

DBW/RIZA DGW

verwijdering van zware metalen door
sedimentatie in estuaria

deelproject in het kader van
Regulering Stofstromen

T 0454

mei 1988

verslag onderzoek



waterloopkundig laboratorium | WL

T0454

DBW/RIZA DGW

verwijdering van zware metalen door
sedimentatie in estuaria

T 0454

mei 1988

deelproject in het kader van
Regulering Stofstromen

verslag onderzoek

Inhoud

1	Inleiding	1
2	Theoretische achtergrond	2
3	Verrichtingen	3
3.1	Eerste fase	3
3.2	Tweede fase	4
4	Resultaten	5
4.1	Berekening partitiec коэффици еnten	6
4.2	Sedimentatiescenario's	8
4.3	Verwijdering van zware metalen	10
5	Samenvatting en Conclusies	14
6	Literatuur	16

Bijlage CHARON invoerbestand

1. Inleiding

Een van de gegevens waarmee in Stofstromen-zout kader ontwikkelde modellen voor de Noordzee gevoed worden, is de stoffenbelasting op de Noordzee door binnenstromend rivierwater. De samenstelling van dit rivierwater wordt in principe berekend in het project Regulering Stofstromen-zoet. De formuleringen die voor het zoete gebied gehanteerd worden voor zware metalen, kunnen echter niet toegepast worden voor het zoet/zout overgangsgebied¹.

Daarom is vanuit Stofstromen-zout het initiatief genomen om een interface te ontwikkelen met behulp waarvan het effect van processen in het zoet-zout overgangsgebied op de zware metalen belasting op de Noordzee, in rekening gebracht wordt. De eerste fase van het project is onder verantwoordelijkheid van Stofstromen-zout afgesloten.

Omdat het gebied waar deze studie zich op richt, binnen de (geografische) grenzen van Stofstromen-zoet ligt, is besloten het interface in te bouwen in het 'zoete' instrumentarium. De opdracht voor de uitvoering van de tweede fase is verleend door de begeleidingsgroep van Stofstromen-zoet.

In dit rapport staan verrichtingen en resultaten van de tweede fase beschreven. In het tweede hoofdstuk wordt een theoretische achtergrond gegeven. Vervolgens is de activiteit voor de tweede fase geplaatst in het licht van de resultaten van de eerste fase (hoofdstuk 3). In hoofdstuk 4 worden resultaten gegeven. Tenslotte worden de belangrijkste resultaten samengevat en worden conclusies getrokken (hoofdstuk 5).

De werkzaamheden voor het project zijn uitgevoerd door Drs. M.R.L. Ouboter.

De werkzaamheden werden begeleid door een werkgroep bestaande uit Dr. W.A. Bruggeman, Mw. Drs. T.E.M. ten Hulscher, Ir. H.J. de Kruik, Ir. J.P.A. Luiten (voorzitter), Ir. A. Roos, Ir. E.J.B. Uunk en Ir. J.E. van de Weyer.

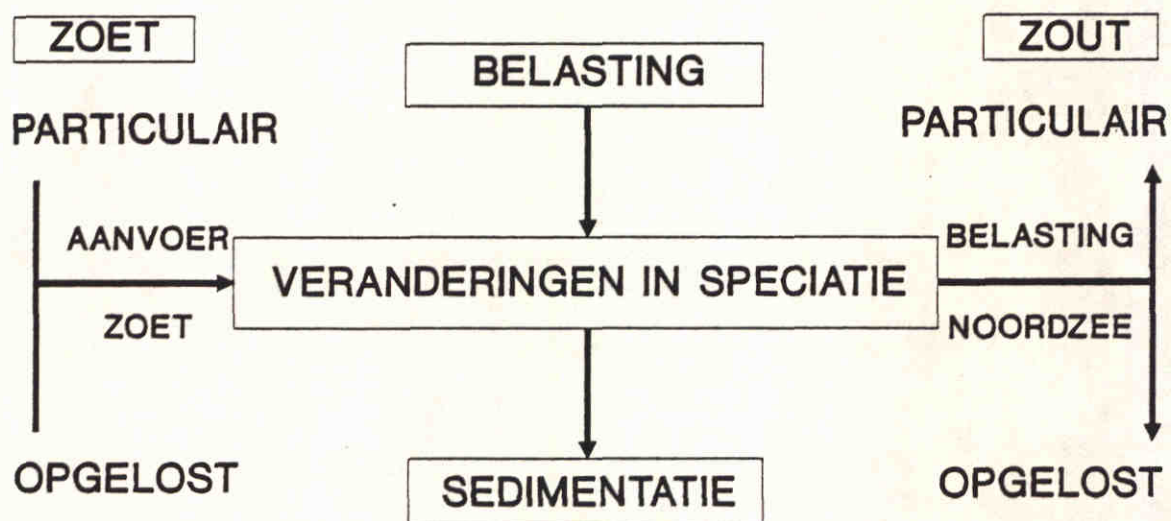
¹ In het zoete water is een constante verhouding aangenomen tussen de vastgelegde en de opgeloste hoeveelheid zwaar metaal. Omdat deze verhouding onder andere beïnvloed wordt door de saliniteit en de pH, is ze niet toe te passen in het overgangsgebied.

Bovendien zijn, in de wat debiet betreft belangrijkste overgang (de Nieuwe Waterweg), door stratificatie de slib- en waterbeweging te zeer verschillend van die in het zoete water. Zoet water stroomt uit over een landinwaarts dringende zoutwatertong. Tussen de twee in tegengestelde richting stromende lagen treedt uitwisseling op, zowel van slib als van water.

2. Theoretische achtergrond

Om na te gaan wat de verwijdering is van zware metalen in het zoet-zout overgangsg gebied, wordt een massabalans gemaakt. In figuur 1 is schematisch de massabalans gegeven van stoffen in het overgangsg gebied.

Fig.1 MASSABALANS VAN ZWARE METALEN IN HET ZOET-ZOUT OVERGANGSGEBIED



- Er is instroming door middel van zoet rivierwater, verdeeld over een particulaire en een opgeloste fase.
- Daarnaast zijn er belastingen door lozingen, zowel vanuit diffuse als vanuit puntbronnen.
- Doordat door menging met zeewater de verhouding van de verschillende macro-ionen ten opzichte van elkaar wijzigt, ontstaan of verdwijnen oplosbare complexen. Dit heeft tot gevolg, dat in het overgangsg gebied een ander evenwicht ontstaat tussen het gebonden en het opgeloste deel der zware metalen.
- Er zijn twee wegen via welke stoffen verwijderd worden uit het watersysteem. Naast uitstroming in de Noordzee is de enig mogelijke verwijdering netto sedimentatie van zwevend slib. De effectiviteit van sedimentatie voor verwijdering is direct afhankelijk van de mate van binding van de verontreiniging aan de vaste fase. Behalve door speciatieveranderingen in de waterfase, is vastlegging aan de vaste fase bepaald door de samenstelling van die vaste fase. Deze kan ook nog veranderen tijdens het verblijf in de overgangszone tussen zoet en zout. Salomons (1980) noemt afbraak van organische stof, biologische opname van metalen,

verhoogde uitwisseling van metalen met het waterstof-ion bij hogere pH en vorming van nieuw particulier materiaal.

3. Verrichtingen

3.1 Eerste fase

In de eerste fase van het onderzoek (WL-rapport T234-01/T075) is met behulp van berekeningen een range voor verwijdering van zware metalen in het overgangsgebied (Nieuwe Waterweg), geschat. Dit is gedaan onder een aantal aannames:

- Er is gebruik gemaakt van een chemisch evenwichten-programma (CHARON - (WL, 1987)). Er is alleen rekening gehouden met momentane reversibele adsorptie. Adsorptie aan (oxi)hydroxiden en aan CEC is apart beschreven. Binnen een range van CHARON Gibbs-parameters voor geadsorbeerde verbindingen zijn willekeurige waarden gekozen. Er is niet gecalibreerd.
- De pH in het overgangsgebied verloopt volgens menging van rivierwater met pH 7.9 en zeewater met een pH van 8.3.
- Er is een constante alkaliteit van ongeveer 150 mg HCO_3^- /l.
- De helft van het rivierslib sedimenteert voor uitstroming bij Hoek van Holland. Terugstroming via de zoute laag bij Hoek van Holland is verwaarloosd.

