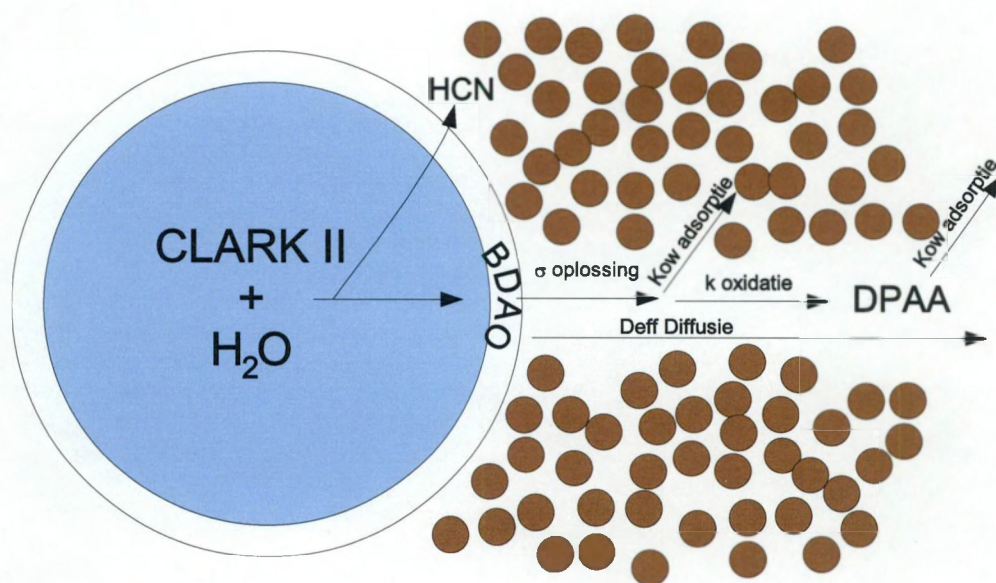




Studie naar de dispersie van CLARK I & II, afkomstig van chemische wapens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmarktsite)



Frederic Francken, Kevin Ruddick & Patrick Roose

Paardenmarkt/2/FF/200612/NL/ER/1

Voorbereid voor de Federale Leefmilieu Inspectie, contract INSPA-23059

MUMM
100 Gulledele
B-1200 Brussel
België

Inhoudstafel

Inleiding	iii
1. Literatuurstudie	1
1.1. <i>Achtergrond en al uitgevoerd onderzoek</i>	1
1.2. <i>Strijdwapens</i>	2
1.3. <i>Fysico-chemische eigenschappen van CLARK</i>	3
1.3.1. Clark I	3
1.3.2. Clark II	3
1.4. <i>Eliminatie van CLARK in het mariene milieu</i>	3
1.4.1. Forsvarets forskningsinstitut (Noorwegen)	3
1.4.2. HELCOM (Denemarken)	4
1.4.3. Swedish Defence Research Agency	4
1.4.4. Vrije Universiteit Brussel	5
1.4.5. R. Haas [persoonlijke communicatie]	5
1.4.6. A. Krippendorf (persoonlijke communicatie)	5
1.4.7. Samenvatting: eliminatie van CLARK in het mariene milieu	6
1.5. <i>Effectieve diffusiecoëfficiënt</i>	7
2. Opstelling van het mathematisch model	7
2.1. <i>Het conceptueel model</i>	7
2.2. <i>Mathematische vergelijkingen</i>	9
2.2.1. Veronderstellingen	9
2.2.2. Onafhankelijke variabelen	10
2.2.3. Fysische parameters	10
2.2.4. Chemische parameters	10
2.2.5. Transportvergelijkingen	11
2.2.6. Adsorptie evenwicht	11
2.2.7. Oxidatie van BDAO naar DPAA	11
2.2.8. Randvoorwaarden	11

2.2.9. Initiële voorwaarden	12
2.2.10. Totale concentraties	12
2.2.11. Herschrijven van de transportvergelijking	12
2.3. <i>Inputparameters</i>	13
2.3.1. Partitiecoëfficiënten	13
2.3.2. Oplosbaarheid	13
2.3.3. Oxidatiesnelheid	13
2.3.4. ENEC – Estimated No Effects Concentration	13
3. Resultaten	14
3.1. <i>Numerieke simulatie</i>	14
3.2. <i>Theoretische analyse</i>	16
3.2.1. Sfeer met uniforme pollutie van sedimenten	16
3.2.2. Lengteschaal voor diffusie	17
3.3. <i>Bespreking van de resultaten</i>	18
3.3.1. Tijdsduur van de simulatie	18
3.3.2. Oxidatie van BDAO tot DPAA	18
3.3.3. Oplosbaarheid	18
3.3.4. Diffusiecoëfficiënt	19
3.3.5. Partitiecoëfficiënt	19
3.3.6. Dispersie over de waterkolom	19
4. Conclusies	20
5. Referenties	22

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.

Het objectief van deze studie is een antwoord te formuleren op de volgende twee vragen die gesteld kunnen worden indien deze situatie zich voordoet:

1. Hoe groot is de zone die gecontamineerd wordt door CLARK I en/of CLARK II en hun bijproducten als deze stoffen vrijkomen uit de obussen? (ruimte aspect).
2. Hoe lang blijft deze contaminatie duren? (tijd aspect)

Een antwoord kan geleverd worden door een mathematisch model op te stellen, gebaseerd op dat van de dispersie van Yperiet, die de verspreiding van CLARK I en II en hun afbraakproducten in het mariene milieu weergeven. De implementatie van dit model resulteert in kaarten en/of animaties die aanduiden welke zones aangetast worden en op welke tijdschaal drempelconcentraties overschreden zullen worden.

Dankwoord

De auteurs wensen Alfred Krippendorf oprecht te bedanken voor de hartelijke ontvangst, de ronleiding in zijn laboratoria van het HCG – Hazard Control in Fassberg en zijn waardevolle bijdragen bij het tot stand brengen van deze studie.

1. Literatuurstudie

1.1. *Achtergrond en al uitgevoerd onderzoek*

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 metaalmassa'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 [Missiaen *et al.*, 2002; Martens, 2005].

Een eerste onderzoek [Francken & Ruddick, 2003] naar de dispersie van chemische stoffen, afkomstig van de op de Paardenmarkt gedumpte wapens, spitte zich toe op Yperiet (mosterdgas). De kennis over de andere, voor het mariene leefmilieu, gevaarlijk stoffen CLARK I en II was op dat moment (en nu nog steeds) zeer beperkt, zodat een simulatie van de dispersie in de bodemsedimenten en de waterkolom onmogelijk was.

Tijdens deze studie zijn we echter dieper in de literatuur gaan graven en hebben we de kans gehad om met enkele experts op het vlak te kunnen praten, zodat de onzekerheid over enkele parameters zo verkleind werd tot op het punt dat een simulatie van de dispersie mogelijk werd.

1.2. Strijdwapens

CLARK (Chlor-Arsen-Kampfstoff) I en II behoren tot de groep van braakopwekkende strijdmiddelen (*sternuators* of *vomiting agents*) en werden als aerosol verspreid met de bedoeling de omgeving slechts tijdelijk ontoegankelijk te maken, de zgn. Blaukreuz wapens. De chemische lading was in een glazen flesje bevat en maakte ongeveer 1/40 uit van het totale gewicht (zie Figuur 1.1 en Figuur 1.2). Daar rond bevond zich een mantel van springstof die de stof bij impact als aerosol door de lucht kon laten verspreiden.



Figuur 1.1: 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 1.2: 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.

