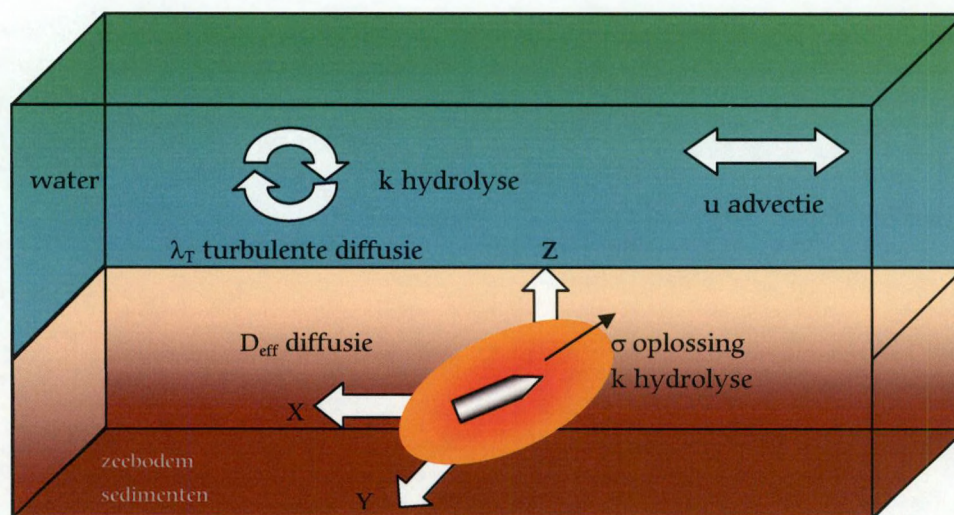




**Ontwikkeling van een dispersiemodel
voor de evaluatie van de impact op het
leefmilieu van toxische producten afkomstig van
chemische wapens die zich bevinden op de
bodem van de zee (Paardenmarkt site)**



Frederic Francken & Kevin Ruddick

Paardenmarkt/1/FF/200312/NL/ER/1

Inhoudstafel

Inleiding	3
Dankwoord	3
1. Bibliografische studie	4
1.1. Historische achtergrond	4
1.2. Munitie op de Paardenmarkt site	4
1.2.1. Hoeveelheid	4
1.2.2. Locatie	5
1.3. Diepte van de munitie	6
1.3.1. Topografische evolutie van de Paardenmarkt site	6
1.3.2. Magnetometrische studies	7
1.4. Aard van de gedumpte munitie	7
1.5. Fysico-chemische eigenschappen van de chemische strijdmiddelen	11
1.5.1. Verstikkende strijdmiddelen	11
1.5.2. Traangassen	12
1.5.3. Braakopwekkende strijdmiddelen	12
1.5.4. Blaartrekkende strijdmiddelen	13
1.6. Chemische strijdmiddelen met mogelijk negatieve impact op het mariene leefmilieu	13
1.7. Scheikunde van de toxische stoffen	14
1.7.1. Karakteristieken van het omringende zeewater	14
1.7.2. Yperiet	15
1.7.3. Clark I en II	18
2. Effectieve diffusiecoëfficiënt	20

3.	<i>Opstelling van het mathematisch model</i>	20
3.1.	Het conceptueel model	20
3.2.	Mathematische vergelijkingen	23
3.2.1.	Veronderstellingen	23
3.2.2.	Transportvergelijkingen	24
3.2.3.	Rand- en beginvoorwaarden	25
3.3.	Input parameters	26
3.3.1.	Transformatiesnelheid en degradatiefractie	26
3.3.2.	Sedimentporositeit	26
3.3.3.	Hydrodynamische voorwaarden	26
4.	<i>Implementatie van het numeriek model</i>	27
4.1.	Numeriek model voor de dispersie van Yperiet	27
4.1.1.	Resultaten voor de dispersie van Yperiet in de bodemsedimenten	28
4.1.2.	Resultaten voor de dispersie van Yperiet in de waterkolom	35
4.2.	Numeriek model voor de dispersie van Clark I en II	38
5.	<i>Conclusies</i>	39
6.	<i>Referenties</i>	41

Inleiding

Hoewel tot op heden een "do not touch" standpunt werd ingenomen, bestaat de kans dat de inhoud van de op de Paardenmarkt site gedumpte munitie na verloop van tijd vrijkomt en in het mariene leefmilieu terecht komt. De vraag die men in deze situatie kan stellen is: "op welke schaal (zowel in ruimte als in tijd) wordt het mariene leefmilieu verontreinigd door de uit de chemische munitie afkomstige toxische stoffen?".

Het doel van deze studie is antwoord te geven op deze probleemstelling door een overzicht te geven van de hoeveelheid en de aard van de gestorte munitie, de mogelijke scenario's van vrijgave van de inhoud na te gaan en de bijbehorende mathematische modellen op te stellen die de verspreiding van de stoffen in het mariene milieu weergeven. De implementatie van deze modellen resulteert in kaarten en/of animaties die aanduiden welke zones aangetast worden en op welke tijdschaal drempelconcentraties overschreden zullen worden.

Dankwoord

De auteurs wensen de Opvolgingscommissie Paardenmarktstudies, Tine Missiaen (UGent) en DOVO Poelkapelle te bedanken voor hun waardevolle bijdragen bij het tot stand brengen van deze studie.

1. Bibliografische studie

Het doel van de bibliografische studie is het leveren van input data en parameters voor het model. Het is nooit ons doel geweest een volledige samenvatting te geven van alle beschikbare informatie. Het huidige hoofdstuk is gelimiteerd tot het weergeven van de voor het modelleren relevante gegevens.

1.1. *Historische achtergrond*

Na de eerste Wereldoorlog bleven in heel België grote hoeveelheden oorlogsmateriaal achter. De verzameling en de voorlopige opslag in munitiedepots zorgde voor uiterst gevaarlijke situaties, niet zelden zonder dodelijke afloop.

Omdat de toestand langzaam maar zeker onhoudbaar werd en ontmanteling van de munitie nog te veel risico inhield, besliste de regering eind 1919 de munitie in zee te storten.

Gedurende zes maanden werd dagelijks een scheepslading munitie gedumpt op de ondiepe zandplaat "Paardenmarkt", vlak voor de kust van Knokke-Heist. Nadien werd de stortplaats al gauw vergeten.

Tijdens baggerwerken in 1971 stootte men ten oosten van de haven van Zeebrugge op munitie. In 1972 voerden duikers van de Zeemacht een uitgebreid onderzoek uit. Op 17 plaatsen werd munitie gevonden; op 3 plaatsen verscheidene gifgasgranaten. De munitie was gedeeltelijk bedekt onder een dunne laag fijnkorrelig sediment. Volgens toenmalige rapporten was de staat van de munitie "opmerkelijk goed".

Naar aanleiding van deze resultaten werd het gebied op hydrografische kaarten voortaan aangeduid als een vierhoek met een oppervlakte van ongeveer 1.5 km² met een anker- en visverbod.

Een magnetometrisch onderzoek in 1988 bevestigde de aanwezigheid van metaal massa's. Een aantal van de magnetische zones bevond zich buiten de in 1972 gedefinieerde vierhoek. Met behulp van de nieuwe resultaten werd de vierhoek uitgebreid tot een vijfhoek met een totale oppervlakte van ongeveer 3 km². Het anker- en visverbod bleef bestaan.

1.2. *Munitie op de Paardenmarkt site*

1.2.1. *Hoeveelheid*

Tot op heden is er geen duidelijkheid omtrent de hoeveelheid gedumpt materiaal, de aard ervan en de exacte positie. Toch kan men een schatting maken aan de hand van de getuigenissen van de Heer Gaston Pladijs, hoofd van de firma Decloedt op het moment van de dumpingen, opgeschreven door de Zeemacht in 1971 (Staf van de Zeemacht 1972a). Uitgaande van deze getuigenissen wordt de hoeveelheid gedumpt oorlogsmateriaal geschat op 35.000 ton. Dit is de hoeveelheid zoals die door België in 1991 aan het SACSA gerapporteerd werd (OSCOM 1991) en hoewel dit getal met de nodige reserves

moet behandeld worden, zal het de basis vormen voor verdere berekeningen in deze studie. Het aandeel toxische munitie wordt geschat op 1/3 van het totaal (OSCOM 1991, Missiaen *et al.* 2002). OSCOM (1991) gaat bij het herekenen naar hoeveelheden uit van de situatie dat er behalve munitie ook ander oorlogsmaterieel gedumpt werd en schat de hoeveelheid toxische stoffen op 100 à 500 ton. Missiaen *et al.* (2002) gaan er van uit dat enkel oorlogsmunitie werd gedumpt en schatten bijgevolg de hoeveelheid toxische munitie op ca. 12000 ton.

1.2.2. Locatie

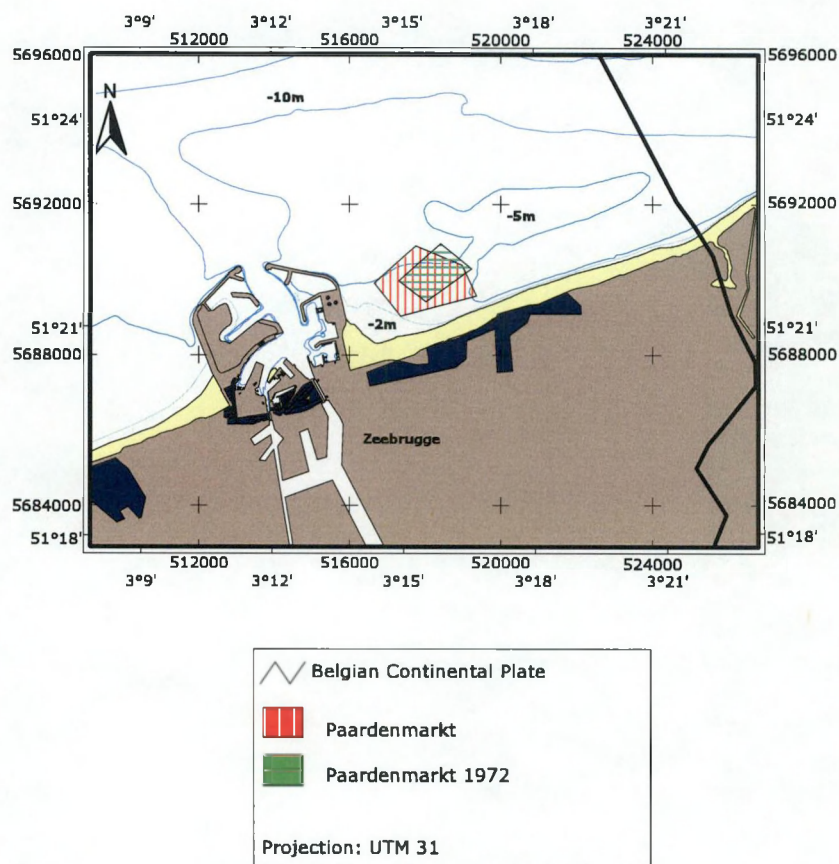
Er zijn geen gegevens bekend van de individuele stortingen. Navigatie gebeurde aan de hand van vaste oriëntatiepunten aan land (kerken en andere gebouwen) en coördinaten werden waarschijnlijk niet bijgehouden. Zelfs al zouden deze posities gekend zijn, dan nog zal de locatie door dispersie (stromingen, visnetten, baggeractiviteiten) waarschijnlijk niet meer exact dezelfde zijn.

Het is in 1971 dat de firma Decloedt tijdens het dumpen van baggerspecie enkele obstakels tegenkwam op de westelijke helling van de Appelzak depressie. Vanaf deze positie ("point alfa") werden op 28 oktober 1971 duikoperaties verricht door de Zeemacht. In januari, april en juni 1972 werd de omgeving van "point alfa" verder onderzocht. Gedurende 16 dagen werden in totaal 90 plaatsen bedoken, waarbij op 17 munitie werd gevonden. Op 3 van deze locaties betrof het chemische munitie (Staf van de Zeemacht 1972a, 1972b).

Op basis van deze duikoperaties werd een gebied van 1.5 km² met een vierhoek afgebakend. Binnenin deze vierhoek lagen alle duikplaatsen waar oorlogsmunitie was aangetroffen (figuur 1.1).

In 1988 bevestigde magnetometrisch onderzoek van de zeebodem de aanwezigheid van metalen voorwerpen in het gebied. Hoewel de zone met de sterkste magnetische anaomalieën binnen de afgebakende vierhoek van 1972 lag, werd een grote hoeveelheid van magnetische afwijkingen buiten de zone opgemeten (Tijdelijke Vereniging voor Bergingswerken 1989). Dit resultaat leidde ertoe de vierhoek uit te breiden tot een vijfhoek met een oppervlakte van ca. 3 km² (figuur 1.1).

Paardenmarkt



Figuur 1.1: Afgebakende zone met anker- en visverbod op de Paardenmarkt in 1972 (groene zone) en 1990 (rode zone).

1.3. Diepte van de munitie

1.3.1. Topografische evolutie van de Paardenmarkt site

Aan de hand van 11 bathimetrische kaarten hebben Missiaen *et al.* (2002) de topografische evolutie van de Paardenmarkt site tussen 1954 en 1996 gereconstrueerd. Daaruit is gebleken dat voor de uitbreidingswerken aan de haven van Zeebrugge in 1976 er zich al belangrijke volumetrische fluctuaties voordeden. Zo was, hoewel de bodemmorfologie aan verandering onderhevig was, het totale sedimentvolume in 1976 gelijk aan dat van 1954. Bepaalde delen van de site ondergingen zelfs erosie.

Tussen 1976 en 1982 was er ten gevolge van de constructie van de haven van Zeebrugge sterke sedimentatie op de Paardenmarkt site waarneembaar. In het NW van de dumpsite had de uitbreiding van de haven zelfs erosie tot gevolg.

