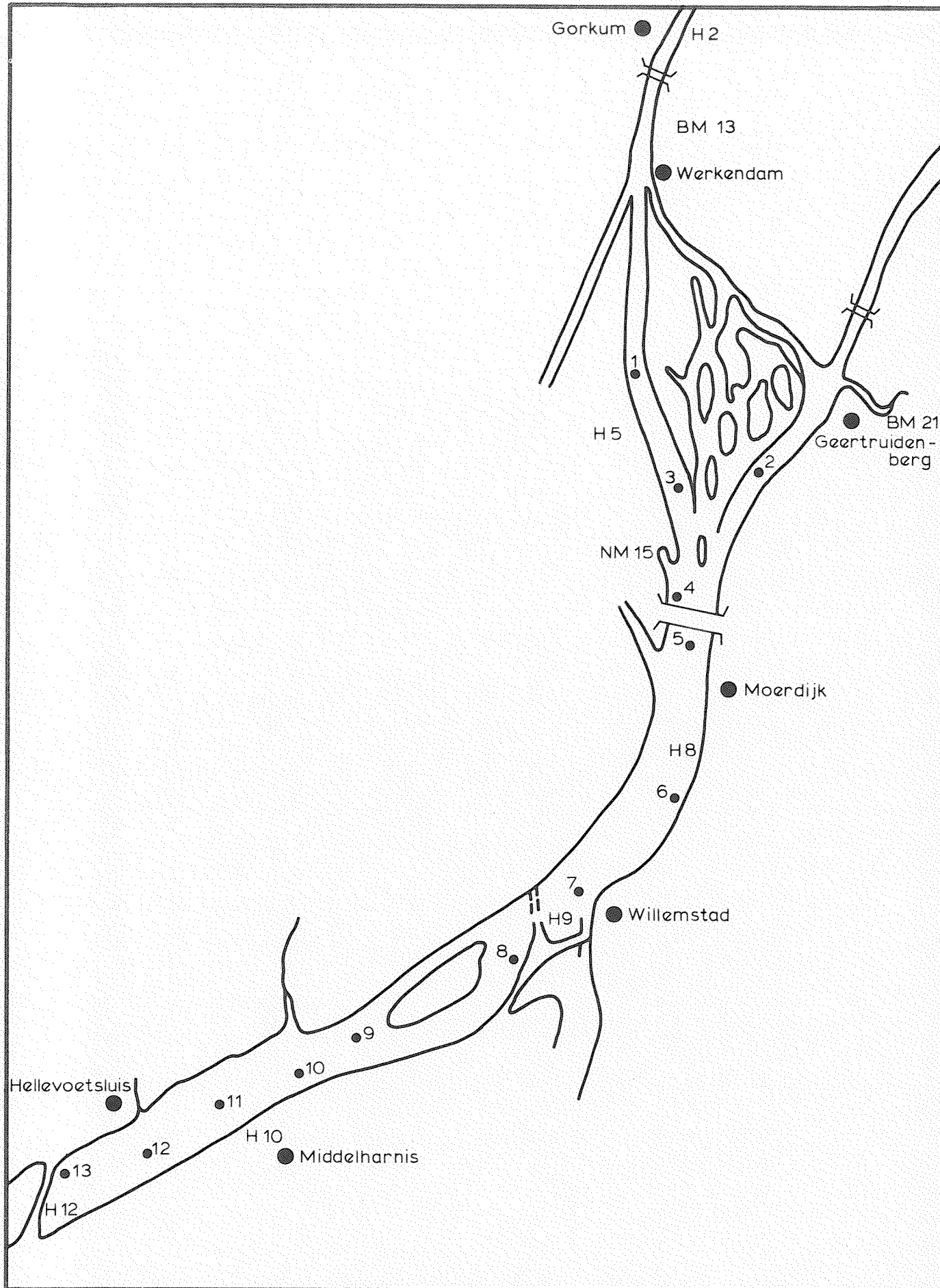
De samenstelling van het zwevend slib wordt door een aantal processen bepaald:

- de input aan metalen in een riviersysteem
- de afvoer van de rivier
- de bijmenging van geërodeerd bodemmateriaal
- selectieve sedimentatie
- menging met algenmateriaal
- menging met recent geprecipiteerd kalk
- adsorptie-desorptie processen

### 4.2 Monstername

In 1977 is het zwevend slib in het Haringvlietgebied met een frequentie van 2-3 weken bemonsterd. Bij deze monstercampagne viel de nadruk op het oostelijk deel van het bekken. Het onderzoek vond in samenwerking met G.T.M. van Eck plaats. In 1977 werden de locaties Keizersveer (H3), Gorkum (H2), Dordtsche Biesbosch (NM15), Haringvlietbrug (H9) en Haringvlietssluis (H12) bemonsterd. De bemonstering van het zwevend slib en het oppervlaktewater werd uitgevoerd door de bemanning van de "Delta". In het IJsselmeer werd in de maanden maart, juli en december van 1977 zwevend slib verzameld.

In 1978 werd het bemonsteringsschema aangepast aan de inzichten verkregen in 1977. De nadruk bij het onderzoek in 1978 viel op het westelijk deel van het Haringvlietbekken (zone 3), terwijl in het IJsselmeer de monsterfrequentie werd verhoogd. In beide bekkens werd elke vier weken een bemonstering uitgevoerd. In het Haringvlietbekken werden de monsters van het zwevend slib verzameld door de bemanning van de "Delta", terwijl in het IJsselmeer de bemonstering werd uitgevoerd door de bemanning van de "Noord Holland". Bemonsteringen van het oppervlaktewater, aansluitend aan de bemonstering van het zwevend slib, werd in eigen beheer met gespecialiseerde apparatuur uitgevoerd.

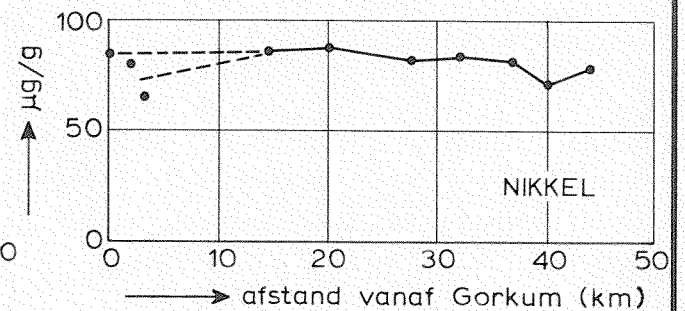
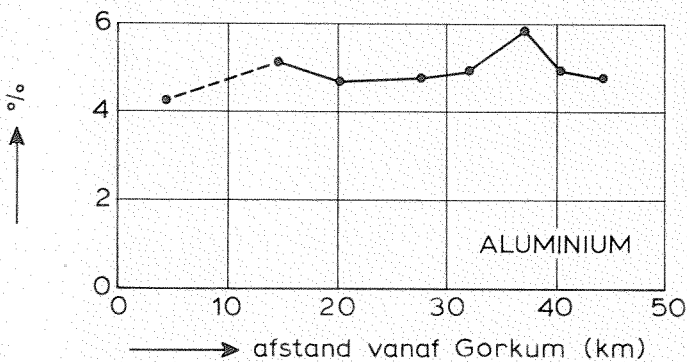
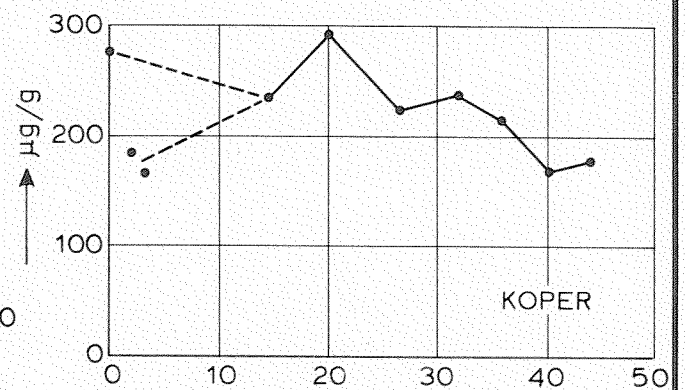
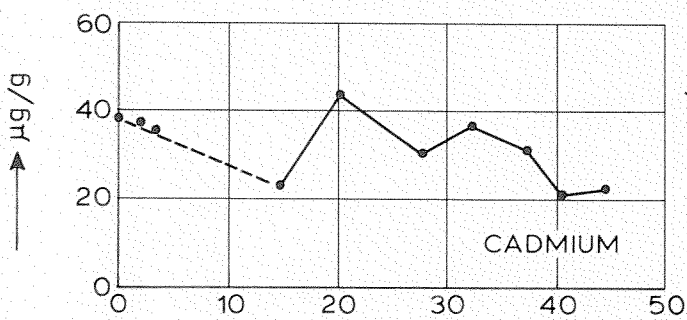
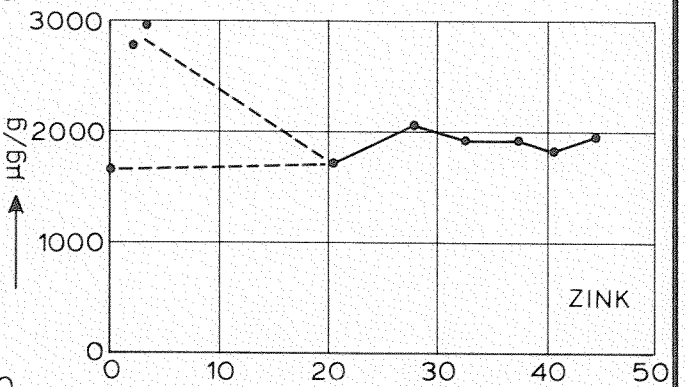
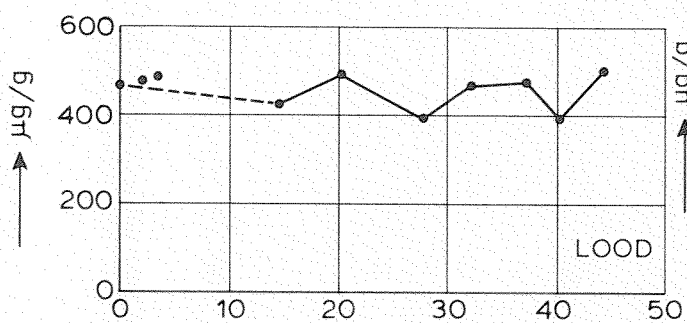
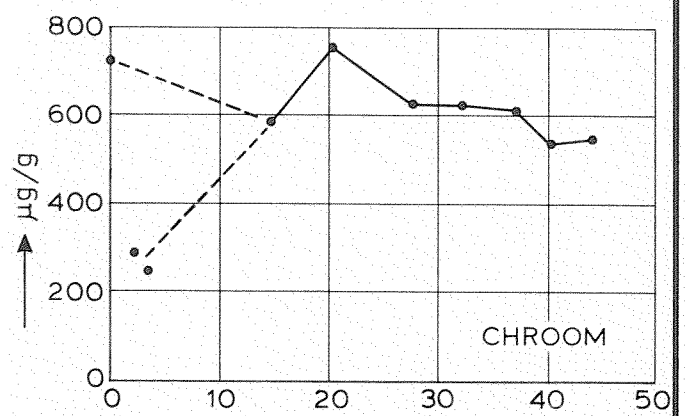
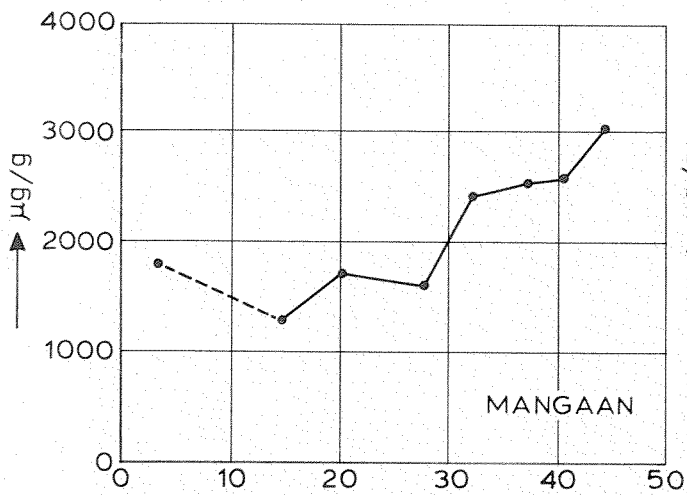


BEMONSTERINGSPUNTEN VOOR HET OPPERVLAKTE-  
 WATER - (PUNTEN 2 t/m 13), ZWEVEND SLIB -  
 (PUNTEN 1, 2, 6, 8, 9, 11, 13) EN ALGENONDERZOEK  
 (PUNTEN 8, 10, 13) IN HET HARINGVLIETGEBIED

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468 - III FIG. 9

79.175



GEMIDDELDE GEHALTEN AAN METALEN IN ZWEMD SLIB IN HET HARINGVLIETBEKKEN

94764

### 4.3 Zwevend slib in het Haringvlietbekken

#### 4.3.1 Gemiddelde gehalten aan metalen in het zwevend slib

In tabel 7 zijn de gehalten in het zwevend slib van het Haringvlietbekken over 1977 en 1978 (tot augustus) gemiddeld. In figuur 10 zijn de gemiddelde gehalten grafisch weergegeven.

De gehalten aan metalen in zwevend slib van de Maas (Keizersveer en Geertruidenberg) verschillen van die van de Rijn (Gorkum, Kop van 't Land en Dordtsche Biesbosch). In de Maas zijn de gehalten aan zink (2850 µg/g) aanzienlijk hoger dan die in de Rijn (1650 µg/g). De gehalten aan chroom zijn in de Rijn bijna een factor drie hoger dan in de Maas. De gehalten aan lood, cadmium en nikkel verschillen niet in sterke mate. In de Maas zijn de gehalten aan koper lager dan in de Rijn.

In het Hollands Diep gebied worden de gehalten aan de metalen in het zwevend slib bepaald door de bijdragen van de Rijn en de Maas. Opvallend is dat de gehalten aan zink, chroom, koper en cadmium na het Hollands Diep een stijging vertonen om vervolgens min of meer constant te blijven (zink en chroom) of te dalen (cadmium en koper). De gehalten aan mangaan stijgen zeer sterk in de richting van de Haringvlietdam. De gemiddelde gehalten ter hoogte van de dam bedragen ongeveer 3000 µg/g, terwijl die in het oostelijk deel van het bekken slechts 1200-1600 µg/g bedragen.

Deze variaties in metaalgehalten in de lengterichting van het bekken zijn hoogst waarschijnlijk niet het gevolg van een verandering in de deeltjesgrootte-opbouw van het slib. Het Al-gehalte, dat een maat is voor het kleigehalte, is in een beperkt aantal monsters gemeten en blijft over het gehele bekken min of meer constant (figuur 10).

#### 4.3.2 Correlatie tussen de metaalgehalten en de deeltjesgrootte-verdeling

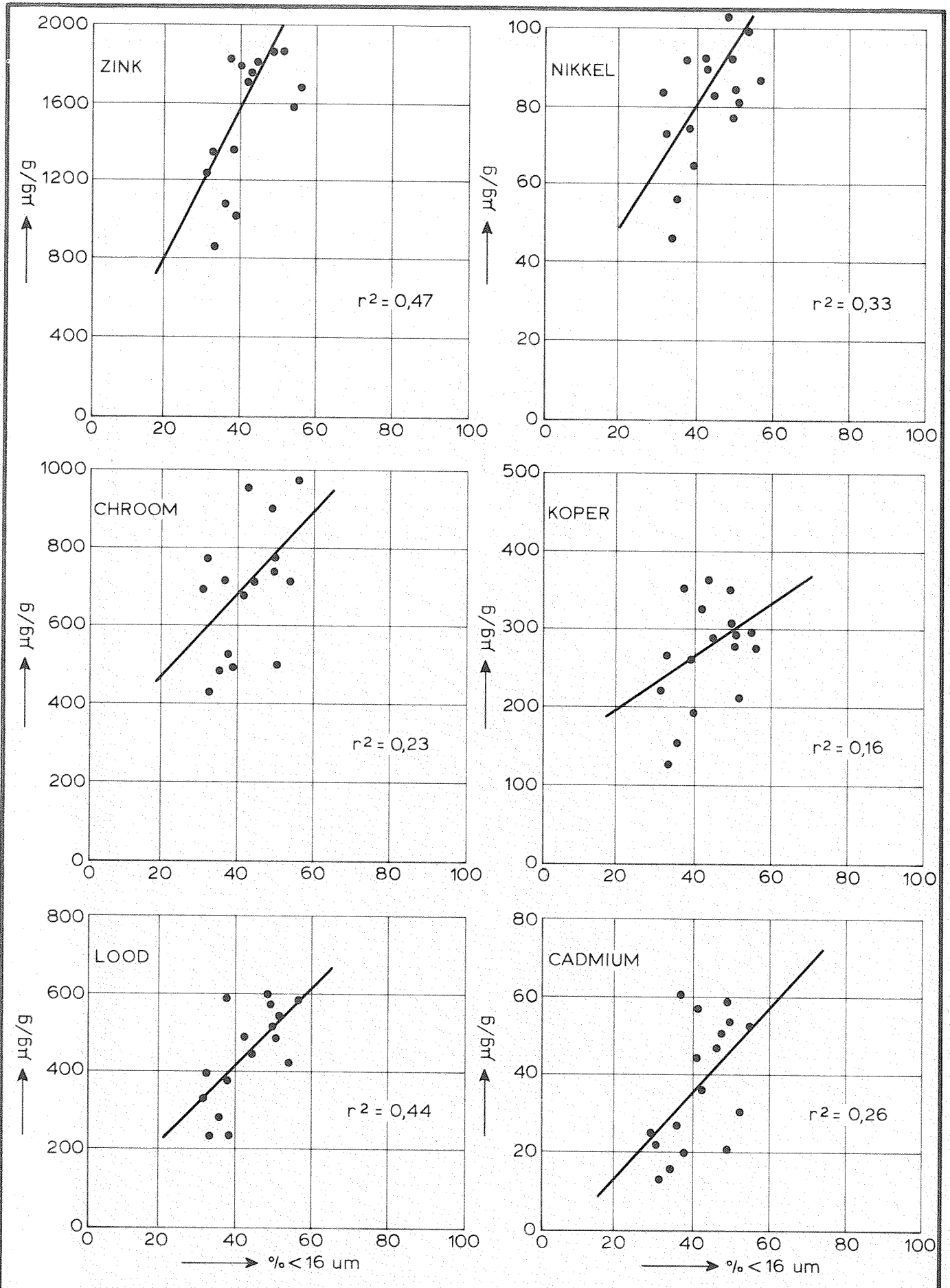
Het metaalgehalte van afgezet slib wordt binnen één sedimentatiegebied bepaald door de deeltjesgrootte-opbouw. In de zandige monsters zijn de gehalten laag, terwijl de hoogste gehalten worden aangetroffen in de kleirijke monsters. Om gebieden onderling te vergelijken dan wel variaties in de tijd te kunnen vaststellen, moet voor de variatie in deeltjesgrootte worden gecorrigeerd. Als maat voor de deeltjesgrootteverdeling in afgezet slib wordt meestal het percentage aan deeltjes kleiner dan 16 micron gebruikt. In een aantal monsters van het zwevend slib, verzameld in 1977, is door drs. G.T.M. van Eck (Vening Meinesz

Haringvliet, Hollands Diep 1977 + 1978

	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni	P	Al	n
Gorkum H2			1656 439	276 69	726 202	465 129	38,1 16,3	83,9 17,1			20
Keizersveer H3			2765 664	184 43	286 65	474 81	37,2 8,5	79,5 15,1			21
Geertruidenberg BM2	4,32 0,96	1796 946	2947 996	166 48	246 41	484 155	35,5 14,4	65,4 14,4	0,63 0,20	4,26 0,84	7
Kop van 't land H5	3,78 0,18	1296 339	1305 264	235 60	586 146	422 181	22,9 6,0	85,9 15,4	0,59 0,17	5,12 0,39	4
Dordtse Biesbosch NM15	3,67 0,60	1719 437	1699 352	293 85	756 220	490 131	43,3 18,0	87,8 12,3	0,61 0,10	4,67 0,69	26
Klundert H8	4,06 0,71	1610 1024	2050 755	224 93	627 340	391 310	30,1 25,3	81,6 25,7	0,71 0,25	4,77 0,87	4
Haringvlietbrug H9	3,76 0,79	2415 1352	1924 361	237 51	625 146	465 139	36,2 11,8	84,4 15,5	0,72 0,15	4,93 0,90	29
Vuile Gat VG2	4,49 0,70	2550 2141	1919 403	215 62	615 300	472 102	31,0 11,2	81,5 10,8	0,62 0,18	5,84 0,82	3
Haringvliet HV9	3,79 0,91	2595 1868	1824 422	169 49	538 183	390 198	20,9 12,6	71,8 12,2	0,67 0,16	4,93 1,12	7
Haringvlietsluis H12	3,92 1,11	3045 2082	1953 407	178 65	546 176	499 182	22,2 10,3	79,4 15,2	0,72 0,15	4,79 1,15	15

Tabel 7 De gemiddelde gehalten aan zware metalen in zwevend slib in het Haringvlietbekken in 1977 en 1978 (tot augustus). s is standaardafwijking, n is het aantal monsters





HET VERBAND TUSSEN DE METAALGEHALTEN  
IN ZWEVEND SLIB EN HET % < 16 µm  
VOOR DE PUNTEN NM15 EN H2

79-175

locatie	Al als pro- cent van alle bestanddelen bij 50% < 16 µm	correlatie- coëfficiënt r <sup>2</sup>
Rijn 1970 (toplaag)	3,51	0,98
Rijn 1971 (toplaag)	3,68	0,98
Rijn 1973 (toplaag)	3,36	0,77
Rijn 1975 (toplaag)	3,92	0,92
Rijn 1976 (toplaag)	3,75	0,81
Rijn 1977 (vnl. toplaag)	3,76	0,94
3 = Brakel (toplaag)	3,92	0,61
4 = Werkendam (toplaag)	3,76	0,92
5 = Kop van 't Land (toplaag)	3,97	0,96
6 = Dordtse BB (toplaag)	3,80	0,94
7 = Dordtse BB (0-20 cm)	3,83	0,92
6+7 = Dordtse BB (top+0-20)	3,81	0,94
3+4+5+6+7	3,76	0,94
4+5+6+7	3,73	0,98
Maas 1977 (toplaag)	3,76	0,96
1 = Waalwijk (toplaag)	3,88	0,98
2 = Geertruidenberg (toplaag)	3,94	0,85
1+2	3,76	0,96
Hollands Diep 1977 (0-20 cm)	3,66	0,98
8 = Klundert (0-20)	3,68	0,98
9 = Haringvlietbrug (0-20)	3,83	0,98
8+9	3,66	0,98
Haringvliet 1977 (0-20 cm)	3,56	0,96
10 = Middelharnis (0-20)	3,65	0,98
11 = Haringvlietsluizen (0-20)	3,39	0,88
10+11	3,56	0,96

Tabel 8 Correlatiecoëfficiënten tussen het aluminiumgehalte en het % aan deeltjes kleiner dan 16 µm en de gehalten aan aluminium bij 50% < 16 µm voor afgezet slib in het Haringvlietbekken

Laboratorium te Utrecht) het percentage aan deeltjes kleiner dan 16 micron bepaald. In figuur 11 zijn enkele van de verkregen resultaten in grafiekvorm weergegeven. De spreiding in de gevonden gehalten aan deeltjes kleiner dan 16 micron is vrij gering, en variëert tussen 30 en 60% met een gemiddelde van rond 50%. Voor een aantal metalen is er inderdaad een correlatie (zink, nikkel en lood); de gehalten zijn laag in de meer zandige monsters, terwijl de gehalten hoog zijn in de kleirijke. Voor cadmium, chroom en koper is deze tendens ook aanwezig. De correlatie met de deeltjesgrootteverdeling is echter niet erg significant (correlatiecoëfficiënten kleiner dan 0,33). Hoewel het in principe mogelijk is om in zwevend slib het percentage aan deeltjes kleiner dan 16 micron te bepalen, kleven aan deze methode toch enkele bezwaren:

- voor de bepaling is relatief veel materiaal nodig,
- de bepaling is voor zwevend slib tijdrovend en daardoor relatief duur.

