

Onderzoek naar verschillen in gehalte aan koper, zink, mangaan
en ijzer tussen slib in zee afkomstig van Rijn en Elbe

door

C. Passchier

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 4

13234

Onderzoek naar verschillen in gehalte aan koper, zink, mangaan
en ijzer tussen slib in zee afkomstig van Rijn en Elbe

door

C. Passchier

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 4

Rechten voorbehouden

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

Onderzoek naar verschillen in gehalte aan koper, zink, mangaan
en ijzer tussen slib in zee afkomstig van Rijn en Elbe

door

C. Passchier

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als bijvak oceanografie in het tijdvak
mei - november 1973

aan

het NIOZ te Texel

voor

Prof. Dr. R. Dorrestein
Rijksuniversiteit Utrecht,
onder supervisie van
Dr. D. Eisma

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 4

Onderzoek naar verschillen in gehalte aan koper, zink, mangaan
en ijzer tussen slib in zee afkomstig van Rijn en Elbe

door

C. Passchier

Intern verslag

Inhoud:

I. Summary	2
Samenvatting	2
II. Inleiding	3
III. Monsternamen	3
IV. Meetvoorbereidingen	4
V. Metingen	5
VI. Resultaten	6
VII. Literatuur	7
Tabellen	
Figuren	
Grafieken	

I. SUMMARY

In May 1973 water samples were collected, at the surface as well as near the bottom in the North Sea between Den Helder and northern Denmark. The content of Cu, Zn, Mn and Fe was determined in solution and adsorbed to the suspended matter. Material derived from the Dutch coast and thus, presumably from the the Rhine could be distinguished from material derived from the Elbe: suspended matter from the Rhine and the seawater mixed predominantly with Rhine water, were found to have a higher content of Cu and Zn, and a lower content of Mn, in comparison with suspended matter and water from the Elbe.

SAENVATTING

In mei 1973 werden op een aantal punten voor de kust tussen Den Helder en de noordpunt van Denemarken watermonsters genomen, zowel van bodem- als oppervlakte-water. Het gehalte aan Cu, Zn, Mn en Fe werd bepaald zowel geabsorbeerd aan het gesuspendeerde materiaal als daarin aanwezig en in oplossing in het zeewater. Er werd een duidelijk verschil gevonden tussen materiaal afkomstig van de hollandse kust en daarom waarschijnlijk grotendeels van de Rijn en materiaal afkomstig van de Elbe. Het Rijn slib en het met Rijnwater gemengde zeewater had een veel hoger gehalte aan Mn dan het Elbe water.

II. INLEIDING

Door DE GROOT (1962) is gevonden dat rivierslib te karakteriseren is door verschillen in hoeveelheden geabsorbeerd metaal aan het slib in suspensie. Doel van dit onderzoek nu was een inzicht te krijgen of er enig aantoonbaar verschil is tussen slib in zee afkomstig van de Rijn en de Elbe, in het bijzonder t.a.v. de hoeveelheden Cu, Zn, Mn en Fe. Hiertoe werd een serie watermonsters genomen in mei 1973 met de "Aurelia" voor de kust tussen Texel en de noordpunt van Denemarken waarbij zowel oppervlakte als bodemwater werd gemonsterd. Cu en Zn werd duidelijk in grotere hoeveelheden aangetroffen in het met Rijnwater vermengde zee-water dan in dat vermengd met Elbe water, waarschijnlijk ten gevolge van grotere vervuiling van de Rijn, terwijl het Mn gehalte van Elbe slib meer bleek dan dat van de Rijn hetgeen in overeenstemming is met de resultaten van DE GROOT (1962) (Zie grafieken en fig. 1).