De verwijdering van metalen door sedimentatie bij een bepaalde saliniteit hangt af van het gehalte dat geadsorbeerd is aan zwevend slib. De grootste verwijdering zal plaatsvinden bij volledige sedimentatie in zoet water (minder zeeslib, hogere partitiec coefficient), terwijl de kleinste hoeveelheid verontreiniging bij volledige sedimentatie in het zoutere deel zal worden verwijderd. Voor zoet water is een chlorideconcentratie van 150 mg Cl/l gekozen. De hoogste saliniteit waarbij rivierslib sedimenteert in de Waterweg is 4000 mg Cl/l. Resultaten van de berekening van verwijdering van zware metalen in het overgangsgebied zijn gegeven in tabel 1.

Tabel 1
 Massabalans van zware metalen in het zoet/zout overgangsgebied
 (tussen Sliedrecht en de uitgang van de Nw. Waterweg)

zwaar metaal	verwijdering [ug/l]	percentage van de bij Sliedrecht gemeten zware metalen, dat in zee komt [%]
Zn	36.1-57.5	63.8-77.3
Cd	1.4-5.2	53.7-87.8
Pb	3.1-4.8	71.1-81.3
Cu	1.2-2.8	85.6-93.7

NB. Resultaten zijn op jaarbasis, uitgaande van een sedimentatie van de helft van de hoeveelheid van het bij Sliedrecht aanwezige zwevend slib.

3.2 Tweede fase

Het doel van de tweede fase is nu om te onderzoeken of de in de eerste fase berekende ranges voor de verwijdering van zware metalen te verkleinen zijn. Voor de ranges van zink en vooral van cadmium was er aanleiding voor deze inspanning. Ook in de tweede fase beperken berekeningen zich tot de Nieuwe Waterweg. De acties in de 2e fase richten zich op 2 onderdelen:

- Het doen van een berekening met gemiddelde Gibbs-parameters uit de voor CHARON vervaardigde database (WL, 1988). Daarbij is gebruik gemaakt van een berekening die in SAWES kader gemaakt is: In plaats van het afhankelijk variëren van Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, alkaliteit en pH (eerste fase), zijn chloride (met SO₄, Ca, Mg en Na daaraan gekoppeld), alkaliteit en pH onafhankelijk van elkaar gevarieerd. Bij sedimentatie op een bepaalde plaats kan dan bij bekende pH, alkaliteit en chloride, de betreffende partitiec coefficient worden bepaald. Nu de CHARON database beschikbaar is, is de berekening niet alleen uitgevoerd voor Cd en Zn maar ook voor Pb.
- Kleiner maken van de in de eerste fase berekende range door de plaats van sedimentatie in het overgangsgebied nader te specificeren. Het gebied wordt daarbij in de lengte opgesplitst in een aantal vakken. Per vak is er een waarde voor instromend slib en voor sedimentatie. Hieruit volgt het percentage slib dat sedimenteert.

Daarnaast zijn per vak waarden bekend voor gemiddelde saliniteit, pH en zwevend stof gehalte (WAKWAL). De alkaliteit is niet gemeten en wordt geschat. Met behulp van het al eerder genoemde nomogram kan met saliniteit, pH en alkaliteit een schatting van de partitiec coefficient worden gemaakt

Uit de partitiec coefficient en het zwevend stof gehalte volgt een verdeling over de vaste en de opgeloste fase per bulk-m³ water (fractionering):

$$F = \frac{zws * Kd}{zws * Kd + 1} \quad (1)$$

waarin: F = verdeling vast/totaal per bulk m³

zws = zwevend stof gehalte [kg/m³]

Kd = partitiec coefficient [m³/kg]

Deze waarde, vermenigvuldigd met het percentage slib dat sedimenteert, geeft de procentuele verwijdering van het zware metaal per segment:

$$\text{verwijdering zwaar metaal} = F * \frac{\text{sedimentatie}}{\text{instroming}} * 100\% \quad (2)$$

Er is voor gekozen om in het kader van Stofstromen geen aandacht te besteden aan de afhankelijkheidsrelatie tussen vastlegging en zwevend stof samenstelling. Bovendien worden berekeningsresultaten niet vergeleken met metingen.

4. Resultaten

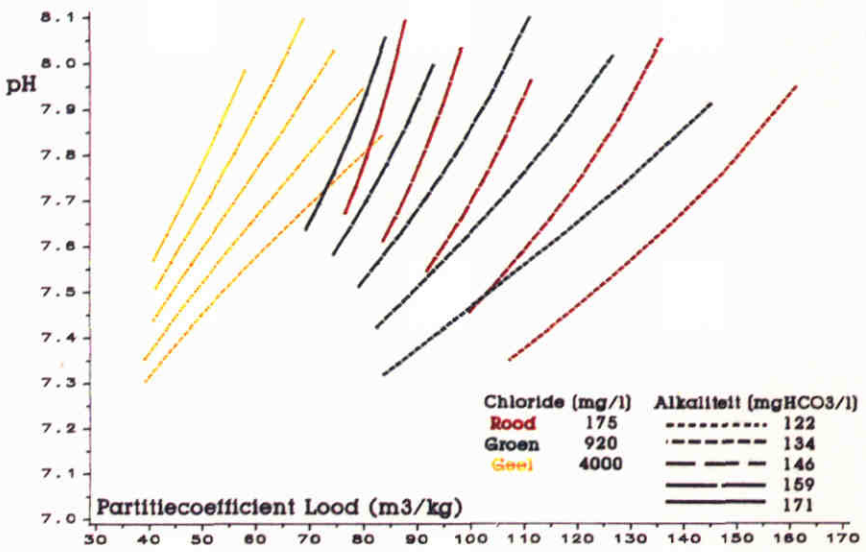
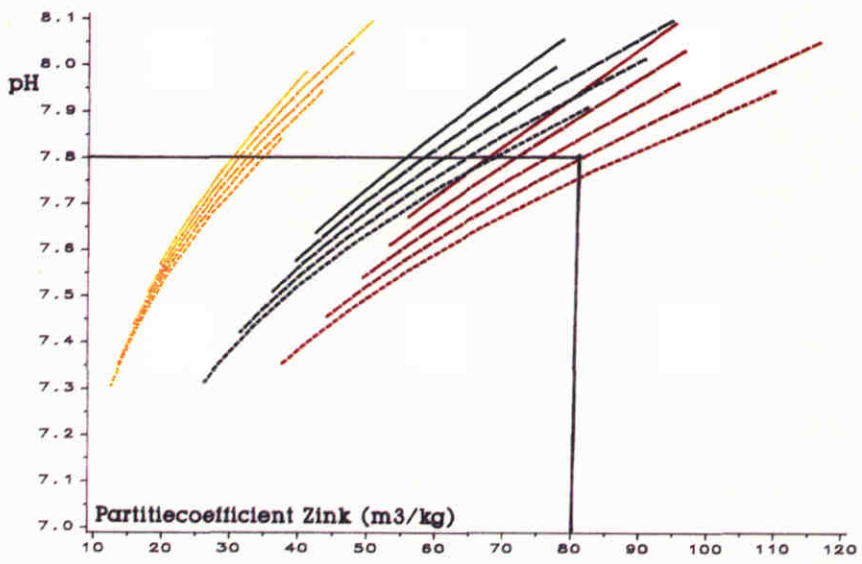
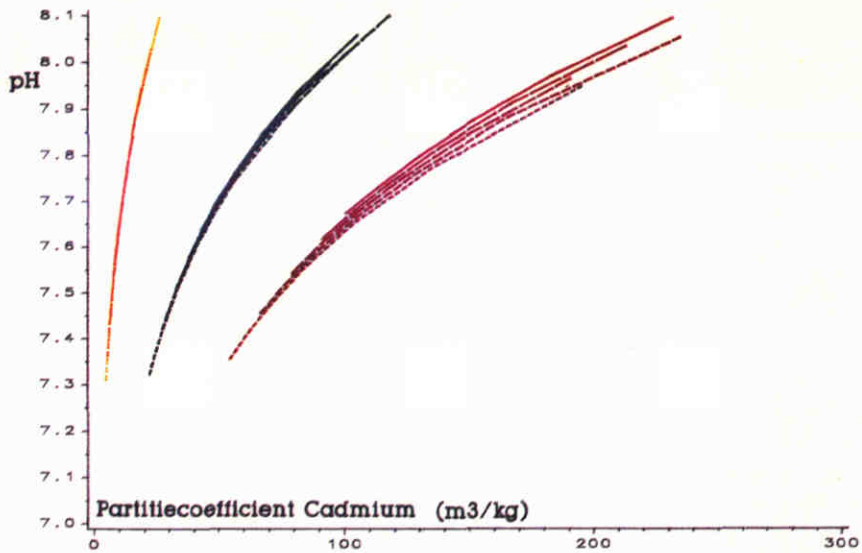
In dit hoofdstuk worden eerst resultaten gegeven van respectievelijk de berekening van partitiec coefficienten als functie van chloride, pH en alkaliteit (4.1). Vervolgens worden de verschillende slibbalansen gegeven tezamen met de gemiddelde chloride concentraties, pH's en alkaliteiten (4.2). Tenslotte worden in paragraaf 4.3 tabellen gepresenteerd waarin de berekeningen van verwijdering van zware metalen zijn gegeven.