1.3. Fysico-chemische eigenschappen van CLARK

Uit een eerdere studie [Missiaen *et al.*, 2002] kan het volgende worden samengevat:

1.3.1. Clark I

- Chemische formule: $C_{12}H_{10}AsCl$
- Chemische naam: difenylchlorarsine
- Beschrijving: vaste, kleur- en geurloze stof.
- Smeltpunt: 41 – 44.5 °C
- Kookpunt: 333 °C
- Oplosbaarheid in water: 0.2%
- LD₅₀: 15.000 mg/m³/min

Clark I hydroliseert snel als het fijn verdeeld wordt, grote hoeveelheden reageren echter traag. Het afbraakproduct bestaat uit oxydes van arseen die uiterst toxisch zijn (ENEC 20-90 µg/l) en lang in zeewater blijven bestaan vooraleer ze worden getransformeerd in anorganische arseen. De LC₅₀ van anorganisch arseen voor zee-organismen varieert tussen 907 µg/l (Calanoide copepoden) tot 5000 µg/l (Lepomis macrochirus) en de ENEC waarde is 90 µg/l.

1.3.2. Clark II

- Chemische formule: $C_{13}H_{10}AsN$
- 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.

1.4. Eliminatie van CLARK in het mariene milieu

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de beschikbare informatie over de afbraak van CLARK die in de literatuur en door persoonlijk contact werd ingewonnen. De informatie staat gegroepeerd volgens de verschillende bronnen, zodat duidelijk wordt dat betreffende CLARK niet alleen weinig informatie te vinden is, maar dat die informatie niet altijd eensluidend is.

1.4.1. Forsvarets forskningsinstitutt (Noorwegen)

Het Noorse onderzoeksinstituut van defensie voerde in 2002 onderzoek in en rond 5 wrakken in het Skagerrak [Tørnes *et al.*, 2002]. Daarbij werden volgende punten vastgesteld:

- In waterstalen die op de wrakken werden genomen was het totale arseengehalte lager dan de detectielimiet van 20 µg/l.

- Sedimentstalen tonen de aanwezigheid van arseen (CLARK I, triphenylarsine, Bis(diphenylarsine)oxide) aan bij 3 wrakken.
- Arseen is niet afbreekbaar en kan gebioaccumuleerd worden, maar gezien de concentratie zijn de gevaren klein.
- De concentratie van arseen in open oceaanwater is typisch van de orde van 1-2 µg/l
- De gemiddelde concentratie aan arseen in sedimenten uit verontreinigde gebieden variëren tussen 5 en 3000 mg/kg en de Skagerrak bezit een background waarde van 42.8-49.3 mg/kg sediment.
- Mariene organismen bevatten doorgaans minder dan 1 tot meer dan 100 mg/kg arseen onder de vorm van organische verbindingen.
- CLARK I en II adsorberen op sedimenten: log Kow 4.52 (I) en 3.29 (II)
- CLARK I en II reageren traag met water en vormen daarbij difenylhydroxyarsine en HCl (CLARK I) of HCN (CLARK II). HCl wordt door het water geneutraliseerd, terwijl HCN snel wordt afgebroken. Het gevormde difenylhydroxyarsine is niet stabiel en vormt in aanwezigheid van water het zeer stabiele bis(diphenylarsine)oxide (BDAO). Over deze stof is er weinig kennis, behalve dat het nog een sterk chemisch strijdmiddel is.
- CLARK I en II zijn niet wateroplosbaar en adsorberen op sedimenten wat leidt tot een trage verspreiding en een locale contaminatie.

1.4.2. HELCOM (Denemarken)

In het Report on Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea voor de 16th Meeting of Helsinki Commission (1994) worden volgende eigenschappen voor CLARK opgesomd:

- CLARK I
 - Reageert zeer traag met water en vormt tetraphenyldiarsineoxide (BDAO) en HCl.
 - HCl wordt geneutraliseerd door zeewater, terwijl er weinig informatie is over degradatie van BDAO
 - BDAO hydrolyseert zeer traag en behoudt eigenschappen van sterk chemisch strijdmiddel.
 - Volledige degradatie levert nog steeds toxisch anorganisch arseen op.
 - Clark I en zijn reactieproducten blijven lang bestaan en kunnen aanleiding geven tot bio-accumulatie.
- CLARK II
 - Vormt in contact met zeewater initieel de stof BDAO met daarbij waterstofcyanide (HCN)
 - HCN is toxisch, maar degradeert in zeewater snel tot mierenzuur en het natriumzout ervan.

1.4.3. Swedish Defence Research Agency

Een experiment toont aan dat CLARK I op sedimenten adsorbeert [Waleij *et al.*, 2002].

1.4.4. Vrije Universiteit Brussel

Bij de hydrolyse van CLARK I en II komen respectievelijk HCl en HCN vrij. Daarnaast zijn de volgende stoffen de meest waarschijnlijke om vrij te komen [Tourwé & Laus, 1998]:

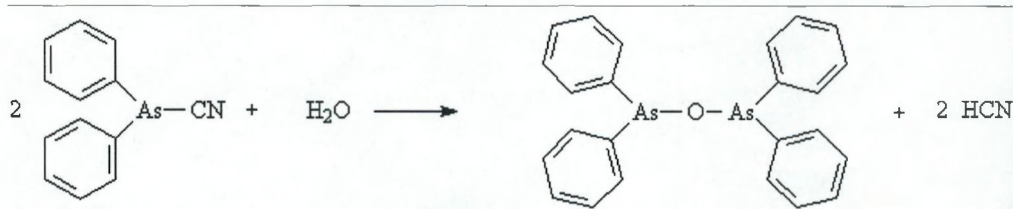
1. Bis-difenyylarseenoxide (BDAO)
 - Zeer giftige stof
 - Gemakkelijk oxideerbaar naar difenyylarsinzuur
 - Zeer slecht oplosbaar in water
2. Difenyylarsinzuur (DPAA)
 - Vormt uiterst giftige verbindingen met metaalionen
 - Slecht oplosbaar

1.4.5. R. Haas [persoonlijke communicatie]

- De fenyl-arseenverbinding is uiterst stabiel
- In water gesatureerde bodem zijn substitutiereacties belangrijk. Hierbij worden HCl en HCN gevormd.
- Clark I en II hydrolyseren langzaam onder neutrale pH condities
- Bij de substitutie van Cl en CN wordt het intermediair product diphenylarsenic hydroxide gevormd dat door condensatie omgevormd wordt tot bis-(diphenylarsenic)oxide (BDAO), dat het finale en stabiele product is van de hydrolyse.
- De hydrolyse wordt versneld in alkalische omstandigheden, terwijl in zure omstandigheden geen hydrolyse wordt waargenomen
- De oplosbaarheid van CLARK I en II is ca. 2 g/l

1.4.6. A. Krippendorf (persoonlijke communicatie)

- CLARK I en II reageren met water en vormen BDAO volgens de onderstaande reactie:



Figuur 1.3: Reactie van CLARK II met water tot BDAO en HCN. In het geval van CLARK I wordt HCN vervangen door HCl.