III. MONSTERNAME

Voor het bemonsteren van het in zee gesuspendeerde materiaal werden watermonsters genomen met een 5 liter Nansen waterschepper. Deze werd leeg gegoten in een filtreer apparaat en onder druk afgefiltreerd; als filter werd een Satorius membraanfilter van cellulose nitraat gebruikt, poriewijdte 0.45 μ . De filters waren voorbehandeld met 6 N HCl en daarna 3 x uitgespoeld met aquabidest, daarna gedroogd (2.5 uur, 110^o C) en gewogen. De filters werden na filtratie nagespoeld met bidest om het zout te verwijderen. Eén keer (bij station Mg (Opp)) werd 10 liter water gemonsterd daar in 5 liter water te weinig slib aanwezig was. De filters werden in parafilm verpakt en ingevroren. Per station werd een watermonster genomen, zowel van oppervlakte als van bodemwater. Voor het bepalen van metalen in oplossing werd steeds een liter afgefiltreerd water in een fles gedaan, welke ook voorbehandeld was met 6 N HCl en nagespoeld met aqua bidest. Deze flessen werden ook ingevroren.

IV. MEETVOORBEREIDINGEN

De filters werden uitgepakt en in de droogstoof bij 105° - 110° C gedroogd gedurende 2.5 uur, waarna de filters gewogen werden. Vervolgens werden ze verast in de lage temperatuur verasser, bij een temperatuur onder de 100° C zodat alleen het slib overblijft. Dit verassen duurt ongeveer twee uur. In de lage temperatuur verasser zijn 5 plaatsen beschikbaar, genoeg voor één filter met diameter van 14.2 cm. Na het verassen werd weer het gewicht bepaald.

(1) geabsorbeerd aan slib. Hiervoor werd het veraste filter met slib overgebracht in 0.1 N HCl in een 25 ml maatkolfje welke was voorbehandeld met 6 N HCl. Het principe is dat dan alleen die metalen die aan de buitenkant zitten in oplossing gaan. Na dit 48 uur te hebben laten staan kon de oplossing gemeten worden.

(2) totaal ontsluiten slib. Hiervoor werd de oplossing onder (1) vermeld ingedampt. Daarna werden 3 druppels sterk geconcentreerd HNO_3 en HCl toegevoegd, samen met $1\frac{1}{2}$ ml HF. Dit werd in een ontsluitingsbom gedaan (er kunnen zo geen fluorides ontsnappen) en gedurende 1 uur in de droogstoof gezet bij 110° C. Daarna werd 20 ml verzadigd H_3BO_3 toegevoegd, voor het neutraliseren van de fluorverbindingen en dit alles werd aangevuld met aqua-bidest tot 100 ml, waarna de oplossing gemeten kon worden.

Zowel bij (1) als (2) werden twee blanco filters mee behandeld (er werden weinig tot geen metalen in aangetroffen) en verder werd een proefje gedaan om de invloed na te gaan van 0.1 N HCl op het slib. Hiertoe werd 30 mg slib direkt ontsloten en 30 mg van hetzelfde slib eerst in 0.1 N HCl gebracht, waarna het ingedampt werd en daarna ontsloten. De uitkomsten waren nagenoeg gelijk.

(3) water. De flessen water werden ontdooid en aan 750 ml zee-water werd 35 ml MIBK (methyl iso butyl keton) toegevoegd en 7 ml

APDC (ammonium pyrolydine dithio carbamaat). Dit werd gedurende een half uur geschud. De metalen vormen met APDC complexen die in het MIBK (het organisch oplosmiddel) terecht komen. 750 ml zeewater is met 20 ml MIBK verzadigd, dus 15 ml gaat er bovenop drijven. In een scheidtrechter werden deze van elkaar gescheiden, waarna ook deze oplossing gemeten kon worden. Door een vergissing waren de potjes met water om de saliniteit te meten weggegooid. Van de overige 250 ml zeewater werd nu gebruik gemaakt om de saliniteit te bepalen door te titreren met AgNO_3 .

V. METINGEN

Als meetmethode werd de atomaire absorptie gekozen. Hiervoor is een spectrofotometer aanwezig. Alle metingen werden uitgevoerd in een acetyleen zuurstofvlam. Er werden metingen gedaan voor de elementen Cu, Zn, Mn en Fe. Voor deze elementen werden ijkreeksen gemaakt van 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 5 en 10 ppm voor (1) en (2); voor (3) dito alleen in ppb. Voor (1) in 0.1 N HCl, voor (2) in 3 druppels HNO_3 en HCl, $1\frac{1}{2}$ ml HF, 20 ml H_3BO_3 , het geheel aangevuld tot 100 ml met aquabidest, voor (3) in MIBK en APDC. Gemeten werden de concentraties in ppm's en voor (3) in ppb's. De gemeten waarden werden omgerekend naar aantal ppm's metaal in slib als volgt:

$$(\text{gehalte opl. in ppm}) \times (\text{aantal ml inhoud maatkolffje}) / (\text{gewicht in mg slib}) = (\text{ppm metaal in slib})$$

