

Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de
westelijke Waddenzee

door

B. van Eck

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1974 - 12

13143

Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de
westelijke Waddenzee

door

B. van Eck

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1974 - 12

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming van het NIOZ.

Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de
westelijke Waddenzee

door

B. van Eck

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als doctorale studie
in het tijdvak januari - september 1973

aan

het NIOZ op Texel

voor

Prof. dr. R.D. Schuiling
Vening Meinesz. Lab. voor Geochemie
Rijksuniversiteit Utrecht

onder supervisie van

Drs. C.H. v.d. Weijden (V.M.L.)

Dr. J.C. Duinker (NIOZ)

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1974 - 12

Errata

De gemeten koper en zinkwaarden van het interstitiële water zijn op pag. 47 regel 3 op $1-10 \cdot 10^3 \mu\text{g/l}$ gesteld. Inmiddels is gebleken dat deze waarden te hoog zijn. De oorzaak bleek apparatuur contaminatie te zijn. De waarden liggen in werkelijkheid rond $50-200 \mu\text{g/l}$ met enkele uitschieters van $1000 \mu\text{g/l}$. Het is duidelijk dat de discussie en wel de discussie onder 8c en 8d pag. 52-57 nu anders gelezen moet worden.

februari 1975

B. van Eck

Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de
westelijke Waddenzee

door

B. van Eck

Intern verslag

Inhoud

I. Summary	2
Samenvatting	4
II. Inleiding	8
III. Ontwikkelen van een methode om zwevend materiaal te onderzoeken.	8
1. Inleiding	8
2. Monsternamen.	9
3. Gewichtstoename van filters met en zonder zwevend materiaal	9
4. Bepaling van de hoeveelheid bidest nodig om op filters achtergebleven zout te verwijderen	11
5. Verwijdering van filter en organisch materiaal in de lage temperatuur verasser	11
6. Onderzoek naar selectiviteit en effectiviteit van verschillende extractie middelen	12
6.a. Inleiding	12
6.b. Experimenten	15
6.c. Conclusies en nabeschuiving	24
7. Reproduceerbaarheid en nauwkeurigheid van de methode .	26
IV. Onderzoek van zwevend materiaal in de westelijke Wadden- zee	27

1. Inleiding	27
2. Algemene gegevens	30
3. De metaalgehalten in water; conservatief gedrag . . .	32
4. Korrelgrootte verdeling en metaalgehalten van bodem en zwevend materiaal	33
5. Invloed van het getij, de bodem en bodemprocessen op de metaalgehalten van zwevend materiaal en water . . .	40
5.a. Inleiding, beschrijving van het onderzochte gebied	40
5.b. Resultaten	41
5.c. Metaalgehalten in verschillende subfracties van het bodemmateriaal	42
5.d. Interpretatie van de resultaten	46
6. Het evenwicht bodem-zwevend materiaal-water.	47
7. Seizoens- en geografische verschillen	48
7.a. Seizoensverschillen	48
7.b. Geografische verschillen	50
8. Discussie	51
8.a. Zwevend materiaal, mineralogische samenstelling . . .	51
8.b. Bemonstering	51
8.c. Reducerende omstandigheden	52
8.d. Mobilisatie van metalen	56
9. Ecologische consequenties	57
V. Literatuur	60

I. SUMMARY

Water, suspended and bottom sediment samples in the western part of the Dutch Wadden Sea have been analyzed for their metal content (Cu, Zn, Mn, Fe). For sediment samples the total amount, the exchangeable and leacheable (according to CHESTER & HUGHES) fractions

of these metals were determined. For suspended samples only the leacheable fraction was determined, 0.1 N HCl appeared to be the most preferable leaching agent to determine the leacheable fraction. It caused 5% clay mineral lattice breakdown.

The levels of metals in water show a nonconservative character. The levels of metals in suspended matter cannot be explained by particle size differences (fraction $< 16 \mu\text{m}$ according to DE GROOT).

By comparing the levels of metals in filtered and settled suspended matter evidence is given for the existence of a very fine fraction ($< 0.5 \mu\text{m}$), consisting of colloidal iron and manganese oxides including several trace elements. This very fine fraction resists settling under the natural conditions prevailing in the Wadden Sea.

Data of three tidal stations indicate around slack water maxima in the amount of suspended matter in the surface layer, in the amount of reactive silicate in the waterphase and minima in the levels of metals in suspended matter. Besides short term sharp and strong maxima of copper and zinc in the waterphase 1 to 3 hours before the maxima in the amount of suspended matter. It was found that the metals investigated are mobilized in bottom sediment, increasing the levels in the interstitial water to high values. Evidence is given for the existence in the interstitial water of organic zinc and copper compounds and colloidal iron and manganese oxides. Concentration factors in the interstitial water of about 1000 compared to the overlying water values were established.

The levels of metals in suspended matter can be produced by "dilution" the very fine fraction $< 0.5 \mu\text{m}$ with high metal content with heavier eroded bottom particles smaller than $50 \mu\text{m}$ with low metal content. The most plausible explanation for the short term sharp and strong maxima in the concentration of copper and zinc in the waterphase (and therefore their non-conservative character) is

a contribution from interstitial water to the metal concentration in the overlying water.

The exchange of metals between interstitial water and overlying water can only take place under particular hydrographic and meteorological conditions. Millipore filters are perhaps inadequate in determining the values for the metal concentrations in what was arbitrarily defined as the "suspended" and "dissolved" state.

Bottom erosion and the mechanism of sediment transport as described by POSTMA and VAN STRAATEN & KUENEN are responsible for the regular decrease in the levels of metals in suspended matter from west to east in the Wadden Sea.

Diatoms and planktonic organisms play an important role in spring. Diatoms reduce the Mn present in the upper thin layer of the bottom sediment. They prevent oxidation of the Mn added to the sediment and decrease bottom erosion. Planktonic organisms accumulate copper and zinc. The copper and zinc levels in the waterphase decrease and the copper and zinc contents in the "suspended" matter increase. Concentration factors of 50,000 compared to the water values were established.

Tidal action and reducing conditions are partly responsible for the mobilization processes to occur, at the other hand they reduce the net accumulation of metals in the Wadden Sea. The mobilization processes have, however, great harmful ecological significance. Planktonic organisms, diatoms and bottom organisms come regularly into touch with high metal values.

SAMENVATTING

Gedurende een drietal tochten op de westelijke Waddenzee werden het koper en zink gehalte van water en het koper, zink, mangaan en ijzergehalte van zwevend en bodemmateriaal bepaald, samen met een

aantal andere algemene hydrografische gegevens. Met de onder hoofdstuk IV. 2 vermelde procedure konden de metaalgehalten voldoende nauwkeurig en reproduceerbaar bepaald worden.

Van de sedimenten werden het totale, het uitwisselbare en het reduceerbare metaalgehalte bepaald. Van het zwevend materiaal alleen het reduceerbare metaalgehalte. 0.1 N HCl bleek een geschikt extractiemiddel te zijn voor de bepaling van het reduceerbare metaalgehalte. Bij de bepaling werd 5 tot 10% van de totale hoeveelheid kleimineralen afgebroken.

Met de gebruikte bemonstering kan zwevend materiaal alleen gedefinieerd worden als al dat materiaal dat op de gebruikte millipore filters achtergebleven is. Röntgendiffractie wijst uit dat zwevend materiaal voor 65 tot 75% uit kwarts bestaat, voor 10 tot 15% uit veldspaat en voor 15 tot 20% uit kleimineralen. De verhouding smektiët - kaolinet, chloriet - illiet is ongeveer 1 : 2 : 7. De koper en zink gehalten in water gedragen zich niet conservatief. De relatie van DE GROOT gaat redelijk op voor sedimenten afkomstig van het Terschellinger wantij.

Uit bepaling van korrelgrootte verdelingen zowel met de coulter-counter als met de traditionele bodemkundige methode blijkt dat zwevend materiaal voor 60 tot 80% is opgebouwd uit materiaal kleiner dan 16 μm . De metaalgehalten verschillen van zwevend materiaal zijn daarom niet met korrelgrootte verschillen te verklaren. Bovendien moet zwevend materiaal gecontamineerd aan metalen zijn vanwege de grote metaalgehalte verschillen tussen bodem- en zwevend materiaal.

Bepaling van de metaalgehalten in verschillende subfracties van het bodemmateriaal geeft aan dat de fracties 100 tot 200 μm en $< 2 \mu\text{m}$ het meeste metaal bevatten. Uit de bepaling blijkt verder dat de metaalgehalten van zwevend materiaal niet te verklaren zijn door erosie van welke fractie dan ook van het bodemmateriaal. Vergelijking van bezonken zwevend materiaal en gefiltreerd zwevend

materiaal geeft aan dat er een fractie $< 0.5 \mu\text{m}$ in de Waddenzee moet bestaan welke nooit bezinkt en bovendien hoge metaalgehalten bevat. Deze fractie bestaat vermoedelijk uit colloïdale ijzer- en mangaan oxiden deeltjes.

Analyse van de gegevens van drie ankerstations op het Terschellingertje waar gedurende een volle getijperiode gemonsterd werd laat zien dat rond doortij maxima in de hoeveelheid zwevend materiaal en de hoeveelheid reactief silicaat optreden en minima in de metaalgehalten van zwevend materiaal. Bovendien treden daarvoor en erna scherpe, grote pieken op in de metaalgehalten van water. Grote delen van de bodem van de Waddenzee blijken sterk reducerend te zijn. In die bodemgedeelten vormen zich echter geen onoplosbare metaalsulfiden. Een gedeelte van het totale metaalgehalte wordt gemobiliseerd. Er vormen zich organische zink (en koper) verbindingen en colloïdale ijzer- en mangaan oxiden deeltjes. De metaalgehalten van het interstitieel water zijn hierdoor zeer hoog (1 tot $10 \cdot 10^3 \mu\text{g/l}$). Bodemerosie en uitwisseling interstitieel water - bovenliggend water blijken bij de verklaring van de waargenomen fenomenen een belangrijke rol te spelen. Uitwisseling interstitieel water -bovenliggend water blijkt o.i.v. het getij alléén niet op te treden. Een harde wind is noodzakelijk.

De koper en zink zwevend materiaal gehalten van de ankerstations kunnen verklaard worden uit menging van grof bodemmateriaal $< 50 \mu\text{m}$ met lage koper en zink gehalten met fijn materiaal met hoge koper en zink gehalten. Er blijkt een lineair verband tussen de hoeveelheid zwevend materiaal en het koper en zink gehalte van het zwevend materiaal te zijn.

Voor ijzer en mangaan gaat dit verband niet op. Dit ligt aan de gebruikte bemonstering. De Millipore filters blijken namelijk een grote retentie te hebben voor de colloïdale ijzer en mangaan

deeltjes. Daardoor treden maxima in de mangaan- en ijzergehalten van zwevend materiaal op als het interstitieel water uitwisselt. Doordat bodemerosie en uitwisseling onafhankelijk van elkaar verlopen valt het lineaire verband voor ijzer en mangaan weg. Uit de gegevens valt op te maken dat er sprake is van wisselwerking bodem - zwevend materiaal - water.

De regelmatige afname van west naar oost in de Waddenzee van de metaalgehalten zijn te verklaren met toenemende bodemerosie en de manier waarop sediment in de Waddenzee getransporteerd wordt.

De in het voorjaar optredende diatomeeën bloei heeft grote invloed. De bodemerosie wordt sterk verminderd. Een gedeelte van het zwevend materiaal wordt op de bodem vastgelegd. De diatomeeën mobiliseren voorts een gedeelte van het metaal. Het mangaan wordt voor een groot deel in bodemdiatomeeën vastgelegd. Plankton accumuleert vooral koper en zink. Dit geeft verlaging van de koper en zink gehalten in water en verhoging van de koper en zink gehalten van zwevend materiaal.

De mobilisatie processen op de Waddenzee hebben grote vormen aangenomen. De metaalgehalten van het interstitiële water zijn ongeveer gelijk aan de gehalten in schachtwater van koper en zink mijnen. De metaalgehalten van zwevend materiaal en water naderen en overtreffen op sommige tijdstippen en plaatsen de metaalgehalten van de Rijn.

De mobilisatie verhindert accumulatie van metalen op de wantijen maar heeft ecologisch grote nadelige gevolgen. Plankton, diatomeeën en "filter feeders" komen regelmatig met zeer hoge metaalconcentraties in aanraking. De concentratie factor van zink t.o.v. het omringende water in plankton is 50.000. De metaalgehalten van het interstitiële water naderen de maximale toelaatbare waarden voor drinkwater. Ze

zijn 50 tot 100 maal hoger dan de grenswaarden voor zelfreinigend vermogen.

II. INLEIDING

In het kader van het vak geochemie heb ik van 1 januari tot 1 september 1973 stage gelopen bij de afdeling Vervuiling van het N.I.O.Z. op Texel.

Het onderzoek dat tijdens deze stage gedaan is, had een tweeledig doel: 1) het verder ontwikkelen van de bestaande methode om zwevend materiaal te onderzoeken; 2) toepassen van de methode. Met de ontwikkelde methode is het zwevend materiaal van de westelijke Waddenzee onderzocht.

Het eerste deel van het verslag zal over punt 1) handelen. Het tweede deel begint met de stand van zaken wat betreft sediment-slib-zwevend materiaal onderzoek. Daarna zullen aan de orde komen de gemaakte tochten en de resultaten. Het geheel zal worden afgesloten met de conclusies die uit het onderzoek getrokken kunnen worden.

III. ONTWIKKELEN VAN EEN METHODE OM ZWEVEND MATERIAAL TE ONDERZOEKEN

1. Inleiding

De afdeling vervuiling van het NIOZ onderzoekt vanaf 1971 zowel zeewater als zwevend materiaal. In januari 1973 zag de methode van onderzoek voor zeewater en zwevend materiaal er als volgt uit:

Vooraf. Filters voorbehandelen 24 uur in 6 N HCl. Spoelen met bidest. 4 tot 6 uur drogen bij 105° C. Afkoelen aan de lucht, gevolgd door wegen.

Aan boord. Met emmer (polypropyleen) zeewater putsen. Fles (1 l-polyethyleen) spoelen en vullen. Het zeewater filtreren m.b.v. drukfiltratie apparatuur. Filter naspoelen met bidest. Gefiltreerd zeewater direct invriezen bij -20° C.

Na thuiskomst, Filter 4 tot 6 uur drogen bij 105° C, Afkoelen aan de lucht gevolgd door wegen. Filter en organisch materiaal verwijderen in de lage temperatuur verasser. Extractie zwevend materiaal met 2 N HCl. Bepaling metaalgehalte (Cu, Zn, Mn en Fe) met de A.A.S. Extractie gefiltreerd zeewater met A.P.D.C./M.I.B.K. Bepaling metaalgehalte (Cu, Zn) met de A.A.S. (BROOKS, PRESLEY & KAPLAN, 1967).

Fig. 1 geeft schematisch de gebruikte drukfiltratie apparatuur weer (ROBERTSON, 1968).

Een aantal problemen bleven over. Ze zullen in het kort behandeld worden.

2. Monstername

Dit is niet in extenso bekeken. De volgende veronderstellingen zijn gemaakt.

De waterputs geeft zowel wat zeewater als zwevend materiaal betreft een representatief monster. De filters bevatten geen verontreinigingen meer. Polyethyleen fles en drukfiltratie apparatuur introduceren geen verontreinigingen. Invriezen voorkomt verontreiniging van het gefiltreerde zeewater. (Vooraf zink uit wand polyethyleen fles).

3. Gewichtstoename van filters met en zonder zwevend materiaal

In het algemeen bevat de Waddenzee 10 tot 50 mg zwevend materiaal per liter zeewater. Willen we de hoeveelheid zwevend materiaal precies weten, dan is nauwkeurige bepaling van het filtergewicht met en zonder zwevend materiaal noodzakelijk.

Bij afkoelen van filters nu neemt het gewicht toe. Vooral als er zout op de filters achtergebleven is, kan de toename aanzienlijk zijn. De gewichtstoename van filters met en zonder zwevend materiaal bij afkoelen is daarom onderzocht.

Experiment 1.

Er werden 15 voorbehandelde Sartorius membraan filters (poriën diameter 0.45 μm ; filter diameter 45 mm) genomen. Ze werden 5 uur bij 105° C gedroogd. 7 Filters werden aan de lucht afgekoeld, 3 in een exsiccator.

De aan de lucht afgekoelde filters werden direct en respectievelijk na een half uur, twee uur en een dag afkoelen gewogen.

De in de exsiccator afgekoelde filters werden direct en na respectievelijk twee uur en een dag afkoelen gewogen. De gemiddelde gewichtstoename van twee uur aan de lucht afgekoelde filters t.o.v. direct gewogen filters bleek 1.13 ± 0.14 mg te zijn. Na een dag was dat 1.37 ± 0.11 mg.

Voor in de exsiccator afgekoelde filters bleek de gewichtstoename na twee uur 0.55 ± 0.05 mg te zijn. Na een dag was deze 0.51 ± 0.05 mg.

Experiment 2.

Hierin is de gewichtstoename van filters met zwevend materiaal bepaald. Er werden 66 filters genomen. Ze werden weer 5 uur bij 105° C gedroogd. (Zie Tabel I en II).

Het correctie percentage is nu te berekenen (Zie Tabel III).

We definiëren het correctie percentage als de gewichtstoename na tijdstip x van het filter met zwevend materiaal min de gewichtstoename na tijdstip x van het filter zonder zwevend materiaal, gedeeld door de hoeveelheid zwevend materiaal. We kunnen concluderen dat afkoelen in de exsiccator de voorkeur verdient. De afkoeltijd heeft geen invloed (Fig. 2). Alle standaard deviaties zijn bepaald met

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Om allerlei redenen liepen research en toepassing door elkaar. Als gevolg hiervan zijn de door mij gebruikte filtergewichten bepaald na afkoelen aan de lucht.

4. Bepaling van de hoeveelheid bidest nodig om op filters achtergebleven zout te verwijderen

Als we zeewater filtreren, zal er zout op het filter achterblijven. In het volgende experiment is bepaald hoeveel bidest nodig is om dit te verwijderen.

Strikt genomen kan deze extra gewichtstoename verwerkt worden in de correctie factor. Deze wordt dan echter te groot en onnauwkeurig.

Experiment 3.

Door voorbehandelde filters werd 1 l gefiltreerd zeewater "gefiltreerd". Daarna werd het filter nagespoeld met 25, 50, 75 of 100 ml bidest. Vervolgens werden de filters 5 uur bij 105° C gedroogd en daarna direct, na een half uur en na 1 dag afkoelen aan de lucht gewogen (Zie Tabel IV).

We kunnen concluderen dat naspoelen met 100 ml bidest het beste is. Dit is in verband met de tijd niet altijd mogelijk. Daarom zijn alle filters met 50 ml bidest nagespoeld.

5. Verwijdering van filter en organisch materiaal in de lage temperatuur verasser

Fig. 3 geeft een schematische voorstelling van de lage temperatuur verasser (Tracerlab).

De lage temperatuur verasser had een tweeledig doel: verwijdering van filter en verwijdering van organisch materiaal. Als de lage temperatuur verasser aan het gestelde doel zou voldoen dan zou:

- 1) het filtergewicht met zwevend materiaal min het filtergewicht zonder zwevend materiaal gelijk of hoger moeten zijn dan het gewicht van het zwevend materiaal na de lage temperatuur verasser.
- 2) het gewicht van de hoeveelheid zwevend materiaal na de lage temperatuur verasser bij langer verblijf in de verasser niet verder mogen afnemen.

Aan 1 wordt meestal voldaan. Gemiddeld waren de gewichten van 15 filters na de lage temperatuur verasser 0.3 ± 1.0 mg hoger in vergelijking met de gewichten die verkregen werden door het filter gewicht met zwevend materiaal te verminderen met het filter gewicht zonder zwevend materiaal. Dat er geen afname te constateren valt, ligt aan het feit dat het organisch materiaalgehalte van zwevend materiaal in de Waddenzee gering is (ROMMETS, 1973).

Op plaatsen waar het gehalte hoog is, valt die afname wel te constateren. De gemiddelde afname van 6 monsters uit het IJsselmeer was 3.25 ± 0.4 mg.

Aan de tweede eis werd niet voldaan. Fig. 4 geeft voor twee monsters de gewichtsafname als functie van de verblijftijd in de lage temperatuur verasser.

Alle monsters verbleven 2 tot 3 uur in de verasser. Dan is nog maar een gedeelte van het organisch materiaal verwijderd. We kunnen concluderen dat de metaalgehalten in dit verslag niet op organisch materiaalvrije basis zijn.

6. Onderzoek naar selectiviteit en effectiviteit van verschillende extractie middelen

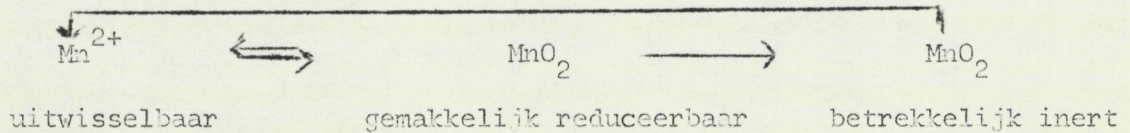
6.a. Inleiding

Ecologisch gezien is elk overgangsmetaal of hoeveelheid van dat metaal niet even effectief. De effectiviteit hangt af van de bindingstoestand en vorm waarin het metaal voorkomt. (Onder effectiviteit wordt hier verstaan de invloed van een metaal of hoeveelheid metaal op het milieu). In het algemeen geldt voor het systeem zeewater-zwevend materiaal het volgende:

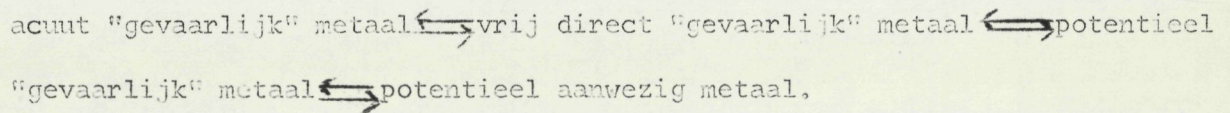
Metaal in water \rightleftharpoons geadsorbeerd metaal \rightleftharpoons absorptief gebonden metaal \rightleftharpoons inert metaal

Het metaal in water is vaak gebonden in de vorm van een organisch of anorganisch complex. Inert metaal komt bijv. voor in de roosters van kleimineralen.

Nog twee van deze schema's kunnen we geven. Allereerst het schema van DE GROOT (1963: 6.) voor het element mangaan



Ecologisch zou het volgende schema kunnen bestaan:



Er werd tot nu toe met uitzondering van DE GROOT uitsluitend in absolute hoeveelheden metaal gesproken. Er werd niet gedifferentieerd naar de vorm waarin het metaal voorkwam (HUECK, 1972).

De effectiviteitscoëfficiënt voor een metaal is een functie van het metaal, van de bindingstoestand en van biologische factoren. Anders gezegd: Het ene metaal is gevaarlijker dan het andere. Het ene soort (individu) reageert veel heftiger ten opzichte van een metaal dan het andere soort (individu).

Het is niet duidelijk in hoeverre de drie genoemde schema's elkaar overlappen of zelfs samenvallen. Effectiviteitscoëfficiënten zijn niet bekend. Het is echter wel duidelijk dat voor een goed inzicht bepaling van enkele in het reactie schema vermelde vormen noodzakelijk is als men geïnteresseerd is naar de ecologische gevolgen van een metaal of hoeveelheid metaal. Voor de hand liggen het metaalgehalte in water, het totale metaalgehalte en het uitwisselbaar metaalgehalte.

Moeilijk wordt het als we absorptief gebonden metaal willen bepalen. Vooral in de bodemkunde en geochemie is veel met extractie middelen gewerkt (RAY, GAULT & DOBB, 1957; GOLDBERG & ARRHENIUS, 1958).

Het artikel van CHESTER & HUGHES is als leidraad gekozen (CHESTER & HUGHES, 1967). CHESTER & HUGHES hebben geprobeerd de fractie van een metaal geadsorbeerd aan kleimineraalroosters, opgenomen in ijzer-mangaan micronodulen, in colloïdaal "vrij" ijzerhydroxyde, in carbonaten (behalve dolomiet) en organische stof te bepalen.

Zoutzuur werd door hen verworpen omdat kleimineralen erdoor aangetast worden (RAY, GAULT & DOBB, 1957). Ze hebben daarom als extractiemiddelen verdund azijnzuur, 1 M hydroxylamine-zoutzuur en een combinatie van deze twee gebruikt. De combinatie 1 M hydroxylamine-25 vol. % azijnzuur bleek aan hun eis te voldoen. Doel van het onderzoek op het NIOZ was vooral de destructie van kleimineralen beter te bestuderen en het vinden van een extractiemethode welke ecologisch betere informatie geeft.

De gezocht methode zal aan het bovenstaande uitgangspunt van CHESTER & HUGHES moeten voldoen.

Tot januari 1973 werd op het NIOZ 2 N HCl gebruikt als extractiemiddel voor zwevend materiaal. Andere concentraties en extractiemiddelen waren nog niet onderzocht hoewel de plannen in een gevorderd stadium waren.

Begonnen is met verschillende zoutzuurconcentraties. Later is het onderzoek uitgebreid met azijnzuur en ammoniumacetaat. Tenslotte met hydroxylamine en een combinatie van hydroxylamine met azijnzuur. Voor additionele informatie zijn al gauw daarna bepaald het totale metaalgehalte, het uitwisselbare metaalgehalte en het silicium en aluminium gehalte. Zowel in het oorspronkelijke monster als in het filtraat en in de total ontsluiting van het residue werd het gehalte bepaald. Als metalen zijn ijzer, mangaan, zink en koper gekozen. De keuze is gebaseerd op de gehalten in

het zwevend materiaal en de gunstige A.A.S. detectielimieten. Koper en zink zijn voorts ecologisch van belang. De metaalbelasting van de Rijn bestaat voor een groot gedeelte uit koper en zink. Mangaan is voorts een bruikbare tracer voor sediment transport studies.

Alle analyses zijn gedaan met de atomaire absorptie spectrofotometer (A.A.S. Perkin, Elmer 403) gebruikmakend van een Cu-Zn-Mn-Fe multi-element lamp. Als standaard zijn steeds 5 verschillende metaalconcentraties in 0.1 N HCl gebruikt. Bij de bepaling van de metaalgehalten in andere extractiemiddelen dan HCl werd gebruik gemaakt van standaarden in die extractie middelen. Alle metaalgehalten zijn dus geoorlogeerd voor matrix-effecten.

De standaarden werden voor elke serie analyses nieuw bereid. Om de verschillende standaard reeksen te kunnen vergelijken werd een in kwarts glaswerk bewaarde 0.1 M HCl oplossing van bekende metaal concentratie gebruikt. Correctie hoefde nooit toegepast te worden.

6.b. Experimenten

In het eerste experiment werden verschillende zoutzuur concentraties onderling vergeleken.

Experiment 4.

Voor dit experiment is bodemmateriaal afkomstig uit Harlingen-binnen gebruikt.

Monstervoorbereiding.-Het monster werd 6 uur bij 105° C gedroogd. Daarna werd het monster fijngemalen in een mortier en in een met "Parafilm M" beklede zeef gezeefd. Voor het experiment werd de fractie kleiner dan "63 µm" gebruikt. De volgende zoutzuurconcentraties werden gekozen: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0

en 6.0 N HCl. Daarna is het ijzergehalte bepaald (Tabel V, Fig. 5a). Duplo waarden staan tussen haakjes.

De variaties in het ijzergehalte zijn te verklaren met onvolledige extractie in de gegeven tijdsduur. Uitschieters ontstonden op tijdstippen waarop goed geschud werd. Ook dit wijst op onvolledige extractie.

De extractie tijd werd vervolgens nader onderzocht. Hiervoor werden de monsters na toevoeging van het zoutzuur 24 uur weggezet. Na die 24 uur werden ze intensief geschud. Na 7, 14, 21 en 31 minuten werd vervolgens het ijzergehalte bepaald (Tabel VI).

Voor ijzer wordt met bovenstaande procedure d.w.z. meten na 24 uur extractie en wel vanaf een half uur nadat de monsters flink zijn opgeschud, de beste resultaten verkregen. Het ijzergehalte hangt sterk van de zuurconcentratie af. De spreiding en toename in de tijd is voor lage zuurconcentraties het grootst. Het is nu al duidelijk dat voor ijzer de zuurconcentratie geringer dan 2 N HCl kan zijn.

Na 12 dagen werden de ijzergehalten opnieuw bepaald (Tabel VI, laatste kolom). We zien een zeer sterke toename van het ijzergehalte in deze twee weken.

Experiment 5.

Hierin werd nagegaan of het gevonden gedrag voor ijzer ook voor de andere drie metalen gold. Ook voor dit experiment werd het bodemmateriaal uit Harlingen-binnen gebruikt. De monstervoorbereiding was hetzelfde als in experiment 4 (Tabel VII).

Vervolgens is gekeken of de metaalgehalten na 24 uur extractie veranderd waren. Voor de metaalgehalte bepaling werden de monsters intensief geschud. Op verschillende tijdstippen daarna werd het metaalgehalte bepaald (Tabel VIII en Fig. 6a).

Na 12 dagen werden de gehalten opnieuw bepaald. Zie Tabel IX (Cu, Zn, Mn), Tabel VI (Fe) en Fig. 6a (Cu, Zn en Mn).

Voor Cu, Mn en Zn kan dezelfde procedure als voor ijzer gevolgd worden. Het Cu, Zn en Mn gehalte is al na enkele uren te bepalen. De metaalgehalte variatie als functie van de zuurconcentratie is gering. Ook in de tijd is de variatie gering. 0.1 N HCl is voldoende.

Achteraf werden de metaalgehalten bepaald met 1 M hydroxylamine (MH_2OH), een combinatie van 1 M hydroxylamine met 25 vol. % azijnzuur, met verschillende azijnzuur concentraties en met 1 M ammoniumacetaat.

De extractie procedure voor azijnzuur was dezelfde als voor zoutzuur. De procedures voor hydroxylamine en hydroxylamine-azijnzuur zijn volgens CHESTER & HUGHES (CHESTER & HUGHES, 1967). De extractieprocedure voor uitwisselbaar metaal is volgens DE GROOT (1963: 28). Zie Tabel X, Fig. 6b (Cu, Zn en Mn) en Fig. 5b (Fe).

Ook het totale metaalgehalte is bepaald en wel volgens de methode van BERNAS (1968). De metaalgehalten waren: Cu 80-120, Zn 175-180, Mn 230-280 en Fe 9050-9100 $\mu\text{g/g}$. De resultaten van experiment 4 en 5 kunnen in 3 schema's weergegeven worden. We stellen eerst het totale metaalgehalte 100. De metaalgehalten met de andere extractiemiddelen kunnen dan weergegeven worden. Hetzelfde is te doen na het metaalgehalte met zoutzuur 100 gesteld te hebben. Tenslotte is voor alle extractiemiddelen de verhouding Cu : Zn : Mn : Fe te berekenen (Tabel XI). In het eerste schema is tussen haakjes de toename in % in 12 dagen gegeven.

Koper wordt slecht geleacht en mangaan goed. Ham, HamAZ en azijnzuur leachen ten opzichte van zoutzuur weinig koper. Mangaan is in mobiele vorm aanwezig. Het ijzergehalte varieert sterk met de zuurconcentratie.

Experiment 6.

Voor dit experiment is bodemmateriaal afkomstig uit de Rijn gebruikt. Alle monstervoorbereidingen waren identiek aan die bij experiment 4. Voor het onderzoek is de fractie kleiner dan 200 μm gebruikt. Vergeleken zijn verschillende zoutzuur en azijnzuur concentraties. Bovendien is uitwisselbaar metaal bepaald. Het uitwisselbaar metaal is bepaald volgens K.K. GEDROITS (1963). De metaalgehalten zijn na 1 dag en na 1 week extractie bepaald. De metaalgehalten in $\mu\text{g g}^{-1}$ zijn weergegeven in Tabel XII en Fig. 7.

In dit experiment, in het vorige en in de volgende experimenten zijn voor azijnzuur, Ham, HamAz, uitwisselbaar metaal en de totale metaalgehalten al gecorrigeerde waarden in de tabellen vermeld (matrix effect correctie).

We stellen weer het metaalgehalte met zoutzuur 100. De metaalgehalten met de andere extractie middelen kunnen dan weergegeven worden. Ook is weer de toename van het metaalgehalte in een week en de verhouding Cu : Zn : Mn : Fe te berekenen (Tabel XIII).

We kunnen concluderen dat azijnzuur weinig koper leacht. Koper is in grote hoeveelheid aanwezig. Het ijzergehalte neemt bij alle extractiemiddelen toe. De toename is niet erg groot omdat het monster veel grover is dan het vorige. Het uitwisselbaar metaalgehalte is aanzienlijk.

In de laatste twee experimenten zijn bodem- en zwevend materiaal uit de Waddenzee bekeken. De metaalgehalten zijn na 1 dag en na 1 week extractie bepaald. Daarna zijn de monsters afgefiltreerd. In het filtraat werd Al (Si) gemeten. Het residu werd gedroogd, gewogen en totaal ontsloten. Daarna werd het Cu, Zn, Mn, Fe en Al (Si) gehalte bepaald.

Experiment 7.

Voor dit experiment is bodemmateriaal van de O 30 gebruikt. (O 30 ligt midden op het Terschellinger wantij) (Zie Fig. '22). De fractie 100-200 μm is voor dit experiment gebruikt. De voorbereidingen waren gelijk aan die in de vorige experimenten (Tabel XIV, Fig. 8a (Cu en Zn) en Fig. 8b (Mn en Fe)).

Het residu werd na droging totaal ontsloten. De metaalgehalten in het residu worden in Tabel XV ~~en XVI~~ weergegeven.

De metaalgehalten in de eerste kolom moeten gelijk zijn aan elkaar en aan het totale metaalgehalte (Tabel XVII). Het gemiddelde gehalte is voor Cu 33, Zn 145, Mn 79 en Fe 2370. Ook nu kunnen weer drie schema's gemaakt worden, analoog aan Tabel XI en XIII. De drie schema's zijn weergegeven in Tabel XVIII.

We kunnen concluderen dat de geëxtraheerde metaalgehalten ten opzicht van het totaal laag zijn. De toename in een week is groot vooral bij Ham en ijzer. Zoutzuur, azijnzuur, Ham en HamAz ontlopen elkaar weinig. Azijnzuur en Ham leachen het minste ijzer.

Binnen een fout van 10% vallen totale metaalgehalten en gemiddelde metaalgehalten uit Tabel XV en XVI samen. Zink vertoont de meeste spreiding, mangaan de minste. Koper wordt slecht geleacht, mangaan het best. Er is vrij veel uitwisselbaar mangaan aanwezig.

Koper, zink en mangaan zijn relatief weinig gevoelig voor de concentratie van het extractiemiddel uitgezonderd meestal de laagste concentraties. Het ijzergehalte daarentegen varieert sterk vooral met de zoutzuurconcentratie.

Tabel XIX geeft voor een aantal 1 dag geleachte monsters het gewicht van het residu. Het begingewicht was 10000 gram. Er is geen materiaal afgebroken. In het filtraat van een aantal 1 dag geleachte monsters is daarna het aluminium gehalte bepaald.

Bovendien is het aluminiumgehalte in het residu bepaald na totale ontsluiting. Ook het totale gehalte is bepaald. Zie Tabel XX.

