

waterloopkundig laboratorium

NIET UITLEENEN
AAN DE WET

instituut voor bodemvruchtbaarheid

ZWARE METALEN IN DE NEDERLANDSE WATEREN

	Bibliotheek gebouw 174-000 1011 Delft waterloopkundig laboratorium/WL
BO	60705
WL	M 1468
EXPL	

WL | Delft Hydraulics



C 143563

Interimrapport over de werkzaamheden in 1977

M 1468

Mei 1978

ZWARE METALEN IN DE NEDERLANDSE WATEREN
Interimrapport over de werkzaamheden in 1977

1 Inleiding

Zware metalen zijn, in tegenstelling tot halogeen-koolwaterstoffen, een natuurlijk bestanddeel van het materiaal dat door een rivier naar zee wordt getransporteerd. Dit transport vindt zowel in de opgeloste als in de vaste vorm (gebonden aan het slib) plaats. Het door de rivieren in suspensie getransporteerde slib wordt niet volledig naar zee vervoerd, een gedeelte sedimenteert in meren, op de oevers en in estuaria. Het naar zee afgevoerde slib zal na verloop van tijd deel worden van de mariene sedimenten. De naar zee getransporteerde opgeloste metalen, voor zover deze in de estuaria niet reeds aan het slib adsorberen, worden ook na verloop van tijd aan het sediment toegevoegd en aan het "systeem" onttrokken. Voor de meeste zware metalen ligt deze laatste tijdsperiode in de grootte-orde van 10^4 jaar.

Sinds de industriële revolutie wordt op deze natuurlijke kringloop van de zware metalen de bijdrage van de mens gesuperponeerd. Deze bijdrage is aanzienlijk en kan voor een rivier als de Rijn de natuurlijke met een orde van grootte overtreffen.

Een deel van de zware metalen, die in opgeloste toestand (hetzij door processen van verwerking en erosie, hetzij door de industrie), in de rivier terecht komt, wordt aan het zwevende slib geadsorbeerd. Na verloop van tijd treedt een overgang van deze geadsorbeerde metaalionen op naar minder toegankelijke bindingsvormen. Daarnaast kunnen mobiliseringsprocessen optreden, waarbij zware metalen overgaan van slib naar water.

Het gehele adsorptie- en desorptieproces van metaalionen aan slib is nog maar ten dele bekend. Uit eigen onderzoek is gebleken dat de mate van adsorptie afhangt van de temperatuur, de pH, de slibconcentratie, de chloriniteit en de bindingsvormen van de opgeloste metalen. Bovendien is de evenwichtsinstelling afhankelijk van de tijd.

De verdeling van metalen over de opgeloste toestand en gebonden aan gesuspendeerd slib is dus aan veranderingen onderhevig. Deze veranderingen treden vooral op bij uitstroming van de rivier in een meer of een afgesloten bekken.

Er zijn aanwijzingen dat de grote verblijftijd van het water in een afgesloten bekken alsmede de stijging in de pH een versterkte adsorptie van de metalen aan het slib veroorzaakt. Men kan in zekere zin spreken van een "zelfreinigende werking" van een afgesloten bekken voor de zware metalen. Dit laatste heeft natuurlijk alleen betrekking op het oppervlaktewater, de concentraties aan metalen in het sediment zullen daarentegen toenemen. Bij afname van de stroomsnelheid (in havens, meren en estuaria) bezinkt een gedeelte van het zwevende slib. De fijnere componenten, die hoog belast zijn met zware metalen, blijven waarschijnlijk voor onbepaalde tijd in suspensie. Door deze processen van selectieve sedimentatie zal het zwevende slib hoger belast zijn met zware metalen dan het afgezette sediment. In dit verband kan worden opgemerkt dat met name voor filterfeeders het zwevende slib een bron van voedsel is.

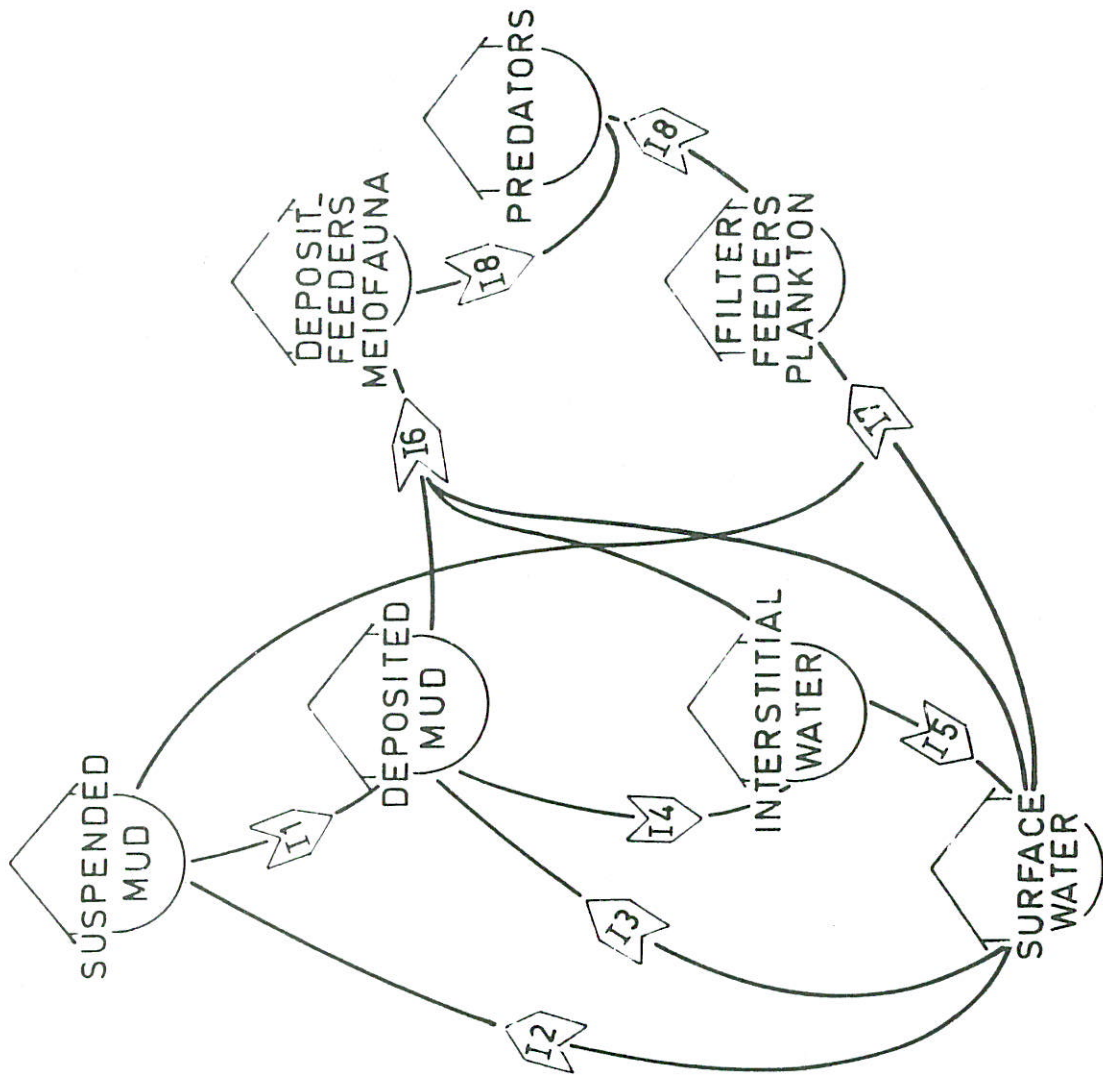
Na de afzetting treden een groot aantal stofomzettingen op, waarbij o.a. de metaalverbindingen, stabiel in zuurstofrijk water, worden omgezet in verbindingen stabiel in het gereduceerde milieu van het afgezette sediment.

Tengevolge van deze processen worden zware metalen vanuit het slib aan het poriënwater afgegeven. Bij een element als fosfaat neemt de fosfaatconcentratie met de diepte toe. De processen met betrekking tot de zware metalen verschillen van die van fosfaat in zoverre dat hier de hoogste concentraties worden gevonden in de bovenste laag van het afgezette sediment. De concentraties in deze laag kunnen enkele orden van grootte verschillen met die in het oppervlaktewater. Het lijkt niet uitgesloten dat de hoge gehalten aan zware metalen in bentische organismen hiermee samenhangen.

Bij langdurige processen van reductie is het waarschijnlijk dat de gehalten in het poriënwater, tengevolge van de lage oplosbaarheid van nieuw gevormde metaalverbindingen, weer zullen dalen. Tevens zijn er aanwijzingen uit het Oosterschelde-onderzoek dat met toenemende ouderdom van het sediment de zware metalen hieraan steviger worden gebonden.

Het hierboven geschetste beeld van de wijze van vóórkomen van de zware metalen is schematisch weergegeven in Figuur 1. In dit schema wordt naar 4 abiotische groeperingen (reservoirs) van zware metalen onderscheiden:

1. Metalen die in de opgeloste toestand in het oppervlaktewater aanwezig zijn. Via de hierboven genoemde adsorptie-desorptie processen (interactie I 2) zijn deze in dynamisch evenwicht met een deel van de in het zwevende slib aanwezige metalen.
2. Metalen die gebonden zijn aan het zwevende slib. Dit reservoir staat door processen als erosie en sedimentatie in wisselwerking met de metalen in het afgezette sediment (interactie I 1).



Figuur 1. Globaal overzicht van de zware metalen in een aquatisch ecosysteem

- I 1 Sedimentatie, transport, erosie
- I 2 Adsorptie van metalen aan zwevend slib.
Precipitatie van opgeloste bestanddelen
- I 3 Idem I 2 alleen in dit geval aan het afgezette slib
- I 4 Afgifte van metalen vanuit het slib aan het poriënwater
- I 5 Afgifte van metalen vanuit het poriënwater aan het oppervlaktewater
- I 6) Opname van zware metalen
- I 7) door organismen
- I 8 Accumulatie in de voedselketen

3. Metalen, die gebonden zijn aan het afgezette sediment. Dit reservoir aan metalen kan een deel hiervan afgeven aan het poriënwater (interactie I 4), tevens kan vanuit het oppervlaktewater een adsorptie van opgeloste metalen aan het grensvlak sediment-water optreden (interactie I 5).
4. Als laatste abiotisch reservoir hebben we de metalen opgelost in het poriënwater. Door de concentratieverschillen tussen het poriënwater en het bovenstaande water treedt een moleculaire diffusie in opwaartse richting op. Daarnaast kan een uitdrijving van poriënwater plaatsvinden door consolidatie en kwel, terwijl ook processen als erosie en bioturbatie een rol kunnen spelen. Al deze processen zijn onder interactie I 5 samengevat in Figuur 2.

De relatieve bijdrage van deze vier reservoirs aan de zware metalenbelasting van een organisme zal mede afhangen van diens levenswijze. In Figuur 2 is een ruwe indeling gemaakt naar een drietal typen organismen:

1. Organismen die leven in de waterfase. Voorbeelden hiervan zijn het plankton en "filterfeeders", zoals oesters en kokkels. De organismen in de waterfase hebben zowel de metalen in opgeloste toestand als die gebonden aan het zwevende slib tot hun beschikking.
2. Organismen die leven in de sedimentfase. Voorbeelden hiervan zijn de meiofauna en de "deposit feeders", zoals sommige wormen en schelpdieren. Deze organismen hebben de metalen opgelost in het water, de metalen gebonden aan het afgezette slib, alsmede de hoge metaalconcentratie in het poriënwater tot hun beschikking.
3. Als laatste klasse zijn in Figuur 2 de predatoren onderscheiden. Hieronder vallen vissen en bepaalde watervogels.

Voor het interpreteren van de zware metalen-niveaus in de ecosystemen van zoet en zout water is kennis van de absolute gehalten aan metalen in de vier genoemde reservoirs vereist. Voor het doen van voorspellingen over de gevolgen van bepaalde civieltechnische werken is naast inzicht in de absolute gehalten aan metalen in deze reservoirs ook kennis van de interacties tussen de vier abiotische reservoirs een vereiste. Van biotische reservoirs is waarschijnlijk alleen die van het fytoplankton, door zijn grote biomassa van direct belang voor het geochemische onderzoek.

Het gehele onderzoek bestaat uit een drietal elkaar overlappende fasen: een inventarisatie van de gehalten aan zware metalen in de diverse reservoirs, veld- en laboratoriumstudies over de interacties en het opstellen van een geochemisch-(hydrodynamisch) model.