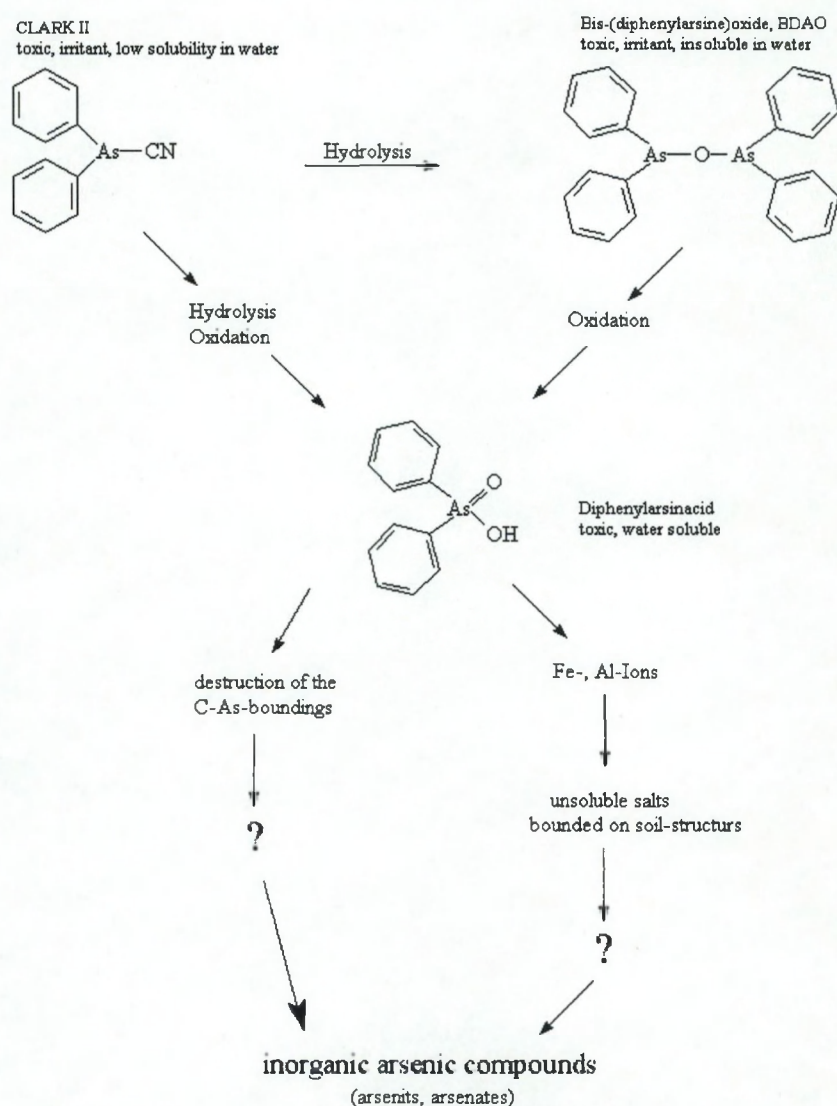
- Eenmaal CLARK opgelost is in water is het niet meer stabiel en zal het snel hydrolyseren: de hydrolyse is waarneembaar tijdens het oplossen.
- In normale omstandigheden wordt CLARK als partikels in het milieu teruggevonden. In dit geval zal de hydrolyse slechts aan het oppervlak van het partikel geschieden en zal het gevormde BDAO de hydrolyse van de binnenkant van het partikel verhinderen. Dit geeft aanleiding tot CLARK dat over langere periodes kan "overleven", daar het water

de mantel die BDAO vormt rond het CLARK partikel niet kan penetreren.

- BDAO kan zeer traag omgevormd worden tot difenylarsinzuur (DPAA).

1.4.7. Samenvatting: eliminatie van CLARK in het mariene milieu

In Figuur 1.4 wordt de volledige eliminatie van CLARK II samengevat. De afbraak van CLARK I volgt dezelfde reactieweg, alleen wordt hierbij HCl vrijgegeven in plaats van HCN. HCN wordt snel afgebroken, HCl wordt snel geneutraliseerd in water. Eenmaal BDAO geoxideerd is tot DPAA is er weinig of niets gekend over het verdere verloop van de afbraak van deze stof. Bij het opstellen van het conceptueel model wordt er bijgevolg bij deze stof gestopt.



Figuur 1.4: Eliminatie van CLARK II in water. Voor CLARK I zijn de reactie dezelfde, alleen dient de CN-groep door Cl vervangen te worden. Merk op dat over de afbraak van difenylarsinzuur veel onzekerheden bestaan. (Figuur van Krippendorf, pers. comm)

1.5. 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 dichter 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, $D^{(NaCl)} \approx 2 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$, gebruiken (Sillen, Pers. Comm.)

2. Opstelling van het mathematisch model

2.1. 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 en chemische processen die zich kunnen voordoen (zie Tabel 2.1), waaronder hydrolyse en oxidatie tot (toxische) producten, adsorptie aan sedimenten, transport en verdunning door diffusie in de bodemsedimenten (poreus medium) en door advectie en turbulentie in de waterkolom.

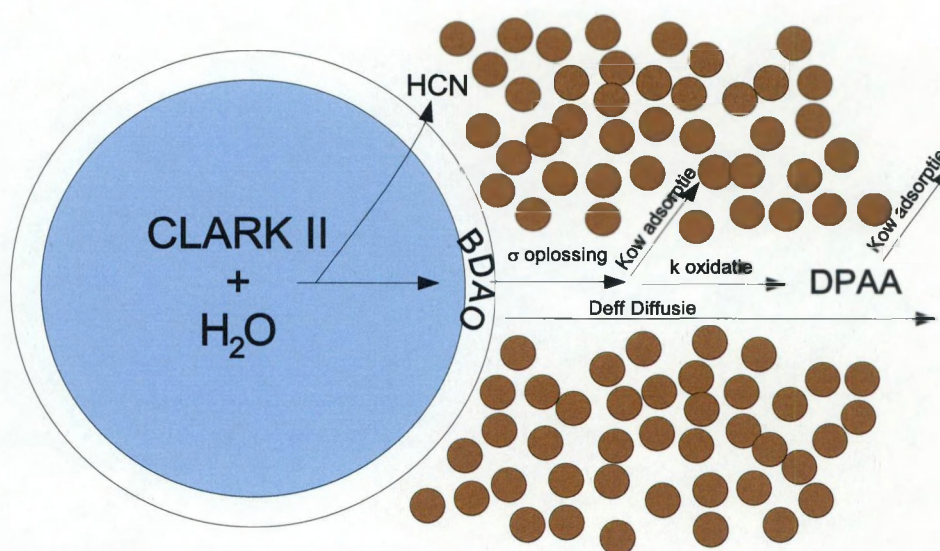
Proces	Symbool – eenheden	Beschrijving
Oplossing	σ $g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	De snelheid waarmee het chemische strijdmiddel oplost in zeewater. Wordt mede bepaald door de corrosiesnelheid van de stalen mantel van de obussen.
Hydrolyse	K_{hyd} s^{-1}	De snelheid waarmee de stof met water reageert om afbraakproducten te vormen.
Oxidatie	K_{ox} s^{-1}	De snelheid waarmee de stof met zuurstof reageert tot een ander product.

Adsorptie	K_{ow}	Partiticoëfficiënt of de verhouding van de hoeveelheid van de stof die zich in de octanolfase bevindt over de hoeveelheid die zich in de waterfase bevindt. Geeft weer welk percentage van de stof zich preferentieel aan sedimenten gaat adsorberen.
Effectieve diffusie	D_{eff} $m^2 s^{-1}$	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 $m^2 s^{-1}$	De snelheid waarmee de chemische stof verdund wordt door turbulentie in de waterkolom.

