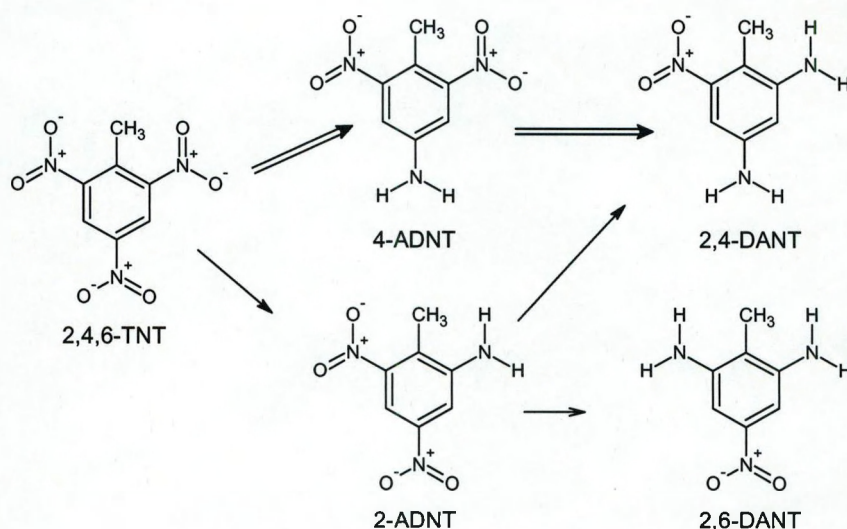


VLIZ (vzw)
VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE
FLANDERS MARINE INSTITUTE
Oostende - Belgium



Studie naar de dispersie van TNT en zijn af- braakproducten, afkomstig van chemische wa- pens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmarktsite)



Frederic Francken & Kevin Ruddick

Paardenmarkt/3/FF/200704/NL/ER/1

Vorbereid voor de Federale Leefmilieu Inspectie, contract INSPA-23032

BMM
Gulledelle 100
B-1200 Brussel
België

Inhoudstafel

Inhoudstafel	ii
Inleiding	iv
Dankwoord	iv
1. Literatuurstudie	1
1.1. <i>Achtergrond en al uitgevoerd onderzoek</i>	1
1.2. <i>TNT in strijdwapens</i>	1
1.3. <i>Fysico-chemische eigenschappen van TNT</i>	2
1.4. <i>Eliminatie van TNT uit het mariene milieu</i>	2
1.5. <i>Effectieve diffusiecoëfficiënt</i>	4
2. Opstelling van het mathematisch model	5
2.1. <i>Het conceptueel model</i>	5
2.2. <i>Mathematische vergelijkingen</i>	7
2.2.1. Veronderstellingen	7
2.2.2. Onafhankelijke variabelen	8
2.2.3. Fysische parameters	8
2.2.4. Chemische parameters	8
2.2.5. Transportvergelijkingen	9
2.2.6. Adsorptie en bindingseevenwicht	9
2.2.7. Reductie van TNT naar afbraakproducten	10
2.2.8. Randvoorwaarden	10
2.2.9. Initiële voorwaarden	10
2.2.10. Totale concentraties	11
2.2.11. Herschrijven van de transportvergelijking	11

2.3. <i>Inputparameters</i>	11
2.3.1. Partitievoëfficiënten	11
2.3.2. Bindingscoëfficiënten	12
2.3.3. Oplosbaarheid	12
2.3.4. Reductiesnelheid	12
3. Resultaten	13
3.1. <i>Numerieke simulatie</i>	13
3.2. <i>Theoretische analyse</i>	17
3.2.1. Sfeer met uniforme pollutie van sedimenten	17
3.2.2. Lengteschaal voor diffusie	18
3.3. <i>Bespreking van de resultaten</i>	19
3.3.1. Tijdsduur van de simulatie	19
3.3.2. Reductiesnelheden	19
3.3.3. Oplosbaarheid	19
3.3.4. Diffusievoëfficiënt	20
3.3.5. Partitievoëfficiënt	20
3.3.6. Dispersie over de waterkolom	20
4. Conclusies	21
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 TNT en zijn afbraakproducten 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 TNT en zijn 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 Göran Dave van het Department of Plant and Environmental Sciences, Göteborg University, Göteborg, Zweden oprecht te bedanken voor 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 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 [Missiaen *et al.*, 2002; Martens, 2005].

Eerder onderzoek [Francken & Ruddick, 2003; Francken *et al.*, 2006] naar de dispersie van chemische stoffen, afkomstig van de op de Paardenmarkt gedumpte wapens, spitte zich toe op Yperiet (mosterdgas) en CLARK I en CLARK II. Tijdens deze studie zijn we in de literatuur op zoek gegaan naar de eigenschappen van TNT en de effecten ervan op het leefmilieu. De nodige parameters werden verzameld zodat een simulatie van de dispersie mogelijk werd.

1.2. *TNT in strijdwapens*

2,4,6-Trinitrotolueen (TNT) is de meest gebruikelijke springstof aanwezig in munitie die gedumpt werd na W.O. I op de Paardenmarktsite. De aanwezigheid van dit bestanddeel baart zorgen vanwege zijn potentiële toxiciteit en mogelijke mutagene effecten [Won *et al.*, 1976; Talmage *et al.*, 1999]. In het verleden zijn er vooral studies uitgevoerd naar de TNT-contaminatie van militaire gebieden en niet zozeer naar de risico's voor het mariene leefmilieu bij het dumpen van munitie in zeeën of meren. Het is dankzij recente studies

dat hierin meer inzicht is verkregen [Talmage *et al.*, 1999; Ek *et al.*, 2006 2006]. De hoeveelheid TNT aanwezig op de Paardenmarktsite wordt in eerdere studies [Missiaen *et al.*, 2002; Martens, 2005] op maximaal 2500 ton geschat (totale massa explosieven), waarvan ~2300 ton afkomstig van conventionele wapens en ~240 ton van chemische munitie.

1.3. *Fysico-chemische eigenschappen van TNT*

- Chemische formule: $C_7H_5N_3O_6$
- Chemische naam: 2-methyl-1,3,5-trinitrobenzeen, 2,4,6-trinitrotolueen
- Beschrijving: in pure vorm vaste, kleur- en geurloze stof.
- Smelpunt: 82°C
- Kookpunt: 240°C
- Oplosbaarheid in water: 50-65 mg l⁻¹ bij 6-12°C
0.2 g l⁻¹ bij 15°C
130 mg l⁻¹ bij 20°C
101.5 mg l⁻¹ bij 25°C
- LC₅₀: 0.8-3.7 mg l⁻¹ (vis)
7.7 mg l⁻¹ (polychaete)
8.2 mg l⁻¹ (red fish larvae)
0.98 mg l⁻¹ (mysidae)
- Geschatte t_{1/2}: 1-12 maanden in grondwater, 0.16-0.28h in oppervlakte wateren.
- log K_{ow} : 1.6-2.7 (lypofiel)

1.4. *Eliminatie van TNT uit het mariene milieu*

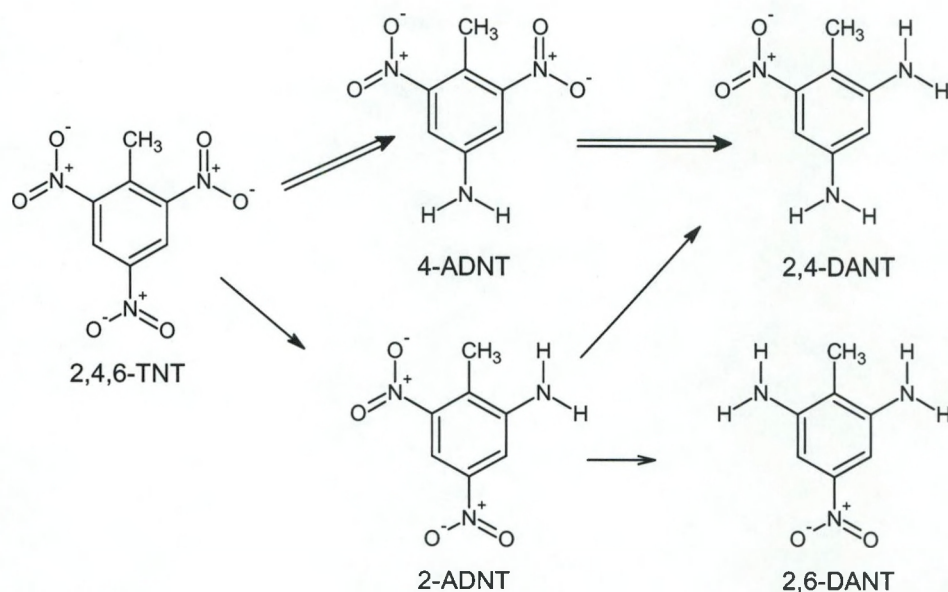
Het gedrag van TNT in water en sedimenten is de pas de laatste jaren onderzocht geworden. Het is ondermeer dankzij het werk van de Department of Plant and Environmental Sciences van de Göteborg University dat recent meer inzicht is gekregen in op welke manier TNT en zijn afbraakproducten uit het milieu geëlimineerd worden.