Aangezien de slib gewichten, berekend uit het verschil gewicht van de filters, door opname van water een grote fout te zien gaven, werd alles toen omgerekend naar μgr per liter zeewater. De waarde in ppm metaal werd door 5 gedeeld (we monsterden steeds 5 liter zeewater) en met de inhoud van het maatkolffje, in liters, vermenigvuldigd.

Soms vielen de verkregen waarden buiten de ijkreeks. Een dergelijk

monster werd dan 10 x verdunt. Het meeste was dit voor Fe het geval.

De stations M₁₂ en M₁₃ gaven voor Cu en Zn abnormaal hoge waarden. Er bleken echter stukjes verf afgebladderd te zijn van het filtreerapparaat, hetgeen deze uitzonderlijk hoge waarden kan verklaren.

Fe en Mn zijn niet in oplossing in zeewater bepaald. Fe omdat het in te geringe hoeveelheden aanwezig is in oplossing in zeewater (tot 2 à 3 ppb); Mn omdat het instabiele complexen vormt met APDC.

VI. RESULTATEN

De gevonden waarden, naar µgr per liter omgerekend, werden in grafiek uitgezet tegen het station, zowel voor bodem- als oppervlaktewater, in vergelijking met de saliniteit (zie grafieken). Hieruit valt het volgende te concluderen:

- 1) Over het algemeen is meer Zn en Cu in oplossing in zeewater dan geabsorbeerd aan slib.
- 2) De hoeveelheid metaal aanwezig in het slib ligt in dezelfde orde van grootte als de hoeveelheid metaal in oplossing in zeewater (in µgr per liter zeewater). Dit geldt voor Cu en Zn.
- 3) Het feit dat het slib uit bodemwater meer "piekigheid" vertoont zou verklaard kunnen worden door opwerveling van bodemslib met lokaal afwijkende samenstelling. Het oppervlaktewater slib vertoont dit niet (zie grafiek Zn).
- 4) Zowel Cu als Zn geven een duidelijk hoger gehalte in oplossing in zeewater en geabsorbeerd aan slib (Cu) en totaal in slib (Cu en Zn) voor de stations M₁-M₆ (zie fig. 1). M₇ - M₁₆ geven lagere waarden. Dit zou wijzen op Rijn invloed (vervuiling) die dan tot Langeoog reikt.
- 5) DE GROOT (1962) vindt een hoger gehalte aan Mn voor Elbe slib dan voor Rijnslib. Ook dit is terug te vinden (zie grafiek Mn). Stations M₇-M₉ geven een hoge waarde voor Mn. Bij station M₁₁-M₁₂ geven weer een piek voor Mn (het duidelijkst bij bodemwater) hetgeen te verklaren zou

zijn uit de stroomwervels in de Duitse Bocht (zie fig. 2). Blijft de vraag waar het slib in de tussengelegen punten met een lager gehalte aan Mn vandaan komt.

6) De hoeveelheid Mn geabsorbeerd aan slib is ongeveer even groot als de hoeveelheid Mn totaal, dus in plus aan het slib. Hieruit zou dus te concluderen zijn dat al het Mn aan de buitenkant van het slibdeeltje zit (zie grafiek, fig. 3).

7) Ook de hoeveelheid Fe "geabsorbeerd" aan slib en de hoeveelheid Fe in slib vertonen grote overeenkomst. Het is waarschijnlijk dat de 0.1 N HCl oplossing het Fe in het slib ook al aantast en in oplossing doet gaan (zie grafiek, fig. 4).

8) Wat Zn betreft blijken de pieken voor Zn in oplossing in zeewater en Zn in slib elkaar (redelijk) te volgen, waarbij de grafiek voor Zn geabsorbeerd aan slib een redelijk continue lijn is. Het is mogelijk dat Zn dus veel liever in oplossing gaat of in het slib aanwezig is.