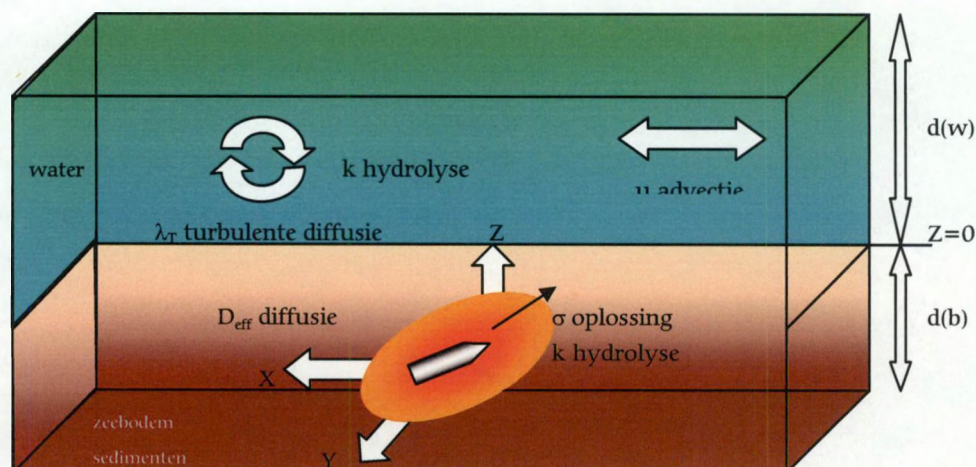
Tabel 2.1: Overzicht van de fysische en chemische processen die in het conceptueel model moeten opgenomen worden

Rekening houdend met de reactiewegen uit sectie 1.4.7 kan het model voorgesteld worden als in Figuur 2.1, waar een detail van het conceptueel model wordt weergegeven met de belangrijkste fysische en chemische parameters. In dit voorbeeld wordt de vrijgave van CLARK II afgebeeld, waarbij HCN als bijproduct vrijkomt. Het model voor CLARK I is gelijkaardig, behalve dat in dit geval geen HCN, maar wel HCl vrijkomt. HCN en HCl worden niet verder gemodelleerd, daar ze snel afgebroken of geneutraliseerd worden.

In Figuur 2.2 wordt een globaal beeld van het conceptueel model weergegeven.



Figuur 2.1: Conceptuele voorstelling van een doorsnede van een obus, waarvan de mantel volledig gecorrodeerd is. De inhoud wordt volledig ingenomen door CLARK II die, door de hydrolyse van de stof, omringd wordt door een laag BDAO.



Figuur 2.2: Schematisch overzicht van het conceptueel model met daarin de belangrijkste fysische processen uit Tabel 2.1

2.2. Mathematische vergelijkingen

In dit onderdeel worden de vergelijkingen van het mathematisch model gedefinieerd voor de concentratie van arseen (As) in zeewater, aangeduid met het symbool X .

2.2.1. 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 CLARK verondersteld wordt als een klomp bij elkaar te blijven door het vormen van BDAO aan het oppervlak van de stof (zie sectie 1.4.7).
- 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.
- Het transport van verontreinigingen in de waterkolom geschiedt via (turbulente) diffusie en advectie door een omgevende unidirectionele 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 $l * w * w$. 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 2.2 weergegeven.

- Het oplossen van de toxische stof in het interstitieel water wordt weergegeven met de veronderstelling dat een chemisch evenwicht wordt bereikt aan het oppervlak van de obus. De verontreiniging wordt dus vanuit de obus vrijgegeven met een concentratie die overeenstemt met een gesatureerde oplossing in het interstitieel water. Indien later nodig blijkt kan de vrijgave verder gelimiteerd worden door een oplosnelheid in te voeren en/of de vrijgave te limiteren tot een beperkt oppervlak van het totale mortieroppervlak.

2.2.2. Onafhankelijke variabelen

In het mathematisch model worden de concentraties berekend als massa A_s (g) per volume eenheid (m^3).

X_{BDAO}^{tot} = Totaal volumeconcentratie van BDAO (som van opgeloste en geadsorbeerde hoeveelheid, gedeeld door het totale volume interstitieel water + sedimenten)

X_{BDAO}^{diss} = Concentratie van BDAO opgelost in interstitieel water

X_{BDAO}^{ads} = Concentratie van BDAO geadsorbeerd op sedimenten

X_{DPAA}^{tot} = Totaal volumeconcentratie van DPAA (som van opgeloste en geadsorbeerde hoeveelheid, gedeeld door het totale volume)

X_{DPAA}^{diss} = Concentratie van DPAA opgelost in interstitieel water

X_{DPAA}^{ads} = Concentratie van DPAA geadsorbeerd op sedimenten

2.2.3. Fysische parameters

ϕ = porositeit van de sedimenten (fractie tussen 0.0 en 1.0)

$D_{BDAO}^{eff} = D_{DPAA}^{eff}$ = effectieve diffusie coëfficiënt van opgelost BDAO en DPAA in het interstitieel water.

2.2.4. Chemische parameters

K_{BDAO}^{ow} = Organische partitie coëfficiënt van BDAO

K_{DPAA}^{ow} = Organische partitie coëfficiënt van DPAA

S_{BDAO} = Saturatieconcentratie (in zeewater) van opgelost BDAO

S_{DPAA} = Saturatieconcentratie (in zeewater) van opgelost DPAA

E_{BDAO} = ENEC (estimated no effects concentration) waarde voor BDAO

E_{DPAA} = ENEC waarde voor DPAA

k_{BDAO}^{ox} = Oxidatiesnelheid van in zeewater opgelost BDAO naar DPAA

2.2.5. Transportvergelijkingen

Voor de diffusie van BDAO en DPAA onder de zeebodem geldt:

$$\frac{\partial (X_{BDAO}^{tot})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial z} \right) - \phi O_x \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial (X_{DPAA}^{tot})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial z} \right) + \phi O_x \quad (1.2)$$

waarbij de linkse term de volledige stof weergeeft (porositeit wordt niet expliciet weergegeven). De rechtse term toont enkel de opgeloste stof (hier wordt de porositeit wel in rekening gebracht).

2.2.6. Adsorptie evenwicht

$$X_{BDAO}^{diss} = \frac{1}{K_{BDAO}^{ow}} X_{BDAO}^{ads} \quad (1.3)$$

$$X_{DPAA}^{diss} = \frac{1}{K_{DPAA}^{ow}} X_{DPAA}^{ads} \quad (1.4)$$

2.2.7. Oxidatie van BDAO naar DPAA

$$O_x = k_{BDAO}^{ox} X_{BDAO}^{diss}$$

2.2.8. Randvoorwaarden

De geadsorbeerde onafhankelijke variabelen X_{BDAO}^{ads} en X_{DPAA}^{ads} vereisen geen randvoorwaarden, daar ze niet afhangen van transportvergelijkingen met ruimtelijke partiële afgeleiden.

Aan het oppervlak van de obus hebben we:

$$X_{BDAO}^{diss} = S_{BDAO}$$

$\frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial n} = 0$ waar n de richting volgens de x-as is, loodrecht op het oppervlak of de "no flux" voorwaarde.

Aan de randen van het domein hebben we:

$$\frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial n} = 0 \text{ waar } n \text{ de richting volgens de x-as is, loodrecht op de rand}$$

van het domein of de "no flux" voorwaarde.

$$\frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial n} = 0 \text{ waar } n \text{ de richting volgens de x-as is, loodrecht op de rand}$$

van het domein of de "no flux" voorwaarde.

De flux over het sediment-water oppervlak wordt op dezelfde manier gemodelleerd als werd gedaan bij de studie naar de dispersie van Yperiet.

2.2.9. Initiële voorwaarden

$$X_{BDAO}^{diss} = X_{DPAA}^{diss} = X_{BDAO}^{ads} = X_{DPAA}^{ads} = 0 \quad \text{op } t = 0$$

2.2.10. Totale concentraties

$$X_{BDAO}^{tot} = \phi X_{BDAO}^{diss} + (1 - \phi) X_{BDAO}^{ads} \quad (1.5)$$

$$X_{DPAA}^{tot} = \phi X_{DPAA}^{diss} + (1 - \phi) X_{DPAA}^{ads} \quad (1.6)$$

Gecombineerd met de adsorptie evenwichtsvergelijkingen geeft dit:

$$X_{BDAO}^{tot} = X_{BDAO}^{diss} \left(\phi + (1 - \phi) K_{BDAO}^{ow} \right) = X_{BDAO}^{ads} \left(1 - \phi + \frac{\phi}{K_{BDAO}^{ow}} \right) \quad (1.7)$$

$$X_{DPAA}^{tot} = X_{DPAA}^{diss} \left(\phi + (1 - \phi) K_{DPAA}^{ow} \right) = X_{DPAA}^{ads} \left(1 - \phi + \frac{\phi}{K_{DPAA}^{ow}} \right) \quad (1.8)$$

In het geval van een stof met een verwaarloosbare adsorptie gaat $K^{ow} \rightarrow 0$ en kunnen bijgevolg de termen met K^{ow} in (1.7) en (1.8) geschrapt worden, zoals in de simulatie voor Yperiet.