Eenmaal TNT blootgesteld raakt aan het mariene milieu, dan is het oplossen ervan het primaire mechanisme dat de migratie van de bron beïnvloed [Lynch *et al.*, 2002]. Mineralisatie door bacteriën die in staat zijn TNT af te breken is verwaarloosbaar en de transformatie gebeurt in hoofdzaak door een stapsgewijze reductie van de nitrogroepen naar aminogroepen [Kaplan en Kaplan, 1982]. Studies, waarbij TNT aan sedimenten, grond en compost werd toegevoegd, tonen aan dat het moeilijk is om eenmaal de TNT is toegevoegd, de stof er terug uit vrij te maken. Er wordt dan ook gesuggereerd dat het verdwijnen van TNT zijn oorzaak vindt in het sterk en irreversibele binden van TNT en de reductieproducten ervan aan organisch materiaal [Shen *et al.*, 1998].

In een experiment waarbij longitudinaal opengezaagde obussen in open bakken, gevuld met sedimenten, op de zeebodem in een militaire zone voor de Zweedse westkust werden geplaatst, werd het lot van TNT en zijn afbraak-

producten bestudeerd. Sedimentstalen werden op regelmatige tijdstippen (start, 3, 6, 9, 13, 20, 24, 33 en 36 maanden) genomen en getest voor toxiciteit [Ek *et al.*, 2006]. Na 3 jaar werden kooien met platvissen en blauwe mosselen aan de bakken vastgehecht en werd de invloed van de aanwezigheid van TNT op deze organisme gedurende 8 weken bestudeerd. De auteurs concludeerden dat de toxiciteit van de gedumpte wapens op de vissen en de invertebraten afhankelijk is van de snelheid waarmee TNT uit de obussen opgelost geraakt, de verdunning van TNT in water, de transformatiesnelheden en de mate van binding aan de sedimenten. Na 8 weken blootstelling aan TNT leakage werden geen significante sporen van TNT of zijn afbraakproducten in de vissen en de mosselen gevonden. Een verminderde overlevingskans voor gevoelige benthische organismen is wel mogelijk, aangetoond door een verhoogde sterftegraad van *Nitocra spinipes* in de bioassays met de sedimenten. De oplossing van TNT bleek zeer langzaam te gaan en er werd geen continue toename van acute sedimenten toxiciteit vastgesteld. Dit laatste kan zijn oorzaak vinden in de transformatie naar minder toxische afbraakproducten en/of verdunning van opgeloste toxische verbindingen en/of sterke sortpie van deze verbindingen aan sedimenten. Andere studies [Kelsey & Alexander, 1997; White *et al.*, 1999] tonen aan dat de biobeschikbaarheid (bioavailability: de mate waarin bepaalde verbindingen beschikbaar zijn voor organismen) van organische verbindingen in grond en sedimenten afneemt met toenemende contacttijd. Andere toxiciteitstudies met crustacea *Daphnia magna* en *N. spinipes* en de oligochaete *Tubifex tubifex* op met TNT gecontamineerde sedimenten demonstreerden een vermindering in toxiciteit met het verouderen van de sedimenten [Dave *et al.*, 2000; Conder *et al.*, 2004].

Het verdwijnen van TNT in zowel aërobe als anaërobe met TNT geïnjecteerde sedimenten, bodems en compost werd aangetoond in verschillende studies, wat kan verklaard worden door het sterke binden van TNT en de transformatieproducten aan organisch materiaal [Shen *et al.*, 1998; Bruns-Nagel *et al.*, 2000]. Het is dan ook alleen als TNT en zijn transformatieproducten een geheel worden van het organisch materiaal, door b.v. een covalente binding, dat ze niet meer als gevaarlijk voor het milieu worden beschouwd [Achtnich *et al.*, 1999]. In anaërobe omstandigheden is de transformatie van TNT sneller dan in aërobe omstandigheden, maar de TNT metabolieten binden in hogere mate aan het sediment onder aërobe omstandigheden [Price *et al.*, 1997; Kröger *et al.*, 2004]. Het gedrag van TNT wordt dus tevens door de redoxpotentiaal beïnvloed. De transformatie (reductie) van TNT wordt weergegeven in Figuur 1, waarbij de belangrijkste reactie die van TNT naar 4-amino-2,6-dinitrotolueen (4-ADNT) is. In anaërobe omstandigheden worden de ADNT's verder gereduceerd tot 2,4-diamino-6-nitrotolueen (2,4-DANT) en in mindere mate tot 2,6-DANT.



Figuur 1: Reductie van TNT. De belangrijkste reactie gaat via 4-ADNT en verder naar 2,4-DANT in anaërobe milieus. De reductie van TNT naar 2-ADNT gebeurt in minder mate en in gereduceerd midden preferentieel eerder verder naar 2,4-DANT dan naar 2,6-DANT.

1.5. Effectieve diffusiecoëfficiënt

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

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

waarbij $D^{(i)}$ de moleculaire diffusiecoëfficiënt is van product i en de tortuositeit θ in verband gebracht kan worden met de porositeit ϕ 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.

Het Environment Agency (2000) raadt aan om voor de diffusie van TNT in water een diffusiecoëfficiënt van $D^{(TNT)} = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ te gebruiken.

2. Opstelling van het mathematisch model

2.1. Het conceptueel model

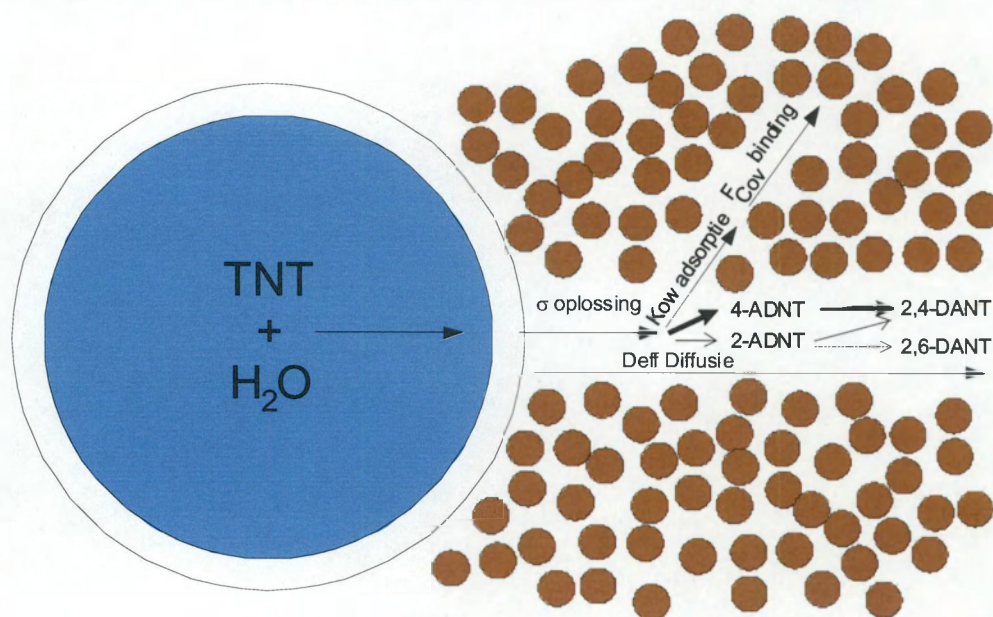
Bij het opstellen van het conceptueel model dienen we rekening te houden met een aantal mogelijke scenario's die zich kunnen afspelen voor de verschillende toxische stoffen. Die scenario's worden hoofdzakelijk bepaald door de fundamentele lokale fysische en chemische processen die zich kunnen voordoen (zie Tabel 1), waaronder reductie tot (toxische) producten, adsorptie en covalente binding aan sedimenten, transport en verdunning door diffusie in de bodem-sedimenten (poreus medium) en door advection en turbulentie in de waterkolom.