4.1 Berekening partitiecoëfficiënten

In het kader van SAWES is een voorlopige berekening gedaan van partitiecoëfficiënten in een drie dimensionale ruimte. De drie dimensies worden bepaald door Chloride, alkaliteit en CO₂. Aan de chloridegehalten zijn Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ en SO₄⁻⁻ gekoppeld. CO₂ en alkaliteit bepalen samen de pH.

Er is gebruik gemaakt van het evenwichtsgedeelte van het model CHARON. Voor de beschrijving van het model wordt verwezen naar het CHARON-rapport (WL,1987). Adsorptie aan verschillende bestanddelen van het zwevend stof is 'gelumpt' in adsorptie aan 1 fase (CEC genaamd in de berekening). De in het model gebruikte Gibbsparameters zijn afkomstig uit de voor CHARON gemaakte database (WL,1988). Er is gebruik gemaakt van gemiddelde waarden (Bijlage 1).

Resultaten zijn weergegeven in figuur 2. Op grafische wijze is uit de figuren met behulp van bekende pH, chloride en alkaliteit een partitiecoëfficiënt af te leiden. In de figuur is hiervoor een rekenvoorbeeld gegeven. Bij een pH van 7.8, een chloridegehalte van 175 mg/l en een alkaliteit van 134 mg HCO₃⁻/l is er een partitiecoëfficiënt van zink van 80 m³/kg.



Figuur 2: Nomogrammen voor de bepaling van de partiticoefficienten van cadmium, zink en lood, uit chloride, pH en alkaliteit. Rekenvoorbeeld: Bij een pH van 7.8, een chloridegehalte van 175 mg/l en een alkaliteit van 134 mg HCO₃-/l is de partiticoefficient van zink 80 m³/kg.

Uit de figuren blijkt een aantal zaken:

- Bij toenemende chloride neemt voor zowel cadmium, lood als zink de partitiec coefficient af. Het effect is voor cadmium het sterkst.
- Bij afnemende pH neemt de partitiec coefficient af. De afname is groter bij lagere saliniteiten. In het in de berekening betrokken pH-interval is het de gehydroxeerde vorm van het zware metaal (ZOH⁺) dat adsorbeert. Dit complex is bij hogere pH's stabiel zodat adsorptie dan sterker is.
- In principe nemen partitiec coefficienten bij toenemende alkaliteiten af. Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door opgeloste carbonaatcomplexen. Omdat deze voor cadmium minder stabiel zijn, is bij dit zware metaal het effect het minst goed te zien. Bij zink treedt het al sterker op, terwijl bij lood het alkaliteitseffect binnen de berekende ranges in dezelfde orde van grootte komt te liggen als het pH- en het chloride-effect.

Apart zijn nog partitiec coefficienten in kustwater berekend, met behulp waarvan verdelingen per m³ aldaar te berekenen zijn. Er is daarbij gebruik gemaakt van een gemiddelde macrochemie: Chloride = 12000 mg/l, alkaliteit = 146 mg HCO₃⁻/l en pH = 8.2. De volgende partitiec coefficienten zijn berekend [m³/kg]: Cd = 6.1, Zn = 29, Pb = 45.

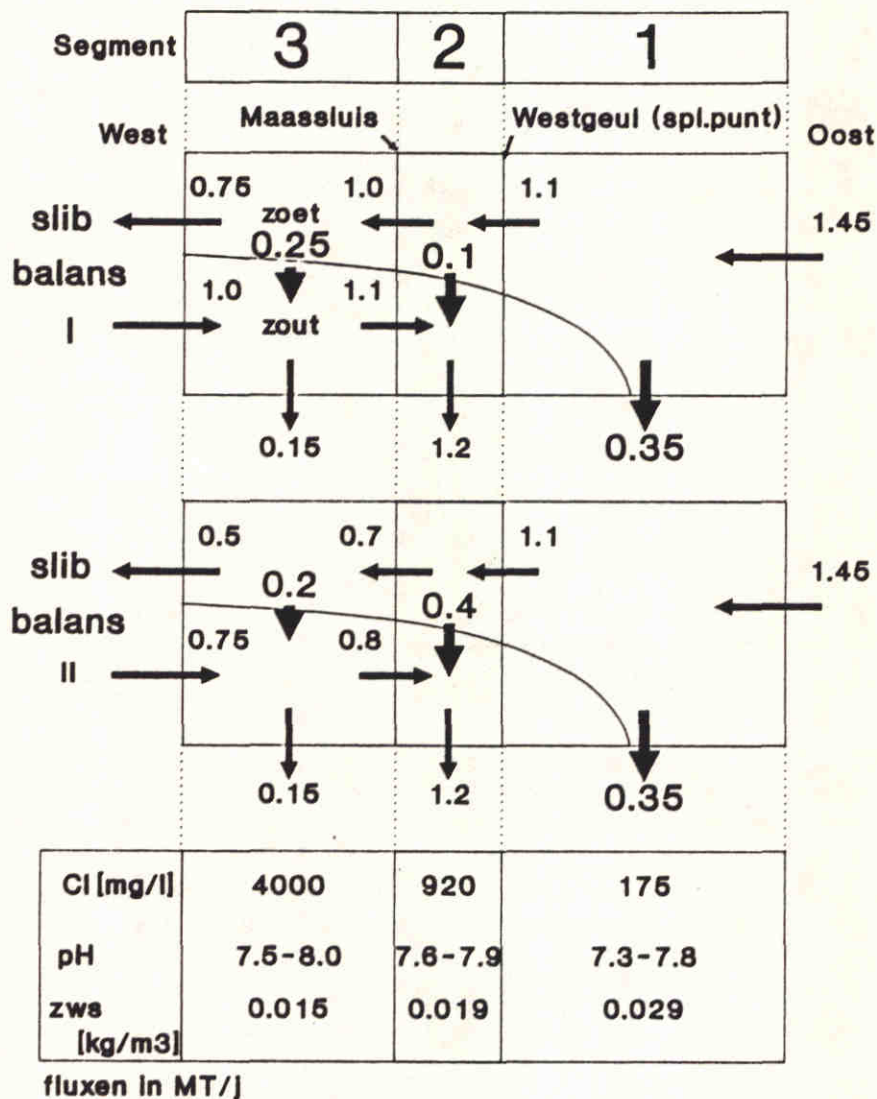
4.2 Sedimentatiescenario's

De slibbeweging in het gestratificeerde geheel van Nieuwe Waterweg en havencomplex is nog niet goed gekwantificeerd. Om de verwijdering van zware metalen door sedimentatie, te beschrijven is een aantal aannames gedaan:

- Zwevend slib dat van de zoete laag in de zoute laag komt, kan niet meer terug. De verwijdering van zware metalen is op die manier afhankelijk van de macrochemie van de zoete laag.
- Er wordt alleen rekening gehouden met verticaal zware metalen transport via de vaste fase. Over het algemeen desorberen zware metalen als slib in een zoutere omgeving komt. Omdat er continu slib bezinkt naar de zoute laag, kunnen de opgeloste metalen concentraties daar oplopen. De terugstroming van deze metalen wordt verwaarloosd.
- Naast de aanvoer van een fluviaatiele vracht naar het overgangsg gebied, zijn er belastingen. Deze zijn alleen voor cadmium van relatief belang. Uit de eerste twee aannames volgt dat alleen dat deel van de belastingen in het overgangsg gebied bij de fluviaatiele aangevoerde vracht moet worden opgeteld, dat op de zoete laag geloosd wordt. De directe belasting op de zoute laag kan immers niet meer in zee komen. Welke fractie in zoet geloosd wordt is onbekend. In Stofstromen kan arbitrair gekozen worden voor 0.5.

In het kader van het POR-project is door WL in het verleden een slibbalans samengesteld van het Benedenrivieren gebied (WL-rapport T0138). Het overgangsg gebied is daarbij in te delen

in 3 segmenten in de lengterichting. De twee westelijke segmenten zijn bovendien verticaal in tweeën gedeeld om onderscheid te maken tussen een zoete en een zoute laag. In figuur 3 is deze balans weergegeven.



Figuur 3. 2 slibbalansen met per vak Cl, pH en zwevend stof. De dikgedrukte pijlen geven de aangenomen verwijderingen van slib met gadsorbeerde zware metalen aan.

Om tot een idee te komen van de gevoeligheid van de slibbalans is ook op een andere manier een balans afgeleid. Uitgaande van de verdeling tussen rivierslib en zeeslib in de bodem (MER studie berging baggerspecie BeR, 1984, figuur 4) is de slibbalans van T0138 aangepast. De zo ontstane slibbalans is ook gegeven in figuur 3. Het grootste verschil tussen de twee balansen, ligt in de sedimentatie tussen Splitsingspunt Westgeul en Maassluis.

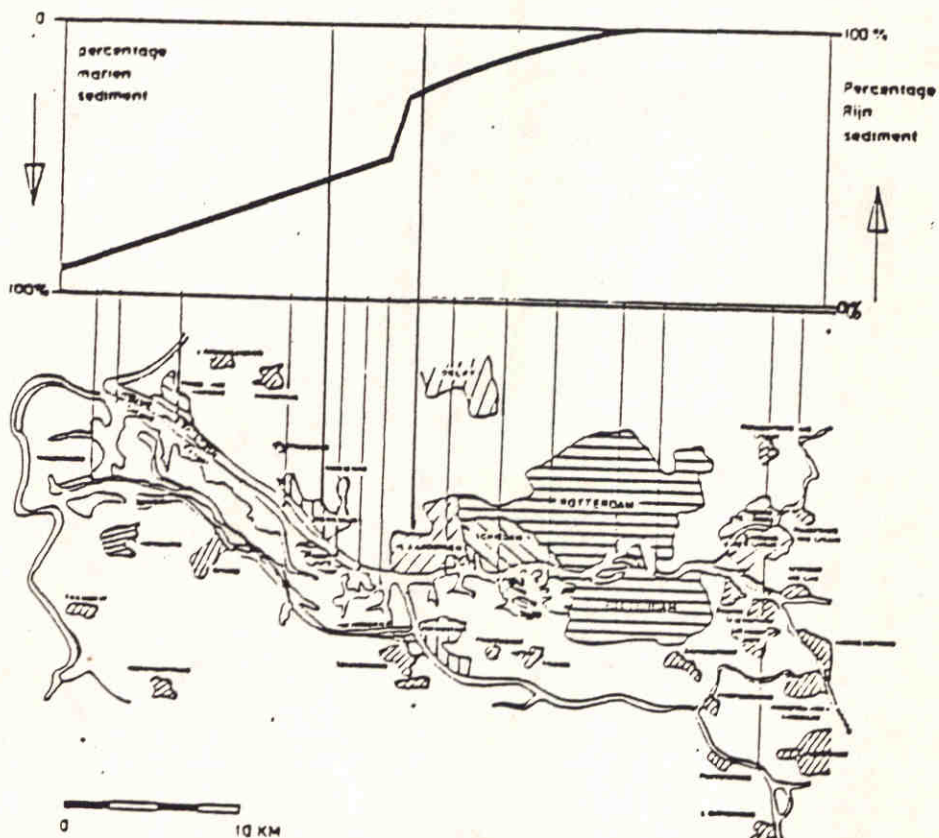
Bovendien zijn in figuur 3 de gemiddelde chloride- en zwevend stof- concentraties en pH's gegeven, die gebruikt zijn bij de berekening van verwijderingen van zware metalen per segment.

4.3 Verwijdering van zware metalen

In tabel 2 zijn de gebruikte waarden en uitkomsten gegeven in verband met vergelijking (2). Per segment is uit figuur 2 een partitiec coefficient afgelezen. Met behulp van gemiddelde zwevend stof gehalten is een fractionering bepaald. Deze levert vermenigvuldigd met de procentuele sedimentatie, de procentuele verwijdering van zware metalen op. Per segment zijn 2 waarden berekend (2 slibbalansen). Voor zink en lood zijn bovendien de berekeningen uitgevoerd voor alkaliteit 146 en 159 mg HCO₃⁻/l (resp. 2,4 en 2,6 mmol/l). De uitkomsten in tabel 2 zijn aanspouwelijk gemaakt in figuur 5 t/m 7. In tabel 3 zijn ranges voor de percentages van uit het zoete gebied afkomstige zware metalen, die in de Noordzee komen, berekend:

$$\frac{\text{Zuit}}{\text{Zin}} = (1-V_1)(1-V_2)(1-V_3) * 100\%$$

waarin: Zuit = het overgangsgebied uitstromende zware metalenvracht
 Zin = het overgangsgebied instromende zware metalenvracht
 V_i = fractie zware metalen die verwijderd wordt in segment i