Een andere maat voor de hoeveelheid fijnkorrelige bestanddelen in slib is het aluminiumgehalte. Aluminium komt in slib voor het grootste deel voor in de kleimineralen (fractie kleiner dan 2 micron). In een groot aantal bodemslibmonsters uit de onderzochte gebieden is het aluminiumgehalte bepaald, om na te kunnen gaan of deze parameter goed correleert met het percentage  $< 16 \mu\text{m}$ . Per gebied werden berekend de correlatiecoëfficiënten en het gehalte aan aluminium bij 50%  $< 16 \mu\text{m}$ . De resultaten van dit onderzoek staan vermeld in tabel 8. Tussen het percentage  $< 16 \mu\text{m}$  en het aluminiumgehalte bestaan zeer significante correlaties; in de meeste gevallen boven 0,90. Een ander opvallend feit is dat het aluminiumgehalte bij 50%  $< 16 \mu\text{m}$  binnen nauwe grenzen variëert. Dit heeft tot gevolg dat bij een verandering in de presentatie van de analyseresultaten, de overgang van het percentage  $< 16 \mu\text{m}$  naar het aluminiumgehalte, dezelfde verschillen in metaalniveaus tussen de sedimentatiegebieden zullen worden gevonden.

Aluminium blijkt een goed alternatief te zijn om de metaalgehalten in slib weer te geven. Een ander voordeel is van analytische aard: aluminium kan in dezelfde analysegang als die van de metalen worden bepaald en vraagt hierdoor niet om extra hoeveelheden monstermateriaal.

In een gedeelte van de zwevend slibmonsters is het aluminiumgehalte bepaald; van de monsters genomen in 1977 zijn de aluminiumgehalten nog niet beschikbaar. Voor de monsters genomen in het westelijk deel van het Haringvlietbekken zijn de correlaties tussen het aluminium- en metaalgehalte berekend (tabel 9). De correlaties zijn zeer significant; met uitzondering van zink liggen ze voor het westelijk deel van het bekken boven 0,80.

Metaal	correlatiecoëfficiënt $r^2$
IJzer	0,95
Zink	0,63
Koper	0,85
Chroom	0,89
Lood	0,82
Cadmium	0,92
Nikkel	0,85

Tabel 9 Correlatiecoëfficiënten tussen metaal- en aluminiumgehalte in zwevend slib uit het westelijk deel van het Haringvlietbekken (H12 en HV9)

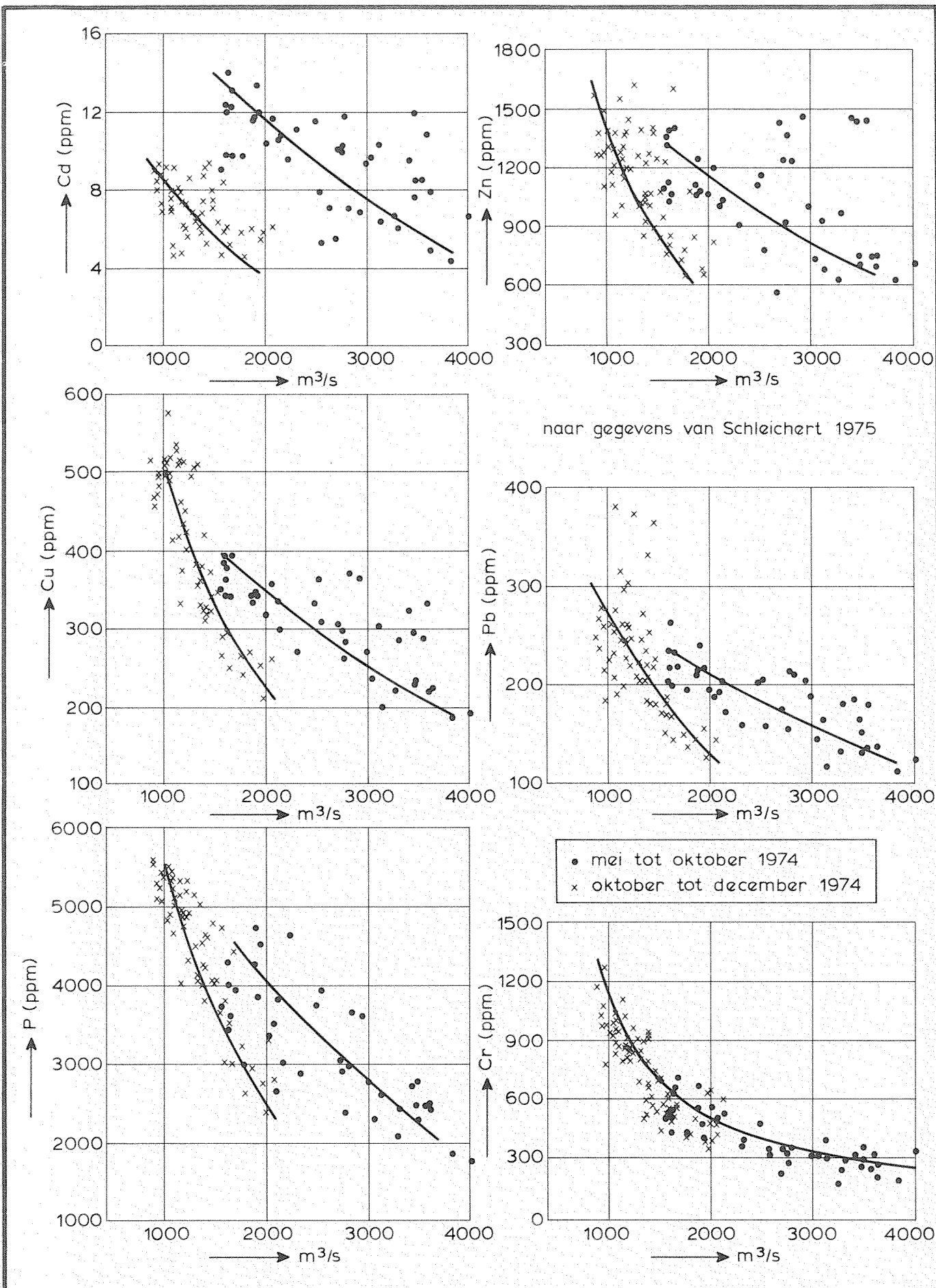
Met de gegevens van 1977 wat betreft de aluminiumgehalten en de volledige set gegevens van 1978 zal het mogelijk zijn om meer definitieve uitspraken over correlaties tussen metaal- en aluminiumgehalten te doen.

#### 4.3.3 Correlaties tussen de metaalgehalten en de afvoer

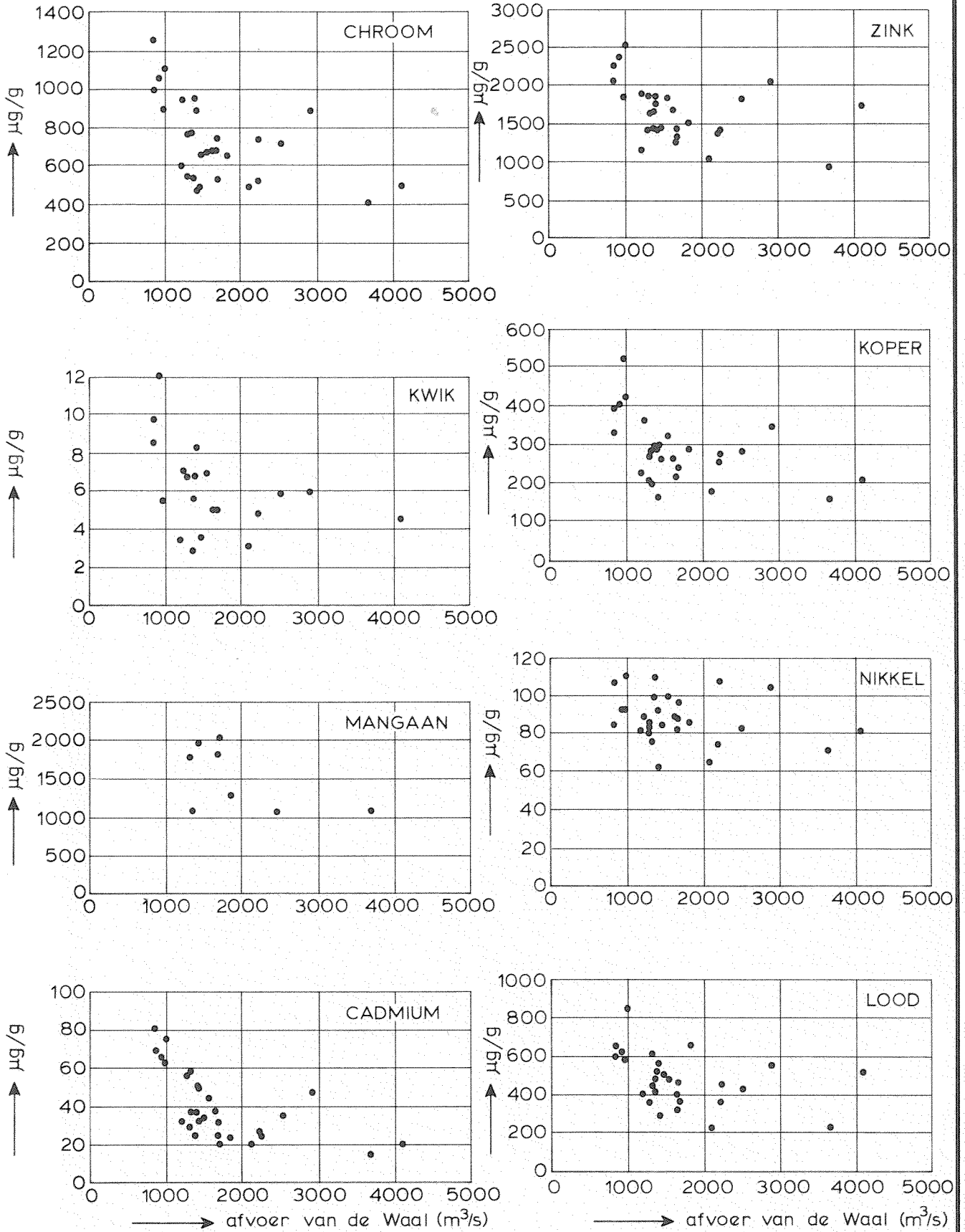
Voor de Rijn ter hoogte van Koblenz zijn significante correlaties gevonden tussen de gehalten aan metalen in het zwevend slib en de afvoer (figuur 12). Bij lage afvoeren zijn de metaalgehalten aanzienlijk hoger dan bij hoge afvoeren.

In figuur 13 zijn de correlaties tussen de metaalgehalten in het zwevend slib en de afvoer van de Waal weergegeven. Voor de gehalten in het zwevend slib zijn de gegevens van H5 en NM15 gebruikt. Grote variaties in de elementgehalten worden gevonden als functie van de afvoer. Bij lage afvoeren zijn bijvoorbeeld de gehalten aan cadmium ongeveer 80 µg/g, bij hoge afvoeren dalen de gehalten met een factor vier tot 20 µg/g.

Nadat alle aluminiumgehalten beschikbaar zijn kan worden nagegaan of deze variatie in metaalgehalten veroorzaakt wordt door de deeltjesgrootte-opbouw tijdens hoge en lage afvoeren.

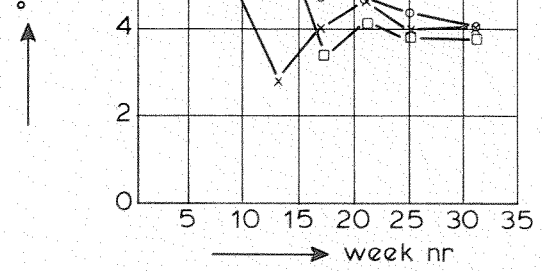
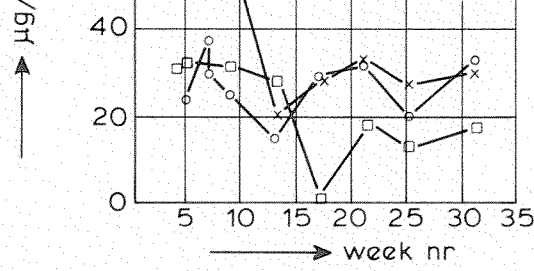
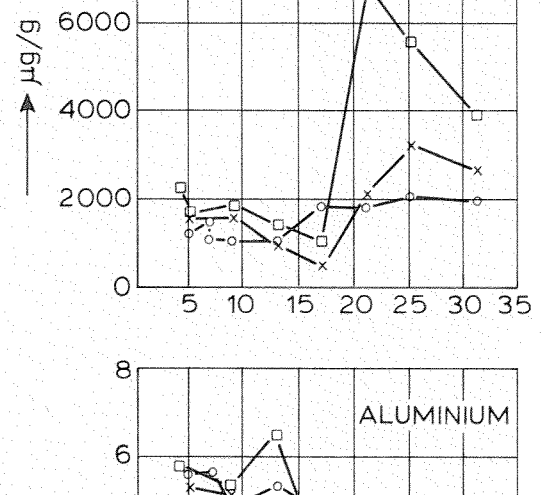
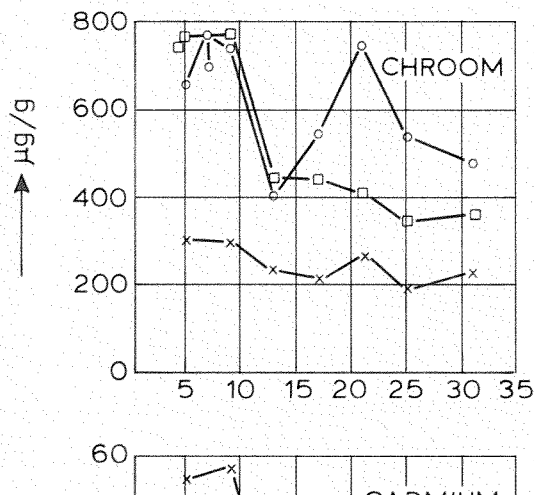
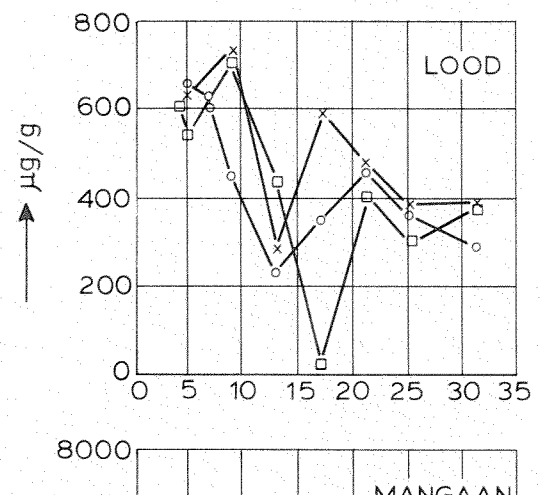
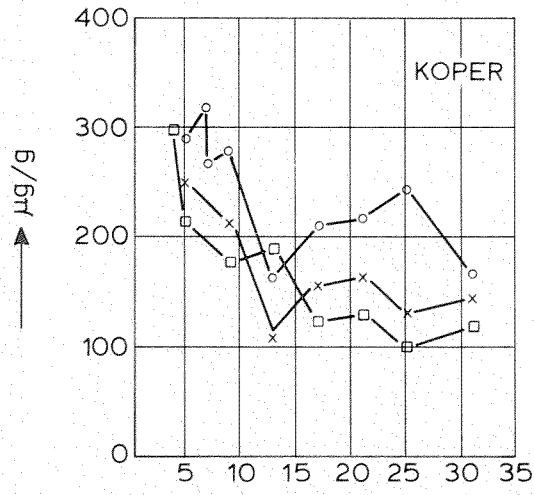
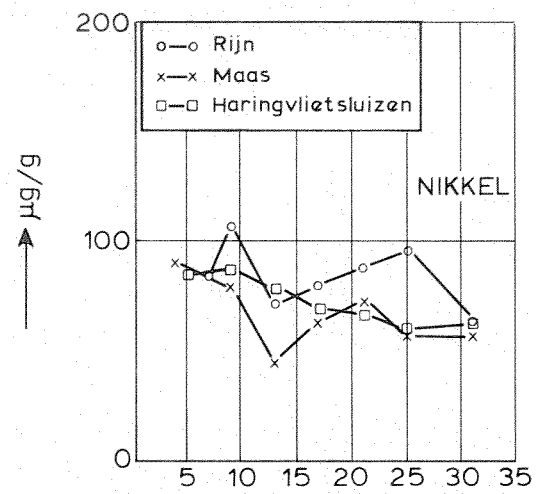
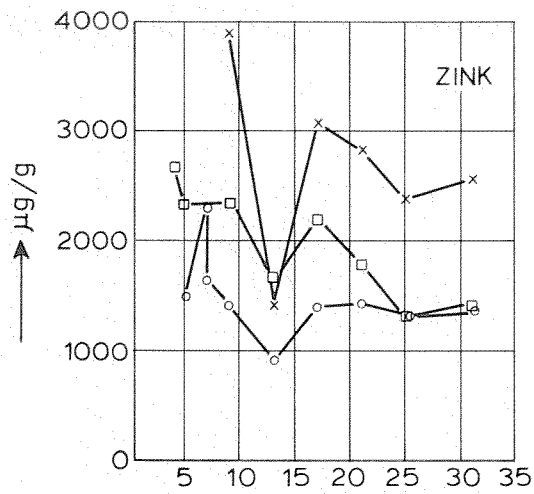


HET VERBAND TUSSEN DE GEHALTEN AAN  
ZWARE METALEN EN FOSFOR IN HET ZWEEVEND SLIB  
VAN DE RIJN BIJ KOBLENZ MET DE AFVOER



METALEN IN ZWEVEND SLIB (H5 EN NM 15) ALS  
FUNCTIE VAN DE AFVOER

79 175



METALEN IN ZWEVEND SLIB ALS FUNCTIE VAN DE TIJD

#### 4.3.4 Variaties in de metaalgehalten in de tijd

In de tijd treden variaties op in de metaalgehalten van het zwevend slib van de Rijn en de Maas die samenhangen met de afvoer. In figuur 14 zijn voor de periode januari-augustus 1978 de gehalten aan metalen in het zwevend slib van de Rijn, de Maas en ter hoogte van de Haringvlietdam als functie van de tijd weergegeven. Het blijkt dat de variaties in de metaalgehalten ter hoogte van de Haringvlietdam ongeveer parallel verlopen met de variaties van de metaalgehalten van het zwevend slib in de rivier. Het duidelijkste voorbeeld hiervoor is het element koper. Het element mangaan gedraagt zich sterk afwijkend. Na week 17 beginnen de gehalten in de Maas en in mindere mate die in de Rijn iets te stijgen; de gehalten ter hoogte van de Haringvlietdam stijgen zeer sterk om waarden te bereiken die boven die van de rivieren liggen. De gemiddeld hoge gehalten die ter hoogte van de Haringvlietdam worden gevonden (paragraaf 4.3.1) worden veroorzaakt door processen die in de lente en de zomer optreden. Hoogst waarschijnlijk hangt dit samen met de pH stijging van het oppervlaktewater, die een versterkte adsorptie en/of precipitatie van opgelost mangaan aan slib veroorzaakt.