2.2.11. Herschrijven van de transportvergelijking

Als we de relatie tussen de totale en de opgeloste concentratie, als weergegeven in (1.5), beschouwen, dan kunnen de transportvergelijkingen herschreven worden als een functie van de opgeloste concentratie alleen:

$$(\phi + (1 + \phi) K_{BDAO}^{ow}) \frac{\partial (X_{BDAO}^{diss})}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{BDAO}^{eff} \frac{\partial X_{BDAO}^{diss}}{\partial z} \right) - \phi O_x \quad (1.9)$$

$$(\phi + (1 + \phi) K_{DPAA}^{ow}) \frac{\partial (X_{DPAA}^{diss})}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{DPAA}^{eff} \frac{\partial X_{DPAA}^{diss}}{\partial z} \right) - \phi O_x \quad (1.10)$$

2.3. Inputparameters

2.3.1. Partiticoëfficiënten

$$K_{BDAO}^{ow} = 10^{6.45}$$

$$K_{DPAA}^{ow} = 10^{3.29}$$

Daar in de literatuur geen K_{ow} waarde te vinden was, noch voor BDAO, noch voor DPAA werd de partiticoëfficiënt voor BDAO berekend aan de hand van de beschikbare waarde voor een stof die qua structuur vergelijkbaar is met die van BDAO, nl. tetrafenylethyleen.

De K_{ow} waarde van DPAA werd verondersteld gelijk te zijn aan de waarde van CLARK II, vermits ze structureel weinig verschilt van deze laatste.

2.3.2. Oplosbaarheid

Wikipedia definieert de term "zeer zwak oplosbaar" als 1000 à 10000 eenheden solvent per deel opgeloste stof. Als deze definitie toegepast wordt op BDAO, dan kunnen we de volgende redenering maken:

- Stel dat 3000 delen zeewater (H_2O - molecuulair gewicht 18,0g) nodig zijn om 1 deel BDAO (molecuulair gewicht 473.8g) op te lossen dan:
 $\Rightarrow 473.8 / (3000 * 18.0) = 0.00877 \text{ g BDAO per g } H_2O$
- Stel dat zeewater een densiteit heeft van 1030 kg m^{-3}
- en $74.9 \text{ g As per } 473.8 \text{ g BDAO}$
 $\Rightarrow \text{oplosbaarheid van } 0.00877 \text{ kg BDAO per kg } H_2O * 1030 \text{ kg } H_2O \text{ m}^{-3} * (74.9 \text{ g As} / 473.8 \text{ g BDAO})$
 $\Rightarrow = 9.033 \text{ kg BDAO m}^{-3} * 0.158 \text{ kg As/kg BDAO}$
 $\Rightarrow = 1.428 \text{ kg As m}^{-3}$
- en veronderstel dezelfde oplosbaarheid voor DPAA dan:

$$S_{BDAO} = S_{DPAA} = 1.43 \text{ kg As m}^{-3} = 1.43 \text{ g As l}^{-1}$$

2.3.3. Oxidatiesnelheid

Hanaoka *et al.* (2005) vinden minder dan 1% DPAA na 30 dagen wanneer CLARK I en CLARK II worden opgelost in water. Wanneer we dit omvormen als oxidatiesnelheid van BDAO naar DPAA, dan geeft dat:

$$k_{BDAO}^{ox} = \frac{1}{30 * 24 * 3600 \text{ s}} \ln_e \left(\frac{1.00}{0.99} \right) = 3.88 * 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

2.3.4. ENEC – Estimated No Effects Concentration

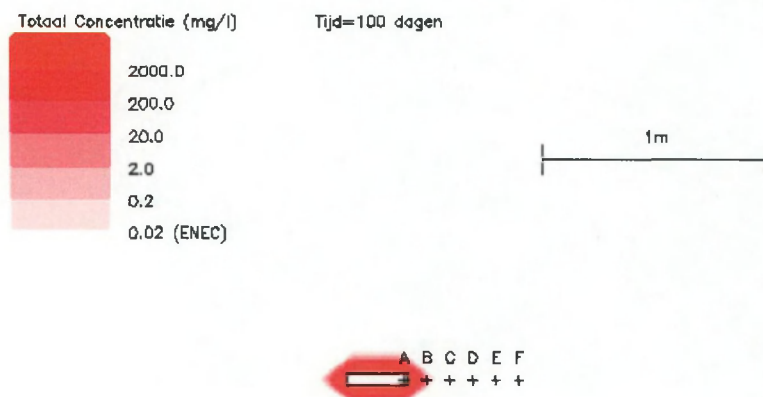
Verondersteld wordt dat de ENEC waarde voor BDAO en DPAA dezelfde zijn als die van CLARK I en II (zie sectie 1.3), wat impliceert dat ze even toxisch zijn, dan:

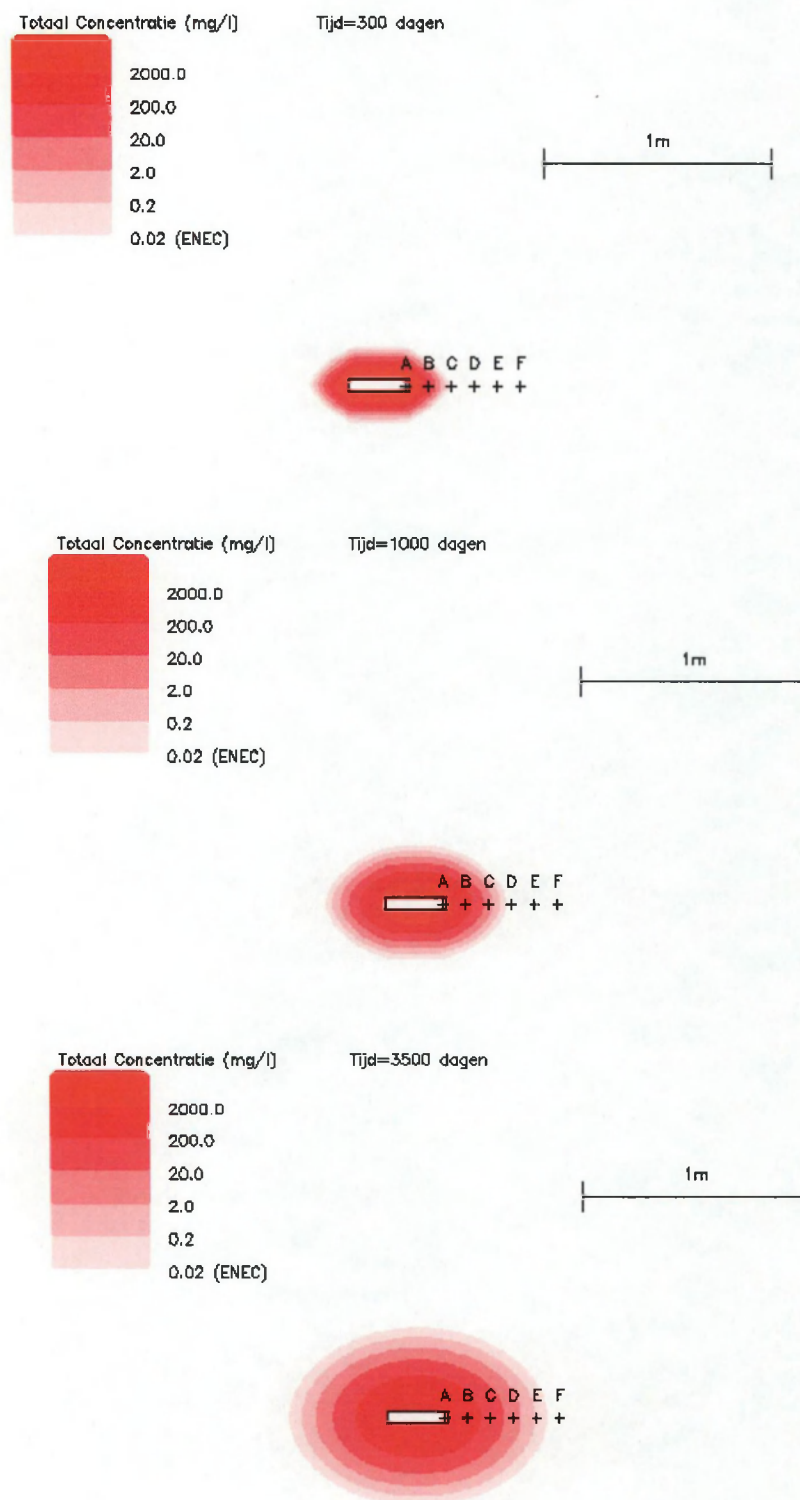
$$E_{BDAO} = E_{DPAA} = 20 \mu g / l = 2 * 10^{-5} g / l$$