2 Onderzoek in 1977

2.1 Metalen in de afgezette sedimenten

2.1.1 Inleiding

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

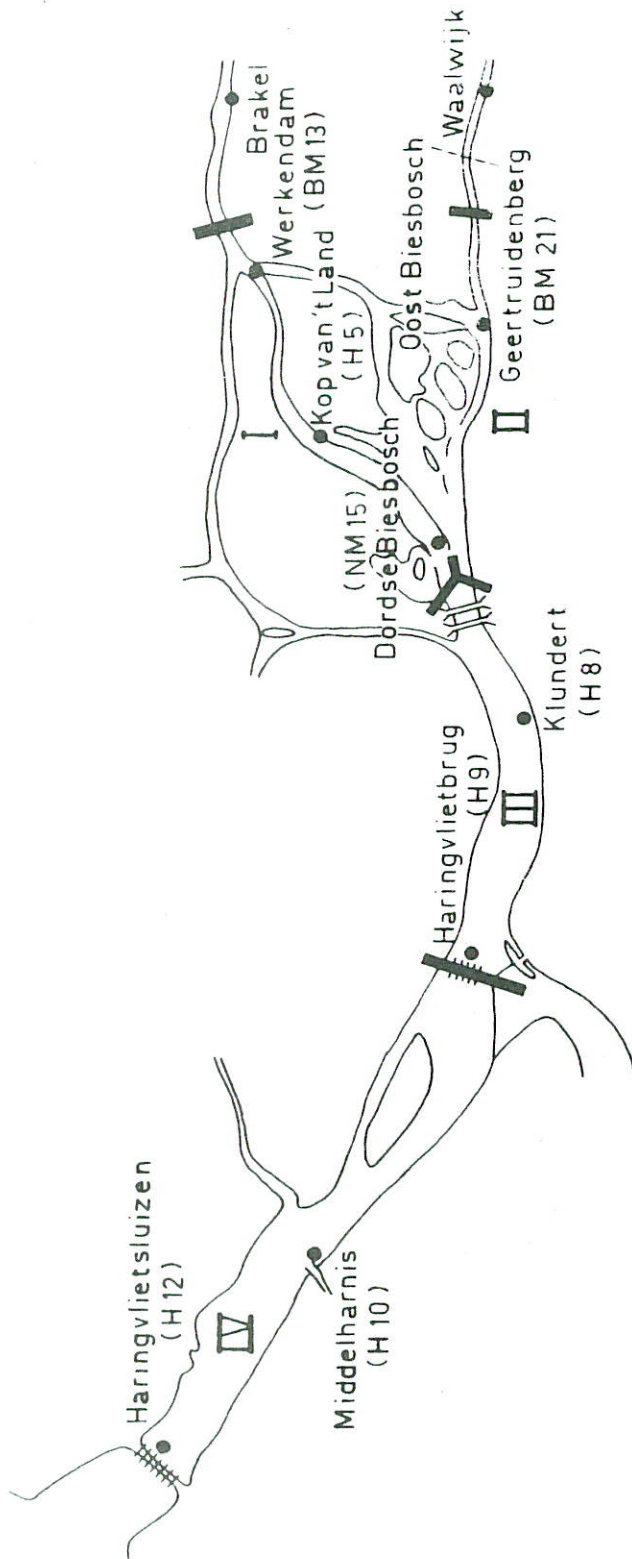
De gegevens over de afgezette sedimenten in de Nederlandse Wateren zijn reeds enkele jaren oud en hebben alleen maar betrekking op de bovenste recent afgezette laag van het sediment. Voor dit gecombineerd geochemisch-biologisch onderzoek is, in overleg met de biologen, gekozen voor het bemonsteren en 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 onderzoeklokaties voor de studie van de interacties tussen de verschillende reservoirs.

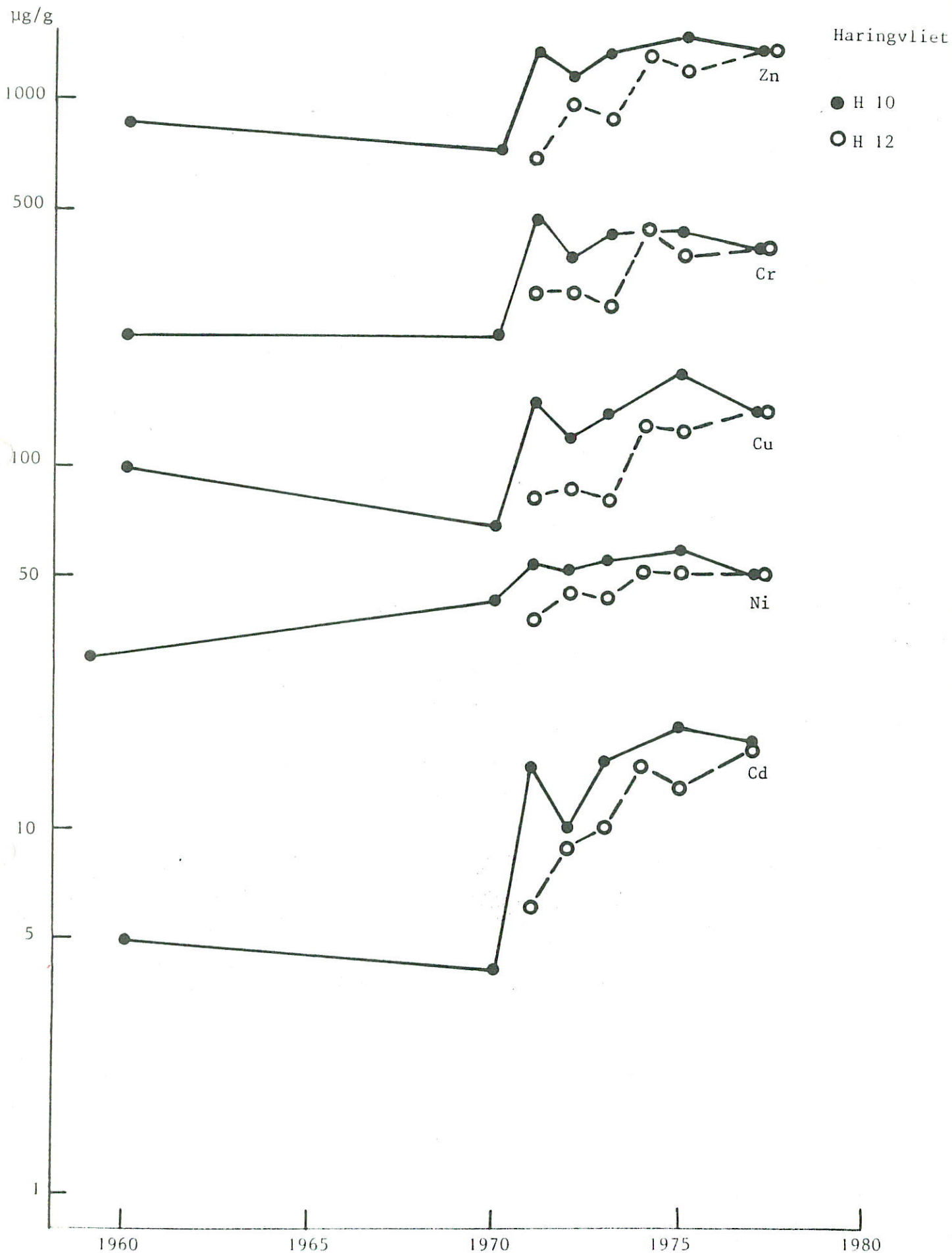
2.1.2 Monsternamen

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 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.

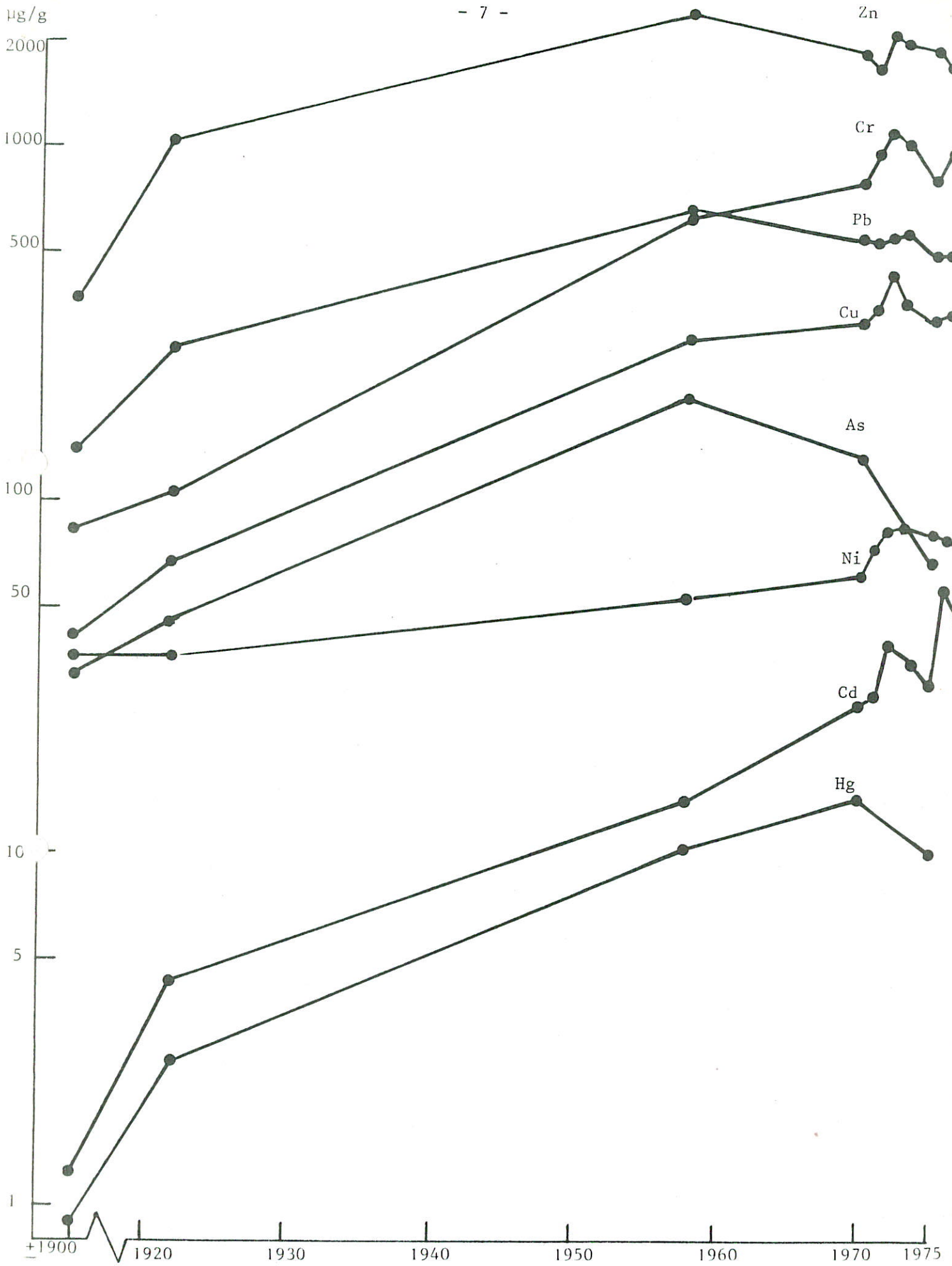
In totaal zijn ruim 280 sedimentmonsters verzameld en geanalyseerd op koper, zink, chroom, lood, nikkel en cadmium. De resultaten van het onderzoek naar de gehalten aan arseen en kwik zijn nog niet bekend en zullen in een later stadium worden gerapporteerd.



Figuur 2. Vakindeling en monsterpunten voor zware metalen in bodemslib



Figuur 3. De toename in de gehalten aan zware metalen in sedimenten van het Haringvlietbekken.



Figuur 4. De toename in de gehalten aan zware metalen in sedimenten van de Rijn.

2.1.3 Resultaten

Enkele resultaten van het onderzoek in het Haringvlietbekken staan vermeld in tabel 1. De bemonsterde lokaties zijn weergegeven in figuur 2.

	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 lokaties in het Haringvlietbekken in 1977. (Gegehalten 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. Deze gradiënten worden in de tijd gezien steeds kleiner. Als voorbeeld voor deze afname zijn in figuur 3 de gehalten aan metalen in de sedimenten, die ter hoogte van H 10 en H 12 tot afzetting komen, als functie van de tijd weergegeven. Voor alle metalen is er een sterke toename in de tijd in dit gebied, terwijl de gehalten in de Rijn over dezelfde periode, met uitzondering van cadmium, dalen of min of meer constant blijven (figuur 4).

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 voor Ni tot 125 voor Cd (tabel 2).

	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 t.o.v. de base-line. (Gegehalten in µg/g)

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

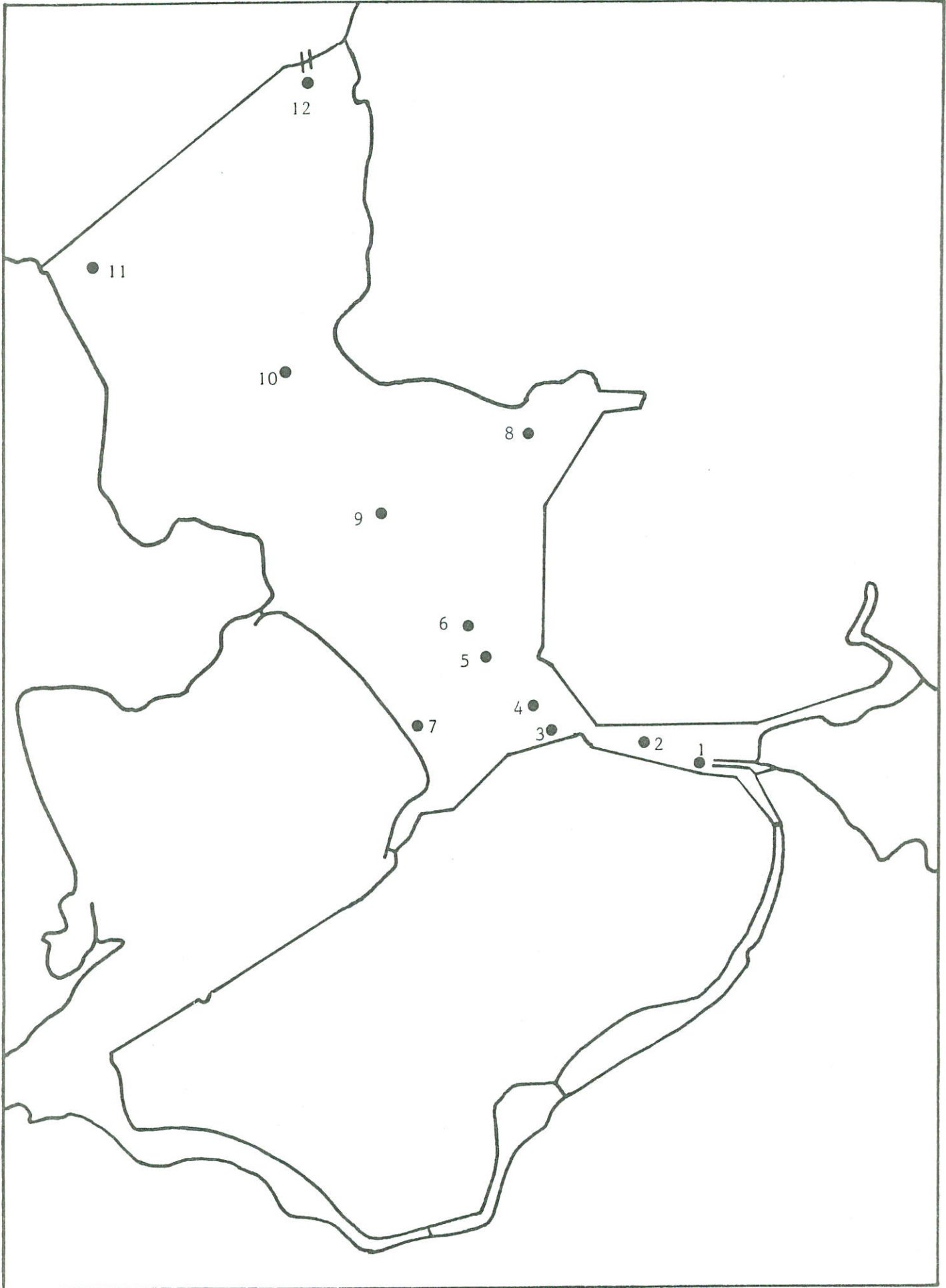
	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
Ketelmeer	1962	249	572	321	34.3	67.3
IJsselmeer 1977	428	40	94	73	2.8	30.4
IJsselmeer 1974	460	39	106	88	2.8	37
IJsselmeer 1933	133	19	88	39	0.4	39