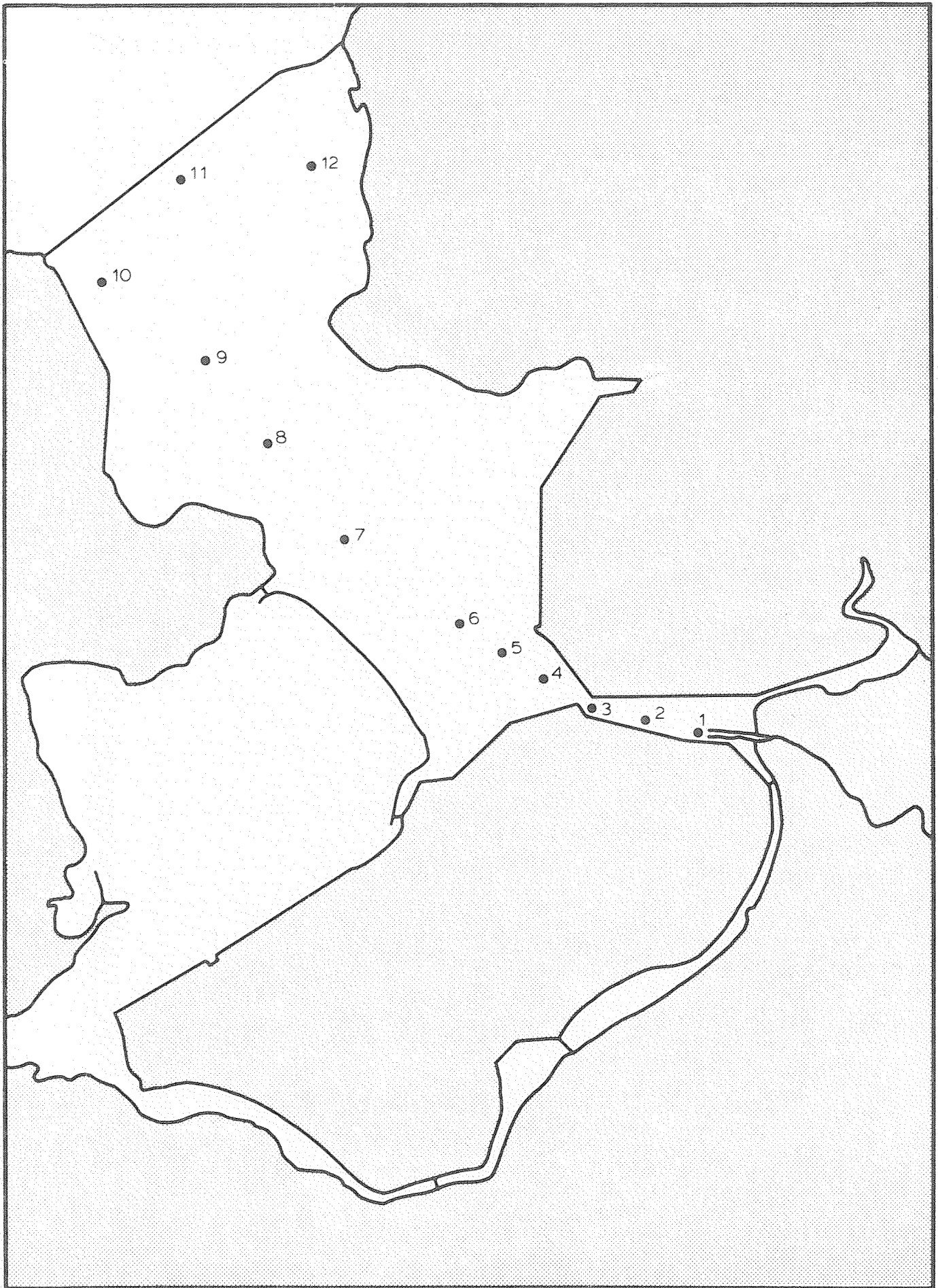
#### 4.4 Zwevend slib in het IJsselmeer

##### 4.4.1 Gemiddelde gehalten aan metalen in het zwevend slib

In tabel 10 zijn de gehalten aan metalen in zwevend slib over de periode van 1977 tot augustus 1978 gemiddeld. In figuur 16 zijn de gemiddelde gehalten als functie van de afstand tot de monding van het Keteldiep in de richting van de Afsluitdijk weergegeven. Het IJsselmeer valt in twee gebieden uiteen: een gebied met hoge gehalten tussen 0 en 18 km omvattende het Ketelmeer en punt 5 (figuur 15) en het gebied voorbij Urk tot aan de Afsluitdijk met lage gehalten. Punt 2 in het Ketelmeer heeft voor de meeste metalen hogere gehalten dan het bemonsteringspunt vlak voor het Keteldiep. Deze verhoging hangt waarschijnlijk samen met adsorptieprocessen in het Ketelmeer (zie ook hoofdstuk 5).

In de richting van de Afsluitdijk dalen de gehalten aan aluminium in het zwevend slib: het gehalte aan kleimineralen neemt sterk af. In afgezet slib duidt een daling in de gehalten aan aluminium op een hoger percentage aan grove bestanddelen (zand) in het sediment. Voor het zwevend slib in het IJsselmeer wordt de daling hierdoor niet veroorzaakt, maar kan verklaard worden uit een bijmenging van algenmateriaal en recent geprecipiteerd calciumcarbonaat. Beide sedimentaire



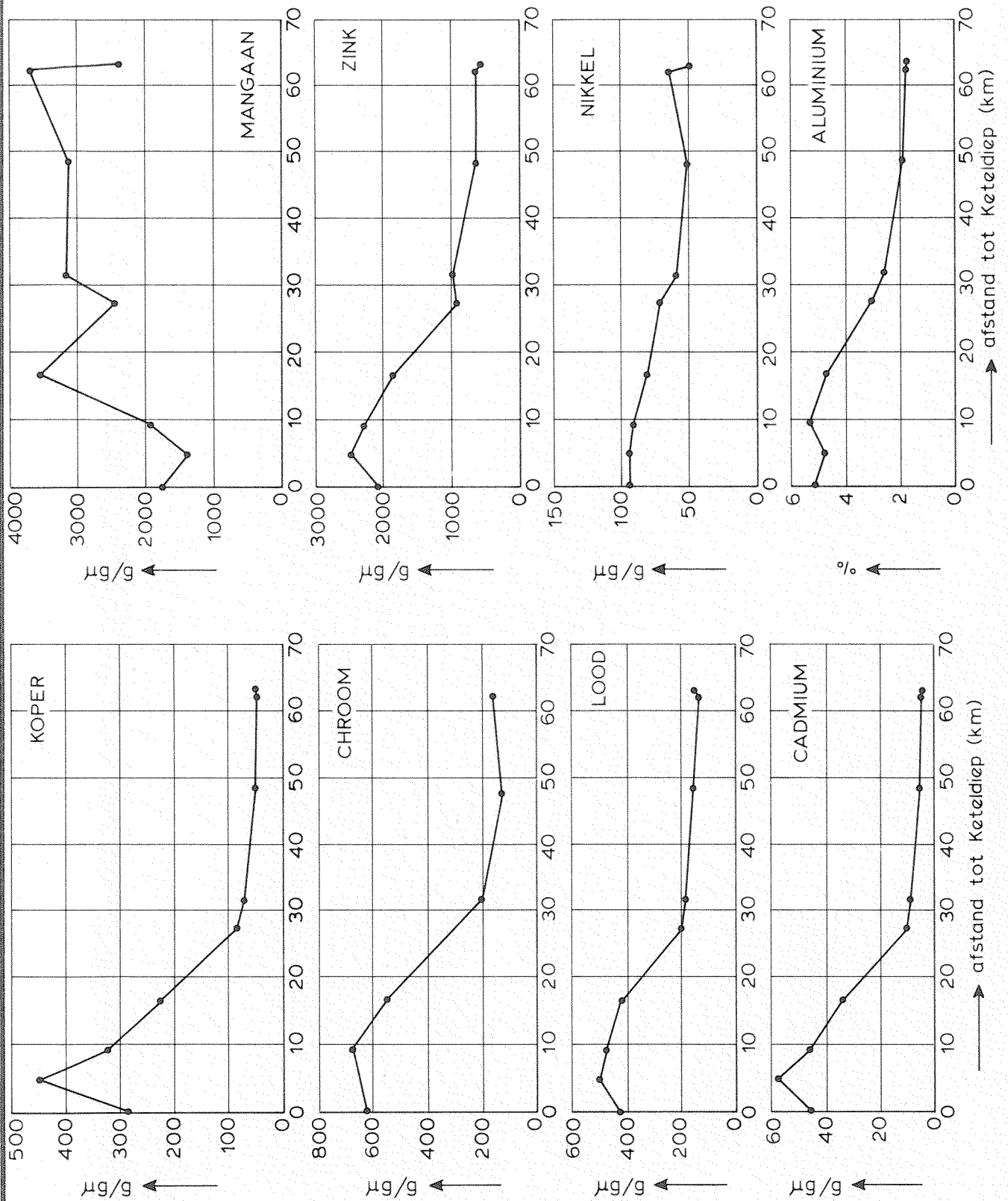


MONSTERPUNTEN 'JSSELMEER, OPPERVLAKTEWATER  
(1 t/m 12) ZWEVEND SLIB (1,3,5,7,9,11) ALGEN (2,5,7,9,11)

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

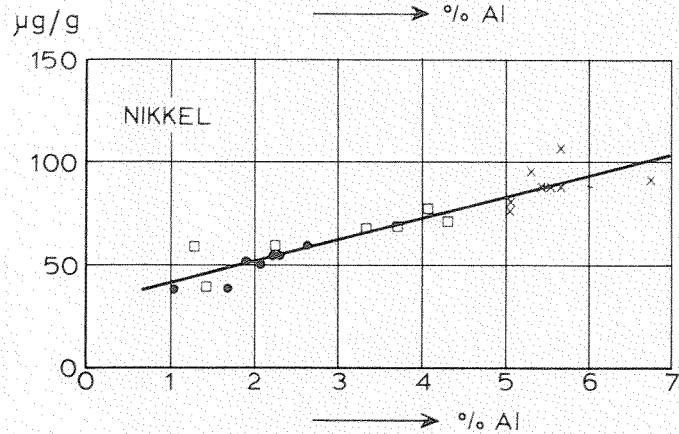
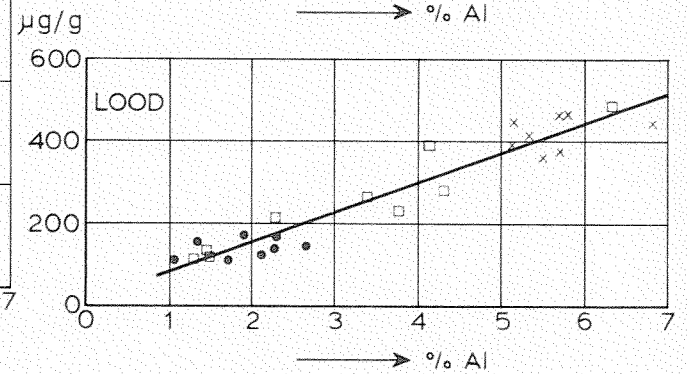
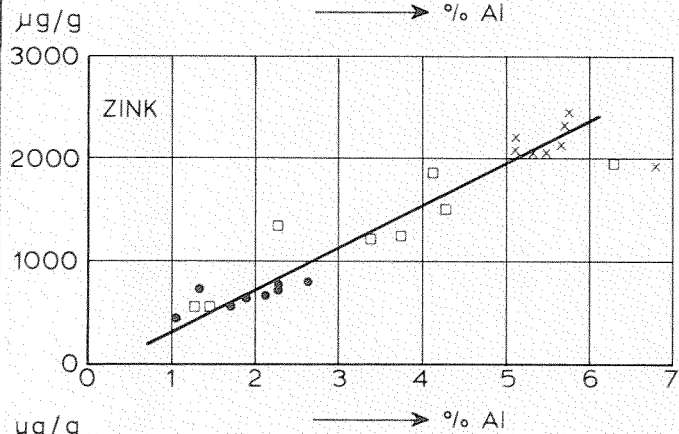
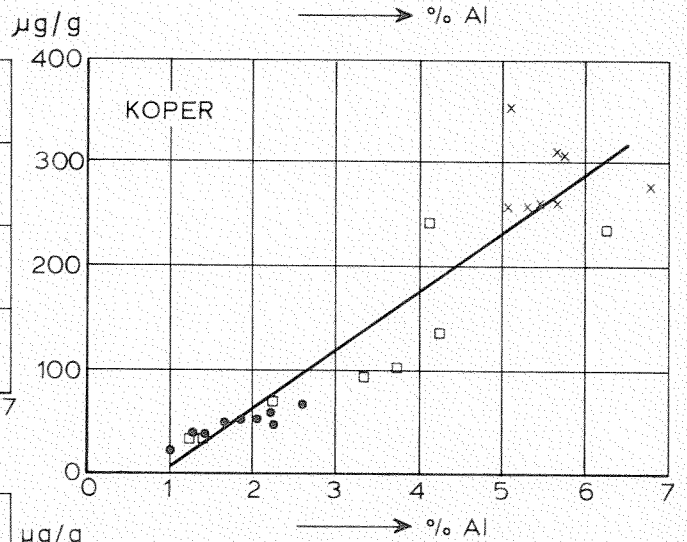
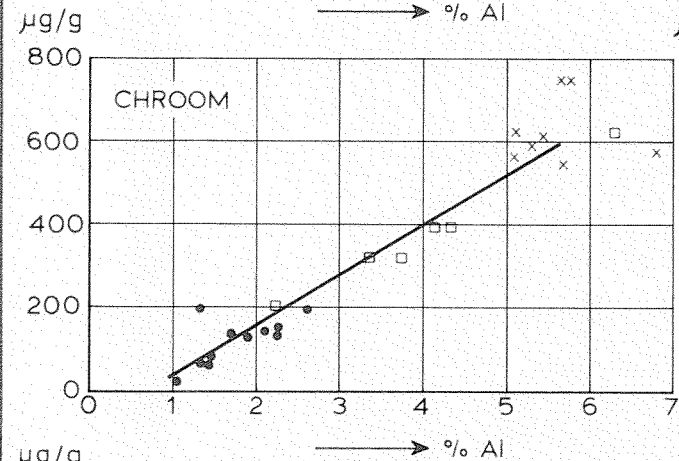
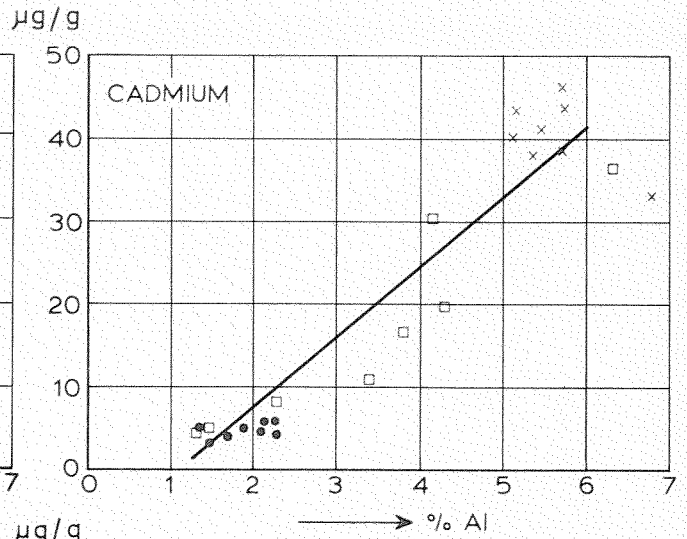
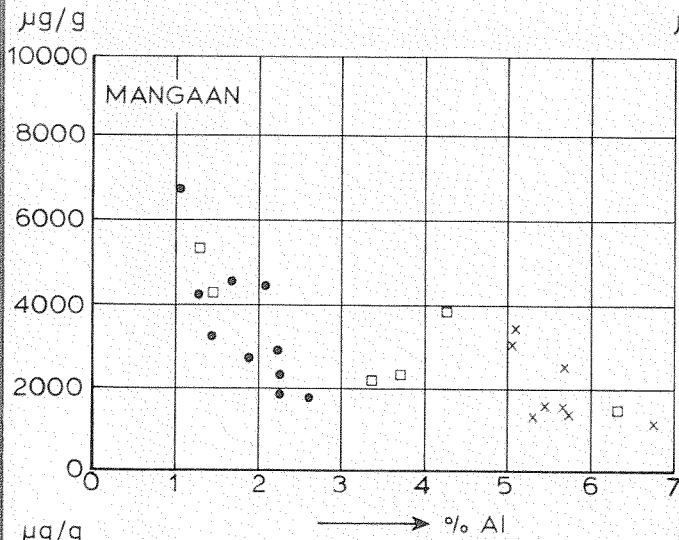
M 1468 -III FIG. 15

941-64



GEMIDDELDGE GEHALTEN AAN METALEN IN HET ZWEVENDE SLIB VAN HET IJSELMEER

541-54



- Usselmeer noord
- Usselmeer zuid
- x Ketelmeer

DE GEHALTEN AAN METALEN IN ZWEVEND SLIB  
VAN HET USSELMEER ALS FUNKTIE VAN  
HET ALUMINIUMGEHALTE

IJsselmeer 1977 + 1978

locatie	Fe s	Mn s	Zn s	Cu s	Cr s	Pb s	Cd s	Ni s	P s	Al s	n
Y1	3,89 0,51	1764 773	2081 158	284 40	620 90	427 60	45,9 9,0	93,3 12,5	0,677 0,088	5,13 0,44	7
Y2	3,84 0,39	1394 589	2498 92	440 181	-- --	504 43	58,0 4,0	93,5 3,8	0,757 0,038	4,79 0,37	4
Y3	4,15 0,70	1925 871	2289 208	320 26	684 78	478 48	46,4 7,4	91,9 8,6	0,752 0,129	5,34 0,89	7
Y5	3,84 1,22	3531 3020	1873 303	227 66	549 179	420 107	33,9 12,6	81,2 9,0	0,770 0,146	4,72 1,01	6
boei EZ5	2,80 0,87	2436 792	930 273	81 31	-- --	201 87	11,2 3,2	70,5 24,4	0,525 0,117	3,07 0,98	3
Y7	2,17 0,94	3157 1350	993 348	72 30	200 134	182 63	8,7 4,5	59,3 10,1	0,609 0,120	2,60 1,08	8
Y9	1,62 0,50	3113 1833	630 111	50 14	127 57	155 29	5,1 0,7	51,3 5,9	0,561 0,070	1,95 0,47	6
monument Breezand	1,63 0,40	2367 744	569 139	52 5	-- --	150 38	4,3 1,4	49,4 6,4	0,594 0,075	1,83 0,55	3
Y11	1,59 0,42	3662 1147	649 127	49 13	160 48	133 19	4,7 0,8	64,3 35,5	0,583 0,135	1,85 0,53	5

Tabel 10 Gemiddelde gehalten aan zware metalen in zwevend slib in het IJsselmeer

voor de periode 1977 tot augustus 1978.

s is standaardafwijking, n is het aantal monsters

bestanddelen bevatten weinig of geen aluminium; een bijmenging veroorzaakt een daling in de gehalten aan Al.

Dit verschijnsel treedt niet op in het Haringvlietbekken; hier blijft over de lengterichting van het bekken het Al-gehalte vrijwel constant (figuur 10). De mangaangehalten van het zwevend slib nemen sterk toe in de richting van de Afsluitdijk. Net als in het Haringvlietbekken zijn waarschijnlijk pH-afhankelijke adsorptieprocessen hiervoor verantwoordelijk.

#### 4.4.2 Correlaties tussen de metaalgehalten en de deeltjesgrootte-verdeling

In het zwevend slib van het IJsselmeer zijn geen bepalingen naar de gehalten aan deeltjes kleiner dan 16 micron uitgevoerd; wel zijn van alle monsters de aluminiumgehalten bepaald. In figuur 17 is het verband tussen het metaal- en het aluminiumgehalte van het zwevend slib weergegeven. Voor het berekenen van de regressielijn tussen metaal-Al gehalte zijn alle drie gebieden in het IJsselmeer (Ketelmeer, Zuid en Noord) samengenomen. Goede correlaties worden gevonden voor de meeste metalen.

De gehalten aan metalen in het zwevend slib worden in eerste instantie bepaald door de gehalten aan aluminium. Een uitzondering hierop vormt cadmium, dat in het noordelijk deel van het IJsselmeer op éénzelfde niveau blijkt te liggen. Het mangaan-gehalte als functie van het Al-gehalte heeft een tegengesteld verloop; voor dit element nemen de gehalten toe met een afname in de Al-gehalten. Dit kan verklaard worden uit het feit dat zwevend slib met lage Al-gehalten vooral voorkomt in het noordelijk deel van het IJsselmeer, in dat deel waar tengevolge van de pH-toename een precipitatie/adsorptie van mangaan optreedt.

#### 4.5 Gehalten in zwevend slib vergeleken met de gehalten in afgezet slib

In tabel 11 zijn de gehalten aan zware metalen in het zwevend slib vergeleken met die in het afgezette sediment. Voor deze vergelijking is uitgegaan van monsters met vergelijkbare gehalten aan aluminium. Voor het zwevend slib betreft dit de gehalten weergegeven in figuur 17.

	Al %	Zn µg/g	Cu µg/g	Ni µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Cr µg/g
<u>IJsselmeer-zuid</u>							
zwevend slib	3,59	1377	149	68,8	272	20,6	355
afgezet slib	3,59	336	28	31,0	85	3,3	91
zwevend:afgezet		4,1	5,3	3,2	3,2	6,2	3,9
<u>IJsselmeer-midden</u>							
zwevend slib	3,55	1361	148	68,4	269	20,3	350
afgezet slib	3,55	720	50	46,2	103	0,6	107
zwevend:afgezet		1,9	3,0	1,5	2,6	33,8	3,3
<u>IJsselmeer-noord</u>							
zwevend slib	2,61	979	94	58,7	203	12,3	236
afgezet slib	2,61	431	42	31,2	77	2,5	95
zwevend:afgezet		2,3	2,2	1,9	2,6	4,9	2,5

Tabel 11 De gehalten aan zware metalen in zwevend slib van het IJsselmeer vergeleken met de gehalten in afgezette sedimenten bij gelijke gehalten aan aluminium

De verschillen in de gehalten aan metalen in het zwevend slib met het afgezette sediment zijn voor het IJsselmeer groot. De verschillen zijn vooral groot voor het element cadmium. De naar verhouding lage gehalten in de afgezette sedimenten worden veroorzaakt door bijmenging van oud, minder gecontamineerd, materiaal (zie ook hoofdstuk 2).

## 5 Metalen in oppervlaktewater

### 5.1 Inleiding

De opgeloste metalen in het oppervlaktewater zijn van alle abiotische reservoirs waarschijnlijk het meest van directe betekenis voor het tot stand komen van metaalniveaus in organismen. In figuur 1 is de opname van opgeloste metalen door organismen weergegeven door de interacties 6 en 7.