We nemen aan dat de gebruikte fractie geen kleimineralen bevat. Alle extractiemiddelen behalve 2 N HCl voldoen dan voor dit grove materiaal want het percentage aluminium dat vrijkomt is maximaal 1%. Deze conclusie gaat niet meer op als het ijzergehalte in onze beschouwingen opgenomen wordt. Het ijzergehalte vertoont namelijk een sterke toename. Dit moet afkomstig zijn van ijzerhuidjes die afhankelijk van extractiemiddel, de concentratie en de tijd aangetast worden. Er zijn blijkbaar sterke gradaties in de ijzerhuidjes. Als HamAz het ijzer leacht dat we willen bepalen, zou naast HamAz ook zoutzuur tot 2 N HCl als extractiemiddel voor dit grove bodemmateriaal voldoen.

Experiment 8.

Als laatste het experiment met "zwevend materiaal". Voor dit experiment is zwevend materiaal van de O 30 gebruikt. Om voldoende materiaal te hebben, werd op de wantijtocht van 16 tot 19 april 1973 225 l water van de O 30 meegenomen in polypropyleen jerrycans 2 weken weggezet. Daarna werden ze afgeheveld. Het overblijvende water met zwevend materiaal (in totaal 50 l) werd bij elkaar gedaan en vervolgens werd het water afgeheveld op het tijdstip waarop de fractie $> 0.5 \mu$ bezonken was. Dit procedé is daarna nog vier maal herhaald. Na de laatste keer afhevelen is het materiaal bij 105°C gedroogd. Er was na afloop 17.7 gram materiaal (78.5 mg/l) aanwezig. Dit materiaal is nu zonder verdere voorbehandeling gebruikt.

De metaalgehalten staan in Tabel XXI en Fig. 9. Het residu werd na droging totaal ontsloten. De metaalgehalten erin worden in Tabel XXII en XXIII weergegeven.

Gemiddeld waren de gehalten na 1 dag Cu 155, Zn 360, Mn 515 en Fe $33.600 \mu\text{gg}^{-1}$. Na 1 week Cu 150, Zn 390, Mn 470 en Fe $31.100 \mu\text{gg}^{-1}$. De gemiddelde totale metaalgehalten waren: Cu 150, Zn 410, Mn 390 en Fe $22.350 \mu\text{gg}^{-1}$.

Ook nu kunnen we weer drie schema's maken analoog aan Tabel XIII, XV en XVIII. De drie schema's zijn weergegeven in Tabel XXIV.

Een vrij groot percentage van het totale metaalgehalte wordt geleacht. Na zoutzuur leacht HamAz het grootste percentage metalen. Ham en azijnzuur ontlopen elkaar niet veel. Koper wordt weinig geleacht. Zink en mangaan daarentegen vrij veel. Koper, zink en mangaan zijn weinig concentratie-gevoelig. IJzer daarentegen is dat wel, vooral voor zoutzuur. De toename in een week is over het algemeen gering, behalve voor ijzer en azijnzuur t.o.v. koper. Er is een redelijk percentage uitwisselbaar metaal aanwezig.

Totale metaalgehalte en het gemiddelde gehalte uit Tabel XXII - XXIII zijn gelijk voor koper en zink. Mangaan en ijzer zijn in Tabel XXIII duidelijk hoger. Zink vertoont de meeste spreiding, koper en mangaan de minste. De oorzaak hiervoor is enerzijds vermoedelijk de methodiek en anderzijds het feit dat zink in een groot aantal mineralogische componenten voorkomt. Mangaan komt maar in enkele mineralogische componenten voor die gemakkelijk en snel afgebroken worden.

Het gewicht van het residu voor een aantal monsters is bepaald (Tabel XXV).

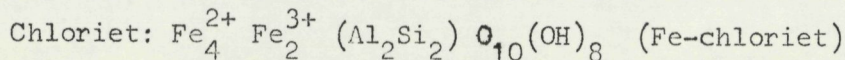
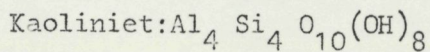
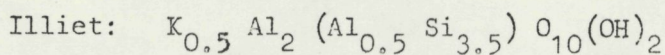
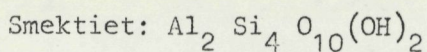
Er is vrij veel materiaal verdwenen. Azijnzuur heeft gemiddeld hogere gewichten dan zoutzuur. De lage gewichten voor Ham en HamAz moeten procedure fouten zijn. De invloed van de concentratie van het extractie middel is in de gewichten moeilijk terug te vinden.

Vervolgens zijn in het filtraat van 1 dag en van 1 week geleachte monsters het aluminium en silicium gehalte bepaald. Ook

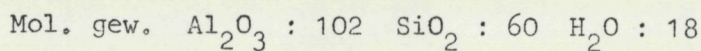
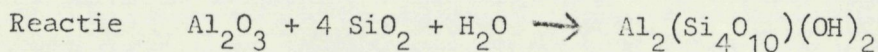
in de totale ontsluiting van het residu is dit gedaan (Tabel XVI). Gemiddeld was het silicium gehalte 38,9% en het aluminium gehalte 5,3%. De gemiddelde Si/Al in het filtraat is 2,1 (uitw. metaal en 0,01 N HCl niet meegerekend).

Er wordt materiaal afgebroken. We nemen in het volgende aan dat alleen kleimineralen afgebroken zijn. De röntgendiffractie opnamen geven voor de kleimineralen samenstelling: 5% smektiet, 80% illiet en 15% kaolinit-chloriet (chloriet : kaolinit = 3 : 1); 16% van het totaal is kleimineralen.

De volgende chemische samenstellingen zijn voor de kleimineralen gebruikt. De chemische samenstelling kan nogal variëren (Tabel XXVII).



Met de percentages en chemische samenstellingen kan nu de gemiddelde chemische samenstelling van het totale pakket kleimineralen berekend worden. Deze samenstelling is zeer globaal (Zie Tabel XXVII). 1% van het totale monster is smektiet.



$1\% = 1/102 + 18 + 4 \cdot 60 = 2,78 \cdot 10^{-3}$ mol % smektiet

Dat is $102 \cdot 2,78 \cdot 10^{-3} = 0,28$ gew % Al_2O_3

18. " = 0,05 " H_2O

240. " = 0,67 " SiO_2

13% illiet geeft: 0,80 gew % K_2O , 4,37 Al_2O_3 , 7,20 SiO_2 en 0,63 H_2O .

0,5% kaolinit geeft: 0,20 gew % Al_2O_3 , 0,23 SiO_2 en 0,07 H_2O .

1,5% chloriet geeft: 0,58 gew % FeO , 0,33 Fe_2O_3 , 0,21 Al_2O_3 , 0,24 SiO_2 en 0,14 H_2O .

De totale samenstelling wordt dan in gew. %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O
8.34	5.06	0.58	0.33	0.80	0.89

De samenstelling in gew. % is om te zetten in een samenstelling in gew. % van het element. De samenstelling wordt dan: Si 3.90, Al 2.68 en Fe 0.68 gew. %. We nemen nu aan dat al het aluminium in het filtraat afkomstig is van afbraak van kleimineralen. Bovendien dat alle kleimineralen in gelijke mate aangetast worden. We kunnen dan een schatting maken van het percentage kleimineralen dat afgebroken is (Tabel XXVIII).

We kunnen nu een aantal opmerkingen maken. De gemiddelde Si/Al verhouding in het filtraat was 2.1. Deze is 1.5 in de kleimineralen samenstelling. Er moet daarom een extra silicium bron zijn. Vermoedelijk is dat diatomeeën gruis. Van de totale hoeveelheid ijzer (2.5 gew. %) is 25% (0.68 gew. %) in kleimineralen aanwezig. De rest moet in andere mineralogische componenten zitten. IJzeroxyden huidjes zijn het meest waarschijnlijk. De hoeveelheid ijzer en de toename van het ijzergehalte in de tijd voor alle extractiemiddelen moeten daarom grotendeels afkomstig zijn van de afbraak van die huidjes. Net als bodemmateriaal bevat zwevend materiaal blijkbaar gradaties in ijzerhuidjes. Merkwaardig blijft echter het niet toenemen van de andere metaalgehalten. Of de "inerte" ijzeroxyden huidjes bevatten in tegenstelling met de "gemakkelijk reduceerbare" huidjes geen andere metalen of bijna al het andere metaal zit in andere mineralogische componenten.

De hoeveelheid ijzer en de toename van het ijzergehalte kunnen daarentegen ook afkomstig zijn van preferent afbraak van chloriet. Als al het chloriet afgebroken werd, zou dat 6800 µg/g Fe geven, 1200 µg/g Si en 1100 µg/g Al. Het is uit deze cijfers duidelijk dat afbraak van chloriet alléén alle aluminium, silicium en ijzer gehalten

niet kan verklaren. Zowel verdere afbraak van ijzeroxyden huidjes als min of meer preferente afbraak van chloriet zullen optreden.

6.c. Conclusies en nabeschouwing

Het is ~~z~~invol naast het totale metaalgehalte het extra heerbare metaalgehalte te bepalen. Of de bepaling van het uitwisselbare metaalgehalte zinvol is, is moeilijk te zeggen. Het kan in sommige gevallen en voor sommige elementen een waardevolle tracer zijn.

Koper wordt het best door zoutzuur geleacht. Daarna kom HamAz; azijnzuur leacht weinig koper. Ham nog minder. Het percentage t.o.v. het totaal dat geleacht wordt, is gering. De toename in de tijd is gering met uitzondering van azijnzuur. De concentratie van het extractiemiddel heeft met uitzondering van de laagste concentraties weinig invloed. 0.1 N HCl is voldoende als zoutzuur als extractiemiddel gekozen wordt. Voor azijnzuur is dat 10 vol. %.

Zink wordt in gelijke mate door zoutzuur, HamAz en azijnzuur geleacht. Ham geeft lagere waarden. Een redelijk percentage is in uitwisselbare vorm aanwezig. Het percentage zink dat t.o.v. het totaal geleacht wordt, ligt rond de helft. De toename in de tijd is gering. De concentratie van het extractiemiddel heeft weinig invloed behalve ~~w~~eer de laagste concentraties. Als zoutzuur gekozen wordt, is 0.1 N voldoende. Voor azijnzuur is dat 10%.

Mangaan wordt door zoutzuur het best geleacht. HamAz, Ham en azijnzuur geven overeenkomstige wat lagere waarden. Het percentage uitwisselbaar mangaan is groot. Het percentage mangaan dat t.o.v. het totaal geleacht wordt is groot. De toename in de tijd is gering. Mangaan is weinig gevoelig voor de concentratie van het extractiemiddel. Als zoutzuur gekozen wordt, is 0.1 N voldoende. Voor azijnzuur is dat 10%.

Zoutzuur leacht het meeste ijzer. Daarna volgt HamAz. Azijnzuur leacht nog minder en Ham het minst. IJzer is nooit in uitwisselbare vorm aanwezig. Het percentage ijzer t.o.v. het totaal dat geleacht wordt, is gering. De toename in de tijd is voor zoutzuur als extractiemiddel groot. Bij HamAz en azijnzuur is de toename minder en varieert nogal. IJzer is heel gevoelig voor de concentratie van het extractiemiddel. Als zoutzuur gekozen wordt, geeft 0.1 N HCl een redelijke waarde. Voor 10 of 25 vol. % azijnzuur geldt dit ook.

Grove monsters geven t.a.v. de verschillende extractiemiddelen weinig differentiatie. Het percentage metaal dat geleacht wordt, is gering. De toename in de tijd is daarentegen groot. In Fe-Mn huidjes komen gradaties voor. We nemen aan dat HamAz de beste informatie geeft.

Grof materiaal wordt met uitzondering van 2 N HCl niet aangetast. Fijn materiaal daarentegen wel. De aantasting kan aanzienlijk zijn.

Tenslotte voor de extractiemiddelen kort de voor- en nadelen.
 Zoutzuur: voordeel is de makkelijke procedure. Het leacht in ieder geval hetgeen we wilden bepalen. Nadeel is de grote aantasting van kleimineralen.

Azijnzuur: voordeel is de makkelijke procedure. Tast het minst kleimineralen aan. Nadeel is het geringe leachen van koper. Dubieus is of de Fe-Mn huidjes wel voldoende geëxtraheerd worden.

HamAz: voordeel is dat het t.o.v. zoutzuur minder kleimineralen aantast terwijl de gehalten t.o.v. zoutzuur niet veel lager zijn. Nadeel is de tijdrovende procedure t.o.v. zoutzuur en azijnzuur.

Vrij arbitrair is voor 0.1 N HCl als extractiemiddel gekozen.

Nabeschouwing

Achteraf zou het verstandig geweest zijn als:

Er microscopisch onderzoek gedaan zou zijn;

de residuen met röntgendiffractie bekeken waren;

de invloed van de extractiemiddelen op de zuivere componenten nagegaan was (Het is mogelijk met ultracentrifuge of elektroforese de zuivere componenten te verkrijgen);

er meer chemische tracers gekozen waren [Kalium (illiet en K-veldspaat) en magnesium (chloriet) zouden de voorkeur verdienen]

als extractiemiddel zou dithioniet eens gebruikt moeten worden i.v.m. de belangrijke rol van ijzerhuidjes.

7. Reproduceerbaarheid en nauwkeurigheid van de methode

De metaalgehalten zijn niet allemaal even nauwkeurig te bepalen.

Dit is met het volgende voorbeeld te illustreren.

Neem 10 mg zwevend materiaal in een maatkolffje van 50 ml. Metaalgehalten respect. voor Cu, Zn, Mn en Fe 100, 300, 1000 en 10.000 µg/g. Stel het aantal µg/g dat de A.A.S. aangeeft x , dan is het metaalgehalte ij in zwevend materiaal:

$$ij = x \cdot 50 \cdot \frac{1}{10 \cdot 10^{-2}} = 5x \cdot 10^3$$

De detectie limiet (= signaal/ruis = 2) = 0.02 = 100 µg/g. Stel de fout in de aflezing 0.01 µg/g, dan is de nauwkeurigheid van het kopergehalte 100 µg/g \pm 50%, voor zink 300 \pm 17%, mangaan 1000 \pm 5% en voor ijzer 10.000 \pm 0.5%.

Uit dit voorbeeld blijkt dat de nauwkeurigheid sterk varieert. Bovendien dat werken met 10 mg of minder moeilijk is. In het algemeen zijn monsters met 10 mg of minder zwevend materiaal niet gebruikt.

De nauwkeurigheid hangt dus af van het metaalgehalte (nauwkeurigheid koper < zink < mangaan < ijzer: nauwkeurigheid in het Marsdiep en

Texelstroom > dan op een wantij) en van de hoeveelheid materiaal (nauwkeurigheid Texelstroom < dan op een wantij). De grootte van het maatkolffje speelt ook nog een rol. De grootte moet zo zijn dat het kopergehalte goed bepaald kan worden, terwijl de verdunning voor ijzer niet al te groot is. Het verband tussen nauwkeurigheid, metaalgehalte en hoeveelheid zwevend materiaal is schematisch in Fig. 10 weergegeven. Geprobeerd is een "gemiddelde" nauwkeurigheid te berekenen (Tabel XXIX).

Het gemiddelde metaalgehalte was:

Cu: $57 \pm 6\%$, Zn: $330 \pm 3\%$, Mn: $1550 \pm 4\%$, Fe: $11.300 \pm 5\%$.

De standaard deviatie S_x is bepaald met:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}$$

De reproduceerbaarheid is tijdens tocht 27 bekeken (Tabel XXIX).

De berekende nauwkeurigheid in Tabel XXIX geeft een te geflatteerd beeld. Als Tabel XXX in onze beschouwing betrokken wordt, is met enige voorzichtigheid vast te stellen dat koper en zink met een nauwkeurigheid van 10 tot 15% te bepalen zijn en ijzer en mangaan met 5 tot 10% nauwkeurigheid.

IV. ONDERZOEK VAN ZWEVEND MATERIAAL IN DE WESTELIJKE WADDENZEE

1. Inleiding

Als achtergrond is het werk van DE GROOT van groot belang geweest. De stand van zaken van sediment-slib-zwevend materiaal onderzoek begin 1973 is dan ook grotendeels een korte samenvatting van zijn werk (DE GROOT, 1963, 1966, 1973).

Algemeen

Met de Nederlandse rivieren wordt jaarlijks een grote hoeveelheid zwevend materiaal zeewaarts getransporteerd. Van de drie grote

Nederlandse rivieren is de Rijn het belangrijkste. De Rijn transporteert jaarlijks 75 km^3 water. De Maas transporteert jaarlijks $6,5 \text{ km}^3$ water en de Schelde $2,5 \text{ km}^3$.

Transport

De transportweg van slib kan kort of lang zijn. In West-Europa heeft DE GROOT het lange afstands slibtransport onderzocht. Als tracer is hiervoor het element mangaan gebruikt. Het mangaan gehalte van slib uit verschillende herkomstgebieden blijkt namelijk verschillend te zijn. Met dit gegeven is het mogelijk de verspreidingsgebieden voor elk slib vast te stellen. Uit het onderzoek blijkt dat Rijnslib via de Noord-Hollandse kuststrook naar de Waddenzee getransporteerd wordt.

Methode van onderzoek

In geëireerde omgeving blijkt mangaan als inert mangaanoxide voor te komen. Het mangaanoxide blijkt bovendien onverbrekkelijk aan het slib gebonden te zijn. Daarom is mangaan als tracer voor slibtransport onderzoek gebruikt. Onder slib wordt in het algemeen een verzameling van verschillende mineralogische componenten kleiner dan $20 \mu\text{m}$ verstaan.

Bij gelijk sedimentatie milieu (cogenetische sedimenten) blijkt het percentage kleiner dan $16 \mu\text{m}$ evenredig met het metaalgehalte te zijn. Door al'e metaalgehalten nu geëxtrapoleerd naar 100% kleiner dan $16 \mu\text{m}$ op te geven, is het mogelijk de metaalgehalten van de verschillende herkomstgebieden te vergelijken en zo hun verspreidingsgebieden te bepalen.

Soorten slib

Slib blijkt te bestaan uit componenten die snel bezinken en uit componenten die dit niet doen. In het algemeen is het verzamelde slib

een combinatie van deze twee. Het eerste soort slib wordt door DE GROOT oorspronkelijk slib genoemd, het tweede erosie slib.

Mobilisering van metalen

In zoet water getijde gebieden blijkt mobilisatie op te treden. Onder invloed van afbraak van organisch materiaal ontstaan hier organo-metaal verbindingen die in het water oplossen. Het "Rijnslib" dat de Waddenzee bereikt, heeft hierdoor lagere metaalgehalten dan het oorspronkelijke Rijnslib. De mobilisatie blijkt alleen in gebieden met een gematigd klimaat op te treden.

Invloed van zware metalen op de ecologie

Deze invloed is (behalve kwik) nog weinig onderzocht. In situ is de invloed moeilijk na te gaan omdat ook andere aanwezige stoffen (bijv. persistente organische verbindingen) invloed op de totale vervuiling hebben. Grenswaarden voor toelaatbaarheid van metalen in het milieu zijn niet bekend. Lading, redox toestand en lipofiel karakter bepalen de beschikbaarheid van de metalen voor de organismen.

Duidelijk is dat sommige planten en dieren in staat zijn metalen te mobiliseren. Zware metalen kunnen zich in de voedselketen ophopen. Plankton accumuleert uitgesproken de metalen. Op hoger niveau is dat moeilijker te constateren. Spreiding binnen één niveau is meestal groter dan tussen de niveau's.

In marien milieu zijn de metaalgehalten in het algemeen veel lager dan in rivierwater. De invloed op het mariene milieu is daarom minder.

Veel werk in de Waddenzee is verricht door POSTMA (1954, 1957, 1961) en VAN STRAATEN & KUENEN (1954, 1957, 1958). Zij hebben een mechanisme voor slibtransport en olib-accumulatie in de Waddenzee ontworpen.

Tenslotte moeten nog genoemd worden: EISMA (1966), SILLEN (1961), STUMM & MORGAN (1970), FOSTER & MORRIS (1971), ODIER & Plichon (1971) en STIFF (1971).

Een aantal algemene en een aantal specifieke vragen over de Waddenzee bleven over. Dat waren: Zijn de metaalgehalten in water te verklaren uit menging van Noordzee met IJsselmeer water? (conservatief gedrag). Is er verband tussen korrelgrootte verdeling en metaalgehalte van zwevend materiaal? Is het door ons verzamelde zwevend materiaal hetzelfde als het oorspronkelijke slib volgens de definitie van DE GROOT? Hoe groot is de eventuele invloed van erosie slib? Spelen zich in de bodem bepaalde chemische processen af en welke invloed hebben deze op de zwevend materiaal en water metaalgehalten? Is er sprake van een evenwicht bodem-zwevend materiaal-water wat betreft de metaalgehalten? Welke invloed heeft het getij? Spelen andere klimatologische omstandigheden een rol? Zijn er seizoenen en/of geografische verschillen? Is er een algemeen gedragspatroon voor de onderzochte metalen op te stellen? Wat is de invloed op het milieu? Is deze invloed al merkbaar in de Waddenzee?

Na een aantal algemene gegevens zullen de gestelde problemen aan de orde komen.

2. Algemene gegevens

Alle monsters zijn verzameld op tochten die eens per zes weken door de afdeling vervuiling gemaakt worden met M.S. "Eider" van het NIOZ. Tijdens deze tochten wordt de gehele Waddenzee bemonsterd. Voorts de Eems, Dollard en een gedeelte van het IJsselmeer. De tochten duren een week. Fig. 11 geeft een overzichtskaartje van de Waddenzee met vaarroute en dagtrajecten. Fig. 12 geeft hetzelfde kaartje maar nu met monsterpunten. Op elk punt werd het volgende monsterprogramma uitgevoerd.

Opgemerkt moet nog worden dat alleen de punten in de westelijke Waddenzee voor het onderzoek gebruikt zijn.

Tijdstip monstereen; temperatuur op 0.1 °C en zoutgehalte op 0.1 ‰ m.b.v. een draagbare T-S meter; zoutfles om thuis de saliniteit op 0.001 ‰ te bepalen; pH op 0.01 (gaf nogal eens moeilijkheden); troebelheidsmeting m.b.v. een Secchi schijf; water en zwevend materiaal monster.

De meeste van de gegevens die in de rest van dit verslag gebruikt zullen worden, zijn verkregen op de volgende 3 tochten: tocht 26 van 22-26 januari 1973, tocht 27 van 5-9 maart 1973 en wantij-tocht van 16-19 april 1973.

Onderstaand zijn voorbereiding, monsternamen en analyse weer-gegeven. Hiermee zijn alle gegevens in dit verslag verkregen.

<u>Vooraf</u>	<u>Aan boord</u>	<u>Na thuiskomst</u>
Filters voorbehandelen 24 uur in 6 N HCl.	Met polypropyleen emmer zee-	Filters 4-6 uur
Spoelen met bidest.	ethyleen) spoelen en vullen.	drogen bij 105° C.
4-6 uur drogen bij 105° C. Afkoelen aan de lucht gevolgd door wegen na 2 uur afkoelen. Polyethyleen flessen spoelen met bidest.	De l. zeewater filtreren met drukfiltratie. Filter naspoe- len met 50 ml. bidest. Poly- ethyleen fles met gefiltreerd zeewater direct invriezen bij -20° C.	2 uur afkoelen aan de lucht gevolgd door wegen. 2-3 uur in lage temperatuur ver- asser. Extractie zwevend materiaal met 50 ml 0.1 N HCl ge- volgd door directe
		A.A.S. bepaling van Cu, Zn, Mn en Fe. De zwevend materiaal me- taalgehalten zijn niet op koolzuur-kalkvrije basis. MIBK-APDC con- centratie extractie van het gefiltreerde zeewater gevolgd door AAS bepaling van Cu en Zn (BROOKS, PRESLEY & KAPLAN, 1967).

De resultaten van tocht 26 en 27 zijn in Tabel XXXIV t/m XXXVII gegeven.

3. De metaalgehalten in water; conservatief gedrag

Uit Tabel XXXIV t/m XXXVII is duidelijk dat de metaalgehalten nogal variëren. Kunnen de metaalgehalten in water in de westelijke Waddenzee verklaard worden uit menging van Noordzee water met IJsselmeer water m.a.w. is er sprake van conservatief gedrag?

Om dit te verifiëren zijn twee trajecten gekozen: Texelstroom-Harlingen en Schuitemgat-Harlingen. Allereerst zijn de theoretische menglijnen te construeren (Tabel XXXI). De gegevens uit deze Tabel kloppen met de theoretische verwachtingen. Het zoutgehalte van de Vlieree is het hoogst (meeste invloed van de Noordzee). Het metaalgehalte in de Texelstroom het grootst (meeste invloed van de Rijn).

Vervolgens de werkelijke situatie (gegevens Tabel XXXIV t/m XXXVII). Monsterpunten op het traject Texelstroom-IJsselmeer zijn: wrakboei T13 SOD DJ D20 DAD Harlingen-binnen (op tocht 27 aangevuld met T9 en T15). Monsterpunten op het traject Schuitemgat-IJsselmeer zijn: Vlieree BS8^A BS29 B029 B019 Harlingen-binnen. De theoretische-werkelijke situaties op tocht 26 en 27 zijn weergegeven in Figs 13 en 14.

Redelijke menglijnen zijn op tocht 26 koper en zink Schuitemgat, slecht de menglijnen koper en zink Texelstroom. De 4 menglijnen op tocht 27 zijn redelijk tot goed. We kunnen concluderen dat er soms wel en soms niet van conservatief gedrag sprake is. De oorzaak van het niet-conservatieve gedrag moet in de Waddenzee zelf en in de processen die zich daar afspelen te vinden zijn. Dit niet conservatieve gedrag van Cu en Zn wordt bevestigd door de Cu en Zn maxima in water. Deze zijn namelijk veel scherper dan die voor reactief silicaat (Zie Figs 23-25 en VAN BENNEKOM, 1974).

4. Korrelgrootte verdeling en metaalgehalten van bodem en zwevend materiaal
 Uit Tabel 44 t/m 47 is duidelijk dat de metaalgehalten van zwevend materiaal nogal verschillen. DE GROOT heeft duidelijk het verband tussen het totale metaalgehalte en het percentage afslibbare delen $< 16 \mu\text{m}$ van een slibmonster aangetoond. Als een dergelijke relatie ook voor zwevend materiaal zou gelden, zouden de metaalgehalten verschillen geheel of gedeeltelijk met korrelgrootte verschillen verklaard kunnen worden. Allereerst is gekeken of voor bodemmateriaal in de Waddenzee de relatie van DE GROOT opgaat. Daarna is zwevend materiaal bekeken.

De relatie van DE GROOT gaat alleen op voor cogenetische sedimenten. Er moest daarom een vrij klein gebied met cogenetische sedimenten en met voldoende korrelgrootte differentiatie gekozen worden. Als onderzoeksgebied is daarom het Terschellinger-wantij gekozen.

Voor een aantal monsters van dat Terschellinger wantij zijn korrelgrootte verdeling en metaalgehalte bepaald. Zowel het totale metaalgehalte als het met 0.1 N HCl extraheerbare metaalgehalte zijn bepaald.

De monsters zijn verzameld met een van Veen grijper. Het gebruikte monster was afkomstig uit het gedeelte dat niet met de wand van de grijper in contact is geweest. De monsters werden bewaard in polyethyleen flessen. Na thuiskomst werden de monsters 4 à 6 uur bij 50°C gedroogd waarna ze zonder verdere voorbehandeling voor metaalgehalte- en korrelgroottebepaling gebruikt zijn. De korrelgrootteverdeling is bepaald met de in de bodemkunde algemeen toegepaste methode. Bij deze methode wordt het bepalen van de korrelgrootteverdeling van de frakties $> 50 \mu\text{m}$ gedaan door middel van zeven. Het bepalen van de korrelgrootteverdeling van de frakties $< 50 \mu\text{m}$ wordt gedaan d.m.v. afslibben waarbij men gebruik maakt van de wet van STOKES (Tabel XXXII).

Het totale en het met 0.1 N HCl extra, heerbare metaalgehalte zijn volgens de gebruikelijke methoden bepaald (Tabel XXXVIII).

Het percentage $< 16 \mu\text{m}$ is tegen het metaalgehalte afgezet (Figs 15 en 16).

We kunnen concluderen dat de relatie van DE GROOT voor zover er gegevens zijn redelijk opgaat voor het bekeken bodemmateriaal (Zie IV, 5c, conclusies, onder 3).

Zwevend materiaal

Het grote probleem hier is de bepaling van de korrelgrootte verdeling. De hoeveelheid materiaal, nodig om de uit de bodemkunde stammende methode te kunnen toepassen, is namelijk enkele grammen. Aannemend 10 tot 20 mg zwevend materiaal per liter zeewater zou dat neerkomen op filtratie van enkele honderden liters zeewater. Er moet dus een andere methode gezocht worden. Allereerst moet afgevraagd worden wat de verschillende methoden bepalen.

De bodemkundige methode bepaalt valsnelheden aannemend dat alle deeltjes bolletjes zijn met het soortelijk gewicht van kwarts. Kleimineralen echter zijn vaak plaatvormig en meestal is het soortelijk gewicht kleiner dan dat van kwarts. Dit heeft tot gevolg dat een kleimineraal deeltje van $2 \mu\text{m}$ langzamer zal uitzakken dan theoretisch berekend is. Alle deeltjes van $2 \mu\text{m}$ zullen zeker zijnde $< 2 \mu\text{m}$ bepaald worden.

De bodemkundige methode verwijdt eerst organisch materiaal en carbonaat. De eventueel bestaande natuurlijke samenhang wordt hierdoor volledig verbroken. In zeewater zullen veel kleimineraal-aggregaten voorkomen vanwege de hoge electrolyt concentraties.

In zeewater zal de korrelgrootteverdeling daarom naar veel grotere diameter verschoven zijn. POSTMA (1961) heeft de korrelgrootte verdeling in situ bepaald m.b.v. de bodemkundige methode. Opgrond van zijn resultaten concludeerde hij dat de gemiddelde diameter van

zwevend materiaal in situ 20-60 μm was.

Organisch materiaal en carbonaat werden door POSTMA vooraf niet verwijderd.

Hetzelfde experiment maar nu in het lab uitgevoerd waarbij eerst organisch materiaal en kalk verwijderd wordt en bovendien geen zeewater maar gedestilleerd water als oplosmiddel gebruikt wordt, zal heel andere resultaten geven. De gemiddelde diameter zal dan 1 tot 2 μm bedragen.

De methode van POSTMA is om twee redenen niet te gebruiken:

1) als onderdeel van een routine monsterprogramma over de hele Waddenzee is korrelgrootte bepaling op deze manier vanwege de tijdsduur niet mogelijk; 2) de methode is sterk afhankelijk van de weeromstandigheden. Er moet dus een andere methode gebruikt worden om korrelgrootte verdelingen te bepalen. De enige methode die overblijft voor routine bepaling is die met een Coulter-Counter (SHELDON & PARSONS, 1967; SHELDON, EVELYN & PARSONS, 1967). Er is daarom nogal wat tijd aan de Coulter-Counter besteed.

Eerst zal de werking van de Coulter-Counter besproken worden. Daarna zullen we de methode kritisch bekijken. Tenslotte de resultaten en de conclusies.

De Coulter-Counter is afkomstig uit de medische wereld en wordt daar gebruikt voor de bepaling van de grootte van bloedlichaampjes. Fig. 17 en 18 geven een schematische voorstelling van de Coulter-Counter. De Coulter-Counter werkt als volgt. Door A te openen wordt vacuum gezogen. De kwikkolom zakt nu naar B. A wordt dan dicht gedraaid terwijl tegelijkertijd de registratie apparatuur wordt aangezet. De kwikkolom stijgt nu weer. Tegelijk nu met dat stijgen wordt monsteroplossing door buis D aangezogen. Het totaal aantal deeltjes met vooraf gekozen diameter wordt nu bepaald. Als de kwikkolom bij C aangekomen is, slaat de registratie apparatuur af. Er is dan een

bepaald volume (0,05, 0,5 of 2 ml) monsteroplossing geteld. We weten dan hoeveel deeltjes van welke diameter in dat volume gezeten hebben. Met het soortelijk gewicht is dan de concentratie en de totale hoeveelheid zwevend materiaal per volume eenheid te berekenen.

Theoretisch werkt de Coulter-Counter m.b.v. het volgende principe (Fig. 17). Er wordt een spanning tussen P en Q aangelegd. De spanningsverandering die ontstaat als een deeltje A met diameter r passeert, is lineair met de diameter r van A. Door nu te registreren hoeveel maal een bepaalde spanningsverandering is opgetreden, wordt een korrelgrootte verdeling verkregen. Het is duidelijk dat de registratie apparatuur onmogelijk tegelijkertijd en alle spanningsveranderingen kan registreren en kan registreren hoeveel maal dat gebeurd is. De registratie apparatuur is daarom vereenvoudigd door een blokspanning aan te brengen. Alleen spanningsveranderingen binnen bepaalde grenzen worden dan geregistreerd. Het is nu ook duidelijk dat alleen het aantal deeltjes binnen bepaalde diametergrenzen bepaald kunnen worden, omdat diameter en spanningsverschil evenredig zijn. Onder en bovengrens van de blokspanning kunnen onafhankelijk van elkaar gevarieerd worden of anders gezegd, we kunnen binnen kleine diameter grenzen tellen of binnen grote diameter grenzen.

Voordat de korrelgrootte verdeling van een onbekend monster bepaald kan worden, moet de apparatuur geijkt worden. Er worden daarvoor deeltjes van bekende grootte genomen. Tussen P en Q wordt een willekeurige spanning aangebracht. Daarna wordt de blokspanning gevarieerd en wel totdat maximale uitslag verkregen wordt. De blokspanning wordt vastgezet en niet meer veranderd. Bij gegeven spanning en blokspanning wordt dus die korrelgrootte diameter bepaald. Het spanningsverschil tussen P en Q verandert lineair met de diameter van het deeltje. Het is ook evenredig met amplitude en intensiteit

van de spanning tussen P en Q. De amplitude en/of intensiteit verlagen geeft hetzelfde effect als deeltjes met een grotere diameter nemen. Door amplitude en/of intensiteit van de vooraf aangelegde spanning tussen P en Q te variëren bij gelijke blokspanning is een groot aantal verschillende korrelgrootte diameters te bepalen. Met een buis met diameter x is het mogelijk alle diameters te tellen tussen $0,02x$ en $0,40x$. Met de gebruikte buizen van 100 en 280 μm was het dus mogelijk deeltjes van 2 tot 110 μm te bepalen. In de praktijk bleek dat 5-100 μm te zijn.

Voor- en nadelen van de Coulter-Counter.

Voordelen. -Het grote voordeel is dat met de Coulter-Counter snel (binnen een uur) een korrelgrootte verdeling te maken is ook als er zeer weinig materiaal aanwezig is (enkele mg. zijn voldoende).

Nadelen. -1) De ondergrens (5 μm) is te hoog. 2) Er blijkt precipitatie van een gedeelte van het monster op te treden. De reproduceerbaarheid wordt hierdoor slecht. Vooral de grote diameters worden niet of maar gedeeltelijk geteld. Zeewater heeft een soortelijk gewicht van $\sqrt{1}$. De mineralen van $\sqrt{2.5}$. De oplossing ligt in het gebruik van zwaardere vloeistoffen. 3) Het oplosmiddel wil nog wel eens gaan koken. Vooral bij de kleinste amplituden en intensiteiten treedt het op. Dit geeft hoge blanco's en onbetrouwbare resultaten. 4) De berekening is nogal tijdrovend. Hiervoor is een computer programma gebruikt. 5) Er treden regelmatig elektronische storingen op. Het apparaat in zijn geheel is slecht en onpraktisch geconstrueerd.