Tabel 3. Metaalgehalten bij 50% < 16 μm van afgezet slib in het IJsselmeer. NB. de bemonstering van 1974 heeft betrekking op de gehalten in de toplaag, die van 1977 op de laag van 0-10 cm. (Gegehalten in $\mu\text{g/g}$)

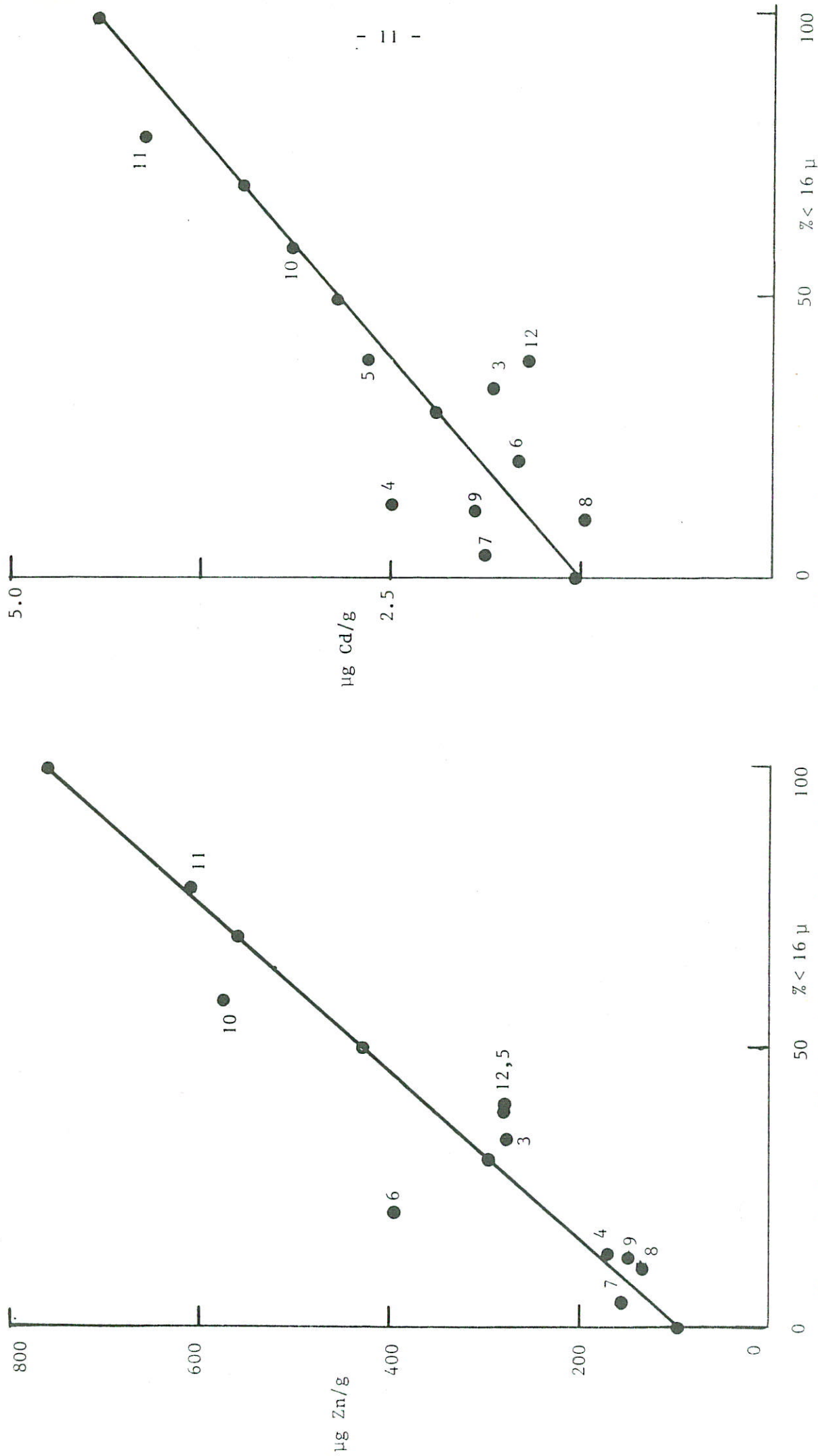
Net als bij de bemonstering van 1974 worden er voor het IJsselmeer (met uitzondering van het Ketelmeer) geen grote gradiënten in de metaalgehalten gevonden. In figuur 6 is als voorbeeld het resultaat voor de elementen zink en cadmium weergegeven. De getrokken lijn geeft de correlatie tussen het zink- en cadmiumgehalte en het % < 16 μm in de 95 monsters van het IJsselmeer. In alle gevallen liggen deze punten zeer 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 dieptes van 45 cm; de gehalten nemen niet af met toenemende diepte in het sediment. Eenzelfde beeld wordt gevonden voor 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, is niet alleen het gevolg van een directe aanvoer van gecontamineerd slib door de IJssel maar zijn tevens het gevolg van biogeochemische processen in het IJsselmeer (zie paragraaf 2.2.3 en 2.4.3). Vergeleken met



Figuur 5. Monsterpunten voor zware metalen in bodemslib van het IJsselmeer



Figuur 6. De gemiddelde zink- en cadmiumgehalten van afgezet slib op 10 locaties in het IJsselmeer in vergelijking met de berekende gemiddelde lijn voor alle 95 monsters. Voor de locaties zie figuur 5.

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 μ m	Zn μ g/g	Cu μ g/g	Cr μ g/g	Pb μ g/g	Cd μ g/g	Ni μ g/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	774	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 de algen veroorzaakt een pH-toename in het IJsselmeer, waardoor het oplosbaarheidsprodukt van calciumcarbonaat wordt overschreden. Deze kalkprecipitatie treedt in de zomer op bij pH's groter dan ongeveer 8.8 (figuur 14).

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.

2.2 Metalen in het zwevende slib

2.2.1 Inleiding

Zwevend slib is een van de reservoirs die waarschijnlijk een rol speelt bij het tot standkomen van metaalgehalten in organismen (zie figuur 1, interactie I 7).

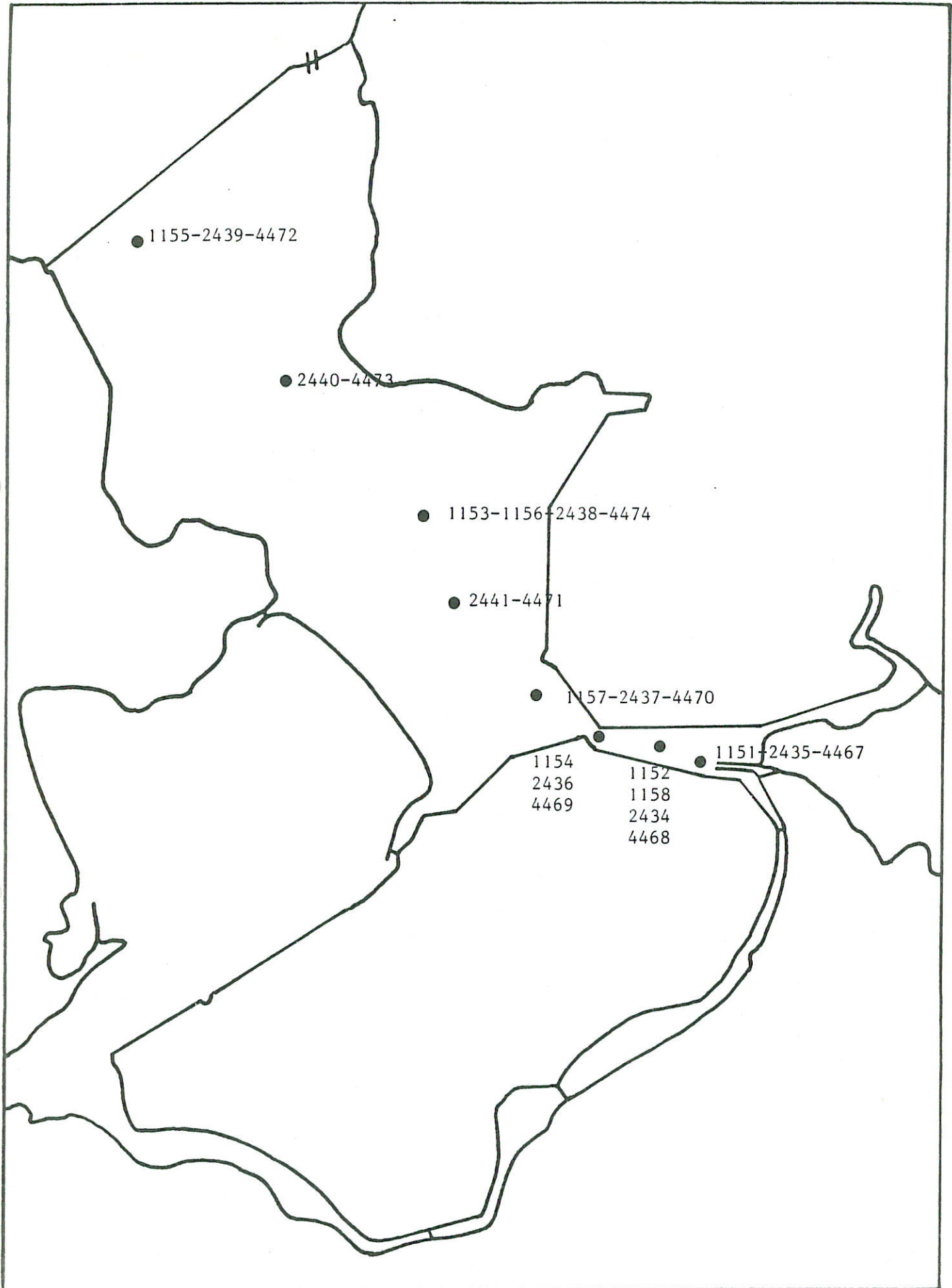
De samenstelling van het zwevende slib wordt bepaald door de input aan metalen in het stroomgebied van de desbetreffende rivier en daarnaast in de sedimentatiebekkens door een groot aantal biogeochemische processen:

- de bijmenging met opgewoeld bodemmateriaal (I 1)
- selectieve sedimentatie (I 1)
- adsorptie-desorptie processen (I 2)
- bijmenging met algen
- bijmenging met recent geprecipiteerd kalk

Naast onderzoek aan het zwevende slib is onderzoek aan de metaalsamenstelling van algen van betekenis, aangezien deze organismen, als enige van de biotische reservoirs, door hun grote biomassa zowel de samenstelling van het zwevende slib als die van het oppervlaktewater beïnvloeden.

2.2.2 Monsternamen

In het Haringvlietbekken werden in 1977 op een vijftal lokaties zwevend slib verzameld: Keizersveer (H 3), Gorkum (H 2), Dordtsche Biesbosch (NM 15), Haringvlietbrug (H 9) en Haringvlietsluizen (H 12). Deze lokaties werden met een frequentie van 2-3 weken bemonsterd. In het IJsselmeer werd in de maanden maart, juli en december zwevend slib verzameld (figuur 7). Van de monsters uit het Haringvlietbekken zijn nog niet alle gegevens binnen die nodig zijn voor een interpretatie van de gehalten aan metalen, met name ontbreken de gehalten aan aluminium.



Figuur 7. Monsterlocaties met de bijbehorende monsternummers van het zwevende slib onderzoek in het IJsselmeer