Samenvattend kan dus gezegd worden, dat het doel van het onderzoek om een inzicht te krijgen of het mogelijk is zeewater beïnvloed door Rijn te scheiden van zeewater beïnvloed door de Elbe, met behulp van de metalen Cu, Zn, Mn en Fe bereikt is, in die zin dat het inderdaad mogelijk is een verschil aan te tonen.

Dit onderzoek zou verder uitgebreid kunnen worden voor de zuidelijke Noordzee, ook aan de westzijde naar de begrenzing tussen Rijnwater, kanaalwater en Engels kustwater (Thames, Humber). Het zou ook interessant zijn te kijken of er Rijninvloed is op het Oostfriesse wad, dus of er daar slib afkomstig van de Rijn afgezet is.

VII. LITERATUUR

CADÉE, M.C., 1972. Metaaladsorptie aan slib. Intern verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee: 1975-5 (mimeo).

- CHESTER, R. & H.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 (1967): 249-262.
- EISMA, D., 1972. Sporenmetalen in zeewater en de invloed van vervuiling.-*KNAG geografisch tijdschrift* 6 nr. 1.
- GOEDECKE, E., 1939. Über unperiodische Wasserversetzungen in der Deutsche Bucht.-*Rapp. P.-v. Réunion. Cons. perm. int. Explor. Mer* 109, 3^{ème} partie, Appendices no. 17, 39.
- GROOT, A.J. DE, 1963. Mangaan toestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese.-*Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen* nr. 69, 7.
- , 1966. Mobility of trace elements in deltas.-*Trans. Comm. II en IV. Int. Soc. Soil Sci.* Aberdeen.
- , 1971a. Zware metalen in rivierdelta's. Intern rapport, Instituut Bodemvruchtbaarheid, Haren.
- 1971b. Verspreiding van stoffen die tijdens het transport meer of minder aan gesuspendeerd materiaal zijn gebonden. Intern rapport, Instituut Bodemvruchtbaarheid, Haren.
- , 1973. Zware metalen in fluviatiele en mariene ecosystemen. Intern rapport, Instituut Bodemvruchtbaarheid, Haren.
- KALLE, K., 1956. Chemisch-hydrographische Untersuchungen in der innere Deutsche Bucht.-*Dt. hydrogr. Z.* 2 (2).
- MEYBOOM, A.F., 1973. Een eerste R₀-fluorescentie onderzoek van een aantal suspensie monsters uit de zuidelijke Noordzee. Intern verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee 1973-7 (mimeo).
- TUREKIAN, K., 1969. Composition of sea water. In: K.H. WEDEPOHL. *Handbook of geochemistry I*. Springer Verlag: 303-311.

Tabel I

Overzicht monsterpunten.

Station	Tijd	Datum	Diepte
M ₁	16.10	070573	12.7 m
M ₂	20.10	070573	17.0 m
M ₃	23.00	070573	16.7 m
M ₄	01.50	080573	20.3 m
M ₅	04.11	080573	14.2 m
M ₆	06.48	080573	19.6 m
M ₇	09.33	080573	28.8 m
M ₈	11.13	080573	22.9 m
M ₉	13.09	080573	28.5 m
M ₁₀	05.53	100573	18.5 m
M ₁₁	07.01	100573	16.2 m
M ₁₂	09.02	100573	17.4 m
M ₁₃	13.32	100573	21.3 m
M ₁₄	17.09	100573	24.9 m
M ₁₅	20.34	100573	23.5 m
M ₁₆	23.15	100573	31.5 m

Tabel II

Gevonden waarden gehalte aan Cu, Zn, Mn en Fe in oppervlakte en bodemwater - geadsorbeerd aan slib,
totaal in slib en in oplossing in zeewater.