Proces	Symbool – 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.
Reductie	K_{red} s^{-1}	De snelheid waarmee de stof reduceert met vrijgave van zuurstof tot een ander product.
Adsorptie	K_{ow}	Partitiecoëfficiënt 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.
Covelente binding	f_{cov}	Percentage van de stof die zich via een sterke, covalente binding vasthecht aan organisch materiaal en zo als dusdanig verdwijnt uit het systeem en niet meer als toxisch wordt beschouwd.
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.
Advection	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.

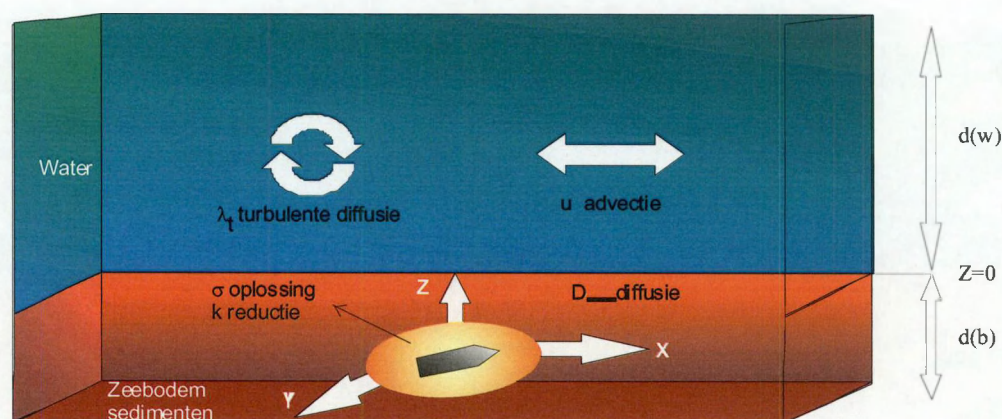
Tabel 1: Overzicht van de fysische en chemische processen die in het conceptueel model moeten opgenomen worden

Rekening houdend met hoe TNT gereduceerd wordt (zie Figuur 1, hoofdstuk 1.4) kan het model voorgesteld worden als in Figuur 2, waar een detail van het conceptueel model wordt weergegeven met de belangrijkste fysische en chemische parameters. In dit voorbeeld wordt de vrijgave van TNT afgebeeld, waarbij zuurstof (niet afgebeeld), 4-ADNT, 2-ADNT, 2,4-DANT en 2,6-DANT als bijproducten vrijkomen.

In Figuur 3 wordt een globaal beeld van het conceptueel model weergegeven.



Figuur 2: Conceptuele voorstelling van een doorsnede van een obus, waarvan de mantel volledig gecorrodeerd is. De inhoud wordt volledig ingenomen door TNT dat, door de oplossing en diffusie vrijkomt en getransformeerd wordt via een reeks reductiestappen.



Figuur 3: Schematisch overzicht van het conceptueel model met daarin de belangrijkste fysische processen uit Tabel I

2.2. Mathematische vergelijkingen

In dit onderdeel worden de vergelijkingen van het mathematisch model gedefinieerd voor de concentratie van TNT, 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT in zeewater, aangeduid met het symbool X_i^j , waarbij $i = \text{TNT, 4-ADNT, 2-ADNT, 2,4-DANT}$ naargelang de beschouwde chemische substantie en $j = \text{diss, ads, bound, total}$ naargelang de parameter de concentratie van de substantie in opgeloste, geadsorbeerde, gebonden staat voorstelt of als de concentratie van het totaal (de som van opgeloste, geadsorbeerde en gebonden). "Volume" betekent hier het volume ingenomen door de respectieve matrix zodat, bijvoorbeeld de concentratie van TNT in interstitieel water wordt voorgesteld als de massa TNT in poriewater per volume-eenheid interstitieel water, terwijl de concentratie geadsorbeerd op sedimenten wordt voorgesteld als de massa geadsorbeerd op de sedimenten per volume-eenheid sedimenten (zonder het interstitieel water).

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.
- 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 3 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 oplossnelheid in te voeren en/of de vrijgave te limiteren tot een beperkt oppervlak van het totale mortieroppervlak.

2.2.2. Onafhankelijke variabelen

X_{TNT}^{tot} = Totaal volumeconcentratie van TNT (som van opgeloste en geadsorbeerde en gebonden hoeveelheid, gedeeld door het totaal volume interstitieel water + sedimenten) in (g) per volume eenheid (m^3).

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

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

X_{TNT}^{bound} = Concentratie van TNT gebonden aan sedimenten

en gelijkaardig voor $X_{4ADNT}^{tot}, X_{4ADNT}^{diss}, X_{4ADNT}^{ads}, X_{4ADNT}^{bound}, X_{2ADNT}^{tot}, X_{2ADNT}^{diss}, X_{2ADNT}^{ads}, X_{2ADNT}^{bound}$ en $X_{2,4DANT}^{tot}, X_{2,4DANT}^{diss}, X_{2,4DANT}^{ads}, X_{2,4DANT}^{bound}$.

2.2.3. Fysische parameters

ϕ = porositeit van de sedimenten (fractie tussen 0.0 en 1.0), hier op 0.9 gesteld.

$D_{TNT}^{eff} = D_{4ADNT}^{eff} = D_{2ADNT}^{eff} = D_{2,4DANT}^{eff}$ = effectieve diffusiecoëfficiënt van opgelost TNT en afbraakproducten in het interstitieel water.

2.2.4. Chemische parameters

$K_{TNT}^{ow}, K_{4ADNT}^{ow}, K_{2ADNT}^{ow}, K_{2,4DANT}^{ow}$ = organische partiticoëfficiënt van TNT, 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT.

$S_{TNT}, S_{4ADNT}, S_{2ADNT}, S_{2,4DANT}$ = saturatieconcentratie (in zeewater) van opgelost TNT, 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT.

$E_{TNT}, E_{4ADNT}, E_{2ADNT}, E_{2,4DANT}$ = ENEC (estimated no effects concentration) waarde voor TNT, 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT.

$k_{TNT,4ADNT}$ = reductiesnelheid van in zeewater opgelost TNT naar 4-ADNT

$k_{TNT,2ADNT}$ = reductiesnelheid van in zeewater opgelost TNT naar 2-ADNT

$k_{4ADNT,2,4DANT}$ = reductiesnelheid van in zeewater opgelost 4-ADNT naar 2,4-DANT

$k_{2ADNT,2,4DANT}$ = reductiesnelheid van in zeewater opgelost 2-ADNT naar 2,4-DANT

$k_{2,4DANT}$ = reductiesnelheid van in zeewater opgelost 2,4-DANT naar niet-toxische afbraakproducten.

2.2.5. Transportvergelijkingen

Voor de diffusie van elk product (hier met subscript TNT) onder de zeebodem geldt:

$$\frac{\partial X_{TNT}^{tot}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial z} \right) + \phi R_{TNT} \quad (2.1)$$

waarbij de linkse term de totale hoeveelheid van de stof weergeeft (porositeit wordt niet expliciet weergegeven). De rechtse term toont enkel de opgeloste stof (hier wordt de porositeit wel in rekening gebracht), met eerst de drie diffusietermen, gevold door een term die de degradatie/productie door reductie weergeeft. Gelijkaardige vergelijkingen beschrijven het transport en de afbraak/productie van 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT.