Tussen 1982 en 1996 volgden erosie en sedimentatie elkaar op in het

gebied, hoewel de globale teneur naar een aandikking van het sedimentpakket gaat. Deze toename is niet homogeen over de ganse site en vertoont een maximum van 4 m in de ZW hoek van het gebied. Een netto afname wordt nergens waargenomen.

1.3.2. Magnetometrische studies

In 1988 werden magnetometrische metingen uitgevoerd op de Paardenmarkt om de ruimtelijke spreiding van het oorlogsmateriaal na te gaan (Tijdelijke Vereniging voor Bergingswerken 1989). Gebaseerd op de resultaten van deze metingen werd in 1996 een tweede onderzoek verricht (G-Tec 1996). Hierbij werd tevens een verticale gradiënt opgemeten en werd een kalibratie uitgevoerd op obussen in samenwerking met de Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen (DOVO) in Poelkapelle. Dit leidde tot een verhoging van de horizontale resolutie met als gevolg dat individuele dumpplaatsen duidelijker worden en de locatie met hogere precisie kan bepaald worden. De verticale gradiënt laat ook toe de diepte van de munitie onder het sediment te bepalen.

De resultaten van deze metingen tonen aan dat in de centrale zone de munitie vermoedelijk onder een laag van minstens 2 m sediment begraven ligt. Hierbij werd uitgegaan van een gemiddelde diepte van de zeebodem op 4.5 m GLLWS en een gemiddeld getij tijdens de metingen.

1.4. Aard van de gedumpte munitie

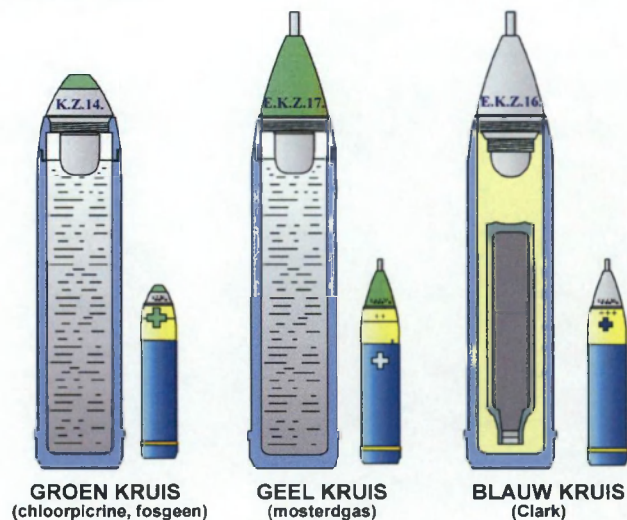
Tijdens WO1 werden verschillende types chemische wapens ingezet. Deze kunnen grofweg ingedeeld worden naar hun militaire toepassing in lethale en hinderende strijdmiddelen:

1. Traangassen (*lacrimators* of *tear gases*), waaronder ethyl iodoacetaat, chloorpicrine en xylylbromide.
2. Verstikkende strijdmiddelen (*suffocators*, *choking agents* of *lung damaging agents*): o.a. chloorgas, fosgeen en difosgeen.
3. Braakopwekkende strijdmiddelen (*sternuators* of *vomiting agents*) als Clark I en Clark II.
4. Blaartrekkende strijdmiddelen (*vesicants* of *blistering agents*): o.a. Yperiet ("mosterdgas" maar wel vloeibaar).

De tijdens WO 1 meest gebruikte chemische strijdmiddelen kunnen volgens Duitse indeling als volgt onderscheiden worden (zie ook fig 1.2):

1. Grünkreuz: strijdmiddelen die de omgeving hoogstens enige uren onveilig maakten: chloorpicrine, fosgeen en difosgeen
2. Blaukreuz: strijdmiddelen die als aerosol werden verspreid en de omgeving slechts voor korte tijd ontoegankelijk maakten: Clark I en Clark II
3. Gelbkreuz: strijdmiddelen die een gebied voor langere tijd ontoegankelijk maakten: Yperiet

4. Buntkreuz: bij toepassing van mengsels van strijdmiddelen werd munitie voorzien van verscheidene kruisen, al naar gelang de inhoud. Een andere manier om mengsels te verspreiden was het zogenaamde "Buntshießen", waarbij verschillende strijdmiddelen tegelijkertijd werden verschoten.



Figuur 1.2: Duitse indeling van chemische strijdwapens: Grünkreuz (groen kruis) met o.a. chloorpicrine en (di)fosgeen, Gelbkreuz (geel kruis) met Yperiet en Blaukreuz (blauw kruis) met Clark I en II (Bron: DOVO).

De chemische lading maakte ongeveer 1/10 uit van het totaal gewicht van de obus. Bij "Blaukreuz" obussen, die een kleine glazen fles met Clark bevatten, was dit slechts tot 1/40 van het totaal gewicht.

De indicatie aan de hand van de gekleurde kruisen op de obussen is niet meer mogelijk daar de verf vervaagd of helemaal weg is gegaan. Dat maakt het onderling onderscheid en zelfs het onderscheid van conventionele obussen moeilijk. De obussen hebben een stalen mantel en wegen tussen 7 en 40 kg. De toxische lading varieert tussen 0.7 en 3.6 kg (~10%, veel minder voor Clark). Meer informatie is te vinden in tabel 1.1.

77 mm	Groen kruis	Geel kruis	Blauw kruis
Lengte (mm)	315/264	315/264	315/264
Dikte behuizing (mm)	10	10	10
Dikte bodem (mm)	15	15	15
Gewicht (totaal – kg)	~7.45 / ~6.2	~7.45 / ~6.2	~7.45 / ~6.2
Gewicht (leeg – kg)	~6.8 / ?	~6.8 / ?	~6.8 / ?
Toxische lading (kg)	0.95 – 1.04 / 0.61	0.76 / 0.61	0.14 / 0.15
105 mm			
Lengte (mm)	410 / 378	410 / 378	410 / 378
Dikte behuizing (mm)	14 / 15	14 / 15	14 / 15
Dikte bodem (mm)	30 / 25	30 / 25	30 / 25
Gewicht (totaal – kg)	~18 / ~16	~18 / ~16	~18 / ~16
Gewicht (leeg – kg)	~16.4 / ~13.9	~16.4 / ~13.9	~16.4 / ~13.9
Toxische lading (kg)	0.73 – 2.08 / 2.15	1.15 / 1.62	0.36 / 0.41
150 mm			
Lengte (mm)	500 / 547	500 / 547	500 / 547
Dikte behuizing (mm)	23 / 18	23 / 18	23 / 18
Dikte bodem (mm)	40 / 42	40 / 42	40 / 42
Gewicht (totaal – kg)	~41.6	~41.6	~41.6
Gewicht (leeg – kg)	~36	~36	~36
Toxische lading (kg)	3.6 / 4.7	3.6 / 4.7	1.15 / 1.35

Tabel 1.1: Eigenschappen van de meest gebruikelijke Duitse toxische munitie, genbruikt in WO I.

In de kop van de obus zit tevens een kleine springlading om bij impact de toxische lading te verspreiden (b.v. als een aerosol). Bij Clark obussen (blauw kruis – zie figuur 1.2) is de hoeveelheid springstof groter. Ze zijn ook anders opgebouwd dan groen- en geelkruis obussen. Clark zit in een glazen flesje, afgesloten met een stop en een zegel, in de obus. De rest van de ruimte wordt opgevuld met een vaste springstof (figuur 1.3 en 1.4). Door de jaren heen kan bij sommige flesjes de stop beginnen lekken, waardoor het Clark tot in de sprinstof kan dringen. Hetzelfde gebeurt als het flesje door een schok breekt (b.v. impact zonder afgaan van ontsteker).



Figuur 1.2: Dwarsdoorsneden van 77 mm obussen met chemische lading. Bovenaan is een typische obus met Ypriet of (di)fosgeen lading. Onderaan is een Clark obus met binnenin het glazen flesje en de lading springstof errond te zien.



Figuur 1.3: Glazen flesje waarin Clark I of II werd gestockeerd in de obus. Het flesje werd afgesloten door een stop en een zegel. Door het verouderingsproces kan de stop beginnen lekken en dringt de chemische stof door tot in de springstofmantel.

1.5. Fysico-chemische eigenschappen van de chemische strijdmiddelen

In het volgende overzicht worden de fysico-chemische eigenschappen van de tijdens WO1 meest gebruikte chemische strijdstoffen weergegeven. Hierbij kan de volgende terminologie gehanteerd worden:

- Halfwaarde tijd: de tijd die nodig is om de concentratie van de chemische stof met 50% te verminderen
- Log K_{OW} : is de verdelingscoëfficiënt van de chemische stof tussen een octanol fase en een waterfase. Geeft aan in welke mate een chemische stof kan opgeslagen worden in vetweefsel (bioaccumulatie).

Als het gaat over de toxiciteit kunnen volgende termen gebruikt worden:

- LC_{50} : *Lethal Concentration 50* of de concentratie in water of lucht waarbij 50% van een populatie sterft in de aangegeven tijdspanne.
- LD_{50} : *Lethal Dose 50* of de dosis die 50% van een populatie doodt; typisch uitgedrukt in mg per kg lichaamsgewicht.
- ENEC: *Estimated No Effects Concentration* of de geschatte concentratie waarbij geen acute toxiciteit werd waargenomen. Als grenswaarde wordt hiervoor 1/10 van de laagste LC_{50} waarde genomen.
- EPEC: *Estimated Probable Effects Concentration* of de geschatte waarde waarbij vermoedelijk acute toxiciteit wordt waargenomen is de ENEC waarde vermenigvuldigd met 10 of gelijk aan de LC_{50} waarde.
- ELEC: *Estimated Lethal Effects Concentration* of de geschatte concentratie waarbij de dood van een organisme intreedt is de ENEC waarde vermenigvuldigd met 100 (of de LC_{50} waarde maal 10).

1.5.1. Verstikkende strijdmiddelen

1.5.1.1. Fosgeen

- Chemische formule: $COCl_2$
- Chemische naam: carbonylchloride
- Beschrijving: kleurloos gas, heeft de geur van beschimmeld hooi.
- Smeltpunt: $-118\text{ }^{\circ}C$
- Kookpunt: $8.2\text{ }^{\circ}C$
- Oplosbaarheid in water: 0.9%
- LC_{50} (mens): 3200 mg/m^3
 LC_{50} (rat): $1364\text{ mg/m}^3/30\text{ min}$

Fosgeen hydroliseert zeer snel tot zoutzuur (HCl) en koolstofdioxide (CO_2). Een 1 percent oplossing van fosgeen in water hydroliseert volledig in 20 seconden bij $0\text{ }^{\circ}C$.

1.5.1.2. Difosgeen

- Chemische formule: ClCOOCCl_3
- Chemische naam: trichloormethylchloroformiaat
- Beschrijving: kleurloos, olie-achtige vloeistof; de geur is vergelijkbaar met die van fosgeen.
- Smeltpunt: $-57\text{ }^\circ\text{C}$
- Kookpunt: $128\text{ }^\circ\text{C}$
- Oplosbaarheid in water: bijna onoplosbaar
- $\text{LC}_{50}(\text{rat})$: 2 ppm

Difosgeen hydrolyseert zeer traag in koolstofdioxide (CO_2) en zoutzuur (HCl)

1.5.2. Traangassen

1.5.2.1. Chloorpicrine

- Chemische formule: CCl_3NO_2
- Chemische naam: nitrochloroform
- Beschrijving: kleurloze olie-achtige vloeistof met een sterk prikkelende geur.
- Smeltpunt: $-69\text{ }^\circ\text{C}$
- Kookpunt: $112\text{ }^\circ\text{C}$
- Oplosbaarheid in water: onoplosbaar
- $\text{LC}_{50}(\text{konijn})$: 150 ppm/15 min
- $\text{LC}_{50}(\text{rat})$: 11.9 ppm/4 h
- $\text{LC}_{50}(\text{vis})$: 0.1 – 0.016 mg/l

Chloropicrine hydrolyseert traag tot HCl , HNO_3 en H_2CO_3 .

1.5.3. Braakopwekkende strijdmiddelen

1.5.3.1. Clark I

- Chemische formule: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsCl}$
- Chemische naam: difenylchloroarsine
- Beschrijving: vaste, kleur- en geurloze stof.
- Smeltpunt: $41 - 44.5\text{ }^\circ\text{C}$
- Kookpunt: $333\text{ }^\circ\text{C}$
- Oplosbaarheid in water: 0.2%
- LD_{50} : 15.000 mg/m³/min

Clark I hydrolyseert snel als het fijn verdeeld wordt, grote hoeveelheden reageren echter traag. Het product bestaat uit oxydes van arseen die uiterst toxisch zijn (ENEC 20-90 $\mu\text{g/l}$) en lang in zeewater blijven bestaan vooraleer ze worden getransformeerd in anorganisch arseen. De LC_{50} van anorganisch arseen voor zee-organismen varieert tussen 907 $\mu\text{g/l}$ (Calanoide copepoden) tot 5000 $\mu\text{g/l}$ (*Lepomis macrochirus*) en de ENEC waarde is 90 $\mu\text{g/l}$.

1.5.3.2. Clark II

- Chemische formule: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{AsN}$
- Chemische naam: difenylcyanarsine
- Beschrijving: vaste, kleur- en geurloze stof.

- Smeltpunt: 31.5 – 35 °C
- Kookpunt: 350 °C
- Oplosbaarheid in water: 0.2%
- LD₅₀: 10.000 mg/m³/min

Evenals Clark I hydroliseert Clark II snel als het fijn verdeeld is en traag bij grote hoeveelheden. De hydroliseprodukten bevatten zoals Clark I arseenverbindingen die op termijn worden afgebroken tot toxisch anorganisch arseen.