De Coulter-Counter bepaalt diameters. Neem weer het plaatvormige kleimineraal deeltje van 2 μm . De bodemkundige methode zal in het algemeen alle deeltjes bepalen zijnde $\ll 2 \mu\text{m}$. De Coulter-Counter zal het ene deeltje tellen met diameter de lengte en een ander deeltje met diameter de breedte. De korrelgrootte "klasse"

4.8-6.1 μm bij de Coulter-Counter zal bestaan uit deeltjes afkomstig uit verschillende bodemkundige "klassen" welke een schijnbare diameter 4.8-6.1 μm hebben. Als een "klasse" vergeleken wordt, zullen de resultaten van bodemkundige methode en Coulter-Counter heel verschillend kunnen zijn. Bij de totale verdeling hoeven die verschillen niet meer te bestaan.

Resultaten en conclusies

Van een aantal monsterpunten is met de Coulter-Counter een korrelgrootte verdeling gemaakt. Van tocht 26 zijn de verdelingen bepaald van: T 13 - DJ - O 22 - O 26 - O 28 - B 625 - B 619 - B 011. Van tocht 27 zijn de verdelingen bepaald van: T 2 - T 5 - T 15 - SOD - DJ - D 20 - DAD - O 22 - O 24A - O 26, Groene Boei - O 28 - O 30 - BG 0 - B 265 - BG 623 - B 619 - B 611.

Monstervoorbereiding

Na de metaalgehalte bepaling werd het zwevend materiaal monster gedurende 15 min. in de ultrason bij 22.000 Hz losgetrokken. Daarna werd het monster afhankelijk van de hoeveelheid zwevend materiaal 10 tot 30 maal verdund. De volgende dag werd de korrelgrootte verdeling bepaald. Gebruikt zijn de 100 en 280 μm buizen. Van tocht 27 is de 4.8 tot 6.1 μm niet bepaald vanwege de hoge blanco waarde. Vanwege het uitzakken werd elke bepaling zoveel mogelijk binnen 2 x 15 minuten gedaan. De weergave van de korrelgrootte verdelingen hier wordt beperkt tot de percentages kleiner en groter dan 16 μm .

Bij nadere beschouwing lijken er twee relaties aanwezig te zijn (Figs 19 en 20). De oorzaak van het eerste verband is begrijpelijk. Als het percentage groter dan 16 μm toeneemt, neemt het aantal deeltjes met een hoog soortelijk gewicht toe. Onverklaarbaar blijft echter dat de locaties met de hoogste percentages groter dan 16 μm niet op het Terschellinger wantij liggen maar in de Texelstroom.

De oorzaak van het tweede verband is ook duidelijk voor tocht 27. Als de hoeveelheid zwevend materiaal toeneemt zal de hoeveelheid materiaal met een hoog soortelijk gewicht toenemen. Deze verklaring geldt niet voor tocht 26 en voor 6 punten van tocht 27. De oorzaak hiervoor is misschien uit die 6 punten te destilleren. Als er namelijk te veel verdund is, gaan de blanco tellingen een grote rol spelen. Al gauw vallen de tellingen dan te hoog uit. De totale hoeveelheid zwevend materiaal en daarmee ook het soortelijk gewicht worden dan ook te hoog.

Tot slot nog een aantal opmerkingen. Ten eerste blijft het merkwaardig dat we een totaal beeld krijgen terwijl de onderste detectie limiet $5 \mu\text{m}$ is. Bij de gegeven monstervoorbereiding moet veruit het grootste gedeelte van het zwevend materiaal kleiner dan $5 \mu\text{m}$ zijn. Blijkbaar hebben alle deeltjes toch een schijnbare diameter van groter dan $5 \mu\text{m}$. Hetzelfde geldt voor de bovenste detectielimiet.

Ten tweede valt op dat de hoeveelheid zwevend materiaal tussen 15 en $30 \mu\text{m}$ dat met de $280 \mu\text{m}$ buis geteld wordt veel kleiner is dan de hoeveelheid met de $100 \mu\text{m}$ buis geteld. De verhouding blijkt telkens zeer dicht bij $280 : 100$ te liggen.

Als laatste een opmerking over het soortelijk gewicht. Er zijn redenen om aan te nemen dat dat meestal te laag is. Neem bijvoorbeeld een soortelijk gewicht van 2 gr/cm^3 . Dit soortelijk gewicht is opgebouwd bijv. uit 65% materiaal met een soortelijk gewicht van 2,60 en uit 35% materiaal met een soortelijk gewicht van 1 gram/cm^3 (organisch materiaal). Het organisch materiaal gehalte van zwevend materiaal in de Waddenzee zou dus gemiddeld 35% zijn, vaak zelfs nog meer. Uit allerlei andere bronnen (ROMMETS, 1973) blijkt dat het organisch materiaal gehalte 10 tot 20% is. De Coulter-Counter heeft daarom te veel geteld of de monstervoorbereiding is niet goed geweest.

We kunnen concluderen dat de Coulter-Counter resultaten zoals ze verkregen zijn niet erg betrouwbaar zijn. Voorzichtig is echter wel te concluderen dat grote korrelgrootte verschillen niet optreden.

Om een idee van de werkelijke verschillen te krijgen is met behulp van de bodemkundige methode de korrelgrootte verdeling bepaald van twee bezonken zwevend materiaal monsters (Tabel XXXV). Hiervoor zijn genomen O 30 (waterdiepte 0-2 m) en NB 6 (waterdiepte 8-10 m). Het zwevend materiaal is op dezelfde wijze verzameld als het materiaal dat voor de extractie-proef met zwevend materiaal gebruikt is (zie III, 6b, onder Experiment 8).

De Coulter-Counter heeft een geflatteerd beeld gegeven: globaal zal het percentage $< 16 \mu\text{m}$ van zwevend materiaal 60 tot 75% bedragen. De grote metaalgehalte verschillen zijn dus zeker niet met korrelgrootte verschillen te verklaren. In de korrelgrootte-verdelingen van zwevend materiaal tenslotte valt het percentage grof materiaal ($> 50 \mu\text{m}$) op.

Oorspronkelijk slib volgens de definitie van DE GROOT is bovendien niet hetzelfde als zwevend materiaal. De metaalgehalten in het bodemmateriaal geëxtrapolleerd naar 100% $< 16 \mu\text{m}$ zijn in Fig. 16 gegeven. Ze kunnen met de metaalgehalten uit Tabel XXXIV t/m XXXVII vergeleken worden (Tabel XXXVI).

Het zwevend materiaal is t.o.v. oorspronkelijk slib aan metalen gecontamineerd want als zwevend materiaal (60-75% $< 16 \mu\text{m}$) uit bodemmateriaal zou bestaan zoudende metaalgehalten respect. Cu 10-12, Zn 100-120, Mn 300-380 en Fe 2400-3000 μg moeten zijn.

5. Invloed van het getij, de bodem en bodemprocessen op de metaalgehalten van zwevend materiaal en water

5.a. Inleiding, beschrijving van het onderzochte gebied

Om de in de aanhef vermelde factoren te onderzoeken is van 16 tot 19 april 1973 een wantijtocht gemaakt. Op grond van de op vorige tochten verzamelde gegevens is het Terschellinger wantij als onderzoekgebied gekozen. Fig. 22 geeft een overzichtkaartje van het gebied met monsterpunten.

In het gebied nemen waterdiepte en stroomsnelheid regelmatig af van west naar oost. Fig. 21 geeft twee stroomsnelheidsdiagrammen die karakteristiek zijn voor het Terschellinger wantij.

POSTMA (1954, 1961) en VAN STRAATEN & KUENEN (1957, 1958) hebben laten zien dat er een netto accumulatie van materiaal op de wantijen plaatsvindt.

In de week van 16 tot 19 april is het volgende programma uitgevoerd: (1) een laag water tocht vanaf Terschelling naar het onderzoekgebied (WM 3 - 0 26); (2) gedurende een getijperiode op het station 0 26; (3) een hoogwatertocht over het wantij en terug (NB 2 - BG 19); (4) gedurende een getijperiode op het station 0 30; (5) gedurende een getijperiode op het station NB 6.

Naast het normale programma is tevens: (1) het reactief silicaat gehalte volgens STRICKLAND & PARSONS (1968) bepaald; (2) op een aantal punten een bodemonster genomen; (3) van een aantal punten 100 tot 200 liter zeewater meegenomen in polypropyleen jerrycans van 25 liter voor verder zwevend materiaal onderzoek; (4) op de ankerstations de waterdiepten bepaald m.b.v. het echolood. Op de ankerstations is uurlijks gemonsterd.

5.b. Resultaten

De resultaten zijn weergegeven in Tabel XXXXVIII t/m LIII. Uit de tabellen is niet snel te zien of er verbanden tussen bepaalde grootheden aanwezig zijn. Bijvoorbeeld tussen het zoutgehalte en de metaalgehalten of tussen de metaalgehalten van zwevend materiaal en water.

Daarom zijn in de Figs 23-25 de gegevens van de drie ankerstations afgezet. Uit de gegevens zijn de volgende gevolgtrekkingen te maken.

Rond doortijd d.w.z. in de periode tussen 1 uur voor laag- of hoog water en 1 uur na laag- of hoog water treden maxima in de hoeveelheid zwevend materiaal op. De metaalgehalten van het zwevend materiaal zijn dan het laagst terwijl de concentratie van reactief silicaat toeneemt.

Grote scherpe maxima treden op in de metaalgehalten in water. De maxima ontstaan 1 tot 3 uur voor de maxima in de hoeveelheid zwevend materiaal bij maximale stroomsnelheid.

Uit de gegevens is duidelijk (zie O 30 ankerstation) dat bodemerosie een belangrijke faktor is. Het is daarom belangrijk de metaalgehalten in verschillende subfracties van het bodemmateriaal te bekijken.

5.c. Metaalgehalten in verschillende subfracties van het bodemmateriaal
Voordat de metaalgehalten bepaald kunnen worden, moet het materiaal eerst in de verschillende granulometrische fracties gescheiden worden. Het probleem is het materiaal zo te scheiden dat de metaalgehalten in de verschillende fracties na het scheiden nog goed bepaald kunnen worden. De bodemkundige methode voldoet niet aan deze eis. Daarom moest er een nieuwe methode ontwikkeld worden. Daarbij is als maatstaf genomen dat de resultaten van de nieuwe methode zoveel mogelijk met de resultaten van de bodemkundige methode overeen zouden komen (Tabel XXXVII). De ontworpen methode, de z.g. ultrason methode, voldoet aan deze eis. De procedure is als volgt: het materiaal wordt na gedroogd te zijn met wat bidest 15 minuten m.b.v. een ultrason bij 22,000 Hz losgetrild. Vervolgens wordt het nat gezeefd over 50 μm . Het materiaal $> 50 \mu\text{m}$ wordt gedroogd en gezeefd. De fractie 50-100 μm ondergaat daarna nogmaals dezelfde

behandeling. De totale hoeveelheid $< 50 \mu\text{m}$ wordt dan in een afslibcylinder gedaan. De fracties $< 50 \mu\text{m}$ worden tenslotte op dezelfde manier verkregen als bij de bodemkundige methode.

Nu konden de metaalgehalten in de verschillende granulometrische fracties bepaald worden (Tabel XXXVIII). We kunnen echter nog meer berekenen. Met behulp van de korrelgrootte verdelingen kunnen de relatieve bijdragen van de verschillende granulometrische fracties aan het totale metaalgehalte van het niet gefractioneerde bodemonster bepaald worden. De som ervan geeft een waarde voor het totale metaalgehalte van het monster. Deze waarde kan weer vergeleken worden met de experimenteel bepaalde waarde.

Een aantal conclusies zijn weer te trekken:

- 1) de fracties $100-200 \mu\text{m}$ en $< 2 \mu\text{m}$ bevatten de grootste hoeveelheid metaal
- 2) boven $50 \mu\text{m}$ zijn de belangrijkste mineralogische componenten kwarts en veldspaat. Beneden $50 \mu\text{m}$ zijn dat de kleimineralen. Deze mineralogische grens is duidelijk in de metaalgehalten terug te vinden ($2-50 \mu\text{m}$ is vrijwel afwezig)
- 3) de gehalten experimenteel bepaald en na sommatie komen behalve voor koper en in twee gevallen voor ijzer redelijk overeen. De gemiddelde gehalten in de fractie $< 16 \mu\text{m}$ direct bepaald komen met uitzondering weer van koper, redelijk overeen met de geëxtrapoleerde waarden in de fractie $< 16 \mu\text{m}$. De spreiding in de gehalten in de fracties $< 16 \mu\text{m}$ duidt erop dat het of geen cogenetische sedimenten zijn of dat andere factoren een rol spelen
- 4) opmerkelijk hoog zijn de gehalten in de grootste fracties. Ook DE GROOT (1963: 37-41) heeft dit verschijnsel bij mangaan gevonden. Zijn verklaring hiervoor was: oplossen van mangaan in de fijnste fracties omdat het oppervlak "overbezet" is en neerslaan van het mangaan om de grove fracties. De gehalten in de fijnste fracties

zouden dan lager moeten zijn dan in de iets grovere fracties hetgeen DE GROOT ook al geconstateerd heeft. Hier is dat niet zo.

Mogelijke oorzaken kunnen zijn: ten eerste een biologische, namelijk het samenklonteren van fijn materiaal door bijvoorbeeld deposit-feeders, die juist op plaatsen met fijn slib in grote aantallen voorkomen. Het grove materiaal zou dan eigenlijk gewoon fijn materiaal zijn. De monstervoorbereiding (geen organisch materiaal verwijderen) zou de oorzaak zijn. Argumenten voor deze oorzaak zijn het ontbreken van hoge metaalgehalten in de fracties 315-200 μm bij grove monsters als BG 25, BG 23 en O 30 en het feit dat VAN STRAATEN & KUENEN hetzelfde gevonden hebben (VAN STRAATEN & KUENEN, 1958). Ten tweede een aparte mineralogische fase. Bijvoorbeeld samengeklonterd fijn materiaal omgeven door een ijzer-mangaan huidje of ijzer-mangaan micronodulen. Carbonaat is niet de oorzaak (Tabel XXXIX).

- 5) De belangrijkste conclusie is de volgende. Het is duidelijk dat de metaalconcentraties van zwevend materiaal op geen enkele manier te verklaren zijn door bodemerosie alleen van welke fractie dan ook van het bodemmateriaal. Zwevend materiaal bestaat dus gedeeltelijk uit organisch of anorganisch materiaal met zeer hoge metaalconcentraties dat nergens in het bodemmateriaal terug te vinden is en gedeeltelijk uit bodemmateriaal dat afkomstig is van bodemerosie.

Bezonken zwevend materiaal

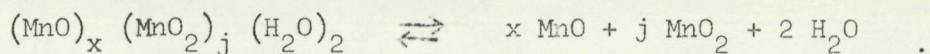
Een belangrijke faktor namelijk het verschil in bemonstering tussen bodem en zwevend materiaal is echter vergeten. De metaalgehalten die DE GROOT bepaald heeft zijn bepaald aan materiaal dat in de natuur bezonken is. De metaalgehalten van zwevend materiaal zijn bepaald aan materiaal dat door filtratie door een 0,45 μm millipore filter verkregen is.

Er is daarom geprobeerd vers bezonken zwevend materiaal te verkrijgen. Van een aantal plaatsen is daarom 100-200 liter water

meegenomen. In het laboratorium was daarna voldoende materiaal te verkrijgen om de korrelgrootte verdeling met de klassieke bodemkundige methode te bepalen, om extractie proeven te doen en om bezonkend zwevend materiaal te vergelijken met gefiltreerd zwevend materiaal (Tabel XXXX). De methode waarop het zwevend materiaal verkregen is, staat beschreven onder III, 6.b, onder Experiment 8.

Er zijn een aantal conclusies te trekken:

- 1) De metaalgehalten van gefiltreerd zwevend materiaal zijn veel hoger. Het zwevend materiaal bevat blijkbaar een fractie $< 0.5 \mu\text{m}$ welke nooit sedimenteert in de Waddenzee en zeer hoge metaalconcentraties bevat.
- 2) De uitwisselbare metaalconcentraties zijn hoog. Er zijn twee verklaringen voor. DE GROOT heeft vastgesteld dat Mn^{2+} nooit kan voorkomen in goed geaereerd oppervlakte water. De Waddenzee voldoet aan deze eis (HELDER, 1973). Het materiaal moet daarom afkomstig zijn van bodemerosie en de bodem moet reducerend zijn. De monstervoorbereiding (drogen bij 70°C) kan ook de oorzaak voor de Mn^{2+} vorming zijn. De volgende hydratatie-dehydratie reactie kan een belangrijke rol spelen bij de vorming van Mn^{2+} (DE GROOT, 1963):



De reactie wordt versneld door voorafgaande reductie in de bodem.

- 3) De geëxtrapoleerde metaalgehalten van bodemmateriaal (totale gehalten en de met 0.1 N HCl bepaalde) zijn te vergelijken met de gehalten van bezonken zwevend materiaal. In het bijzonder komen de gehalten in de fractie $< 50 \mu\text{m}$ van het bodemmateriaal goed overeen met de gehalten van het bezonken zwevend materiaal.
- 4) Millipore filters voldoen slecht. De scheiding zwevend materiaal - waterfase bestaat vermoedelijk niet en is hier willekeurig gekozen. Bij nader onderzoek zijn nadien nog drie argumenten voor het bestaan van de fractie $< 0.5 \mu\text{m}$ te voorschijn gekomen (DUINKER, 1974):

- 1) de hoeveelheid gefiltreerd zwevend materiaal bleek 10 tot 30% groter te zijn dan de hoeveelheid bezonken zwevend materiaal
- 2) het percentage $< 0,5 \mu\text{m}$ in zwevend materiaal bleek 40 tot 60% van het percentage $< 16 \mu\text{m}$ te zijn
- 3) onmiddellijk na filtratie van een aantal zeewater monsters werden de filters gewassen met telkens porties van 50 ml gedestilleerd water. In de verschillende porties werden in het laboratorium ijzer en mangaan met A.A.S. bepaald. Koper en zink werden direct aan boord bepaald met anodische heroplossings voltammetrie. De analyses geven aan dat de fractie $< 0,5 \mu\text{m}$ bestaat uit colloïdale ijzer en mangaan deeltjes welke aanzienlijke hoeveelheden koper en andere metalen als lood en cadmium bevatten. De retentie van Millipore filters voor dit materiaal is groot.

5.d. Interpretatie van de resultaten

De metaalgehalten van zwevend materiaal en water voor de 3 ankerstations en 2 tochten zijn nu te begrijpen. Rond doortijd treedt aanzienlijke bodemerosie op. Dit resulteert in maxima in de hoeveelheid zwevend materiaal en de hoeveelheid reactief silicaat en minima in de metaalgehalten. De bodemerosie wordt veroorzaakt door de grote versnelling en omkering van de stroomsnelheid. De metaalgehalten op de andere tijdstippen van de getijperiode kunnen verklaard worden uit menging van "grof" bodemmateriaal (met lage metaalgehalten) met "fijn" nooit bezinkend zwevend materiaal (met hoge metaalgehalten). Er blijkt een lineair verband tussen de hoeveelheid zwevend materiaal en het metaalgehalte te zijn voor Cu en Zn, niet voor Fe en Mn (Figs 26-30). Zie verder de discussie IV, 8.c.

Blijven over de metaalgehalten in water. De bodem van grote gedeelten van de Waddenzee blijkt reducerend te zijn. Zeer hoge metaalconcentraties in het interstitiële water blijken voor te komen

hoewel dit nog niet zeker is (DUINKER, 1973; V. D. WEYDEN, 1973). De gehalten in het interstitiële water zijn vermoedelijk ruwweg 1000 x groter dan in de bovenliggende waterfase ($1-10 \cdot 10^3 \mu\text{g/l}$).

De grote scherpe pieken in de metaalgehalten in water zijn dus te danken aan de uitwisseling van water met de bovenliggende waterfase. Deze uitwisseling vindt plaats als de kracht op de bodem zo groot geworden is dat het bovenste geoxideerde laagje ($\pm 1 \text{ cm}$) geërodeerd is. Het gereduceerde bodemmateriaal komt dan in direct contact met de geoxideerde waterfase.

De metaalgehalten op de andere tijdstippen van de getijdeperiode moeten dan verklaard worden uit enerzijds menging van "gediffundeerd" interstitieel water met het bovenliggende water en anderzijds uit water-zwevend materiaal interactie.

6. Het evenwicht bodem-zwevend materiaal-water

Of er sprake is van echte evenwichten tussen de drie hierboven vermelde grootheden is door het ontbreken van voldoende gegevens niet mogelijk. Toch zijn er voldoende indicaties die aangeven dat er zeker sprake is van interactie.

Bodem-zwevend materiaal

POSTMA (1954, 1961) en VAN STRAATEN & KUENEN (1958) hebben aangetoond dat er continue uitwisseling tussen bodem en zwevend materiaal optreedt. De invloed van bodemerosie op de samenstelling en metaalgehalten van zwevend materiaal is al besproken.

Bodem-water

De hoge uitwisselbare metaalgehalten van bezonken zwevend materiaal wijzen op interactie bodem (en dus ook zwevend) materiaal-interstitieel water. Vooral de hoge mangaan gehalten en het ontbreken van uitwisselbaar ijzer wijzen op een "echt" evenwicht (DE GROOT, 1963: 9).

Water-zwevend materiaal

Bij interactie zou er correlatie tussen Cu en Zn-gehalten van zwevend materiaal en water moeten zijn. Dat er interactie optreedt, is uit de gegevens (vooral de extrema) van bijvoorbeeld de ankerstations af te leiden (tabel XXXXI, Figs 26-30).

In Fig. 26 (Zn) liggen 3 punten niet op de rechte lijn, namelijk WM 3 (23,0-1080), NB 3 (35,5-1060) en O 20^A (21,75-1870). De getallen tussen haakjes zijn respectievelijk de metaalgehalten in water en zwevend materiaal.

Voor koper (Fig. 26) zijn er geen uitgesproken maxima in water en vallen er ook geen punten buiten de rechte lijn. In Fig. 28 (Zn) liggen twee punten niet op de rechte lijn. Dit zijn O 26-1 (11,0-1000) en O 26-2 (13,0-1150).

Voor koper zijn dat 3 punten: O 26-1 (4,5-540), O 26-2 (6,0-520) en NB 6-8 (27,0-530). In Fig. 30 liggen de al eerder genoemde punten O 30-8-9-10-11 niet op de rechte lijn.

Als laatste zijn in Fig. 31 de Cu en Zn-gehalten van zwevend materiaal en water uitgezet voor de drie ankerstations O 26- O 30- NB 6.

Uit deze voorbeelden blijkt dat interactie zwevend materiaal-water zeker aanwezig is. Zie verder de discussie IV, 8c.

7. Seizoens- en geografische verschillen

7.a. Seizoensverschillen

Tocht 26 vond plaats onder rustige weersomstandigheden. Tijdens tocht 27 was het wat minder rustig. De wantijtocht werd gehouden tijdens ruw tot stormachtig weer gedurende de diatomeeën-plankton bloei periode.

Tijdens de gewone tochten wordt het Terschellinger wantij gepasseerd tijdens hoogwater. De resultaten van tocht 26 en 27 moeten daarom met de resultaten van de hoogwater tocht vergeleken worden.

Een overzicht van de resultaten van de 3 tochten geeft
Tabel XXXXII.

De volgende feiten doen zich voor:

- 1) van west naar oost nemen de metaalgehalten van zwevend materiaal en water af. De hoeveelheid materiaal neemt geleidelijk toe
- 2) de verhoudingen $\frac{\text{Cu (zwev. mat.)}}{\text{Cu (aq.)}}$ en $\frac{\text{Zn (zwev. mat.)}}{\text{Zr (aq.)}}$ voor het Terschellinger wantij zijn respect. 20-30 en 20 op tocht 26 en 27 en respect. 50-70 en 50-70 op de hoogwater tocht.
- 3) de Mn/Zn-verhouding is $\approx 3-6$ op tocht 26 en 27 en $\approx 0.5-1$ op de hoogwatertocht
- 4) de Fe/Mn-verhouding is ≈ 1 op tocht 26 en 27 en 1.5 op de hoogwater tocht
- 5) de hoeveelheid zwevend materiaal op tocht 26 en 27 is 2-4 maal hoger dan op de hoogwater tocht.

Om deze feiten te verklaren is het onderzoek van DE GROOT naar de invloed van diatomeeën op de mangaan-toestand van sedimenten erg belangrijk (DE GROOT, 1963: 76-82). Zijn belangrijkste conclusies waren: (1) de in kolonies levende diatomeeën scheiden slijmachtige stoffen af die het slib bedekken en bodemerosie sterk tegengaan; (2) toplagen van bodemgedeelten met diatomeeën hebben hogere mangaangehalten dan toplagen van bodemgedeelten zonder diatomeeën. Het slibgehalte van toplagen met diatomeeën is hoger dan van toplagen zonder diatomeeën; (3) bij aanwezigheid van diatomeeën is het mangaan overwegend als uitwisselbaar mangaan aanwezig. De diatomeeën handhaven het mangaan in een mobiele vorm. Ze reduceren bovendien het andere mangaan; (4) diatomeeën vegetaties leiden tot verarming van de sedimenten aan mangaan. Het mangaan wordt in de diatomeeën zelf opgeslagen.

De wantijtocht vond plaats tijdens de diatomeeën- en plankton bloei-

periode. Een gedeelte van het zwevend materiaal tijdens deze tocht was dus plankton en diatomeeën. De sterke accumulerende werking van plankton t.o.v. metalen is bekend (MARTIN & KNAUER, 1972).

De waargenomen feiten zijn nu te verklaren. De geringere hoeveelheid zwevend materiaal tijdens de wantijtocht is te verklaren uit de verminderde bodemerosie. De verlaging van het mangaan gehalte en in mindere mate het ijzergehalte zijn aan de bodemdiatomeeën te danken. De hoge uitwisselbare mangaangehalten van bezonken zwevend materiaal zijn vermoedelijk ook te danken aan deze bodemdiatomeeën.

Tijdens de plankton bloei accumuleert het plankton een groot gedeelte van het koper en zink uit de waterfase. De koper en zink gehalten van water nemen af en de koper en zink gehalten van zwevend materiaal, waartoe het plankton bij de gebruikte bemonsteringstechniek behoort, nemen toe. In feite is de werkelijke situatie ingewikkelder. Zie hiervoor de discussie IV, 8.c.

7.b. Geografische verschillen

Van west naar oost nemen de metaalgehalten geleidelijk af. De hoeveelheid materiaal neemt geleidelijk toe. De waterdiepte neemt van west naar oost regelmatig af. De invloed van de bodemerosie neemt daarom toe. De hoeveelheid zwevend materiaal neemt dus toe en de metaalgehalten verminderen. Ook het mechanisme van POSTMA en VAN STRAATEN & KUENEN voor het sediment transport in de Waddenzee speelt een belangrijke rol. Tijdens het transport richting wantijen bezinkt telkens een gedeelte van het zwevend materiaal. Dit gedeelte komt in aanraking met gedeelten van de bodem met reducerende omstandigheden. Daar zal het een gedeelte van zijn metaalgehalte kwijtraken aan het interstitiële water. Van west naar oost zullen de metaalgehalten van zwevend materiaal daarom geleidelijk afnemen.

Via uitwisseling kunnen de metaalgehalten van water weer toenemen. Noordzee en IJsselmeer water doen die verhoging weer teniet.

8. Discussie

8.a. Zwevend materiaal, mineralogische samenstelling

Er is tot hier over zwevend materiaal gesproken zonder het te definiëren. De naam slib is niet gebruikt. De naam slib wordt gebruikt en als verzamelnaam voor een mengsel van verschillende mineralogische en chemische componenten en ter onderscheiding van zwaarder materiaal (POSTMA, 1957). De grens bij welke korrelgrootte men het sediment nog slib noemt, kan arbitrair worden gekozen. Het zwevend materiaal bevatte componenten die normaliter niet in slib aanwezig zijn. De naam slib is hierom vermeden.

Bij de gebruikte bemonsteringstechniek is de enige definitie van zwevend materiaal welke overblijft: zwevend materiaal is hetgeen na filtratie op het filter aanwezig was.

Deze definitie is onbevredigend. Voor enkele punten is daarom de mineralogische samenstelling van bodem en bezonken zwevend materiaal bepaald, en ook de kleimineralen samenstelling (DUMMLER & SCHROEDER, 1965) (Tabel XXXVIII).

De overall samenstellingen van bodem en zwevend materiaal zijn vrij constant. De hoeveelheid kaoliniet-chloriet in bodem-materiaal is gelijk aan de hoeveelheid in het bezonken zwevend materiaal. De hoeveelheden illiet en smektiet variëren. Bodem-materiaal bevat veel illiet en weinig smektiet. Zwevend materiaal bevat minder illiet en meer smektiet.

8.b. Bemonstering

Met een bemonstering zoals vermeld in schema 3 kunnen resultaten verkregen worden waarmee een aantal processen die zich in de Waddenzee

afspelen, kwalitatief begrepen en verklaard kunnen worden. Dit begrijpen ontstond echter pas nadat een aantal aanvullende gegevens op de wantij tocht verzameld waren. Bij verder onderzoek is daarom bepaling van een aantal nieuwe parameters noodzakelijk.

Uit het voorafgaande is duidelijk dat belangrijk zijn: de keuze van het filtermateriaal, de karakterisering van bodem en interstitieel water en de metaalgehalte bepaling van zwevend materiaal.

Het filter trekt willekeurig en telkens anders de grens zwevend materiaal-waterfase. De keuze van het filter (poriën diameter) bepaalt mede de metaalgehalten in water en zwevend materiaal. Ook SHELDON & SUTCLIFFE (1969) hebben de retentie door Millipore filters voor bepaalde deeltjes geconstateerd. De keuze van het filter materiaal is op dit moment volledig arbitrair.

Bodemosie en uitwisseling interstitieel water-bovenliggend water spelen een belangrijke rol in de Waddenzee. Deze twee parameters moeten zeker bepaald worden.

Ook de keuze van het extractiemiddel voor de bepaling van de metaalgehalten van zwevend materiaal kan als tamelijk willekeurig beschouwd worden. Het is wel duidelijk dat ijzer los van de andere drie metalen bepaald moet worden.

Geprobeerd is weer te geven hoe op dit moment een goede bemonstering eruit zou moeten zien (op elk monsterpunt) (Fig. 32).

8.c. Reducerende omstandigheden

In gedeelten van de bodem van de Waddenzee komen reducerende omstandigheden voor. Een gedeelte van het totale ijzer-en mangaangehalte kan dan in een gereduceerde vorm overgaan. Volgens DE GROOT (1963: 7-9) zal de concentratie van het mangaan in evenwicht 500 maal groter zijn dan de concentratie van ijzer.

Thermodynamisch zou de vorming van onoplosbare zink- en koper-

sulfiden moeten plaatsvinden.

Het Handbook of Geochemistry vol. I (1969) p. 305 geeft voor de bekende oplosbaarheidsprodukten van $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en ZnCO_3 in zeewater respect. $10^{-5.8}$ en $10^{-3.7}$. Gemeten zijn ze respect. $10^{-7.3}$ en $10^{-6.8}$. In een reducerend milieu in aanwezigheid van H_2S zijn de oplosbaarheidsprodukten van CuS en ZnS respect. 10^{-26} en $10^{-14.1}$ (SCHUILING, 1970).

Het zinkgehalte van interstitieel water is echter hoog ($1-10 \cdot 10^3 \mu\text{g/l}$). Of de kopergehalten ook hoog zijn, is nog niet geheel duidelijk op dit moment. In de rest zal koper dan ook tussen haken geplaatst worden.

Er worden blijkbaar in water oplosbare organische (koper en) zink complexen of andere (meta) stabiele (koper en) zink verbindingen gevormd.

Uit het bovenstaande blijkt al dat koper en zink zich anders gedragen dan ijzer en mangaan. Nog een aantal andere argumenten kunnen hiervoor aangevoerd worden:

- 1) organometaal verbindingen van koper en zink kunnen bij reducerende omstandigheden voorkomen. De valenties van koper en zink zijn laag in deze verbindingen (PHILLIPS & WILLIAMS, 1966).
- 2) als de hoeveelheid zwevend materiaal wordt uitgezet tegen het metaalgehalte ervan blijken koper en zink zich anders te gedragen dan ijzer en mangaan (Figs 26-30).
- 3) uit metingen direct aan boord met anodische heroplossings voltammetrie blijkt dat de nooit bezinkende fractie $< 0.5 \mu\text{m}$ vermoedelijk bestaat uit colloïdale deeltjes van ijzer en mangaan oxiden (met vooral koper geadsorbeerd) (Zie IV, 5.c, laatste argument (3)).
- 4) ook bij de bespreking van de seizoensverschillen kwam het verschillend gedrag van koper en zink t.o.v. mangaan en ijzer naar voren (IV, 7.a).

De hypothese dat Fe, Mn (Cu) in het interstitiële water als colloïdale deeltjes voorkomen en Zn (Cu) als organo metaalverbindingen lijkt daarom gerechtvaardigd.

Als interstitieel water uitwisselt met het bovenliggende water oxyderen de colloïdale deeltjes. Al naar gelang het gebruikte filtermateriaal (interstitieel water wordt verkregen door uitpersing van een hoeveelheid bodemmateriaal) gaan deze colloïdale deeltjes bovendien behoren tot het bodemmateriaal of het interstitiële water. Voorts komt na oxydatie het metaal pas weer vrij na behandeling met bijv. een reductiemiddel.

Koper zal van dit dualisme het meeste last hebben. De ene keer kan het koper geabsorbeerd worden in de geoxydeerde colloïdale deeltjes. Als deze op het filter achterblijven zal het kopergehalte in het interstitiële water laag zijn. Als het koper voornamelijk aanwezig is in organische verbindingen zal het gehalte hoog zijn.

De processen zijn ingewikkelder dan voorgesteld onder IV, 7b. Daar is geen rekening gehouden met de uitwisseling interstitieel water-bovenliggend water en het verschillend gedrag van koper en zink t.o.v. mangaan en ijzer. Fig. 31 illustreert deze invloed. De verhouding Cu en Zn gehalten van water is groot ($50 \cdot 10^3$) voor 0 26 en klein ($20 \cdot 10^3$) voor 0 30. Op 0 30 is de waterdiepte gering. De bodemerosie is dan groot. De invloed van de uitwisseling interstitieel water-bovenliggend water is ook groot. De metaalgehalten van zwevend materiaal zijn daarom het laagst en de watergehalten relatief het hoogst. De verhouding van deze twee is dus het kleinst op de 0 30.

De regelmatige afname van west naar oost wordt door de uitwisseling gedeeltelijk weer teniet gedaan. Begrijpelijk wordt nu ook dat voor Cu en Zn en niet voor Fe en Mn een lineair verband ontstaat als de metaalgehalten van zwevend materiaal afgezet worden tegen de hoeveelheid zwevend materiaal per liter zeewater.

Een vrij groot gedeelte van de hoeveelheid zwevend materiaal zal uit plankton bestaan hebben tijdens de wantijtocht. Vanwege het lage soortelijk gewicht zal dit materiaal niet of slecht bezinken. Het zal in de turbulente Waddenzee vrij homogeen verdeeld zijn. De gewichtsverschillen en de metaalgehalte verschillen tussen bezonken en gefiltreerd zwevend materiaal zullen voor een groot deel aan het plankton te wijten zijn. Bij uitwisseling van interstitieel water zal de bovenliggende waterfase verrijkt worden met colloïdale ijzer en mangaan deeltjes en met organische (koper en) zink verbindingen. De metaalgehalten in water zullen sterk stijgen. De millipore filters zullen een groot gedeelte van de colloïdale deeltjes tegenhouden. Op het moment van uitwisseling zal het zwevend materiaal verrijkt worden met colloïdale mangaan en ijzer deeltjes. Op dat moment zal de hoeveelheid zwevend materiaal niet veel variëren maar de ijzer en mangaan gehalten wel. Bodemerosie (en daarmee de hoeveelheid zwevend materiaal) en uitwisseling van interstitieel water lopen niet parallel. Bij het uitzetten van de ijzer en mangaan gehalten ontstaat dus geen lineair verband.