3. Resultaten

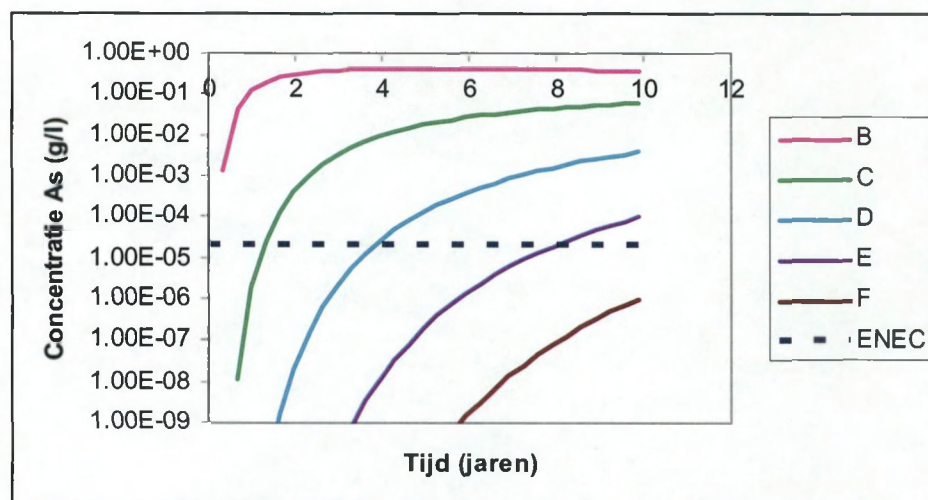
3.1. Numerieke simulatie

In de numerieke hoofdsimulatie wordt de oxidatiesnelheid van BDAO naar DPAA verondersteld zeer traag te zijn en wordt die aan nul gelijkgesteld, $k_{BDAO}^{ox} = 0$. Wat de partitiecöefficient betreft, leverden voorlopige simulaties met de eerder vermelde K_{ow} waarde voor BDAO zulke grote hoeveelheden ge-adsorbeerd As op dat de capaciteit die de sedimenten aanbieden voor adsorptie overschreden werd. De partitiecöefficient werd dus opnieuw geschat op $K_{BDAO}^{ow} = 1000.0$, wat op zich een hoge waarde is. De simulatie wordt dan uitgevoerd over een periode van 10 jaar, gedurende welke alle arseen dat initieel binnenin de obus zat naar buiten is gelekt door oplossing van BDAO in het zeewater aan het oppervlak van de obus en daaropvolgend transport door diffusie in het interstitieel water, vertraagd door adsorptie op de sedimenten. De resulterende concentraties arseen in de sedimenten (met daarbij de kleine fractie opgelost in het interstitieel water) worden weergegeven in Figuur 3.1 op verschillende tijdstippen na de initiële vrijgave. De tijdreeks op vaste afstanden van de obus worden weergegeven in Figuur 3.2





Figuur 3.1: gesimuleerde concentraties van As in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op verschillende tijdstippen na initiële vrijgave uit de obus: 100, 300, 1000 en 3500 dagen.



Figuur 3.2: Tijdreeks van concentraties As in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op vaste afstanden (weergegeven met kruisjes in Figuur 3.1).

3.2. Theoretische analyse

De resultaten van de numerieke simulatie kunnen het best begrepen worden door een theoretische beschouwing van de toepasselijke tijd- en lengteschalen voor dit tijdafhankelijk diffusie/adsorptie probleem.

3.2.1. Sfeer met uniforme pollutie van sedimenten

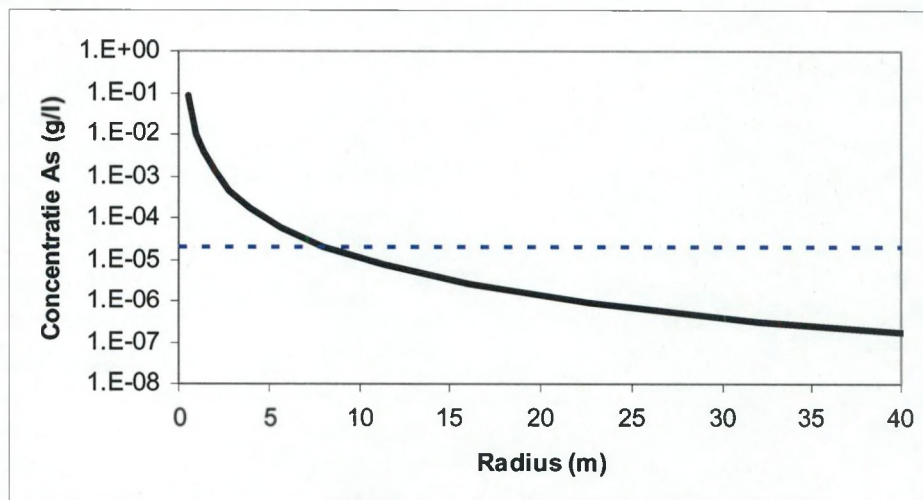
In de eerste theoretische benadering wordt verondersteld dat de toxische pollutant uniform disperseert over een volume van sedimenten omvat in een perfecte sfeer met radius r en dat de concentratie buiten deze sfeer nul is. In realiteit, en in de numerieke simulatie hier gegeven, verandert de concentratie niet zo abrupt, maar gaat ze langzaam naar nul, omdat het diffusieproces de initieel steile concentratiegradiënt aan het oppervlak van de obus vermindert. Toch geeft deze eerste benadering een bruikbare maximale lengteschaal voor pollutie.

Veronderstel dat de totale massa arseen binnenin de obus wordt weergegeven door M^{tot} , dan is de concentratie binnenin een uniform gepollueerde sfeer, X_{unif} gegeven door:

$$X_{unif} = \frac{M^{tot}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (1.11)$$

In het geval dat een obus die 44.05g As bevat, dan is de daaruit volgende concentratie X_{unif} geplot voor verontreinigde volumes van verschillende radii weergegeven in Figuur 3.3. Dit toont aan dat één enkele obus een sfeer met een radius van ongeveer 8m kan contamineren aan de ENEC waarde als arseen uniform over dit volume verspreid wordt. Indien de dispersie over kleinere lengteschalen gebeuren, zullen de bijbehorende concentraties natuurlijk

hoger zijn.



Figuur 3.3: Concentratie van arseen binnenin een uniform gecontamineerde sfeer voor verschillende radii. De ENEC waarde van $20\mu\text{g/l}$ is weergegeven door een stippellijn.