1.5.4. Blaartrekkende strijdmiddelen

1.5.4.1. Yperiet

- Chemische formule: C₄H₈Cl₂S
- Chemische naam: 2,2'-dichloordiethylsulfide
- Beschrijving: kleurloze tot lichtgele sterk viskeuze olie-achtige stof met een ajuin- of lookgeur, ook wel mosterdgeur.
- Smeltpunt: 14 °C
- Kookpunt: 217 °C
- Oplosbaarheid in water: 0.8 g/l (20 °C)
- Densiteit: 1285 kg/m³(15 °C), 1362 kg/m³ (0 °C)
- Viscositeitsindex: 2.6 (water = 1)
- Halfwaardetijd (t_{1/2}): 5.3 h
- LD₅₀ (percutaan):
 - rat: 9 mg/kg
 - hond: 20 mg/kg
 - konijn: 100 mg/kg
- LD₅₀ (inhalatie):
 - rat: 100 mg/m³/10 min
 - konijn: 280 mg/m³/10 min
 - aap: 80 mg/m³/10 min

Voor vissen en zeezoogdieren schommelt de LC₅₀ rond de 2 mg/l, en een ENEC waarde van 0.2 mg/l.

Yperiet is een alkylerende stof die covalente bindingen kan aangaan met nucleofiele moleculen, zoals DNA, RNA, proteïnen en componenten van het celmembraan (Somani & Babu, 1989). Bij 25% alkyleren van DNA kan interstrand cross linking tot stand komen (Fox & Scott 1980).

1.6. Chemische strijdmiddelen met mogelijk negatieve impact op het mariene leefmilieu

Uit het voorgaand overzicht van de fysico-chemische eigenschappen van de verschillende toxische stoffen kunnen we volgende besluiten trekken:

Chemische stof	Effect op mariene leefmilieu
Fosgeen	Snelle hydrolise en sterke verdunning zorgen ervoor dat fosgeen hoogst waarschijnlijk geen gevaar voor het mariene leefmilieu oplevert.
Difosgeen	Door sterke verdunning zal difosgeen vermoedelijk geen gevaar betekenen voor het mariene leefmilieu.
Chloorpicrine	Door sterke verdunning zal chloorpicrine vermoedelijk geen gevaar betekenen voor het mariene leefmilieu.
Clark I & Clark II	Door de hoge toxiciteit, de trage hydrolise en de eveneens zeer toxische afbraakproducten betekenen Clark I en II een langdurig gevaar voor het mariene leefmilieu
Yperiet	Door de hoge toxiciteit en de trage oplosbaarheid vormt yperiet een langdurig gevaar voor het mariene leefmilieu

Tabel 1.2: overzicht van de impact van de verschillende toxische stoffen op het mariene leefmilieu.

Tabel 1.2 geeft aan dat voor het opstellen van een model voor de dispersie van toxische stoffen afkomstig van chemische wapens voor het nagaan van de impact ervan op het leefmilieu we enkel grondig rekening dienen te houden met Clark I en II en met Yperiet.

Het feit dat het dumpen van de munitie in 1919-1920 de oplossing was voor de meest gevaarlijke wapens, doet het vermoeden sterken dat op de paardenmarkt vooral obussen met Yperiet en Clark gedumpt werden. De keuze lijkt daardoor nog meer gerechtvaardigd en deze drie stoffen zullen dan ook weerhouden worden voor de rest van de studie.

1.7. *Scheikunde van de toxische stoffen*

In dit hoofdstuk worden verschillende mogelijke scenario's overlopen waarbij de chemische lading van de toxische munitie vrijkomt in het mariene milieu.

Uitgaande van de hedendaagse situatie zal de beginsituatie deze zijn waarbij een obus begraven ligt onder een laag sediment.

Eerst bekijken we de karakteristieken van het zeewater, omdat dat een belangrijke rol speelt in de afbraak van de stof

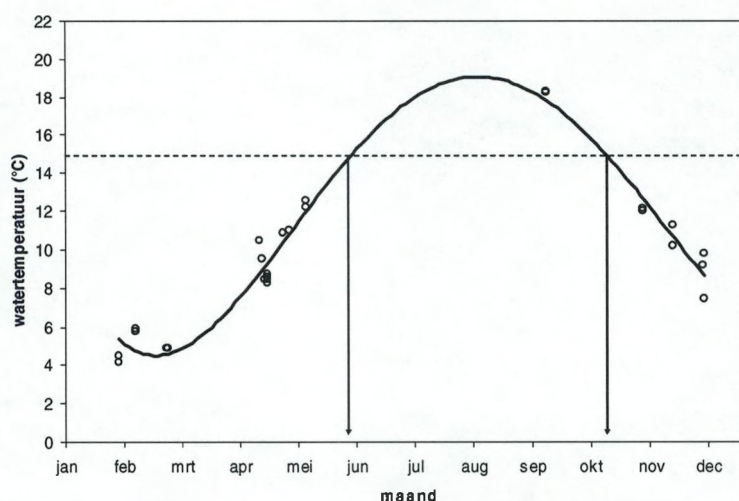
1.7.1. *Karakteristieken van het omringende zeewater*

Enkele belangrijke karakteristieken van het zeewater zijn de volgende:

- **Temperatuur:** de watertemperatuur in de zone van de Paardenmarkt varieert van 4 tot 18°C (figuur 1.5 - IDOD database 1999-2003). De temperatuur is van belang voor de viscositeit van de chemische

stoffen.

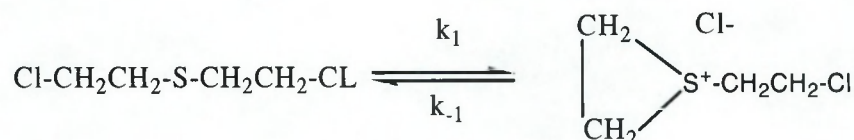
- pH: de reactiesnelheid van de hydrolyse wordt bepaald door de aanwezigheid van hydroxyl-ionen (OH^-) en dus door de pH. Waarden schommelen tussen 7.9 en 8.2 (Borges & Frankignoulle 1999). Voor deze studie worden de reactiesnelheden beschouwd bij een pH van 8.1.
- Saliniteit: de aanwezigheid van chloride-ionen (Cl^-) inhibeert de hydrolyse van van Yperiet. In zeewater is $[\text{Cl}^-] = 0.55 \text{ mol l}^{-1}$.
- Ionische sterkte (μ): de inhibitie van hydrolyse van Yperiet door chloride-ionen is afhankelijk van de ionische sterkte. In zeewater is $\mu = 0.70$
- Druk: de hydrostatische druk varieert van iets meer dan 1 atmosfeer tot ca. 1.5 atmosfeer (ca. 5 m waterdiepte). Daarbij dient nog de druk van het sedimentpakket bij opgeteld te worden.



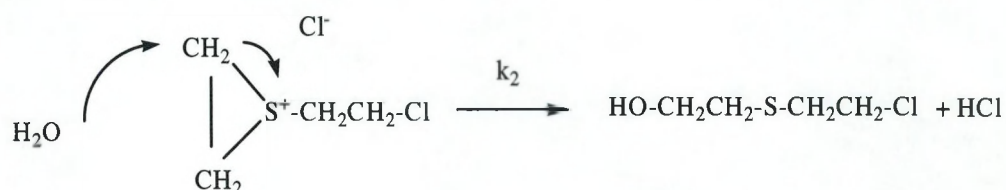
Figuur 1.4: Variatie van de watertemperatuur op 3m onder het wateroppervlak in de omgeving van de Paardenmarkt (cijfers uit de IDOD database van het Belgian Marine Data Center voor de periode 1999-2003). Merk op dat voor Yperiet zonder verdunners de stof slechts tussen juni en en begin oktober vloeibaar is. Monitorcampagnes kunnen bijgevolg optimaal tijdens deze periode uitgevoerd worden.

1.7.2. Yperiet

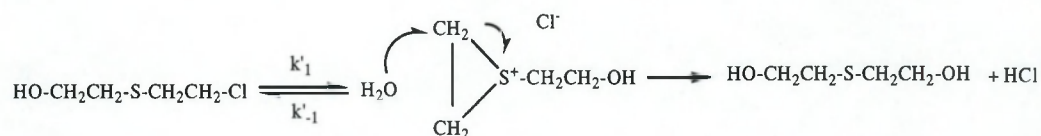
Wanneer Yperiet vrijkomt in een waterig milieu zal de stof afgebroken worden door hydrolyse. De eerste stap in de hydrolyse van Yperiet is een nucleofiele aanval met de vorming van een intermediair sulfoniumion (naar MEDEA 1997):



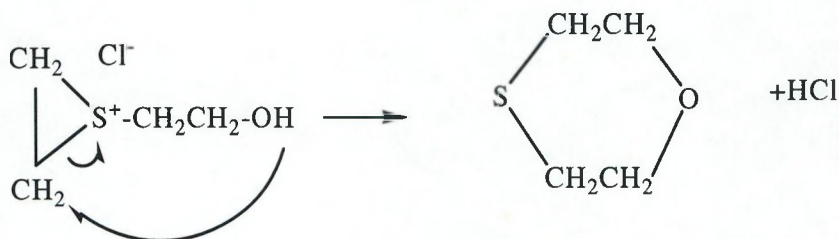
Dit is als een S_N1 reactie te beschouwen met anchimere ("neighbouring group") assistentie. Het reagens en het product zijn in evenwicht, zodat de beschouwde reactiesnelheid zal vertragen met verhoogde concentratie chloride ionen. Een aanval van een watermolecule op het sulfonium ion ter hoogte van één van de koolstofatomen zal de ring openen en resulteren in hemi-yperiet (ook wel hemimustard genoemd) en waterstofchloride:



Hemi-yperiet is ook een blaartrekkende stof. Het reageert op analoge manier met water en resulteert in thiodiglycol (TDG) en een bijkomende molecule waterstofchloride:



Het cyclisch intermediair van hemi-yperiet kan ook reageren via interne verplaatsing om zo te resulteren in 1,4-thioxaan en waterstofchloride:



De hydrolise van hemi-yperiet geeft een verhouding van thiodiglycol (TDG) op thioxaan van ongeveer 4:1 (MEDEA 1997). De producten en hun hoeveelheden van de hydrolyse van Yperiet staan opgesomd in tabel 1.3

Product	MW	Oplosbaarheid (g l ⁻¹)	Geschatte log K _{OW}	Product van 1 kg Yperiet (g)
TDG	122.19	6900	-0.62	648
1,4-thioxaan	104.17	286	0.53	120

Tabel 1.3: Producten van de hydrolyse van Yperiet.

Bij 25 °C is $k_1 = 0.155 \text{ min}^{-1}$ voor yperiet en voor hemi-yperiet is de reactieconstante $k'_1 = 0.260 \text{ min}^{-1}$ (MEDEA 1997)

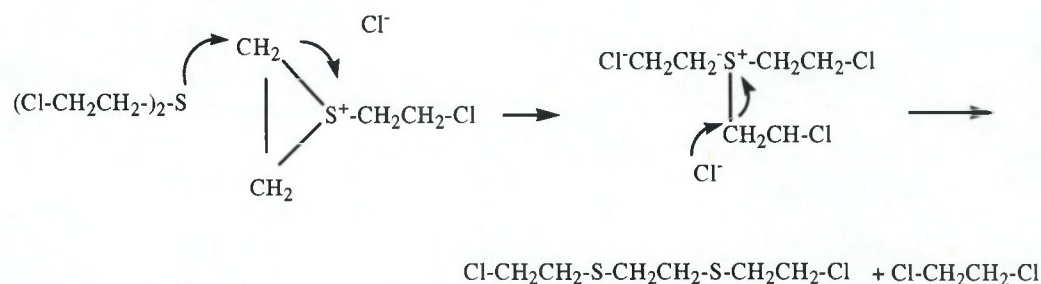
Wat de reactiesnelheid in zeewater betreft is hierboven al gewezen op het feit dat de aanwezigheid van chloride-ionen de hydrolyse reactie vertraagt door het naar links schuiven van het evenwicht bij de vorming van het intermediair sulfonium ion. Onderzoekers van de Amerikaanse Zeemacht hebben de halfwaardetijden van Yperiet in zeewater bepaald bij verschillende temperaturen. De waarden staan opgesomd in tabel 1.4, samen met de eruit afgeleide reactieconstanten.

T (°C)	t _{1/2} (min)	afgeleide k ₁ (min ⁻¹)
5	175	0.0040
15	49	0.0141
25	15	0.046

Tabel 1.4: Halfwaarde tijden en daaruit afgeleide reactieconstanten (MEDEA 1997).

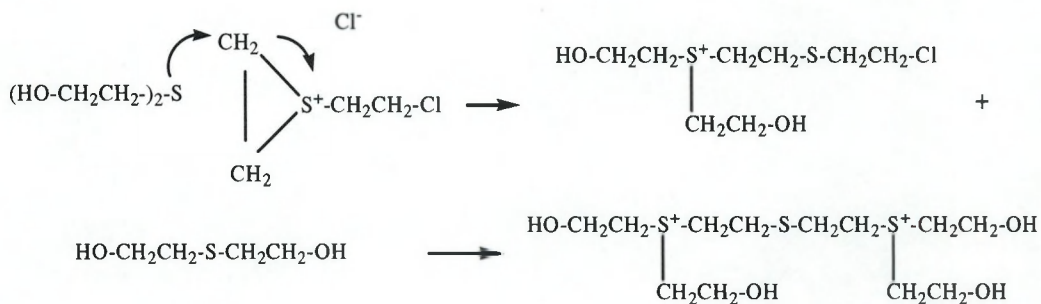
Ondanks de snelle hydrolyse is gebleken dat Yperiet voor langere tijd stabiel in de bodem of in water kan verblijven. Dit is te wijten aan de trage oplosbaarheid van de stof. Grote klompen van Yperiet komen moeilijk in oplossing en in stilstaand water (zoals b.v. het poriënwater in sedimenten) kan aanleiding geven tot de volgende situaties:

1. Aan het oppervlak van de Yperiet massa, waar weinig water ter beschikking is, wordt een intermediair sulfonium ion gevormd, dat dan reageert met een andere Yperiet molecule (in plaats van met water) om zo 1,2-bis[(2-chloorethyl)thio]ethaan en 1,2-dichloorethaan te vormen:



1,2-bis[(2-chloorethyl)thio]ethaan is zelf een sterk blaartrekkende stof en de aanwezigheid ervan in Yperiet was destijds zelfs gewenst daar het het smeltpunt verlaagde. De oplosbaarheid bedraagt 0.3 g l⁻¹.