Anders is het met koper en zink. De verhoging van de (koper en) zink gehalten in water zullen niet direct in verhoging van koper en zink gehalten van zwevend materiaal vertaald worden. Dit komt omdat de verhoging in zwevend materiaal loopt via het plankton. Het zich aanpassen van het plankton aan de verhoogde (koper en) zink gehalten is geen momentaan proces. Op het moment van uitwisseling zullen de koper en zink gehalten van zwevend materiaal daarom niet veranderen.

Andere processen doen het resultaat van bovenstaande processen weer teniet.

Samenvattend is te concluderen dat ijzer en mangaan gehalten van zwevend materiaal gekoppeld zijn aan de variatie van metaalgehalten

in water. De koper en zink gehalten van zwevend materiaal zijn gekoppeld aan de bodemerosie. Deze kunstmatige scheiding wordt veroorzaakt door het gebruikte filtermateriaal (Fig. 33).

8.d. Mobilisatie van metalen

Onder invloed van de reducerende omstandigheden mobiliseert een gedeelte van het metaalgehalte van zwevend materiaal in de Waddenzee. Het zwevend materiaal verliest dan opnieuw een gedeelte van zijn metaalgehalte. Al eerder in het Rijn estuarium is het zwevend materiaal een gedeelte van zijn metaalgehalte kwijtgeraakt (DE GROOT, 1967).

De metaalgehalten van de bodemsedimenten en het interstitiële water zijn afkomstig van opname van metaal uit sedimenten en niet van het erboven liggende water (CRAIG, 1967). De uitwisseling interstitieel water-bovenliggend water vindt niet plaats o.i.v. het getij alleen. Uit analyse van andere tochten blijkt dat een sterke wind essentieel is. Hetzelfde heeft DYER geconstateerd (DYER, 1973). De mobilisatie in de Waddenzee heeft grote vormen aangenomen.

Normale zink (en koper) gehalten van grondwater liggen beneden $10 \mu\text{g/l}$. Deze gehalten kunnen oplopen tot $5000 \mu\text{g/l}$ in schachtwater van zink- en koper mijnen (MATTHES, 1973). De gehalten in interstitieel water in de Waddenzee zijn $1000-10.000 \mu\text{g/l}$. De met 0.1 N HCl extraheerbare metaalgehalten van ongefractioneerd zwevend materiaal benaderen (Zn) en overtreffen (Cu) op sommige plaatsen en tijdstippen de totale metaalgehalten in de fractie $< 16 \mu\text{m}$ van vers Rijnslib (DE GROOT, ALLERSMA, VAN DRIEL, 1973). Ook de metaalgehalten in water zijn frequent hoger dan de metaalgehalten van Rijnwater.

Het percentage metaal dat met 0.1 N HCl geëxtraheerd wordt, is hoog.

De uitwisseling van interstitieel water met er boven liggend water vermindert de metaalgehalten van het interstitiële water.

Door opname in mariere organismen, adsorptie aan kleimineralen, chemische precipitatie en isomorfe vervanging wordt de verhoging van het metaalgehalte weer teniet gedaan (KRAUSKOPF, 1956).

Er vindt een netto sedimentatie op de wantijen plaats. De mobilisatie verhindert echter een accumulatie van metalen op de wantijen. Dit "voordeel" wordt teniet gedaan door het enorme nadeel voor het milieu. In Fig. 26 is mooi te zien dat tijdens eb minder materiaal (met hogere metaalgehalten) wordt afgevoerd en dat met vloed meer materiaal (met lagere metaalgehalten) wordt aangevoerd.

Uit berekeningen voor de NB 6, O 26 en O 30 blijkt dat de totale aanvoer van metaal aan zwevend materiaal gebonden \approx 10% hoger is dan de totale afvoer. De afvoer van metaal in water is \approx 30% hoger dan de aanvoer.

Op de wantijtocht is de stroomsnelheidsapparatuur defect geraakt. Voor bovenstaande berekeningen zijn daarom stroomsnelheden van een vorige wantijtocht gebruikt. De (dubieuze) berekeningen zijn daarom niet gegeven.

Uit bovenstaande twee gegevens is mooi de netto sedimentatie en de mobilisatie op de wantijen af te lezen. Het bovenstaande wordt ondersteund door onderzoek van ZIMMERMAN naar de waterbeweging op het Terschellinger wantij (ZIMMERMAN, 1973).

9. Ecologische consequenties

O.i.v. de reducerende omstandigheden mobiliseert een gedeelte van het totale metaalgehalte van zwevend materiaal. Dit maakt dat het in een voor het milieu gemakkelijker beschikbare vorm komt.

De hoge metaalgehalten van het interstitiële water geven aan dat bepaalde mariene organismen (diatomeeën, "filter feeders") al regelmatig met hoge metaalconcentraties in aanraking komen.

In slibrijke (organisch materiaal rijke) sedimenten komen

bovendien de meeste mariene bodemorganismen voor. De mobilisatie processen vinden effectiever plaats in slibrijke sedimenten.

De hoge metaalgehalten van slibrijke sedimenten van het interstitiële water en de hoge metaalgehalten van de "grofste" fracties illustreren bovenstaande veronderstellingen. Welke invloed dit alles op de mariene organismen zal hebben, is echter moeilijk te voorspellen.

De hoge verhouding $\frac{\text{Zn (zwev. mat.)}}{\text{Zn (aq.)}}$ tijdens de wantijtocht geeft aan dat ook plankton blootgesteld is aan hoge metaalconcentraties.

Uit Figs 26 en 28 volgt dat de zinkgehalten van plankton rond 1000 µg/g liggen. Met een waterconcentratie van 20 µg/l geeft dat een verrijkingfactor van 50.000. De hoogste concentratiefactor tot nu toe bedroeg 6000 (MARTIN & KNAUER, 1972).

De waarden in het interstitiële water zijn ongeveer gelijk aan de maximale waarden die de gezondheids-autoriteiten in de Verenigde Staten (U.S.P.H.S.) voor drinkwater nog toelaatbaar achten (5000 µg/l voor Zn en 1000 µg/l voor Cu). De waarden zijn 50 tot 100 maal hoger dan de grenswaarden voor het zelfreinigend vermogen van water (LIEBMANN, 1960). ADEMA en DE GROOT-VAN ZIJL nemen echter bij 10 µg/l Cu al toxische effecten waar bij de watervlo (ADEMA & DE GROOT-VAN ZIJL, 1972). De vorming van organometaalverbindingen is ecologisch van groot belang. Van groot belang is of de organische bestanddelen van natuurlijke oorsprong zijn of dat ze milieu vreemd zijn en dus aangevoerd. Met andere woorden: of de vorming een natuurlijk biologisch proces is of niet. Voor zover bekend vinden de zelfde processen plaats in het waterwin-gebied van de gemeente Amsterdam (VAN ENGELEN, 1973). In de diepzee treedt vorming van organometaal verbindingen onder reducerende omstandigheden voor zover bekend niet op. Wel is metaalaanrijking

op veel geringere schaal in interstitieel water gevonden door PRESLEY (1972) en DUCHART (1973).

In oppervlakte water is de verhouding $\frac{\text{Cu, Zn (zwev. mat.)}}{\text{Cu, Zn (aq.)}}$

20 tot 50.000. In de bodem kan deze verhouding in extreme gevallen zelfs 1 worden. In de Waddenzee is de concentratie gradiënt volledig tegengesteld aan de concentratiegradiënt in de diepzee. Het is duidelijk dat de metaalgehalten in water in de toekomst flink zullen stijgen. Dit zal grote consequenties voor het milieu hebben. Getijde werking en wind gaan gedeeltelijk verdere verhoging van de metaalgehalten in het interstitiële water en verdere mobilisatie tegen. De overwogen sluiting van de Oosterschelde waar vergelijkbare omstandigheden heersen als in de Waddenzee zou weleens grote gevolgen voor het milieu gehad kunnen hebben.

Het is de vraag of plankton, diatomeeën en filter feeders al niet onherstelbare schade hebben opgelopen. De metaalbelasting van de Rijn zou direct drastisch verminderd moeten worden. Dit is echter een internationaal en net als de hele vervuilingsproblematiek een politieke en economische kwestie.

Wat zal er gebeuren als de metaalbelasting niet verminderd wordt? Twee gevallen zijn te onderscheiden. Ten eerste in het meest waarschijnlijke geval de organische bestanddelen van de organometaalverbindingen van natuurlijke oorsprong zijn. Ten tweede het geval dat ze dat niet zijn.

In het tweede geval zal de ophoping van organometaalverbindingen in het interstitiële water doorgaan. Op den duur zal de hoeveelheid en verscheidenheid van mariene organismen in de Waddenzee dan sterk teruglopen. Er zal op een veel lager niveau een steady-state toestand ontstaan.

In het eerste geval zal de ophoping van organometaalverbindingen

ook nog doorgaan. Ook de hoeveelheid en verscheidenheid van mariene organismen zal afnemen. Met deze afname echter zal de produktie van organische bestanddelen verminderen. Op den duur kunnen dan metaal-sulfiden ontstaan. De belasting van het milieu kan dan sterk afnemen en de hoeveelheid en verscheidenheid van mariene organismen kan weer toenemen. Bij blijvende aanvoer zal de cyclus zich gaan herhalen.

De invloed van de colloïdale ijzer- en mangaanoxiden op dit geheel is op dit moment niet duidelijk.

Dankbetuiging

Veel dank ben ik verschuldigd aan Jan Duinker en Cees van den Weijden voor hun begeleiding en opmerkingen tijdens het onderzoek. Bovendien voor het lezen van dit verslag en hun waardevolle opmerkingen daarover.

Voorts dank ik de gehele afdeling Vervuiling van het NIOZ en speciaal Rob Nolting. Voorts dank aan S.J. v.d. Gaast voor zijn hulp bij de röntgendiffractie analyses, aan J. Kalf voor zijn hulp bij de lage temperatuur verasser, aan B. Mooren voor zijn hulp bij de coulter counter en aan E. Tjoe-Awie voor zijn hulp bij de korrelgrootte bepalingen. Tenslotte aan de bemanning J.H. Oversluizen en P. de Witte van M.S. Eider.

V. LITERATUUR

ADEMA, D.M.M. & TH. DE GROOT-VAN ZIJL, 1972. De invloed van koper op de watervlo *Daphnia magna*.-TNO-nieuws 27: 474-481.

BENNEKOM, A.J. VAN, 1974. The seasonal cycles of reactive silicate and suspended diatoms in the western Dutch Wadden Sea during 1970.-Neth. J. Sea Res. 8 (2-3): 174-207.

BERNAS, B., 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by AAS.-Analyt. Chem. 40: 1682-1686.

BROOKS, R.R., B.J. PRESLEY & I.R. KAPLAN, 1967. APDC-MIBK extraction

- system for the determination of trace elements in saline waters by atomic absorption spectrophotometry.-*Talanta* 14: 809-816.
- CHESTER, R. & M.J. HUGHES, 1967. A chemical technique for the separation of ferro manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments.-*Chem. Geol.* 2: 249-262.
- CRAIG, H., 1967. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines.-*Science, N.Y.* 154: 1544-1548.
- DUCHART, P., S.E. CALVERT & N.B. PRICE, 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments.-*Limnol. Oceanogr.* 18: 605-610.
- DUINKER, J.C., 1973. Persoonlijke mededeling.
- , 1974. Persoonlijke mededeling.
- DUMMLER, H. & D. SCHROEDER, 1965. Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht Tonmineralen in Böden.-*Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bodenk.* 109 (1): 35-47.
- DYER, K.R., 1972. Sedimentation in estuaries. In: R.S.K. BARNES & J. GREEN. *The estuarine environment*. Applied Science Publ. Ltd., London: 10-32.
- EISHA, D., H.A. DAS, D. HOEDE, J.G. VAN RAAPHORST & J. ZONDERHUIS, 1966. Iron and trace elements in Dutch coastal sands.-*Neth. J. Sea Res.* 3: 68-94.
- ENGELLEN, J.B. VAN, 1973. Lezing congres Nederl. Hydrol. Vereniging, 30-11-1973 te Utrecht.
- FOSTER, P. & A.W. MORRIS, 1971. The seasonal variation of dissolved ionic and organically associated copper in the Menai Straits.-*Deep Sea Res.* 18: 231-236.
- GEDROITS, K.K., 1963. *Chemical analysis of soils*. Jerusalem.
- GROOT, A.J. DE, 1966. **Mobility** of trace elements in detas. *Trans. Comm.* II and IV. *Int. Soc. Soil Sci.* Aberdeen: 267-279.
- GROOT, A.J. DE, E. ALLERSMA & W. VAN DRIEL, 1973. Zware metalen in

fluviatiele en mariene ecosystemen.

- GOLDBERG, E.D. & G.O.S. ARRHENIUS, 1958. Chemistry of pacific pelagic sediments.-*Geochim. cosmochim. Acta* 13: 153-212.
- GROOT, A.J. DE, 1963. Manganatoestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten.-*Versl. Landbouwk. Onderz. Ned.* 69: 1-164.
- HELDER, W., 1973. Persoonlijke mededeling.
- HUECK, H.J., 1972. Koper in het Nederlandse milieu.-*T.N.O. nieuws* 27: 414-511.
- KRAUSKOPF, K.B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare elements in sea water.-*Geochim. cosmochim. Acta* 9: 1-32B.
- LIEBMANN, H., 1960. *Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie II.* München: 975.
- MARTIN, J.H. & G.A.A. KNAUER, 1972. A comparison of inshore v/s offshore levels of 21 trace and major elements in marine plankton. Baseline studies of pollutants in the marine environment. Brookhaven.
- MATTHES, 1973. Lezing congres Nederl. Hydrol. Vereniging, 30-11-1973 te Utrecht.
- ODIER, M. & V. PLICHON, 1971. Le cuivre en solution dans l'eau de mer. Forme chimique et dosage.-*Analytica chim. Acta* 55: 209-220.
- PHILLIPS, C.S.G. & R.J.P. WILLIAMS, 1966. *Inorganic chemistry vol. II.* Oxford: ch. 24 & 27.
- POSTMA, H., 1954. Hydrography of the Dutch Wadden Sea. Thesis Groningen.-*Archs néerl. Zool.* 10 (4): 1-106.
- , 1957. Size frequency distribution of sands in the Dutch Wadden Sea.-*Archs néerl. Zool.* 12: 319-349.
- , 1961. Transport and accumulation of suspended matter in the Dutch Wadden Sea.-*Neth. J. Sea Res.* 1: 148-190.
- PRESLEY, B.J., R.R. BROOKS & I.R. KAPLAN, 1967. Manganese and related

- elements in the interstitial water of marine sediments.-Science, N.Y. 158: 906-909.
- PRESLEY, B.J. Y. KOLDNY, A. NISSENBAUM & I.R. KAPLAN, 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, B.C. - II. Trace element distribution in interstitial water and sediment.-Geochim. cosmochim. Acta 36: 1073-1090.
- RAY, S., H.R. GAULT & C.G. DODD, 1957. The separation of clay minerals from carbonate rocks.-Am. Miner. 42: 681-686.
- REYNDERS, J.J., 1971. Inleiding bodemkunde, 2e uitgave. Utrecht: 27.
- ROBERTSON, D.E., 1968. Role of contamination in trace element analysis of sea water.-Analyt. Chem. 7: 1067-1072.
- ROMMETS, J.W., 1973. Persoonlijke mededeling.
- SCHUILING, R.D., 1970. Milieuverontreiniging op wereldschaal, geochemisch beschouwd.-Chem. Weekbl. 16.
- SHELDON, R.W. & T.R. PARSONS, 1967. A practical manual on the use of the Coulter Counter in marine science. Coulter Electronics sales company Canada: 1-65.
- SHELDON, R.W., T.P.T. EVELYN & T.R. PARSONS, 1967. On the occurrence and formation of small particles in sea water.-Limnol. Oceanogr. 12: 367-375.
- SHELDON, R.W. & W.H. SUTCLIFFE Jr., 1969. Retention of marine particles by screens and filters.-Limnol. Oceanogr. 14: 441-444.
- SILLÉN, L.G., 1961. The physical chemistry of sea water. Inv. lectures Int. Oceanogr. Congress, New York, 1959: 549-581.
- STEEMANN NIELSEN, E. & S. WIUM-ANDERSEN, 1970. Copper ions as poison in the sea and in fresh water.-Mar. Biol. 6: 93-97.
- STIFF, M.J., 1971. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them.-Water Res. 5: 585-599.

- STRAATEN, L.M.J.U. VAN, 1954. Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands.-Leid. geol. Meded. 19: 1-110.
- STRAATEN, L.M.J.U. VAN & Ph.H. KUENEN, 1957. Accumulation of fine grained sediment in the Dutch Wadden Sea.-Geologie Mijnb. 19: 329-354.
- , 1958. Tidal action as a cause of clay accumulation.-J. sedim. Petrol. 28: 406-413.
- STRICKLAND, J.D.H. & T.R.A. PARSONS, 1968. A practical handbook of seawater analysis. Fish. Res. Bd Can. Bull. 167.
- STUMM, W. & J.J. MORGAN, 1970. Aquatic chemistry. Wiley-Interscience 1.
- WEYDEN, C.H., 1973. Persoonlijke mededeling.
- ZIMMERMAN, J.T.F., 1973. Persoonlijke mededeling.

Tabel I

Gemiddelde gewichtstoename in de tijd van aan de lucht afgekoelde filters als functie van de hoeveelheid zwevend materiaal.

	21 filters 1-5 mg	4 filters 5-15 mg	6 filters 15-50 mg	4 filters 50-100 mg	1 filter meer dan 100 mg
na 2 uur	1.35 \pm 0.12 mg	1.83 \pm 0.1 mg	2.96 \pm 0.2 mg	3.8 \pm 0.4 mg	5.0 mg
na 1 dag	1.63 \pm 0.06	2.0 \pm 0.07	3.05 \pm 0.2	4,3	5.5

Tabel II

Gemiddelde gewichtstoename in de tijd van in de exsiccator afgekoelde filters als functie van de hoeveelheid zwevend materiaal.

	13 filters 1-5 mg	7 filters 5-15 mg	5 filters 15-50 mg	3 filters 50-100 mg	2 filters meer dan 100 mg
na 2 uur	0.66 \pm 0.14 mg	0.90 \pm 0.10 mg	1.36 \pm 0.34 mg	1.83 \pm 0.17 mg	3.35 mg
na 1 dag	0.62 \pm 0.08	0.89 \pm 0.10	1.30 \pm 0.20	1.40 \pm 0.20	1.8

Tabel III

Gewichtscorrectiepercentages voor aan de lucht of in de exsiccator afgekoelde filters als functie van de hoeveelheid zwevend materiaal.

	1-5 mg	5-15 mg	15-50 mg	50-100 mg	meer dan 100 mg
Aan de lucht afgekoelde filters					
na 2 uur	22%	10%	8%	5%	3,5%
na 1 dag	26%	10%	8%	5%	3,5%
In de exsiccator afgekoelde filters					
na 2 uur	11%	6%	3,5%	2%	1,5%
na 1 dag	11%	6%	4%	2%	1,5%

Tabel IV

Gemiddelde gewichtstoename van filters in de tijd als functie van de hoeveelheid bidest waarmee gespoeld is.

Hoeveelheid bidest	Gemiddelde gewichtstoename in mg		
	direct	na half uur	na 1 dag
25		2.1	2.7
50	0.8	1.5	1.6
75		1.5	1.8
100	0.6	0.8	0.8

Tabel V

IJzergehalten van bodemonster HB tussen 120 en 150 minuten extractie als functie van verschillende zuurconcentraties Duplo waarden tussen haakjes.

Fe-gehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	na 120		na 150 minuten	
	0.01 N HCl	225	165 165	455
0.05	1200 (1375)		1280	1210 (1290)
0.1	1850	1875	1750	1760
0.5	2220 (2250)		2120	2150 (2160)
1.0	2300		2160	2190
1.5	2300		2160	2190
2.0	2300 (2320)		2180	2240 (2250)
6.0	2410			2400

Tabel VI

Verloop in de tijd van het ijzergehalte na opschudden van de monsters bij verschillende zoutzuurconcentraties. Duplo waarden staan tussen haakjes.

Fe-gehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	na 7		14		21		31 min.		12 dagen	
	0.01 N HCl	370		435		310		310		-
0.05	1710	(1690)	1740	(1700)	1730	(1670)		(-)	4280	(4040)
0.1	2180		2170		2180		2160		5310	
0.5	2320	(2330)	2310	(2320)	2330	(2330)	-	(2340)	5710	(5310)
1.0	2380		2390		2390		2390		6130	
1.5	2400		2440		2420		-		6130	
2.0	2460	(2450)	2470	(2450)	2470	(2460)	2480	(-)	6230	(6180)
6.0	2600		2600		2620		2630		6110	

Tabel VII

Koper, zink en mangaan extinctie-waarden tussen 60 en 240 min. extractie als functie van verschillende zoutzuurconcentraties. Duplowaarden tussen haakjes.

Metaalgehalte	Cu		Mn		Zn
	na 60	120	60	120	240 min.
0.01 N HCl	0.002	0.004	0.020	0.021	0.033
0.05	0.003(0.004)	id. (id.)	0.023(0.021)	id.(id.)	0.036(0.035)
0.1	0.004	id.	0.022	id.	0.036
0.5	0.005(0.003)	id. (id.)	id. (id.)	id.(id.)	0.036(0.036)
1.0	0.004	id.	id.	id.	0.037
1.5	0.004	id.	id.	id.	0.036
2.0	0.004(0.004)	id.(id.)	id.(id.)	id.(id.)	0.038(0.036)
6.0	-	-	-	-	-

Tabel VIII

Verloop in de tijd van de koper, zink en mangaan extinctie-waarden na het opschudden van de monsters bij verschillende zoutzuurconcentraties. Duplo waarden staan tussen haakjes.

Metaalgehalte in μgg^{-1}	Zn		Cu		Mn	
	na 25	35	5	15	10	20 minuten
0.01 N HCl	12	10	2	2	110	110
0.05	110(110)	(-)	20(30)	20(30)	(240)	235(240)
0.1	115	110	30	30	245	240
0.5	115(110)	-	(110)id(id)	id(id)	- (245)	id(id)
1.0	115	110	id	id	240	id
1.5	110	-	id	id	-	id
2.0	110(110)	110(-)	id(id)	id(id)	240(240)	id(id)
6.0	105	110	id	id	220	220

Tabel IX

Koper, zink en mangaan gehalte na 12 dagen extractie bij verschillende zuurconcentraties. Duplo waarden staan tussen haakjes.

Metaalgehalte in μgg^{-1}	Cu	Zn	Mn
0.01 N HCl	3	5	75
0.05	20 (20)	120 (115)	285 (255)
0.1	25	125	235
0.5	30 (id)	120 (125)	275 (285)
1.0	id	120	280
1.5	id	120	270
2.0	id (id)	120 (120)	260 (265)
6.0	id	115	215

Tabel X

Koper, zink, mangaan en ijzergehalten na 1 dag extractie als functie van azijnzuur, hydroxylamine (ham), hydroxylamine-azijnzuur (HamAz) en ammoniumacetaat (NH_4Ac). Duplo waarden staan tussen haakjes.

Metaalgehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu	Zn	Mn	Fe
5 vol. % azijnzuur	4 (5)	100 (100)	110 (110)	1600 (1850)
10 %	6	95	120	1900
25 %	6 (5)	130 (130)	125 (115)	2100 (2150)
Ham	< 2 (< 2)	40 (-)	90 (90)	770 (760)
HamAz	10 (10)	105 (90)	125 (120)	1650 (1600)
NH_4Ac	0.6	1.7	26.5	n.d.

Tabel XI

Overzicht resultaten Tabel V t/m X.

	Totale smelt	Zoutzuur	Azijnzuur	Ham	HamAz.	Uitw. metaal
Cu	100	30 (0%)	5	1-2	10	0.5
Zn	100	65 (10%)	60-70	25	60	1
Mn	100	90 (10%)	50	35	50	10
Fe	100	25 (150%)	20	10	15-20	0

	Zoutzuur	Azijnzuur	Ham	HamAz.	Uitw. metaal
Cu	100	15-20	5	35	0-5
Zn	100	100	40	90	0-5
Mn	100	50-60	40	50-60	10
Fe	100	80	40	60-70	0

	Cu	:	Zn	:	Mn	:	Fe
Totale smelt	1	:	2	:	3	:	90
Zoutzuur	1	:	4	:	8	:	80
Azijnzuur	1	:	20	:	20-25	:	300-400
Ham	1	:	20	:	50	:	350-400
HamAz.	1	:	10	:	10-15	:	150
Uitw. metaal	1	:	3	:	40-50	:	0

Tabel XII

Koper, zink, mangaan en ijzergehalten na 1 dag en 1 week extractie als functie van zoutzuur, azijnzuur en NH_4Ac . Duplo waarden tussen haakjes.

Metaalgehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu		Zn		Mn		Fe	
	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week
0.01 N HCl	32(28)	46 (-)	45(46)	57(58)	69(72)	79(80)	270(250)	620(615)
0.1	-	-	-	-	78	72	700	1105
0.5	102	116	49	56	70	75	740	1120
1.0	94	106	50	59	73	79	855	1250
2.0	106(-)	113(-)	52(-2)	53(61)	73(70)	74(76)	900(935)	1250(1380)
10 vol.% azijnzuur	-	-	-	-	64	66	350	480
20%	35(32)	48(41)	43(-)	49(-)	64(-)	65(-)	380(-)	605(-)
30%	35	48	45	53	68	68	425	670
Uitw. metaal	15	15	17	16	28	26	26	26

Tabel XIII

Overzicht Tabel XII.

	Zoutzuur	Azijnzuur	Uitw. metaal
Cu	100(10-15%)	35 (30%)	15
Zn	100(10-20%)	90 (15%)	30
Mn	100(10%)	85-90 (10%)	40
Fe	100(40-50%)	40-50 (50-60%)	0-5

	Cu	:	Zn	:	Mn	:	Fe
Zoutzuur	1	:	0,50	:	0,75	:	7-9
Azijnzuur	1	:	1,3	:	2	:	10-12
Uitw. metaal	1	:	1	:	2	:	2

Tabel XIV

Koper, zink, mangaan en ijzergehalte na 1 dag en 1 week leachen als functie van zoutzuur en azijnzuur, ham, Hamaz en NH_4Ac .
Duplo waarden tussen haakjes.

Metaalgehalte in μgg^{-1}	Cu		Zn		Mn		Fe	
	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week
0.01 N HCl	0.75	-	11.0	-	32	-	95	-
0.1	1.00 (1.00)	1.25 (-)	12.0 (12.0)	15.0 (-)	34 (36)	36 (-)	460 (340)	640 (-)
0.5	- (-)	1.25 (2.00)	- (-)	17.0 (18.0)	- (-)	38 (37)	- (-)	770 (800)
1.0	1.25 (-)	1.00 (1.75)	13.0 (-)	17.0 (21.0)	36 (-)	38 (36)	340 (-)	910 (850)
2.0	1.25 (2.25)	1.00 (-)	13.0 (12.0)	14.0 (-)	34 (35)	38 (-)	690 (545)	1070 (-)
5% azijnzuur	1.25	0.75	11.0	12.0	25	26	105	170
10%	- (-)	0.75 (1.25)	- (-)	17.0 (19.0)	- (-)	33 (34)	- (-)	335 (360)
25%	1.25	1.00	13.0	16.0	36	40	260	390
Ham	0.50	1.75	10.0	19.0	34	40	160	410
HamAz.	1.50	1.50	13.0	20.0	35	36	310	400
Uitw. metaal	< 0.50		5.0		23		0	

Tabel XVII

Totale metaalgehalten oorspronkelijke monster (μgg^{-1}).

Cu	Zn	Mn	Fe
25	90	80	2420
40	160	75	2370
35	190	83	2330

Tabel XVIII

Overzicht Tabel XIV-XVII.

	Totale smelt	Zoutzuur	Azijnsuur	Ham	HamAz.	Uitw. metaal
Cu	100	5	5	5	5	1-2
Zn	100	10(20-40%)	10(10-20%)	7(90%)	10(55%)	3
Mn	100	45(10%)	45(10%)	45(20%)	40-50(5%)	30
Fe	100	15(50-150%)	8(50-70%)	5(150%)	10-15(30%)	0
Cu	100	100	100	100	100	30
Zn	100	100	100	30	100	40
Mn	100	100	85	100	100	70
Fe	100	100	30-50	30-40	80	0

Tabel XIX

Gewichten residuen na 1 dag leachen. Begingewicht 1.0000 gram.

0.01 N HCl	0.9645	5% azijnsuur	0.9741	Ham	0.9720
0.1	0.9696	25%	0.9636	HamAz.	0.9585
2.0	0.9702				

Tabel XX

Aluminium gehalte in residuen filtraat na 1 dag
leachen. Duplo waarden staan tussen haakjes.

Al. gehalte in μgg^{-1}	Filtraat	Residu
0.01 N HCl	50	10.500
0.1	75	10.250
2.0	200	10.000(9750)
5% azijnzuur	50	9.500
25%	75	10.000(10.250)
Ham	25	10.000
HamAz.	50	9.500(9250)
Uitw. metaal	2	
Totale gehalte		10.250(10.000)

Tabel XXI

Koper, zink, mangaan en ijzergehalte na 1 dag en 1 week leachen als functie van zoutzuur, azijnzuur, Ham HamAz en NH_4Ac .
Duplo waarden tussen haakjes.

Metaal- gehalte μgg^{-1}	Cu		Zn		Mn		Fe $\cdot 10^2$	
	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week	1 dag	1 week
0.01 N HCl	4(3.5)	6(5)	12(13)	5(5)	85(90)	95(-)	2.1(2.1)	10.5(8.5)
0.1	71	69	160	160	260	250	49.5	75
0.5	78 (82)	92(77)	165(170)	200(180)	275(270)	325(270)	74.5(75.5)	119(102)
1.0	81	90	170	200	270	310	87.5	120
2.0	79(-)	90(92)	170(165)	200(-)	265(265)	310(310)	103(102)	138(138)
5	21(28)	37(37)	105(105)	100(100)	205(205)	190(185)	14.0(10.5)	10.0(9.5)
10	26	43	110	110	215	185	19.0	16,5
25	36(40)	49(52)	125(130)	125(135)	230(230)	225(225)	22.5(24.0)	30.5(30.5)
Ham	20(20)	17(14)	115(110)	125(130)	230	225	18.5(-)	38.5(38.5)
HamAz.	60(58)	65(65)	190(190)	165(-)	220(220)	265(260)	38.5(40)	63(62.5)
Uitw. met. 14			20		56		0	

Tabel XXII

Koper- en zink gehalte in residu na 1 dag en 1 week leachen (kolom 1).
Kolom 2 geleachte metaalgehalten en kolom 3 totaal van kolom 1 en 2.

Metaal- gehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu						Zn					
	1 dag			1 week			1 dag			1 week		
0.01 N HCl	-	-	-	160	5	165	-	-	-	300	5	305
0.1	100	70	170	80	70	150	160	160	320	200	160	360
0.5	60	80	140	60	85	145	140	170	310	340	190	530
1.0	-	-	-	60	90	150	-	-	-	80	200	280
2.0	60	80	140	60	90	150	200	170	370	240	200	440
5% azijnz.	120	25	145	120	40	160	180	-	-	460	105	565
10%	-	-	-	80	45	125	-	-	-	280	110	390
25%	140	40	180	100	50	150	240	-	-	200	130	330
Ham	130	20	150	-	-	-	300	-	-	-	-	-
HamAz.	100	60	160	-	-	-	270	-	-	-	-	-
Uitw. met.	140	15	155	-	-	-	280	-	-	-	-	-

Tabel XXIII

Mangaan en ijzer gehalte in residu na 1 dag en 1 week leachen (kolom 1).
Kolom 2 geleachte metaalgehalten en kolom 3 totaal van kolom 1 en 2.

Metaal- gehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn						$\text{Fe} \cdot 10^2$					
	1 dag			1 week			1 dag			1 week		
0.01 N HCl	-	-	-	400	95	495	-	-	-	266	11	277
0.1	280	260	540	200	250	450	363	50	413	234	75	309
0.5	220	275	495	180	300	480	238	75	313	190	110	300
1.0	-	-	-	180	310	490	-	-	-	188	120	303
2.0	200	265	465	160	310	470	193	100	293	159	138	297
5% azijnz.	300	200	500	260	190	450	309	12	321	318	10	328
10%	-	-	-	240	185	425	-	-	-	281	17	298
25%	280	230	510	220	225	445	300	23	323	285	31	316
Ham	320	210	530	230	260	490	346	19	365	271	39	310
HamAz.	310	220	530	220	265	485	325	39	364	230	63	293
Uitw. met.	460	60	520	-	-	-	290	0	290	-	-	-

Tabel XXIV

Overzicht Tabel XXI-XXIII.

	Totale smelt	Zoutzuur	Azijnzuur	Ham	HamAz.	Uitw. metaal
Cu	100	50(10%)	20(40%)	15(0%)	40(10%)	10
Zn	100	40(15%)	25-30(0%)	25-30(10%)	45(0%)	5
Mn	100	70(15%)	50(0%)	50(10%)	55(20%)	15
Fe	100	30-40(40-50%)	5-10(0-25%)	5-10(100%)	20(55%)	0
Cu	100	40	30	80	20	
Zn	100	65-75	65-75	110	10-15	
Mn	100	70	70	75	20	
Fe	100	15-25	15-25	50-60	0	

	Cu	:	Zn	:	Mn	:	Fe
Totale gehalte	1	:	2.5 tot 3	:	2.5 tot 3	:	150
Zoutzuur	1	:	2 tot 2.5	:	3.5	:	150
Azijnzuur	1	:	4	:	8	:	80
Ham	1	:	5.5	:	10	:	100
HamAz.	1	:	2.5 tot 3	:	3.5	:	70
Uitw. metaal	1	:	1.5	:	4	:	0

Tabel XXV

Gewicht van residu van 1 dag geleachte monsters. Begingewicht
300 mg. Duplo waarden tussen haakjes.

0.01 N HCl	207(211) mg	5%azijnzuur	180(180) mg
0.1	153	10%	179
0.5	155	25%	176(173)
1.0	160	Ham	149(148)
2.0	165(159)	HamAz.	147(161)

Tabel XXVI

Silicium en aluminium gehalte in filtraat en residu na 1 dag en 1 week leachen.