Een aantal processen bepalen de gehalten aan opgeloste metalen op de rivier en in de bekkens. Adsorptieprocessen veroorzaken een daling in de gehalten, terwijl de afgifte vanuit het poriënwater aanleiding kan geven tot een verhoging. Daarnaast kunnen algen door hun grote biomassa zowel actief (opname van metalen) als passief (adsorptie aan hun oppervlakte) de samenstelling van het oppervlaktewater beïnvloeden.

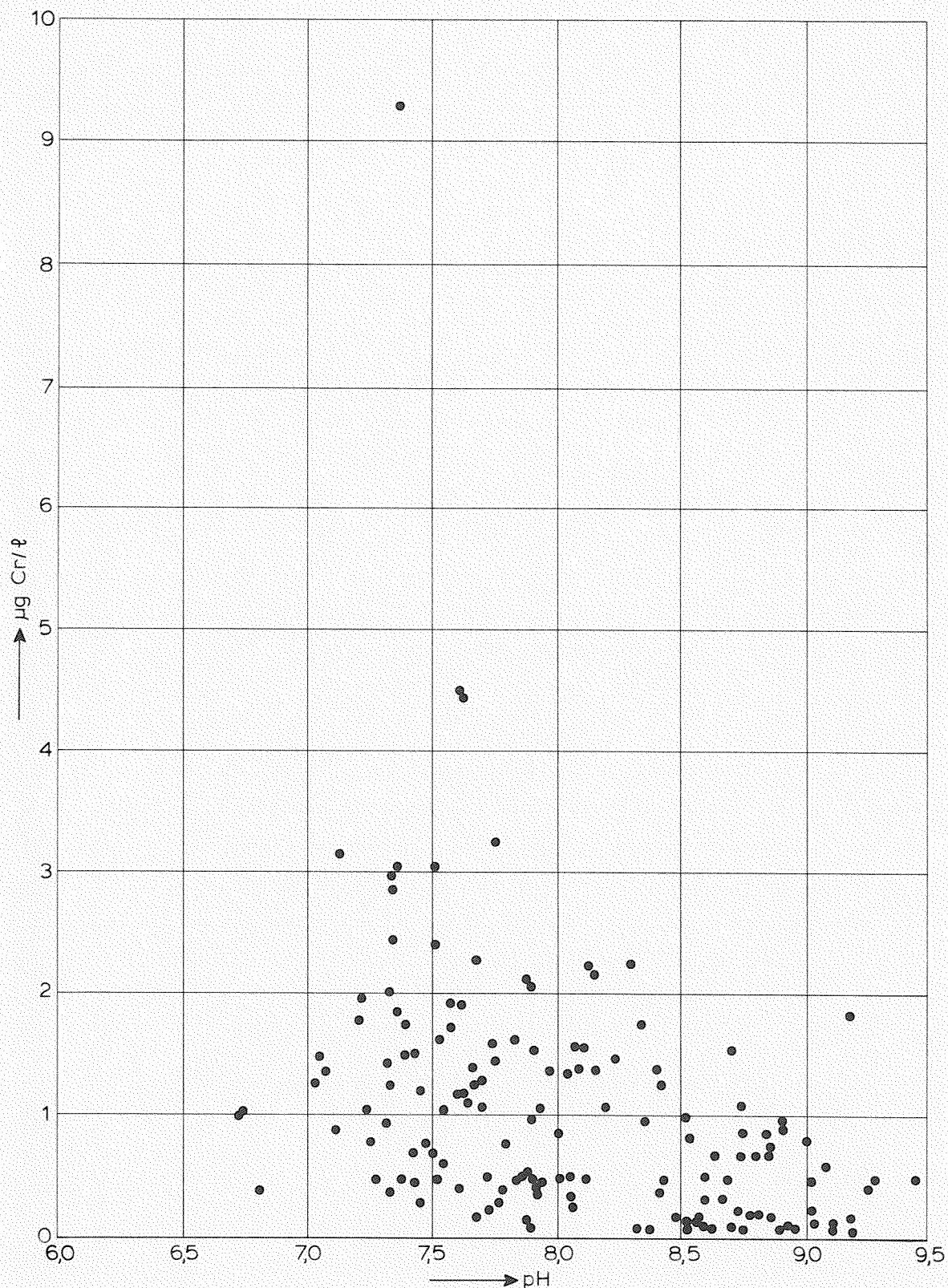
Bij de opnameprocessen door organismen en bij de adsorptie van metalen aan slib speelt de bindingsvorm van de metalen een grote rol.

### 5.2 Monstername

Monsters van het oppervlaktewater zijn in het Haringvlietbekken in 1977 gelijktijdig verzameld met de bemonstering van het zwevend slib. In 1978 werd aansluitend aan de bemonstering van het zwevend slib (vierwekelijks) een aparte bemonstering van het oppervlaktewater uitgevoerd met gespecialiseerde apparatuur. In het IJsselmeer zijn in 1977 in ander verband tweemaandelijks bemonsteringen van het oppervlaktewater uitgevoerd. In 1978 werd de bemonstering in dit bekken vierwekelijks uitgevoerd.

### 5.3 Resultaten

De individuele resultaten zullen gebruikt worden bij het opstellen van de modellen, die de processen in het oppervlaktewater beschrijven. Om een indruk te krijgen van de accumulatie van opgeloste metalen in het IJsselmeer en in het Haringvlietbekken zijn in tabel 12 de gemiddelde gehalten voor het Haringvliet (1977) en voor het IJsselmeer weergegeven (1977-1978).



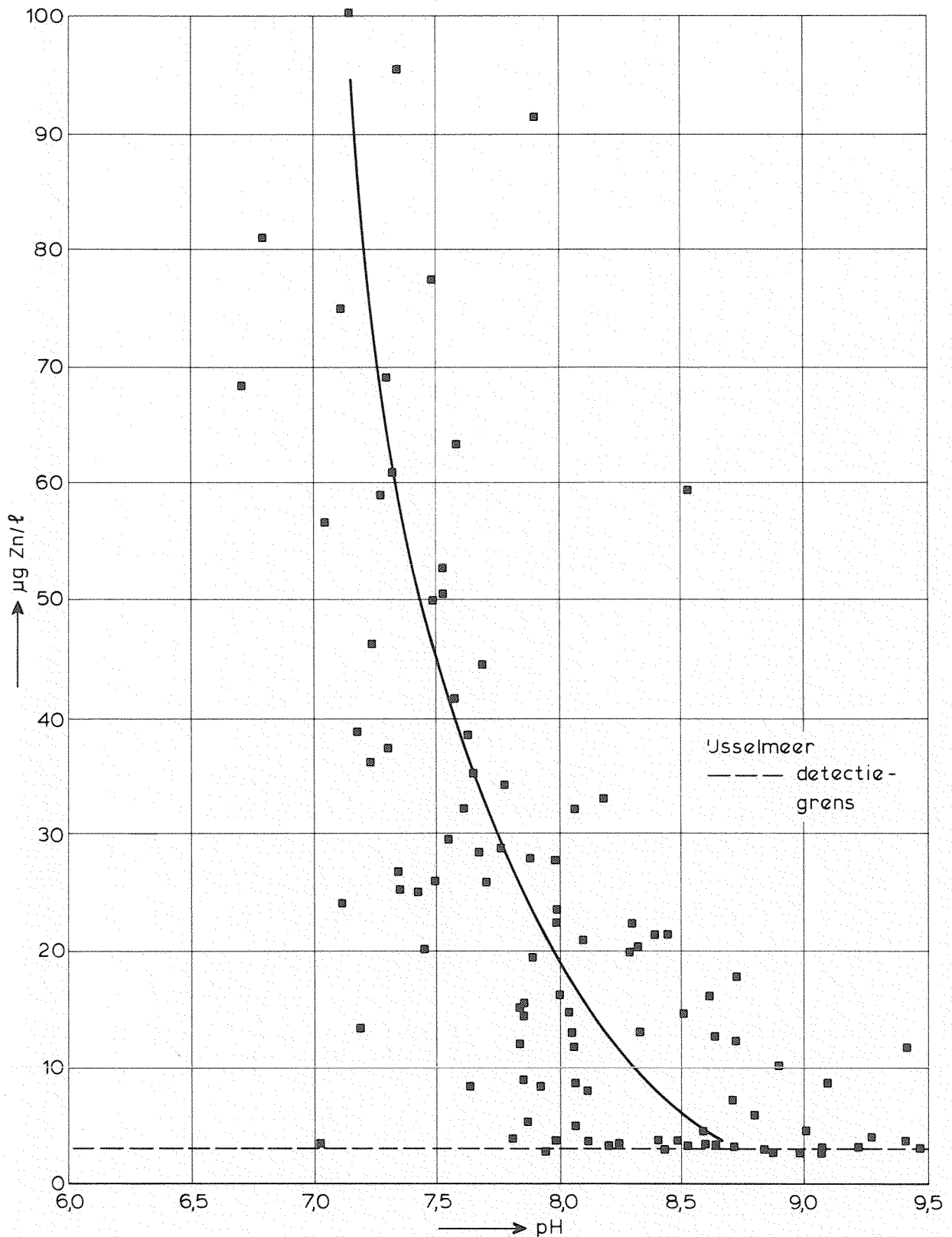
DE CORRELATIE TUSSEN DE CHROOMGEHALTEN  
EN DE pH IN HET USSELMEER  
VOOR 1977 EN 1978 (TOT AUGUSTUS)

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III FIG. 18

79-175





DE CORRELATIE TUSSEN DE ZINKGEHALTEN  
EN DE pH IN HET USSSELMEER VOOR  
1977 EN 1978 (TOT AUGUSTUS)

73.175

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	As	Cr	o-P
<u>Haringvlietbekken</u>								
Werkendam	70	4,6	6,1	1,3	1,6	2,3	2,7	--
Geertruidenberg	41	2,9	14	3,1	0,2	5,3	0,6	--
Dordtsche Biesbosch	52	3,4	6,4	2,0	0,8	2,1	2,9	
Haringvlietbrug	30	2,8	6,6	2,5	0,3	2,9	1,8	--
Haringvlietdam	25	2,8	5,0	3,4	0,6	3,1	1,1	--
<u>IJsselmeer</u>								
Keteldiep	40	5,5	6,0	1,5	0,8	1,6	2,3	295
Afsluitdijk	4,3	2,7	5,3	1,6	<0,2	1,3	0,3	71

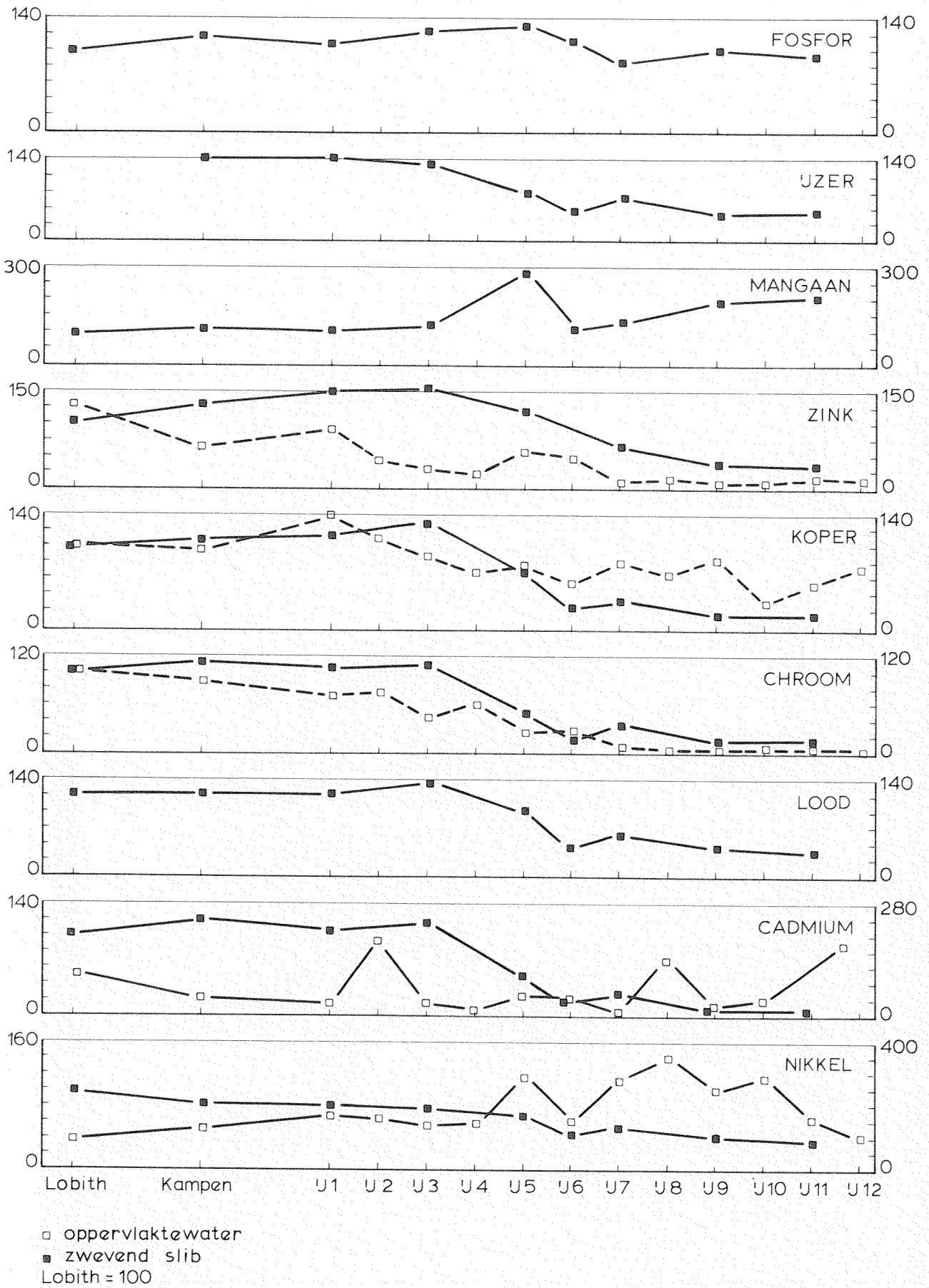
Tabel 12 Gemiddelde gehalten in het Haringvlietbekken (1977) en in het IJsselmeer (1977-augustus 1978). Alle gehalten in  $\mu\text{g/l}$

Tussen de gehalten in de rivier en aan het einde van de sedimentatiebekkens (Haringvlietdam en Afsluitdijk) worden voor de metalen zink, cadmium en chroom grote verschillen in de gehalten gevonden. Deze drie metalen worden in sterke mate in de beide bekkens geaccumuleerd. Deze accumulatie wordt veroorzaakt door adsorptieprocessen en door de accumulatie door algen. In paragraaf 6.4 wordt aan de hand van een balansberekening ingegaan op de bijdrage van algen tot de accumulatie. De adsorptie van metalen aan het zwevend slib is waarschijnlijk het gevolg van een pH-toename in de bekkens. Deze pH-afhankelijke adsorptie is gesimuleerd met laboratoriumproeven en wordt besproken in hoofdstuk 8.

In het IJsselmeer treedt ook een daling in de gehalten aan opgelost koper op in de richting van de Afsluitdijk. In het Haringvlietbekken is deze daling minder uitgesproken.

In de figuren 18 en 19 zijn alle resultaten verkregen bij het onderzoek in het IJsselmeer met betrekking tot opgelost chroom en zink uitgezet als functie van de pH. Bij lage pH-waarden (rivier en Ketelmeer) worden hoge gehalten aan opgelost Cr en Zn gevonden, bij een toename in de pH dalen de gehalten.

Ter illustratie van deze processen zijn in de figuren 20 en 21 de gehalten aan zware metalen en enkele andere parameters in oppervlaktewater en zwevend slib over het traject Lobith tot de Afsluitdijk uitgezet. Deze gegevens zijn verzameld in de periode van juli tot oktober 1978 gelijktijdig met de expositieproef van TNO.



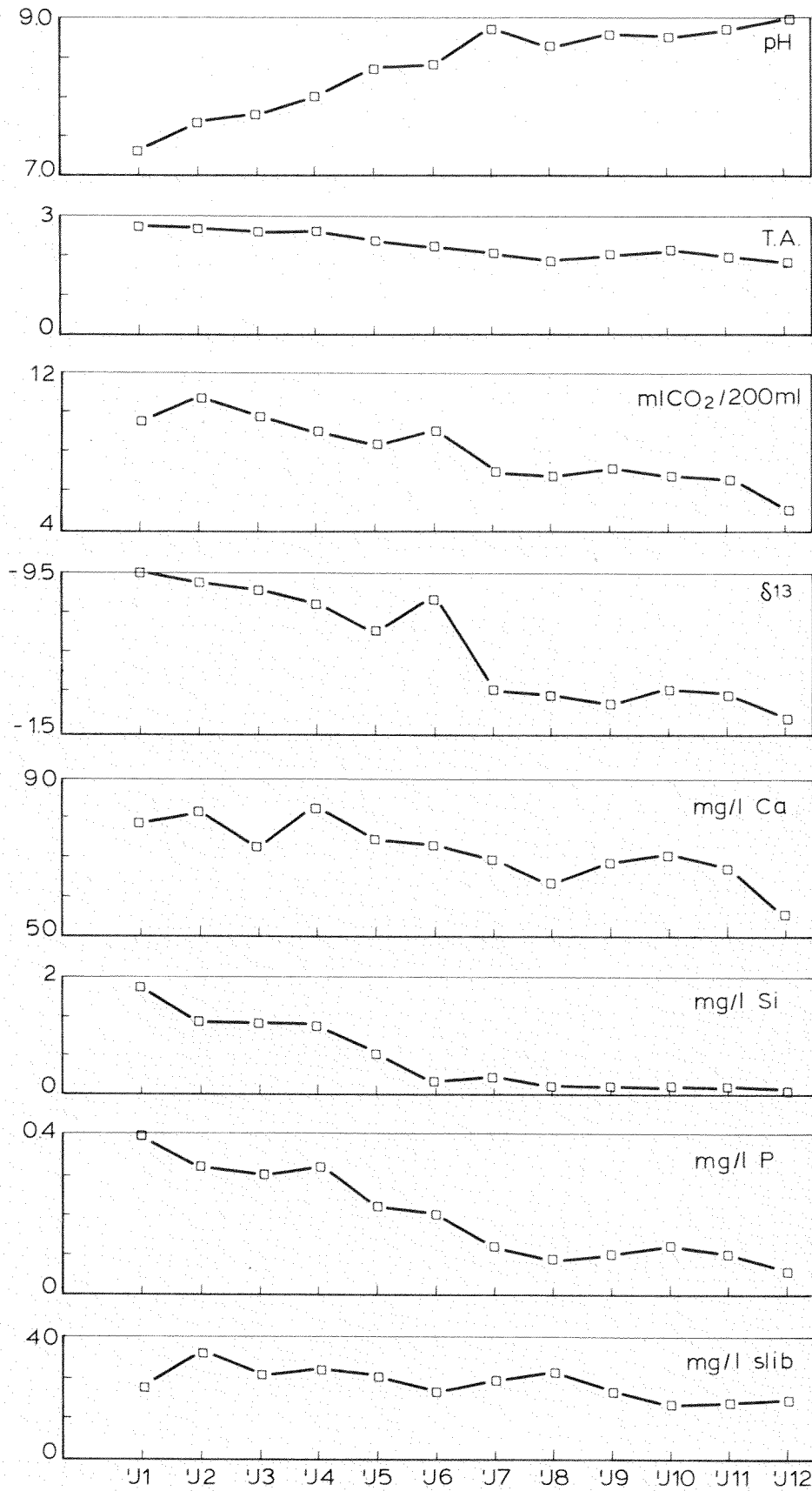
GRADIËNTEN IN METAALGEHALTEN TUSSEN  
 LOBITH EN DE AFSLUITDIJK

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III

FIG. 20

79-175



GRADIËNTEN IN ENKELE PARAMETERS TUSSEN  
KETELDIEP EN AFSLUITDIJK

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III

FIG. 21

Over het traject Keteldiep tot aan de Afsluitdijk zijn in verband met een andere studie ook gegevens verzameld over de alkaliniteit, totaal anorganisch koolstof, calcium, silicium en de isotopensamenstelling van het opgeloste bicarbonaat (figuur 21). De isotopengeochemie wordt toegepast om meer inzicht te verkrijgen in de koolstofcyclus in het IJsselmeer.

Tussen Lobith en Kampen blijken er reeds veranderingen op te treden in de opgeloste metalen en die gebonden aan het zwevend slib. De gehalten aan opgelost zink en cadmium dalen, terwijl de gehalten in het zwevend slib iets stijgen. Klaarblijkelijk treden op de rivier ook reeds verschuivingen op in de verhouding opgelost metaal en gebonden aan het zwevend slib.

Figuur 21 laat zeer duidelijk de sterke pH-toename zien in het IJsselmeer; pH-waarden in het Keteldiep van ongeveer 7,2 die reeds in het Ketelmeer stijgen om bij de Afsluitdijk waarden te bereiken van ongeveer 9. De alkaliniteit en de hoeveelheid opgelost anorganisch koolstof samen met ortho-fosfaat en silicium nemen af over hetzelfde traject. Deze afnamen worden in hoofdzaak veroorzaakt door de algenbloei in het IJsselmeer. De opname van bicarbonaat door algen wordt ook weerspiegeld in de isotopensamenstelling van het opgeloste bicarbonaat. In het Ketelmeer is de concentratie aan het zware koolstof isotoop  $^{13}\text{C}$  ongeveer  $-9,5\text{‰}$  (de concentratie wordt relatief weergegeven in  $\text{‰}$  ten opzichte van een internationale standaard), ter hoogte van de Afsluitdijk is de  $^{13}\text{C}$  concentratie gestegen tot  $-1,5\text{‰}$ . Het opgeloste bicarbonaat wordt over het traject Keteldiep-Afsluitdijk verarmt aan het lichte isotoop ( $^{12}\text{C}$ ) tengevolge van een preferente opname van het lichte isotoop door algen. De mede door algen veroorzaakte pH-toename veroorzaakt een precipitatie van kalk; het calciumgehalte in het Ketelmeer is ongeveer 80 mg/l en bij de Afsluitdijk 55 mg/l.