2. Door gebrek aan stroming wordt aan het oppervlak van de Yperiet klomp een hoge concentratie TDG opgebouwd. TDG kan ook met het intermediair sulfonium ion reageren om zo stabiele zouten te vormen:



Na verloop van tijd zullen stabiele sulfoniumzouten zoals hierboven en hogere zouten, verkregen door verderzetting van gelijkaardige reacties, een dikke barriere vormen aan het oppervlak van de Yperiet massa en de waterfase. Dit vertraagt de hydrolyse daar de oplosbaarheid hierdoor vertraagd wordt en er nog minder watermoleculen beschikbaar zijn voor verdere hydrolyse. Deze situatie bestaat niet als er water over de Yperietmassa stroomt, in welk geval de stof niet lang zou aanwezig blijven.

Brookfield *et al.* (1942) waren de eersten die de oplosnelheid (σ) van Yperiet in kalm water als functie van de temperatuur bepaalden volgens:

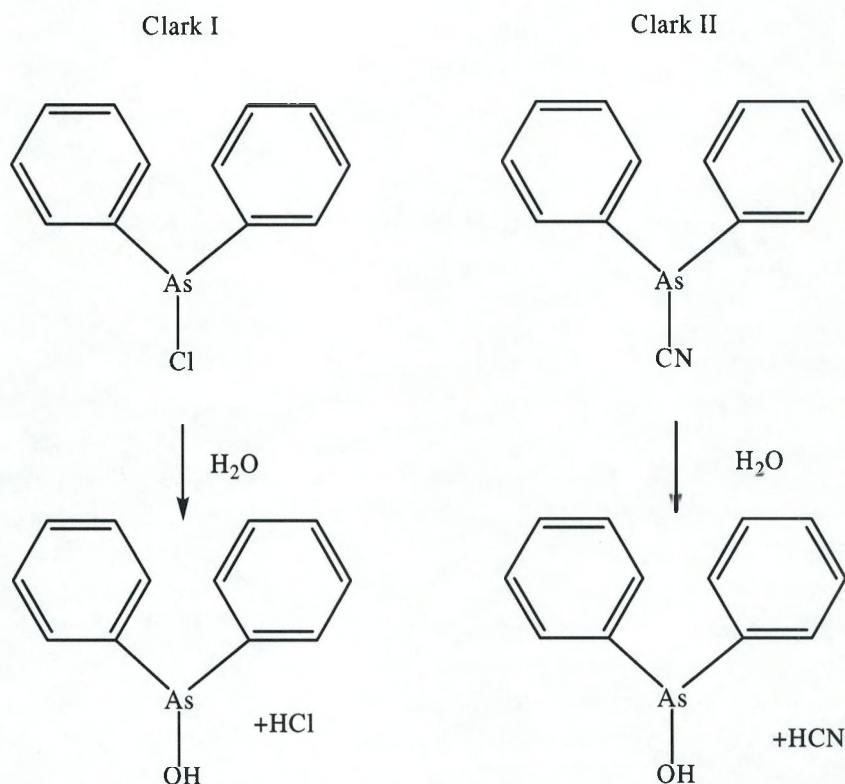
$$\sigma(g\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}) = 233.7 e^{-\left(\frac{12,350}{RT}\right)}$$

Demek *et al.* (1970) berekenden de oplossnelheid van Yperiet als $\sigma = 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Epstein *et al.* Schatte dat een blok Yperiet van 1 ton vijf jaar nodig heeft om op te lossen. Als een cilinder van Yperiet met een oppervlakte van $4 \times 10^4 \text{ cm}^2$ geplaatst wordt in een stroming van 0.15 knopen, vervalt de concentratie aan Yperiet binnen 1 voet afstand tot 0.3 ppm (Brumfield *et al.* 1973). Het is dus belangrijk, indien we het lot van Yperiet dat vrijkomt in het mariene milieu willen bepalen, zowel de oplossnelheid als de snelheid van hydrolyse in rekening moeten brengen.

1.7.3. Clark I en II

Arseenhoudende verbindingen zoals fenylarseen verbindingen (in deze studie Clark I en Clark II) kunnen in het mariene milieu ontbinden. De dyfenylarsine verbinding is echter zeer stabiel en zal pas na lange tijd verbroken worden om zo aanleiding te geven aan anorganische arseenverbindingen.

De hydrolyse van Clark I en II levert in eerste instantie het zeer toxische dyfenylarseenoxide op. De chloor- en cyanidefuncties kunnen nog vrij eenvoudig verwijderd worden in het milieu (Mitretek Systems):



Eenmaal het arseen onder de vorm van arseenzuur is vrijgekomen, ondergaat het dezelfde reacties als in de natuur voorkomend arseen. H_3AsO_3 in de +3 oxidatie vorm wordt geoxideerd tot arsenaat ($HAsO_4^{2-}$ en $H_2AsO_4^-$, +5 vorm) volgens het reductiepotentiaal van het milieu. De ionisatie van arsenaat ionen is afhankelijk van de pH van het milieu. In water zullen de meest voorkomende vormen $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ en H_3AsO_3 zijn. In sedimenten zijn dit $HAsO_4^{2-}$ en H_3AsO_3 (naar MEDEA 1997).

Opgelost arseen komt zo de biologische arseencyclus binnen en wordt omgevormd tot de minder toxische gemethyleerde derivaten of vluchtige arsines. Dimethylarsine wordt door *methanobacterium* via anaerobe reacties geproduceerd. Onder aerobe omstandigheden kan er verder trimethylarsine gevormd worden. Onder deze vorm wordt het dan door het organisme uitgescheiden. Algen, marine invertebraten en vissen slaan een deel van het arsenaat op binnen in hun cellen onder de vorm van complexe organische verbindingen, waaronder dimethylarsenosuikers, arsenolipiden en arsenobetaine.

2. Effectieve diffusiecoëfficiënt

De effectieve diffusiecoëfficiënt voor diffusie in poriewater van mariene sedimenten kan berekend worden volgens (Ullman & Aller 1982):

$$D_{eff}^{(i)} = \frac{D^{(i)}}{\theta^2}$$

waarbij de tortuositeit θ in verband gebracht kan worden met de porositeit door (Boudreau, 1997):

$$\theta^2 = 1 - \ln(\phi^2)$$

De diffusiecoëfficiënt kan in belangrijke mate toenemen in de bovenste 10-tal cm van de zeebodem door gravende mariene organismen (bioturbatie, Robbins 1996). Bij het opstellen van het model worden deze processen evenwel niet expliciet in beschouwing genomen, omdat het effect overeenkomt met simulaties met constante $D^{(i)}$ waarbij het vrijgeven van de stof dichtert tegen de zeebodem aan gebeurt.

Op dit moment is er nog geen informatie beschikbaar omtrent de moleculaire diffusiecoëfficiënt van Yperiet en Clark. Desondanks kunnen we, als een goede benadering, de moleculaire diffusiecoëfficiënt van zout in water, $D^{(NaCl)} \approx 210^{-9} m^2 s^{-1}$, gebruiken (Sillen, Pers. Comm.), waarbij dan de gevoeligheid van de modelresultaten voor deze veronderstelling getest zal worden.

3. Opstelling van het mathematisch model

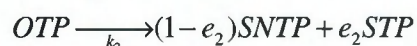
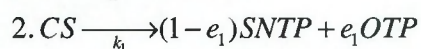
3.1. *Het conceptueel model*

Bij het opstellen van het conceptueel model dienen we rekening te houden met een aantal mogelijke scenario's die zich kunnen afspelen voor de verschillende toxische stoffen. Die scenario's worden hoofdzakelijk bepaald door de fundamentele lokale fysische processen die zich kunnen voordoen (zie tabel 3.1), waaronder hydrolyse tot niet-toxische en toxische producten, transport en verdunning door diffusie in de bodemsedimenten (poreus medium) en door advectie en turbulentie in de waterkolom.

Proces	Symbol – eenheden	Beschrijving
Oplossing	σ $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$	De snelheid waarmee het chemische strijdmiddel oplost in zeewater. Wordt mede bepaald door de corrosiesnelheid van de stalen mantel van de obussen.
Hydrolyse	k s^{-1}	De snelheid waarmee de stof met water reageert om afbraakproducten te vormen.
Effectieve diffusie	D_{eff} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	De snelheid waarmee de chemische stof zich door de sedimenten verspreid. o.a. afhankelijk van de viscositeit.
Advectie	u, v m s^{-1}	De transportsnelheid van de opgeloste stof in een watermassa met stroomsnelheid v .
Turbulente diffusie	λ_T $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	De snelheid waarmee de chemische stof verdund wordt door turbulentie in de waterkolom.

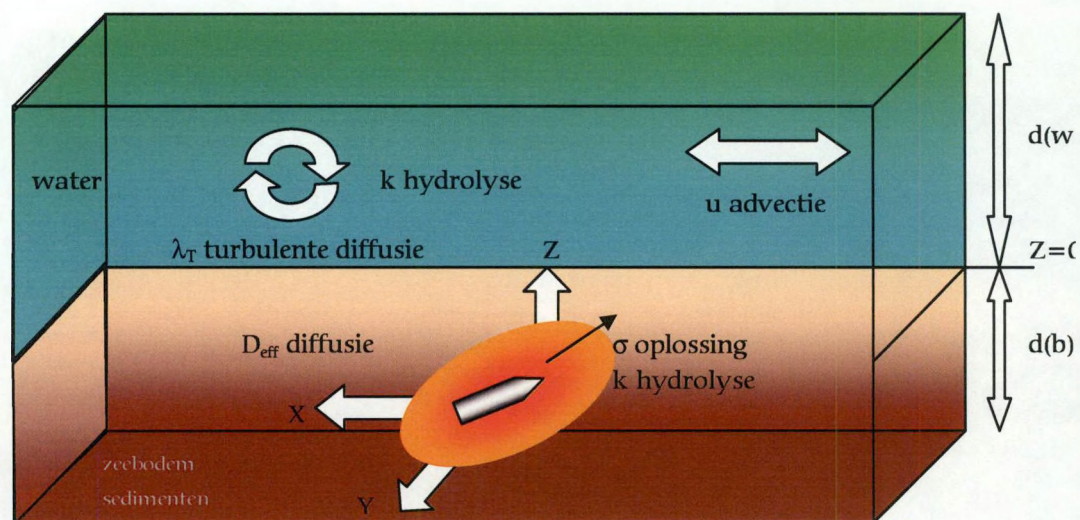
Tabel 3.1: Overzicht van de fysische processen die in het conceptueel model moeten opgenomen worden

Rekening houdend met de hydrolyse reacties uit sectie 1.7 zullen we het conceptueel model opstellen volgens de twee volgende types:



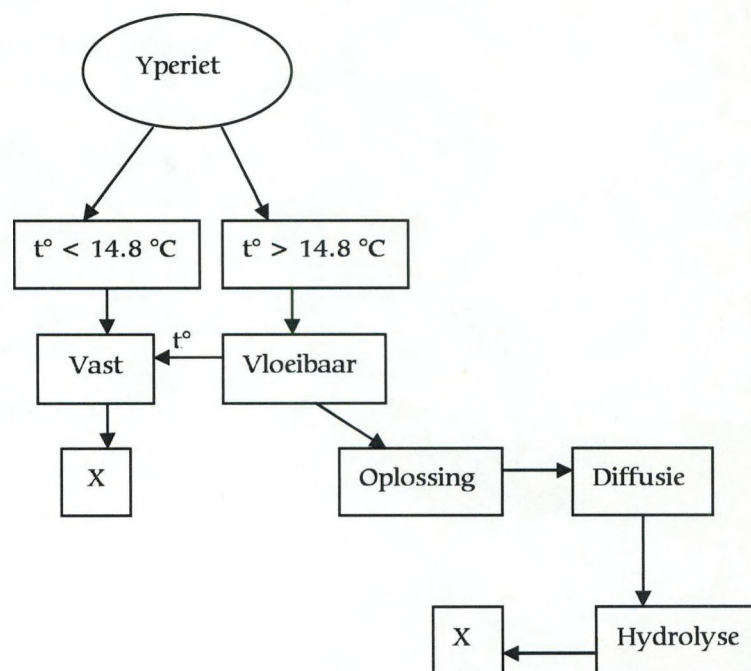
waarbij e de massafractie is, bepaald door de stoichiometrie van de reactie, en k de hydrolyse snelheidsconstante voorstelt. De afkortingen staan voor Chemisch Strijdmiddel (CS), Stabiel Niet-Toxisch Product (SNTP), Onstabiel Toxisch Product (OTP) en Stabiel Toxisch Product (STP). Reactie 1 geldt voor Yperiet en reactie 2 geldt voor Clark (I en II), met als producten organische en anorganische arseen verbindingen.

Schematisch kunnen we het model voorstellen als in figuur 3.1.

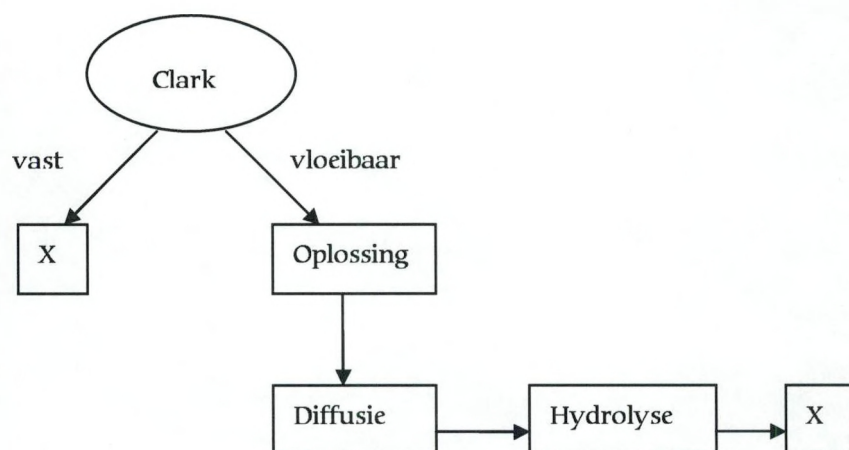


Figuur 3.1: Schematisch overzicht van het conceptueel model met daarin de belangrijkste fysische processen uit tabel 2.1

De verschillende mathematische vergelijkingen kunnen conceptueel als in figuur 3.2 en 3.3 voorgesteld worden.