	<u>Si 1 dag geleacht</u>		<u>Si 1 week geleacht</u>		<u>Al 1 dag geleacht</u>		<u>Al 1 week geleacht</u>	
	filtraat μgg^{-1}	residu	filtraat μgg^{-1}	residu %	filtraat μgg^{-1}	residu	filtraat μgg^{-1}	residu %
0.01 N HCl	-	-	500	38.8	-	-	20	5.2
0.1	≤ 2000	-	4200	44.4	1800	-	1950	5.7
0.5	≤ 2000	-	7350	35.8	2400	-	3650	5.1
1.0	≤ 2000	-	6850	42.4	2400	-	4000	5.5
2.0	≤ 2000	-	9000	45.4	3200	-	4800	5.2
5% azijnzuur	≤ 1000	-	1350	-	400	-	450	-
10%	≤ 2000	-	1650	36.4	600	-	650	5.0
25%	≤ 2000	-	2300	33.4	800	-	1050	5.3
Ham	≤ 500	-	3300	-	200	-	270	-
HamAz.	≤ 2000	-	5300	34.8	1000	-	2300	5.2
Uitw. met.	-	-	300	39.2	15	-	15	5.6

Tabel XXVII

Mogelijke chemische samenstelling van enkele kleimineralen (REIJNDERS, 1971).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
kaolinit	45%	38	1	-	0.1	0.1	0.1	14
illiet	52%	26	4	3	0.6	0.3	6.6	9
chloriet	27%	18	30	11	0.4	0.2	0.2	11
montmorilloniet	54%	23	0.3	5	1.5	0.4	0.5	8

Tabel XXVIII

Percentage kleimineralen afgebroken na 1 dag of 1 week leachen als functie van het extractiemiddel.

	% kleimineralen na 1 dag	afgebroken na 1 week
0.01 N HCl	0%	0%
0.1	7%	7%
0.5	9%	13%
1.0	9%	15%
2.0	12%	18%
5% azijnzuur	1.5%	1.5%
10%	2.5%	2.5%
25%	3%	4%
Ham	1%	1%
HamAz.	4%	9%
Uitw. metaal	0%	-

Tabel XXIX

Metaalgehalte van 8 identieke monsters. Extractiemiddel 0.1 N HCl.

Nummer	Hoeveelheid materiaal in mg	Metaalgehalten in μgg^{-1}			
		Cu	Zn	Mn	Fe
1	80	55	340	1600	11.400
2	67	67	340	1875	13.000
3	115	52	320	1650	10.800
4	90	56	330	1550	12.000
5	110	67	290	1400	13.100
6	74	42	300	1575	9.700
7	63	63	380	1460	9.600
8	97	57	350	1400	10.800

Tabel XXX

Metaalgehalte van een 12-tal duplo monsters. Extractie middel 0.1 N HCl.

Positie	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l		Metaalgehalten in μgg^{-1} voor Cu, Zn en Mn en in % voor Fe							
	I	II	Cu		Zn		Mn		Fe	
			I	II	I	II	I	II	I	II
	Wrakboei	12	6	290	265	660	510	1490	1440	1.50
D 20	13	9	190	175	580	400	1310	1475	1.20	1.30
DAD	29	23.5	100	105	400	255	1480	1455	1.20	1.12
O 20	24	4.5	110	110	360	335	1110	1225	1.07	1.23
O 24 ^A	27	20	90	105	265	255	1060	1075	1.07	1.05
Groene Boei	36	34	110	60	250	190	1000	980	1.02	1.02
O 28	71	73	60	50	240	185	1090	1080	1.06	0.87
O 30	93	95	50	60	240	220	1095	1080	1.10	0.91
BG \ddagger	65	66	70	75	260	195	970	970	1.10	0.83
BG 25	54	59	70	40	250	260	1000	905	0.95	0.87
BG 19	61	62	70	55	250	155	960	820	0.85	0.78
BG 11	46	43	70	70	270	210	1060	1050	0.96	0.92

Tabel XXXI

Zoutgehalten, metaalgehalten in water van Texelstroom, Schuitemgat en Harlingen tijdens tocht 26 en 27.

Metaalgehalten in water in μgl^{-1}	Texelstroom		Schuitemgat		Harlingen-binnen	
	tocht 26	tocht 27	tocht 26	tocht 27	tocht 26	tocht 27
Cu	10	7	4	5	5	3,5
Zn	28	24	14	14	11	6,5
Zoutgehalte %	25,6	29,0	29,3	29,4	0	0

Tabel XXXII

Korrelgrootteverdeling (gew.%) op koolzuur-kalkvrije basis voor 7 punten van het Terschellinger wantij.

	0 20	0 22	0 26	0 30	BG 25	BG 23	0 30 6
>500 μm	0	0	1.0	1.0	0	0	10
315-500 μm	0.5	0.5	1.0	1.0	0	0	0
200-315 μm	1.0	36.0	1.0	13.5	1.0	28.0	5.0
100-200 μm	40.0	52.0	28.0	67.0	80.0	66.0	54.0
50-100 μm	17.5	3.5	27.0	7.0	13.0	3.0	21.0
16-50 μm	4.5	1.0	7.5	3.0	1.0	0.5	6.0
8-16 μm	4.0	1.0	3.5	1.0	0.5	0.5	1.5
4-8 μm	4.0	0	3.5	0.5	0	0.5	1.0
2-4 μm	3.0	0.5	3.0	0.5	0.5	0.5	1.0
<2 μm	25.0	5.0	25.0	5.5	4.0	1.0	9.5
totaal % < 16 μm	36.0	6.5	35.0	7.5	5.0	2.5	13.0

Tabel XXXVIII

Totale en met 0.1 N HCl geextraheerde metaalgehalten voor 7 punten van het Terschellinger wantij.

	0 20	0 22	0 26	0 30	BG 25	BG 23	0 30 ₅
Cu μgg^{-1}	80(70)	50	50(50)	40(25)	20	20(30)	50
Zn	490(-)	450	530(-)	350(-)	-	350(-)	350
Mn	340(350)	180	280(275)	200(185)	160	70(60)	200
Fe $\%$ 0.1 N NCl	1.85(1.39)	0.53	1.34(1.81)	0.66(0.64)	0.50	0.18(0.26)	0.85
Cu μgg^{-1}	6.5(4)	2(2)	4	4(4)	2(2)	1(0.5)	2.0(1.0)
Zn	85(75)	25(35)	60	30(30)	25(30)	5(5)	15(10)
Mn	190(165)	100(90)	150	90(85)	40(40)	10(7.5)	60(60)
Fe	1900 1300	925(950)	2300	950(850)	600(650)	175(250)	550(450)

Tabel XXXIV

Korrelgrootte verdeling bepaald met de Coulter-Counter voor tocht 26 en 27.

Voorts het berekende gemiddelde soortelijk gewicht.

Positie	Hoeveelheid zwevend mat.	Gemiddelde berekende soortelijke gew.	% > 16 μ m gemiddeld	% > 16 μ m maximaal
Tocht 26				
T 13	25.8	1.95	8.5	12.0
DJ	20.5	1.95	9.5	13.5
O 22	30.2	2.10	8.5	13.5
O 26	25.2	2.15	8.5	12.5
O 28	39.6	2.20	11.0	15.5
BG 25	84.6	1.70	5.0	8.0
BG 19	73.0	1.65	11.5	15.0
BG 11	59.6	1.95	8.5	12.0
Tocht 27				
T 2	8.0	2.50	16.0	21.0
T 5	10.8	2.55	16.0	22.0
T 15	7.0	2.10	17.0	22.0
SOD	6.6	1.10	17.0	17.0
DJ	22.3	1.40	9.0	12.5
D 20	10.1	2.50	21.5	27.0
DAD	21.9	2.45	11.5	15.5
O 22	34.1	1.75	12.0	17.0
O 24 A	19.5	2.25	14.0	19.5
O 26	33.4	1.45	10.5	15.5
Groene Boei	34.8	1.55	15.5	18.5
O 28	73.0	1.75	10.0	13.0
O 30	88.9	2.30	12.5	17.0
BG †	66.6	1.85	12.5	17.0
BG 25	58.6	1.70	9.5	13.0
BG 23	54.8	1.45	13.5	19.0
BG 19	54.9	1.35	9.0	12.5
BG 11	41.8	1.70	12.0	17.0

Tabel XXXV

Korrelgrootte verdeling op koolzuur- en kalkvrije basis van 2 bezonken

zwevend materiaal monsters.		
Diameter	O 30	NB 6
> 200 μm	2	2
100-200 μm	15	4
50-100 μm	3	22
16-50 μm	20	6
8-16 μm	7	2
4-8 μm	5	1
2-4 μm	2	1
< 2 μm	46	62
totaal % < 16 μm	60	66

Tabel XXXVI

Naar 100% < 16 μm geëxtrapoleerde metaalgehalten (0.1 N HCl) en gemiddelde metaalgehalten in zwevend materiaal.

	100% < 16 μm	Gemiddelde gehalten in zwevend materiaal
Cu	15 μgg^{-1}	100-200 μgg^{-1}
Zn	150 μgg^{-1}	200-400 μgg^{-1}
Mn	500 μgg^{-1}	1000 μgg^{-1}
Fe	4000 μgg^{-1}	10000 μgg^{-1}

Tabel XXXVII

Korrelgrootte verdeling bepaald met ultrason methode (kolom 1) in vergelijking met korrelgrootte verdeling m.b.v. de bodemkundige methode bepaald.

	Q 20	O 22	O 26	O 30	BG 25	BG 23						
> 500	0	-	0	0	1.0	-	1.0	0	0	0	0	0
315-500	0.5	-	0.5	0.5	1.0	-	1.0	0.5	0	0	0	0
200-315	1.0	-	36.0	27.5	1.0	-	13.5	8.5	1.0	0.5	28.0	24.5
100-200	40.0	-	52.0	56.5	28.0	-	67.0	70.5	80.0	74.5	66.0	66.0
50-100	17.5	-	3.5	7.5	27.0	-	7.0	9.5	13.0	18.5	3.0	7.0
16-50	4.5	9.0	1.0	2.5	7.5	9.0	3.0	3.0	1.0	2.5	0.5	1.0
8-16	4.0	4.0	1.0	0.5	3.5	6.0	1.0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
4-8	4.0	3.0	0	0.5	3.5	3.0	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0
2-4	3.0	4.0	0.5	0.5	3.0	3.0	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0
< 2	25.0	18.0	5.0	4.0	25.0	24.0	5.5	5.5	4.0	3.0	1.0	1.0

Tabel XXXVIII

Metaalgehalten in verschillende fracties van bodemmateriaal (kolom 1) (0.1 N HCl). Duplo waarden tussen haakjes. Kolom 2 relatieve bijdrage aan metaalgehalte ongefractioneerde monster. Som ervan geeft voorlaatste rij. Laatste rij geeft de experimentele waarde.

Locatie	Fracties	Metaalgehalten in $\mu\text{g/g}$							
		μm	Cu		Zn		Mn		Fe
0 20	315-500	45	0	195	1	200	1	4100	20
	200-315	20(20)	0	165(125)	2	195(175)	2	3600(2300)	35
	100-200	9 (8)	4	70 (75)	28	140(150)	56	1400(1400)	560
	50-100	15	3	40 (45)	7	40 (35)	7	430 (390)	75
	< 50	20	8	160	64	280	112	5600	2240
	< 16	50	16	260	93	370	120	7700	2460
	< 2	50	13	300	75	450	112	9500	2400
sommatie over alle fracties			15		100		180		2900
experiment. waarde 5				80		180		1600	
0 22	315-500	35	0	95	1	320	2	3250	16
	200-315	2	1	18	7	80	29	700	250
	100-200	2	1	21	10	70	35	700	360
	50-100	8	0	18	1	50	2	470	16
	< 50	50	4	150	10	320	22	6200	465
	< 16	60	3	210	13	500	33	8800	570
	< 2	80	3	230	11	660	33	9300	465
sommatie over alle fracties			7		30		90		1100
experiment. waarde 2				30		95		950	
0 26	315-500	75	1	200	2	220	2	6900	69
	200-315	25(35)	0	130(150)	1	170(215)	2	4700(6000)	47
	100-200	9(9)	3	65(65)	17	100(110)	28	2150(2000)	588
	50-100	4(4)	1	25(25)	6	40(50)	1	550(550)	135
	< 50	20	8	120	5	230	96	6800	2856
	< 16	50	18	200	70	270	95	9700	3400
	< 2	70	18	250	62	340	87	12200	3050
sommatie over alle fracties			13		75		130		3700
experiment. waarde 4				60		150		2300	

Tabel XXXVIII (vervolg)

Locatie Fracties		Metaalgehalten in µg/g							
	µm	Cu	Zn	Mn	Fe				
O 30	315-500	35	0	85	1	134	1	3400	34
	200-315	5(7.5)	1	20(25)	3	60(55)	8	675	91
	100-200	3(3)	2	18(19)	12	60(60)	40	500(800)	335
	50-100	11(19)	1	24(31)	1	50(50)	4	460(675)	32
	< 50	40	4	120	12	300	32	5600(540)	588
	< 16	50	4	180	14	375	28	9000	675
	< 2	50	3	210	12	500	28	10700	588
	sommatie over alle fracties			8		29		84	
experiment. waarde4				30		90		900	
BG 25	315-500	60	0	200	0	130	0	6500	0
	200-315	8	0	60	1	55	1	1800	18
	100-200	1	1	18	14	28	22	480	38
	50-100	2	0	11	1	40	5	430	56
	< 50	35	2	120	7	170	10	5300	318
	< 16	50	2	200	10	240	12	7900	400
	< 2	70	3	220	9	250	10	9100	360
	sommatie over alle fracties			3		23		38	
experiment. waarde2				25		39		625	
BG 23	315-500	10	0	70	0	10	0	370	0
	200-315	1	0	5	1	3	1	225	63
	100-200	1	1	5	3	6	4	240	165
	50-100	3	1	20	1	18	1	160	5
	< 50	70	2	25	1	50	2	1500	45
	< 16	125	3	46	1	80	2	2200	55
	< 2	80	1	55	1	100	1	2600	26
	sommatie over alle fracties			4		6		8	
experiment. waarde1				5		9		215	

Tabel XXXIX

Metaalgehalten van schelpen op enkele plaatsen.

	Cu μgg^{-1}	Zn μgg^{-1}
O 20 (4 mosselen)	6	9
O 22 (3 mosselen)	6	14
O 26 (4 mosselen)	6	6
O 30 (3 mosselen)	7	14

Tabel XXXX

Totale metaalgehalten (a), 0.1 N HCl metaalgehalten (b) en uitw. metaalgehalten (c) van bezonken zwevend materiaal, vergeleken met 0.1 N HCl gefiltreerd zwevend materiaal (b).

Locatie	Cu			Zn			Mn			Fe ‰		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Bezonken zwevend materiaal												
NB 6	140	40	5	480	90	30	100	130	15	1,60	0.21	0
O 20	120	70	45	320	150	60	450	440	240	1,70	0.53	0
O 24	220	130	30	560	220	50	500	400	125	2,90	0.66	0
O 26	260	190	90	680	350	150	1220	1150	540	2,75	0.70	0
O 30	150	70	15	410	160	20	390	255	55	2,25	0.50	0
Gefiltreerd zwevend materiaal												
NB 6	150			410			400			0.60		
O 20	330			890			560			0.78		
O 24	250			670			630			0.90		
O 26	430			770			-			0.75		
O 30	90			310			580			0.86		

Tabel XXXXI

Tijdstip maxima in water en zwevend materiaal op de 3 ankerstations.

Positie	Maxima in water		Maxima in zwevend materiaal	
NB 6	2,8 en 11	Zn	8	Zn
	2,8	Cu	8	Cu
O 26	6,8	Cu	-	-
O 30	9, 10, 11	Zn	10, 11	Zn
	10	Cu	10	Cu

Tabel XXXXII

Overzicht tocht 26, 27 en de wantijtocht. Eerste rij Texelstroom, tweede rij Terschellinger wantij.

	Metaalgehalten in water (μgl^{-1})		Hoeveelheid materiaal	Metaalgehalten van zwevend materiaal (μgg^{-1})			
	Cu	Zn		Cu	Zn	Mn	Fe %
Tocht 26	10-20	20-30	20-30	200-400	400-600	1300-1400	1,2-1,5
	3-10	10-20	20-100	100	200-400	1100-1200	1,0-1,2
Tocht 27	4-8	15-20	5-10	100-300	300-600	1300-1500	1,2-1,3
	2-4	8-12	25-100	50-100	200-300	1000-1100	1,0-1,2
Wantijtocht							
L.W. tocht	6-12	12-25	9-12	300-450	700-900	400-750	0,7-1,0
H.W. tocht	2-8	7-15	14-17	150-350	500-700	400-750	0,7-1,0

Tabel XXXXIII

Totale mineralogische en kleimineralen samenstelling van bodem en zwevend materiaal.

	0 20		0 26		0 30	
	Bodem	Zwevend materiaal	Bodem	Zwevend materiaal	Bodem	Zwevend materiaal
Mineralogische samenstelling						
Kwarts	75-85	65-75	71-79	-	83-89	65-75
Veldspaat	8-12	10-15	8-12	-	8-12	10-15
Kleimineralen	8-12	15-20	13-17	-	3-5	15-20
Overige mineralen	-	amfibool	amfibool		amfibool	amfibool
	0 20		0 26		0 30	
	Bodem	Zwevend < 2 μm materiaal	Bodem	Zwevend < 2 μm materiaal	Bodem	Zwevend < 2 μm materiaal
Kleimineralen samenstelling						
Smekiet (Montmorilloniet)	10-15	5-10	25-30	5-10	30-35	0-5
Kaoliniet-chloriet	15-20	15-20	15-20	20-25	10-15	15-20
Illiet	65-75	70-80	50-60	65-75	50-60	75-85

Tabel XXXXIV

Resultaten tocht 26; algemene gegevens. Hoog water Den Helder 22-1 10.31.

Hoog water Terschelling 23-1 12.57.

Positie (Fig. 12)	Tijd	Temp. in 0.1 ^o C	Zoutgehalte in 0.1 ‰ S	Zoutgehalte in 0.001 ‰ S	pH in 0.01	Secchi schijf in 0.05 m	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l
22-1							
T 13	10.40	3.0	27.5	-	7.93	0.70	24.8
SOD	11.10	2.8	25.6	-	7.90	0.75	26.1
DJ	11.30	2.6	25.5	-	-	-	20.0
D 20	12.00	2.4	25.4	-	7.92	1.00	15.3
DAD	12.20	2.0	24.7	-	-	-	25.1
BO 19	12.55	2.0	23.1	-	7.82	-	22.4
BO 29	13.20	1.5	20.3	-	7.93	-	29.4
BS 29	13.45	2.2	26.4	-	7.91	-	21.6
BS 8 ^A	14.20	2.8	29.5	-	-	-	14.0
Vlieree	14.45	4.0	29.4	-	7.96	-	12.1
VL/SG	15.05	3.4	30.1	-	7.96	-	25.7
23-1							
SG 9	9.05	6.5	29.2	-	7.83	-	17.8
O-R	9.35	2.1	29.6	-	7.99	-	28.2
NB-O	9.50	1.7	29.1	-	7.97	-	15.6
O 20	9.55	1.7	27.9	-	7.97	-	26.1
O 22	10.00	1.7	29.0	-	7.96	-	29.3
O 24 ^A	10.05	1.6	29.4	-	7.96	-	28.2
O 26	10.10	1.4	29.4	-	7.97	0.55	23.3
Groene Boei	10.13	-	-	-	-	-	-
O 28	10.16	1.4	29.4	-	7.94	-	38.5
O 30	10.21	1.4	29.4	-	7.95	0.30	58.4
B 5 †	10.23	1.4	29.7	-	7.87	-	80.6
BG 25	10.30	1.6	29.7	-	-	-	84.3
BG 23	10.38	2.1	29.8	-	7.86	-	100.1
BG 19	10.45	2.1	30.2	-	7.89	-	74.6
BG 11	11.00	2.6	30.6	-	7.99	0.40	62.1

Tabel XXXXV

Resultaten tocht 26; metaalgehalten.

Positie (Fig. 12)	Metaalgehalten in $\mu\text{g/l}$ in water		Metaalgehalten van zwevend materiaal in $\mu\text{g/g}$ Cu, Zn en Mn en in % Fe			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Mn	Fe
	T 13	> 30	-	280	445	1310
SOD	9.5	28.0	170	460	1420	1.22
DJ	20.5	29.0	250	550	1300	1.10
D 20	10.5	> 30	260	620	1370	1.19
DAD	5.5	14.5	140	460	1350	1.20
BO 19	6.25	20.25	135	470	1380	1.18
BO 29	6.75	20.75	85	425	1430	1.19
BS 29	2.75	10.5	160	440	1090	1.13
BS 8 ^A	8.25	24.5	465	820	1210	1.07
Vlieree	3.75	14.25	370	910	1980	1.98
VL/SG	12.5	> 30	235	450	1070	1.05
SG 9	8.0	19.5	255	480	980	1.00
O-R	3.75	11.0	140	355	1130	1.15
NB-0	7.25	14.25	350	575	1280	1.28
O 20	7.0	16.0	-	-	-	-
O 22	3.25	11.75	155	360	1250	1.18
O 24 ^A	4.5	16.0	140	390	1240	1.19
O 26	> 30	-	300	535	1200	1.76
Groene Boei	4.75	15.0	-	-	-	-
O 28	2.75	10.75	105	335	1250	1.13
O 30	8.75	32.5	95	300	1180	1.06
BG 0 [†]	2.75	11.75	85	260	1120	1.00
BG 25	3.0	11.5	65	255	1150	1.06
BG 23	9.25	22.5	65	265	1090	0.97
BG 19	2.25	9.75	80	250	1080	0.99
BG 11	8	19.25	80	280	1090	1.00

Tabel XXXXVI

Resultaten tocht 27; algemene gegevens. Hoog water Den Helder 5-3: 7.55.

Hoog water West-Terschelling 6-3: 10.36.

Positie (Fig. 12)	Tijd	Temp. in 0.1° C	Zoutgehalte in 0.1‰ S	Zoutgehalte in 0.001‰ S	pH in 0.01	Secchi schijf in 0.05 m	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l
5-3							
T 2	8.40	4.4	28.3	-	7.88	1.20	7.5
Wr. Boei	8.45	4.1	28.9	29.057	7.71	-	12.0
T 5	9.05	-	-	-	-	-	7.5
T 9	9.15	4.2	28.1	-	7.90	1.30	6.5
T 11	9.35	4.8	27.4	-	7.84	-	6.5
T 13	9.45	4.1	27.8	27.715	7.92	1.10	6.5
T 15	10.00	5.1	25.7	-	7.75	-	7.0
SOD	10.10	5.0	22.9	23.008	7.86	1.15	8.5
DJ	10.45	4.4	23.8	24.041	7.93	-	8.0
D 20	11.10	4.7	20.1	20.604	7.93	1.05	13.0
DAD	11.45	4.2	18.8	19.266	7.94	-	29.0
BO 19	12.20	4.2	16.1	16.343	8.10	0.50	20.0
BO 29	12.50	5.3	14.6	14.343	8.18	0.70	20.0
BS 29	13.15	4.0	21.8	21.864	8.19	0.70	17.5
BS 8 ^A	13.50	4.6	26.5	26.528	7.90	1.50	8.5
Vlieree	14.15	5.0	29.2	29.411	8.10	1.70	10.0
VL/SG	14.35	4.0	29.0	29.016	8.11	1.00	22.0
6-3							
SG 9	6.45	4.5	29.2	29.167	8.16	-	13.5
O-R	7.15	4.2	27.4	26.801	8.23	1.50	10.5
NB-O	7.30	4.1	23.8	23.291	8.23	0.80	20.5
O 20	7.33	4.0	23.8	22.346	-	-	24.0
O 22	7.38	4.3	23.1	23.778	-	-	35.5
O 24 ^A	7.43	4.2	24.0	23.957	-	-	27.0
O 26	7.46	4.4	24.4	24.190	8.19	0.50	32.0
Groene Boei	7.51	4.5	24.3	23.604	-	-	36.0
O 28	7.55	4.4	24.6	24.004	-	-	71.0
O 30	8.00	4.7	24.5	24.113	8.24	0.30	93.0
BG 0 [†]	8.10	4.3	24.2	24.084	-	-	65.0
BG 25	8.15	4.3	24.8	24.510	8.23	-	54.0
BG 23	8.23	4.3	25.3	25.236	-	0.50	55.5
BG 19	8.30	4.4	27.8	27.403	-	-	61.0
BG 11	8.45	4.3	29.4	28.881	8.26	0.40	46.0

Tabel XXXXVII

Resultaten tocht 27; metaalgehalten.

Positie (Fig. 12)	Metaalgehalten in $\mu\text{g}/\text{l}$ in water		Metaalgehalten van zwevend materiaal in $\mu\text{g}/\text{g}$ Cu, Zn en Mn en in % Fe			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Mn	Fe
	T 2	-	-	135	475	1420
Wrakboei	6.75	23.75	290	660	1490	1.50
T 5	-	-	135	300	1600	1.35
T 9	4.75	20.75	230	680	1135	1.33
T 11	-	-	240	240	1270	1.23
T 13	4.75	17.5	380	770	1310	1.50
T 15	8.75	18.5	190	350	1140	1.11
SOD	5.75	15.5	300	730	1280	1.22
DJ	4.0	15.25	320	760	1450	1.27
D 20	6.25	20.75	190	580	1310	1.20
DAD	4.0	15.0	100	400	1480	1.19
BO 19	11.75	19.5	140	520	1370	1.23
BO 29	4.25	14.0	125	550	1410	1.26
BS 29	5.25	13.5	170	390	1070	1.00
BS 8 ^A	9.25	14.5	290	520	1050	1.05
Vlieree	5.0	13.75	200	560	1020	1.06
VL/SG	> 30	20.75	250	340	1130	1.07
SG 9	5	11.75	190	600	1200	1.11
O-R	2.5	8.5	190	420	1040	1.15
NB-0	3.0	8.5	150	360	1050	1.10
O 20	4.0	7.75	110	360	1110	1.07
O 22	3.25	11.0	85	380	1110	1.06
O 24 ^A	5.0	10.0	95	265	1060	1.07
O 26	4.0	7.75	100	280	1100	1.07
Groene Boei	6.75	14.25	110	250	1000	1.02
O 28	5.75	9.0	65	240	1090	1.06
O 30	1.5	8.5	55	240	1100	1.10
BG 0 [†]	4.75	8.5	70	260	970	1.09
BG 25	1.75	7.0	65	250	1000	0.95
BG 23	4.75	10.25	110	315	1000	0.91
BG 19	5.5	8.5	75	250	960	0.85
BG 11	2.5	7.75	65	270	1060	0.96

Tabel XXXVIII

Resultaten wantijtocht; algemene gegevens. Maandag 16-4. Hoog water West-Terschelling 09.06 21.09. Laag water West-Terschelling 2.45 14.58

Positie	Tijd	Temp. in 0.1 ° C	Zoutgehalte in 0.001‰ S	pH in 0.01	Secchi schijf in 0.05 m	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l	Silicaat gehalte in relatieve absorptie eenheden	Diepte in 0.1 m
---------	------	------------------------	----------------------------	---------------	-------------------------------	------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------------

Laagwater tocht: 16-4-'73

WI 3	11.30	7.6	32.731	8.35	1.50	8.3	0.060	-
WM 9	11.50	7.6	32.512	8.45	1.00	16.6	0.044	-
NOM 3	12.05	7.7	32.258	8.45	0.85	26.7	0.046	-
NOM 7	12.20	7.9	31.376	8.50	0.90	14.3	0.039	-
NOM-IB	12.30	8.0	31.025	8.50	1.10	15.4	0.037	-
IB 2	12.35	-	31.056	8.50	-	10.5	0.046	-
IB 4	12.40	8.2	31.171	8.53	1.35	10.8	0.041	-
IB 6	12.45	8.5	31.176	8.53	1.35	10.6	0.043	-
IB 8	12.55	8.5	31.302	8.53	1.45	9.0	0.049	-
IB 3	13.--	8.7	31.358	8.53	1.40	9.4	0.049	-
O 20	13.03	8.7	31.677	8.50	1.40	9.0	0.064	-
O 20A	13.18	8.9	32.286	8.50	1.65	11.5	0.076	-
O 22	13.25	8.7	32.593	8.53	-	18.3	0.064	-
O 24	13.30	8.7	32.584	8.53	1.40	11.9	0.069	-
O 24A	13.48	8.7	32.660	8.53	1.40	9.8	0.077	-
O 26	13.55	8.9	32.526	8.53	1.20	11.7	0.068	-

Ankerstation O 26: 16, 17-4-'73

O 26	16.00	9.9	32.465	8.65	-	6.5	0.090	1.20
O 26	17.00	10.0	32.449	8.70	1.15	11.3	0.105	1.90
O 26	18.00	9.3	32.556	8.43	0.95	12.1	0.078	2.15
O 26	19.00	9.0	32.057	8.50	0.95	11.1	0.068	2.60
O 26	20.00	8.7	31.527	8.55	-	9.8	0.060	2.60
O 26	21.00	8.6	31.304	8.59	-	9.5	0.054	2.60
O 26	22.00	8.7	31.407	8.53	-	7.0	0.063	3.00
O 26	23.00	8.8	31.859	8.50	-	9.1	0.067	2.60
O 26	24.00	8.8	32.518	8.52	-	8.7	0.078	2.30
O 26	01.00	8.9	32.662	8.50	-	7.4	0.078	1.90
O 26	02.00	8.5	32.782	8.55	-	8.2	0.076	1.80
O 26	03.00	8.5	32.756	8.55	-	8.8	0.087	1.50
O 26	04.00	8.4	32.850	8.62	-	14.7	0.076	1.20

Tabel XXXIX

Resultaten wantijtocht; algemene gegevens. Dinsdag 17-4. Hoog water West-Terschelling: 09.53 21.43. Laag water West-Terschelling: 03.19 15.31.

Positie	Tijd	Temp. in 0.1° C	Zout- gehalte in 0.001‰ S	pH in 0.01	Secchi schijf in 0.05 m	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l	Silicaat gehalte in relatieve absorptie eenheden	Diepte in 0.1 m
Hoog water tocht 17-4-'73								
NB 2	9.30	7.6	32.499	-	1.10	12.3	0.043	-
NB 4	9.35	7.6	32.454	-	0.95	11.6	0.034	-
NB 6	9.40	7.8	31.729	-	0.95	17.0	0.038	-
NB 8	9.45	7.7	31.854	-	1.40	13.1	0.043	-
NB 3	9.50	7.9	31.526	-	1.30	16.1	0.035	-
O 20	9.53	7.9	31.563	-	1.35	15.7	0.045	-
O 20A	9.57	8.1	31.275	-	1.30	14.5	0.045	-
O 22	10.00	8.3	31.225	-	1.50	9.9	0.049	-
O 24	10.05	8.5	31.285	-	1.00	15.0	0.058	-
O 24A	10.08	8.5	31.364	-	0.90	14.6	0.058	-
O 26	10.13	8.4	31.653	-	1.10	14.3	0.080	-
Groene Boei	10.18	8.5	32.550	-	0.90	18.8	0.089	-
O 28	10.25	8.7	32.688	-	0.50	-	0.058	-
O 30	10.28	7.8	33.000	-	0.65	24.6	0.058	-
DG 0 †	10.33	7.8	32.937	-	0.75	20.7	0.050	-
DG 25	10.40	7.8	33.139	-	0.95	14.8	0.056	-
DG 23	10.45	7.8	33.195	-	1.10	15.7	0.052	-
DG 19	10.50	7.7	33.352	-	1.00	14.2	0.045	-
Ankerstation O 30: 17-4-'73								
O 30	12.00	8.1	33.022	-	0.70	25.7	0.055	1.60
O 30	13.00	-	32.832	-	0.35	51.5	0.060	1.00
O 30	14.00	8.7	32.816	-	0.20	65.0	0.064	0.90
O 30	15.00	9.0	32.638	-	0.20	70.0	0.072	0.60
O 30	16.00	9.0	32.485	-	0.20	160.0	0.100	0.60
O 30	17.00	9.1	32.511	-	0.10	123.0	0.112	0.20
O 30	18.00	8.9	32.540	-	0.10	107.0	0.106	0.30
O 30	19.00	8.8	32.459	-	0.15	75.0	0.087	1.40
O 30	20.00	8.4	33.257	-	0.30	54.5	0.070	1.80
O 30	21.00	8.2	33.034	-	-	30.0	0.058	2.10
O 30	22.00	7.8	33.082	-	-	24.0	0.048	2.50
O 30	23.00	7.8	33.053	-	-	19.7	0.046	2.20
O 30	24.00	-	33.059	-	-	20.3	0.049	1.80

Tabel L

Resultaten wantijtocht; algemene gegevens. Woensdag 18-4. Hoog water West-Terschelling: 10.02 22.13. Laag water West-Terschelling: 03.49 16.05.

Positie	Tijd	Temp. in 0.1° C	Zout- gehalte in 0.001‰ S	pH in 0.01	Secchi schijf in 0.05 m	Hoeveelheid zwevend materiaal in mg/l	Silicaat gehalte in relatieve absorptie eenheden	Diepte in 0.1 m
---------	------	-----------------------	------------------------------------	------------------	----------------------------------	------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------------

Ankerstation NB 6: 18-4-'73

NB 6	07.30	8.0	18	-	0.85	18.8	0.044	3.60
NB 6	08.30	8.0		-	0.80	-	0.051	3.10
NB 6	09.30	7.7		-	0.95	29.3	0.050	7.10
NB 6	10.30	7.7		-	1.20	14.2	0.043	7.60
NB 6	11.30	7.9		-	1.15	15.8	0.045	8.00
NB 6	12.30	8.5		-	0.95	17.3	0.047	7.20
NB 6	13.30	8.6		-	0.90	18.5	0.061	6.50
NB 6	14.30	8.9		-	1.00	13.1	0.060	7.20
NB 6	15.30	8.6		-	0.95	18.7	0.081	7.00
NB 6	16.30	8.6		-	0.90	24.9	0.078	6.00
NB 6	17.30	8.2		-	1.00	24.2	0.083	6.70
NB 6	18.30	8.2		-	0.70	17.3	0.077	3.00
NB 6	19.30	8.1		-	0.90	14.0	0.066	8.10

Tabel LI

Resultaten wantijtocht; metaalgehalten.

Positie	Metaalgehalten in water in µg/l		Metaalgehalten van zwevend materiaal in µg/g Cu, Zn en Mn en in % Fe				
	Cu	Zn	Cu	Zn	Mn	Fe	
VM 3	Laag water 9.75	16-4-73 23.0	360	1080	300	0.67	
VM 9	7.5	18.0	210	570	630	0.86	
NOM 3	9.75	13.75	190	450	730	0.85	
NOM 7	8.0	18.0	210	590	560	0.58	
NOM/MB	18.25	21.5	290	650	710	0.86	
MB 2	9.25	25.75	330	810	570	0.95	
MB 4	11.25	13.0	280	740	510	0.75	
MB 6	10.25	15.5	425	850	660	0.93	
MB 8	7.0	14.0	390	830	560	0.89	
MB 3	13.0	35.5	430	1060	530	0.85	
0 20	8.0	13.25	330	890	560	0.78	
0 20A	8.25	21.75	390	1870	480	0.86	
0 22	6.75	13.5	190	460	380	0.55	
0 24	7.0	14.5	250	670	630	0.90	
0 24A	9.0	13.5	410	870	560	0.79	
0 26	7.25	12.5	430	770	470	0.75	
Ankerstation 0 26: 16,17-4-'73							
0 26	4.5	11.0	540	1000	690	0.87	
0 26	6.0	13.0	520	1150	490	1.13	
0 26	6.5	9.0	290	700	460	0.71	
0 26	5.5	8.75	270	540	500	0.85	
0 26	6.75	7.5	310	710	510	0.66	
0 26	11.75	9.75	420	790	630	0.92	
0 26	6.75	11.0	430	860	430	0.67	
0 26	11.75	10.25	330	600	390	0.54	
0 26	3.5	9.75	340	750	400	0.55	
0 26	6.5	10.0	410	810	610	0.80	
0 26	7.0	15.25	430	790	610	0.66	
0 26	5.25	13.0	400	740	570	1.10	
0 26	8.0	12.75	310	610	610	0.90	

Tabel III

Resultaten wantijtocht; metaalgehalten.