2.2.6. Adsorptie en bindingsevenwicht

$$X_{TNT}^{diss} = \frac{1}{K_{TNT}^{ow}} X_{TNT}^{ads} \quad (2.2)$$

en op dezelfde manier voor de andere stoffen 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-DANT.

Naast dit reversiebele adsorberen wordt de sterke covalente binding van de bestanddelen weergegeven door een partiticoëfficiënt, gebaseerd op de maximale concentratie van de geadsorbeerde stof sinds de start van de simulatie.

$$X_{TNT}^{bound}(t_1) = f_{TNT}^{bound} \underset{0 \leq t \leq t_1}{Max} \{ X_{TNT}^{ads}(t) \} \quad (2.3)$$

In het geval van een toenemende concentratie aan opgeloste stof, typisch bij scenario's met een lekkende obus die nog niet volledig leeggelopen is, vereenvoudigt dit tot de ogenblikkelijke relatie:

$$X_{TNT}^{bound} = f_{TNT}^{bound} X_{TNT}^{ads} = f_{TNT}^{bound} K_{TNT}^{ow} X_{TNT}^{diss} \quad (2.4)$$

en de totale concentratie van TNT wordt gegeven door de som van de opgeloste, de geadsorbeerde en de gebonden stoffen, vermenigvuldigd met de respectieve porositeit-afhankelijke volumefracties, wat in dit geval resulteert in:

$$\begin{aligned} X_{TNT}^{tot} &= \phi X_{TNT}^{diss} + (1-\phi) (X_{TNT}^{ads} + X_{TNT}^{bound}) \\ &= \left[(1-\phi) (1 + f_{TNT}^{bound}) K_{TNT}^{ow} + \phi \right] X_{TNT}^{diss} \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.2.7. Reductie van TNT naar afbraakproducten

Zoals weergegeven in de rechter term van vergelijking (2.1) voor TNT wordt de reductie van TNT naar zijn afbraakproducten en de consequente aanmaak van deze afbraakproducten en hun eigen afbraak weergegeven door:

$$R_{TNT} = -(k_{TNT,4ADNT} + k_{TNT,2ADNT}) X_{TNT}^{diss} \quad (2.6)$$

$$R_{4ADNT} = k_{TNT,4ADNT} X_{TNT}^{diss} - k_{4ADNT,24DANT} X_{4ADNT}^{diss} \quad (2.7)$$

$$R_{2ADNT} = k_{TNT,2ADNT} X_{TNT}^{diss} - k_{2ADNT,24DANT} X_{2ADNT}^{diss} \quad (2.8)$$

$$R_{24DANT} = k_{4ADNT,24DANT} X_{4ADNT}^{diss} + k_{2ADNT,24DANT} X_{2ADNT}^{diss} - k_{24DANT} X_{24DANT}^{diss} \quad (2.9)$$

2.2.8. Randvoorwaarden

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

Aan het oppervlak van de obus hebben we:

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

$$\frac{\partial X_{4ADNT}^{diss}}{\partial n} = \frac{\partial X_{2ADNT}^{diss}}{\partial n} = \frac{\partial X_{24DANT}^{diss}}{\partial n} = 0 \text{ waar } n \text{ de richting volgens de x-as}$$

is, loodrecht op het oppervlak of de "no flux" voorwaarde.

Aan de randen van het domein hebben we:

$$\frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial n} = \frac{\partial X_{4ADNT}^{diss}}{\partial n} = \frac{\partial X_{2ADNT}^{diss}}{\partial n} = \frac{\partial X_{24DANT}^{diss}}{\partial n} = 0 \text{ waar } n \text{ de richting volgens}$$

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

$$X_{TNT}^{diss} = X_{4ADNT}^{diss} = X_{2ADNT}^{diss} = X_{24DANT}^{diss} = 0 \text{ op } t = 0$$

2.2.10. Totale concentraties

Gecombineerd met de adsorptie- en bindingevenwichtsvergelijkingen geeft dit:

$$\begin{aligned} X_{TNT}^{tot} &= \phi X_{TNT}^{diss} + (1-\phi) (X_{TNT}^{ads} + X_{TNT}^{bound}) \\ &= X_{TNT}^{diss} (\phi + (1-\phi) K_{TNT}^{ow}) + (1-\phi) X_{TNT}^{bound} \end{aligned} \quad (2.10)$$

en in het geval waar de concentratie stijgt en (2.4) geldig blijft, dan

$$X_{TNT}^{tot} = X_{TNT}^{diss} \left\{ \phi + (1-\phi) (1 + f_{TNT}^{bound}) K_{TNT}^{ow} \right\} \quad (2.11)$$

In het geval van een stof met een verwaarloosbare adsorptie gaat $K^{ow} \rightarrow 0$ en kunnen bijgevolg de termen met K^{ow} in (2.10) en (2.11) 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 (2.10), beschouwen, dan kunnen de transportvergelijkingen herschreven worden als een functie van de opgeloste concentratie alleen:

$$\left(\phi + (1-\phi) (1 + F_{TNT} f_{TNT}^{bound}) K_{TNT}^{ow} \right) \frac{\partial (X_{TNT}^{diss})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\phi D_{TNT}^{eff} \frac{\partial X_{TNT}^{diss}}{\partial z} \right) + \phi R_{TNT} \quad (2.12)$$

waarbij $F_{TNT} = 1$ wanneer X_{TNT}^{diss} aan zijn maximale concentratie is (nieuwe binding zal gebeuren) en $F_{TNT} = 0$ wanneer X_{TNT}^{diss} niet aan zijn maximale concentratie is (alleen reversiebele adsorptie).

2.3. Inputparameters

2.3.1. Partiticoëfficiënten

Uit verschillende studies zijn volgende waarden voor de partiticoëfficiënt gevonden [Šimuněk *et al.*, 2006; Ek *et al.*, in press]. Verder word verondersteld dat $K_{2,4DANT} \approx K_{2ADNT}$

$$\begin{aligned} K_{TNT}^{ow} &= 141.0 \\ K_{4ADNT}^{ow} &= 501.0 \\ K_{2ADNT}^{ow} &= 398.0 \\ K_{2,4DANT}^{ow} &= 398.0 \end{aligned}$$

2.3.2. Bindingscoëfficiënten

In de literatuur worden verschillende waarden geciteerd [Sjöström *et al.*, 2004; Ek *et al.*, 2006]. Rekening houdend met de eigenschappen van de Paardenmarktsedimenten en omgerekend naar een fractie wordt de bindingscoëfficiënt als volgt weergegeven:

$$f_{TNT}^{bound} = f_{2ADNT}^{bound} = f_{4ADNT}^{bound} = f_{2,4DANT}^{bound} = 1.63$$

2.3.3. Oplosbaarheid

De oplosbaarheid van TNT en zijn afbraakproducten is temperatuursafhankelijk. In de literatuur worden, in functie van de temperatuur, verschillende waarden geciteerd [Ek *et al.*, 2005; Ek *et al.*, 2006; Ek *et al.*, in press]. Voor de omstandigheden van de Paardenmarkt worden de volgende waarden gebruikt:

$$\begin{aligned} S_{TNT} &= 0.075 \text{ g / L} \\ S_{4ADNT} &\geq 0.075 \text{ g / L} \\ S_{2ADNT} &\geq 0.075 \text{ g / L} \\ S_{24DANT} &\geq 0.075 \text{ g / L} \end{aligned}$$

Daar verondersteld wordt dat enkel TNT uit de obussen lekt en dat de andere producten resulteren door de afbraak van dit vrijgekomen TNT, is het niet noodzakelijk om de oplosbaarheid van de afbraakproducten te kennen, op voorwaarde dat de oplosbaarheid groter is dan de typische concentraties die voorkomen bij de simulaties (zodat er geen neerslag van de gevormde stof gebeurt).