Figuur 3.2: Concept voor de mathematische vergelijkingen voor Yperiet.



Figuur 3.3: Concept voor de mathematische vergelijkingen voor Clark.

3.2. *Mathematische vergelijkingen*

In dit onderdeel worden de vergelijkingen van het mathematisch model gedefinieerd voor de concentratie van Yperiet in zeewater, aangeduid met het symbool Y.

3.2.1. *Veronderstellingen*

In het mathematisch model worden volgende veronderstellingen aangenomen:

- In vaste toestand wordt de ruimtelijke diffusie van de toxische stoffen verwaarloosd. Deze veronderstelling sluit evenwel enkele weinig waarschijnlijke gebeurtenissen uit zoals, onderzeese bodemverschuivingen alsook enkele menselijke activiteiten waaronder het bovenhalen en/of inspecteren van munitie, baggeroperaties en het vissen met sleepnetten. Daarbij komt nog dat de onopgeloste vorm van Yperiet verondersteld wordt als een klomp bij elkaar te blijven door het vormen van zouten aan het oppervlak van de stof (zie sectie 1.7.2).
- Het transport van de verontreiniging in het sediment wordt verondersteld gedomineerd te zijn door de moleculaire diffusie van de opgeloste stof in poriewater. De veronderstelling houdt dus geen rekening met advectie van poriewater door drukgradiënten in de zeebodem die, behalve misschien in de bovenste centimeters van het sediment, over het algemeen plaatsvinden over veel tragere

tijdschalen, b.v. decades (Huettel & Webstel 2001, Burdige & Zimmerman 2002), dan hier relevant zijn. De geldigheid van deze veronderstelling wordt getest op het moment dat er modelresultaten beschikbaar zijn.

- Het transport van verontreinigingen in de waterkolom geschiedt via (turbulente) diffusie en advectie door een omgevende uni-directionele horizontale stroom, u en v , welke in de tijd kan variëren, b.v. door tijfluctuaties.
- De geometrie van een mortier wordt in het model geïdealiseerd. Hierbij wordt verondersteld dat de vrijgave van de toxische stof gebeurt vanaf het oppervlak van een balk met dimensies $l \times w \times w$. Vergelijken we het oppervlak van een dwarsdoorsnede van deze balk met een obus van 77 mm diameter, dan krijgen we $w = 68$ mm, terwijl de lengte $l = 264$ mm is, verkregen uit tabel 1.1. Andere geometrische parameters worden in figuur 3.1 weergegeven.
- Het oplossen van de toxische stof in het poriewater wordt weergegeven met de veronderstelling dat een chemisch evenwicht wordt bereikt aan het oppervlak van de mortier. De verontreiniging wordt dus vanuit de mortier vrijgegeven met een concentratie die overeenstemt met een gesatureerde oplossing in het poriewater. Indien later nodig blijkt kan de vrijgave verder gelimiteerd worden door een oplossnelheid in te voeren en/of de vrijgave te limiteren tot een beperkt oppervlak van het totale mortieroppervlak.

3.2.2. Transportvergelijkingen

Voor het transport van Yperiet onder de zeebodem geldt:

$$\frac{\partial(\phi Y)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{eff}^{(Y)} \frac{\partial Y}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{eff}^{(Y)} \frac{\partial Y}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{eff}^{(Y)} \frac{\partial Y}{\partial z} \right) - k^{(Y)} \phi Y$$

waarbij ϕ de porositeit van de sedimenten is, $D_{eff}^{(Y)}$ de effectieve diffusiecoëfficiënt voor Yperiet in de sedimenten is en $k^{(Y)}$ de reactieconstante is voor de verwijdering door hydrolyse.

Voor het transport van Yperiet in de waterkolom noteren we:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial(uY)}{\partial x} + \frac{\partial(vY)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_r \frac{\partial Y}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_r \frac{\partial Y}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_r \frac{\partial Y}{\partial z} \right) - k^{(Y)} Y$$

waarbij λ_r de turbulente diffusiecoëfficiënt is, welke onafhankelijk is van de beschouwde stof.

3.2.3. Rand- en beginvoorwaarden

De randvoorwaarden aan het obusoppervlak worden gegeven met de veronderstelling van een gesatureerde oplossing:

$$Y = Y_{sat} \text{ voor } -l \leq x \leq +l, -w \leq y \leq w, -w \leq z + d(b) \leq w, t \geq 0$$

waarbij $d(b)$ de diepte van de mortier beneden de zeebodem is. De flux over het obusoppervlak wordt berekend tijdens de simulatie en de vrijgave wordt gestopt op het moment dat de hoeveelheid aan toxische stof die origineel in de obus zat, uitgeput is. De saturatieconcentratie, $Y_{sat} = 0.8 \text{ g/l}$, wordt verkregen uit de informatie over de oplosbaarheid gegeven in sectie 1.5.4.1.

De randvoorwaarde aan het water-sediment oppervlak (zeebodem) wordt gegeven door de continuïteit in concentratie en door de empirische conditie voor de flux over het grensvlak, F_{int} , gegeven door (Shaw en Hanratty, 1977):

$$F_{int} = \beta(Y_{int} - Y_{water})$$

waarbij Y_{int} de concentratie ter hoogte van het water-sediment raakvlak is en Y_{water} de concentratie in het water is (buiten de benthische grenslaag). De massatransfercoëfficiënt, β , wordt gegeven door:

$$\beta = 0.0889 u_* Sc^{-0.704}$$

waarbij u_* de bodemschuifsnelheid is en Sc het Schmidtgetal is, dat hier gelijkgesteld wordt aan 1000 (Boudreau, 1997). De bodemschuifsnelheid is verbonden aan de diepte-gemiddelde stroomsnelheid in het water door middel van een kwadratische wrijvingswet:

$$u_* = \sqrt{0.003 * (u^2 + v^2)}$$

De beginvoorwaarden zijn gewoon deze waar $Y \equiv 0$ voor $t = 0$, aan de buitenkant van de obus. Binnenin de obus is de concentratie aan Yperiet uitgemiddeld over het totale volume van de obus (en dus verlaagd door de aanwezigheid van explosieven en de metalen wand) gelijk aan $Y_{in} = 771 \text{ g/l}$ op $t = 0$

3.3. *Input parameters*

3.3.1. Transformatiesnelheid en degradatiefraction

De hydrolysesnelheid van Yperiet wordt in Tabel 1.4 voor verschillende temperaturen weergegeven. Voor het model zullen we de hydrolysesnelheid op 15°C nemen, nl. $k^{(Y)} = 2.36 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

3.3.2. Sedimentporositeit

Voor dit model wordt verondersteld dat de verticale gradiënt van de porositeit een lineair verloop kent, met $\phi=1$ aan het oppervlak van de zeebodem ($z=0m$) en $\phi=\phi_{2m}$ op een diepte in de sedimentbodem waar $z=-2m$, en constant onder $z=-2m$. Dus is

$$\phi = \max \left(\phi_{2m}, 1.0 - [1 - \phi_{2m}] \frac{-z}{2m} \right)$$

Dit profiel wordt gebruikt voor basis- of "controle"simulaties, maar kan aangepast worden om de gevoeligheid van de resultaten voor de sedimentporositeit aan te tonen.

De porositeit in dit gebied kan geschat worden aan de hand van bulk densiteitsmetingen op boringen uitgevoerd door Malherbe (Malherbe *et al.*) Een typische waarde die in de modelsimulaties kan gebruikt worden wordt geschat op $\phi_{2m} = 0.8 \pm 0.1$.

3.3.3. Hydrodynamische voorwaarden

Voor deze studie kan voor het model de stroomsnelheid in het studiegebied als volgt voorgesteld worden:

$$\begin{aligned} u &= u_0 + u_1 \cos \omega_{M2} t \\ v &= 0 \end{aligned}$$

waarbij de residuele stroom $u_0 = 0.05 ms^{-1}$ is en de getijde-stromingsamplitude $u_1 = 1.0 ms^{-1}$ met een semi-diurnale hoekfrequentie $\omega_{M2} = 1.41 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Deze stromingen zijn van een typische grootteorde voor de Belgische kustwateren. Het is duidelijk dat de waarden van u_0 en u_1 kunnen variëren met een factor van b.v. 2, afhankelijk van lokale factoren op het punt van vrijgave. Simulaties kunnen uitgevoerd worden met verschillende waarden (en ook met een tweede horizontale component voor stroming). Het is hoe dan ook waarschijnlijk dat, voor de lengte-tijdschaal analyse die in deze studie beoogt wordt, de hierboven vermelde waarden voldoende zullen zijn en simpelweg aangepast kunnen worden door dimensionele analyse om zo reële waarde te bekomen.

Van de turbulente diffusiecoëfficiënt voor dit goed gemengde gebied, wordt

verwacht dat ze in het volgende interval zal liggen:

$$10^{-3} m^2 s^{-1} \leq \lambda_T \leq 5 \cdot 10^{-2} m^2 s^{-1}$$

Simulaties zullen uitgevoerd worden, gebruik met $\lambda_T = 10^{-2} m^2 s^{-1}$.

4. Implementatie van het numeriek model

4.1. Numeriek model voor de dispersie van Yperiet

De vergelijkingen van het mathematisch model zijn gediscretiseerd in een numeriek model door middel van een 3D rooster van ongekende concentraties. Om de tijd uiteenlopende tijd- en lengteschalen van de processen in de sedimenten en de waterkolom in rekening te brengen werd een rooster met resolutie $\Delta x_w, \Delta y_w, \Delta z_w$ in het water gekozen, dat een veelvoud is van de resolutie van het rooster in de sedimentfase, $\Delta x_s, \Delta y_s, \Delta z_s$. Op gelijkaardige wijze werd de tijd in het model gediscretiseerd met een veel kortere tijdstap Δt_w voor de berekeningen van de dispersie in de waterkolom dan de tijdstap Δt_s voor de berekening van de dispersie in de sedimenten. Om de flux over het water-sediment raakvlak te doen passen voor de sediment- en waterberekeningen, werden de sedimentberekeningen uitgemiddeld over de ruimte en de waterberekeningen uitgemiddeld over de tijd.

Het gediscretiseerde model werd geprogrammeerd in FORTRAN 90 met input data files die de parameters bevatten die de fysische en chemische processen beheersen, zoals beschreven in de vorige sectie. Door de parameters te variëren over eens reeks van simulaties wordt een appreciatie van de gevoeligheid van de resultaten ten opzichte van de veronderstellingen van het model mogelijk. Dit is noodzakelijk in de context waar vele processen en parameters onvoldoende gekend zijn.

Het resulterende model is getest geworden met een reeks van vereenvoudigde simulaties om na te gaan of het computermodel overeen stemt met de opgegeven vergelijkingen. Bijvoorbeeld, simulaties waarbij enkel diffusie in het sediment gebeurt (geen chemische reacties, geen flux over het water-sediment raakvlak) kunnen vergeleken worden met gekende analytische oplossingen van de vergelijkingen. Op dezelfde manier werd de implementatie van de hydrolyse in het model getest bij simulaties waarbij alle transportprocessen (diffusie, advection) onderdrukt werden, zodat enkel een exponentieel verval van de concentratie door hydrolyse overbleef. Hoewel de staving van het model vertrouwen geeft in de implementatie van het computermodel, is de validatie van het model, in de zin van het testen of modelresultaten overeenkomen met de realiteit in geval van het lekken van een echte obus, niet mogelijk vermits er geen experimentele data beschikbaar zijn om mee te vergelijken.

4.1.1. Resultaten voor de dispersie van Yperiet in de bodemsedimenten

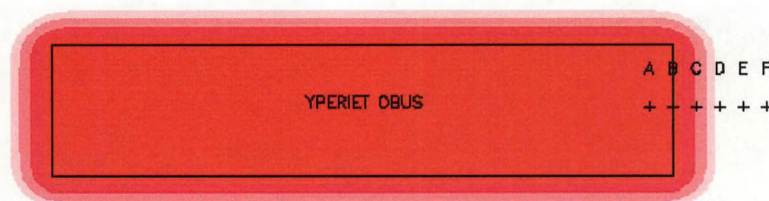
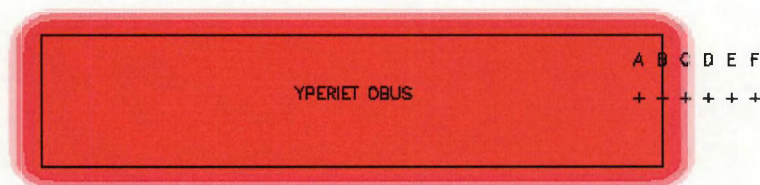
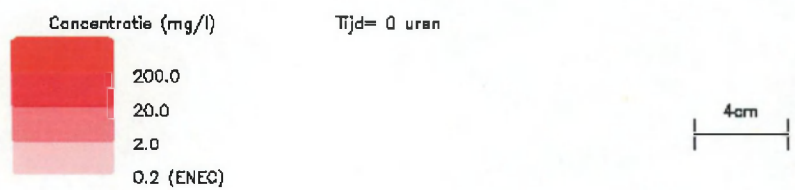
4.1.1.1. Numerieke simulaties

Een numerieke simulatie was gemaakt voor het gekoppelde sediment-water systeem, zoals beschreven in sectie 4.1, en met de geschatte parameterset die hieronder wordt gegeven.