3.2.2. Lengteschaal voor diffusie

Voor een geval van diffusie zonder adsorptie kan de typische lengteschaal over welke diffusie geschiedt, L_{diff} , geschat worden door:

$$L_{diff} = \sqrt{D_{BDAO}^{eff} t} \quad (1.12)$$

waar $D_{BDAO}^{eff} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ de effectieve diffusiecoëfficiënt in interstitieel water is en t tijd. Voor de waarden van $t = 300$ dagen en $t = 10$ jaar geeft dit $L_{diff} = 25 \text{ cm}$ en $L_{diff} = 79 \text{ cm}$. In het huidige geval wordt de diffusie gebufferd door adsorptie aan sedimenten en wordt de lengteschaal overeenkomstig gereduceerd tot:

$$L_{diff} = f_{ad} \sqrt{D_{BDAO}^{eff} t} \quad (1.13)$$

waar

$$f_{ad} = (\phi + [1 - \phi] K_{BDAO}^{ow})^{-0.5} \quad (1.14)$$

In deze simulatie, met $K_{BDAO}^{ow} = 1000.0$ en $\phi = 0.9$, geeft dit $f_{ad} = 0.1$ en $L_{diff} = 2.5 \text{ cm}$ en $L_{diff} = 7.9 \text{ cm}$, voor tijden van $t = 300$ dagen en $t = 10$ jaar respectievelijk. Deze afstand stemt overeen met ongeveer de halve afstand van de obus tot de hoogste concentratiecontour in de resultaten van Figuur 3.1.

3.3. *Bespreking van de resultaten*

Terwijl de numerieke hoofdsimulatie, weergegeven in Figuur 3.1 en Figuur 3.2, werd gemaakt met fysische en chemische parameters met grote onzekerheden, toont de theoretische analyse aan dat de hoofdsimulatie kan geëxtrapoleerd worden naar andere waarden van deze input parameters. Dit toont ook aan welke de meest gevoelige parameters zijn en aan welke dus prioriteit moet gegeven worden in toekomstig onderzoek.

3.3.1. *Tijdsduur van de simulatie*

De numerieke simulatie werd gestopt na 10 jaar. De simulatie laten doorlopen voor een periode van nog eens 90 jaar zou essentieel dezelfde resultaten opleveren als deze in Figuur 3.1, maar met grotere ellipsen voor de concentratiecontouren. Als tijd voortschrijdt, worden de elliptische contouren meer en meer sferisch aangezien de precieze geometrie van het initiële lek minder relevant wordt. Van de beschouwingen van de relatie tussen tijd- en lengteschalen, gegeven door (1.13) kan afgeleid worden dat een toename in de simulatieduur met een factor 10 een overeenstemmende toename in diffusie lengteschaal met een factor $\sqrt{10} = 3.2$ oplevert. Bijgevolg wordt de radius waar de concentratie de ENEC bereikt of overschrijdt van de orde van $\sim 1\text{m}$ na 100 jaar. Behalve oxidatie, die verder in dit rapport wordt beschouwd, zijn er geen andere chemische processen die de dispersie van BDAO beïnvloeden binnen deze tijdspanne, hoewel verhoogde diffusie kan optreden door het effect van bioturbatie.

3.3.2. *Oxidatie van BDAO tot DPAA*

Gebruik makende van de bovenste limiet van de oxidatiesnelheid van BDAO naar DPAA, die kan afgeleid worden van de experimentele data van Hanoaka *et al.* (2005), kan een tijdschaal voor de halfwaardetijd voor oxidatie berekend worden als:

$$T_{ox} = \frac{1}{k_{ox}} = 2.58 \cdot 10^8 \text{ s} = 8.2 \text{ jaar} \quad (1.15)$$

Bijgevolg kan oxidatie significant worden binnen de tijdspanne van de simulatie die hier wordt weergegeven en zeker binnen de tijdsduur van 95 jaar die verlopen zijn sinds het dumpen van de wapens. Toch zullen de dispersie en de adsorptie van DPAA zeer vergelijkbaar zijn met die van BDAO en de hier weergegeven simulatie kan dus beschouwd worden om de totale hoeveelheid arseen weer te geven, nl. de som van arseen gevonden als BDAO en DPAA.

3.3.3. *Oplosbaarheid*

De lage oplosbaarheid van BDAO in zeewater verminderd in essentie de snelheid waarmee arseen wordt vrijgegeven in zeewater. Met de huidige waarde van $S_{BDAO} = 1.43 \text{ gAs l}^{-1}$ is de vrijgave compleet tijdens het eerste jaar van de simulatie. Nadat de vrijgave compleet is speelt de oplosbaarheid geen rol meer in het dispersieproces. Hoewel de schijnbare lage oplossingsgraad is slechts

63l water nodig om het gehele volume aan arseen binnenin een obus op te lossen en is dat volume dus niet zo groot. Het is duidelijk dat de gekozen waarde voor de oplosbaarheid een grote onzekerheid in zich herbergt, toch zou een waarde met een factor 10 kleiner weinig verschil uitmaken voor de dispersie over een tijdschaal van 10-100 jaar. Enkel in het geval van extreem lage oplosbaarheid (b.v. 1000 maal kleiner dan de waarde die hier werd gebruikt) of zelfs niet oplosbaar zou de dispersie significant vernaderen of zelf niet bestaande zijn.

3.3.4. Diffusiecoëfficiënt

De diffusiecoëfficiënt van $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ veronderstelt dat moleculaire diffusie in het interstitieel water het enige dispersieproces is. In het geval van bioturbatie, mechanische verstoring (b.v. door baggerwerken), resuspensie van sedimenten (voor wapens die zeer dicht bij het oppervlak liggen) of andere golf- of stroomperturbaties van interstitieel water kan de diffusie sneller zijn dan deze hier gesimuleerd. Gezien de relatie tussen tijd- en lengteschalen gegeven wordt door (1.13) geeft een toename van de diffusiecoëfficiënt met een factor 10 aanleiding tot een snellere diffusie met een factor $\sqrt{10} = 3.2$.

3.3.5. Partitiecoëfficiënt

De sterke adsorptie van BDAO op de organische fractie van sedimenten hindert de diffusiesnelheid significant. Als we aannemen dat er behoud is van totale massa aan arseen, dan is het duidelijk dat als diffusie op die manier verhinderd wordt dat hoge concentraties zullen blijven bestaan in de sedimenten in de onmiddellijke omgeving van de obus. De concentratie aan arseen is echter veel lager in het interstitieel water dan deze van arseen gebonden aan de sedimenten. De partitiecoëfficiënt $K_{BDAO}^{ow} = 1000.0$ gebruikt voor de simulatie is al eerder laag vergeleken met de vermelde waarden voor CLARK I en CLARK II in de literatuur. Het gebruik van hogere waarden voor de partitiecoëfficiënt is echter onrealistisch omdat de adsorptie van BDAO (of DPAA) op sedimenten waarschijnlijk beperkt door de concentratie van beschikbaar organisch materiaal in de sedimenten. Als de adsorptie op sedimenten in realiteit minder is dan in de huidige simulatie, dan zal diffusie overeenkomstig sneller zijn en zal er meer arseen in het interstitieel water gevonden worden dan in de huidige simulatie.