## 6 Metalen in algenmateriaal

### 6.1 Inleiding

De eutrofiëring van de sedimentatiebekkens tengevolge van een grote last aan nutriënten, aangevoerd door de rivieren heeft direct en indirect invloed op het gedrag van de metalen. De intensieve algenbloei in de zomermaanden veroorzaakt samen met andere processen een grote pH-stijging van het oppervlaktewater. In het Haringvlietbekken worden pH-waarden bereikt van iets boven 8, terwijl in het IJsselmeer de pH tot boven 9 kan stijgen. Deze door de algenbloei veroorzaakte pH-stijging is van grote invloed op de adsorptie van metalen aan slib (zie hoofdstukken 5 en 8). Naast deze indirecte invloed op de metaalgehalten nemen de algen waarschijnlijk actief en passief metalen uit het water op. Onder passieve opname moet de adsorptie aan de buitenkant van de algencellen worden verstaan, terwijl de actieve opname bestaat uit een inbouw van metalen in de weefsels. Een onderscheid tussen deze twee vormen van opname valt nog niet te maken.

Algen komen in verschillende grootten voor in de bekkens. Ten behoeve van dit onderzoek, waarbij het vooral gaat om een globale indruk te verkrijgen van de bijdrage van algen tot metaalcycli in meren, is uitgegaan van een planktonnet met een maaswijdte van 50 micron om algen te verzamelen. Met deze wijze van verzamelen worden waarschijnlijk niet alle algensoorten bemonsterd. Wel is het mogelijk om op deze wijze in voldoende mate materiaal te verzamelen voor de analyse (enkele grammen). Aangezien het bemonsterde materiaal zeer complex van aard is en operationeel wordt bepaald door de wijze van verzamelen, wordt voor het verzamelde materiaal de term "algenmateriaal" gebruikt.

### 6.2 Monstername

Tegelijkertijd met de bemonstering van het oppervlaktewater in de sedimentatiebekkens werd op een aantal locaties algenmateriaal met een planktonnet met een maaswijdte van 50 micron verzameld. De monsterlocaties zijn weergegeven in de figuren 9 en 15. Met een planktonnet wordt niet alleen algenmateriaal verzameld maar ook zwevend slib. Na enkele minuten verzamelen slaat het planktonnet dicht door de grote algenmassa's, waardoor de nominale maaswijdte van het net niet meer 50 micron bedraagt, maar aanzienlijk lager ligt. Een indruk van de bijmenging aan zwevend materiaal kan worden verkregen door naast de zware metalen ook aluminium

in de monsters te bepalen . Aluminium is een element dat slechts in zeer lage concentraties in algenmateriaal voorkomt, maar daarentegen een van de hoofdelementen in slib is (kleimineralen).

### 6.3 Resultaten

In de figuren 22 en 23 zijn de gehalten aan metalen in algenmateriaal, verzameld in het Haringvlietbekken en in het IJsselmeer, uitgezet tegen het aluminiumgehalte. Hoge metaalgehalten treden op bij hoge gehalten aan aluminium. Met andere woorden veel zwevend slib in de monsters veroorzaakt hoge metaalgehalten.

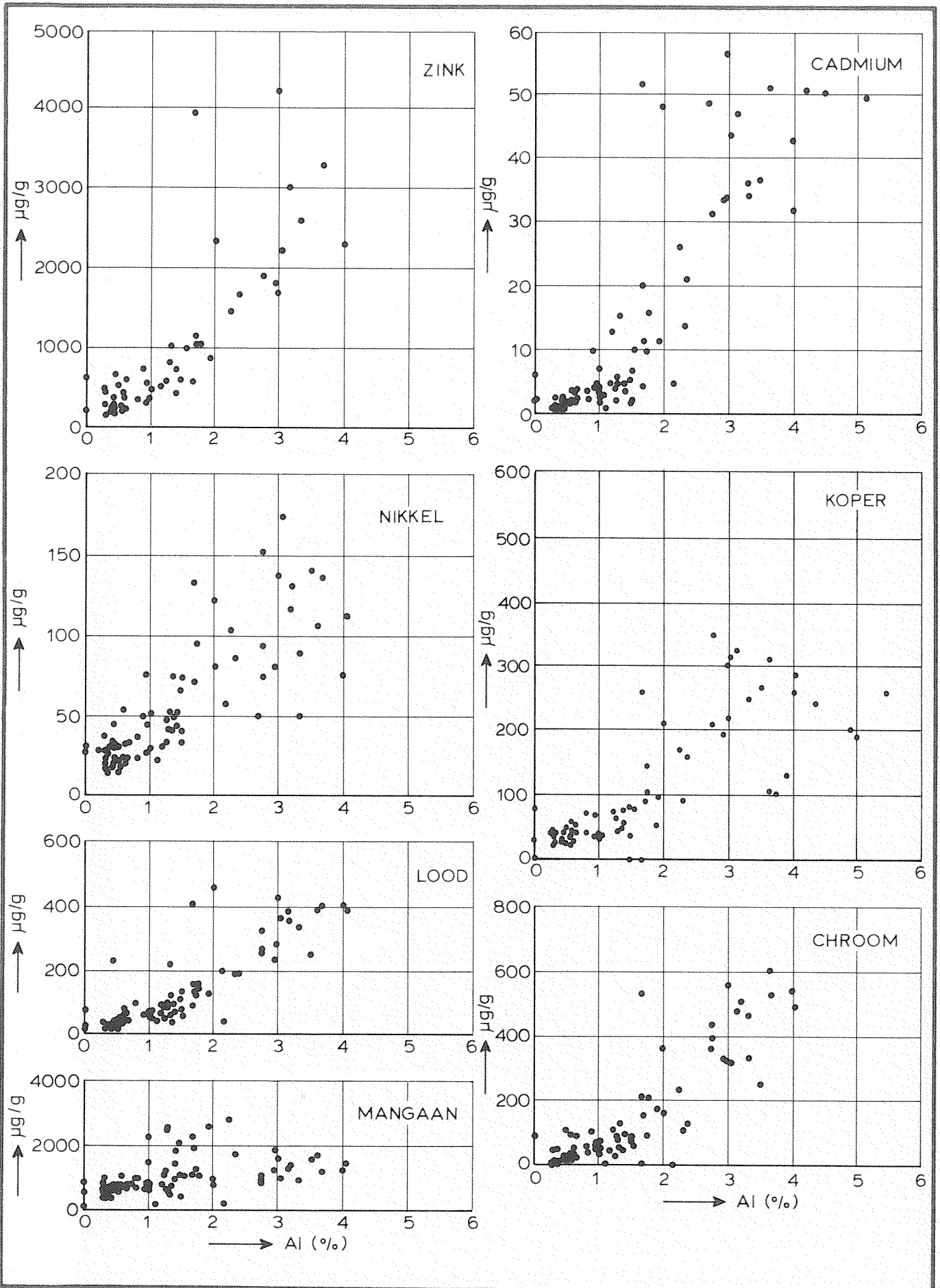
Het verband tussen de gehalten aan metalen en aluminium is niet rechtlijnig. Over het traject van 1,5 tot 4% Al is er sprake van een min of meer rechtlijnig verband. Bij de monsters met een gehalte aan aluminium kleiner dan 1% vormen de metaalgehalten een puntenwolk.

Om een schatting te kunnen maken van de gehalten in algenmateriaal, zijn de metaalgehalten in de monsters met een aluminiumgehalte kleiner dan 0,5% gemiddeld. De resultaten zijn weergegeven in tabel 13. Ter vergelijking zijn ook de gehalten aan metalen in het zwevend slib ter hoogte van de Afsluitdijk en de Haringvlietdam weergegeven.

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
<u>Algenmateriaal</u>						
IJsselmeer	298	32	15	47	1,9	33,4
Haringvliet	333	36	29	45	3,7	14,3
<u>Zwevend slib</u>						
Afsluitdijk	650	49	160	133	4,7	64
Haringvlietdam	1953	178	546	500	22,2	79

Tabel 13 Gehalten aan metalen in algenmateriaal met aluminiumgehalten kleiner dan 0,5% verzameld in 1978 vergeleken met de gehalten in het zwevend slib

In vergelijking met het IJsselmeer zijn de geschatte waarden voor het Haringvliet hoger. Dit hangt waarschijnlijk samen met het feit dat in het Haringvliet weinig algenmateriaal is verzameld met lage Al-gehalten (vergelijk figuur 22 met figuur 23). De gehalten aan metalen in het zwevend slib zijn hoger dan die in algen: algen werken "verdunnend" op de gehalten in het zwevend materiaal.



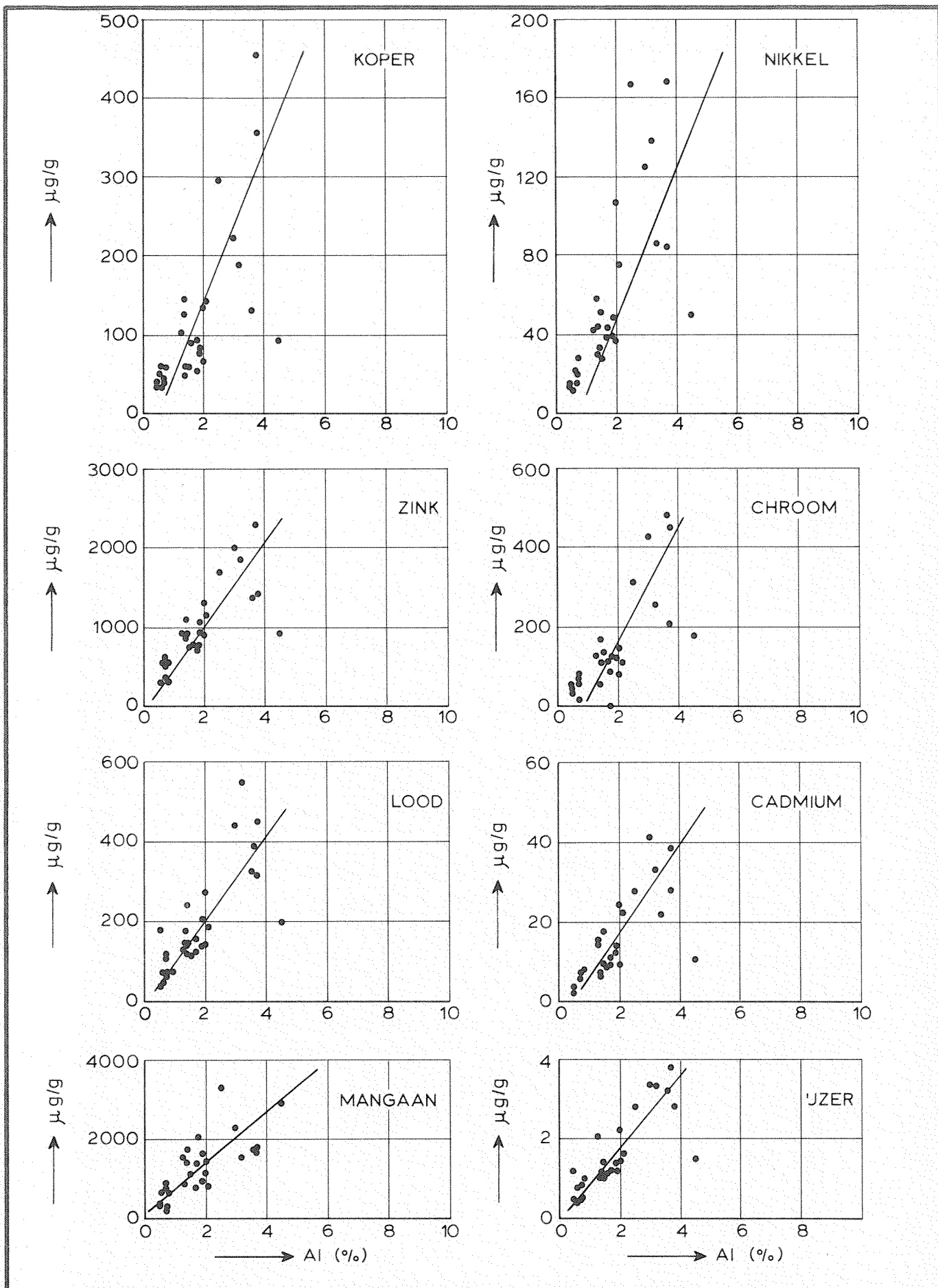
METAALGEHALTEN IN ALGENMATERIAAL  
IN HET 'JSSELMEER - 1978

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III FIG. 22

521-62





METAALGEHALTEN IN ALGENMATERIAAL  
IN HET HARINGVLIET - 1978

79.195

6.4 Invloed van algen op de biochemische metaalcycli in sedimentatiebekkens;  
balansberekening voor het IJsselmeer

In de sedimentatiebekkens accumuleren metalen in hoofdzaak door een drietal processen:

- Hydrodynamische processen. De afname van de stroomsterkte bij uitstroming van een rivier in een bekken heeft een sedimentatie van een gedeelte van het zwevend slib tot gevolg. De hydrodynamische processen beïnvloeden die fractie van de metalen die gebonden is aan het zwevend slib.
- Anorganische processen. De adsorptie en precipitatieprocessen leiden tot een accumulatie van opgeloste metalen in de bekkens.
- Biologische processen. De actieve en passieve accumulatie van metalen door organismen, veroorzaakt na het afsterven van de organismen een accumulatie van opgeloste metalen in het bodemsediment.

In deze paragraaf zal getracht worden om een schatting te maken van de bijdrage van algenmateriaal aan de accumulatie van opgeloste metalen in het IJsselmeer.

De gemiddelde gehalten aan metalen en orthofosfaten in het Keteldiep en ter hoogte van de Afsluitdijk voor de periode van 1977 tot augustus 1978 zijn weergegeven in tabel 14.

	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd	As	o-P
Keteldiep	40	5,5	2,3	6,0	1,5	0,8	1,6	295
Afsluitdijk	4,3	2,7	0,3	5,3	1,6	<0,2	1,3	71

Tabel 14 De gemiddelde gehalten aan opgeloste metalen en o-P (in  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) in het Keteldiep en ter hoogte van de Afsluitdijk (1977-augustus 1978)

De verschillen in de gehalten aan nikkel, lood en arseen zijn niet erg groot. Evenals in het Haringvliet treedt voor deze metalen (zie paragraaf 5.3) geen belangrijke accumulatie in het bekken op. Deze metalen worden niet in de balansberekening opgenomen.

Wordt de gemiddelde jaarlijkse aanvoer van de IJssel op  $8,5 \text{ km}^3$  gesteld en de afvoer door de sluizen in de Afsluitdijk op  $13 \text{ km}^3$ , dan is het mogelijk om een balans voor de opgeloste metalen op te stellen (tabel 15).

	Zn	Cu	Cd	Cr	o-P
In:	344	47	6,8	20	2500
Uit:	56	35	<2,6	3,9	923
Accumulatie	288	12	4,2-6,8	16	1577

Tabel 15 Balansberekening (in tonnen/jaar) voor opgeloste metalen en o-P in het IJsselmeer

Voor het gehalte aan P in algen wordt meestal een waarde van ongeveer 1% aangehouden. Indien het opgeloste fosfaat uit het water wordt verwijderd door algen, dan komt de accumulatie van 1577 ton aan P in het IJsselmeer overeen met een accumulatie aan algenmateriaal van ongeveer 160.000 ton. Met behulp van de gehalten aan metalen in algen (tabel 13) is het nu mogelijk om uit te rekenen hoeveel metaal door algen naar de bodem wordt getransporteerd (tabel 16).

	Accumulatie in IJsselmeer	Accumulatie door algen	Accumulatie door abiotische processen in % van de totale accumulatie
Zink	288	48	84
Koper	12	5,1	62
Chroom	16	2,4	85
Cadmium	4,2-6,8	0,3	93-96

Tabel 16 Balans voor de opgeloste metalen in het IJsselmeer (in tonnen/jaar)

Uit de berekening blijkt dat koper in belangrijke mate door algen wordt geaccumuleerd. Bij het opstellen van een model zal met deze accumulatie door algen rekening moeten worden gehouden. Voor de andere metalen is de bijdrage van algen aan de accumulatie maximaal 15%.

Voor de accumulatie van opgelost cadmium, zink en chroom zijn in hoofdzaak pH-afhankelijke adsorptieprocessen verantwoordelijk (zie ook paragraaf 5.3 en hoofdstuk 8).

## 7 Bindingsvormen van metalen in slib

### 7.1 Inleiding

Bij het beoordelen van de mate van vervuiling van slibafzettingen wordt meestal uitgegaan van de totaalgehalten. Metalen zijn echter op een groot aantal manieren in en aan het slib gebonden. Niet al deze vormen zijn in dezelfde mate beschikbaar voor organismen. Zo is de fractie van de metalen, die is ingebouwd in de kristalroosters van kleimineralen, vrijwel niet beschikbaar voor opname. Ook de fractie van de metalen, die slechts met vrij "forse" chemische middelen uit sediment kunnen worden geëxtraheerd, zal geen grote rol spelen bij biologische opnameprocessen.

De processen die leiden tot een afgifte van zware metalen vanuit het sediment aan het (poriën)water, worden voor een deel beïnvloed door bindingsvormen. De ontleding van de organische stof in het afgezette sediment zal gepaard gaan met het vrijkomen van die metalen, die aan de organische stof zijn gebonden. Een verlaging van de pH in het afgezette sediment zal leiden tot een loskoppeling van metalen die als hydroxiden en/of carbonaten voorkomen.

Zowel voor opnameprocessen door organismen als bij het interpreteren van de interacties, die optreden tussen slib en water, is het gewenst om te beschikken over inzicht in de bindingsvormen van de metalen.

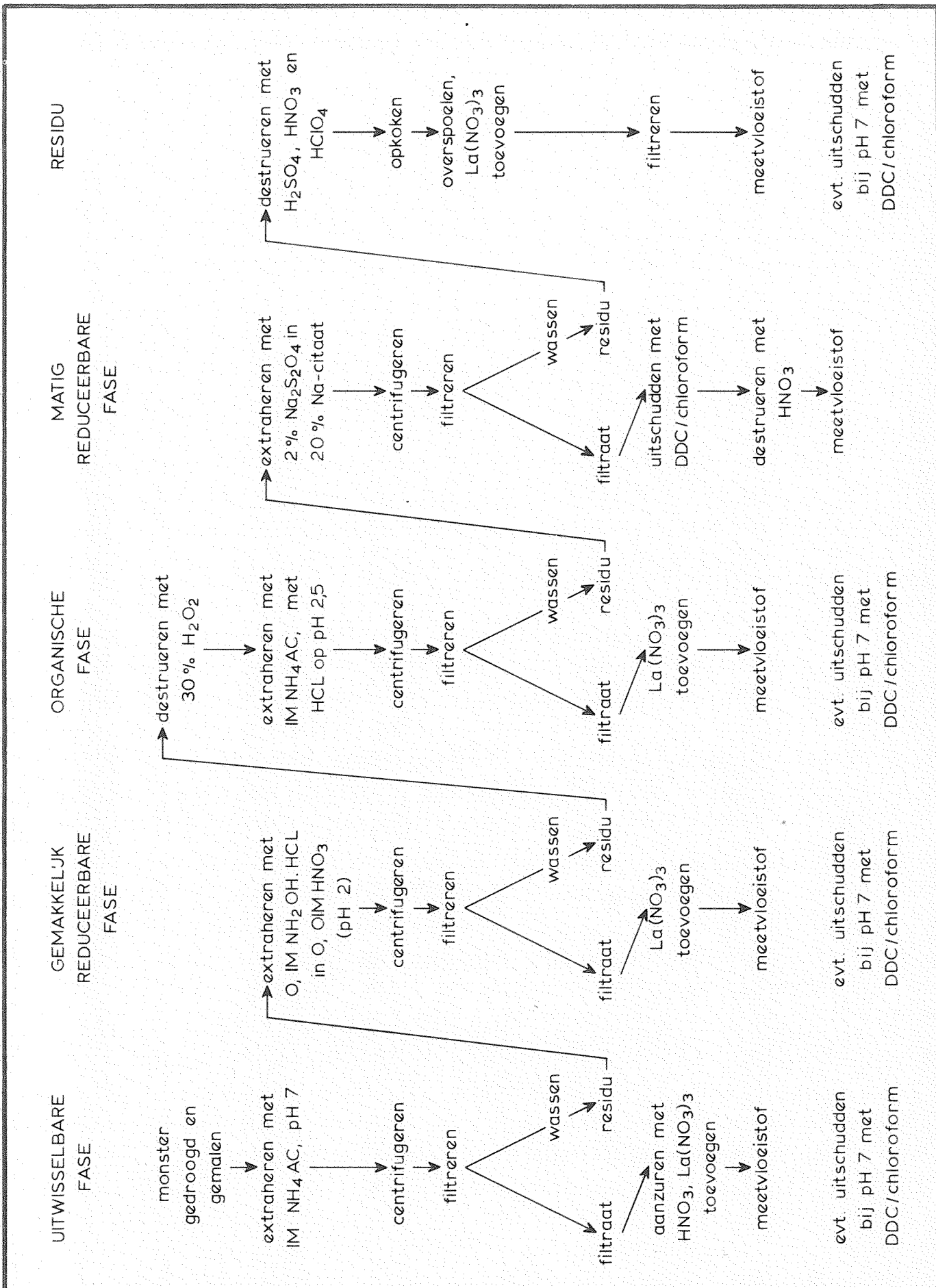
Doordat de verbindingen van de zware metalen in lage concentraties in het sediment voorkomen, is het niet mogelijk om directe methoden, zoals de röntgendiffractie, te gebruiken om de aard van de verbindingen te bepalen. Men is dan ook aangewezen op indirecte methoden, zoals selectieve extractiemethoden.

### 7.2 Resultaten van onderzoek verricht in ander verband naar de bindingsvormen van metalen in sedimenten

In het kader van het onderzoek naar voorkomen en gedrag van metalen in de Oosterschelde is onderzoek verricht naar de wijze van voorkomen van metalen in afgezette sedimenten. Het hierbij gebruikte extractieschema is weergegeven in figuur 24.