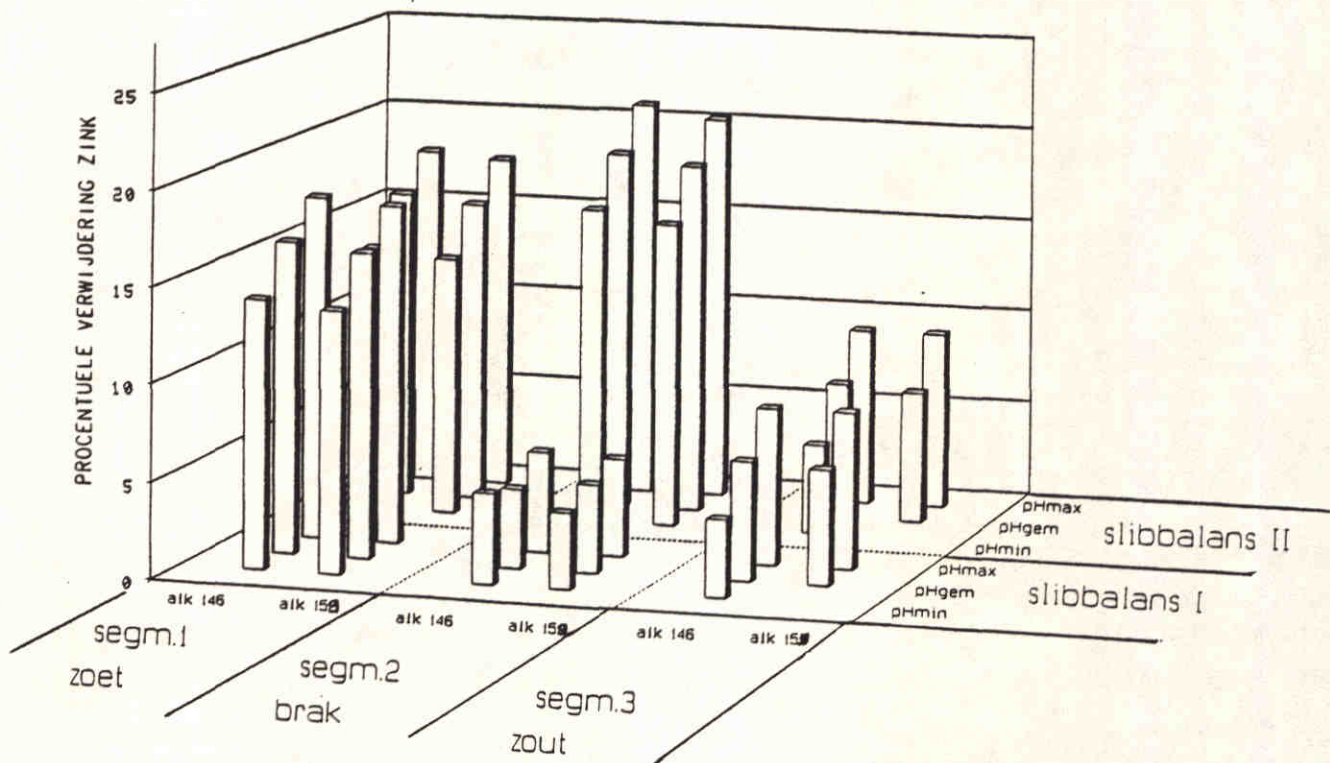
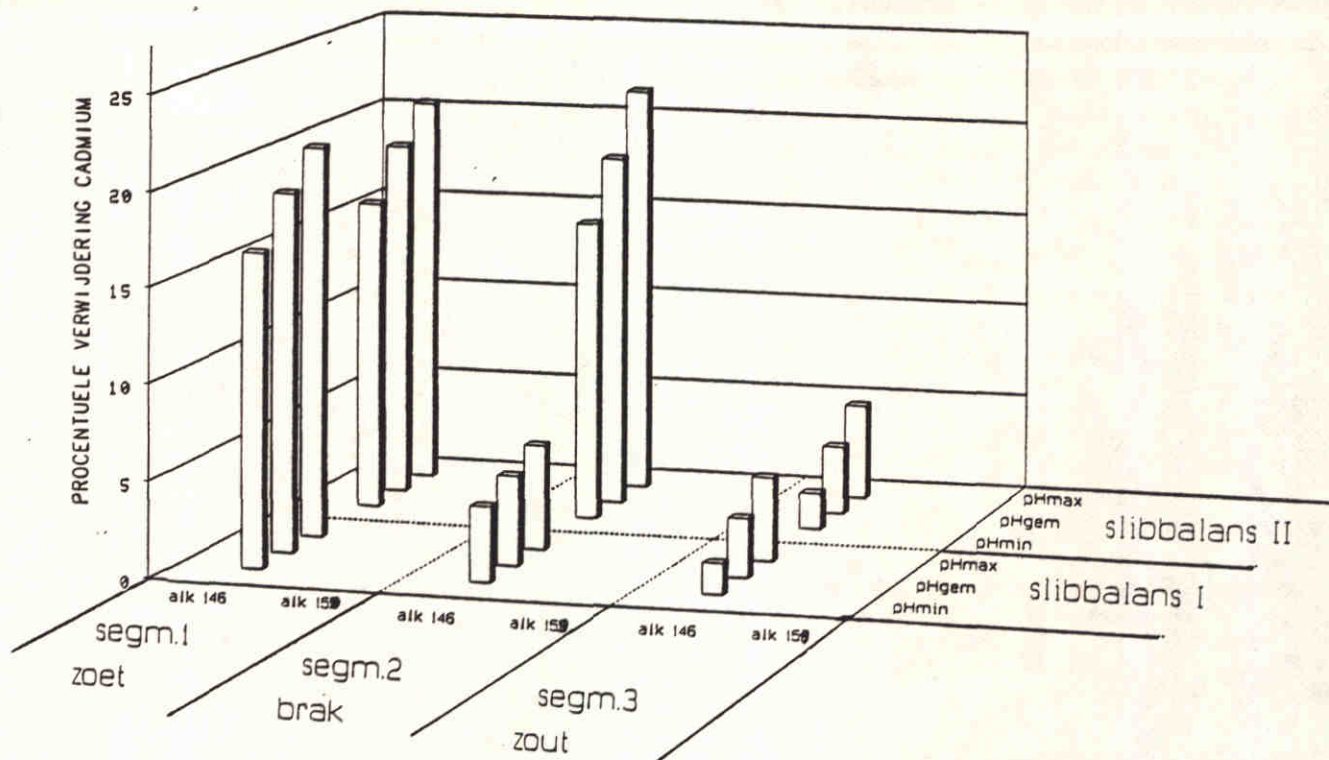


Figuur 4: Menging van zee- en rivierslib in het Rotterdams havengebied en de Nieuwe Waterweg (Gemeente Rotterdam et al., 1984)

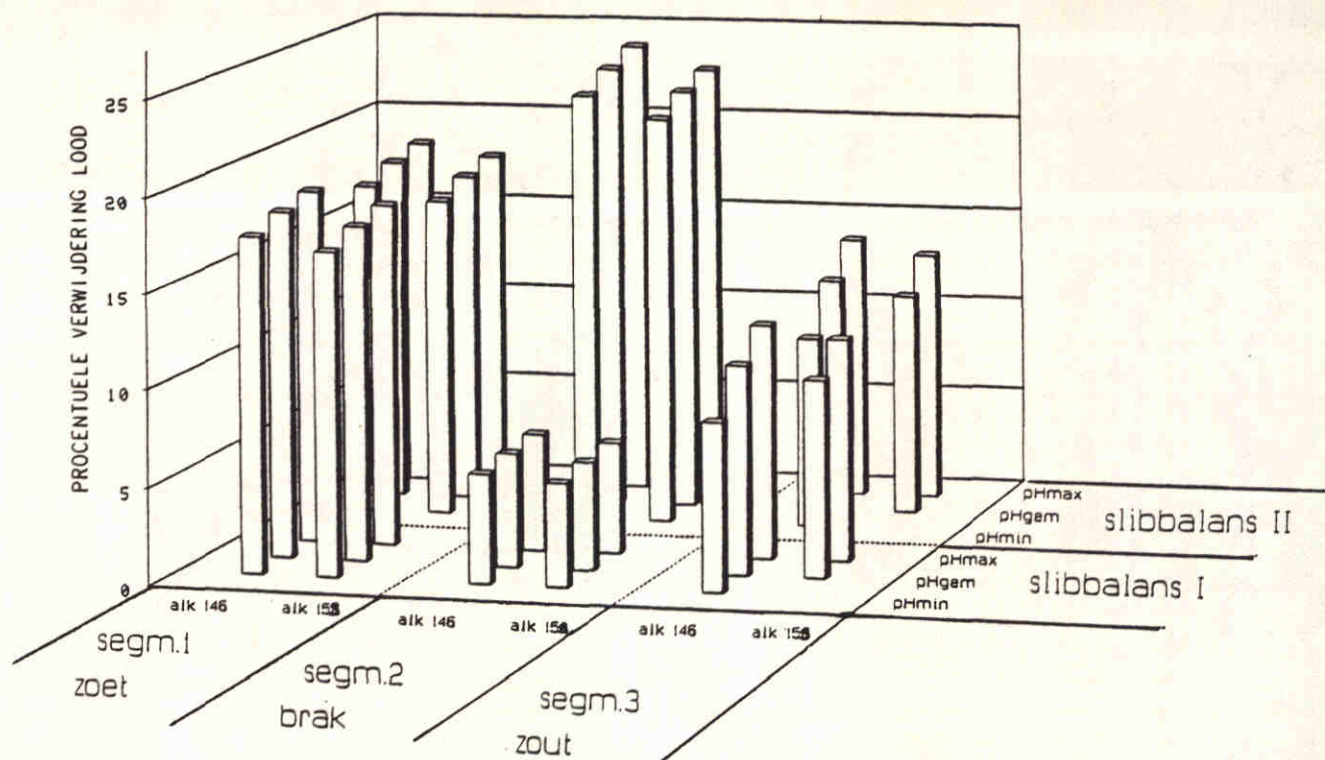
Tabel 2

Waarden waarmee is gerekend om de procentuele verwijdering van zware metalen in de Nieuwe Waterweg te berekenen. De getallen voor binnenkomend slib en sedimentatie zijn afkomstig uit figuur 3. Partitiec коэффициenten zijn afgelezen uit figuur 2.