	$\mu\text{g}/\text{l}$ zeewater		Geadsorbeerd aan slib				Totaal slib				Saliniteit	
	in opl. in zeewater		Fe	Zn	Mn	Cu	Fe	Cu	Zn	Mn	% Cl	% S
	Cu	Zn										
M ₁ O	0.7	13.5	29	9.4	8.4	0.5	61.4	4.6	12.6	5.6	17.42	31.47
M ₁ B	1.3	25.9	0.7	2.5	0.8	1.0	20.0	-	-	1.0	17.75	32.07
M ₂ O	0	6.7	16.1	4.2	2.6	2.0	39.8	2.6	15.0	2.4	17.67	31.92
M ₂ B	2.5	18.9	6.2	2.1	0.7	0.9	14.6	1.4	7.2	0.8	18.30	33.06
M ₃ O	5.0	23.9	16.8	6.5	2.0	6.0	32.8	18.6	29.4	1.8	17.57	31.74
M ₃ B	2.2	14.9	12.7	2.6	0.9	2.7	36.4	18.2	30.0	1.4	17.65	31.89
M ₄ O	6.0	16.0	3.2	3.0	0.2	1.2	3.2	1.6	13.4	< 1	17.27	31.20
M ₄ B	1.8	9.8	5.0	3.3	0.4	3.4	8.6	3.8	8.0	0.8	12.88	23.28
M ₅ O	13.4	32.6	3.5	2.2	1.5	1.6	5.4	4.2	20.0	1.4	16.85	30.44
M ₅ B	14.9	21.8	3.3	16.1	0.6	7.3	5.2	9.2	15.0	0.6	17.35	31.35
M ₆ O	6.0	13.5	24	3.1	3.5	1.7	50.2	2.0	7.4	2.6	16.51	29.83
M ₆ B	3.6	24.3	49	4.6	5.9	2.3	148.2	3.2	24.4	5.4	16.74	30.25
M ₇ O	2.5	13.5	2.2	1.2	0.2	0.4	-	0.8	3.8	0.4	17.00	30.72
M ₇ B	1.1	10.4	123	5.3	12.9	1.5	414	1.6	17.8	10.8	17.35	31.35
M ₈ O	5.3	11.9	91.5	4.2	12.7	1.8	262	2.0	7.2	10.0	14.37	26.62
M ₈ B	0.4	11.3	76.5	3.0	9.0	0.9	208	1.4	8.6	7.4	16.92	30.57
M ₉ O	1.5	9.4	6.5	1.5	0.9	0.6	12.6	0.8	5.0	1.3	15.60	28.19
M ₉ B	3.6	13.7	28.5	2.0	3.2	0.7	85.2	1.2	8.6	2.6	17.53	31.67
M ₁₀ O	0.7	12.4	6.5	1.9	0.5	0.9	15.2	3.6	4.3	0.8	14.45	26.11

Tabel II (vervolg)

	$\mu\text{g/l}$ zeewater		Geadsorbeerd aan slib				Totaal slib				Saliniteit	
	in opl. in zeewater		Fe	Zn	Mn	Cu	Fe	Cu	Zn	Mn	% Cl	% S
	Cu	Zn										
M ₁₀ ^B	0.4	12.7	15.4	1.8	1.2	0.9	34.2	21.2	?	1.2	15.54	28.08
M ₁₁ ^O	0.7	12.4	47.5	3.7	4.1	1.5	125.0	6.2	?	3.4	15.99	28.89
M ₁₁ ^B	0.4	11.6	109	6.0	8.9	1.6	280	?	?	6.8	15.88	28.69
M ₁₂ ^O	1.8	6.1	61	3.3	4.6	1.8	157.4	?	?	4.4	15.79	28.53
M ₁₂ ^B	1.1	10.3	3.4	6.5	0.1	0.2	3.0	2.2	?	0.4	16.13	29.14
M ₁₃ ^O	1.5	9.3	1.5	0.9	0.1	0.5	3.3	?	?	0.8	16.64	30.07
M ₁₃ ^B	0.7	21.0	6.9	1.8	0.5	0.7	13.6	3.6	25.8	0.8	14.17	25.61
M ₁₄ ^O	3.2	10.1	17.5	2.5	2.1	1.7	49.0	2.6	12.2	2.0	17.86	32.27
M ₁₄ ^B	0.0	5.3	44.5	2.6	3.4	0.9	129.0	1.6	14.0	3.4	16.45	29.72
M ₁₅ ^O	0.4	8.3	12.6	2.8	1.8	1.8	64.4	2.8	8.8	1.8	17.47	31.56
M ₁₅ ^B	0.7	7.7	9.4	2.4	0.8	2.1	23.8	4.0	22.4	1.0	17.14	30.97
M ₁₆ ^O	0.0	4.2	5.0	3.0	0.9	2.0	13.8	11.8	60.0	0.8	19.83	35.82
M ₁₆ ^B	0.0	8.1	1.9	0.2	0.1	0.2	0.8	4.8	17.2	0.4	17.84	32.23

Fig. 1.