Het schema is opgebouwd uit een viertal extracties, die achtereenvolgens aan hetzelfde monster worden uitgevoerd. Op deze wijze worden de metalen in een vijftal klassen verdeeld:

- Metalen, die geëxtraheerd worden met ammoniumacetaat (pH 7). Met dit extractiemiddel komen metalen vrij, die grotendeels op adsorptieve wijze zijn



SCHEMA VOOR HET BEPALEN VAN DE BINDINGSVORMEN VAN METALEN IN SEDIMENTMONSTERS

gebonden aan het slib. (Uitwisselbare fractie)

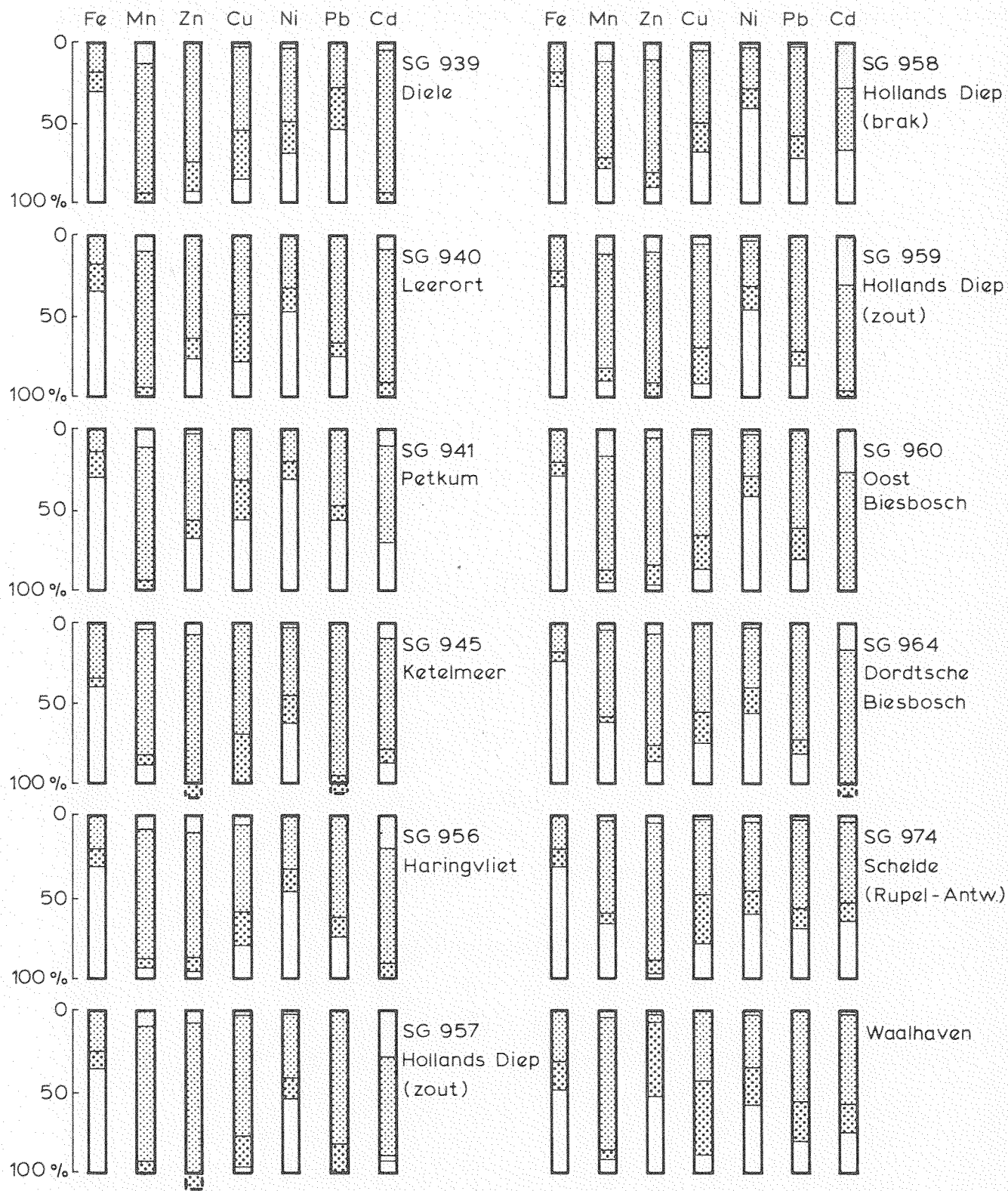
- Metalen, die geëxtraheerd worden met hydroxylamine-HCl bij een pH van ongeveer 2. In deze klasse komen metalen voor die geassocieerd zijn met mangaanhydroxiden, carbonaten en sulfiden. (Gemakkelijk reduceerbare fractie)
- Metalen, die geëxtraheerd worden met een waterstofperoxide oplossing (30%) bij een pH van ongeveer 2,5. Door de waterstofperoxide wordt de in het sediment aanwezige organische stof gedestrueerd. In deze klasse komen overwegend die metalen voor, die geassocieerd zijn met de organische stof. (Organische fractie)
- Metalen, die geëxtraheerd worden met het sterke reductiemiddel natriumdithioniet. (Matig reduceerbare fractie)
- Metalen, die niet met bovengenoemde extractiemiddelen worden geëxtraheerd. Deze fractie van de metalen is zeer stevig aan het slib gebonden. (Restfractie)




Reeds in een vroeg stadium werd de matig reduceerbare fractie uit het schema weggelaten, omdat alleen het element zink en dan ook nog maar in geringe hoeveelheden in deze fractie voorkwam.

De methode is beproefd aan een groot aantal rivier- en mariene sedimenten, afkomstig uit gematigde klimaatgebieden en uit tropische gebieden. Enkele resultaten voor sedimentmonsters, afkomstig uit Nederland, Duitsland en België, zijn weergegeven in figuur 25.

De bindingsvormen van metalen vertonen tussen de verschillende sedimentmonsters weinig verschillen. De bindingsvormen van metalen uit het sterk vervuilde Eems-estuarium verschillen niet sterk van die van sedimentmonsters van de Rijn. Klaarblijkelijk worden de extra aan het sediment toegevoegde metalen (tengevolge van lozingen) over alle fracties verdeeld. Tussen de metalen onderling bestaan er wel grote verschillen. De metalen mangaan, zink, lood en cadmium komen overwegend in de reduceerbare fase voor. Van alle onderzochte metalen komt vooral koper in de organische fase voor. Nikkel komt overwegend in de restfractie voor. Figuur 25 laat duidelijk een nadeel van het gebruikte extractieschema zien: de overgang tussen de uitwisselbare fase en de reduceerbare fase is vrij groot. Voor zink wordt vaak slechts enkele procenten in de uitwisselbare fase aangetroffen, bij de hieropvolgende extractie wordt echter in de meeste gevallen meer dan 70% geëxtraheerd.

Het onderzoek heeft zich mede gericht op het beproeven van andere extractiemiddelen teneinde meer differentiëring in het gevolgde extractieschema aan te kunnen brengen.



 uitwisselbare fase  
 reduceerbare fase  
 organische fase

BINDINGSVORMEN VAN METALEN IN AFGEZETTE SEDIMENTEN

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468-III FIG. 25

79.75

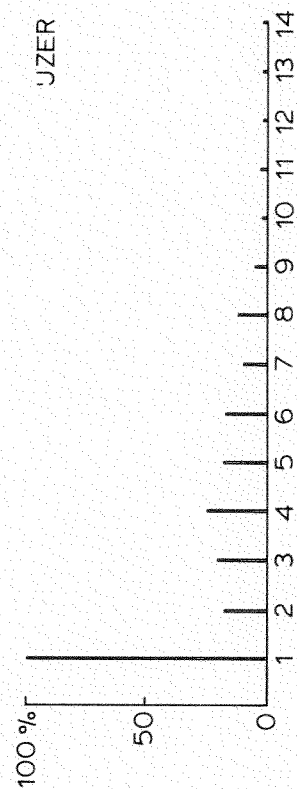
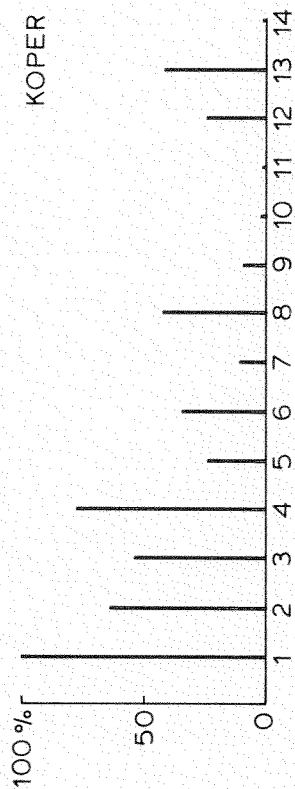
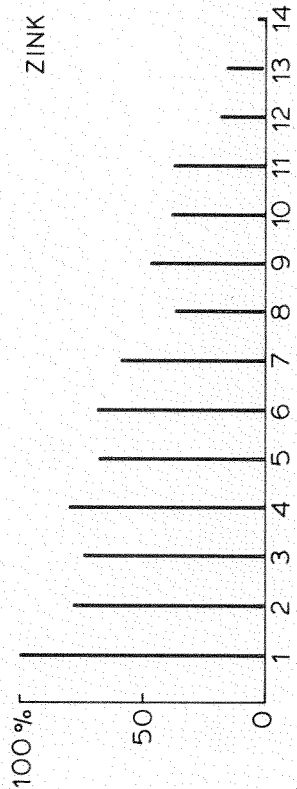
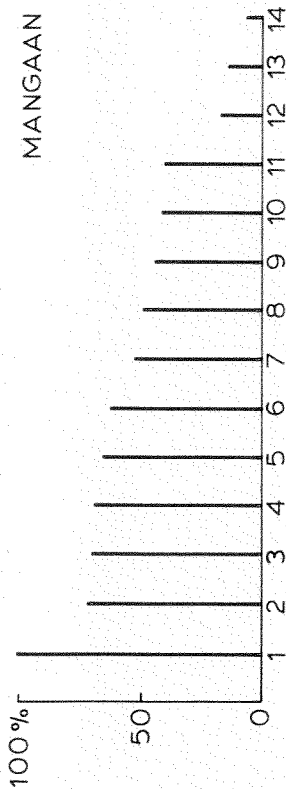
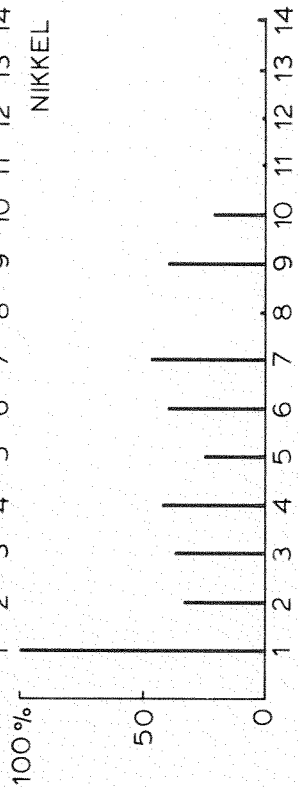
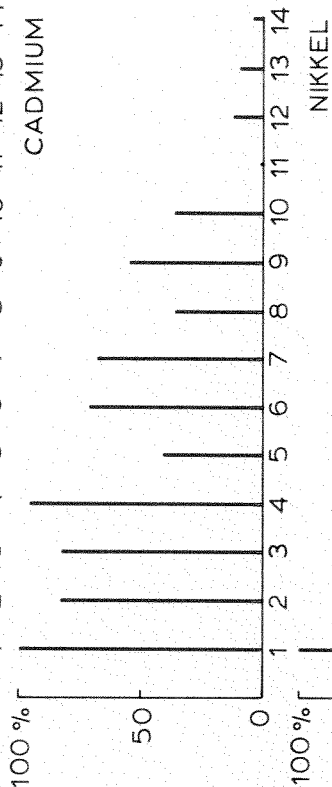
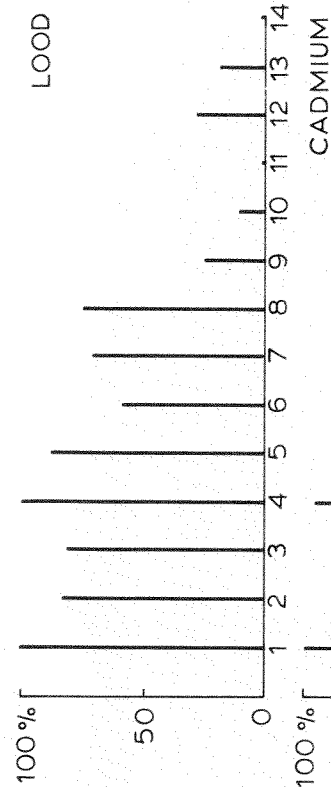
### 7.3 Modificaties van het extractieschema

Enigszins onbevredigend bij het gebruikte extractieschema is de grote overgang tussen de eerste en de tweede fractie. Om meer differentiëring in het schema aan te kunnen brengen, werden in totaal een veertiental extractiemiddelen getest. De resultaten, voor een sedimentmonster van de Rijn (verzameld ter hoogte van de Rhoonse Grienden), zijn weergegeven in figuur 26. De extractiemiddelen zijn geordend naar de hoeveelheid mangaan, die wordt vrijgemaakt en uitgedrukt in procenten van het totaalgehalte. Alle extracties werden rechtstreeks aan de monsters uitgevoerd. Ook de extracties uit het algemene schema (figuur 24), de tweede en de derde stap zijn rechtstreeks uitgevoerd. Voor mangaan geven de extractiemiddelen 2 tot en met 6, die alle bij een pH van omstreeks 2 worden uitgevoerd een vergelijkbaar resultaat. Ook extractie 4, een oxydatie met waterstofperoxide bij pH = 2, waarbij zowel de gemakkelijk reduceerbare fase als de organische fase tegelijk worden geëxtraheerd, is vergelijkbaar met de andere extractie bij pH = 2. Dit is een aanwijzing dat mangaan vrijwel niet in de organische fase voorkomt. Vooral voor koper, lood en cadmium wordt met extractiemiddel 4 meer metaal vrijgemaakt dan met de andere extractiemiddelen (pH = 2). Voor deze drie metalen is dit een extra aanwijzing dat deze metalen in de organische fractie voorkomen. Bij een vergelijking van de metalen onderling valt op dat zink en mangaan een vrijwel identiek gedrag vertonen. Ook het gedrag van cadmium vertoont overeenkomsten met deze twee metalen. Een verschil treedt op voor de extracties over het gebied van pH 4-6,5 (de extracties 9, 10 en 11). Bij pH = 4 tot 5 worden mangaan, zink en cadmium uit het sediment vrijgemaakt, voor de eerste twee metalen vindt dit ook nog plaats bij pH = 6,5, echter niet meer voor cadmium. Bij de extractie waarbij complexerende middelen (DTPA) worden gebruikt, worden vooral koper, lood en cadmium vrijgemaakt. Deze drie metalen vertonen ook een grote affiniteit voor de organische fractie.

Door het toepassen van verschillende extractiemiddelen is het mogelijk om een differentiëring in het extractieschema aan te brengen. De pH blijkt van grote invloed te zijn op de hoeveelheid vrijgemaakt metaal, terwijl de aanwezigheid van complexerende middelen in de extractievloeistof vooral van invloed is op de hoeveelheden lood, cadmium en koper die worden vrijgemaakt.

Geconcludeerd kan worden dat het mogelijk is om de overgang tussen de eerste en de tweede stap van het oorspronkelijke schema minder groot te maken. De geochemische informatie, die op deze wijze wordt verkregen is een bevestiging van de reeds eerder verkregen resultaten.





gebruikte extractie middelen :

- 1 totaalgehalte
- 2 0,1 M HCl pH 1,5
- 3 0,1 M hydroxylamine - zoutzuur in 0,01 M HNO<sub>3</sub> pH 2
- 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> extractie gevolgd door 1 M NH<sub>4</sub> -acetaat pH 2
- 5 1 M hydroxylamine - zoutzuur in 25% azijnzuur pH 2
- 6 33% azijnzuur pH 2
- 7 1M ammoniumacetaat in 1 M azijnzuur pH 4,6
- 8 0,05 M DTPA pH 7
- 9 0,1 M kaliumwaterstofftalaat pH 4,2 - 4,6
- 10 0,05 M kaliumwaterstofftalaat pH 4,5 - 5,2
- 11 2 dagen CO<sub>2</sub> doorleiden pH 6,5
- 12 0,001 M DTPA pH 9,5
- 13 0,0005 M DTPA pH 9,5
- 14 1 M NH<sub>4</sub> acetaat pH 7

EXTRACTIE VAN METALEN DOOR VERSCHILLENDE  
EXTRACTIEMIDDELEN

947 54

Voor het geochemisch onderzoek geeft de hier gevolgde differentiëring, die zeer breed is opgezet, niet veel extra informatie. Wel zijn er perspectieven om in meer detail te gaan kijken naar de mobilisatie van metalen over een beperkt pH-traject. Een onderzoek in het pH-gebied van 6 tot 9, al dan niet in combinatie met complexerende stoffen, geeft mogelijkheden om de processen in afgezette sedimenten te simuleren (verhoogde concentraties in het poriënwater).

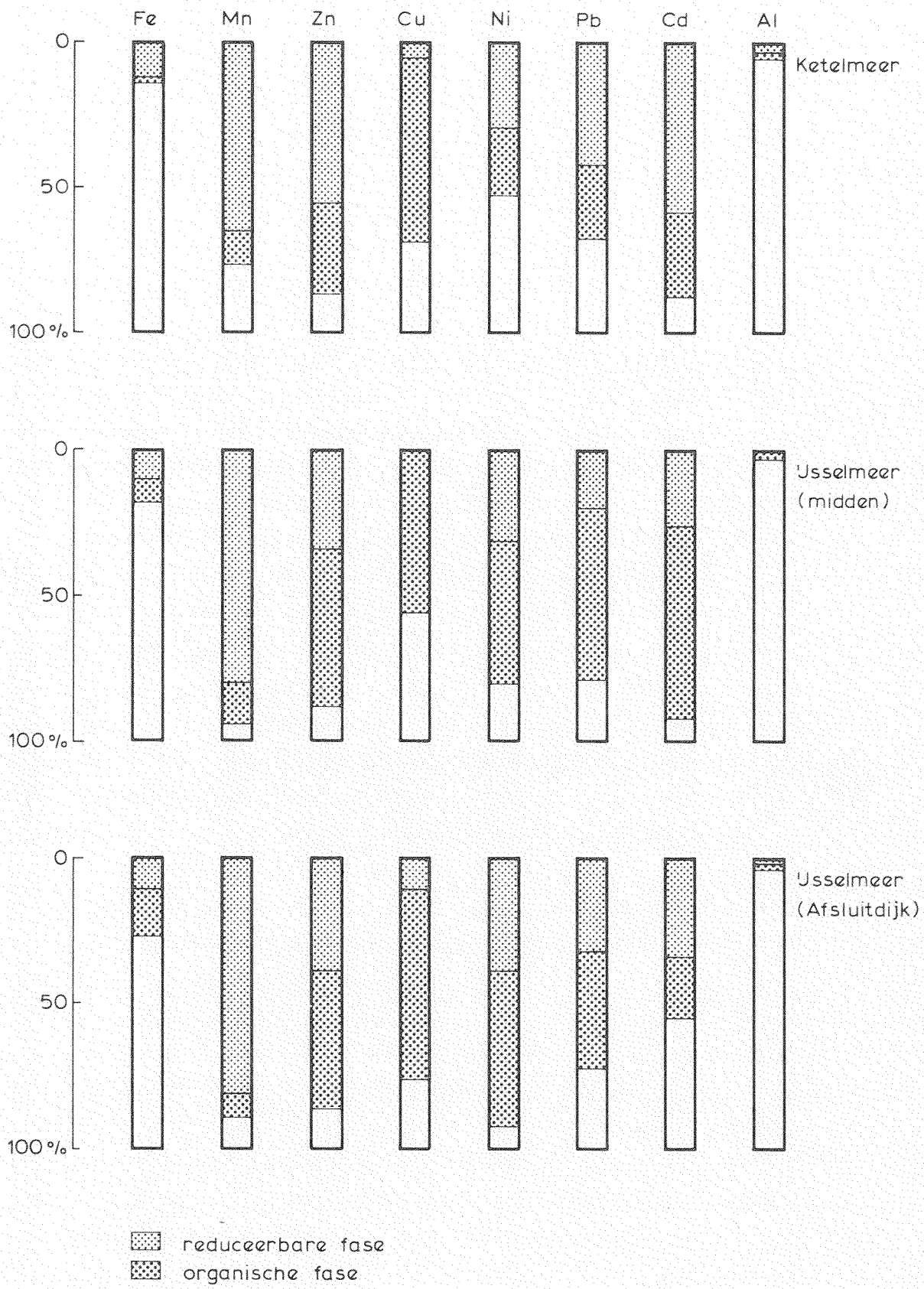
#### 7.4 Bindingsvormen van metalen in zwevend slib en algenmateriaal

Een 11-tal monsters van het zwevend slib van het IJsselmeer zijn met behulp van de standaardprocedure (figuur 24) geanalyseerd naar de bindingsvormen van de metalen. Voor de eerste stap (uitwisselbare fractie) is vrij veel materiaal nodig (20 g). Omdat van het zwevend slib onvoldoende materiaal aanwezig was, is deze stap weggelaten. De resultaten van de monsters, twee monsters ter hoogte van de Afsluitdijk, drie van het midden van het IJsselmeer en zes uit het Ketelmeer, zijn gemiddeld, uitgedrukt in procenten van het totaalgehalte en weergegeven in figuur 27.

Verschillen in de wijze van voorkomen worden gevonden tussen de monsters van het Ketelmeer en die van het IJsselmeer. In het Ketelmeer zijn meer metalen in de restfractie aanwezig. Vergeleken met afgezet slib (figuur 25) is in het zwevend slib een grotere fractie van de metalen geassocieerd met de organische stof. Op het IJsselmeer treedt de organische fase nog meer op de voorgrond. In het Ketelmeer is vooral koper sterk geassocieerd met de organische fase. Op het midden van het IJsselmeer komen met uitzondering van ijzer en mangaan alle metalen voor meer dan 50% in de organische fase voor.

Een vijftal algenmonsters uit het IJsselmeer zijn onderzocht met de standaardprocedure. Aangezien algenmonsters zwevend slib bevatten, zijn monsters geselecteerd met een laag gehalte aan aluminium. In de onderzochte monsters varieerde het Al-gehalte van 0,75 tot 0,25%. De resultaten van de analyses zijn in enkele gevallen gemiddeld. In figuur 28 zijn de bindingsvormen weergegeven in procenten van het totaalgehalte voor algenmonsters met aluminiumgehalten van 0,75, 0,55 en 0,28%.