2.3.4. Reductiesnelheid

Šimuněk *et al.* [2006] gebruikt volgende waarden als reactiesnelheden in het reductieproces van TNT:

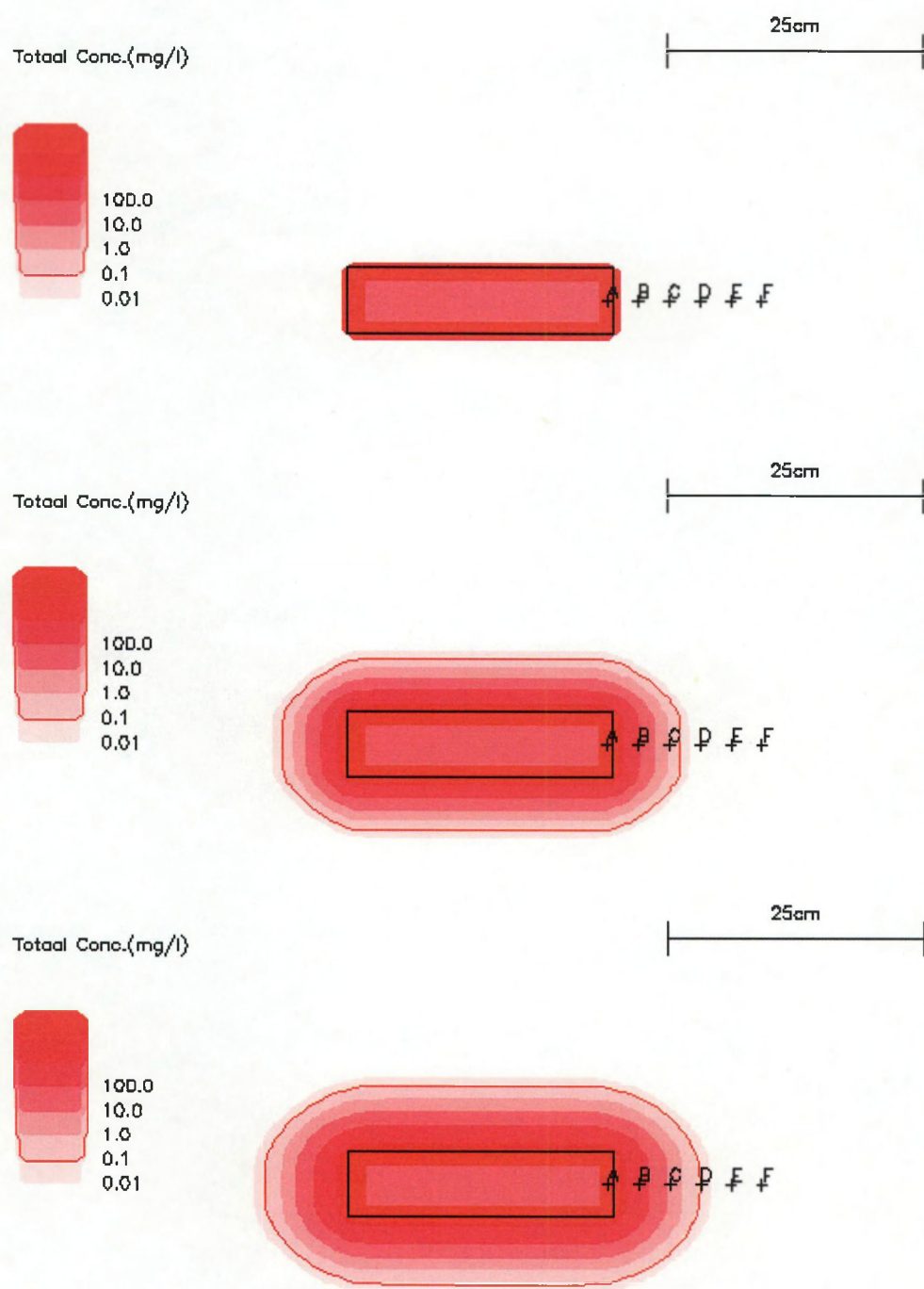
$$\begin{aligned} k_{TNT,4ADNT} &= 9.4 * 10^{-7} \text{ s}^{-1} \\ k_{TNT,2ADNT} &= 1.8 * 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ k_{4ADNT,24DANT} &= 3.1 * 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ k_{2ADNT,24DANT} &= 1.7 * 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ k_{24DANT} &= 1.7 * 10^{-6} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