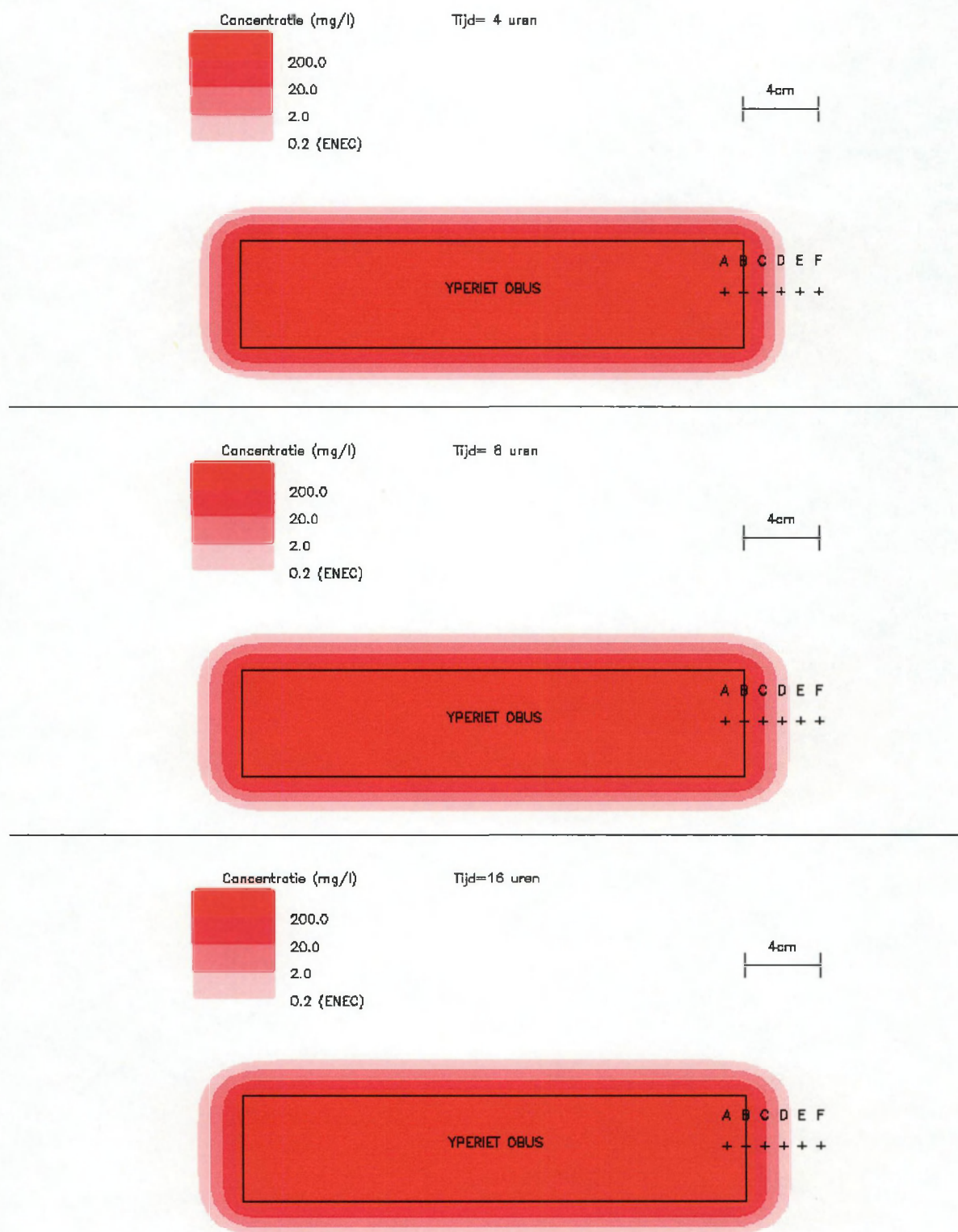
Een rooster met roosterafstand van 0.002 m was gebruikt voor de sedimenten (met een totaal van $200 \times 200 \times 200$ rekenpunten) en een roosterafstand van 0.2 m was gebruikt voor de waterkolom (met $50 \times 50 \times 1$ rekenpunten). Voor deze controlesimulatie was de obus gelocaliseerd op een diepte van 0.2 m in de sedimenten. Er is echter uitgekomen dat enkel voor obussen die slechts op enkele centimeter onder het sediment-water raakvlak liggen er een significante flux van Yperiet naar de waterkolom zal zijn. De resultaten die hier worden weergegeven zullen dus enkel de concentratie van Yperiet in de sedimenten weergeven. De simulatie was gemaakt voor een periode van 24 uur, achter dewelke er een quasi-steady state bereikt werd, tot de gehele inhoud uit de obus verdwenen is (zie verder voor de discussie omtrent de tijdschalen).

De concentratie van Yperiet in en rondom de obus wordt getoond in een horizontale dwarsdoorsnede doorheen de obus die zich in de sedimenten bevindt (zie figuren 4.1 en 4.2) op verschillende tijdstippen na de vrijgave van Yperiet. De resultaten in een verticaal vlak zijn dezelfde, daar de dispersie door oplossing en moleculaire diffusie isotropisch is en er geen significante gravitationele dispersie te verwachten is voor Yperiet. In deze figuren wordt de concentratie onder de "Estimated No Effects Concentration" (ENEC) niet weergegeven. De resultaten tonen aan dat de dispersie plaats vindt over enkele centimeters gedurende de eerste paar uur, vooraleer er significante hydrolyse optreedt. Daarna is er een evenwicht tussen de hydrolyse en de oplossing en moleculaire diffusie van Yperiet vanaf de obus, resulterend in een quasi-steady state.

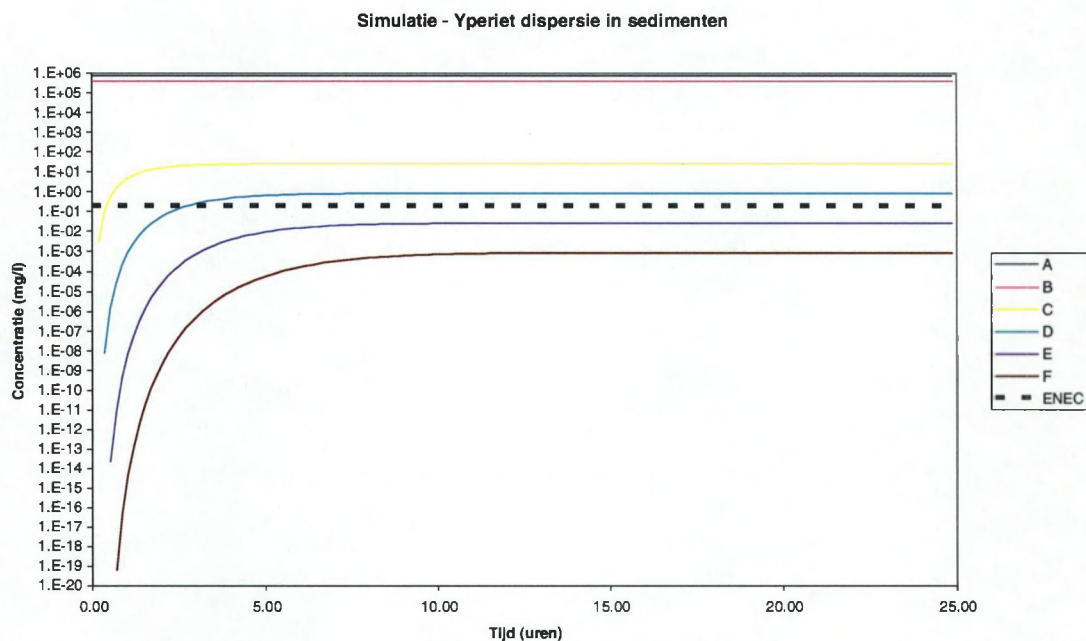
Figuur 4.3 toont een tijdreeks van de concentratie aan Yperiet voor bepaalde punten A (binnenin de obus), B (aan het oppervlak van de obus) en C, D, E en F (respectievelijk op 1 cm, 2 cm, 3 cm en 4 cm afstand van de obus), zoals aangegeven op figuren 4.1 en 4.2. Deze tijdreeks toont aan dat de quasi-steady state bereikt wordt na ongeveer 10 uur (verbonden aan de hydrolyse tijdschaal) en dat enkel voor de punten C en D in de sedimenten de ENEC wordt bereikt. Bijgevolg is de verontreiniging van sedimenten bij deze simulatie beperkt tot minder dan 3 cm vanaf het oppervlak van de obus en blijft ze minstens 1 dag duren. De theoretische analyse in sectie 4.1.1.2 zal aantonen dat de duur van de contaminatie in werkelijkheid aanzienlijk langer zal zijn en van de grootteorde van maanden en zelf jaren is.



Figuur 4.1: Concentratie van opgelost Yperiet in en rondom de obus (horizontaal vlak) na 0, 1 en 2 uur



Figuur 4.2: Concentratie van opgelost Yperiet in en rondom de obus (horizontaal vlak) na 4, 8 en 16 uur



Figuur 4.3: Tijdreeks van de concentratie aan Yperiet op de vaste punten A, B, C, D, E en F op verschillende afstanden van het oppervlak van de obus vergeleken met de ENEC limiet.

4.1.1.2. Veralgemening van de resultaten

De numerieke simulatie beschreven in sectie 4.1.1.1 stemt overeen met een enkele set van input parameters, zoals beschreven in sectie 3.3. Vermits de input parameters niet zo goed gekend zijn en ze kunnen variëren met factoren zoals temperatuur, sedimenttype, ... is het nodig om in overweging te nemen hoe zulke variaties de resultaten kunnen beïnvloeden. Dit kan bekomen worden, zij het ten koste van veel rekentijd, door vele numerieke simulaties uit te voeren, telkens met verschillende input parameters en alle resultaten weer te geven. Echter, het bestuderen van de resultaten van de basissimulatie leert ons dat verdere benaderingen in het mathematische model gemaakt kunnen worden, wat dan analytisch in plaats van numeriek oplossen toelaat.

Gezien de beperkte afstand vanaf de obus waarover zich mogelijk toxische invloed doet gelden, kan het 3D probleem vereenvoudigd worden tot een één dimensioneel probleem en kan de interactie met de bovenliggende waterkolom verwaarloosd worden, behalve voor de situatie waarbij de obus blootgesteld ligt bovenop de zeebodem. Bovendien wordt, behalve voor de initiële kortstondige verandering tijdens de eerste paar uur na de vrijgave, een steady state oplossing snel bereikt, waarbij de oplossing van Yperiet aan het oppervlak van de obus en het transport door diffusie in het poriënwater in balans is met de degradatie door hydrolyse. De vergelijkingen van 3.2.2 vereenvoudigen dan tot het één-dimensionele steady state model:

$$\frac{\partial}{\partial} \left(\phi D_{eff}^{(Y)} \frac{\partial Y}{\partial r} \right) = k^{(Y)} \phi Y$$

waarbij r de afstand is in de sedimenten gemeten vanaf het oppervlak van de obus. Voor een uniforme porositeit over de beschouwde lengteschaal kan dit verder vereenvoudigd worden tot:

$$\frac{\partial}{\partial} \left(D_{eff}^{(Y)} \frac{\partial Y}{\partial r} \right) = k^{(Y)} Y$$

De randvoorwaarde van 3.2.3 geeft dan:

$$Y = Y_{sat} \text{ op } r = 0$$

Deze vergelijkingen kunnen heel eenvoudig opgelost worden om te resulteren in:

$$Y = Y_{sat} e^{-r \sqrt{k/D_{eff}}}$$

De steady state concentratie van Yperiet in de sedimenten neemt exponentieel af met de afstand tot de obus, met een $1/e$ lengteschaal van $\sqrt{D_{eff}/k}$. De "Estimated No Effects Concentration", Y_{ENEC} , is bereikt op de afstand δ_Y van de bron van vervuiling, waarbij

$$\delta_Y = \ln \left(\frac{Y_{sat}}{Y_{ENEC}} \right) \sqrt{\frac{D_{eff}}{k}}$$

Dit kan berekend worden met de waarden voor de parameters opgegeven in de vorige secties:

$$\begin{aligned} \delta_Y &= \ln \left(\frac{0.8 \text{ g/l}}{0.2 * 10^{-3} \text{ g/l}} \right) \sqrt{\frac{2 * 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}{2.36 * 10^{-4} \text{ s}^{-1}}} \\ &= 0.024 \text{ m} \end{aligned}$$

De flux aan Yperiet dat oplost vanuit de obus, F , (in $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) is dan:

$$F = Y_{sat} \phi \sqrt{k D_{eff}}$$

De tijd over dewelke de verontreiniging aanhoudt, τ_Y , kan ruwweg geschat worden als de totale massa van de pollutant initieel aanwezig in de obus, genomen als $Y_{in} V$, waarbij V het volume van de obus is, gedeeld door deze

flux, geïntegreerd over het obusoppervlak, A :

$$\tau_Y = \frac{Y_{in}}{Y_{sat}} \frac{V}{A} \frac{1}{\phi \sqrt{kD_{eff}}}$$

Dit kan beschouwd worden als het product van de factoren gerelateerd aan

- Yperiet concentratie binnenin de obus, relatief ten opzichte van de saturatieconcentratie
- Een lengteschaal V/A die in verhouding staat tot de grootte van de obus en
- Het inverse van de snelheidschaal $\sqrt{kD_{eff}}$ die in verhouding staat tot het diffusie-hydrolyseëvenwicht.