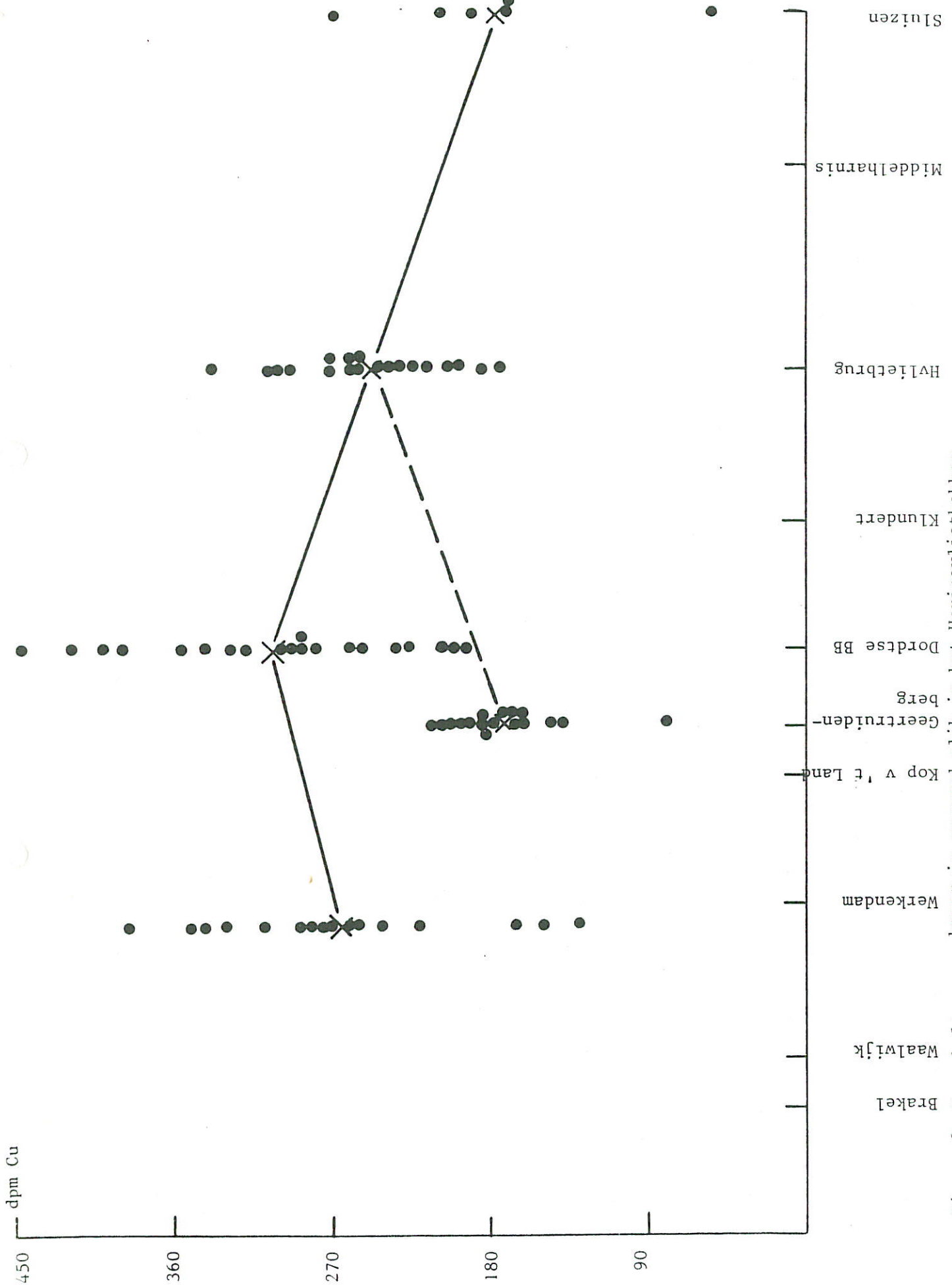
2.2.3 Resultaten

Als voorbeeld van de resultaten van het onderzoek naar de gehalten aan metalen in het zwevend slib van het Haringvlietbekken zijn in figuur 8 de resultaten voor koper weergegeven. In deze figuur, waar alle resultaten over de periode april-december 1977 zijn weergegeven, zijn de kopergehalten echter niet gecorrigeerd voor mogelijke variaties in de korrelgrootte van het zwevend slib. Dit is pas mogelijk nadat de aluminiumgehalten bekend zijn. Zeer opvallend is de grote variatie in de kopergehalten op één lokatie, een variatie die overigens ook voor de andere elementen is gevonden. Deze variaties blijken echter min of meer te zijn gecorreleerd met de gehalten aan zwevend slib in het water. Bij lage concentraties aan zwevend slib, dus lage rivierafvoer, zijn de gehalten hoog. Neemt daarentegen de concentratie aan zwevend slib toe, dan dalen de gehalten aan koper (figuur 9). Waarschijnlijk wordt tijdens hoge rivierafvoeren minder met metalen belaste bestanddelen aan het zwevende slib toegevoegd.

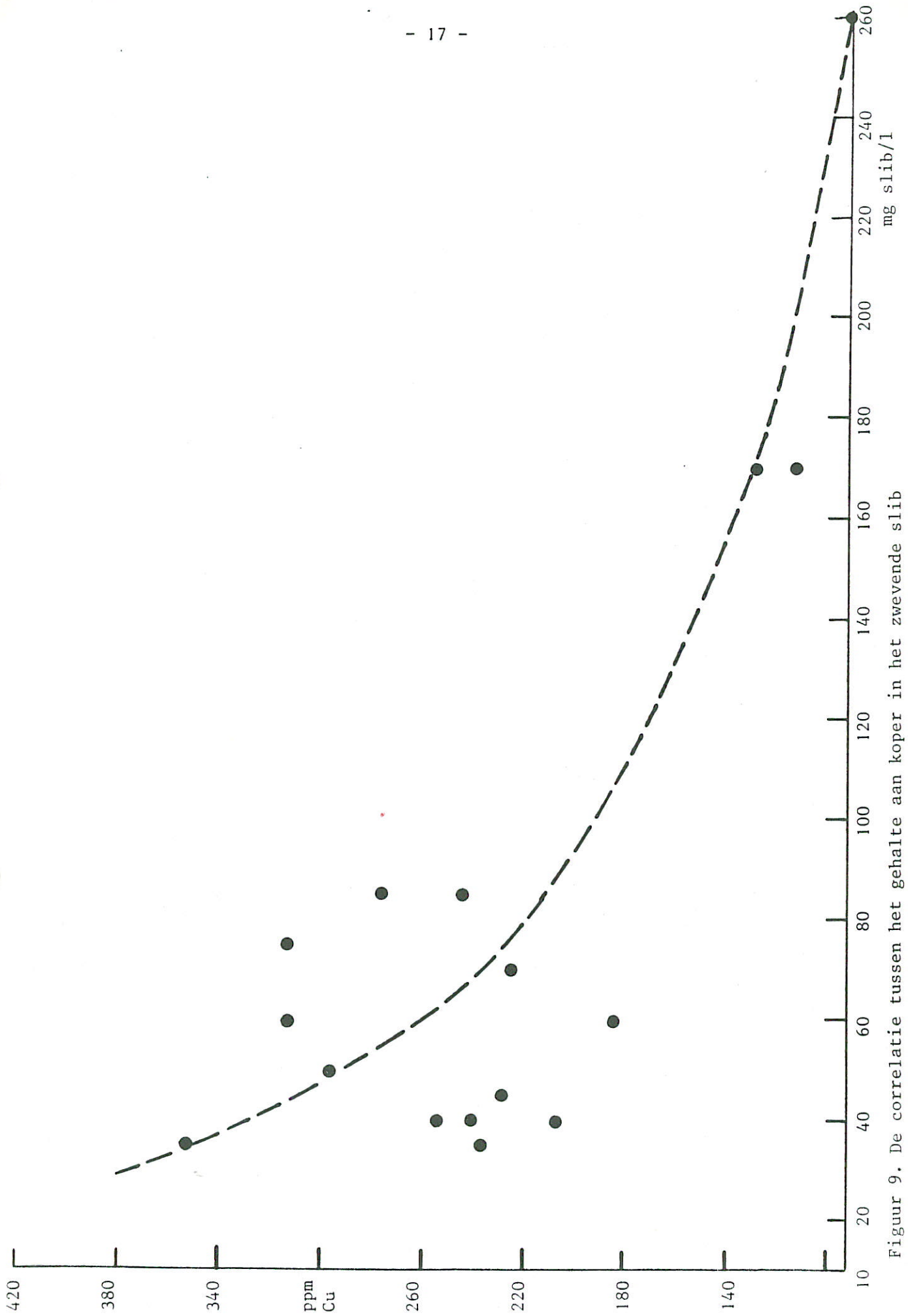
In de richting van de Haringvlietdam nemen de gehalten aan metalen in het zwevende slib af; de afname is echter minder sterk dan die voor het afgezette sediment (tabel 5).

		Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Ni
Maas	A	2345	158	263	437	40.4	62.6
Maas	Z	2666	175	286	469	35.9	80.3
Rijn	A	1663	287	827	388	37.4	76.2
Rijn	Z	1767	310	785	497	46.4	88.9
Hollands Diep	A	1366	208	489	322	24.4	54.7
Hollands Diep	Z	1933	253	662	500	39.2	90.0
Haringvliet	A	1370	145	399	306	17.4	50.8
Haringvliet	Z	1892	179	530	467	31.7	84.5

Tabel 5. De gehalten aan metalen in het zwevende slib (Z), (gemiddelden over 1977, niet gecorrigeerd voor korrelgrootte) vergeleken met die in het afgezette sediment (gehalten bij $50\% < 16 \mu\text{m}$) (A). (Gehalten in $\mu\text{g/g}$)



Figuur 8. De gehalten aan koper in zwevend slib in het Haringvlietbekken.



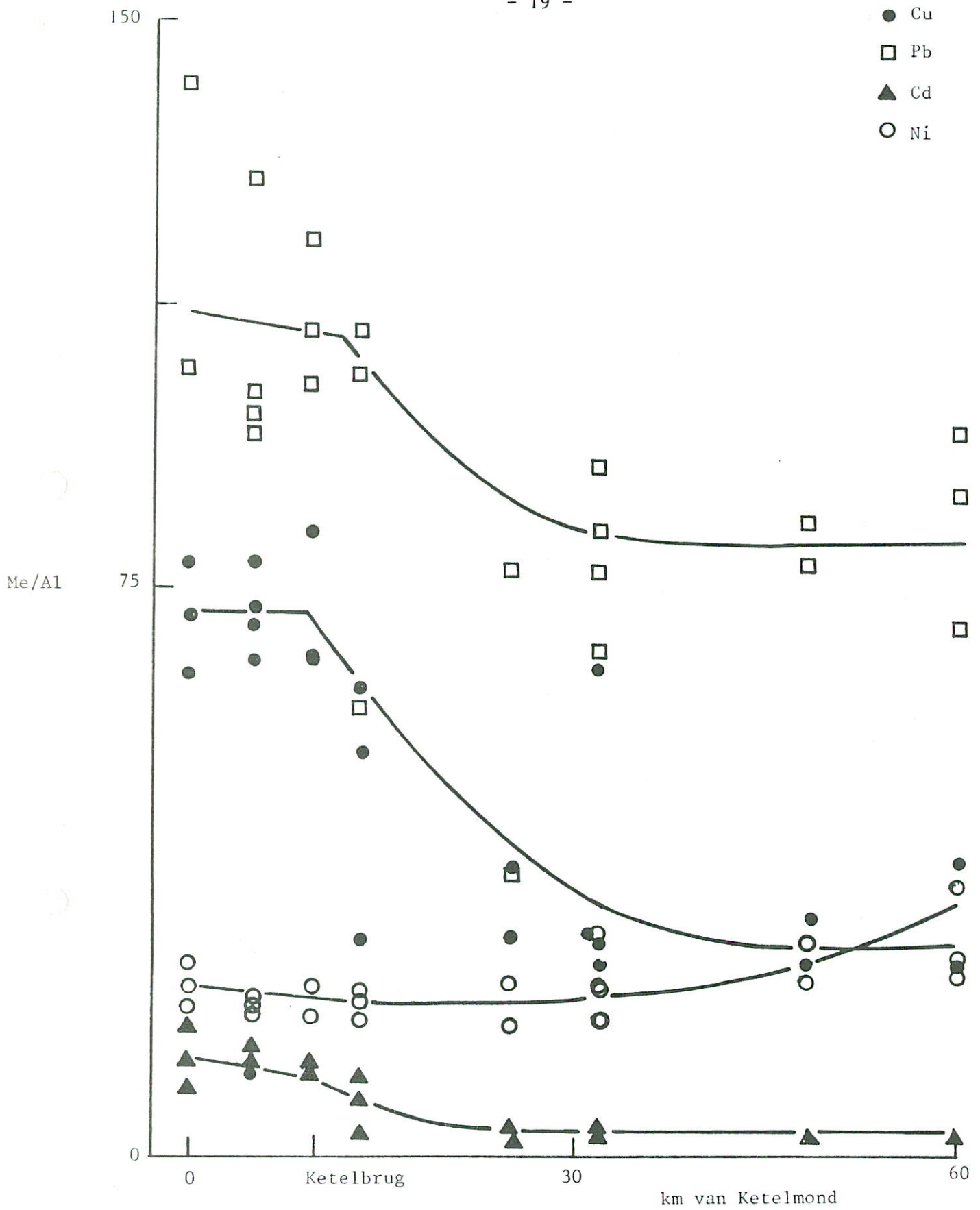
Figuur 9. De correlatie tussen het gehalte aan koper in het zwevende slib en het zwevend slibgehalte in het water.

In het Biesbosch gebied en op de Maas zijn de verschillen in de gehalten tussen het zwevende slib en die in het afgezette sediment niet erg groot (tabel 5), in de richting van de Haringvlietdam worden deze echter groter. Het is niet uitgesloten dat dit veroorzaakt wordt door verschillen in bijmenging van ouder materiaal (met lagere gehalten) aan het zwevende en afgezette slib.

De resultaten van de drie scanningen in het IJsselmeer zijn weergegeven in tabel 6. De gradiënten in de gehalten aan metalen in het zwevende slib zijn in het IJsselmeer aanzienlijk groter dan die in het Haringvliet. In de Ketelmond zijn de gehalten aan cadmium, zink en nikkel hoger dan die in het zwevende slib van de Rijn. De gehalten aan opgeloste metalen (vooral cadmium en zink) tenderen in het Ketelmeer naar iets lagere waarden dan in het Nieuwe Merwede gebied. Een mogelijke oorzaak hiervoor zou kunnen zijn een adsorptie van de opgeloste metalen aan het zwevende slib in het IJssel-Ketelmeer gebied. De relatieve daling in de gehalten over het traject Ketelmond-Afsluitdijk is des te groter naarmate de verschillen in metaalgehalten tussen het zwevende slib van de IJssel en het afgezette sediment in het IJsselmeer groter zijn. Deze resultaten kunnen verklaard worden met een bijmenging van geërodeerd bodemmateriaal aan het zwevende slib. Voor nikkel zijn de verschillen vrij gering en voor dit metaal nemen de gecorrigeerde gehalten (Ni/Al) toe in de richting van de Afsluitdijk (figuur 10). Deze toename wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een adsorptie van opgelost nikkel aan het zwevende slib. Voor andere metalen zoals cadmium en zink treedt dit proces waarschijnlijk ook op (zie paragraaf 2.5.1), maar omdat de bijmenging met bodemmateriaal overheerst, kan deze adsorptie niet worden vastgesteld door middel van analyse van het zwevende slib.

Het is nog niet duidelijk in welke mate algen van invloed zijn op de gehalten aan metalen in het zwevende slib. Enkele resultaten voor lood en cadmium laten systematische variaties in de gehalten in het IJsselmeer zien (figuren 11 en 12). Over het traject Ketelmond-Afsluitdijk dalen de gehalten voor lood van 370 tot 50 $\mu\text{g/g}$ en voor cadmium van 50 tot 1 $\mu\text{g/g}$. Voor de andere metalen zijn de analyse-resultaten nog niet binnen. Wel blijkt reeds uit deze resultaten dat de gehalten aan metalen in de algen lager zijn dan die in het zwevende slib; algen werken "verdunnend" op de metaalconcentraties.