In de algenmonsters met een Al-gehalte van 0,28% waren de gehalten aan nikkel en cadmium te laag om de bindingsvormen vast te stellen. Ook in de monsters met een Al-gehalte van 0,55% traden problemen op voor deze metalen: er werd in de extracties meer teruggevonden dan op grond van het totaalgehalte werd verwacht. Dit is met een stippellijn in de figuur aangegeven.

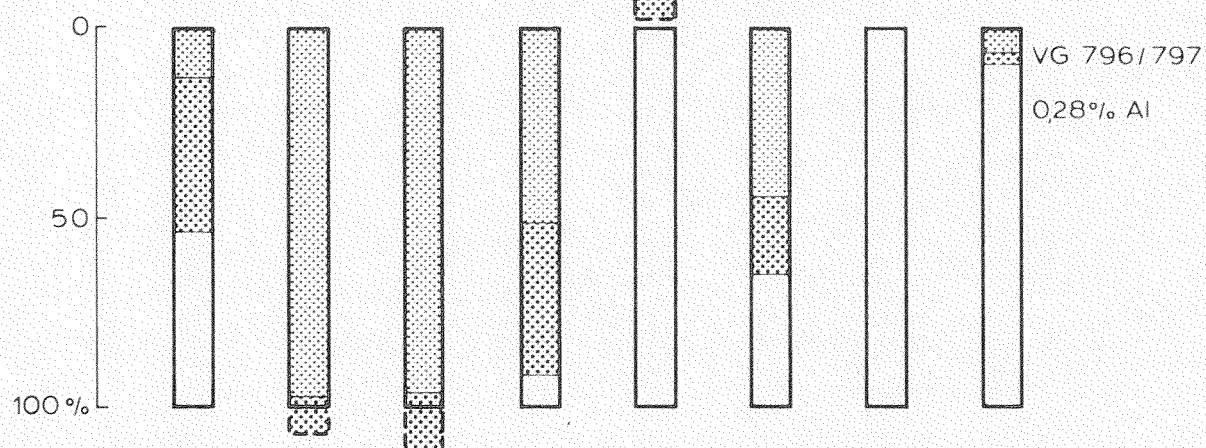
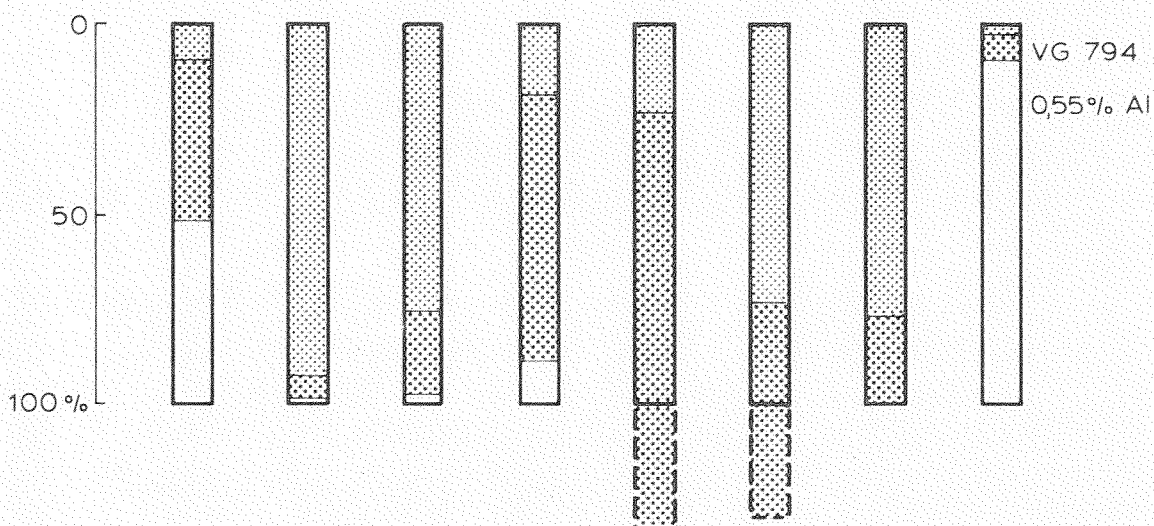
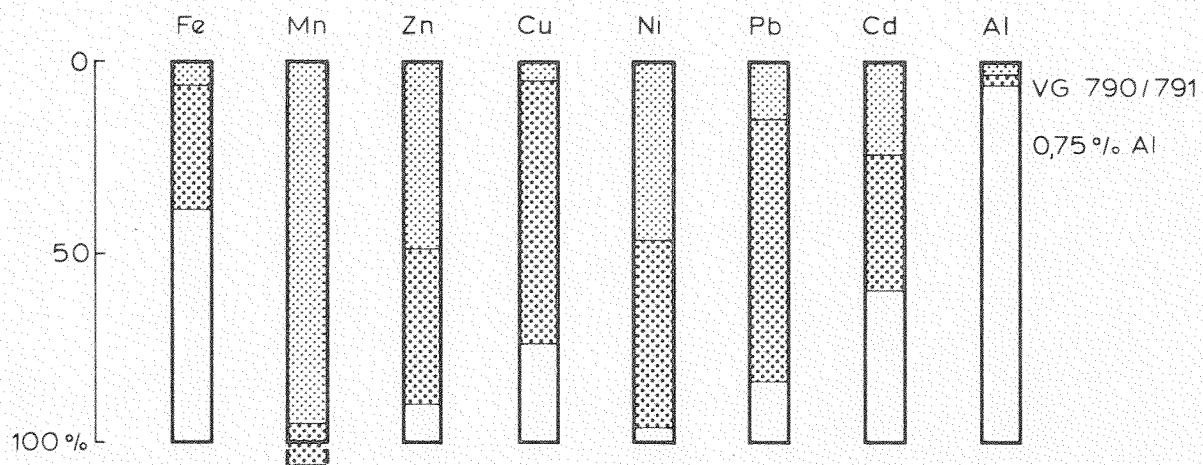


BINDINGSVORMEN VAN METALEN IN ZWEVEND SLIB

79-175

In de algenmonsters met een hoog aluminiumgehalte (deze bevatten dus meer zwevend slib dan de andere monsters) treedt de restfractie meer op de voorgrond. In de andere monsters is de bijdrage van de restfractie vrij gering. Het gedrag van ijzer en mangaan is het meest opvallend. Zowel bij afgezet als zwevend slib wordt weinig van het aanwezige ijzer door de extractiemiddelen vrijgemaakt. Bij algenmateriaal wordt daarentegen tussen 40 en 55% van het aanwezige ijzer vrijgemaakt. IJzer in algenmateriaal is sterk geassocieerd met de organische fase.

Mangaan komt vrijwel uitsluitend in de reduceerbare fractie voor en niet in de restfase. De bindingsvormen van ijzer en mangaan in algenmateriaal wijken dus sterk af van die in het zwevend en afgezette slib. Ook werd reeds gevonden dat de helling van de lijnen die het verband weergeven tussen metaal- en aluminiumgehalte, sterk verschilt tussen algenmateriaal en zwevend slib. Voor algenmateriaal is de helling groter; bij eenzelfde aluminiumgehalte is het metaalgehalte in algenmateriaal hoger vergeleken met zwevend en afgezet slib. Blijkbaar wordt met het planktonnet ander materiaal verzameld dan met een doorstroomcentrifuge. De verschillen kunnen aannemelijk worden gemaakt door het aanwezig zijn van een colloïde fractie in het oppervlaktewater, die bestaat uit een mengsel van ijzer-mangaan-organische colloïden. Deze fractie sedimenteert vanwege het lage soortelijk gewicht niet in de centrifuge, maar zou vanwege voldoende groot formaat wel met het planktonnet worden verzameld.



reducerbare fase  
organische fase

BINDINGSVORMEN VAN METALEN IN  
ALGENMATERIAAL

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM

M 1468 -III FIG. 28

## 8 Adsorptie van metalen aan slib

### 8.1 Inleiding

Adsorptie- en desorptieprocessen spelen een grote rol bij het tot stand komen van metaalgehalten in het oppervlaktewater (interacties 2 en 3 van figuur 1) en in het afgezette sediment (interactie 4). Bij het inventariserend onderzoek zijn duidelijke aanwijzingen gevonden dat er een accumulatie van opgeloste metalen in de sedimentatiebekkens optreedt (tabellen 12 en 15) en tevens dat deze processen zich ook reeds op de rivier afspelen (figuur 20). Hierbij speelt de pH een zeer belangrijke rol (figuur 19).

Een aantal parameters zijn van invloed op de adsorptie van metalen aan slib:

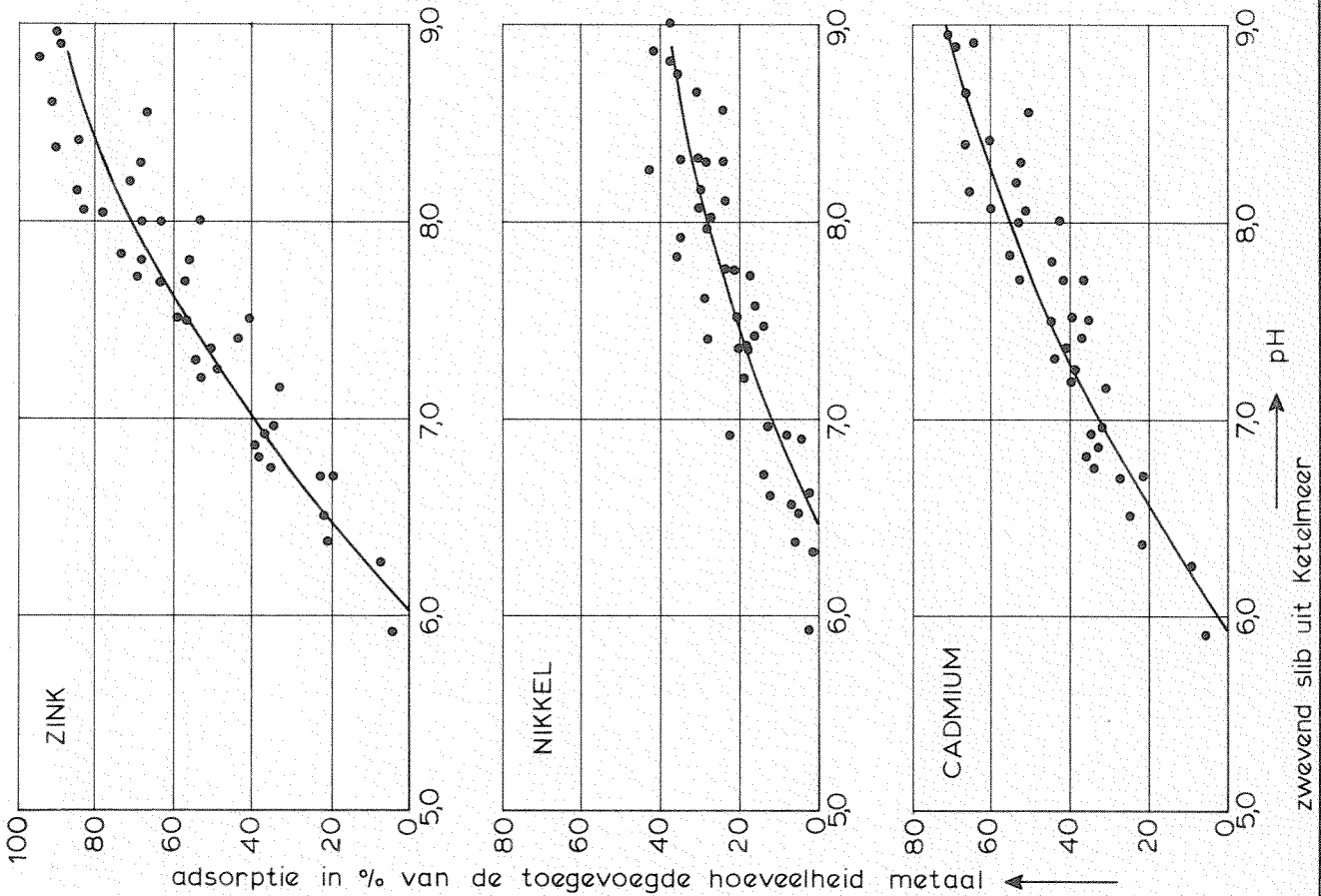
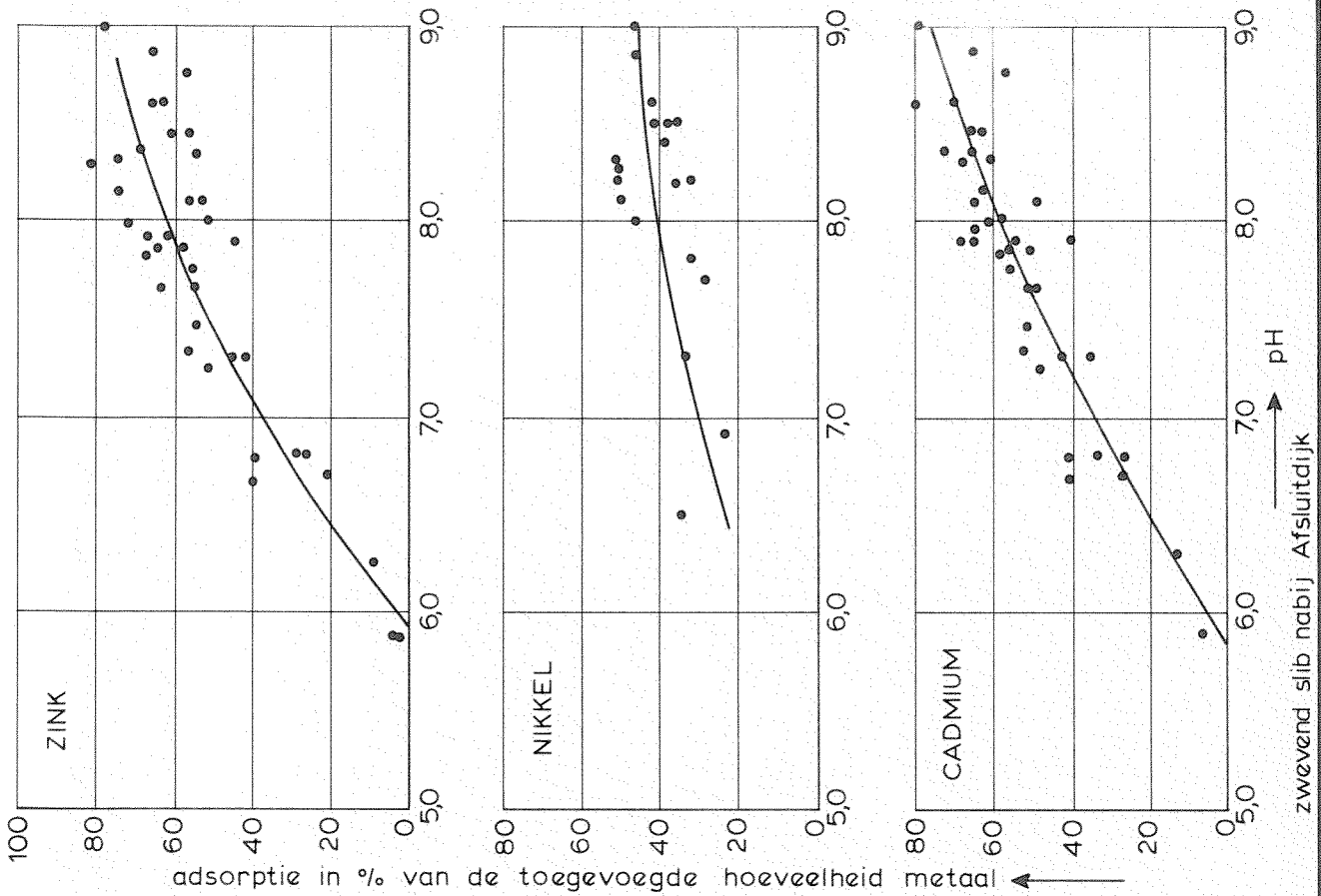
- de aard van het slib (hoeveelheid organische stof, kleimineralen etc)
- de bindingsvormen van de opgeloste metalen
- de pH van het water
- complexerende stoffen
- de concentratie van de metalen
- de tijd en de temperatuur

Bij dit oriënterende onderzoek is gekeken naar de invloed van de pH, de slibconcentratie en de invloed van complexerende stoffen (NTA en chloride) op de adsorptie.

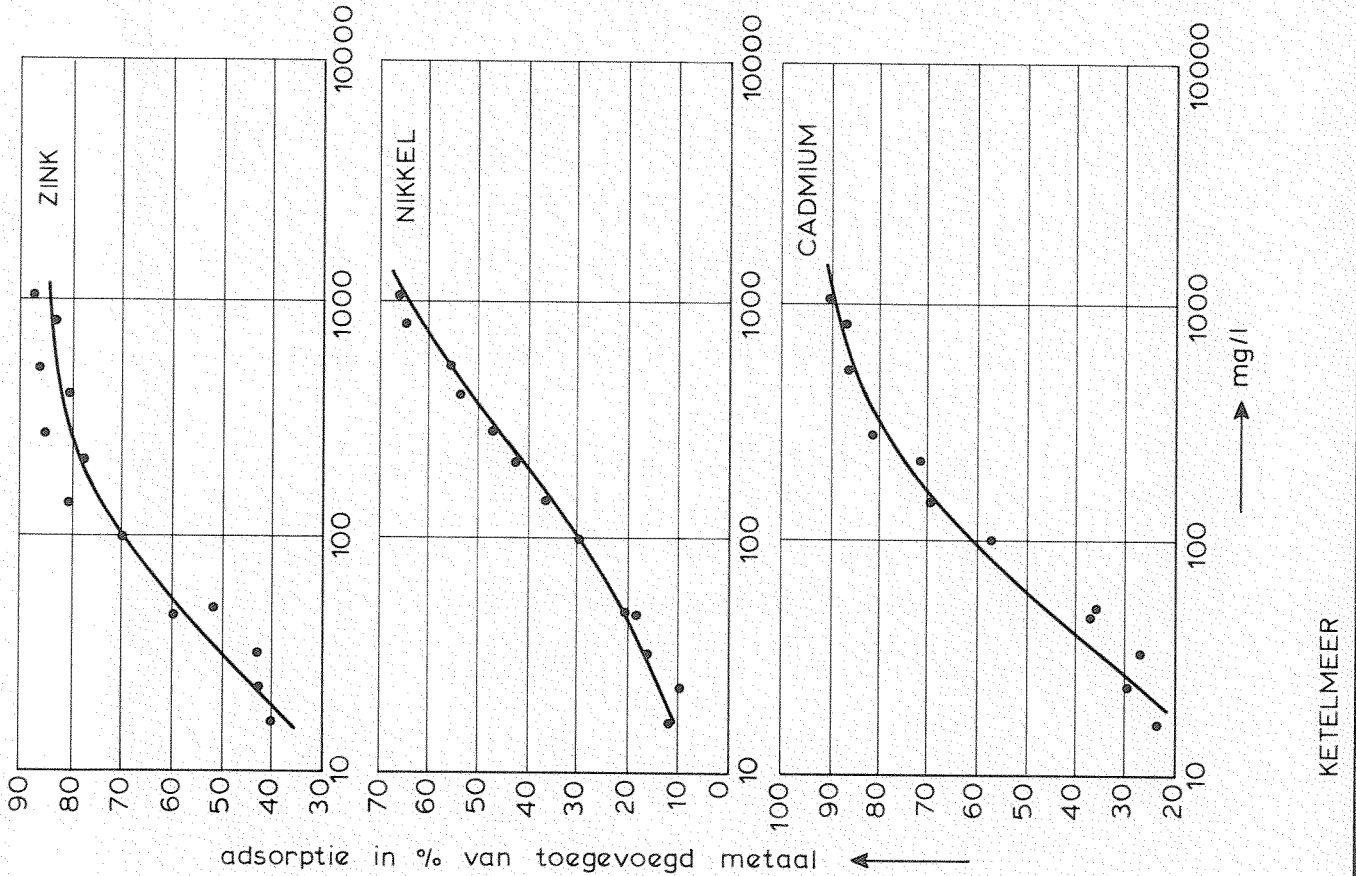
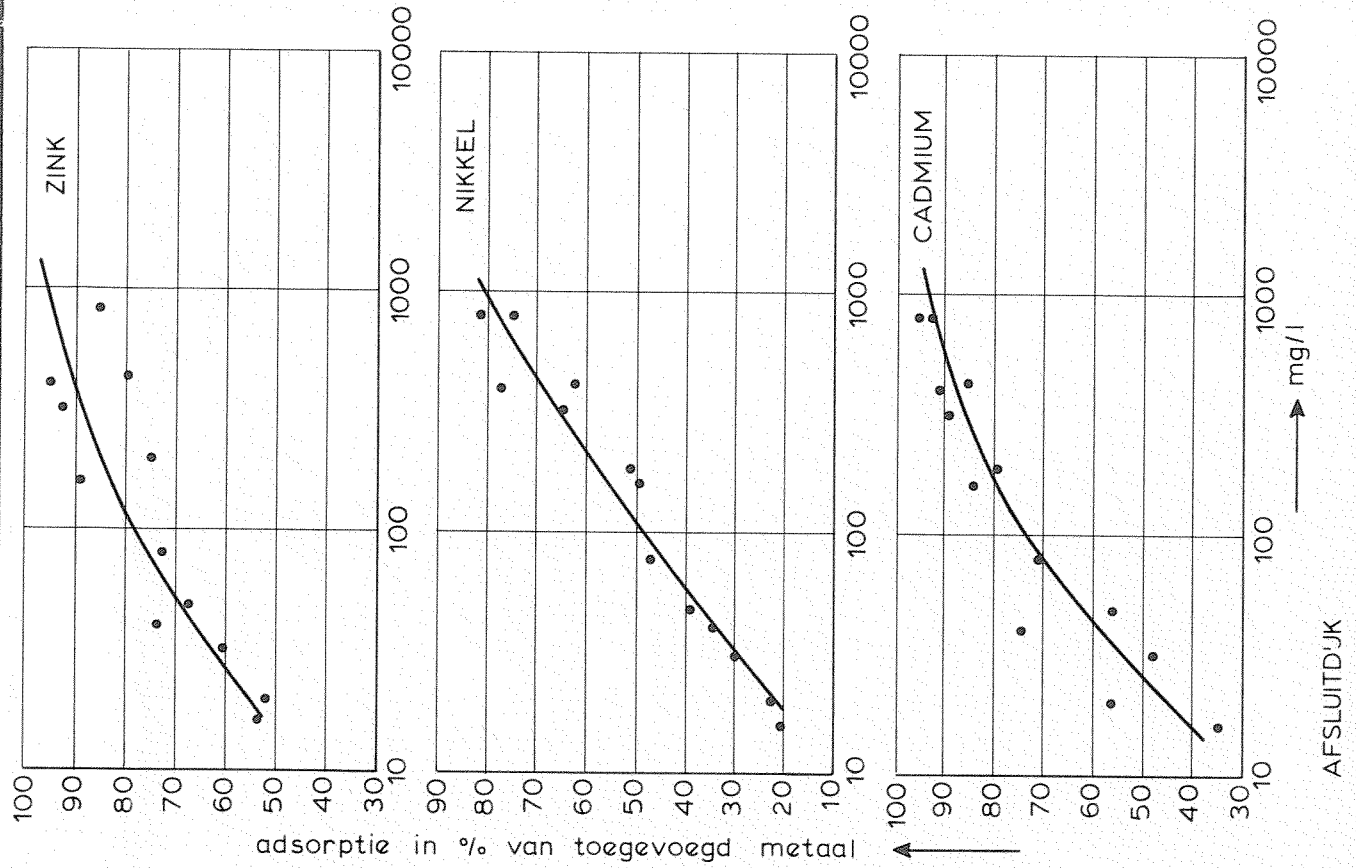
De experimenten werden met behulp van radiochemische technieken uitgevoerd. Onderzocht zijn de metalen cadmium, zink en nikkel.