CADMIUM										
Slib balans	Sl.in MT/jr	Sed. MT/jr	Kd [m3/kg] bij			zwst [kg/m3]	Verwijdering			Cl mg/l
			pHmax	pHmin	pHgem		max	min	gem	
I/II	1.45	0.35	199	72	122	0.029	20.57	16.32	18.82	175
I	1.10	0.10	77	40	55	0.019	5.40	3.93	4.65	920
II	1.10	0.40	77	40	55	0.019	21.60	15.70	18.58	
I	1.00	0.25	14	4.7	9.4	0.015	4.34	1.65	3.09	4000
II	0.70	0.20	14	4.7	9.4	0.015	4.96	1.88	3.53	
ZINK (alkaliteit = 146)										
I/II	1.45	0.35	100	47	71	0.029	17.95	13.92	16.25	175
I	1.10	0.10	72	44	57	0.019	5.25	4.14	4.73	920
II	1.10	0.40	72	44	57	0.019	21.01	16.56	18.91	
I	1.00	0.25	32	13	22	0.015	8.11	4.08	6.20	4000
II	0.70	0.20	32	13	22	0.015	9.27	4.66	7.09	
ZINK (alkaliteit = 159)										
I/II	1.45	0.35	94	44	66	0.029	17.66	13.53	15.85	175
I	1.10	0.10	67	41	54	0.019	5.09	3.98	4.60	920
II	1.10	0.40	67	41	54	0.019	20.37	15.92	18.42	
I	1.00	0.25	32		21	0.015	8.11	0.00	5.99	4000
II	0.70	0.20	32		21	0.015	9.27	0.00	6.84	
LOOD (alkaliteit = 146)										
I/II	1.45	0.35	113	90	103	0.029	18.49	17.45	18.08	175
I	1.10	0.10	103	86	95	0.019	6.02	5.64	5.85	920
II	1.10	0.40	103	86	95	0.019	24.07	22.56	23.40	
I	1.00	0.25	62	35	50	0.015	12.05	8.61	10.71	4000
II	0.70	0.20	62	35	50	0.015	13.77	9.84	12.24	
LOOD (alkaliteit = 159)										
I/II	1.45	0.35	98	78	89	0.029	17.86	16.74	17.40	175
I	1.10	0.10	89	75	83	0.019	5.71	5.34	5.56	920
II	1.10	0.40	89	75	83	0.019	22.85	21.37	22.25	
I	1.00	0.25	56		45	0.015	11.41	0.00	10.07	4000
II	0.70	0.20	56		45	0.015	13.04	0.00	11.51	



Figuur 5 en 6: Verwijdering van cadmium en zink in het Rotterdams havengebied en de Nieuwe Waterweg. Het gebied is in drieën gedeeld. Elk segment heeft een vaste saliniteit. De verwijdering is berekend bij verandering van pH, alkaliteit en procentuele sedimentatie.



Figuur 7: Verwijdering van lood in het Rotterdams havengebied en de Nieuwe Waterweg. Het gebied is in drieën gedeeld. Elk segment heeft een vaste saliniteit. De verwijdering is berekend bij verandering van pH, alkaliteit en procentuele sedimentatie.

Tabel 3

Ranges voor de percentages uit het zoete gebied afkomstige zware metalen, die in de Noordzee komen

CADMIUM	% verwijd./ segment			% door naar zee	range blnsI	range blnsII	range totaal
	1	2	3				
slibsc.I min	16.32	3.93	1.65	79.06			
slibsc.I max	20.57	5.40	4.34	71.88			
slibsc.II min	16.32	15.70	1.88	69.22			
slibsc.II max	20.57	21.60	4.96	59.18	71-79%	59-69%	59-79%
ZINK (alk 146)							
slibsc.I min	13.92	4.14	4.08	79.15			
slibsc.I max	17.95	5.25	8.11	71.44			
slibsc.II min	13.92	16.56	4.66	68.48			
slibsc.II max	17.95	21.01	9.27	58.80	71-79%	58-68%	
ZINK (alk 152)							
slibsc.I min							
slibsc.I max	17.66	5.09	8.11	71.81			
slibsc.II min							
slibsc.II max	17.66	20.37	9.27	59.49	71-	59-	59-79%
LOOD (alk 146)							
slibsc.I min	17.45	5.64	8.61	71.19			
slibsc.I max	18.08	6.02	12.05	67.71			
slibsc.II min	17.45	22.56	9.84	57.64			
slibsc.II max	18.08	24.07	13.77	53.64	67-71%	53-57%	
LOOD (alk 152)							
slibsc.I min							
slibsc.I max	17.86	5.71	11.41	68.61			
slibsc.II min							
slibsc.II max	17.86	22.85	13.04	55.11	68-	55-	53-71%

5. Samenvatting en Conclusies

- Er is uitgegaan van een beschrijving van adsorptie, waarbij de vastlegging aan verschillende fracties van het zwevend stof in 1 parameter gelumpt is. Bovendien is uitgegaan van een constante partitiec coefficient en van instantane, volledig reversibele adsorptie. Er is niet met behulp van analyse van meetresultaten geverifieerd of deze beschrijving toegestaan is (of dat bijvoorbeeld een onderscheid tussen een organische en een anorganische fractie van zwevend slib, onmisbaar is). Bovendien is de ligging van de berekende partitiec coefficienten ten opzichte van metingen niet geverifieerd.
- Uitgaande van een constante 'gelumpte' Gibbsparameter van geadsorbeerde zware metalen is de gevoeligheid van verwijdering voor sedimentatie (slibbalans) en voor de macrochemie (pH, alkaliteit, saliniteit) nagegaan. De gevoeligheid voor saliniteit is voor cadmium relatief groot. De nauwkeurigheid van de geschatte partitiec coefficient is daarom in relatief sterke mate afhankelijk van de nauwkeurigheid in de geschatte saliniteit. Omdat de saliniteit routinematig wordt gemeten is hij goed te schatten.

Het laatste geldt ook voor de pH. Daarnaast zijn de partitiec coefficienten minder gevoelig voor de pH dan voor de saliniteit binnen de in het overgangsgebied voorkomende ranges.

De alkaliteit is, ondanks het feit dat het een belangrijke parameter is voor waterkwaliteit en ondanks de eenvoudigheid van de meting, niet routinematig gemeten in de Nieuwe Waterweg. Voor lood zou de alkaliteit van belang kunnen zijn. Bij verlaging van de alkaliteit treedt adsorptie op van lood. De ranges waarbinnen de alkaliteit in de Waterweg zich beweegt zijn onbekend. Er is nu gerekend met een waarde van rond de 150 mg HCO_3^-/l .