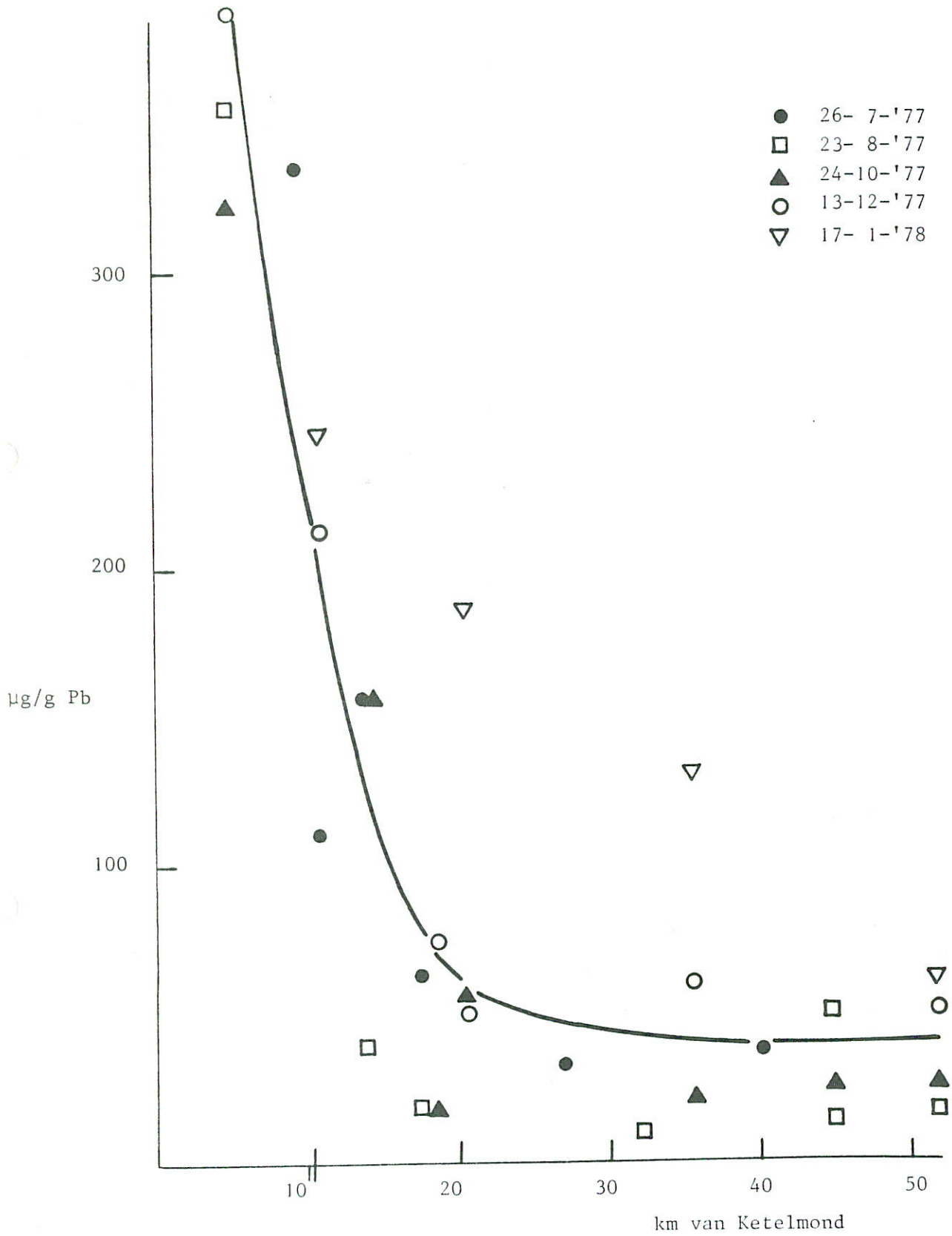
Nader onderzoek zal moeten uitwijzen in hoeverre de metaalconcentraties in algen tot stand komen tengevolge van puur fysisch-chemische adsorptieprocessen dan wel door actieve opname door deze organismen.



Figuur 10. De relatieve gehalten (metaal/aluminium) in zwevend slib van het IJsselmeer.

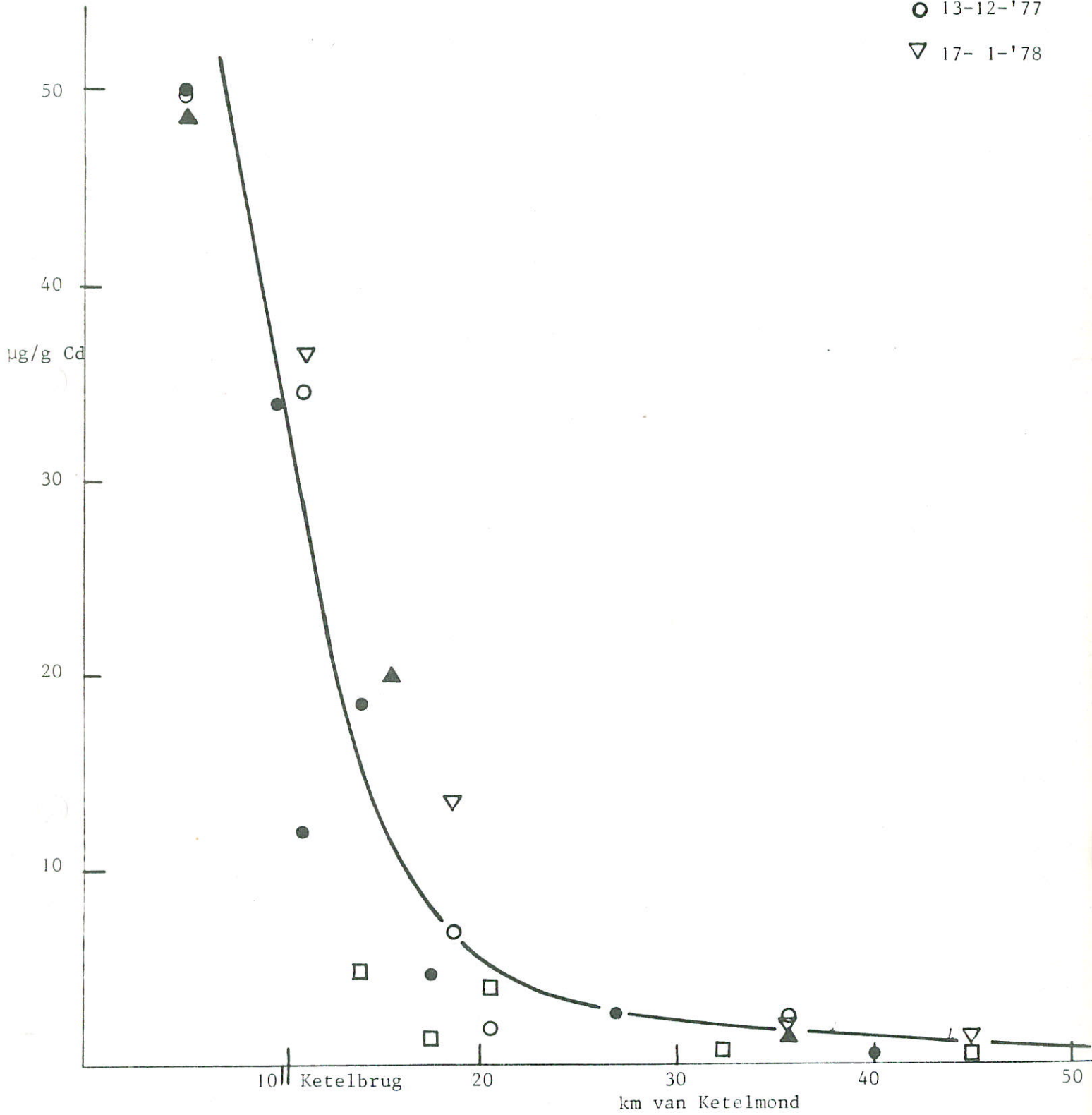
Monstername 28-3 t/m 1-4	Zn µg/g	Cu µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	Ni µg/g	Mn µg/g	Hg µg/g	P %	Al %	Fe %
TG 1151	2379	352	513	61.2	99.0	1096	7.54	0.78	4.91	4.26
TG 1152	2633	376	522	61.3	98.8	1040	8.90	0.75	5.18	4.27
TG 1158	2427	336	469	53.8	93.8	1369	7.85	0.80	4.78	3.88
TG 1154	2375	340	567	54.3	95.6	1250	8.00	0.87	5.19	4.23
TG 1157	1752	202	388	28.7	80.4	2774	5.51	0.70	3.77	3.59
TG 1153	1237	115	302	12.2	71.1	1908	3.41	0.59	3.93	3.47
TG 1156	1381	209	297	13.8	94.6	3347	3.30	0.57	3.27	3.10
TG 1155	715	53	147	4.8	54.5	2187	1.71	0.59	2.11	1.95
Monstername 25-7 t/m 29-7										
TG 2435	2123	267	479	55.6	87.5	2619		0.76	3.40	3.04
TG 2434	2472	337	556	61.5	90.3	2232		0.76	4.30	3.33
TG 2436	2293	313	458	47.2	84.7	2470		0.72	3.80	3.15
TG 2437	788	70	142	6.7	49.4	2264		0.36	2.40	2.03
TG 2441	837	76	155	7.7	45.8	2054		0.39	2.00	1.82
TG 2438	735	63	146	5.5	49.8	2346		0.47	2.20	1.74
TG 2440	637	60	148	4.9	53.6	2265		0.42	1.90	1.66
TG 2439	439	47	114	2.7	42.3	3185		0.67	1.20	1.19
Monstername 12-12 t/m 17-12										
TG 4467	1845	333	775	45.9	116.9	1078		0.76	5.20	4.19
TG 4468	2459	320	710	55.4	91.2	933		0.71	4.90	3.88
TG 4469	2569	339	765	55.5	94.6	1321		0.96	5.14	4.93
TG 4470	2332	317	677	53.9	93.6	1003		0.97	5.16	4.25
TG 4471	1022	90	250	6.3	58.4	2383		0.61	3.44	2.74
TG 4472	553	56	150	5.3	51.5	1730		0.52	2.19	1.76
TG 4473	566	59	168	5.3	53.1	2126		0.60	2.31	1.74
TG 4474	575	59	151	5.2	50.9	1970		0.54	2.30	1.73

Tabel 6. De gehalten aan metalen in zwevend slib van het IJsselmeer



Figuur 11. De gehalten aan lood in algen op het IJsselmeer

- 26- 7-'77
- 23- 8-'77
- ▲ 24-10-'77
- 13-12-'77
- ▽ 17- 1-'78



Figuur 12. De gehalten aan cadmium in algen op het IJsselmeer

2.3 Gehalten aan metalen in het poriënwater

2.3.1 Inleiding

De metalen die in oplossing in het poriënwater aanwezig zijn, zijn vooral van belang bij het tot standkomen van metaalniveaus in bodemorganismen (figuur 1, interactie I 6).

Daarnaast speelt het poriënwater een rol bij het tot standkomen van metaalgehalten in het oppervlaktewater. Poriënwater kan vrijkomen bij natuurlijke processen als erosie (interactie I 5) en bij baggerwerkzaamheden. De in de literatuur gepubliceerde gegevens over metalen in poriënwater zijn maar zeer gering in aantal. Over de processen die de loskoppeling van de metalen (en nutriënten) vanuit het slib aan het poriënwater veroorzaken, zijn de inzichten nog onvolledig.

2.3.2 Monsternamen

Poriënwatermonsters uit de Nieuwe Merwede, de Amer, het Hollands Diep en het Haringvliet zijn genomen op 3-3, 14-4, 12-5, 26-5 en 9-6. Het IJsselmeer en het Ketelmeer zijn bemonsterd in de periode van 20 tot 28 september. In alle gevallen zijn profielen van het sediment genomen met de "Jenkins-mudsampler" (figuur 13). Deze profielen, met een lengte variërend van 30 tot 50 cm, werden in stukken van 10 cm verdeeld, waaruit het poriënwater werd verzameld.

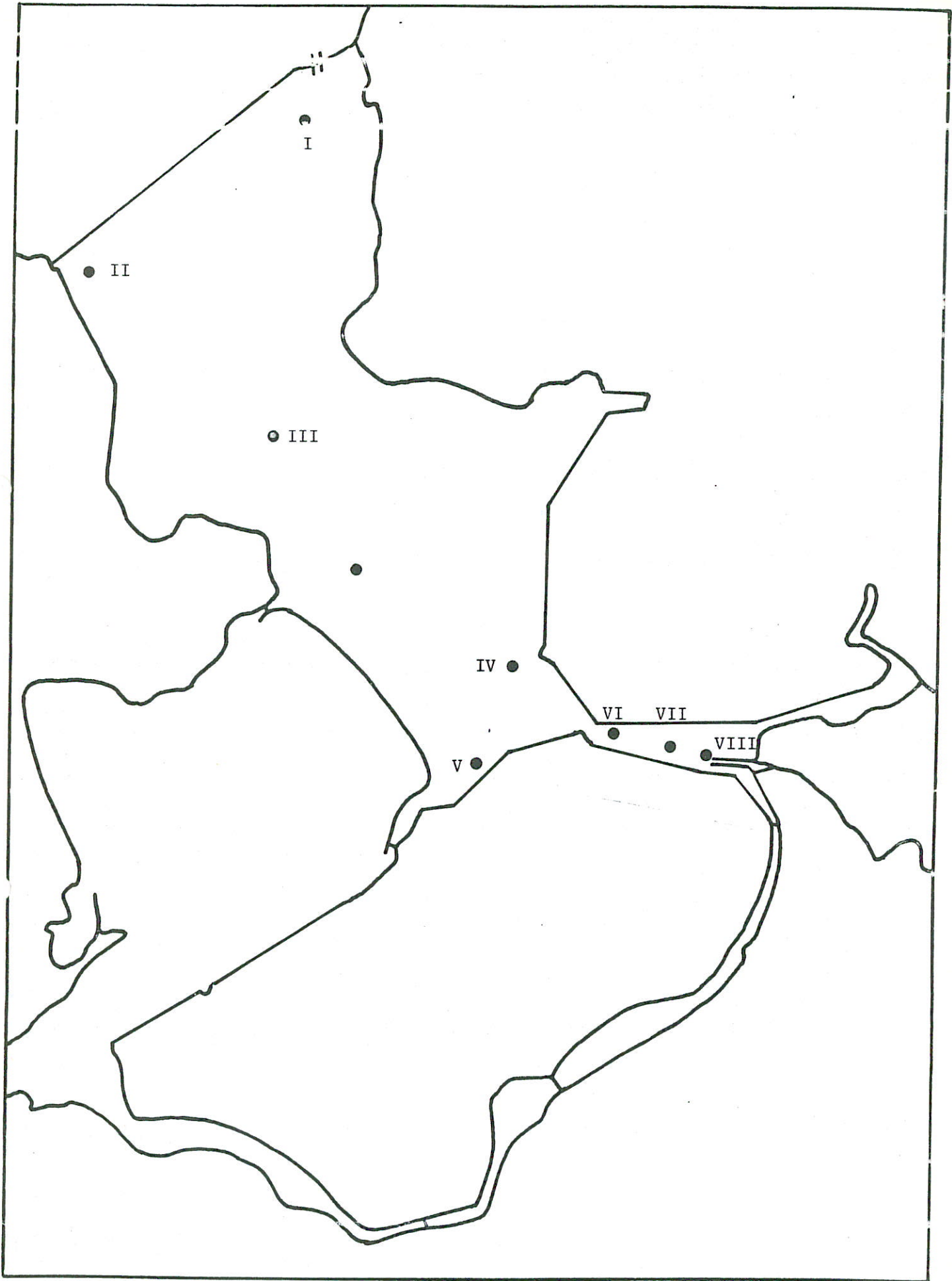
2.3.3 Resultaten

De gehalten aan metalen vertonen zowel met de diepte in het sediment als binnen één lokatie sterke variaties. De resultaten vermeld in de tabellen 7 (Haringvlietbekken) en 8a (IJsselmeer) hebben betrekking op de gemiddelde gehalten in de genomen profielen. Voor het IJsselmeer zijn in tabel 8b tevens de maximum en minimum gehalten weergegeven.