### 8.2 De invloed van pH op de adsorptie

Voor dit experiment werd gebruik gemaakt van zwevend slib van het IJsselmeer verzameld in het Ketelmeer en ter hoogte van de Afsluitdijk. De concentratie aan slib was in alle gevallen ongeveer 50 mg/l. Aan de slibsuspensie werd cadmium, zink en nikkel toegevoegd in concentraties van respectievelijk 10, 100 en 10 µg/l. De pH van de slibsuspensie werd gevariëerd door het toevoegen van base of zuur. Na het toevoegen van zuur of base verloopt de pH, om na verloop van tijd een min of meer constante waarde te bereiken. Deze pH-waarden zijn uitgezet in de grafieken (figuur 29). Met de gebruikte techniek is het niet mogelijk gebleken om de experimenten bij een constante pH uit te voeren. Dientengevolge zijn de gevonden relaties geen goed gedefiniëerde lijnen. Niettegenstaande deze beperkingen blijkt overduidelijk, dat de adsorptie van de metalen cadmium en zink



ADSORPTIE VAN METALEN AAN  
SLIB : pH AFHANKEL'JKHEID



ADSORPTIE VAN METALEN AAN SLIB : INVLOED VAN DE SLIBCONCENTRATIE



sterk van de pH afhangt. Voor nikkel wordt bij de adsorptie aan slib van het Ketelmeer ook een pH-afhankelijkheid gevonden. Voor slib, verzameld ter hoogte van de Afsluitdijk, hangt de adsorptie veel minder af van de pH.

### 8.3 De invloed van de slibconcentratie op de adsorptie

Voor deze proeven werd eveneens uitgegaan van zwevend slib verzameld in het Ketelmeer en ter hoogte van de Afsluitdijk. De natuurlijke slibconcentratie werd verhoogd door centrifugeren en het uitgecentrifugeerde slib te resuspenderen in een kleiner watervolume. De pH werd tijdens deze proef niet gevariëerd. De pH variëerde tijdens het experiment met zwevend slib van de Afsluitdijk tussen 8,5 en 9,0 en tijdens die met zwevend slib van het Ketelmeer tussen 7,5 en 8.

Aan de slib suspensie werd radioactief gemerkt cadmium, nikkel en zink toegevoegd in concentraties van respectievelijk 10, 10 en 100 µg/l.

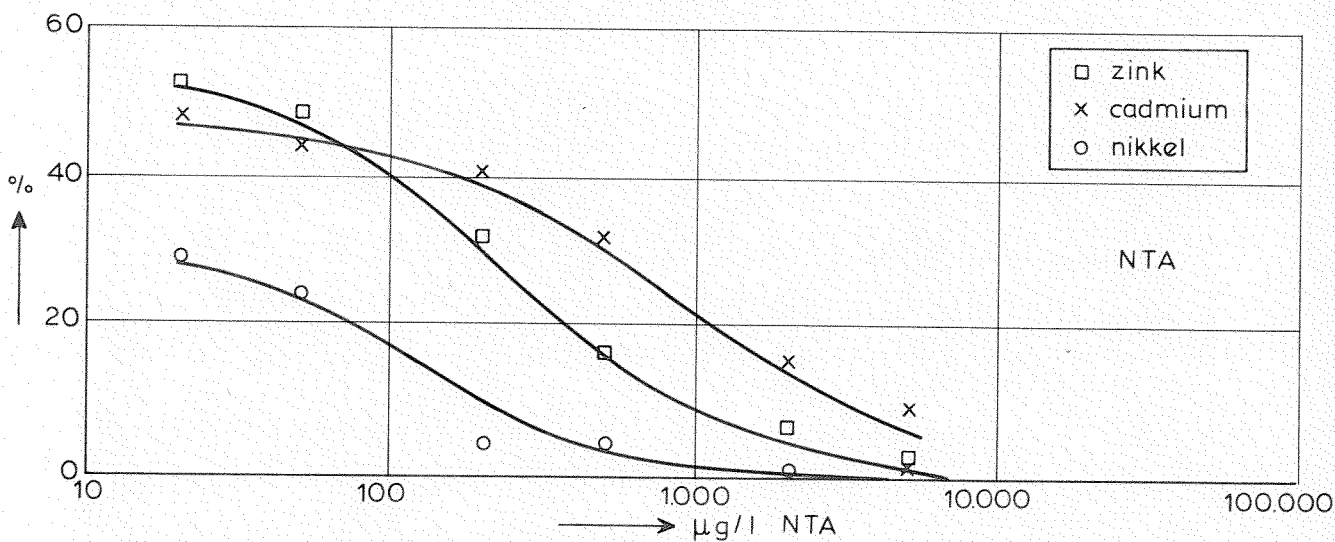
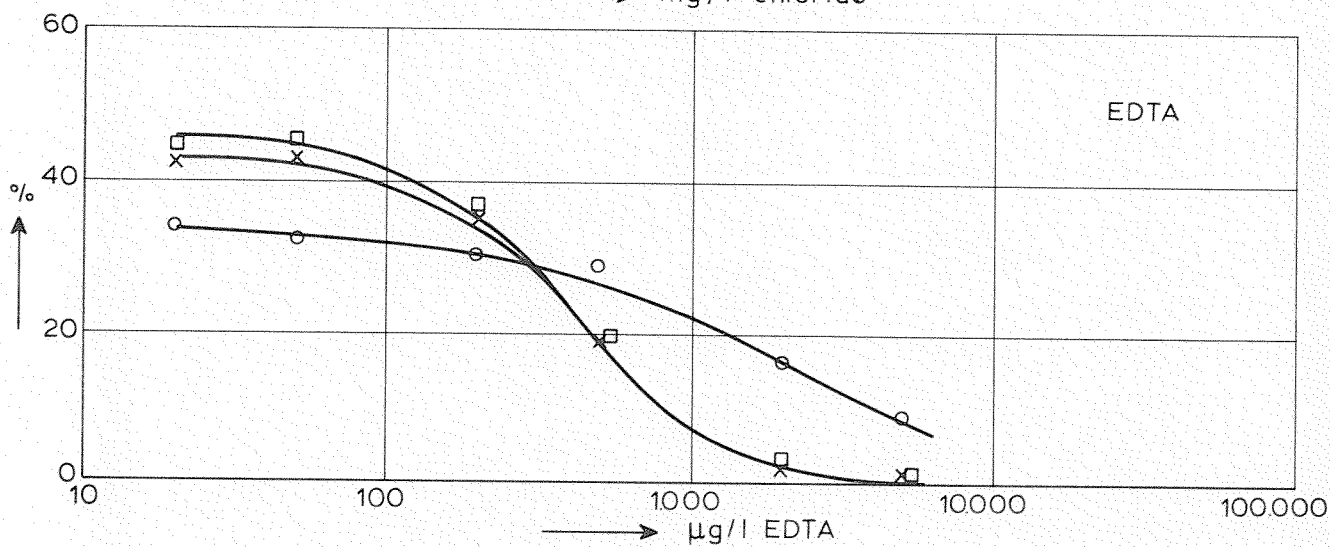
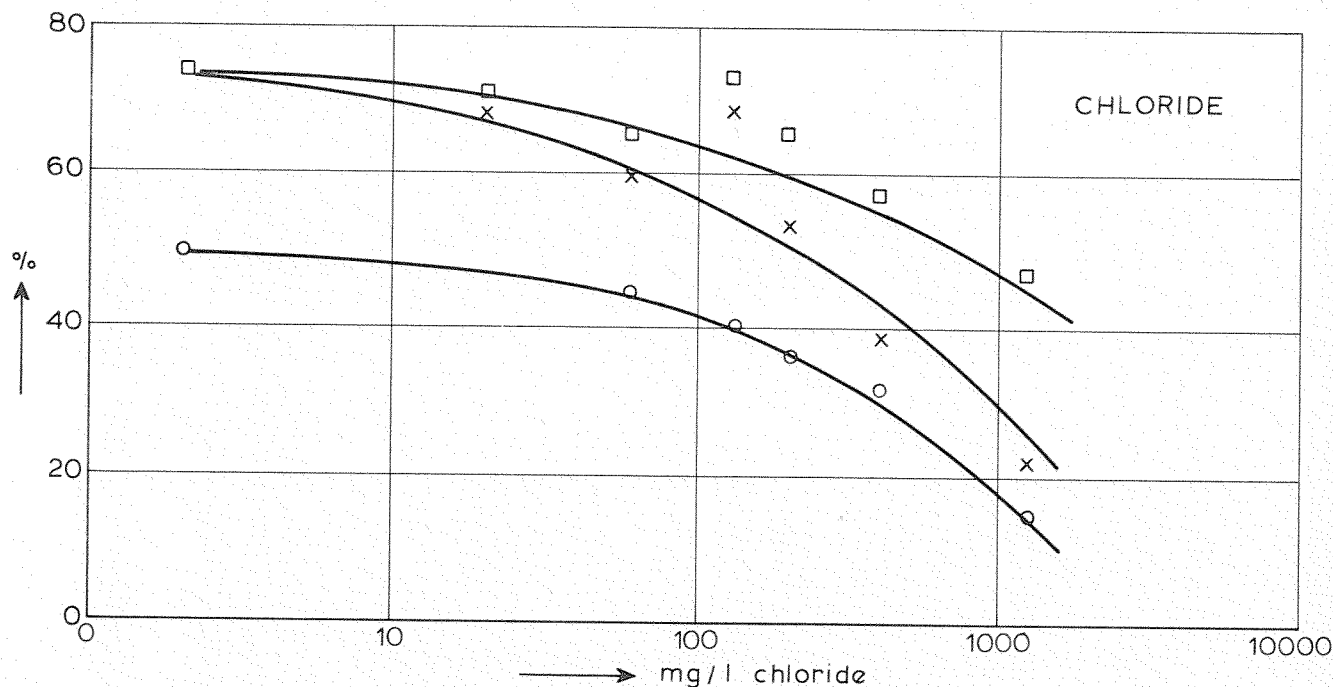
De slibconcentratie is van grote invloed op de adsorptie (figuur 30). Bij slibconcentraties tussen 500 en 1000 mg/l wordt 80-90% van de hoeveelheid toegevoegd metaal geadsorbeerd, bij slibconcentraties van 50 mg/l variëert dit tussen 20 en 50% voor slib van het Ketelmeer en tussen 30 en 70% voor slib van de Afsluitdijk (afhankelijk van het metaal). De verschillen tussen slib van het Ketelmeer en de Afsluitdijk worden waarschijnlijk niet veroorzaakt door de aard van het slib maar verschillen in pH waarbij de experimenten zijn uitgevoerd.

Hoge slibconcentraties, zoals die tijdens stormperiodes optreden, veroorzaken een versterkte adsorptie van opgeloste metalen aan het zwevend slib.

### 8.4 De invloed van complexerende stoffen op de adsorptie

De invloed van drie complexerende stoffen op de adsorptie van metalen werd onderzocht. Uit de grote hoeveelheid complexerende stoffen, die in aanmerking komen zijn er voor dit oriënterende onderzoek twee organische en één anorganische uitgezocht.

- NTA, een organische complexvormer die in aanmerking komt de polyfosfaten in de huidige wasmiddelen te vervangen
- EDTA, een bekende complexvormer uit de analytische chemie
- Chloride, een anorganische complexvormer, dat onder andere tengevolge van zoutlozingen in de Rijn nu reeds in hoge concentraties in Rijnwater en in het IJsselmeer aanwezig is.



ADSORPTIE VAN METALEN AAN SLIB : INVLOED  
VAN COMPLEXERENDE STOFFEN

Aan slib suspensies (50 mg/l) werden radioactief gemerkt nikkel, zink en cadmium en de drie complexerende stoffen in variabele concentraties toegevoegd. De resultaten zijn weergegeven in figuur 31. Zowel NTA als EDTA en chloride zijn van grote invloed op het adsorptieproces. Bij concentraties aan chloride-ionen, zoals die in de Rijn voorkomen (200 mg/l) wordt de adsorptie merkbaar negatief beïnvloed. Ook NTA en EDTA beïnvloeden de adsorptie in negatieve zin. Bij zeer hoge concentraties (1000 µg/l) die waarschijnlijk niet in oppervlaktewater zullen optreden maar wel in zuiveringsinstallaties, treedt vrijwel geen adsorptie van nikkel meer op. De adsorptie van cadmium en zink wordt met een factor 3-4 teruggedrongen.

De introductie van complexerende stoffen in oppervlaktewateren veroorzaakt waarschijnlijk een verschuiving in de verdeling van de metalen over de opgeloste en vaste fase, waardoor meer metalen in opgeloste vorm voor gaan komen.

## 9 Evaluatie van het geochemisch onderzoek

Hoewel nog niet alle gegevens over 1977 en 1978 bekend zijn, zal getracht worden om tot een zo volledig mogelijke evaluatie te komen van het geochemisch onderzoekprogramma van de afgelopen twee jaar.

Het uiteindelijke doel van het onderzoek is het opstellen van een geochemisch-biologisch model van het gedrag en voorkomen van de zware metalen. Om tot een dergelijk omvangrijk model te geraken, moeten allereerst de verschillende geochemische, biologisch-geochemische en biologische deelprocessen worden gemodelleerd. Bij deze evaluatie staat de modelbouw centraal. Nagegaan zal worden in hoeverre de onderzoekingen hebben bijgedragen en welke onderzoekingen moeten worden gestart om een model op te kunnen stellen, hierbij in het oog houdende, dat het programma in 1980 tot een afronding moet komen.

### 9.1 Inventariserend onderzoek

#### Afgezet slib

De ten behoeve van het biologisch-geochemisch onderzoek in 1977 uitgevoerde inventarisatie van de gehalten in afgezet slib is afgesloten. Van de gehalten aan metalen in afgezette sedimenten van het IJsselmeer en het Haringvlietbekken en van enkele rivierlokaties is een volledig overzicht verkregen. Binnen het kader van dit onderzoek bestaat er geen behoefte aan meer informatie over de totaalgehalten aan metalen in afgezet slib. Dit onderdeel kan worden afgesloten met een deelverslag.

#### Zwevend slib

Het inventariserend onderzoek in het Haringvlietbekken werd in december 1978 afgesloten. De bemonsteringen in het IJsselmeer worden medio 1979 beëindigd. Correlaties zijn gevonden tussen de afvoer van de Rijn en de metaalgehalten in het zwevend slib. In het Haringvlietbekken werden in de richting van de Haringvlietdam geen uitgesproken gradiënten gevonden voor aluminium, lood, chroom en nikkel. De gehalten aan koper en cadmium dalen. De daling in de gehalten aan opgelost cadmium en zink laten zien dat voor de modellering rekening moet worden gehouden met adsorptieprocessen. De fysische processen die de gehalten in het zwevend slib bepalen zijn de vermenging van zwevend materiaal uit de Rijn en de Maas en de bijmenging van bodemslib.

Het gedrag van de metalen in het zwevend slib van het IJsselmeer is complexer;

naast de processen zoals die optreden in het Haringvliet moet rekening worden gehouden met de bijmenging van algen en met de kalkprecipitatie. Tengevolge van deze bijmenging dalen de gehalten in het zwevend slib.

Inventariserend onderzoek is voor dit onderdeel van de studie niet meer nodig. Wel moeten voor een aantal monsters nog aanvullende analyses worden uitgevoerd (aluminium, kalk en organische gehalten).

#### Algenmateriaal

De gehalten aan metalen in algenmateriaal correleren met het aluminiumgehalte, waardoor het mogelijk is het gehalte aan metalen in algen te schatten.

Uit een balansberekening voor het IJsselmeer bleek dat vooral koper door algen uit het water wordt opgenomen. De bijdrage van algen aan de accumulatie van de andere metalen in het IJsselmeer is 15% of minder. Bij de modellering van processen in oppervlaktewater moet voor koper rekening worden gehouden met de invloed van algen op de opgeloste gehalten.

Uit een vergelijking tussen de gehalten aan metalen in algenmateriaal en die in het zwevend slib tezamen met de bindingsvormen van de metalen, zijn aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van ijzer-mangaan-organische colloïden in het IJsselmeer.

Inventariserend onderzoek naar de gehalten aan metalen in algen is voor dit project niet meer nodig. Wel kan het gewenst zijn om onderzoek te verrichten naar de Fe-Mn-organische colloïden, omdat deze belangrijk kunnen zijn voor de adsorptie van opgeloste metalen.

#### Oppervlaktewater

De inventarisatie naar de gehalten aan opgeloste metalen in het Haringvliet werd in december 1978 afgesloten. In het IJsselmeer worden tot medio 1979 nog monsters verzameld. Voor een aantal metalen (cadmium, chroom, zink) is er sprake van gradiëntsituaties in de beide bekkens. De afname van de gehalten is gecorreleerd met de pH. Er zijn aanwijzingen dat daling in de opgeloste gehalten ook reeds optreedt op de rivier. De invloed van de erosie van afgezette sedimenten op de gehalten aan opgeloste metalen werd globaal geschat. Voor de zware metalen is de bijdrage van het vrijkomende poriënwater op de gehalten vrij gering. Bij de modellering van de gehalten aan opgeloste metalen in het oppervlaktewater behoeft met de erosie van afgezette sedimenten geen rekening te worden gehouden.

### Poriënwater

De concentraties aan metalen in het poriënwater zijn (met uitzondering van zink en waarschijnlijk ook van kwik) verhoogd ten opzichte van de gehalten in het oppervlaktewater. Uit een globale berekening is gebleken dat de onder normale omstandigheden optredende erosie geen significante verhoging in de gehalten aan opgeloste zware metalen in het oppervlaktewater veroorzaakt.

Hoewel er nog weinig inzicht bestaat in de processen die de hoge gehalten aan metalen in het poriënwater veroorzaken, moet gesteld worden dat in het kader van dit project dit onderdeel geen hoge prioriteit meer heeft.

### 9.2 Procesmatig onderzoek

#### Bindingsvormen van metalen in slib

De bindingsvormen van metalen in slibafzettingen uit Nederland variëren binnen nauwe grenzen. Koper is overwegend geassocieerd met de organische fractie, nikkel met de restfractie, terwijl de andere metalen vooral in de reduceerbare fractie aanwezig zijn. Verschillen zijn gevonden tussen de bindingsvormen in afgezet slib, zwevend slib en algenmateriaal. In zwevend slib en algenmateriaal is de organische fractie belangrijk, terwijl de restfractie minder belangrijk wordt. Uit een vergelijking tussen de hoeveelheden metaal die met verschillende extractiemiddelen uit slib worden vrijgemaakt is gebleken dat de pH en de aanwezigheid van complexerende middelen belangrijke factoren zijn.

Het onderzoek naar de wijze van voorkomen van metalen in de slibfractie kan niet als afgesloten worden beschouwd; echter voor een eerste modellering zijn waarschijnlijk voldoende gegevens verzameld, en kan aan dit onderdeel geen hoge prioriteit worden toegekend.

#### Adsorptie van metalen aan slib

Bij het veldonderzoek zijn correlaties gevonden tussen de gehalten aan opgeloste metalen en de pH. Oriënterende onderzoeken in het laboratorium hebben deze pH-afhankelijke adsorptie van metalen aan zwevend slib bevestigd. Daarnaast blijkt de adsorptie te worden bepaald door de slibconcentratie, de aard van het slib, de aanwezigheid van complexvormers en de tijd. Nader onderzoek naar deze, voor het oppervlaktewater meest belangrijke, processen is noodzakelijk om een model op te kunnen stellen.

### Bindingsvormen van de opgeloste metalen

Uit de literatuur (ZMAS 34) en ook uit de experimentele resultaten van de verschillende deelonderzoekingen is gebleken dat het gedrag van metalen in sterke mate wordt bepaald door zijn bindingsvormen. Inzicht in deze problematiek is ook van belang voor de interpretatie van de accumulatie van metalen door organismen. Aan dit onderdeel dient in de komende periode aandacht te worden besteed.

### 9.3 Modelmatig onderzoek

In de afgelopen periode is op beperkte schaal ervaring opgedaan met het toepassen van een chemisch rekenmodel voor het gedrag van zware metalen. Deze onderzoekingen zullen vooral worden gericht op het beschrijven van de adsorptieprocessen van de opgeloste metalen aan zwevend slib. In ander verband is gestart met een modelmatige beschrijving van een aantal processen in het IJsselmeer.

waterloopkundig laboratorium, postbus 177 delft

instituut voor bodemvruchtbaarheid oosterweg 92 haren (gr.)