3. Resultaten

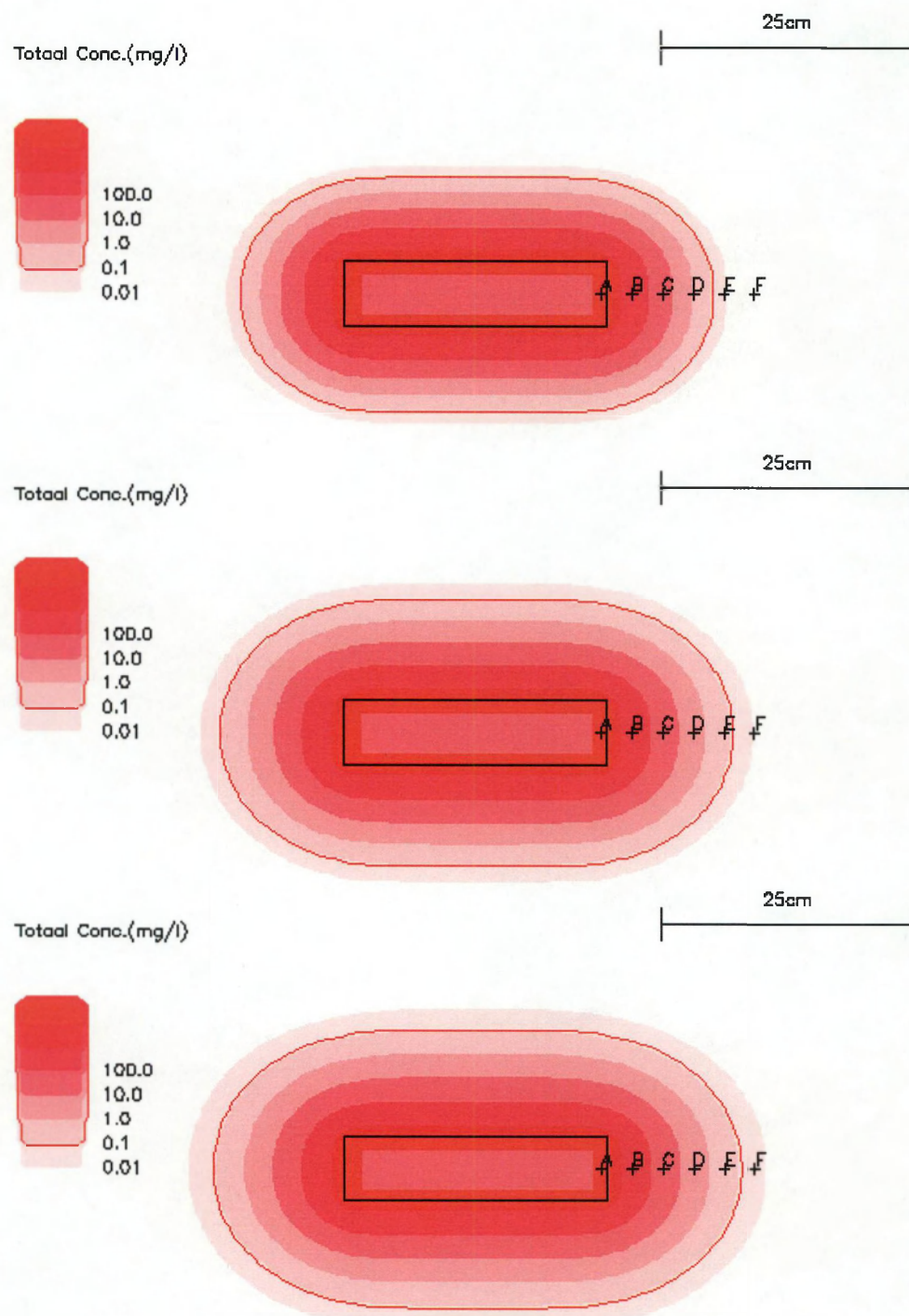
3.1. *Numerieke simulatie*

De simulatie die gebruikt werd als basis voor de bepaling van de dispersie van TNT en zijn toxische afbraakproducten werd gemodelleerd op een 3D rechthoekig rooster met $100 \times 100 \times 100$ cellen met een afmeting van 1cm^3 in de sedimenten. De obus werd geplaatst op een diepte van 50cm onder de zeebodem. Desondanks kunnen de resultaten veralgemeend worden voor elke begraafdiepte, daar de dispersie symmetrisch is, behalve zeer dicht bij de zeebodem (in dit geval geeft het raakvlak tussen sedimenten en water aanleiding tot snelle afvoer en verdunning van de stoffen die dit raakvlak bereiken). De simulatie draaide voor een periode van 5 jaar met een tijdstap van 1 dag. Alle 4 bestanddelen (TNT, 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DANT) werden simultaan gesimuleerd, hoewel de resultaten zich vooral op TNT toespitsen.

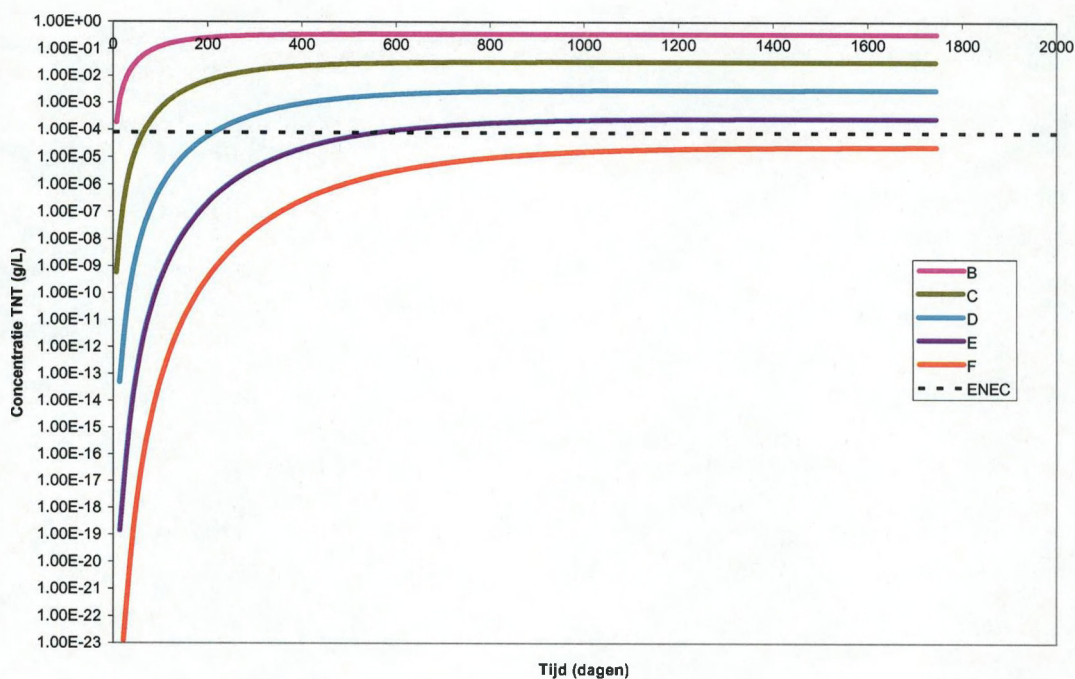
De resulterende concentratie aan TNT, weergegeven als een volumetrische concentratie die de in interstiteel opgeloste, de geadsorbeerde en sterk gebonden fracties combineert, wordt weergegeven in Figuur 4 en Figuur 5 op een aantal tijdstappen. Een tijdreeks voor de concentratie van TNT op enkele vaste punten wordt weergegeven in Figuur 6 en tijdreeksen voor de concentraties aan TNT, 2-ADNT, 4-ADNT en 2,4-DANT op het vaste punt "C" zijn weergegeven in Figuur 7.



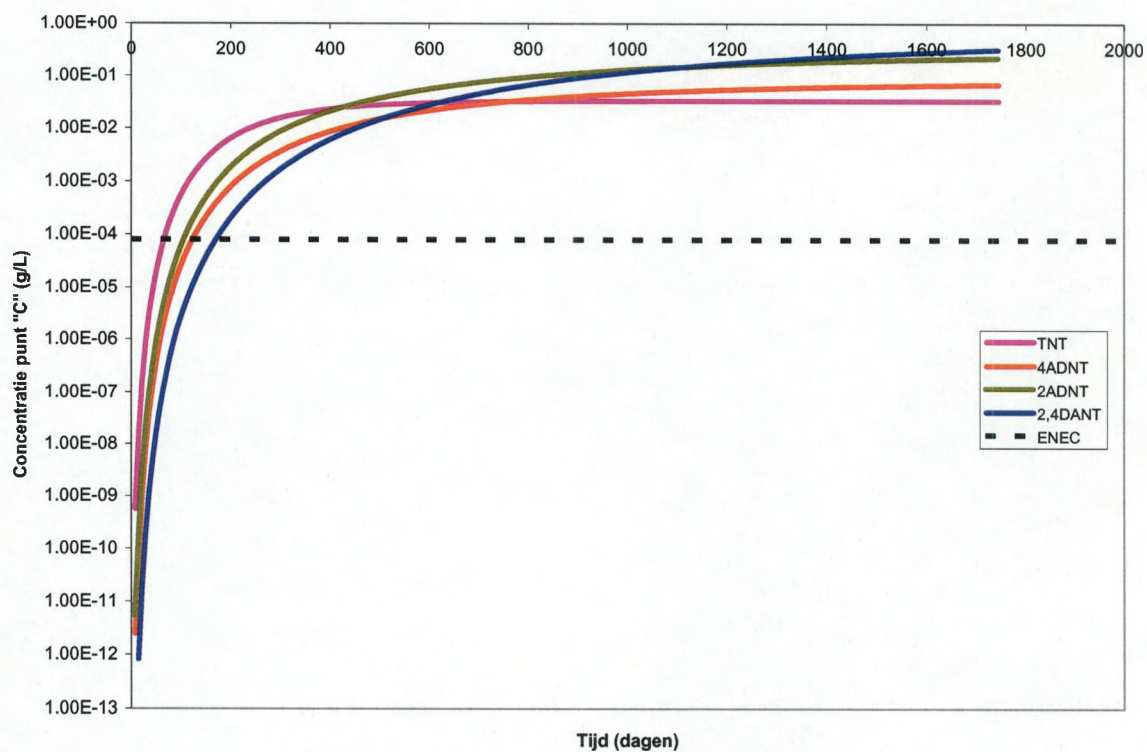
Figuur 4: gesimuleerde concentraties van TNT in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op verschillende tijdstippen na initiële vrijgave uit de obus: (boven) 0, (midden) 91, (onder) 182 dagen. De volle zwarte lijn geeft de huls van de obus weer. De volle rode lijn geeft de ENEC waarde van 0.08 mg/l weer.



Figuur 5: gesimuleerde concentraties van TNT in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op verschillende tijdstippen na initiële vrijgave uit de obus: (boven) 364, (midden) 728, (onder) 1456 dagen. De volle zwarte lijn geeft de huls van de obus weer. De volle rode lijn geeft de ENEC waarde van 0.08 mg/l weer.



Figuur 6: Tijdreeks van concentraties TNT in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op vaste afstanden (weergegeven met kruisjes in Figuur 4).



Figuur 7: Tijdreeks van concentraties in sedimenten (inclusief de kleine fractie opgelost in interstitieel water) op punt "C" voor elke bestanddeel.

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.