De resultaten van het Haringvlietbekken zijn reeds besproken in het eerste interimrapport van oktober 1977. Het meest opvallende resultaat was de toename van de gehalten in de richting van de Haringvlietdam.

In het IJsselmeer liggen de gehalten in het poriënwater op ongeveer eenzelfde niveau als in het Haringvlietbekken.

In het IJsselmeer nemen de gehalten af in de richting van de Afsluitdijk. Gehalten aan kwik liggen in alle gevallen beneden de bepalingsgrens van 0.1 µg/l. Opvallend zijn de hoge gehalten aan arseen en chroom in vrijwel alle poriënwatermonsters uit het IJsselmeer. Hoge gehalten aan metalen worden over het algemeen aan-



Figuur 13. Bemonsteringspunten van het poriënwater in het IJsselmeer

	Zn(µg/l)	Cu(µg/l)	Ni(µg/l)	Pb(µg/l)	Cd(µg/l)	As(µg/l)	Cr(µg/l)	Ca(mg/l)	pH
I	8.1-16.1	6.4-7.8	46 -48	7.5- 8.8	<0.5	10.9	11.9	118	6.9
II	<10.7	5.3-5.8	8.2-11	10.8	0.9-1.1	8.0	21.9	188	7.1
III	3 -11.6	<2.1	<4.6	5.3- 6.9	1.2	17.2	6.9	107	7.0
IV	7.3-13.5	1.9-2.7	1.3- 5.0	9.8-11	2.6	25.0	16.2	281	7.1
VI	13- 16	6.9-7.6	5.7- 8.8	3.1- 5.4	1.0	22.3	20.9	183	7.1
VII	21- 25	5.2-6.3	35.1	2.7	2.9	10.5	11.6	300	7.0
VIII	24- 29	19	86	7.6	3.4	22.2	6.1	297	7.0

Tabel 8a. Gemiddelde gehalten aan enkele zware metalen in poriënwatermonsters verzameld in het IJsselmeer. In enkele gevallen liggen de gemeten concentraties onder de bepalingsgrens; voor deze gevallen werd de concentratie gelijk aan nul resp. gelijk aan de bepalingsgrens gesteld om op deze wijze een gemiddelde range te berekenen.

	Zn(µg/l)	Cu(µg/l)	Ni(µg/l)	Pb(µg/l)	Cd(µg/l)	As(µg/l)	Cr(µg/l)	Ca(mg/l)	pH
I	<10.7-32.2	<2.1-19.3	< 4.6-48.5	<2.7-15.7	<0.5	3.4-17	3.5-17.8	31-212	6.7-7.0
II	<10.7	<2.1-11.3	< 4.6-23.0	5.0-16.3	<0.5-1.3	4.7-17	4.3-65.5	165-214	7.0-7.2
III	<10.7-15.1	<2.1	< 4.6	<2.7-19.1	<0.5-2.9	8.2-24	3.0-13.6	92-128	6.9-7.1
IV	<10.7-24.0	<2.1- 4.7	< 4.6- 6.5	<2.7-30.0	1.1-2.9	5.0-46	5.5-26.0	140-404	7.0-7.1
VI	<10.7-29.4	<2.1-21.8	< 4.6-27.9	<2.7-18.8	<0.5-2.5	1.0-42	2.8-24.0	104-216	7.0-7.2
VII	<10.7-39.6	<2.1-18.6	21.9-62.5	<2.7	<0.5-9.1	2.9-22	5.2-19.0	102-517	6.8-7.1
VIII	<10.7-57.3	3.5-38.6	29.3-134	5.2-11.0	<0.5-6.3	3.4-40	3.2-10.0	100-514	6.8-7.1

Tabel 8b. Minimum en maximum waarden voor de gehalten aan enkele zware metalen in poriënwatermonsters verzameld in het IJsselmeer. Voor de lokaties zie figuur 13.

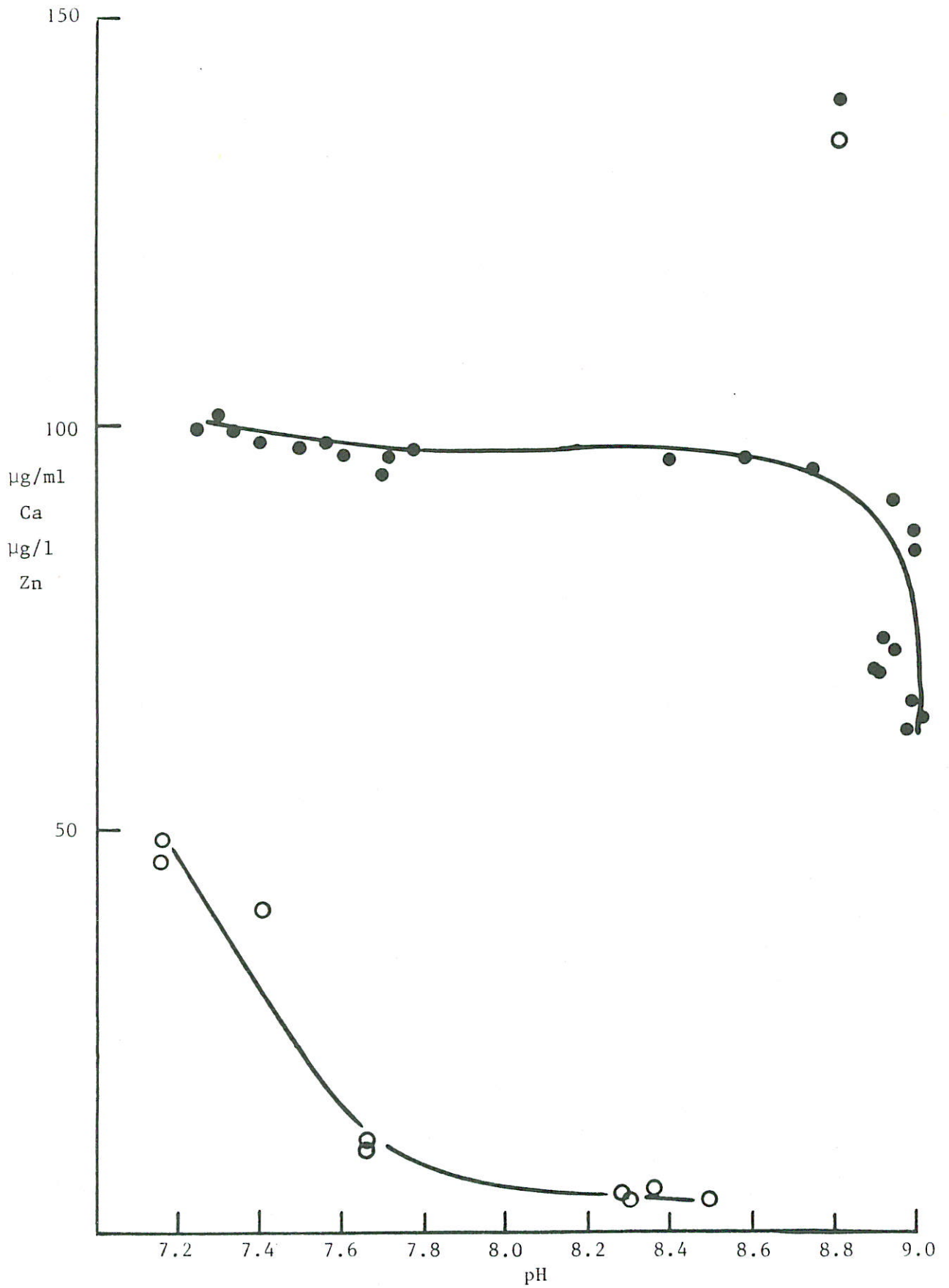
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Si	O-P	NH ₃	N
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	
Gorkum	< 16	10.3	< 6.8	< 4.0	< 0.8	14.1	2200	47.5	5
Werkendam (BM 13)	< 16	< 3.2	18.5	< 4.0	1.3	-	-	-	6
Spiersluis (H 5)	< 16	< 3.2	< 6.8	< 4.0	1.2	-	-	-	6
NM 15	< 16	< 3.2	15	18.0	6.5	16.8	1300	212	6
Waalwijk	< 16	5.0	22	20	3.8	16.8	1190	101	6
Geertruidenberg	< 16	4.0	38	< 4.0	2.5	17.0	1440	91	6
Noordschans (H 8)	< 16	< 3.2	18	17	> 2.8	12.5	1300	26.9	6
Stellendam	125	7.0	20	60	2.7	17.8	1730	24.5	6
Middelharnis	67	9.5	20	106	6.7	13.3	1970	8.2	4
Haringvlietbrug	76	10.0	15	126	> 7	12.0	718	46.2	7

Tabel 7. Gemiddelde gehalten aan enkele zware metalen en nutriënten in poriënwatermonsters verzameld in het Haringvlietbekken. N is het monsteraantal.

getroffen in het Ketelmeer en voor een beperkt aantal metalen ook ter hoogte van de Afsluitdijk. pH verschillen tussen het poriënwater en het oppervlaktewater zijn vooral hoog ter hoogte van de Afsluitdijk; in de zomer kan het verschil tot 2 eenheden oplopen.

Lage pH's in het IJsselmeergebied worden waarschijnlijk veroorzaakt door de grote toevoer van afgestorven algen (gemakkelijk afbreekbaar) aan het sediment. De hoge kalkgehalten zullen waarschijnlijk een bufferende werking uitoefenen, waardoor slechts in incidentele gevallen de pH beneden de 6.9 komt. Op grond van de verkregen inzichten bij het inventariserende onderzoek zijn waarschijnlijk de volgende processen van belang voor de mobilisatie van metalen in het afgezette sediment:

- Aard van de binding van de metalen aan het slib
- de pH van het poriënwater
- de aard en de hoeveelheid aan organische complexvormers in het poriënwater



Figuur 14. De correlatie tussen de pH en het zink- en calciumgehalte in het IJsselmeer.

2.4 Gehalten aan metalen in het oppervlaktewater

2.4.1 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 (interactie I 7 en I 6, figuur 1).

De gehele geochemie van de metalen in het oppervlaktewater is vrij complex (interacties I 5, I 3 en I 2). Adsorptieprocessen geven aanleiding tot een daling in de gehalten, terwijl een afgifte vanuit het poriënwater een verhoging veroorzaakt. Daarnaast kunnen algen door hun grote biomassa 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.

2.4.2 Monsternamen

Monsters van het oppervlaktewater zijn genomen tijdens de monsternamen van het zwevende slib in het Haringvlietbekken en in het IJsselmeer. Daarnaast zijn in ander verband tweemaandelijks monstercampagnes in het IJsselmeer uitgevoerd. De resultaten van dit laatste onderzoek worden ook in dit interimrapport opgenomen.

2.4.3 Resultaten

De gemiddelde gehalten aan metalen in het oppervlaktewater van het Haringvlietbekken zijn weergegeven in tabel 9a. In het Haringvlietbekken dalen de gehalten aan zink sterk in de richting van de Haringvlietdam. Voor de andere metalen is er geen sprake van duidelijke gradiëntsituaties. In het IJsselmeer zijn de gradiënten in de metaalgehalten groter (tabel 9b). Voorbij de Ketelbrug liggen de cadmiumgehalten beneden de huidige bepalingsgrens van de analysemethode (0.2 µg/l). Op grond van de gradiënten in de cadmiumgehalten van de algen moet echter worden aangenomen, dat over het traject Ketelbrug-Afsluitdijk nog een aanzienlijke daling in de gehalten aan cadmium optreedt. De grote verschillen tussen het Haringvlietbekken en het IJsselmeer worden waarschijnlijk veroorzaakt door de grote verschillen in pH. In het Haringvliet stijgt de pH met ongeveer 0.5 eenheid, terwijl deze stijging in het IJsselmeer ongeveer 1.5 eenheid bedraagt (zie ook figuur 14).

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	As	Cr	pH
Werkendam	69.7	4.6	6.1	1.3	1.6	2.3	2.7	7.4
Geertruidenberg	41.0	2.9	14.0	3.1	0.2	5.3	0.6	7.6
Dordtsche Biesbosch	52.0	3.4	6.4	2.0	0.8	2.1	2.9	7.5
Haringvlietbrug	30.0	2.8	6.6	2.5	0.3	2.9	1.8	7.7
Haringvlietdam	25.0	2.8	5.0	3.4	0.6	3.1	1.1	8.0

Tabel 9a. Gemiddelde gehalten aan opgeloste metalen in het Haringvlietbekken (in µg/l).