Uit de vorige secties halen we de waarden en bekomen we:

$$\frac{Y_{in}}{Y_{sat}} = \frac{771 \text{ g/l}}{0.8 \text{ g/l}} = 964$$

$$\frac{V}{A} = \frac{lw^2}{4lw + 2w^2} = \frac{1}{\frac{4}{w} + \frac{2}{l}} = \frac{1}{\frac{4}{0.068 \text{ m}} + \frac{2}{0.264 \text{ m}}} = 0.015 \text{ m}$$

$$\frac{1}{\phi \sqrt{kD_{eff}}} = \frac{1}{0.8 * \sqrt{2.36 * 10^{-4} \text{ s}^{-1} * 2 * 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}} = 1.82 * 10^6 \text{ sm}^{-1}$$

Dit geeft:

$$\begin{aligned} \tau_Y &= 964 * 0.015 \text{ m} * 1.82 * 10^6 \text{ sm}^{-1} = 2.6 * 10^7 \text{ s} \\ &= 7310 \text{ uur} \\ &= 304 \text{ dagen} \end{aligned}$$

Bijgevolg kunnen we hieruit afleiden dat, rekening houdend met de veronderstellingen uit 3.2.1, de verontreiniging van de sedimenten met een concentratie groter dan de ENEC als gevolg van het vrijkomen van Yperiet uit een obus, beperkt is tot slechts enkele centimeter vanaf de bron van verontreiniging, maar dat de verontreiniging voor maanden of jaren kan aanhouden. Hierbij gaan we ook van de veronderstelling uit dat oplosbaarheid en hydrolyse in het poriënwater niet gehinderd wordt. Het is echter niet moeilijk in te beelden dat in het poriënwater de stroming te laag is, waardoor het hydrolyseproduct van Yperiet, TDG, in verhoogde concentratie aanwezig is rond de obus, waardoor er gemakkelijk stabiele sulfoniumzouten gevormd kunnen worden aan het oppervlak van de verontreiniging. Deze zouten vertragen de verdere oplossing en hydrolyse van Yperiet, doordat de massa beter afgeschermd is tegen water. Bijgevolg is het niet ondenkbeeldig te stellen dat de verontreiniging in de sedimenten voor jaren aanwezig blijft.

Het beperkte volume aan sedimenten dat verontreinigd wordt indien een obus gaat lekken heeft ook rechtstreekse implicaties voor de monitoring van

de zone. Indien men verontreiniging door Yperiet wil gaan nagaan, moet het sediment in de onmiddellijke omgeving van de obussen (enkele centimeters) bemonsterd worden. Indien een verontreiniging wordt vastgesteld en men het verloop in tijd wil nagaan, moet de positie zeer nauwkeurig gekend zijn. Het opschuiven van de bemonstering met enkele centimeters kan ertoe leiden dat een positieve bemonstering een volgende keer negatief wordt en omgekeerd.

4.1.1.3. *Gevoeligheid van de resultaten ten opzichte van de input parameters*

De analytische vergelijkingen voor de lengte- en tijdschalen δ_y en τ_y laten een eenvoudige bestudering toe van hoe de conclusies variëren ten opzichte van verschillende input datasets. Bijgevolg,

1. Beschouwen we k , dan zal een tragere hydrolyse van Yperiet (b.v. te verwachten bij temperaturen lager dan 15°C) aanleiding geven tot een grotere lengteschaal van het verontreinigde gebied, maar niet op dramatische wijze. Kortom, een hydrolysesnelheid die 10 keer trager is dan de snelheid hier gebruikt, geeft een verontreiniging in tijd- en lengteschaal die ongeveer 3 keer groter is.
2. Beschouwen we D_{eff} , een parameter die niet goed gekend is, dan zal een moleculaire diffusiecoëfficiënt die 10 keer groter is, aanleiding geven tot een lengteschaal die ongeveer 3 keer groter is (en een tijdschaal die ongeveer 3 keer korter is).
3. De invloed van ϕ , de sedimentporositeit, die kan variëren tussen 0.6 en 1.0, beïnvloed de lengte- tijdschalen van de verontreiniging slechts in beperkte mate.
4. In geval van een beperkte, gelocaliseerde corrosie van de obusmantel, zal het lekken van Yperiet beperkt zijn tot een klein oppervlak van de obus. In zulk geval zal de lengteschaal van de verontreiniging (nu gemeten vanaf het exacte punt waar het lek is) dezelfde zijn als bij de eerder vermelde algemene corrosie van de obusmantel, maar de overeenstemmende tijdschaal, over dewelke de totale chemische verontreiniging in de obus gehydrolyseerd zal zijn, zal aanzienlijk toenemen.

4.1.1.4. *Conclusie*

Het lijkt aanvaardbaar te concluderen dat het lekken van Yperiet uit een obus, begraven in de zeebodem, aanleiding zal geven tot contaminatie van een volume aan sedimenten dat kleiner is dan het volume van de obus zelf, maar dat de verontreiniging gedurende jaren, zoniet gedurende decades, zal aanhouden.

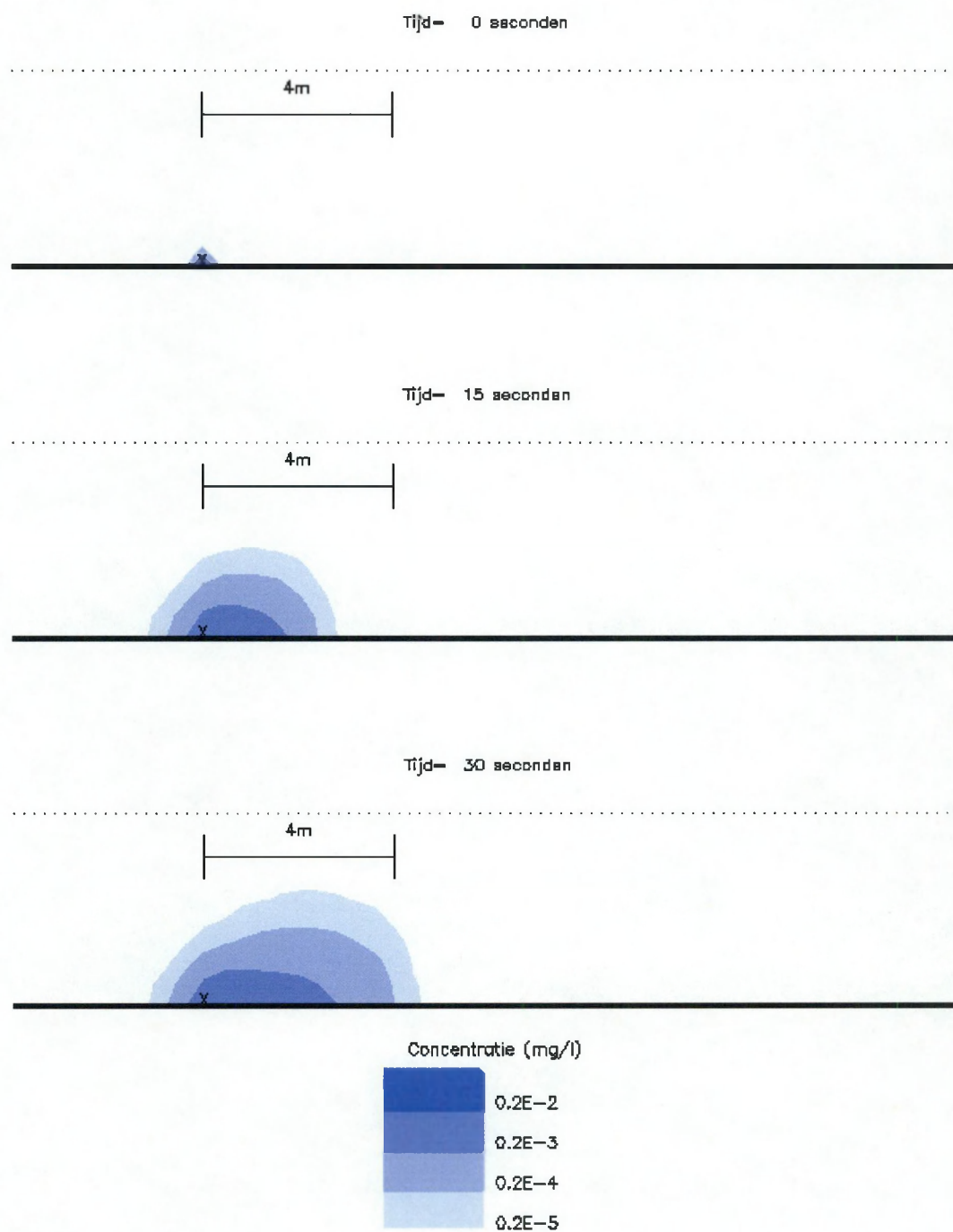
4.1.2. Resultaten voor de dispersie van Yperiet in de waterkolom

4.1.2.1. Numerieke simulatie

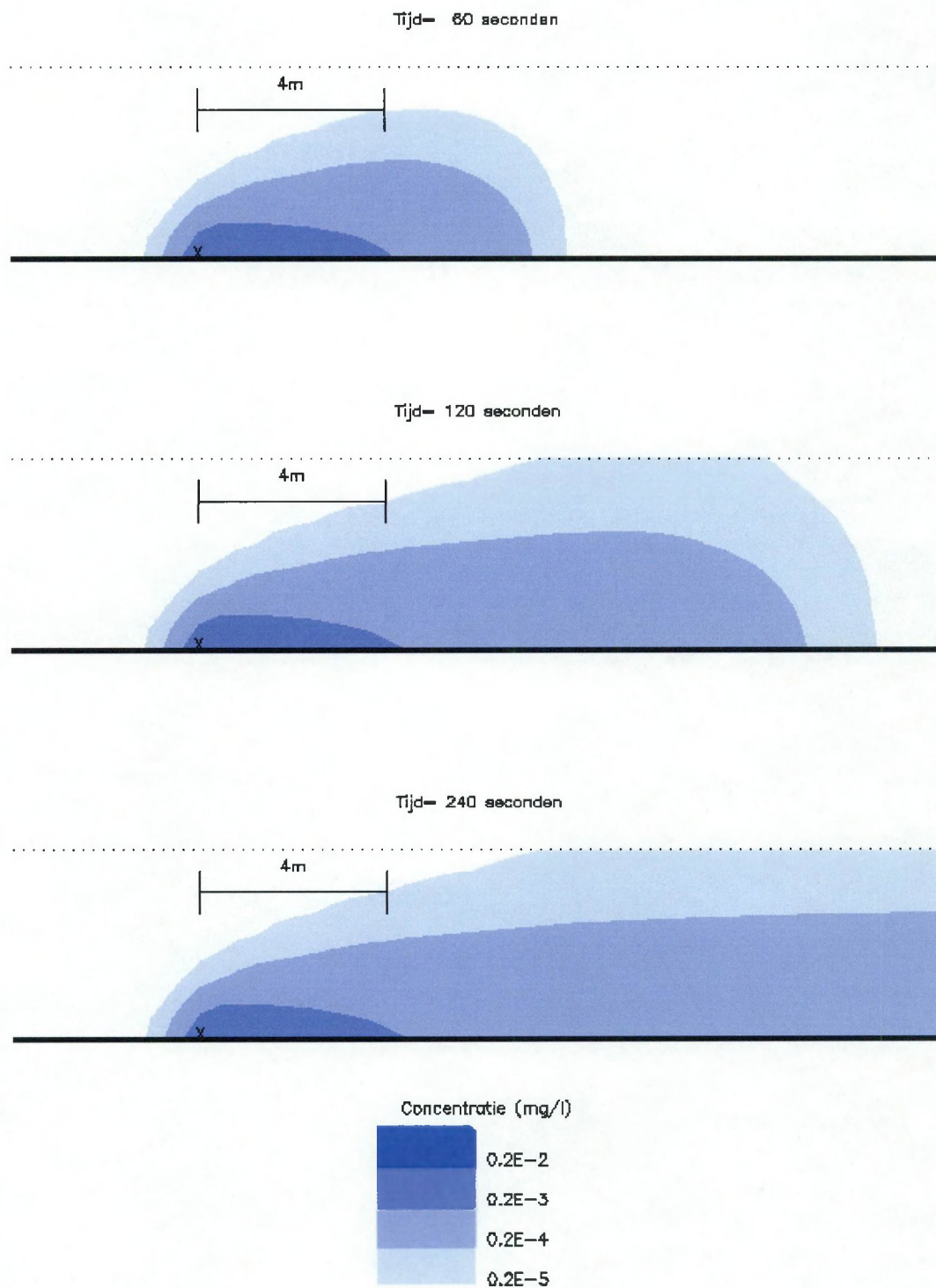
De resultaten van sectie 4.1.1 hebben aangetoond dat de dispersie van Yperiet in de waterkolom verwaarloosd kan worden, behalve in het geval waarbij een obus zich slechts enkele cm onder het bodemoppervlak bevindt. Daarom wordt in deze sectie een simulatie voorgesteld waarbij we het extreme geval nemen waar de obus volledig blootgesteld bovenop de zeebodem ligt.

In deze dispersiesimulatie in de waterkolom werd een nieuw rooster gebruikt, om zo de verschillen in tijd- en lengteschaal voor de gegeven situatie in rekening te brengen. Om de rekentijd efficiënt te gebruiken werd het sedimentrooster beperkt tot een eenvoudig $8 \times 8 \times 6$ rooster met een roosterafstand van 0.04 m en daarin een obus met een grootte van $6 \times 2 \times 2$ cellen. Dit heeft als hoofdzakelijk doel een bron van Yperiet uit de obus te leveren, dat blootgesteld is over een oppervlak van 0.24×0.08 m op de zeebodem. Voor de waterkolom werd deze keer een rooster gebruikt met een roosterafstand van 0.4 m in de drie dimensies en met een totaal van 100×100 horizontale en 10 verticale cellen, wat overeenstemt met een gebied van $40 \text{ m} \times 40 \text{ m}$ en een waterdiepte van 4 m. Een uniforme stroomsnelheid van 0.1 m s^{-1} werd gebruikt, wat overeenkomt met een relatief kalm periode van het getij. Dit resulteert in een globale flux van Yperiet uit de obus naar het water van ongeveer $5.8 \times 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$ of ongeveer 5 kg per dag. De andere fysische en chemische input parameters zijn identiek aan deze uit de simulatie beschreven in sectie 4.1.1 en worden gegeven in secite 3.3.