Positie	Metaalgehalten in water in µg/l		Metaalgehalten van zwevend materiaal in µg/g Cu, Zn en Mn en in % Fe			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Mn	Fe
Hoog water tocht 17-4-'73						
NB 2	10.0	20.0	330	730	730	0.80
NB 4	9.75	11.0	260	690	690	0.72
NB 6	4.5	8.25	180	500	440	0.62
NB 8	3.75	8.25	230	725	1030	1.06
NB 3	6.25	7.0	220	560	500	0.64
0 20	5.0	10.25	260	610	800	0.85
0 20A	6.0	8.75	135	240	700	0.70
0 22	6.0	14.75	250	760	710	0.94
0 24	4.25	10.75	330	730	630	0.84
0 24A	8.75	12.5	310	820	550	0.89
0 26	7.5	11.5	350	660	450	0.59
Groene Boei >30.0		13.5	480	500	370	0.62
0 28	-	-	-	-	-	-
0 30	6.0	7.0	180	350	450	0.64
BG 0	3.75	9.5	140	410	560	0.66
BG 25	3.75	8.5	300	610	680	0.95
BG 23	3.0	8.5	220	510	510	0.70
BG 19	2.5	10.0	250	600	670	0.74
Ankerstation 0 30: 17-4-'73						
0 30	4.75	12.25	160	390	525	0.73
0 30	4.5	10.0	90	310	580	0.86
0 30	4.0	9.5	90	290	560	0.90
0 30	3.5	8.75	90	270	445	0.71
0 30	3.75	15.75	50	200	390	0.69
0 30	5.0	12.0	70	260	490	0.76
0 30	4.5	15.25	60	240	450	0.57
0 30	2.75	17.5	90	330	450	0.79
0 30	4.5	18.25	90	290	490	0.82
0 30	19.25	>30.0	300	410	480	1.08
0 30	9.75	23.75	190	440	520	1.08
0 30	6.5	15.75	150	430	635	1.19
0 30	2.25	10.25	150	270	250	0.34

Tabel LIII

Resultaten wantijtocht; metaalgehalten.

Positie	Metaalgehalten		Metaalgehalten van zwevend materiaal			
	in water in $\mu\text{g}/\text{l}$		in $\mu\text{g}/\text{g}$ Cu, Zn, Mn en in % Fe			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Mn	Fe
Ankerstation NB 6: 18-4-'73.						
NB 6	4.75	10.0	160	430	740	0.70
NB 6	14.5	> 30.0	-	-	-	-
NB 6	5.75	11.5	120	260	340	0.37
NB 6	4.25	12.75	250	560	700	0.79
NB 6	4.75	9.5	160	380	380	0.41
NB 6	4.75	9.25	150	520	720	0.78
NB 6	6.25	12.0	190	600	650	0.81
NB 6	27.0	> 30.0	530	730	460	0.84
NB 6	1.0	4.5	110	480	560	0.62
NB 6	4.0	12.0	160	380	340	0.63
NB 6	4.0	16.75	160	350	310	0.48
NB 6	3.0	5.25	150	490	670	0.92
NB 6	3.75	8.75	210	710	820	1.02

- A: motor
- B: aan-uit
- C: ontluchttings kranen voor 1 tot 4
- D: filterhouders voor 1 tot 4
- E: drukmeter
- 1 t/m 4: 1,2 liter monsterpijpen met perspex bekleed

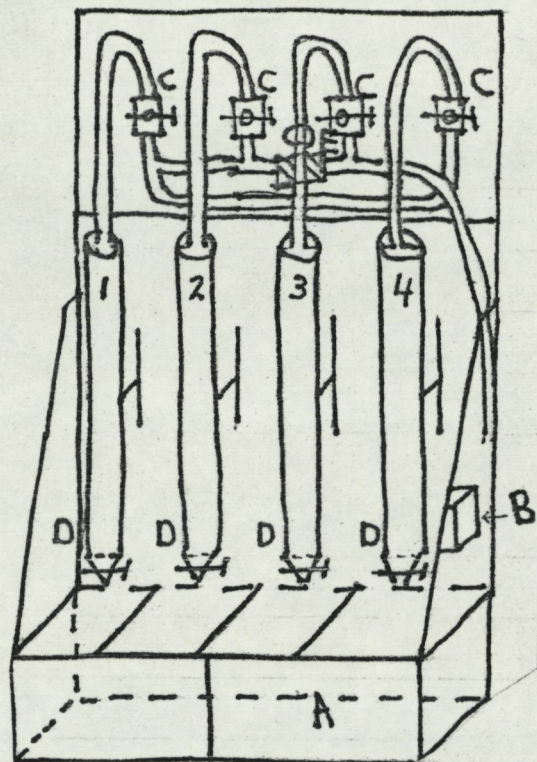


Fig.1 Schematische tekening drukfiltratieapparaat

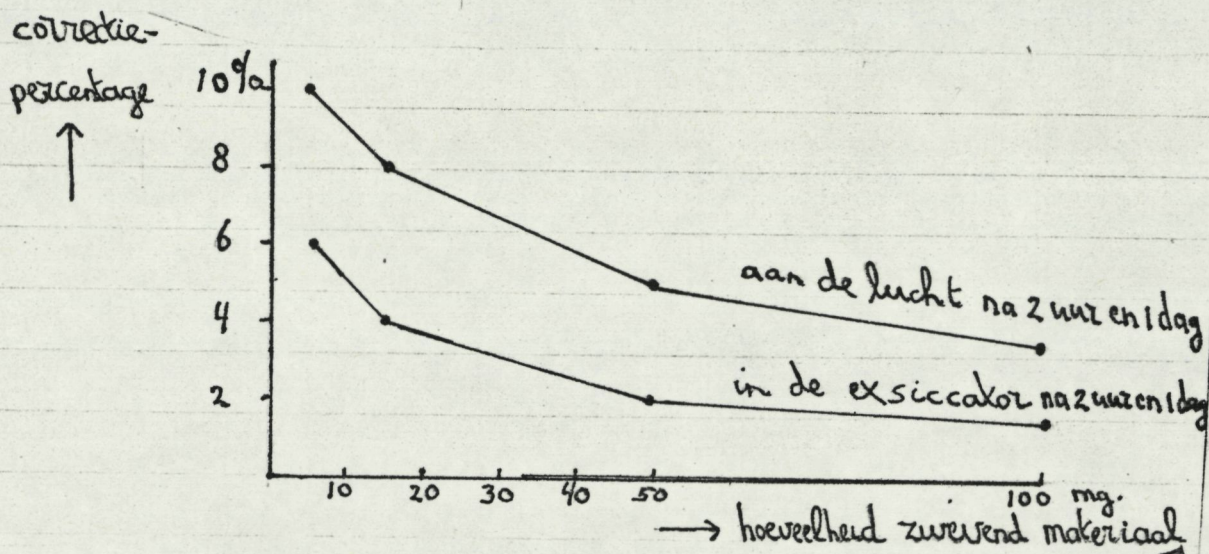
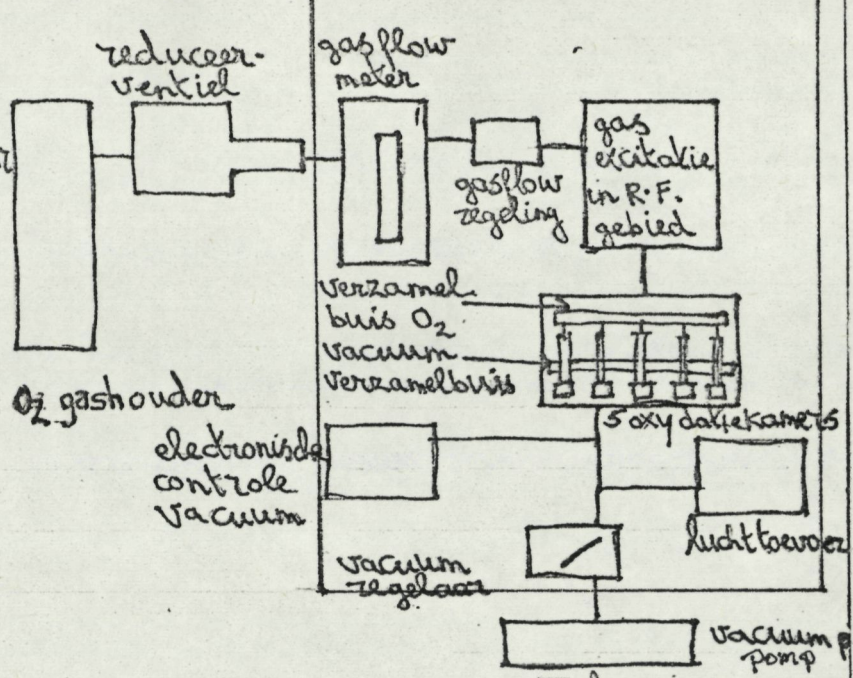


Fig.2 Gewichtscorrectie percentage voor aan de lucht of in de exsiccator afgehoelde filters als functie van de hoeveelheid zwevend materiaal.

Fig. 3 Schematische tekening lage temperatuur verasser.
Pneumatisch schema
L.T.A. 600 (Tracerlab)



Electronisch schema L.T.A. 600
(Tracerlab)

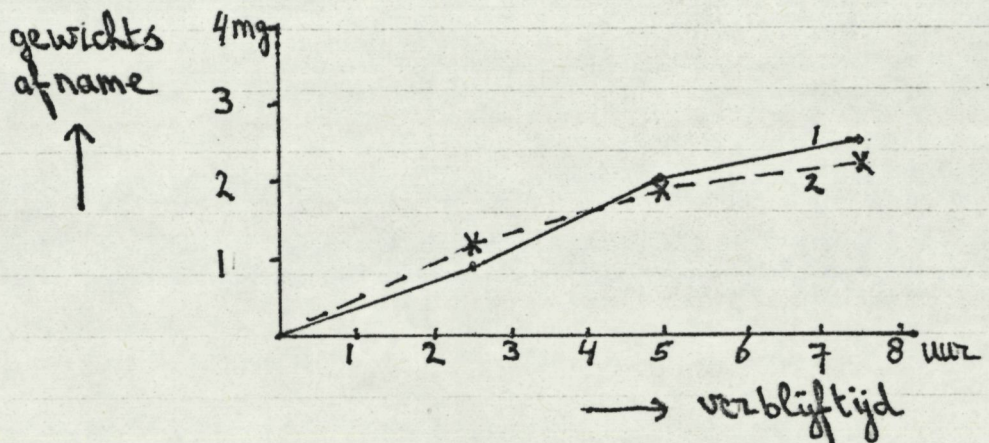
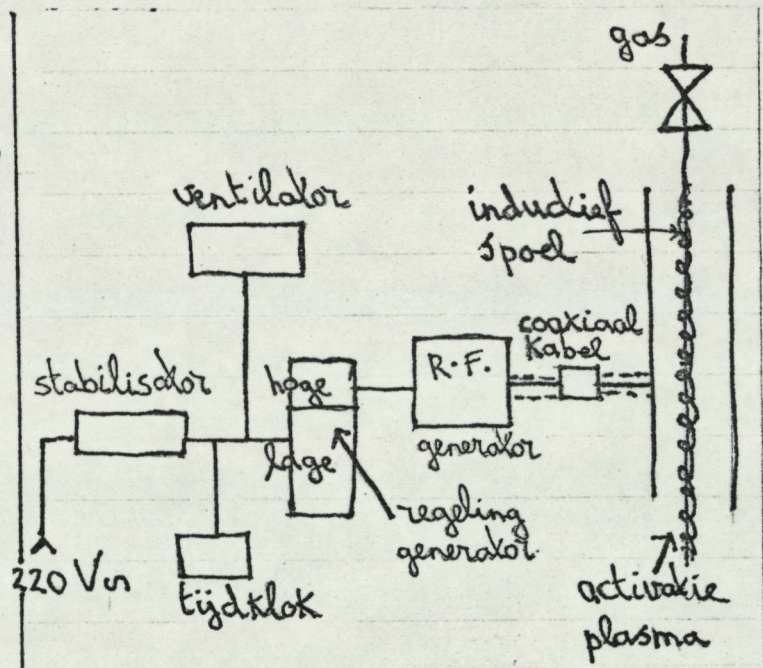


Fig. 4 Gewichtsafname van filters als functie van de verblijftijd in de lage temperatuur verasser.

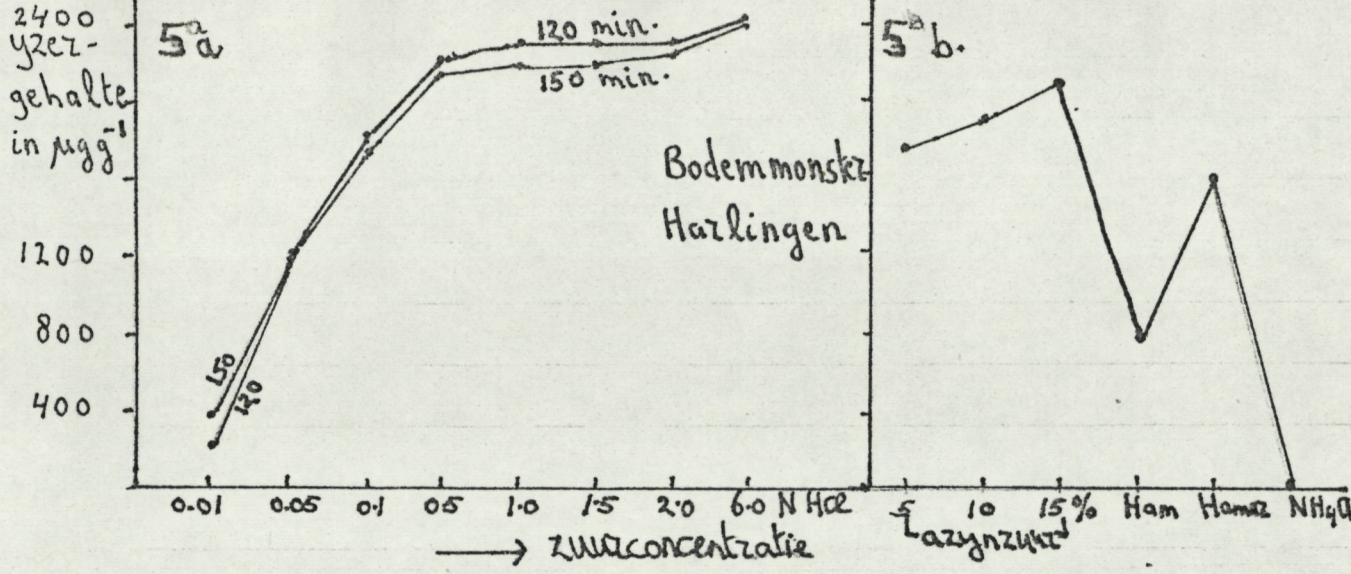


Fig. 5a Yzergehalte na 120 en 150 min extractie als functie van verschillende zoutzuurconcentraties.

Fig. 5b Idem als functie van azijnzuur, hydroxylamine (ham.), Hydroxylamine-Azijnzuur (HamAc.) en ammoniumacetaat (NH_4Ac)

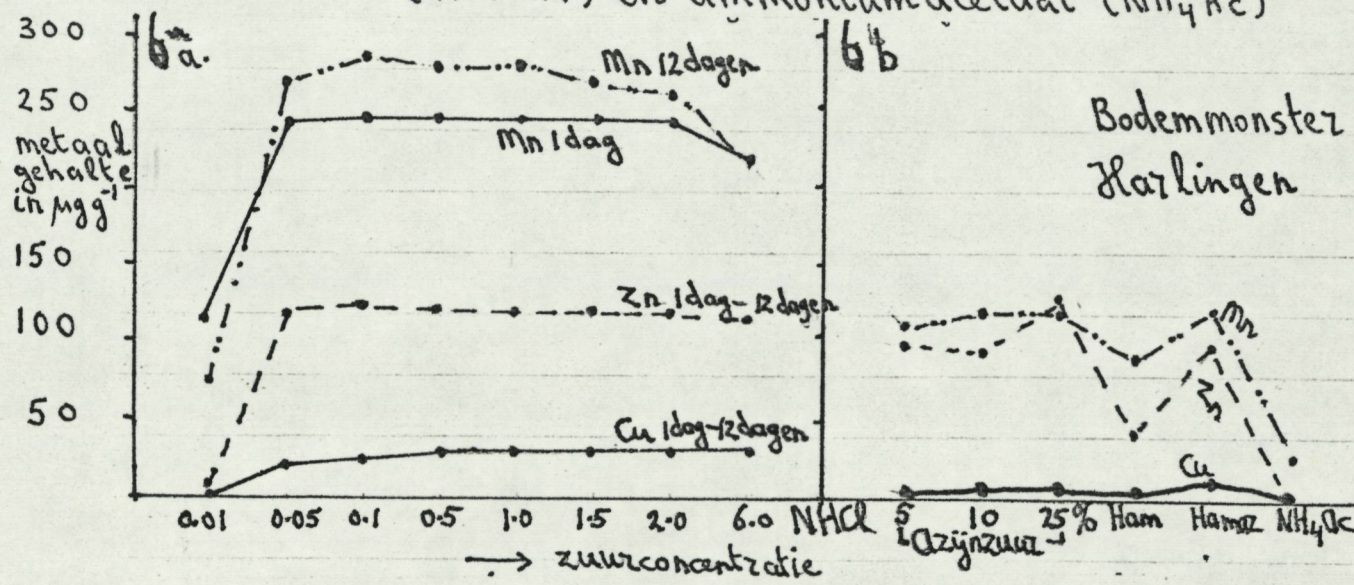


Fig. 6a Koper-, zink- en mangaan gehalte na 1 dag en 12 dagen leachen als functie van de zoutzuurconcentratie.

Fig. 6b Idem als functie van azijnzuur, ham, HamAc en NH_4Ac .

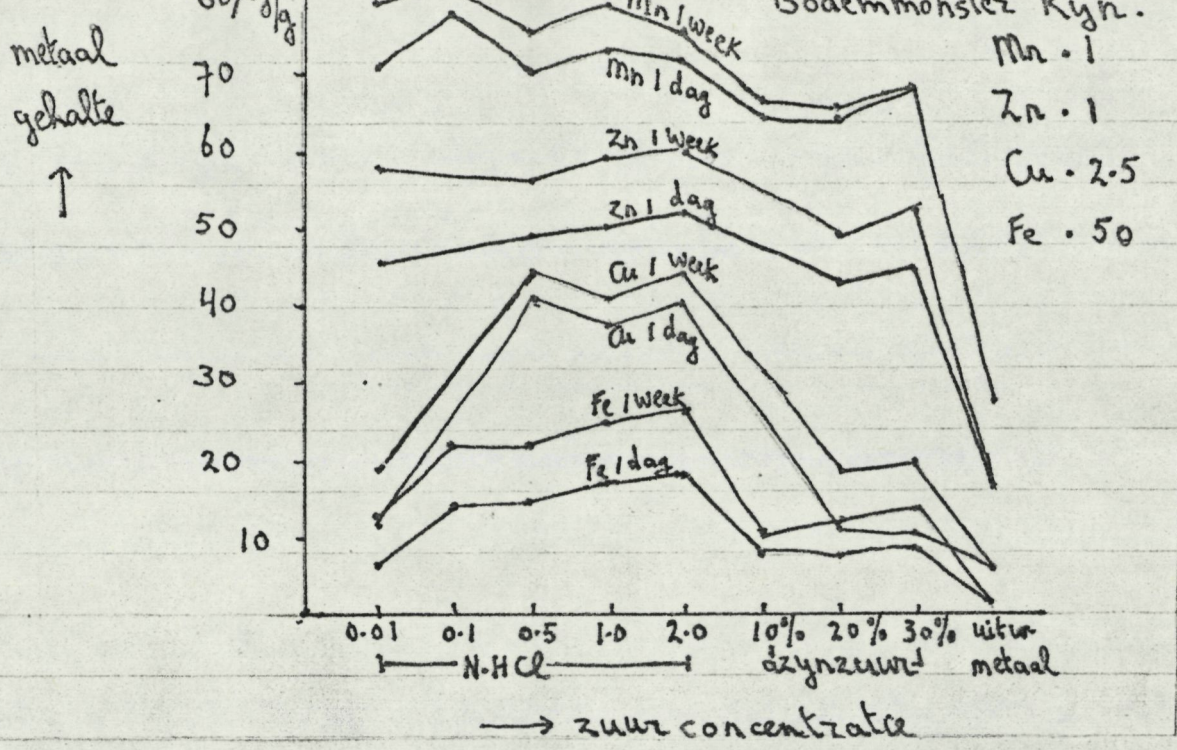


Fig. 7 Koper-, zink-, mangaan- en ijzergehalte na 1 dag en 1 week leachen als functie van zoutzuur, azijnzuur en NH_4Ac .

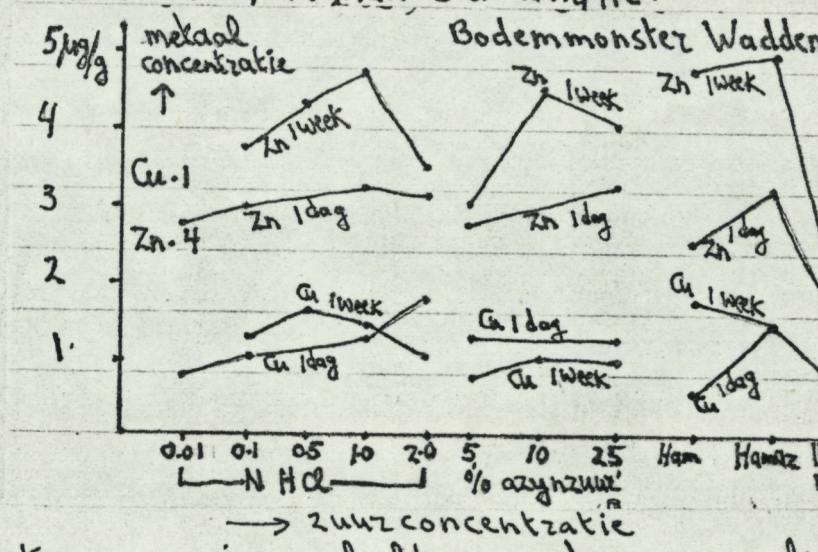
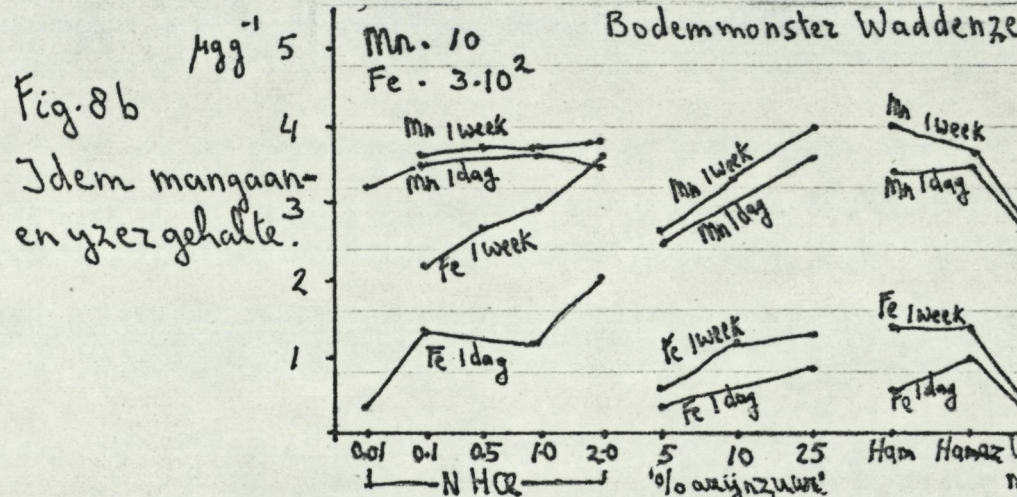


Fig. 8 a Koper- en zinkgehalte na 1 dag en 1 week leachen als functie van zoutzuur, azijnzuur, ham, HamAZ en NH_4Ac .



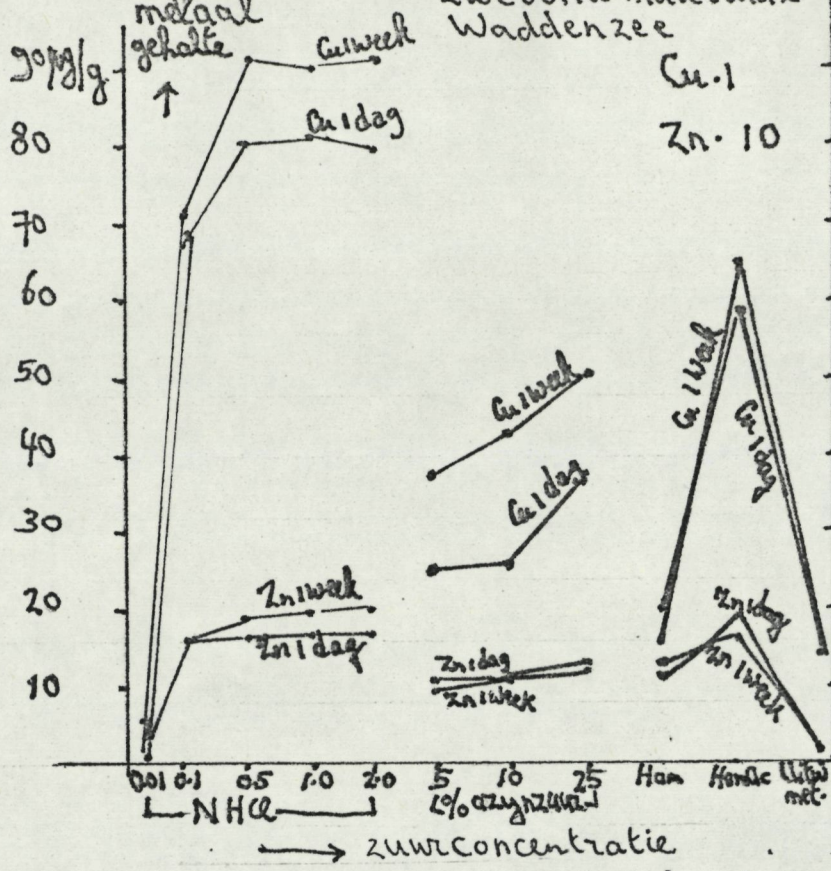


Fig. 9a.
Koper- en zink-
gehalte na 1 dag
en 1 week leache
als functie van
zoutzuur, azijn-
zuur, ham, HamAz
en NH₄Ac.

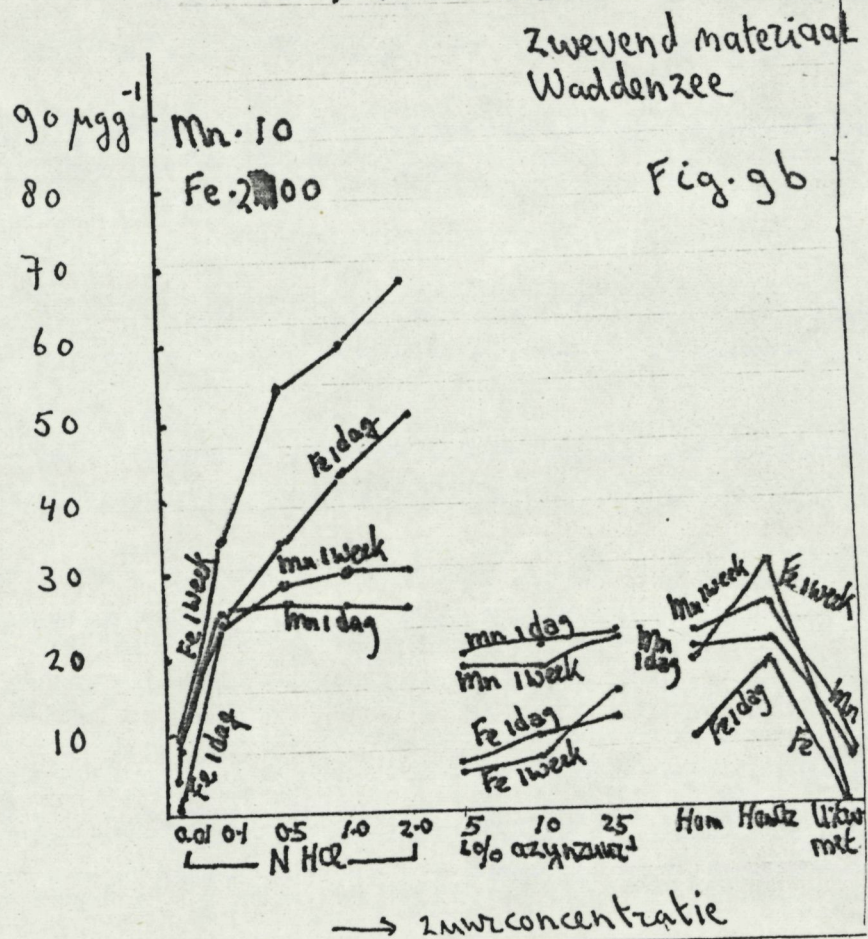


Fig. 9b. Idem
mangaan- en ijz-
gehalte.

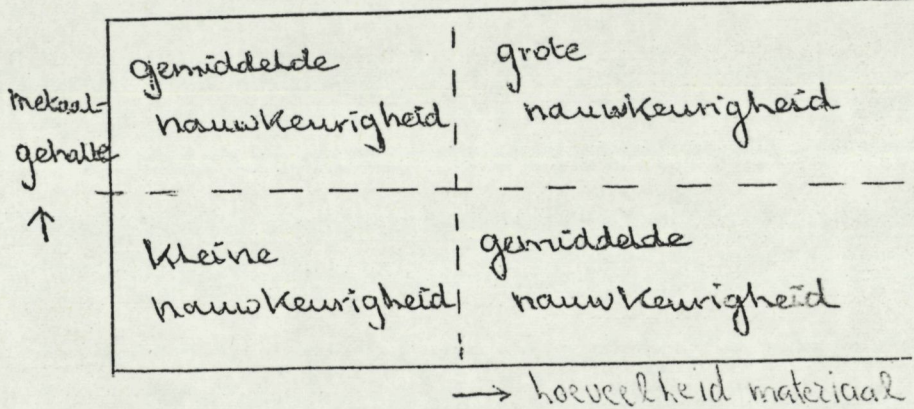


Fig. 10. Schema-
tische weergave
verband nauwkeuri-
gehalte, metaalgehal-
en hoeveelheid
zwevend materiaal

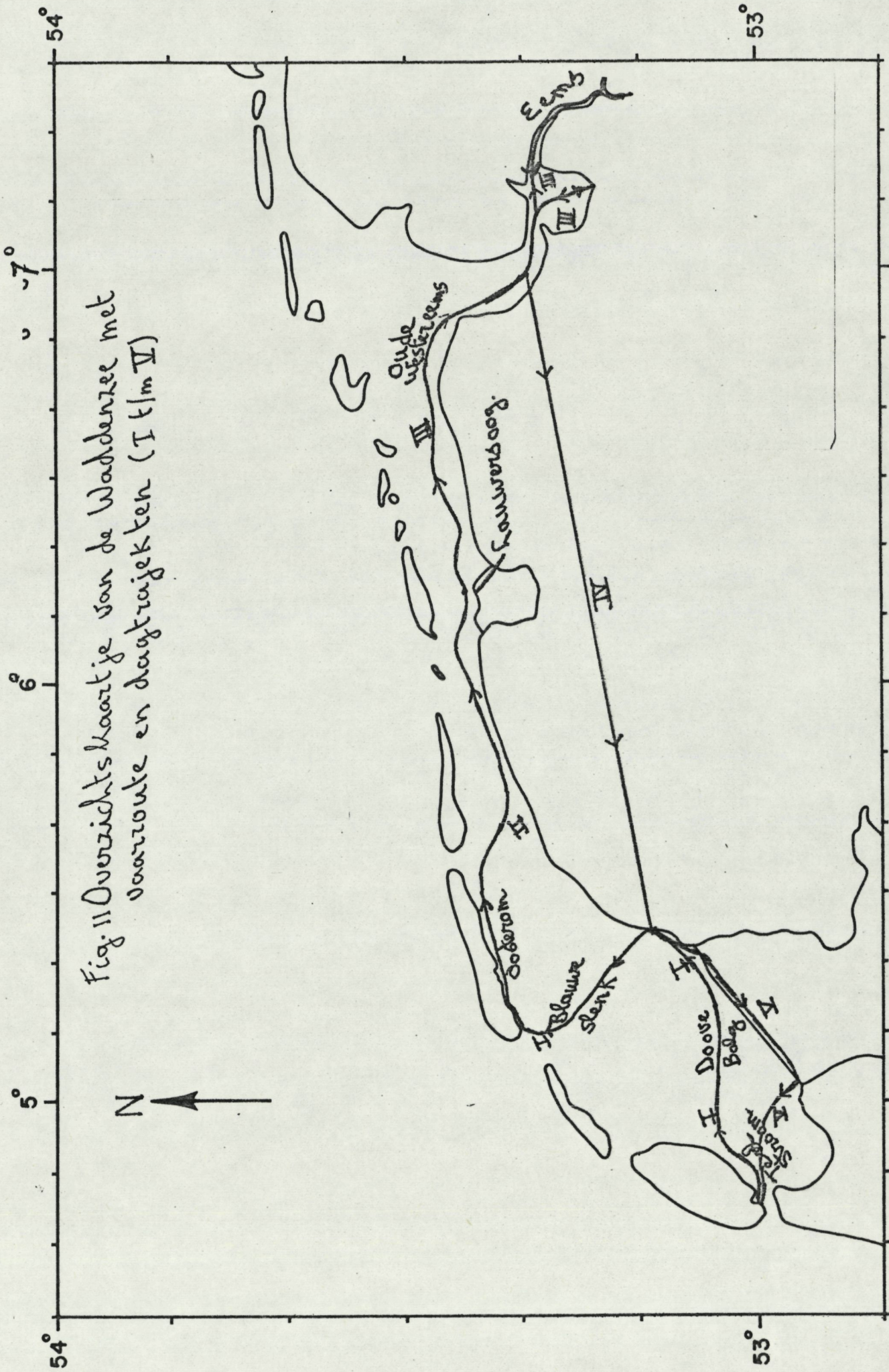


Fig. 11 Overzichtskaartje van de Waddenzee met vaartrouke en dagtrajekten (I t/m IV)

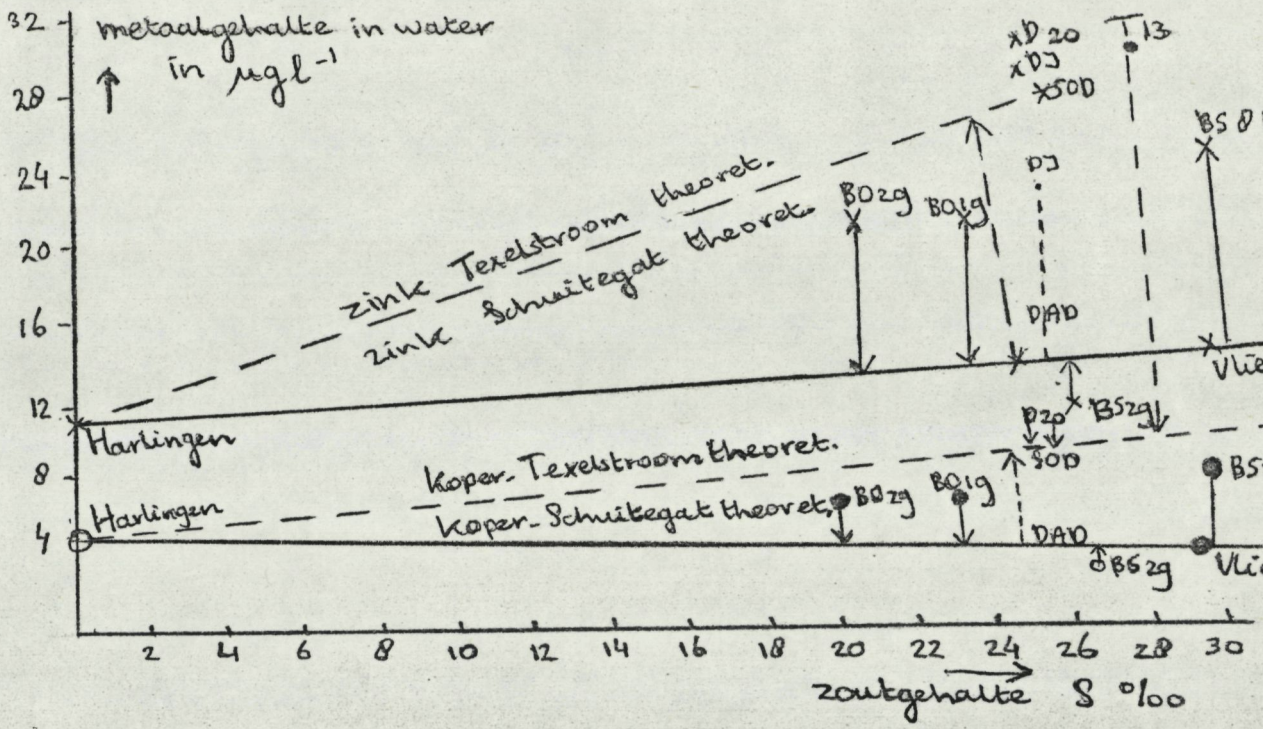


Fig. 13. Theoretische-werkelijke situatie tocht 26.