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	As	Cr	pH
Mond Keteldiep	48.0	4.8	5.7	1.1	0.37			
			-	-	-	2.6	1.9	7.4
			6.1	1.6	0.41			
Ketelmeer	36.2	5.0	6.4	1.8	0.22			
			-	-	-	3.8	1.8	7.55
			6.9	2.0	0.35			
Begin IJsselmeer	15.7	3.9	4.4	0.3	0.05			
				-	-	4.0	1.3	8.0
				1.0	0.21			
Afsluitdijk	3.4	5.0	5.1	0.9		2.9	0.5	
	-		-	-	<0.2	-	-	8.8
	6.0		5.6	1.4		3.2	0.9	

Tabel 9b. Gemiddelde gehalten aan opgeloste metalen in het IJsselmeer (in µg/l).

De adsorptie van metalen aan slib is sterk pH-afhankelijk (figuur 15), waardoor er in het IJsselmeer significante correlaties bestaan tussen de pH en bijvoorbeeld het zinkgehalte. Of de algen bij de daling in de gehalten een actieve rol spelen is nog onbekend (zie ook paragraaf 2.2.3).

In paragraaf 2.5 zal nader op de pH van oppervlaktewateren worden ingegaan.

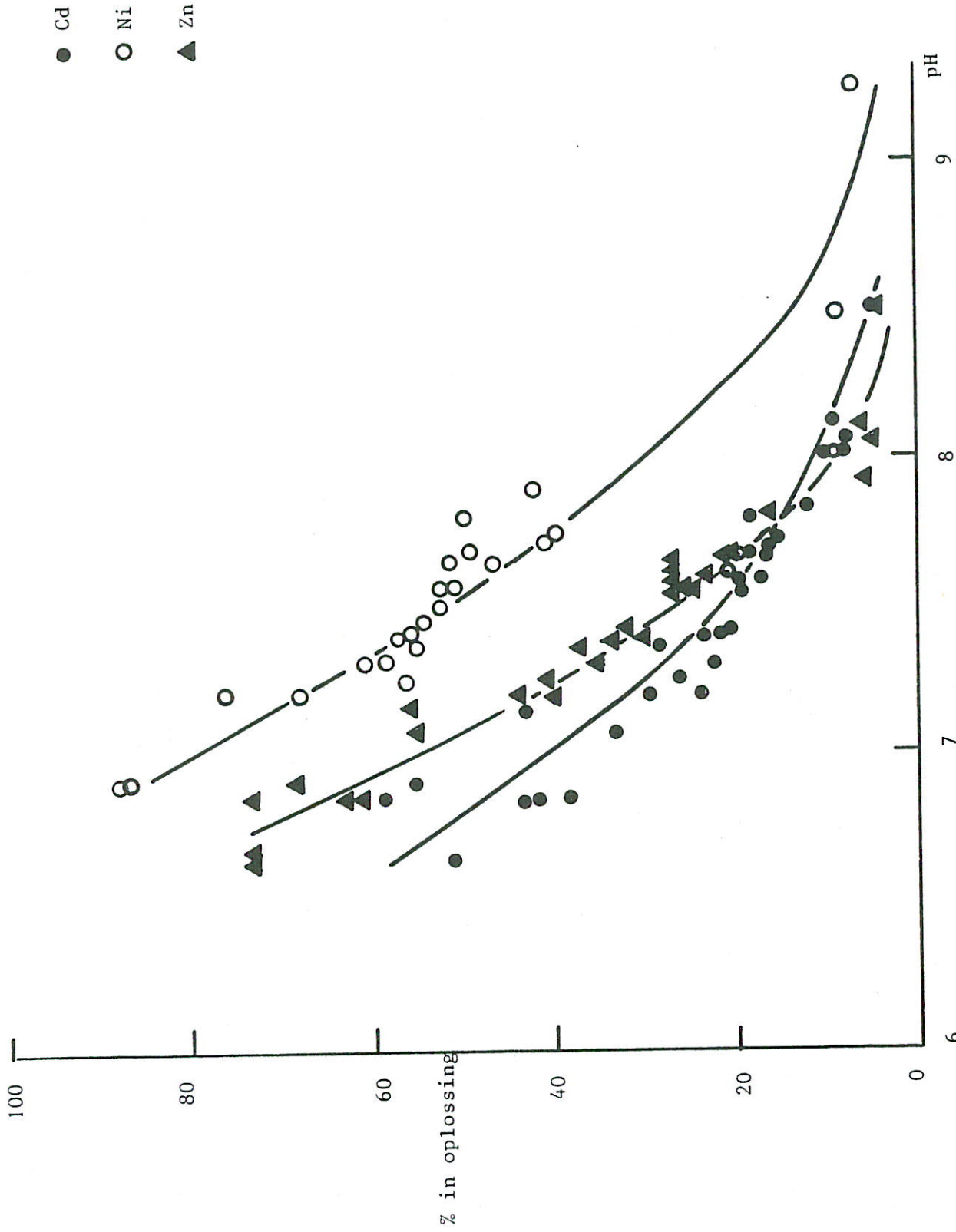
2.5 Resultaten van onderzoeken verricht in ander verband

2.5.1 De adsorptie van metalen aan slib

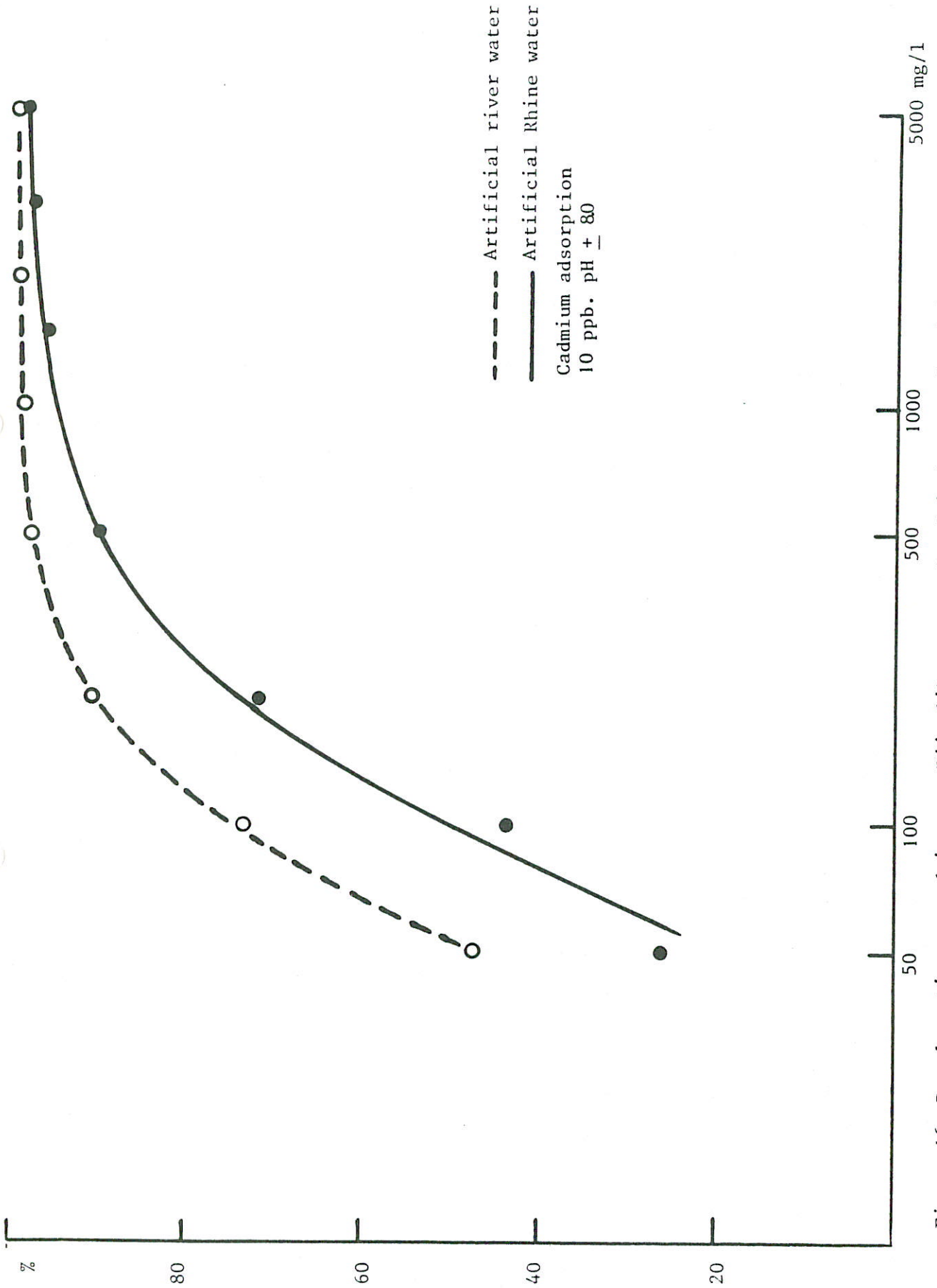
De resultaten van het oppervlaktewater- en zwevende slibonderzoek geven aan dat er in sedimentatiebekkens een overgang plaats vindt van opgeloste metalen naar het zwevende slib. Er zijn tevens aanwijzingen (figuur 14), dat de pH van het oppervlaktewater hierbij een belangrijke rol speelt.

In ander verband zijn onderzoeken verricht naar de invloed van de pH op de adsorptie van cadmium, zink en nikkel aan slib. Bij deze experimenten werd radioactief gemerkt metaal aan een slibsuspensie (100 mg/l) toegevoegd. De daling in de gehalten aan toegevoegd metaal werd gemeten na een periode van 2 dagen. De resultaten van deze proeven, waarbij slib van de Rijn werd gesuspendeerd in kunstmatig rivierwater, zijn weergegeven in figuur 15. De daling in hoeveelheid toegevoegd metaal is sterk afhankelijk van de pH. Vooral over het bereik zoals we dat in het IJsselmeer aantreffen is de adsorptie van deze drie metalen sterk afhankelijk van de pH. In het Haringvliet, waar de pH-variatie veel geringer is, zullen dergelijke adsorptieprocessen dan ook in mindere mate optreden.

De resultaten van deze experimenten mogen echter niet zonder meer worden geëxtrapoleerd naar natuurlijk Rijnwater. Het gebruikte rivierwater is gemiddeld rivierwater waarin de tropische rivieren met hun lage ionenconcentraties sterk domineren. De hogere kationenconcentratie van de Rijn zal niet van grote invloed zijn op de mate van adsorptie, echter wel de hogere anionenconcentratie en met name de hoge chlorideconcentratie. De chlorideionen kunnen ongeladen metaalcomplexen vormen die niet aan het slib adsorberen (CdCl_2^0). De vorming van dergelijke complexen is waarschijnlijk de reden voor de minder sterke adsorptie als uitgegaan wordt van kunstmatig Rijnwater bij de proeven: in dit geval adsorbeert het element cadmium aanzienlijk minder aan slib (figuur 16). Wel kan worden verwacht dat het zelfde kwalitatieve beeld blijft optreden: een sterke pH-afhankelijkheid van de adsorptie.



6
Figuur 15. De adsorptie van cadmium, zink en nikkel aan Rijnslib gesuspendeerd in kunstmatig rivierwater als functie van de pH.



Figuur 16. De adsorptie van cadmium aan Rijnslib gesuspendeerd in kunstmatig rivierwater en in kunstmatig Rijnwater.

2.5.2 De koolstofcyclus in het IJsselmeer

Uit de voorlopige resultaten van het veldonderzoek en van de laboratoriumproeven komt naar voren, dat met name de pH van groot belang is bij het tot standkomen van metaalgehalten in het IJsselmeer.

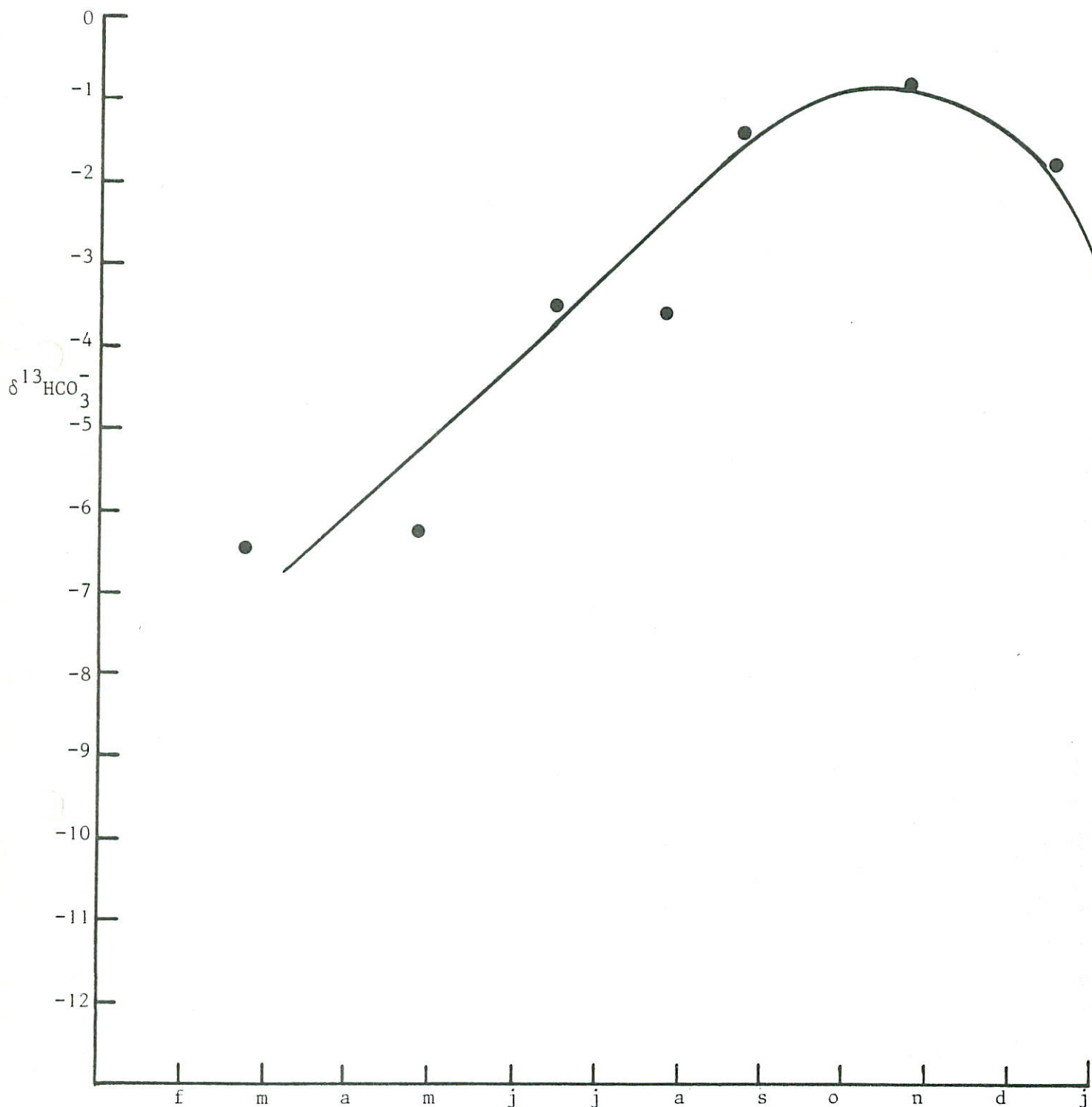
De pH van oppervlaktewater wordt bepaald door reacties in het $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ systeem. In het IJsselmeer moet met de volgende vier processen rekening worden gehouden om tot een model van de pH in het oppervlaktewater te komen.