Er is een grote gevoeligheid van de verwijdering van zware metalen voor de slibbalans. In de figuren 5 t/m 7 is dit te zien. De verschillen in de in dit onderzoek beschouwde slibbalansen zitten vooral in de brakwaterzone (tussen splitsingspunt Westgeul en Maassluis, in de Botlekhaven)

Samenvattend kan worden gezegd dat er twee punten zijn waarop onderzoek naar het gedrag van zware metalen in de Nieuwe Waterweg zich in eerste instantie zou moeten richten:

1. Het adsorptiegedrag van zware metalen aan zwevend slib. De vraag is of het is toegestaan om adsorptie aan verschillende fracties, gelumpd te beschrijven met 1 parameter. Of dat het noodzakelijk is om onderscheid te maken tussen bijvoorbeeld een organische en een anorganische fractie. Een punt van overweging daarbij is, dat een dergelijke beschrijving alleen te maken is als er voldoende meetgegevens aanwezig zijn.
2. De slibbeweging. Onderzoek moet worden uitgevoerd naar de plaats (saliniteit, pH) waar slib sedimenteert. Omdat de Nieuwe Waterweg een gelaagd en dus complex systeem is, zou het gebruik van modellen bij het onderzoek naar slibbeweging onmisbaar kunnen worden genoemd.

Op dit ogenblik is er nog geen antwoord op vragen aangaande de twee bovengenoemde onderwerpen. Daarom zijn voor het Stofstromen project aannames gedaan dienaangaande. Er is gekozen voor een relatief eenvoudige beschrijving van adsorptie. Voor de slibbeweging is een discretisatie gemaakt in 3 segmenten. De relatieve sedimentatie ten opzichte van de aanvoer van zwevend slib per segment, is gemiddeld voor twee aanwezige slibbalansen.

Onder deze aannames is het percentage te berekenen, dat van de door de rivier aangevoerde + de op de zoete bovenlaag in het overgangsgebied belaste hoeveelheid zwaar metaal, in de Noordzee komt. Daarbij kan de fractie van de totaalozing in het overgangsgebied, die in de zoete laag komt arbitrair geschat worden op 0.5. Van de op deze wijze samengestelde hoeveelheid cadmium komt gemiddeld 70 (+/-10) % in de Noordzee. Voor zink en lood liggen deze percentages op een waarde van 70 (+/-10) en 63 (+/-10) % respectievelijk.

Er zijn partitiec коэффициenten berekend in het kustwater. Per m³ water is de verhouding gebonden/totaal: $zws \cdot K_{di} / (zws \cdot K_{di} + 1)$
waarin: zws = zwevend stof gehalte [kg/m³] (gemiddeld 0.015 met een vrij grote standaarddeviatie)
K_{di} = partitiecoefficient voor metaal i [m³/kg]
K_d(Cd) = 6.1, K_d(Zn) = 29 K_d(K_{db}) = 45

6. Literatuur

- Gemeente Rotterdam, Rijkswaterstaat, Openbaar Lichaam Rijnmond (1984),
Werkgroeprapport in het kader van projectnota/MER grootschalige locatie voor de berging van baggerspecie uit het rivierengebied
- Kroot, M.P.J.M., (1988),
Database CHARON, WL-Rapport
- Ludikhuize, D., (1986),
Zware metalen balans in de Rijn, Fase I: Inventarisatie, WL-Rapport T0138
- Postma, L. et.al. (1980),
Regulering Stofstromen-zout, modelinstrumentarium eerst fase, WL-Rapport
- Rijkswaterstaat (1984)
Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren, vier delen betreffende 1983
- Rijkswaterstaat, (1986)
Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren, vier delen betreffende 1985
- Rooij, N.M. de, (1987)
CHARON model description, Draft report, Delft Hydraulics
- Salomons, W. (1980)
Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries, Environ. Technol. Lett.: 356-365

Bijlage: CHARON invoerbestand

CLEAR
 LITER
 55.51
 NOMESSAGE
 MULTIPLIERS
 1.000

ROWS (Componenten)
 H2O 55510.0
 OH- 2.0
 EL- -1.28
 CO2 55510.0
 SO4-- 0.75
 CL- 3.0
 HHUM 0.000000001
 NA+ 3.0
 MG++ 0.5
 CA++ 1.9
 CD++ 4.982000E-05
 ZN++ 1.215000E-03
 PB++ 4.016000E-05
 CEC 0.0000001
 FEADS 0.0000001
 END

MATRIX (Declaratie verbindingen, Gibbsparameters, Stochiometrie)
 WATER

H+	0.0000	1.00H2O	-1.00OH-		
OH-	0.0000	1.00OH-			
H2O	-40.2650	1.00H2O			
O2	137.5161	4.00OH-	-2.00H2O	-4.00EL-	
CO3--	0.0000	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
CO2	-6.2184	1.00CO2			
HCO3-	-27.7879	1.00OH-	1.00CO2		
H2CO3	-46.4586	1.00H2O	1.00CO2		
SO4--	0.0000	1.00SO4--			
HSO4-	-8.5837	1.00H2O	-1.00OH-	1.00SO4--	
H2SO4	-6.8818	2.00H2O	-2.00OH-	1.00SO4--	
CL-	0.0000	1.00CL-			
HUM	18.4077	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
HHUM	0.0000	1.00HHUM			
H2HUM	-13.4572	1.00H2O	-1.00OH-	1.00HHUM	
NA+	0.0000	1.00NA+			
NaCl	-2.5491	1.00NA+	1.00CL-		
NaCO3-	-6.5540	1.00NA+	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
Na2CO3	-8.1198	2.00NA+	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
NaHCO3	-30.4350	1.00NA+	1.00CO2	1.00OH-	
NaOH	-4.1950	1.00NA+	1.00OH-		
NaSO4-	-5.7601	1.00NA+	1.00SO4--		
Na2SO4	-9.5791	2.00NA+	1.00SO4--		
MG++	0.0000	1.00MG++			
MGCL+	-5.1679	1.00MG++	1.00CL-		
MGCL2	-7.9640	1.00MG++	2.00CL-		
MGC03	-11.1076	1.00MG++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
MGHCO3	-34.1096	1.00MG++	1.00CO2	1.00OH-	
MGOH+	-9.8138	1.00MG++	1.00OH-		
MGS04	-9.1501	1.00MG++	1.00SO4--		

MGHUM	5.3535	1.00MG++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.000H-
CA++	0.0000	1.00CA++			
CAC03	-11.3272	1.00CA++	1.00C02	2.000H-	-1.00H2O
CAHC03	-34.4530	1.00CA++	1.00C02	1.000H-	
CAOH+	-7.0705	1.00CA++	1.000H-		
CAOH2	-8.0561	1.00CA++	2.000H-		
CACL+	-3.5560	1.00CA++	1.00CL-		
CACL2	-8.0331	1.00CA++	2.00CL-		
CAS04	-9.3271	1.00CA++	1.00S04--		
CAHUM	4.1830	1.00CA++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.000H-
CD++	0.0000	1.00CD++			
CDCL+	-8.5642	1.00CD++	1.00CL-		
CDCL2	-14.0083	1.00CD++	2.00CL-		
CDCL3-	-17.5759	1.00CD++	3.00CL-		
CDCL4-	-20.6368	1.00CD++	4.00CL-		
CDOH+	-13.0196	1.00CD++	1.000H-		
CDOH2	-25.7054	1.00CD++	2.000H-		
CDOH3	-32.4160	1.00CD++	3.000H-		
CDOH4	-36.0527	1.00CD++	4.000H-		
CD20H	-18.6480	2.00CD++	1.000H-		
CDOHCL	-21.9591	1.00CD++	1.000H-	1.00CL-	
CDC03	-14.6468	1.00CD++	1.00C02	2.000H-	-1.00H2O
CDC032	-18.6250	1.00CD++	2.00C02	4.000H-	-2.00H2O
CDC033	-22.3552	1.00CD++	2.00C02	4.000H-	-2.00H2O
CDHC03	-36.6313	1.00CD++	1.00C02	1.000H-	
CDS04	-7.9310	1.00CD++	1.00S04--		
CDS042	-15.3323	1.00CD++	2.00S04--		
CDS043	-17.7946	1.00CD++	3.00S04--		
CDS044	-14.4084	1.00CD++	4.00S04--		
CDHUM	0.6524	1.00CD++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.000H-
CDHUM0	-16.6808	1.00HHUM	-1.00H2O	2.000H-	1.00CD++
PB++	0.0000	1.00PB++			
PBCL+	-7.4914	1.00PB++	1.00CL-		
PBCL2	-12.2961	1.00PB++	2.00CL-		
PBCL3-	-15.9817	1.00PB++	3.00CL-		
PBCL4-	-19.2668	1.00PB++	4.00CL-		
PBC03	-19.4746	1.00PB++	1.00C02	2.000H-	-1.00H2O
PBC032	-30.7884	1.00PB++	2.00C02	4.000H-	-2.00H2O
PBHC03	-39.3176	1.00PB++	1.00C02	1.000H-	
PBOH+	-18.5113	1.00PB++	1.000H-		
PBOH2	-32.3599	1.00PB++	2.000H-		
PBOH3	-44.1477	1.00PB++	3.000H-		
PBOH4	-53.4602	1.00PB++	4.000H-		
PB20H	-25.6249	2.00PB++	1.000H-		
PB30H4	-98.0584	3.00PB++	4.000H-		
PBS04	-10.1990	1.00PB++	1.00S04--		
PBS042	-17.2204	1.00PB++	2.00S04--		
PBHUM	-8.0590	1.00PB++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.000H-
ZN++	0.0000	1.00ZN++			
ZNCL+	-5.0817	1.00ZN++	1.00CL-		
ZNCL2	-9.3529	1.00ZN++	2.00CL-		
ZNCL3-	-13.2900	1.00ZN++	3.00CL-		
ZNCL4-	-16.5683	1.00ZN++	4.00CL-		
ZNC03	-15.5871	1.00ZN++	1.00C02	2.000H-	-1.00H2O
ZNC032	-30.2070	1.00ZN++	2.00C02	4.000H-	-2.00H2O