Fig. 14. Theoretische-werkelijke situatie tocht 27.

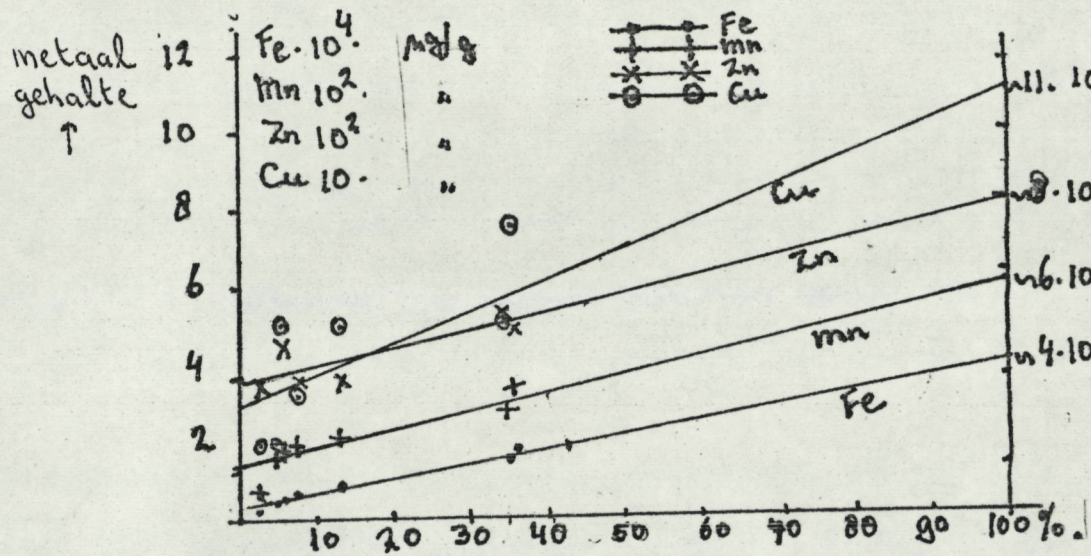


Fig. 15. Percentage < 16 μm - totale metaal gehalte voor 7 bodemonster van het Terschellingse wantij.

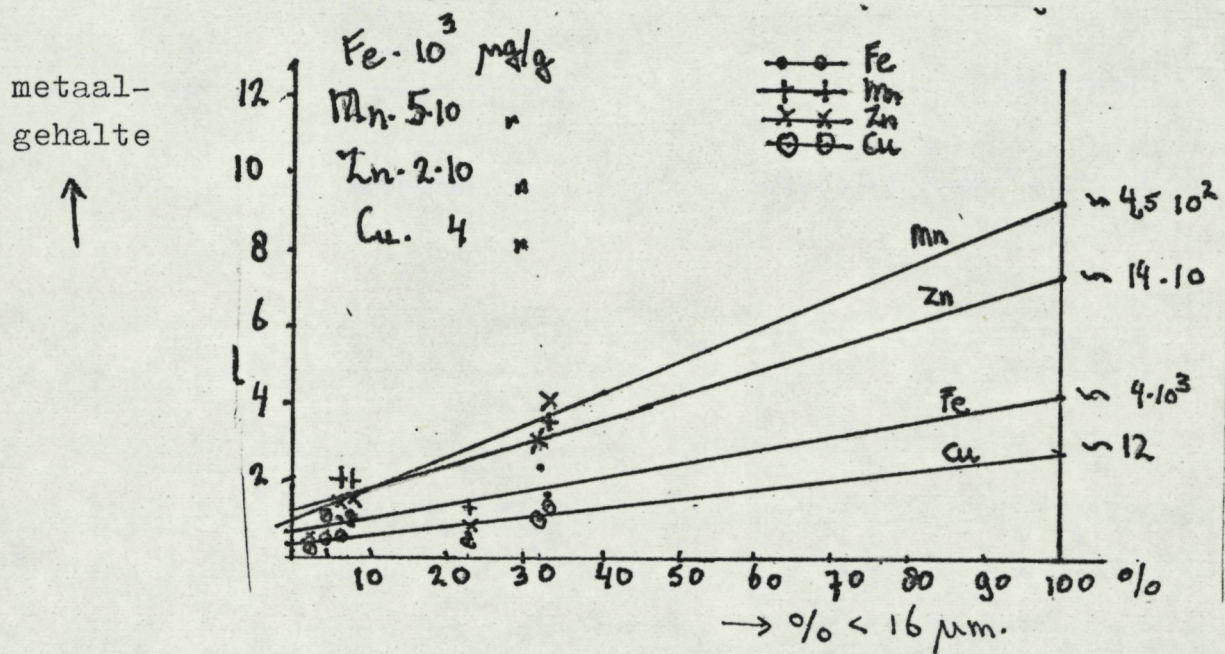


Fig. 16. Idem als fig. 15 voor met 0.1 N HCl geëxtraheerde metaalgehalte.

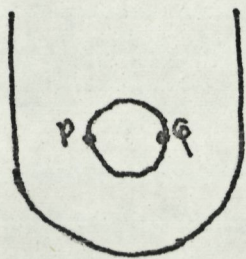


Fig. 17. Vergrote weergave telbuis Coulter-Counter. PQ = 100 of 280 μm .

Voor betekenis letters zie tekst:

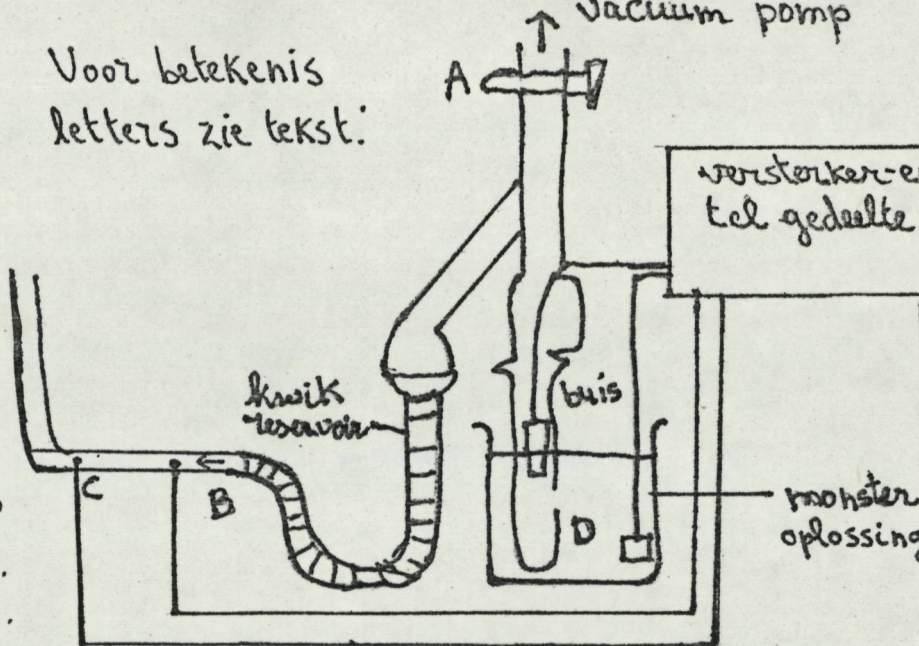


Fig. 18. Schematische weergave Coulter-Counter.

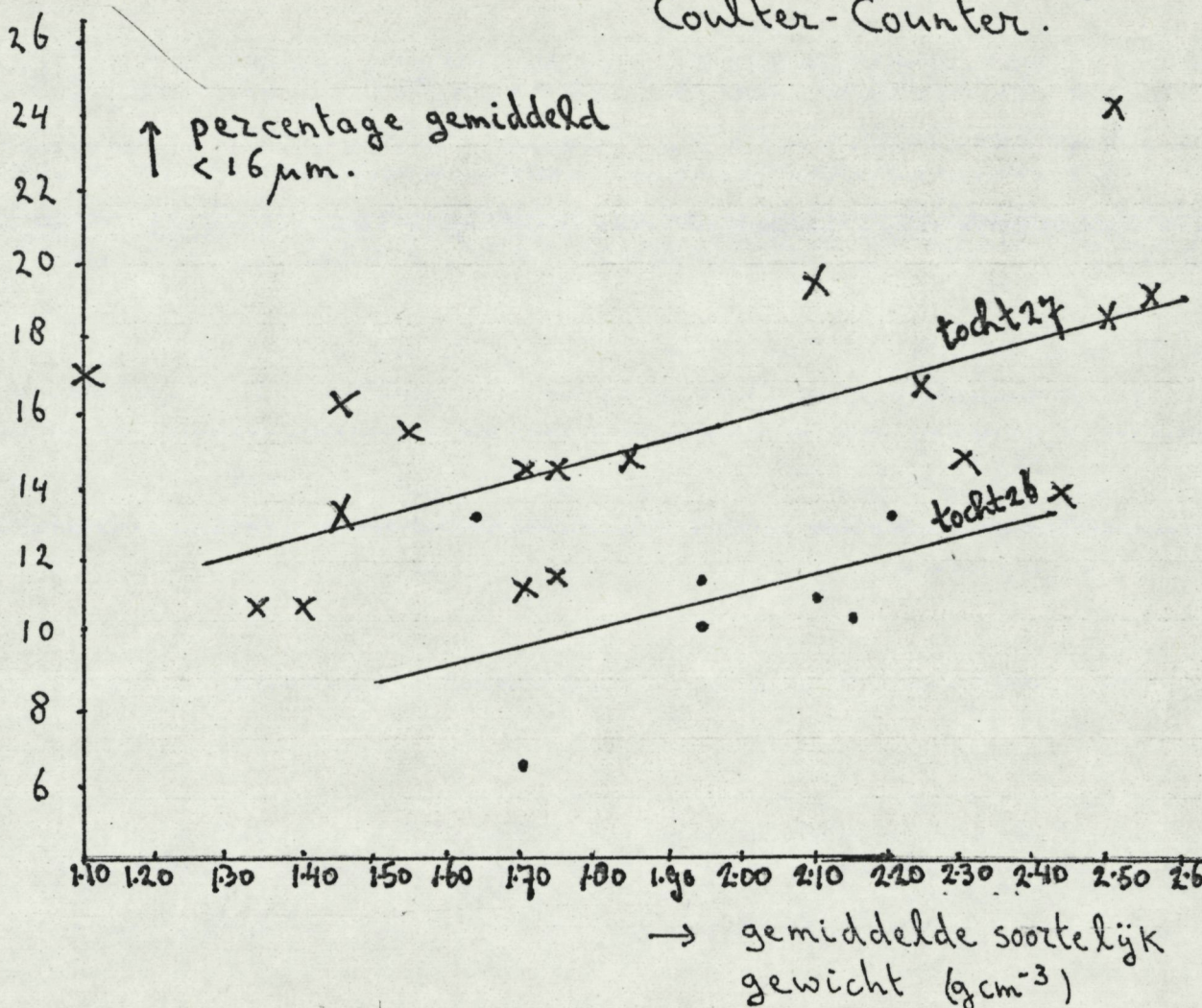


Fig. 19. Relatie berekende soortelijk gewicht-gemiddelde percentage < 16 μm voor tocht 26 en 27.

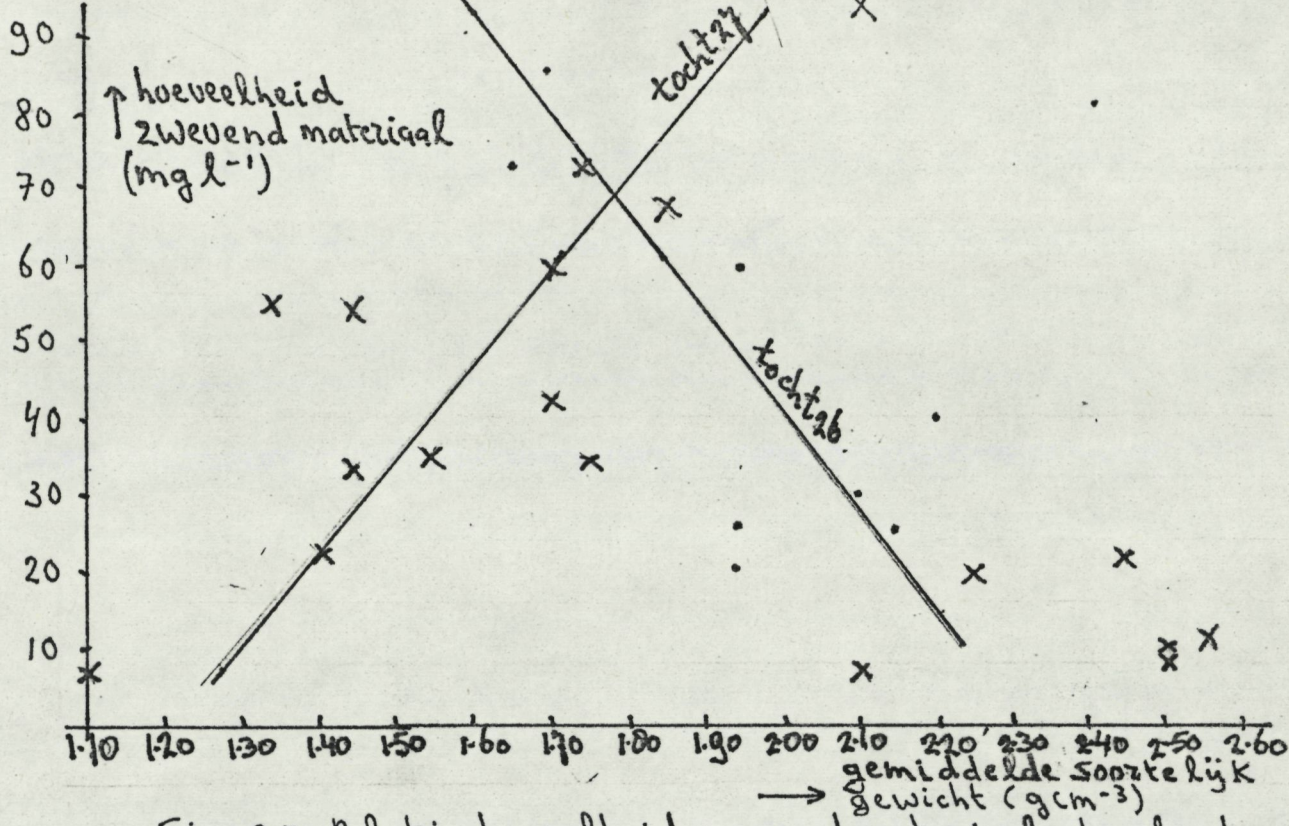
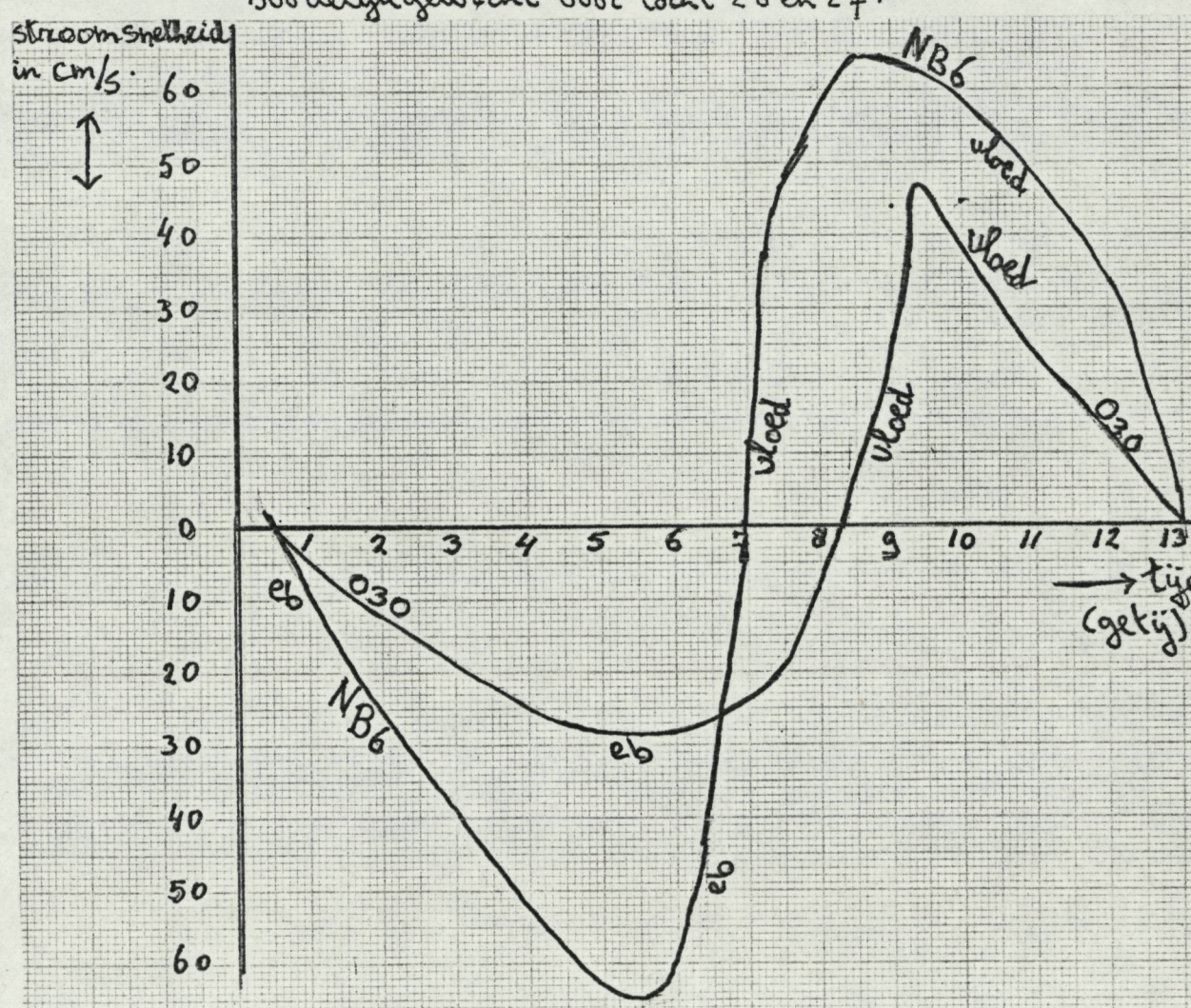
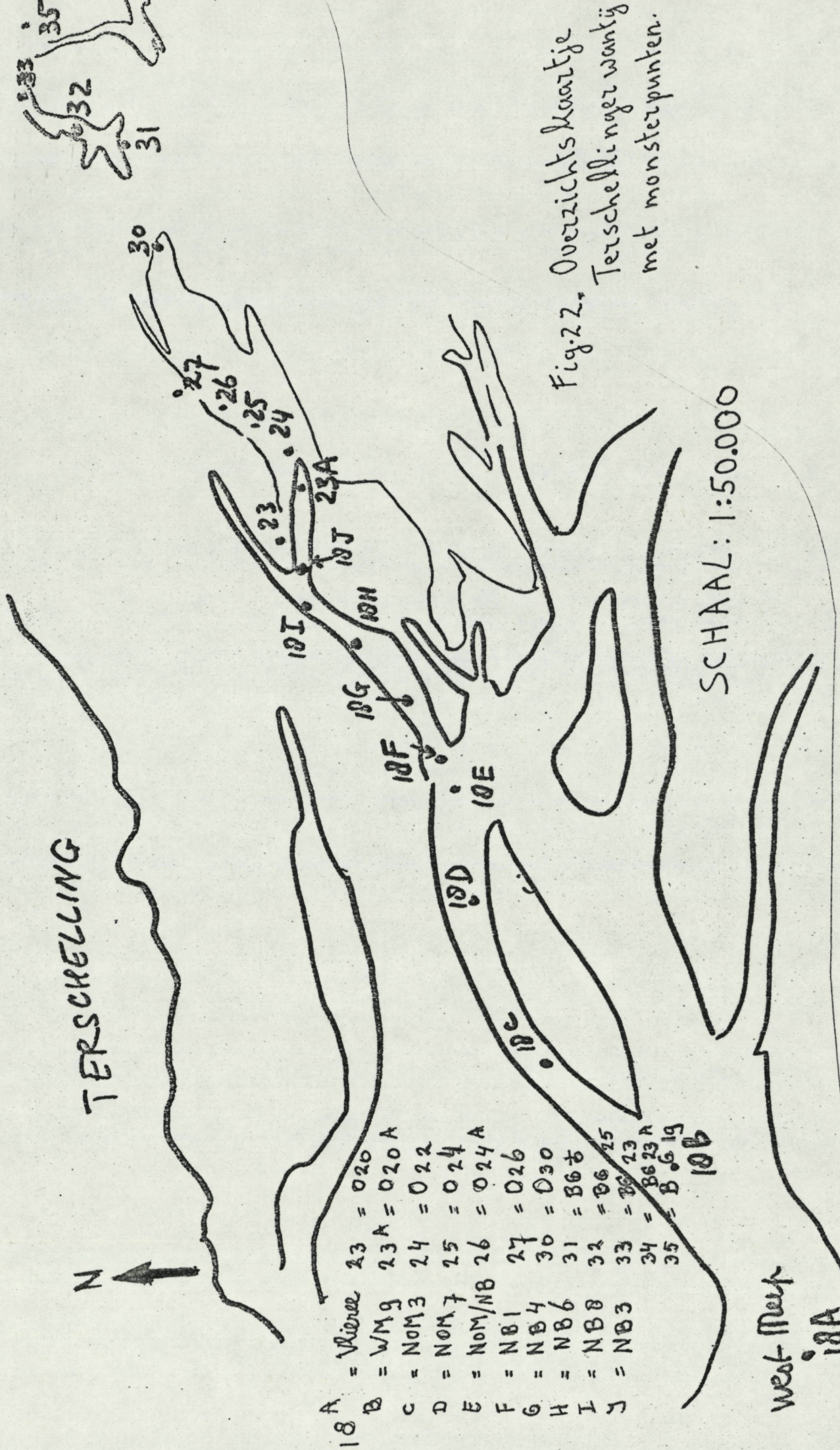


Fig. 20, Relatie hoeveelheid zwevend materiaal - berekende soortelijkgewicht voor tocht 26 en 27.



Figuur 21. Stroomsnelheids diagrammen van NB6 en O30.



Terschelling



- 18 A = Vierde 23 = 020
- 18 B = WMg 23A = 020 A
- 18 C = NOM3 24 = 022
- 18 D = NOM7 25 = 024
- 18 E = NOM/NB 26 = 024 A
- 18 F = NB1 27 = 026
- 18 G = NB4 30 = 030
- 18 H = NB6 31 = B6b
- 18 I = NB8 32 = B6 25
- 18 J = NB3 33 = B6 23
- 18 K = B6 23 A
- 18 L = B6 19
- 18 M = B6 19
- 18 N = B6 19
- 18 O = B6 19
- 18 P = B6 19
- 18 Q = B6 19
- 18 R = B6 19
- 18 S = B6 19

SCHAAL: 1:50.000

Fig. 2. Overzichtskaartje Terschelling met monsterpunten.



West-Nord

18A

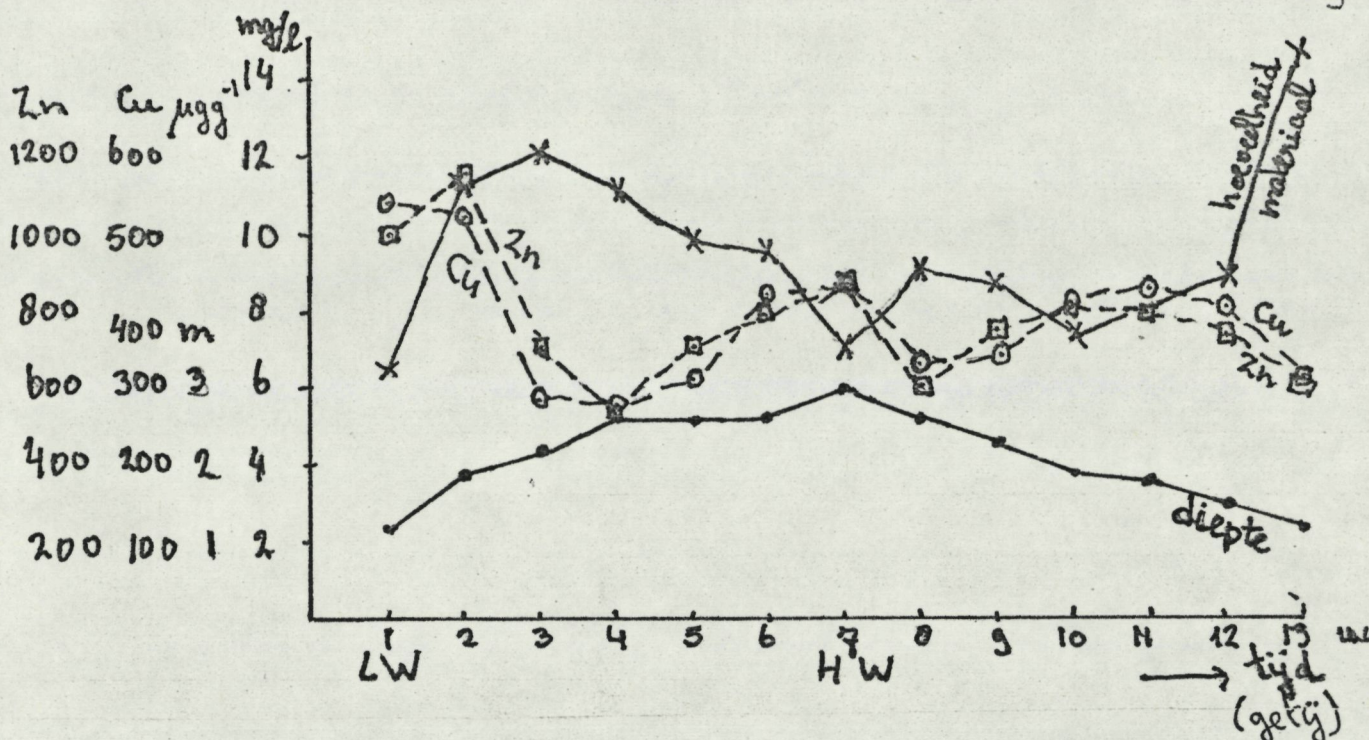


Fig. 23a. Ankerstation 026. Hoeveelheid zwevend materiaal in mg l^{-1} . Metaalgehalten in $\mu\text{g g}^{-1}$. Diepte in m. Verloop van de grootheden gedurende een getijperiode

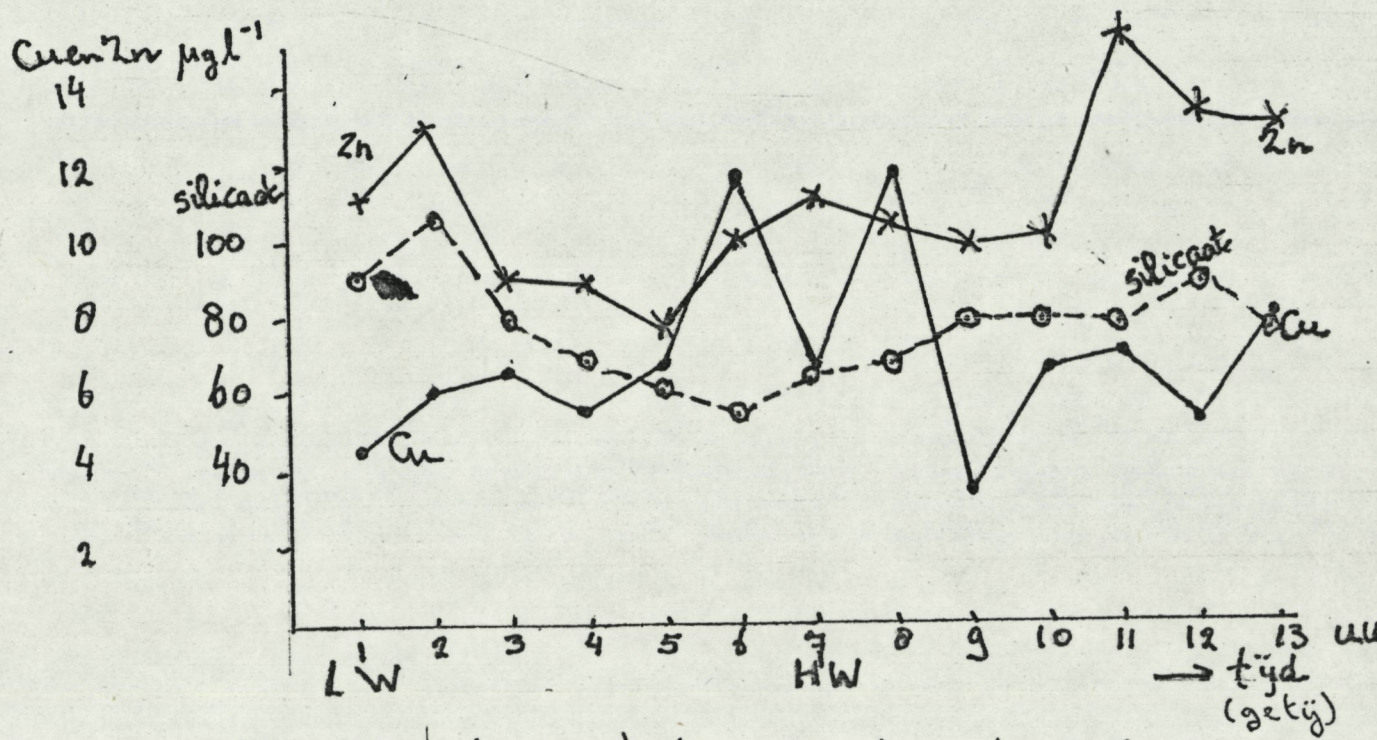


Fig. 23b. Ankerstation 026. Metaalgehalten in $\mu\text{g l}^{-1}$. Silicaat gehalte in 10^{-3} relatieve absorptie eenheden. Verloop gedurende een getijperiode.

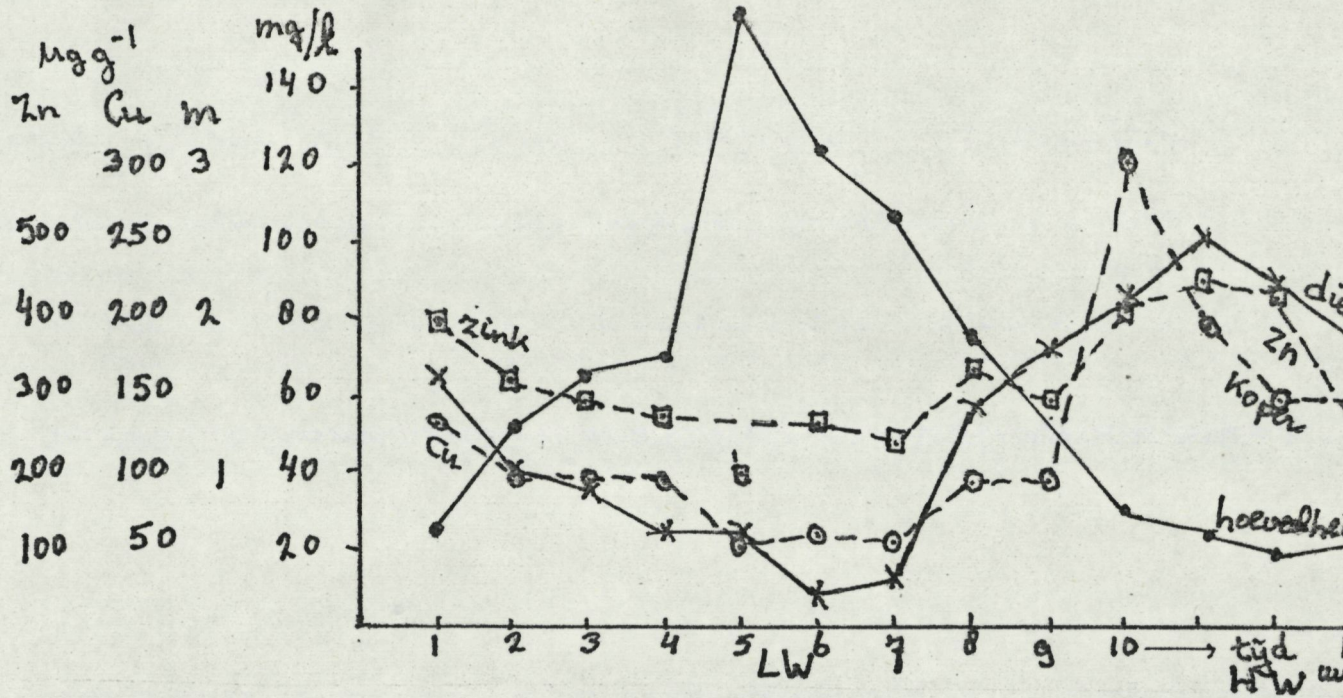


Fig. 24a.

Ankerstation 030. Hoewelheid zwevend materiaal in $mg\ l^{-1}$. Metaalgehalten in $mg\ g^{-1}$. Diepte in m. Verloop gedurende een getijperiode.