- Afgifte van CO_2 aan de atmosfeer
- Opname van CO_2 door algen
- Afgifte van CO_2 uit het sediment: erosie en vrijkomen van poriënwater
- Precipitatie van calciumcarbonaat in het IJsselmeer

Met behulp van stabiele isotopengeochemie is voor het IJsselmeer inzicht verkregen in de relatieve bijdrage van deze vier processen.

In de watermonsters genomen tijdens de tweemaandelijksse scanningen van het oppervlaktewater zijn de isotopensamenstelling van het opgeloste bicarbonaat en die van het water bepaald. Incidenteel zijn ook tritiumbepalingen alsmede enkele C-14 analyses uitgevoerd. In het afgezette sediment werd de isotopensamenstelling van de kalkfractie bepaald. Uit de stabiele isotopensamenstelling van de kalk en het C-14 gehalte blijkt dat in het noorden van het IJsselmeer een intensieve kalkprecipitatie optreedt. Deze kalkprecipitatie treedt alleen op in de zomer en bij pH's rond de 9 (figuur 17).

De isotopensamenstelling* van het opgeloste bicarbonaat vertoont een seizoensinvloed. Als voorbeeld is in figuur 17 de isotoopsamenstelling van het opgeloste bicarbonaat in 1977 weergegeven. Over de periode van maart tot september stijgt de δ^{13} waarde van het opgeloste bicarbonaat door de activiteit van algen die vooral het lichte ^{12}C isotoop opnemen. Na de algenbloei daalt de δ^{13} waarde van het opgeloste bicarbonaat vrij snel. Deze daling is waarschijnlijk mede het gevolg van het vrijkomen van poriënwater met het hierin opgeloste bicarbonaat, dat een lage δ^{13} waarde heeft. Onderzoek in 1978 zal moeten uitwijzen of deze daling in de δ^{13} waarde ook gepaard gaat met een verhoging in de gehalten aan opgeloste metalen en fosfaat. Deze twee laatste zijn ook in hogere concentraties dan in het oppervlaktewater aanwezig.



Figuur 17. De stabiele isotoopsamenstelling van koolstof in bicarbonaat in het IJsselmeer ter hoogte van de Afsluitdijk: februari 1977-januari 1978.

3 Conclusies uit het onderzoek van 1977 en richtingen van onderzoek voor 1978

3.1 Conclusies uit het onderzoek van 1977

Zware metalen komen op een groot aantal verschillende manieren in het aquatische milieu voor. Voor het geochemische onderzoek zijn een vijftal reservoirs van belang: het zwevende slib, het afgezette slib, het oppervlaktewater en het poriënwater van de abiotische, en het fytoplankton van de biotische reservoirs. Het geochemische onderzoekprogramma bestaat uit een drietal elkaar overlappende fasen: een inventarisatie van de gehalten in de verschillende reservoirs (figuur 1), een onderzoek naar de interacties tussen de reservoirs en een modelmatige beschrijving van de vijf reservoirs, tesamen met hun interacties.

In 1977 bestond het onderzoek uit een inventarisatie van de gehalten in de verschillende reservoirs. Hierbij kon geen aandacht worden besteed aan procesmatig onderzoek. Op grond van de in 1977 verkregen resultaten kunnen een aantal globale conclusies, ook met betrekking tot de interacties, worden getrokken. Deze worden hieronder puntsgewijs weergegeven.

In paragraaf 3.2 worden de conclusies geëvalueerd en worden richtingen van onderzoek aangegeven. In tabel 10 is een overzicht van de verschillende onderzoeken en hun betekenis voor de verschillende onderdelen van figuur 1 weergegeven.

- Er bestaat een verband tussen de gehalten aan metalen in het zwevende slib en de concentratie aan zwevend slib in de rivier.
- De verschillen in de gehalten in het zwevend slib en die in het afgezette sediment zijn vrij gering voor de Nieuwe Merwede en de Amer, maar worden gaanderweg groter in de richting van de Haringvlietdam. Eenzelfde effect wordt gevonden in het IJsselmeer.
- In het Haringvlietbekken nemen de gehalten aan opgelost zink af in de richting van de Haringvlietdam. In het IJsselmeer dalen naast de gehalten aan zink ook die aan koper en in mindere mate die aan nikkel. Er zijn aanwijzingen, verkregen door analyse van algenmateriaal, dat ook de gehalten aan lood in de richting van de Afsluitdijk dalen.
- De gehalten aan lood en cadmium in algen van het IJsselmeer nemen sterk af over het traject Ketelmeer-Afsluitdijk (over de andere metalen zijn nog geen gegevens beschikbaar).

Onderzoek	Reservoirs			Interacties							
	Zwevend slib	Oppervlakte water	Afgezet slib	Poriën- water	Fyto plankton	I 1	I 2/I 3	I 4	I 5	I 6	I 7
Veldonderzoek zwevend slib	x	x			x	x			x		x
Bindingsvormen metalen zwevend slib	x					x					x
Bindingsvormen metalen afgezet slib									x		
Adsorptie proeven oppervlakte water			x	x					x		x
Adsorptie proeven poriënwater									x		
Bindingsvormen metalen poriën- water											
Bindingsvormen metalen oppervlak- te water		x							x		x
Selectieve sedi- mentatie											x

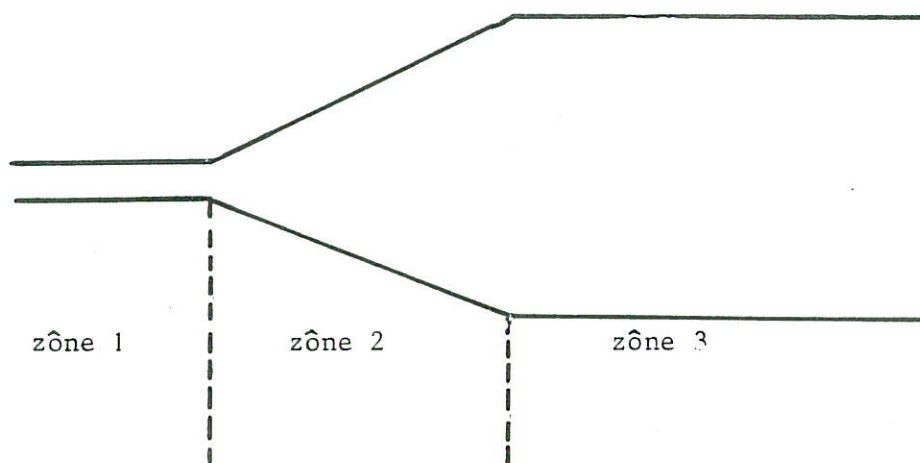
Tabel 10. Globaal overzicht van de verschillende onderzoeken tijdens de tweede fase van het onderzoekprogramma.
x = van direct belang voor het desbetreffende onderdeel van figuur 1.

- De gehalten in algen aan lood en cadmium zijn lager dan die in het zwevende slib.
- In de richting van de Haringvlietdam en in de richting van de Afsluitdijk nemen in beide bekkens de absolute gehalten aan metalen in het zwevende slib af. In het IJsselmeer nemen de voor korrelgrootte gecorrigeerde gehalten aan nikkel over dit traject toe.
- De gehalten aan metalen in het bodemslib van het Haringvlietbekken zijn aanzienlijk hoger dan die in het IJsselmeer.
- In het bodemslib zijn, in beide bekkens, de gehalten aan cadmium het sterkst gestegen.
- Zowel in het Haringvliet als in het IJsselmeer nemen de gehalten in het bodemslib af in de richting van resp. de Haringvlietdam en de Afsluitdijk. De daling is het sterkst in het IJsselmeer.
- De gehalten aan metalen in het poriënwater vertonen regionaal grote verschillen. In het Haringvlietbekken wordt geen correlatie gevonden tussen de gehalten in het poriënwater en die in het sediment, voor het IJsselmeer is er wel sprake van een (geringe) correlatie.

3.2 Richtingen van onderzoek voor 1978

3.2.1 Zwevend slib en oppervlaktewater

Op grond van de inzichten verkregen bij de inventarisatie is het mogelijk om een sedimentatiebekken in een drietal zônes met verschillen in geochemisch-hydrodynamisch gedrag van de zware metalen te verdelen (figuur 18).



Figuur 18. Zônes met verschillen in geochemisch-hydrodynamisch gedrag van de zware metalen in een sedimentatiebekken.

Zône 1: Aanvoer van zware metalen in opgeloste toestand en gebonden aan het slib. Dit gebied omvat in hoofdzaak de eigenlijke rivier, waar met uitzondering van achter de kribben geen belangrijke sedimentatie van slib plaatsvindt.

Zone 2: In dit gebied, voor de Rijn het Nieuwe Merwede gebied en voor de IJssel het Ketelmeer, treedt door de afname van de stroomsnelheid een sterke sedimentatie op.

Zône 3: Het gebied met een relatief grote verblijftijd van het water. Tengevolge hiervan kunnen in dit gebied grote hoeveelheden algenmateriaal ontstaan. Dit proces is vooral van belang voor het IJsselmeer. Voor de metalen is met name de door algenbloei geïnduceerde pH-toename van belang en tevens de opname van metalen door de algen.

Elk van deze drie zônes vraagt een eigen aanpak van het procesmatige onderzoek. In zône 1 bestaat het veldonderzoek uit het opstellen van tijdreeksen, waarmee

de relatie tussen de metaalgehalten en parameters als waterafvoer, temperatuur en pH kunnen worden vastgesteld.

In zône 2 treedt een sterke sedimentatie (interactie I 1) op. Het is niet uitgesloten dat hierbij de grovere bestanddelen van het zwevende slib bij voorkeur bezinken, waardoor de fijnere bestanddelen die hoger belast zijn met metalen het bekken naar binnen worden getransporteerd. Op dit punt is nader veldonderzoek gecombineerd met ondersteunend laboratoriumwerk noodzakelijk. Theoretische berekeningen over de sedimentatie van slib kunnen meer inzicht in de procesgang verschaffen.

In zône 3 treden geochemisch gezien de grootste veranderingen op. De algenbloei induceert een toename in de pH (samen met enkele andere processen, zie paragraaf 2.5.2), die waarschijnlijk mede verantwoordelijk is voor de daling in de opgeloste gehalten aan metalen (interactie I 2/I 3). Daarnaast nemen algen actief of passief metalen op (interactie I 7), die na afsterven van de algen in het bodemsediment terecht komen, dan wel weer in opgeloste toestand (ten dele als complexe metaalverbindingen) aan het oppervlaktewater worden afgegeven. Het veldonderzoek in dit gebied zal bestaan uit het opstellen van tijdreeksen om de verschillen tussen de zomer- (wel algenbloei) en de winterperiode (geen algenbloei) vast te leggen. Daarnaast is aanvullend laboratoriumonderzoek over de adsorptie van metalen aan zwevend slib en algenmateriaal gewenst. Gegevens over de aard van de metaalcomplexen zijn nodig voor de procesbeschrijving van de adsorptie en waarschijnlijk ook voor de beschrijving van de opname van metalen door organismen.

3.2.2 Afgezet slib en poriënwater

Bij het onderzoek in 1977 zijn grote regionale verschillen in de gehalten aan metalen in het poriënwater geconstateerd. Op grond van deze eerste resultaten, die nog gevolgd worden door die van een tweede onderzoek tijdens de winterperiode, zijn reeds enkele richtingen van onderzoek aan te geven.

De loskoppeling van de metalen wordt waarschijnlijk door de volgende factoren beïnvloed:

- de aard van de binding van de metalen aan het slib
- de pH van het poriënwater
- de aard en de hoeveelheid aan organische complexvormers in het poriënwater.

- De volgende onderzoeken kunnen nadere informatie over deze drie factoren geven.
- Polarografisch onderzoek aan het poriënwater kan gegevens opleveren over de complexvorming van de metalen.
 - De adsorptie van metalen aan slib gesuspendeerd in poriënwater kan in vergelijking met andere proeven waarbij wordt uitgegaan van oppervlaktewater en kunstmatig rivierwater, inlichtingen verschaffen over het vastleggen van metaalionen in complexen.
 - Analyse van de organische stof in poriënwater d.m.v. pyrolyse-massaspectrometrie kan informatie geven over de aard van de opgeloste organische stoffen in afhankelijkheid van de geografische locatie, aard van het sediment, pH, en ouderdom van het sediment.
 - De aard van de binding van de metalen aan het afgezette- en zwevende slib zal met behulp van selectieve extractietechnieken worden bestudeerd. De resultaten van dit onderzoek zijn mede van belang voor de biologische opnameprocessen.

3.2.3. Opstellen van modellen

In de tweede helft van 1978 zal met behulp van de op dat ogenblik ter beschikking staande gegevens worden begonnen met het opstellen van een mathematisch model van de chemische processen.