3.3.6. Dispersie over de waterkolom

In de huidige simulatie werd de dispersie over de waterkolom ook beschouwd. De combinatie van lage oplosbaarheid, welke de vrijgave van arseenverbindingen vertraagt, en de zeer grote hoeveelheid water die voorbij het gebied stroomt door getijdestroming geeft aanleiding tot zeer sterke verdunning wanneer BDAO de zeebodem bereikt vanuit de sedimenten. De gesimuleerde concentraties van arseen in de waterkolom voor één enkele obus waren zo verwaarloosbaar klein in vergelijking met de ENEC. Acute contaminatie van de waterkolom kan dus uitgesloten worden. De totale massa aan arseen op de Paardenmarkt site kan op een bepaalde manier bijdragen tot de chronische background waarden van arseen in zeewater, hoewel deze bron klein is in

vergelijking met de dagelijkse bron van 37-99kg die geschat wordt als wat wordt aangebracht langs het Schelde estuarium (De Gieter *et al.*, 2005)

4. Conclusies

Dit rapport beschrijft de mogelijke dispersie van CLARK I en CLARK II en arseenhoudende afbraakproducten afkomstig van chemische wapens die zich in de bodemsedimenten op de Paardenmarkt site bevinden. In eerste instantie wordt een overzicht gemaakt van de informatie over chemische en fysische eigenschappen van deze verbindingen die uit literatuur en via persoonlijke contacten werd verkregen. Er blijven aanzienlijke onzekerheden bestaan omtrent bepaalde eigenschappen zoals de oplosbaarheid en de partiticoëfficiënten van BDAO en DPAA, alsook over de mogelijke oxidatiesnelheid van BDAO naar DPAA. We zijn echter van opvatting dat er genoeg informatie beschikbaar was om een conceptueel model op te stellen dat weergeeft hoe arseenhoudende verbindingen gedisperseerd en getransformeerd worden in het geval dat er een lek ontstaat in een obus. Dit model houdt rekening met een snelle hydrolyse van CLARK naar een stabiele mantel van BDAO. Dit BDAO lost dan langzaam op in het interstitieel water en wordt dan door moleculaire diffusie doorheen het interstitieel water getransporteerd. De diffusie wordt significant beïnvloed (vertraagd) door de adsorptie van arseenhoudende verbindingen op de organische componenten van de bodemsedimenten, waar het gros van de massa van arseen uiteindelijk zal gevonden worden. Het conceptueel model bevat, buiten HCl en HCN die snel geneutraliseerd of afgebroken worden en niet verder gemodelleerd werden, geen finaal niet-toxische afbraakproducten daar de huidige kennis over de chemie van de verbindingen suggereert dat arseen voor onbepaalde tijd in toxische vorm blijft bestaan.

Er werd een numerieke simulatie gemaakt die toont hoe BDAO disperseert over een periode van 10 jaar. In de huidige situatie wordt geschat dat één enkele obus met een totaal gewicht van 44g arseen een volume sedimenten aan de Estimated No Effects Concentration of hoger zal contamineren dat ongeveer begrensd wordt door een sfeer met een radius van 0.5m over een periode van 10 jaar. Deze zal met een factor 3 toenemen na een periode van 100 jaar. Er wordt tevens een theoretische analyse gegeven over de geschikte tijd- en lengteschaal van het diffusie-adsorptie vraagstuk. Dit laat toe om de resultaten van de numerieke simulatie af te wegen in termen van gevoeligheid ten opzichte van de veronderstellingen van het model en de onzekerheden van de fysische en chemische parameters die gebruikt worden als input voor de simulatie.

In vergelijking met de resultaten van de dispersie van Yperiet is de situatie voor de dispersie van de afbraakproducten van CLARK zeer verschillend omdat er geen proces bekend is dat deze producten niet-toxisch maakt. In het geval van Yperiet was de lengteschaal waarover de dispersie zich afspeelt beperkt door de korte tijdschaal (enkele uren) vooraleer hydrolyse de stof niet-toxisch maakte. Voor de afbraakproducten van CLARK bestaat er zo geen tijdslimiet voor de dispersie die voor een onbepaalde tijd zal doorgaan, hoewel

ze zeer traag gaat. De hoofdfactoren die het gecontamineerde volume beperken zijn de totale massa arseen die in de obus is gestockeerd en de concentratie voor welke er geen acute toxiciteit kan verwacht worden.

Ondanks er blijvende onzekerheid bestaat geven de theorie en het model hier een eerste indruk van de tijd- en lengteschaal van mogelijke contaminatie dat van zeker nut kan zijn voor het opstellen van een strategie bij de staalname voor de monitoring van arseen in de sedimenten op deze site.

Specifieke gaten in de kennis die de zekerheid van deze resultaten beïnvloeden zijn ondermeer onvoldoende kennis over:

- de oplosbaarheid van de afbraakproducten van CLARK in zeewater en meerbepaald die van BDAO en DPAA
- de mogelijke oxidatiesnelheid van BDAO naar DPAA en de mogelijkheid van elke verdere chemische transformatie van deze stoffen in zeewater
- de diffusiecoëfficiënt van BDAO of DPAA opgelost in het interstitieel water van de sedimenten
- de adsorptiecapaciteit van de organische fractie van de sedimenten en de partiticoëfficiënt van BDAO en/of DPAA ten opzichte van de sedimenten van deze site

Verder onderzoek moet zich richten op het meten van deze chemische eigenschappen, inclusief het kwantificeren van mogelijk lage waarden van oplosbaarheid.

Arseenverbindingen die in zeewater vrijkomen worden snel verdund tot niveaus onder de Estimated No Effects Concentration, zodat er verwaarloosbare tijd- en lengteschalen ontstaan voor acuut toxische effecten. Acuut toxische effecten kunnen echter wel significant zijn in de gecontamineerde sedimenten over de hele Paardenmarktsite als er lekkage is van een significant aantal obussen.

5. Referenties

- Ad Hoc Workgroup on Dumped Chemical Munition, 1994. Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea, Helcom.
- Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation. Springer-Verlag, Berlin, 414 pp.
- De Gieter, M., Elskens, M. and Bayens, W., 2005. Fluxes and major transport routes of Arsenic in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, 95: 15-30.
- Francken, F. and Ruddick, K., 2003. 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), BMM, Brussel.
- Hanaoka, S., Nagasawa, E., Nomura, K., Yamazawa, M. and Ishizaki, M., 2005. Determination of diphenylarsenic compounds related to abandoned chemical warfare agents in environmental samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 19: 265-275.
- Martens, R., 2005. Monitoring van de Paardenmarkt, een munitiestortplaats uit W.O.-I voor onze kust, VUB, Brussel, 127 pp
- Missiaen, T. et al., 2002. Paardenmarkt site evaluation. OSTC Project MN/02/88, Universiteit Gent, Gent.
- 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.
- Tørnes, J.A. et al., 2002. Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak. 04951, FFI.
- Tourwé, D. and Laus, G., 1998. Literatuurstudie en evaluatie van vernietigingsmethoden voor arseenhoudende strijdstoffen, met het oog op het selecteren van één of een beperkt aantal technieken voor verdere ontwikkeling, VUB, Brussel.
- Ullman, W.J. and Aller, R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27(3): 552-556.
- Waleij, A., Ahlberg, M., Berglind, R., Muribi, M. and Eriksson, J., 2002. Ecotoxicity of mustard gas, Clark I, Clark II and the metabolite tetraphenyldiarsine oxide occurring in sea-dumped chemical munition. In: T. Missiaen and J.-P. Henriët (Editors), *Chemical munition dump sites in coastal environments*. OSTC, Gent.

COLOPHON

This report was issued by MUMM in December 2006.

Its reference code is Paardenmarkt/2/FF/200612/NL/ER/1.

Status ☐ draft
 ☒ final version
 ☐ revised version of document
 ☒ confidential

Available in ☐ English
 ☒ Dutch
 ☐ French

If you have any questions or wish to receive additional copies of this document, please send an e-mail to F.Francken@mumm.ac.be, quoting the reference, or write to:

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

MANAGEMENT UNIT OF THE
NORTH SEA MATHEMATICAL MODELS
MODELLING GROUP



The typefaces used in this document are Gudrun Zapf-von Hesse's *Carmina Medium* at 10/14 for body text, and Frederic Goudy's *Goudy Sans Medium* for headings and captions.