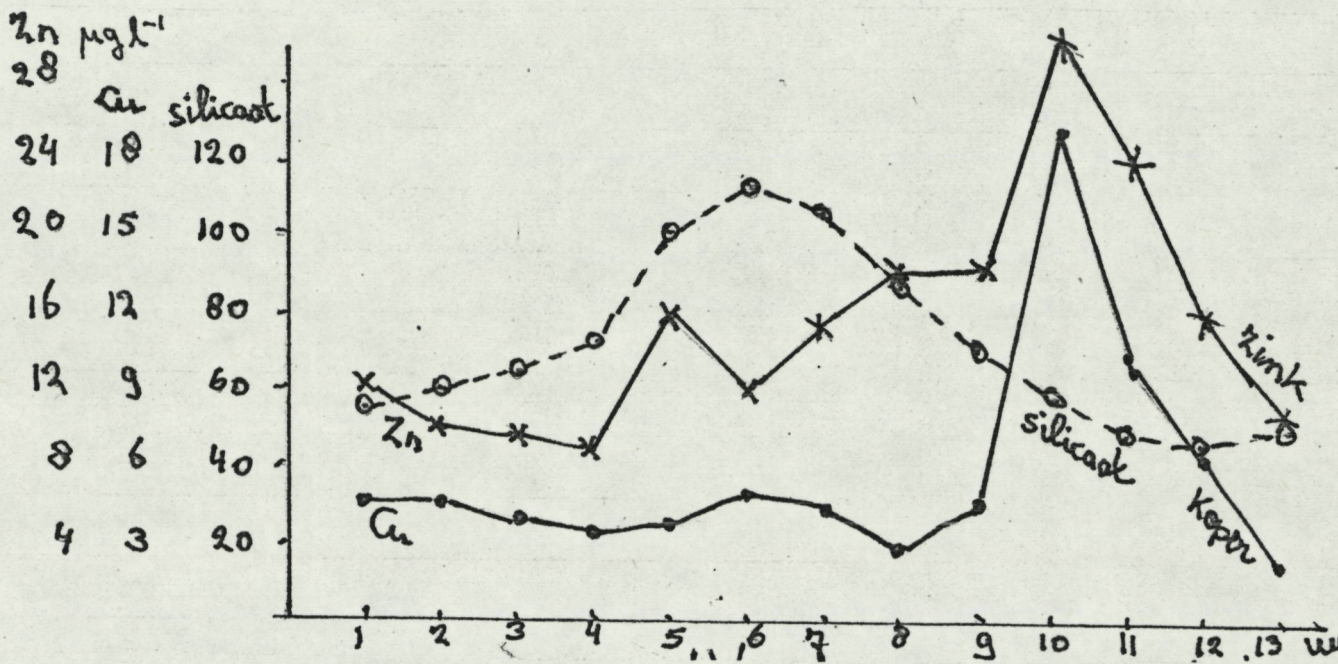


Fig. 24b.

Ankerstation 030. Metaalgehalten in $mg\ l^{-1}$. Silicaat in 10^{-3} relatieve absorptie-eenheden. Verloop gedurende een getijperiode.

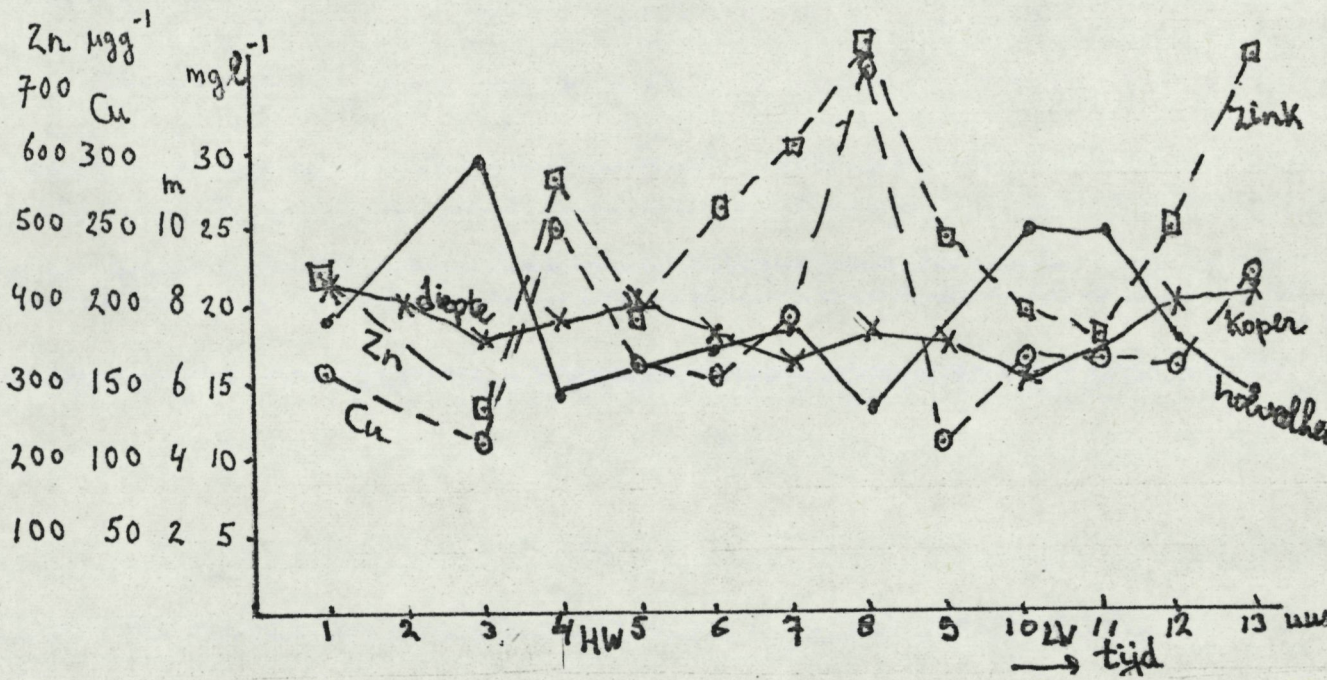


Fig. 25a. Ankerstation NB6. Hoeveelheid zwevend materiaal in mg l^{-1} . Metaalgehalten in $\mu\text{g g}^{-1}$. Waterdiepte in m. Verloop gedurende een gelij periode

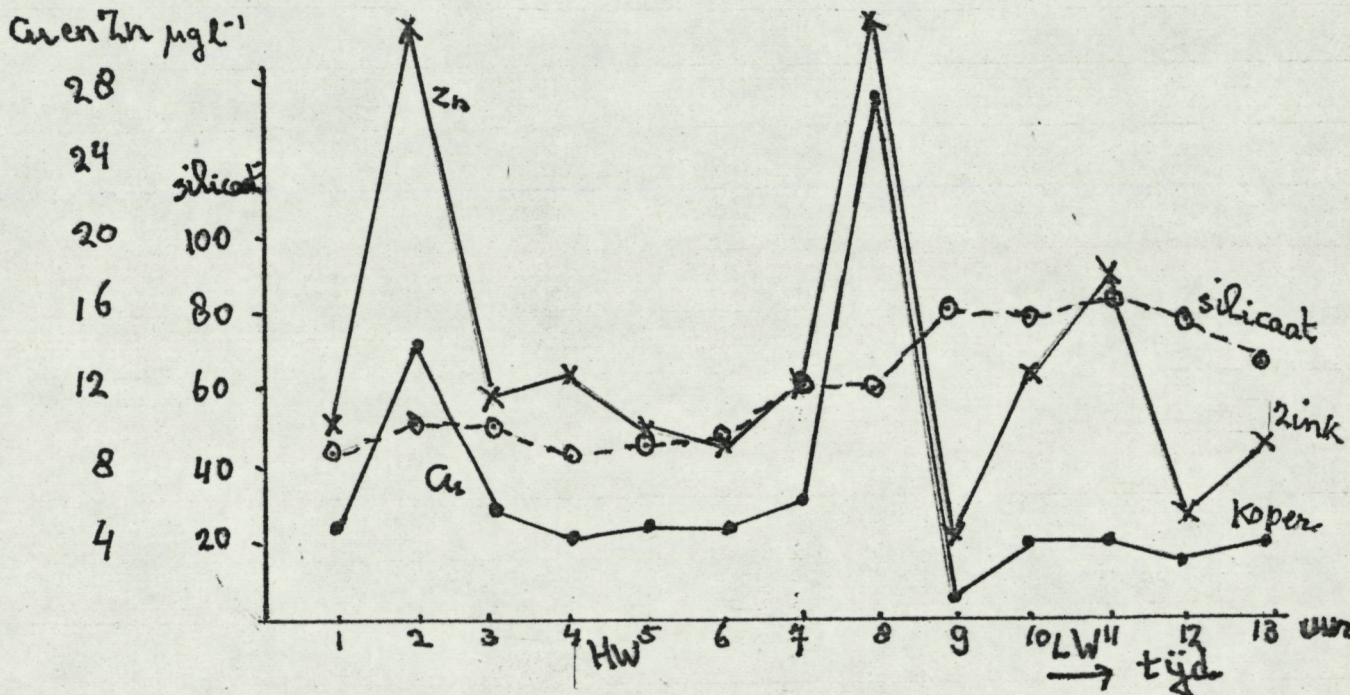


Fig. 25b. Ankerstation NB6. Metaalgehalten in $\mu\text{g l}^{-1}$. Silicaat in 10^{-3} relatieve absorptie eenheden. Verloop gedurende een gelij periode

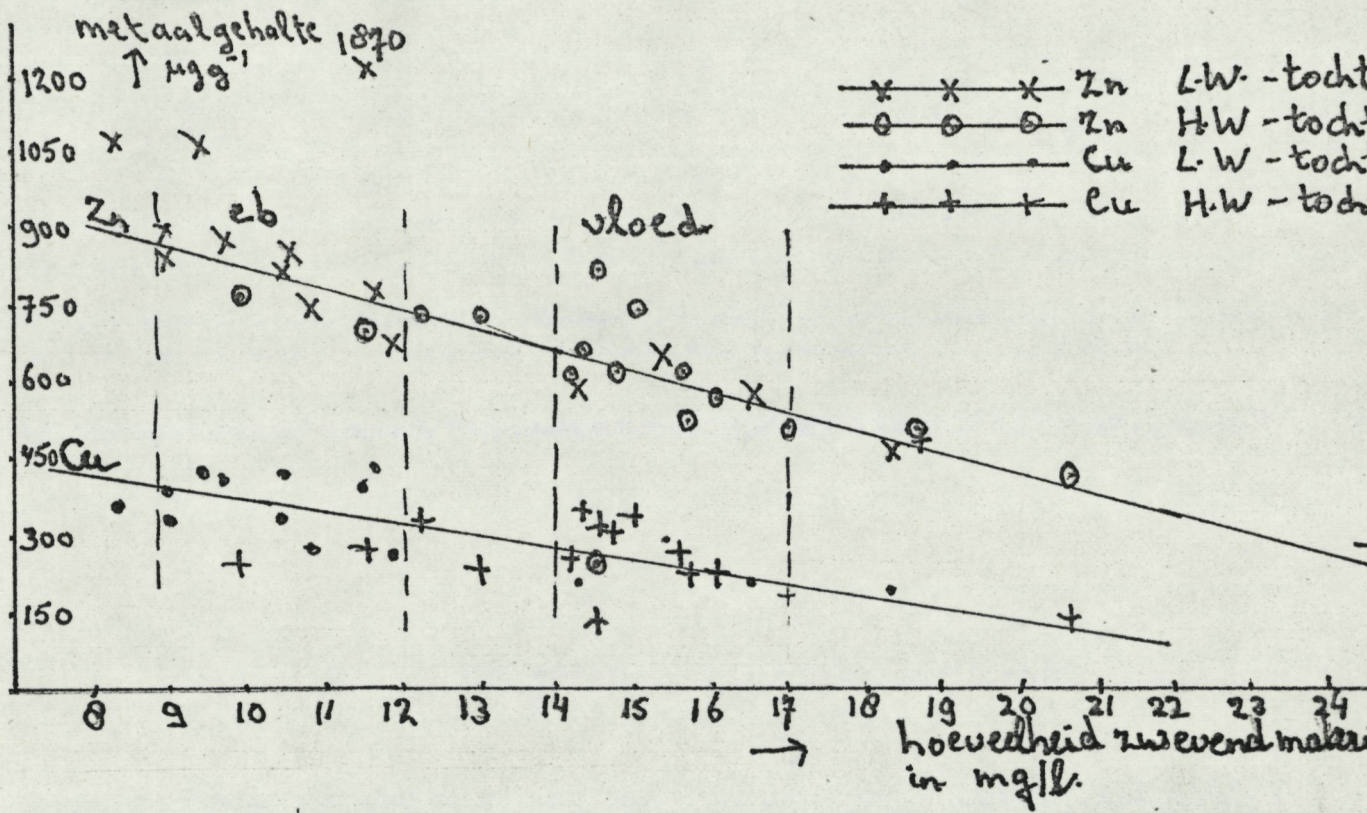


Fig. 26.

Relatie tussen Zn-gehalte zwevend materiaal-hoeveelheid zwevend materiaal op de hoog- en laagwatertocht.

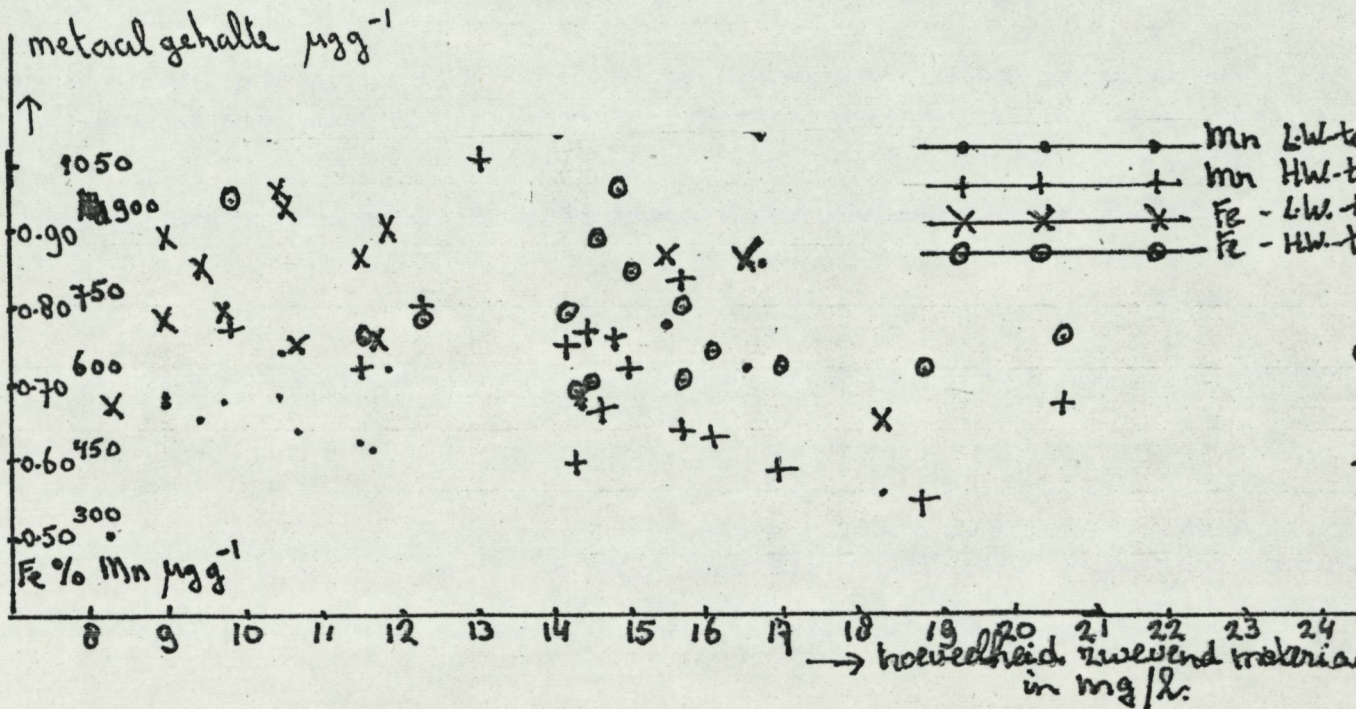


Fig. 27.

Idem als fig. 26 maar nu voor Fe en Mn-gehalte

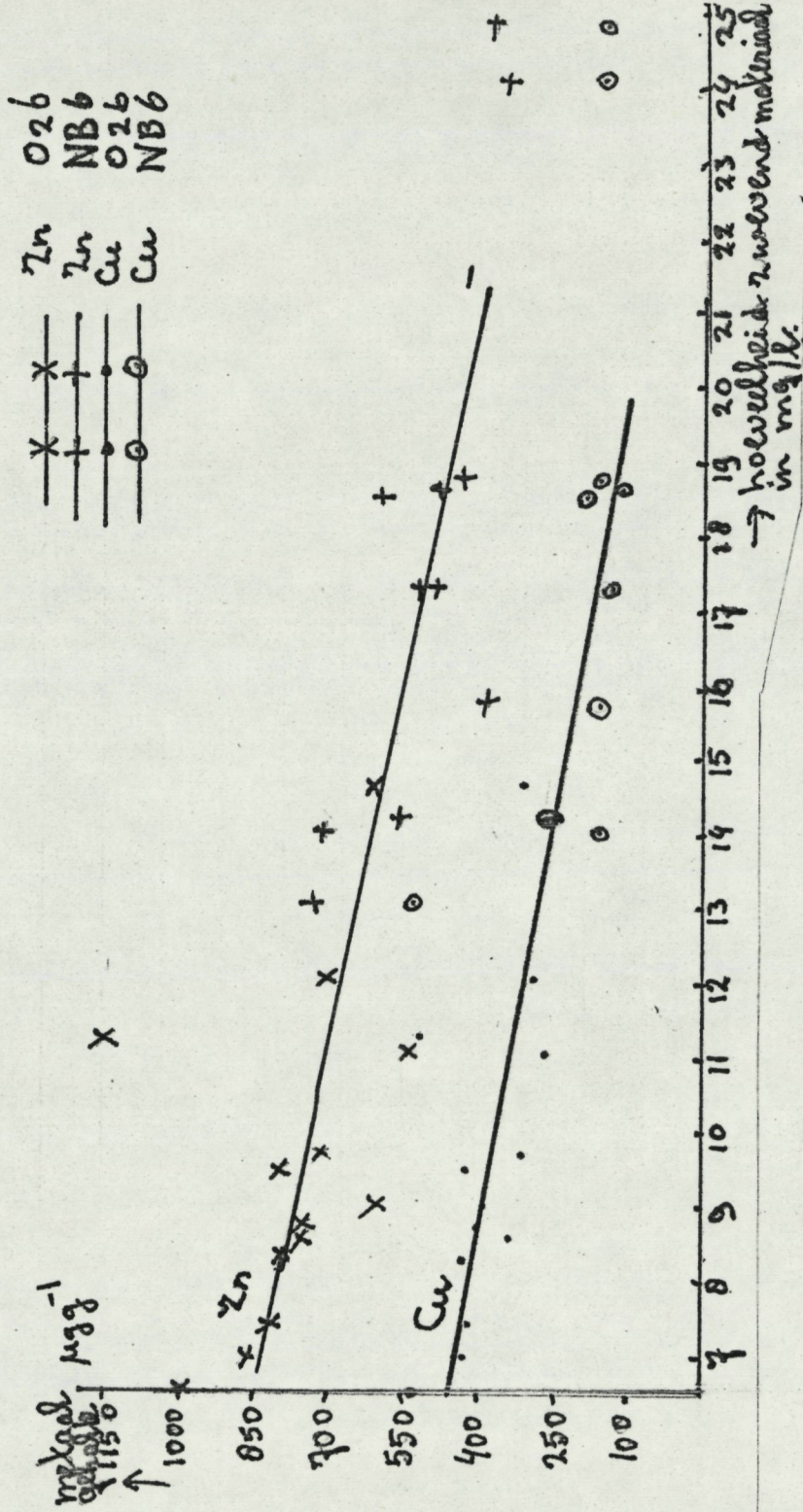


Fig. 28. Relatie hoeveelheid zink en koper - metaal gehalte (Cu en Zn) ervan voor ankerstations 026 en NB6.

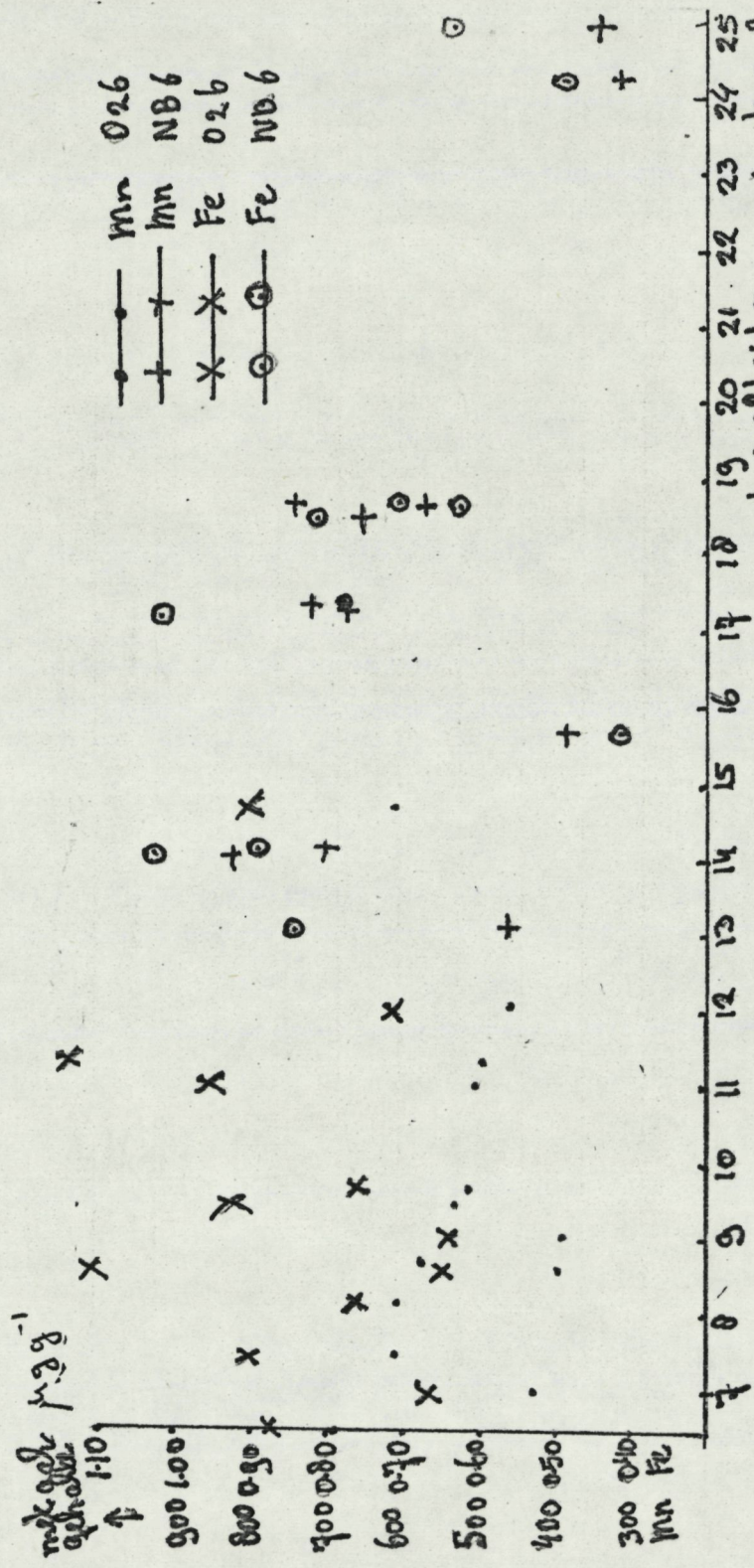


Fig. 29. Relatie hoeveelheid zurewend materiaal - metalen gehalte (Fe en Mn) erwan voor ankerstations NB6 en 030.

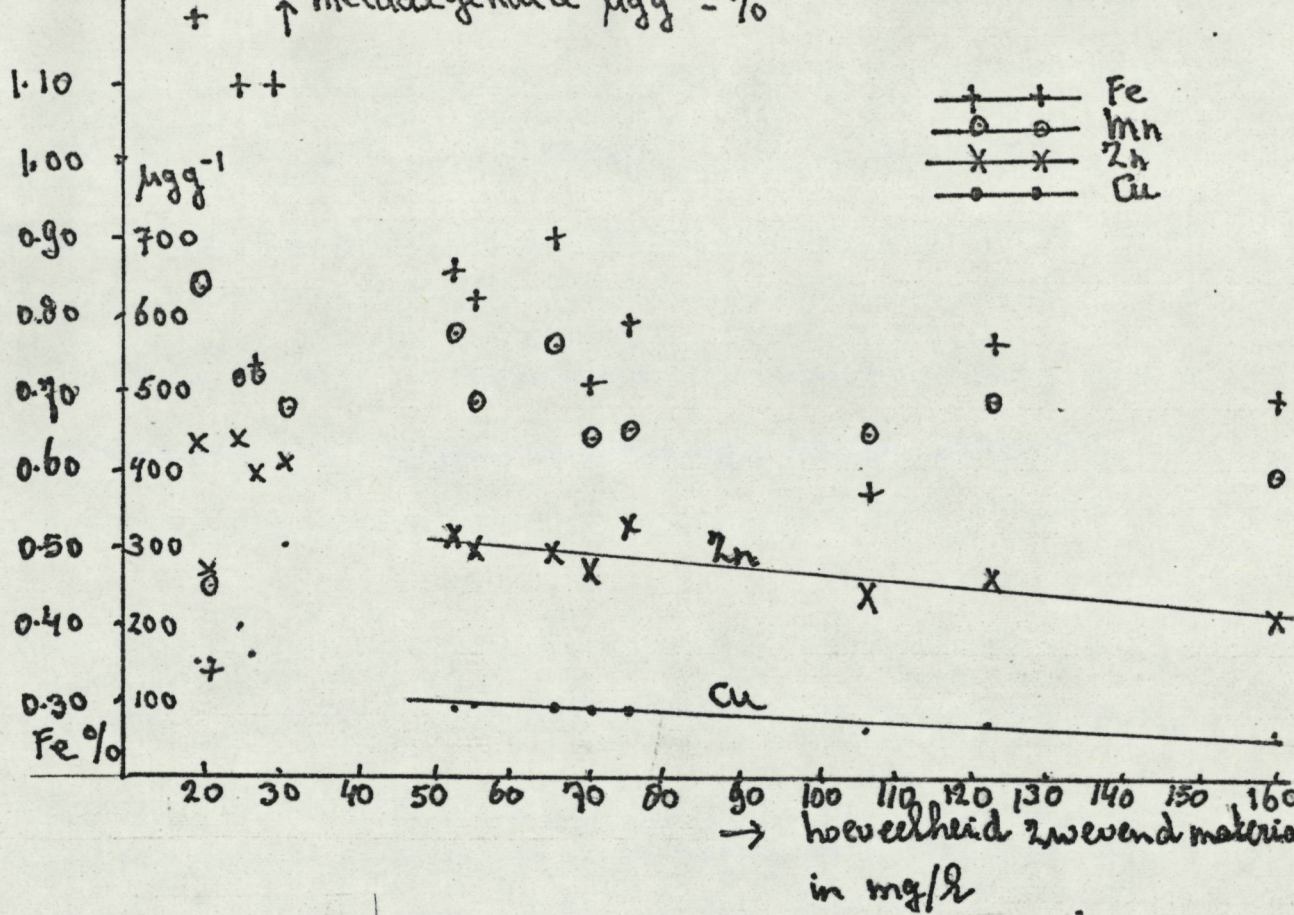


Fig. 30.

Relatie hoeveelheid zwevend materiaal - Cu, Zn, Mn en Fe gehalte erwan voor ankerstation 030.

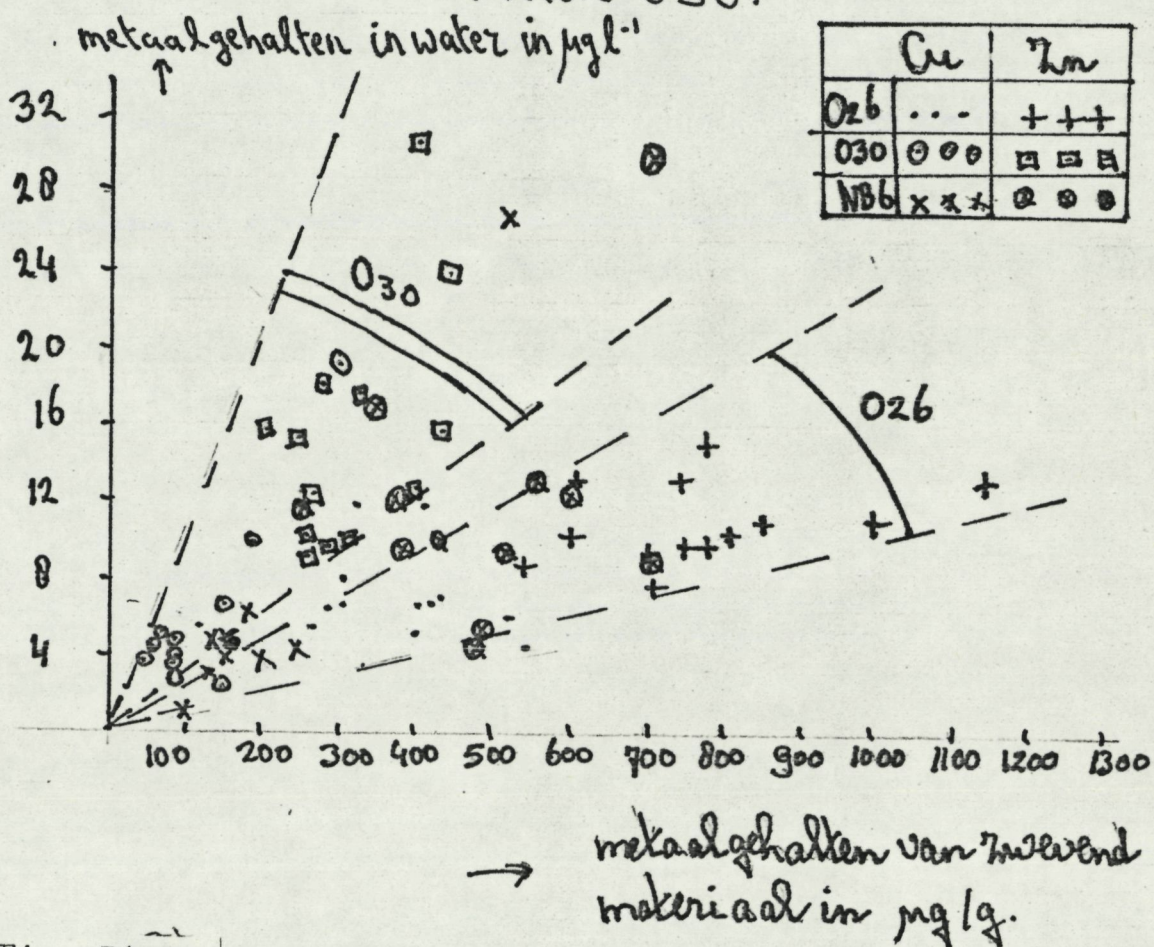


Fig. 31.

Relatie Cu, Zn-gehalte in water - Cu, Zn-gehalte zwevend materiaal voor ankerstation 030, NB6 en 026.

Fig. 32.

Ante bevelen
werkwijze voor
monstername en
analyse van
water en zuwend
materiaal monstas
(Stroomsnelheid)

Algemene hydrologische gegevens	Water	Zuwend materiaal	Bodem	Interstitieel water
temperatuur zoutgehalte PH diepte secchi schijf (zuurstof) (silicaad) (Stroomsnelheid)	bepaling zware metaalgehalten in gefiltreerd zeewater met MIBK/APPC- extractie Bepaling zware metaal direct aan boord met anodische her- ophossing- voltammetrie in ongefiltreerd zeewater	Voorzowel bezonken als onafgefilterd zuwend materiaal koolstof, stikstof gehalte. Korrelgrootte verdeling Mineralogische samenstelling van totaal en kleifracie Gehalten hoofd- elementen (Si, O, K, Na) Totale, reduceerbare en uitwisselbare zware metaal- gehalten Bepaling zware- metaalgehalten in fractie < 0.5 µm.	Bepaling van: PH Koolstof, stikstof gehalte. Kolommen uitwissel- selings capaciteit (Sens- waarde) Korrelgrootte verdeling Mineralogische samenstelling van totaal en kleifracie Gehalten hoofd- elementen als (Si, O, Na, K, etc.) Totale, reduceerbare en uitwisselbare zware metaalgehalten	Bepaling van: zoutgehalte PH sulfaat, fosfaat, silicaat en andere chemische parameters metaalgehalten direct met anodische herophossing voltammetrie metaalgehalten met A.A.S

Eventueel zijn de eerste drie (mobile fasen) gescheiden te
bemonsteren van de laatste twee (immobiele fasen) hoewel
vooral in de Waddense interactie tussen zuwend materiaal

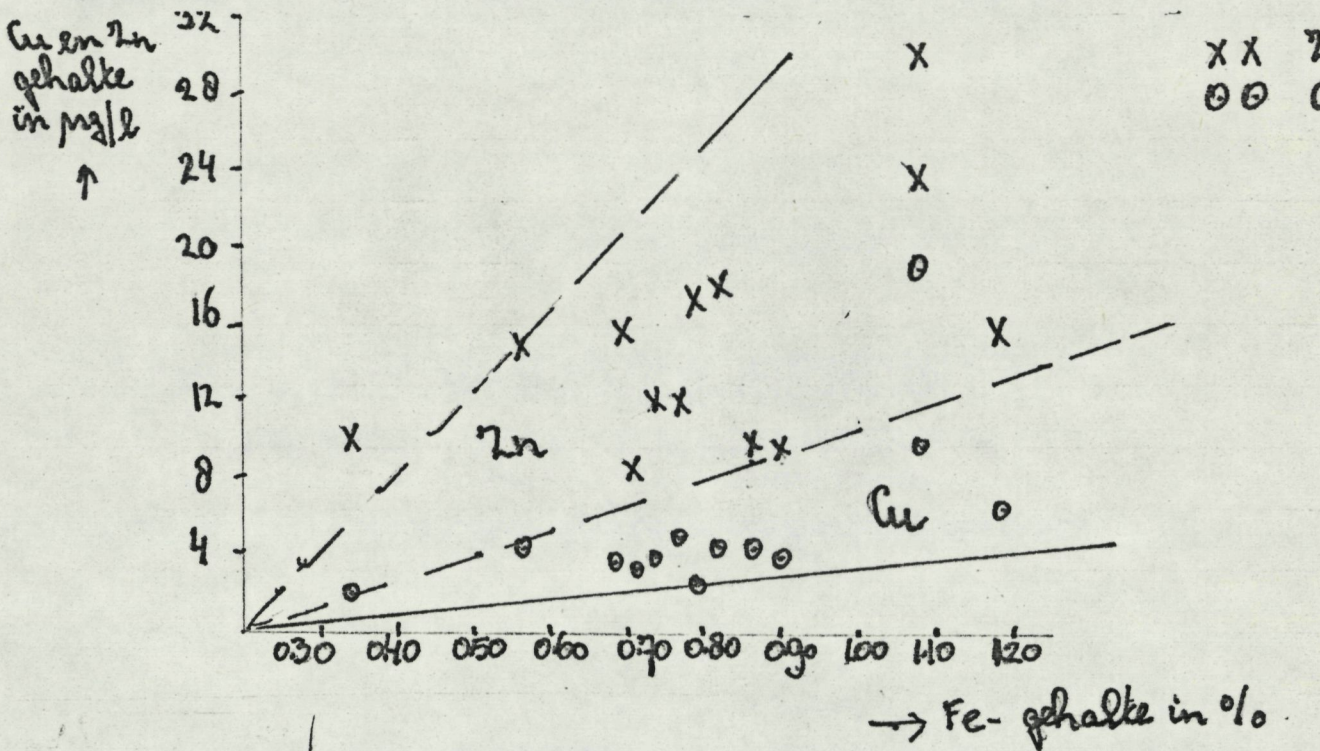


Fig. 33.

Relatie yzergehalte zwevend materiaal-
 watermetaal gehalten voor Ankerstation 030