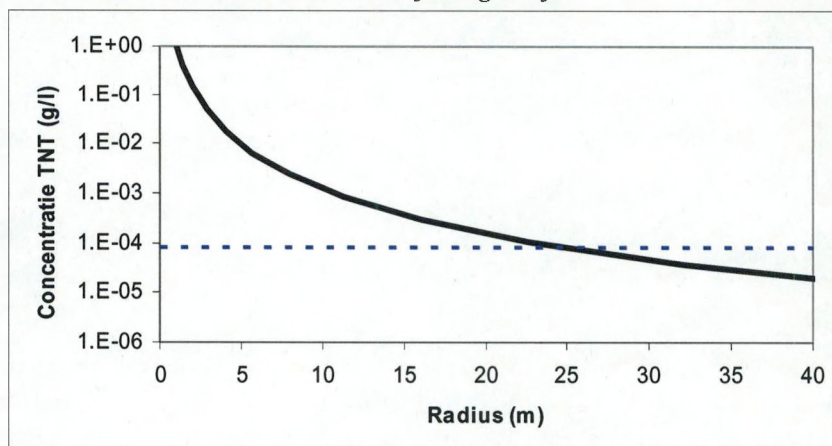
3.2.1. Sfeer met uniforme pollutie van sedimenten

In de eerste theoretische benadering wordt verondersteld dat de toxische pollutant uniform disperseert zonder degradatie 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 uiterst maximale lengteschaal voor pollutie.

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

$$X_{unif} = \frac{M^{tot}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3.1)$$

In het geval dat een obus die 5 kg TNT bevat, dan is de daaruit volgende concentratie X_{unif} geplot voor verontreinigde volumes van verschillende radii weergegeven in Figuur 8. Dit toont aan dat één enkele obus een sfeer met een radius van ongeveer 11m eventueel kan contamineren aan de ENEC waarde als TNT uniform over dit volume verspreid wordt en er geen degradatie plaats vond. Indien de dispersie over kleinere lengteschalen gebeuren, zullen de bijbehorende concentraties natuurlijk hoger zijn.



Figuur 8: Concentratie van TNT binnenin een uniform gecontamineerde sfeer voor verschillende radii. De ENEC waarde van 0.8 mg/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:

$$L_{diff} = \sqrt{D_{TNT}^{eff} t} \quad (3.2)$$

waar (zie 1.5, p4)

$D_{TNT}^{eff} = 5.5 * 10^{-10} m^2 s^{-1} / [1 - \log_{10}(0.9^2)] = 5.0 * 10^{-10} m^2 s^{-1}$ de effectieve diffusiecoëfficiënt in interstitieel water is en t tijd.

De tijdschaal voor afbraak van TNT (gebufferd door adsorptie en bindingsprocessen) wordt weergegeven door:

$$\tau_{TNT} = \frac{F_{buff}}{k_{TNT,4ADNT} + k_{TNT,2ADNT}} \quad (3.3)$$

waar

$$F_{buff} = \phi + (1 - \phi) (1 + f_{TNT}^{bound}) K_{TNT}^{ow} \quad (3.4)$$

Gebruik makend van de parameters uit sectie 2.3 geeft dit:

$$F_{buff} = 0.9 + 0.1 * 2.63 * 141.0 = 38.0 \quad (3.5)$$

en

$$\tau_{TNT} = \frac{38.0}{9.4 * 10^{-7} s^{-1} + 1.8 * 10^{-6} s^{-1}} = 13.9 * 10^6 s = 161 \text{ dagen} \quad (3.6)$$

Binnen de afbraak tijdschaal wordt de karakteristieke lengteschaal voor diffusie:

$$L_{diff} = \sqrt{5.0 * 10^{-10} m^2 s^{-1} * 13.9 * 10^6 s} = \sqrt{6.95 * 10^{-3} m^2} = 0.083 m \quad (3.7)$$

Deze afstand is vergelijkbaar met de resultaten weergegeven in Figuur 4 en Figuur 5.

3.3. *Bespreking van de resultaten*

Terwijl de numerieke hoofdsimulatie, weergegeven in Figuur 4, Figuur 5, Figuur 6 en Figuur 7 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 5 jaar. Op dit moment is slechts 0.8% van de hoeveelheid TNT in de obus weggelekt. Dit trage lekken wordt gecontroleerd door de zwakke oplosbaarheid van TNT (belangrijkste factor) en door de trage diffusie van opgelost TNT, van de obus weg. In een vorige studie van de dispersie van CLARK [Francken *et al*, 2006] werden arseenhoudende afbraakproducten stabiel en toxisch beschouwd en was de tijdschaal voor dispersie eigenlijk ongelimiteerd, hoewel de obus na een lange tijd zou leeggelopen zijn. In de huidige studie zijn de tijdschalen voor afbraak van alle toxische producten zeker kleiner dan één jaar. Het is onwaarschijnlijk dat de resultaten daardoor significant zullen veranderen indien een simulatie die langer dan 5 jaar duurt wordt gedraaid, behalve dat de concentraties zullen afnemen, eens de obus uitgeput is.

3.3.2. Reductiesnelheden

Een aantal waarden voor de afbraaksnelheid door reductie zijn terug te vinden in studies over TNT, waarbij de waarde o.a. afhankelijk is van de temperatuur. Beperken we onze aandacht even tot TNT, die zoals aangetoond hogere concentratie bereikt dan zijn afbraakproducten, dan kan de impact van de variatie van $k_{TNT,4ADNT}$ en $k_{TNT,2ADNT}$ op de resultaten theoretisch bepaald worden. Een verdubbeling of halvering van deze snelheden zou leiden tot een halvering of verdubbeling van de overeenstemmende tijdschaal voor afbraak τ_{TNT} en dus (via (3.2)) leiden tot een verandering in tijdschaal voor pollutie met een factor $1/\sqrt{2} = 0.7$ of $\sqrt{2} = 1.4$ respectievelijk.

3.3.3. Oplosbaarheid

Een aantal waarden voor de oplosbaarheid van TNT zijn in verschillende studies terug te vinden, waarbij de waarde vooral afhankelijk is van de temperatuur. De oplosbaarheid van TNT bepaalt de snelheid van vrijgave in het interstitieel water en geeft een algemene lineaire schaling van het concentratieveld. Een verdubbeling van de oplosbaarheid (maximale concentratie van de oplossing) geeft dus aanleiding tot een verdubbeling van de snelheid waarmee TNT wordt vrijgegeven. Dit zou leiden tot een verdubbeling van de opgeloste concentratie op alle punten voor de simulaties weergegeven in Figuur 4 en Figuur 5 tot op het punt dat de obus uitgeput is.

3.3.4. Diffusiecoëfficiënt

De diffusiecoëfficiënt van $5.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 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 lengteschalen en diffusiecoëfficiënt gegeven wordt door (3.2) geeft een toename van de diffusiecoëfficiënt met een factor 10 aanleiding tot een toename van de lengteschaal met een factor $\sqrt{10} = 3.2$.

3.3.5. Partitiecoëfficiënt

De sterke adsorptie van TNT en zijn afbraakproducten op de organische fractie van sedimenten hindert de diffusiesnelheid significant. Als we aannemen dat er behoud is van totale massa aan TNT, 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 TNT is echter veel lager in het interstitieel water dan deze van TNT gebonden aan de sedimenten. Zoals gezien in (3.3) zal een toename in de partitiecoëfficiënt en/of de bindingscoëfficiënt resulteren in een toename in de lengteschaal van diffusie, maar de relatie is minder lineair daar

$$L_{diff} = \sqrt{\frac{D_{TNT}^{eff} F_{buff}}{k_{TNT}}} \propto \sqrt{(1 + f_{TNT}^{bound}) K_{TNT}^{ow}} \quad (3.8)$$

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 TNT vertraagt, en de zeer grote hoeveelheid water die voorbij het gebied stroomt door getijdestroming geeft aanleiding tot zeer sterke verdunning wanneer TNT de zeebodem bereikt vanuit de sedimenten. De gesimuleerde concentraties van TNT 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.