De resultaten van de eerste minuten van de simulatie worden weergegeven in figuren 4.4 tot 4.5 waarbij de concentratie van opgelost Yperiet in het zeewater wordt getoond op een verticaal vlak dat dwars door de obus loopt. Tijdens de eerste minuten is er een snelle advection die Yperiet van de obus wegvoert door de stroom in een afwaartse richting, alsook wat diffusie in de stroomopwaartse zin en verticaal, over de ganse waterkolom, door turbulentie. De tijd nodig om een quasi steady state in dit gebied te bereiken is gegeven door de tijd die de stroom nodig heeft om vanaf de obus tot aan de grens van het model te gaan, d.w.z. $20 \text{ m} / 0.1 \text{ m s}^{-1} = 200$ seconden. Bijgevolg neemt er een zeer snelle verdunning van Yperiet plaats, nog voor er hydrolyse kan optreden. Door deze verdunning is de concentratie van Yperiet extreem laag, nl. minder dan 1% van de ENEC waarde voor deze simulatie. Gegevens over de contaminatie van de waterkolom in de onmiddellijke omgeving van de obus is gelimiteerd door de roosterafstand van 0.4 m. Daarenboven kan op kleine lengteschalen de gebruikte modelleringsbenadering te kort schieten om kleinschalige processen in de benthische grenslaag weer te geven zoals werd weergegeven door MEDEA (1997) in een theoretische studie. Uit de huidige studie kunnen we daarom enkel een bovenlimiet van 40 cm weergeven, als afstand tot de obus waarin zich significante contaminatie in de waterkolom kan voordoen.



Figuur 4.4: Concentratie van opgelost Yperiet in de waterkolom na vrijgave uit een obus op de zeebodem (vertikaal vlak) na 0, 15 en 30 seconden. Stippellijn is het wateroppervlak.



Figuur 4.5: Concentratie van opgelost Yperiet in de waterkolom na vrijgave uit een obus op de zeebodem (vertikaal vlak) na 60, 120 en 240 seconden. Stippellijn is het wateroppervlak.

4.1.2.2. *Gevoeligheid van de resultaten ten opzichte van de input parameters*

De resultaten van deze simulatie zijn gevoelig voor de input parameters, meer bepaald voor de grootte van de stroomsnelheid, die de sediment-water flux via de grensvoorwaarde van sectie 3.2.3 beïnvloed, maar ook, en dit is belangrijker, de snelheid met dewelke de pollutant van de bron weg wordt verdund. Beschouwen we eenvoudig de flux van pollutant die de obus verlaat en over een bepaald tijd verspreid wordt over een stroomafwaartse afstand, die proportioneel is aan de stroomsnelheid. De voor deze simulatie gebruikte stroomsnelheid is reeds een lage limietwaarde voor de stroomsnelheden van het beschouwde gebied. Gebruiken we een stroomsnelheid die nog een grootteorde lager ligt, dan nog wordt op 40 cm van de obus de ENEC waarde niet bereikt.

Gelijkaardig wordt op langere afstand van de obus, waar volledige verticale menging in de waterkolom heeft plaats gevonden, verwacht dat de concentratie aan Yperiet omgekeerd evenredig zal zijn met de waterdiepte. In de omgeving van de obus wordt evenwel geen invloed van de waterdiepte op de concentratie verwacht.

In deze simulatie gebeurt het lekken naar de waterkolom hoofdzakelijk langs een rechthoekig vlak van de obus, die gemodelleerd is als een balk waarvan de vijf andere vlakken lekken naar de omringende sedimenten. Het is duidelijk dat een beperkte, putcorrosie nog lagere concentraties zou veroorzaken.. De duur van zo een lekkage is desondanks nog minimaal van de grootteorde van een aantal maanden en mogelijk jaren of decaden, afhankelijk van de grootte van het lek.

4.1.2.3. *Conclusie*

Het lijkt aanvaardbaar te concluderen dat het lekken van Yperiet uit een obus, blootgesteld aan de waterkolom, aanleiding zal geven tot concentraties die op 40 cm van de obus ver onder de ENEC waarde liggen. De beperking van de roosterafstand laat ons toe te zeggen dat er mogelijk enkel binnen de 40 cm significante contaminatie van de waterkolom voordoet. De vrijgave zal minimaal een aantal maanden, zoniet jaren en zelfs decades, aanhouden.

4.2. *Numeriek model voor de dispersie van Clark I en II*

Door een gebrek aan cruciale gegevens, nodig voor het opstellen van het numeriek model voor de dispersie van Clark I en II, is het onmogelijk om op dit moment een simulatie uit te voeren van het weglekken van Clark I en II in de bodemsedimenten en de waterkolom.

5. Conclusies

Het doel van deze studie was het vaststellen van de tijd- en lengteschalen voor de verontreiniging van het mariene leefmilieu in geval van het weglekken van toxische chemicaliën uit munitie die gedumpt werd op de Paardenmarktsite.

Een drie-dimensioneel model van de bodemsedimenten en de overliggende waterkolom werd ontworpen en toegepast om de dispersie van toxische chemicaliën, die weglekken uit één enkele obus, te simuleren. Door lineariteit kunnen deze resultaten opgeschaald worden tot het geval waarbij vele obussen door corrosie beginnen te lekken.

De studie werd gemotiveerd door 2 hoofdvragen:

1. In het geval dat een obus begint te lekken, wat is dan het volume van sedimenten en water dat aangetast wordt door de verontreiniging?
2. Hoe lang houdt de toxiciteit aan?

In deze studie,

- werd informatie, relevant voor de hierboven gestelde vragen, vergaard uit vorige studies over de Paardenmarktsite. Een literatuurstudie werd gemaakt over de dispersie van verontreinigingen in mariene sedimenten, in het bijzonder gelinkt aan moleculaire diffusie in poriewater, welke het belangrijkste transportproces is voor opgeloste verontreinigingen in sedimenten.
- werd een 3D mathematisch model ontworpen dat de diffusie, advectie en hydrolyse voorstelt in zowel de bodemsedimenten als in de overliggende waterkolom. Grensvoorwaarden voor de obus-sediment en sediment-water raakvlakken werden gespecificeerd.
- werd het mathematisch model gediscretiseerd en geprogrammeerd als een computermodel en werden basissimulaties voor de dispersie van Yperiet in bodemsedimenten en in de waterkolom uitgevoerd en geanalyseerd.
- werden, gezien er grote onzekerheden waren omtrent bepaalde model parameter inputs, alsook omwille van de verschillende omgevingsvoorwaarden voor de obussen die op de Paardenmarktsite begraven liggen, de resultaten van de basissimulatie theoretisch veralgemeend om zo verschillende scenario's met verschillende voorwaarden van b.v. sediment porositeit, moleculaire diffusie, saturatie concentratie van het pollutent, hydrolysesnelheid (afhankelijk van de temperatuur), ... te kunnen omvatten.

De resultaten van het model en de theoretische veralgemening suggereren dat, wat Yperiet in de bodemsedimenten betreft:

- dankzij de trage diffusie in het poriewater over de tijdschaal nodig voor hydrolyse, het weglekken van Yperiet uit een obus in de omgevende sedimenten aanleiding zal geven aan toxische effecten die beperkt zijn tot enkele centimeters van het oppervlak van de obus. Het aangetaste volume is, bijgevolg, kleiner dan het volume van de obus zelf. Het monitoren van de concentratie aan Yperiet in de bodemsedimenten gaat dus waarschijnlijk niets opleveren, tenzij er zeer dichtbij een lekkende obus gemeten wordt.
- de tijdschaal voor het aanhouden van de toxiciteit is tenminste die van de orde van een jaar en mogelijk langer, afhankelijk van het oppervlak van de obus waarover het lek ontstaat.

Wat Yperietcontaminatie in de waterkolom betreft:

- behalve in het geval van munitie dat slechts enkele millimeters onder de zeebodem ligt, zal de flux van toxische polluenten in de waterkolom verwaarloosbaar zijn (ver onder de ENEC – “Estimated No Effects Concentration” – waarden) alsook de contaminatie van de vanuit biologisch standpunt zeer belangrijke water-sediment grenslaag.
- de concentratie aan Yperiet kleiner is dan 1/100 van de ENEC van Yperiet op 40 cm van een obus, blootgesteld op de zeebodem.

Terwijl deze studie eerder duidelijke conclusies geeft omtrent de contaminatie van het mariene leefmilieu door Yperiet, afkomstig van chemische wapens, is het bekend dat Yperiet niet de enige chemische stof is die een gevaar vormt voor het mariene leefmilieu. Zoals reeds voorgesteld werd door Missiaen *et al.* (2002) vormt de contaminatie met arseen, afkomstig van Clark I en II obussen, eveneens een bedreiging, vooral omdat de hydrolyse van Clark aanleiding kan geven tot het vormen van stabiele, toxische afbraakprodukten.

Op dit moment is er echter onvoldoende informatie beschikbaar omtrent de fysische en chemische eigenschappen van de inhoud van Clark obussen en de bijhorende afbraakprodukten om betrouwbare input waarden te hebben voor een numeriek model. In het licht van de bekomen resultaten wordt het nochtans nuttig gevonden om de op dit moment nog niet beantwoorde vragen verder uit te diepen.

6. Referenties

- Borges, A.V., and Frankignoulle, M., 1999, Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas: *Journal of Marine Systems*, v. 19, p. 251-266.
- Boudreau, B.P., 1997, *Diagenetic models and their implementation*: Berlin, Springer-Verlag, 414 p.
- Brookfield, K.J., Moelwyn-Hughes, E.A., and Phillips, J.W.C., 1942, The rate of dissolution of 2,2'-dichlorodiethylsulphide (H) in distilled and natural waters, Sutton Oak.
- Brumfield, J.L., Epstein, J., Warner, B., and Wilkniss, P.E., 1973, Results of the chemical survey at DWD Area A in 1972, in Wilkniss, P.E., ed., *Environmental Condition Report for Deep Water Dump Area A*, Volume NRL Report 7553: Washington DC, Naval Research Laboratory.
- Burdige, D.J. and R.C. Zimmerman, 2002, Impact of seagrass density on carbonate dissolution in Bahamian sediments. *Limnol. Oceanogr.* 47:1751-1763.
- Demek, M.M., and et al., 1970, Behavior of chemical agents in seawater, EATR 4417.
- Epstein, J., Rosenblatt, D.H., Gallacio, A., and McTeague, W.F., 1973, Summary report on a data base predicting consequences of chemical disposal operations, EASP 1200-12.
- Fox, M., and Scott, D., 1980, The Genetic Toxicology of Nitrogen and Sulphur Mustard: *Mutat. Res.*, v. 75, p. 131-168.
- G-Tec, 1996, Eindrapport Project Paardenmarkt - Fase A2 - Magnetometrie & gradiometrie, Intern rapport.
- Huettel, M. and I.T. Webster, 2001, Porewater flow in permeable sediments. In *The Benthic Boundary Layer*, Eds. B.P. Boudreau and B.B. Jorgensen, pp144-179, Oxford Univ. Press.
- Malherbe, B., A. Bastin, and B. De Putter. Physical properties of sand and mud sediments (Zeebrugge). Unpublished paper.
- MEDEA, 1997, Ocean dumping of chemical munitions: environmental effects in arctic seas: McLean, Virginia, MEDEA.
- Missiaen, T., et al., 2002, Paardenmarkt site evaluation: Gent, Universiteit Gent, p. 184.
- Mitretek Systems, Chemistry of Arsenical Irritants, www.mitretek.org.
- OSCOM, 1991, Chemical weapons dumped off the Belgian coast: Copenhagen, OSCOM - SACS, p. 5.
- Robbins, J.A., 1986. A model for particle-selective transport of tracers in sediments with conveyor belt deposit feeders. *J. Geophys. Res.*, 91(C7), 8542-8558.

- Shaw, D.A., and Hanratty, T.J., 1997, Turbulent mass transfer rates to a wall for large Schmidt numbers: *Amer. Inst. Chem. Eng. Jour.*, v. 23, p. 28-37.
- Somani, S.M., and Babu, S.R., 1989, Toxicodynamics of sulphur mustard: *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. Toxicol.*, v. 27, p. 419-435.
- Staf van de Zeemacht, 1972a, Nota N3/OPS/DOC 114/7/5021, p. 5.
- Staf van de Zeemacht, 1972b, Nota met betrekking tot de springtuigen westrand Appelzakkuil, ZS3/OPS 134175.
- Tijdelijke Vereniging Voor Bergingswerken, 1989, Verslag van de metingen uitgevoerd op de munitiestortplaats voor de kust van Knokke-Heist - Paardenmarkt. Intern rapport., p. 3.
- Ullman, W.J. and R.C. Aller (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27(3), p552-556.



COLOFON

Dit rapport werd voorbereid door de BMM in december 2003.

Zijn referentiecode is Paardenmarkt/1/FF/2003 12/NL/ER/1.

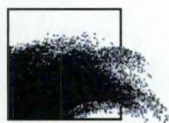
Status ☐ draft
☒ finale versie
☐ herziene versie
☐ vertrouwelijk

Beschikbaar in ☒ Nederlands
☐ Engels
☐ Frans

Indien u vragen hebt of bijkomende copies van dit document wenst te verkrijgen, gelieve een e-mail te zenden naar *F.Francken@mumm.ac.be*, met vermelding van de referentie, of te schrijven naar:

MUMM
100 Gulledelle
B-1200 Brussel
België
Tel: +32 2 773 2111
Fax: +32 2 770 6972
<http://www.mumm.ac.be/>

BEHEERSEENHEID VAN HET
MATHEMATISCHE MODEL VAN DE NOORDZEE
GROEP MODELLEN



De in dit document gebruikte lettertypes zijn Gudrun Zapf-von Hesse's *Carmina Medium* 10/14 voor de tekst en Frederic Goudy's *Goudy Sans Medium* voor titels en onderschriften.