ZNHCO3	-36.6543	1.00ZN++	1.000H-	1.00CO2	
ZNOH+	-16.5657	1.00ZN++	1.000H-		
ZNOH2	-33.7069	1.00ZN++	2.000H-		
ZNOH3	-44.1938	1.00ZN++	3.000H-		
ZNOH4	-53.4948	1.00ZN++	4.000H-		
ZNOHCL	-23.0460	1.00ZN++	1.000H-	1.00CL-	
ZNSO4	-9.4507	1.00ZN++	1.00SO4--		
ZNSO4		1.00ZN++	1.00SO4--		
ZNSO42	-15.9885	1.00ZN++	2.00SO4--		
ZNSO43	-18.2667	1.00ZN++	3.00SO4--		
ZNSO44	-14.1781	1.00ZN++	4.00SO4--		
ZNHUM	-0.3224	1.00ZN++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.000H-
ZNHUM0	-17.8321	1.00HHUM	-1.00H2O	2.000H-	1.00ZN++

CEC

CACEC	0.0000	1.00CEC	0.50CA++		
HCEC	-10.0673	1.00CEC	1.00H2O	-1.000H-	
MGCEC	0.0000	1.00CEC	0.50MG++		
NACEC	-0.7994	1.00CEC	1.00NA+		
CDCEC	-31.5098	1.00CEC	1.00CD++	1.000H-	
ZNCEC	-31.0000	1.00CEC	1.00ZN++	1.000H-	
PBCEC	-33.5000	1.00CEC	1.00PB++	1.000H-	

CO2STT

COST	-21.74789	1.00CO2			
------	-----------	---------	--	--	--

END

CJCORR

(ionsterkte-, temperatuurscorrectie)

WATER

HUM	1.0000	.0000	-2251.3	1.00
HHUM	.0000	.0000	.0000	1.00
H2O	.0000	.0000	-13345.0	1.00
H+	1.0000	9.0000	.0000	1.00
OH-	1.0000	3.5000	.0000	1.00
O2	.0000	.0000	107379.2	1.00
CH4	.0000	.0000	-24350.0	1.00
HCO3-	1.0000	4.1000	-3617.0	1.00
CO2	.0000	.0000	7970.0	1.00
H2S	.0000	.0000	-12060.0	1.00
HS-	1.0000	4.1000	-6760.0	1.00
S--	4.0000	4.1000	5340.0	1.00
SO4--	4.0000	4.0000	.0000	1.00
CL-	1.0000	3.0000	.0000	1.00
NA+	1.0000	4.0000	.0000	1.00
MG++	4.0000	8.0000	.0000	1.00
MGCO3	.0000	.0000	2020.0	1.00
MGHCO3	1.0000	4.1000	2427.0	1.00
MGSO4	.0000	.0000	4800.0	1.00
MGHUM	1.0000	.0000	-4680.3	1.00
CA++	4.0000	6.0000	.0000	1.00
CACO3	.0000	.0000	4030.0	1.00
CAHCO3	1.0000	4.1000	1793.0	1.00
CASO4	.0000	.0000	1470.0	1.00
CAHUM	1.0000	.0000	-5687.4	1.00
CD++	4.0000	5.5000	.0000	1.00
CDCL+	1.0000	4.1000	590.0	1.00
CDCL2	.0000	.0000	1240.0	1.00
CDOH+	1.0000	4.1000	-245.0	1.00

CDOH2	.0000	.0000	-5746.7	1.00
CDCO3	.0000	.0000	-8412.6	1.00
CDHCO3	1.0000	4.1000	-3554.6	1.00
CDSO4	.0000	.0000	1080.0	1.00
CDHSS	1.0000	4.1000	166949.5	1.00
CDHS+	1.0000	4.1000	64635.2	1.00
CDHS2	.0000	.0000	149591.0	1.00
CDSAQ	.0000	.0000	68189.8	1.00
CDHUM	1.0000	.0000	-4028.6	1.00
PB++	4.0000	5.5000	.0000	1.00
PBCL+	1.0000	4.1000	4380.0	1.00
PBCL2	.0000	.0000	1080.0	1.00
PBCO3	.0000	.0000	-4858.0	1.00
PBHC03	1.0000	4.1000	-1362.6	1.00
PBOH+	1.0000	4.1000	-2784.5	1.00
PBOH2	.0000	.0000	-6339.1	1.00
PBSO4	.0000	.0000	-15877.4	1.00
PBHSS	1.0000	4.1000	178620.6	1.00
PBHS2	.0000	.0000	161321.3	1.00
PBHUM	.0000	.0000	-4028.6	1.00
ZN++	4.0000	5.5000	.0000	1.00
ZNCL+	1.0000	4.1000	7790.0	1.00
ZNCL2	.0000	.0000	8500.0	1.00
ZNCO3	.0000	.0000	-12737.5	1.00
ZNHC03	1.0000	4.1000	-6813.1	1.00
ZNOH+	1.0000	4.1000	55.0	1.00
ZNOH2	.0000	.0000	-8827.4	1.00
ZNSO4	.0000	.0000	3700.0	1.00
ZNSAQ	.0000	.0000	68130.6	1.00
ZNHSS	1.0000	4.1000	159366.3	1.00
ZNHS+	1.0000	4.1000	65405.3	1.00
ZNHS2	.0000	.0000	145562.4	1.00
ZNHUM	1.0000	.0000	-4976.5	1.00

END
TEMPERATURE

11.0

ACTIVITY

LIMIT

200

UTIL1

(Routine die zorgt dat berekeningen in de gridpunten van
Cl,alk,pH-ruimte gedaan worden)

EXIT



amsterdam ■



■ locatie de voorst
voorsterweg 28
marknesse

postbus 152
8300 ad Emmeloord

telefoon (05274) 29 22
telex 42290 hylvo-nl
telefax (05274) 35 73

■ hoofdkantoor
rotterdamseweg 185
delft

postbus 177
2600 mh delft

telefoon (015) 56 93 53
telex 38176 hydel-nl
telefax (015) 61 96 74

**waterloopkundig laboratorium | WL
advisering & research**