4. Conclusies

Dit rapport beschrijft de mogelijke dispersie van TNT en zijn afbraakproducten afkomstig van oorlogswapens 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. Daarna werd een conceptueel model opgesteld en een mathematisch model geschreven, gebaseerd op dat van de dispersie van Yperiet in bodemsedimenten. Het model werd vervolgens gedraaid voor een simulatieperiode van 5 jaar voor TNT en zijn afbraakproducten 4-ADNT, 2-ADNT en 2,4-ADNT.

Wat de tijdschaal betreft kan geconcludeerd worden dat het trage wegglekken van TNT uit een obus door de lage oplosbaarheid van de stof en de trage diffusie doorheen het interstitieel water aanleiding geeft tot een proces dat enkele honderden jaren zal duren vooraleer de obus is uitgeput. Daarenboven vertragen adsorptie op en covalente bindingen met de sedimenten het diffusieproces met een factor 10-100. De degradatie van TNT en zijn afbraakproducten in sedimenten heeft een tijdschaal van weken tot maanden met een steady state dat voor alle afbraakstoffen bereikt wordt na enkele jaren. Eenmaal de beschouwde stoffen in de waterkolom komen gebeurt de diffusie zeer snel en de verdunning zo dat zeer snel concentraties onder de toxische waarden worden bereikt.

Wat de lengteschaal betreft kan geconcludeerd worden dat de dispersie gelimiteerd wordt door de tijdschaal van degradatie, tijdens dewelke er moleculaire diffusie in het interstitieel water gebeurt. Simulaties en theoretische onderzoek suggereren lengteschalen met een grootteorde van 10cm voor acute pollutie van sedimenten, wat bevestigd wordt door Sjöström *et al.* [2004] die de verspreiding verwaarloosbaar achten.

Deze studie via modellering steunt op de best beschikbare kennis, maar toch blijft er een bepaalde onzekerheid bestaan, daar het model niet werd gekalibreerd door gebrek aan voldoende experimentele data. Zo zijn er onzekerheden omtrent de chemische eigenschappen en de reactiesnelheden, vooral na 4-ADNT. De fractie die covalent gebonden wordt en de adsorptie partiticoëfficiënten vertonen een grote spreiding qua waarden in de literatuur.

De studies van Ek *et al.* [2005, 2006 en in press] zouden als validatie voor het model kunnen gebruikt worden, maar additionele test zijn nodig om onbekende parameters te kalibreren. Zo zouden er extra controle bekens met andere stoffen dan TNT gebruikt kunnen worden, waarbij de kennis over de fysische eigenschappen (oplosbaarheid, moleculaire diffusie) en stabiele chemische eigenschappen (geen degradatie) goed gekend zijn. Zo zouden stoffen met hoge en lage adsorptie op sedimenten toe laten parameters zoals de porositeit van sedimenten te kalibreren en het modelleren van adsorptie en lekkage te valideren.

5. Referenties

- Achtnich, C., Fernandes, E., Bollag, J.-M., Knackmuss, H.-J. and Lenke, H., 1999. Covalent Binding of Reduced Metabolites of [15N₃]TNT to Soil Organic Matter during a Bioremediation Process Analyzed by 15N NMR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 33(24): 4448-4456.
- Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation. Springer-Verlag, Berlin, 414 pp.
- Bruns-Nagel, D. et al., 2000. Characterization of 15N-TNT Residues After an Anaerobic/Aerobic Treatment of Soil/Molasses Mixtures by Solid-State 15N NMR Spectroscopy. 2. Systematic Investigation of Whole Soil and Different Humic Fractions. *Environ. Sci. Technol.*, 34(8): 1549-1556.
- Conder, J.M., La Point, T.W., Steevens, J.A. and Lotufo, G.R., 2004. Recommendations For The Assessment Of Tnt Toxicity In Sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(1): 141-149.
- Dave, G., Nilsson, E. and Wernersson, A.-S., 2000. Sediment and water phase toxicity and UV-activation of six chemicals used in military explosives. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 3: 291-299.
- Ek, H. et al., 2005. Tentative biomarkers for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in fish (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 72: 221-230.
- Ek, H., Dave, G., Nilsson, E., Sturve, J. and Birgersson, G., 2006. Fate and effects of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from dumped ammunition in a field study with fish and invertebrates. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 51: 244-252.
- Ek, H., Nilsson, E. and Dave, G., in press. Effects of TNT leakage from dumped ammunition on fish and invertebrates in static brackish water systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Environment Agency, 2000. Collation of Toxicological Data and Development of Guideline Values for Explosive Substances. P5-036/01, Environment Agency, Bristol.
- 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), Contract INS22472, BMM, Brussel.
- Francken, F., Ruddick, K. and Roose, P., 2006. Studie naar de dispersie van CLARK I & II, afkomstig van chemische wapens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmaktsite), Contract INSPA 23059, BMM, Brussel.
- Kaplan, D.L. and Kaplan, A.M., 1982. Thermophilic biotransformations of 2,4,6-trinitrotoluene under simulated composting conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 44(3): 757-760.
- Kelsey, J.W. and Alexander, M., 1997. Declining Bioavailability And Inappropriate Estimation Of Risk Of Persistent Compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(3): 582-585.
- Kröger, M., Schumacher, M.E., Risse, H. and Fels, G., 2004. Biological Reduc-

- tion of TNT as Part of a Combined Biological Chemical Procedure for Mineralization. *Biodegradation*, 15(4): 241-248.
- Lynch, J.C., Brannon, J.M. and Delfino, J.J., 2002. Effects of Component Interactions on the Aqueous Solubilities and Dissolution Rates of the Explosive Formulations Octol, Composition B, and LX-14. *J. Chem. Eng. Data*, 47(3): 542-549.
- Martens, R., 2005. Monitoring van de Paardenmarkt, een munitiestortplaats uit W.O.-I voor onze kust, Master Thesis, VUB, Brussel, 127 pp.
- Missiaen, T. et al., 2002. Paardenmarkt site evaluation. OSTC Project MN/02/88, Universiteit Gent, Gent.
- Price, C.B., Brannon, J.M. and Hayes, C.A., 1997. Effect of Redox Potential and pH on TNT Transformation in Soil-Water Slurries. *Journal of Environmental Engineering*, 123(10): 988-992.
- 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.
- Shen, C.F., Guiot, S.R., Thiboutot, S., Ampleman, G. and Hawari, J., 1998. Fate of explosives and their metabolites in bioslurrytreatment processes. *Biodegradation*, 8(5): 339-347.
- Šimunek, J., Jacques, D., van Genuchten, M.T. and Mallants, D., 2006. Multicomponent geochemical transport modeling using hydrus-1D and HP1. *Journal of the American water resources association*, December: 1537-1547.
- Sjöström, J., Karlsson, R.-M. and Qvarfort, U., 2004. Environmental risk assessment of dumped ammunition in natural waters in Sweden - a summary. FOI-R--1307--SE, FOI - Swedish Defence Research Agency, Umea.
- Talmage, S.S. et al., 1999. Nitroaromatic munition compounds: Environmental effects and screening values. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 161: 1-156.
- Ullman, W.J. and Aller, R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27(3): 552-556.
- White, J.C., Hunter, M., Nam, K., Pignatello, J.J. and Alexander, M., 1999. Correlation Between Biological And Physical Availabilities Of Phenanthrene In Soils And Soil Humin In Aging Experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(8): 1720-1727.
- Won, W.D., DiSalvo, L.H. and Ng, J., 1976. Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites. *Appl. Environ. Microbiol.*, 31(4): 576-580.

COLOFON

Dit rapport is door de BMM uitgegeven in april 2007.

De referentiecode is Paardenmarkt/3/FF/200704/NL/ER/1.

Status ☐ draft
☒ finale versie
☐ herziene versie
☒ vertrouwelijk

Beschikbaar in het ☐ Engels
☒ Nederlands
☐ 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 referentiecode, of the schrijven naar:

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

BEHEERSEENHEID VAN HET
MATHEMATISCH MODEL VAN DE
NOORDZEE

GROEP MODELLEN



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