Monsterpunten.



Fig. 2.

Reststroom Duitse Bocht
(naar GOEDECKE, 1939).

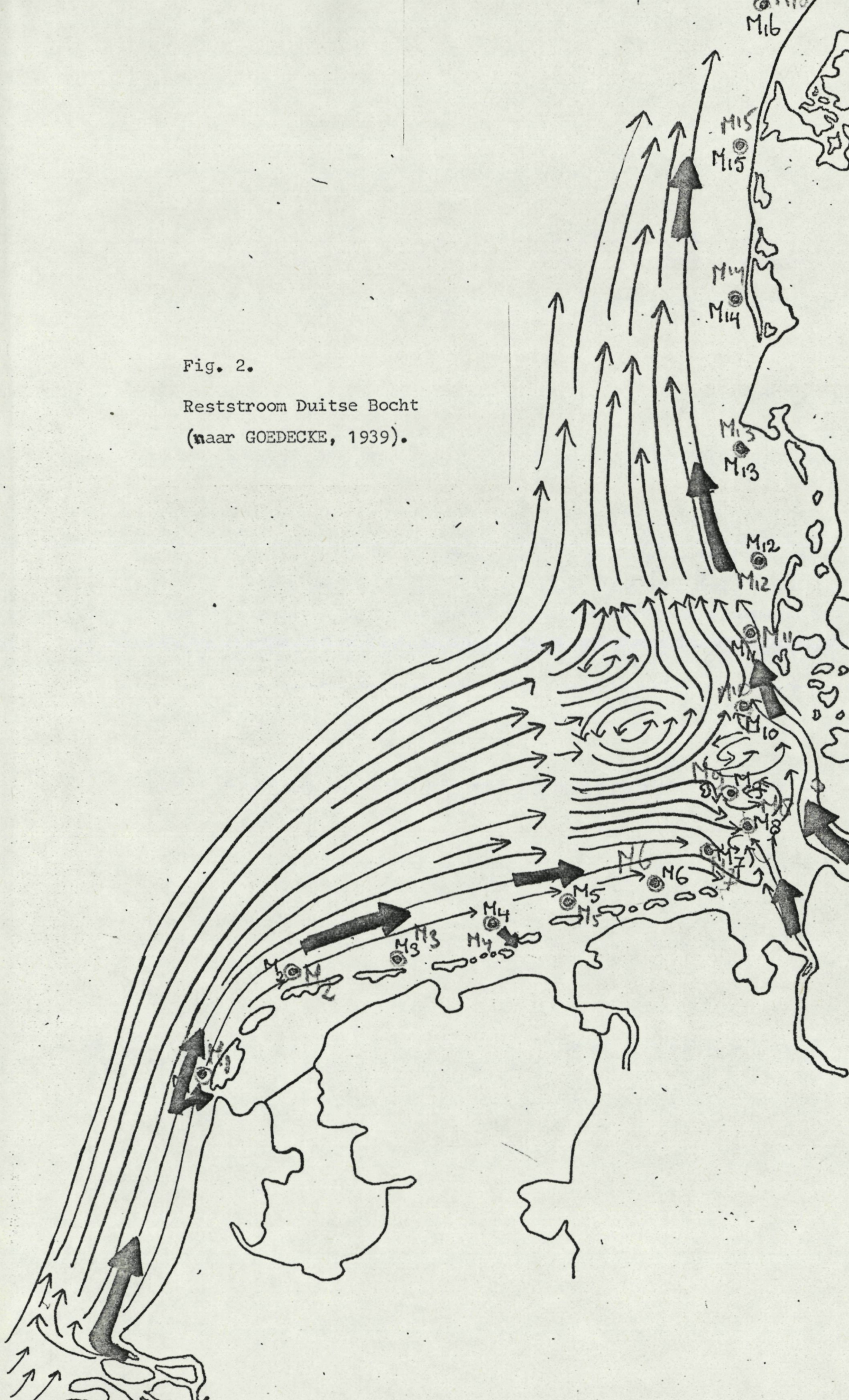


fig 3

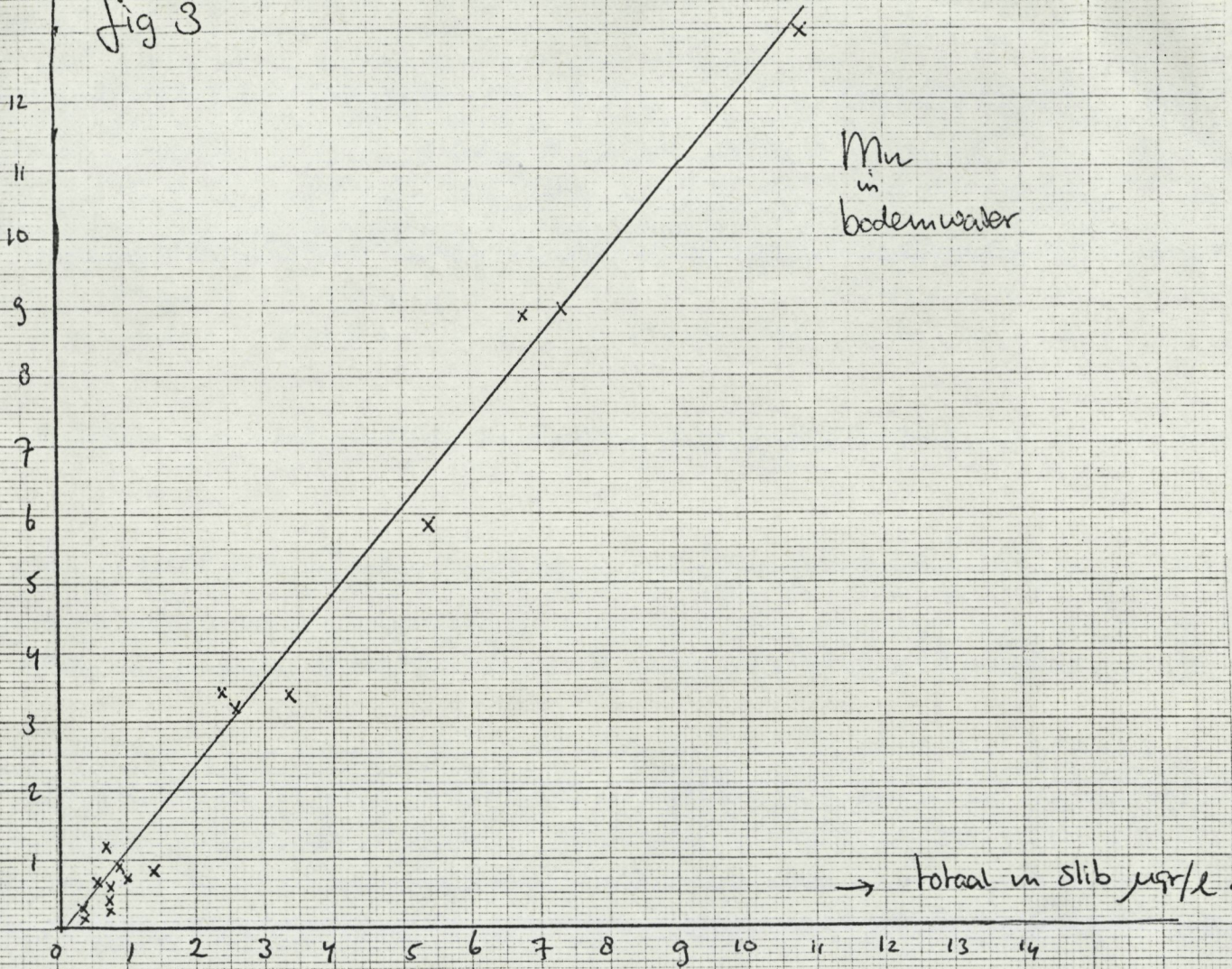
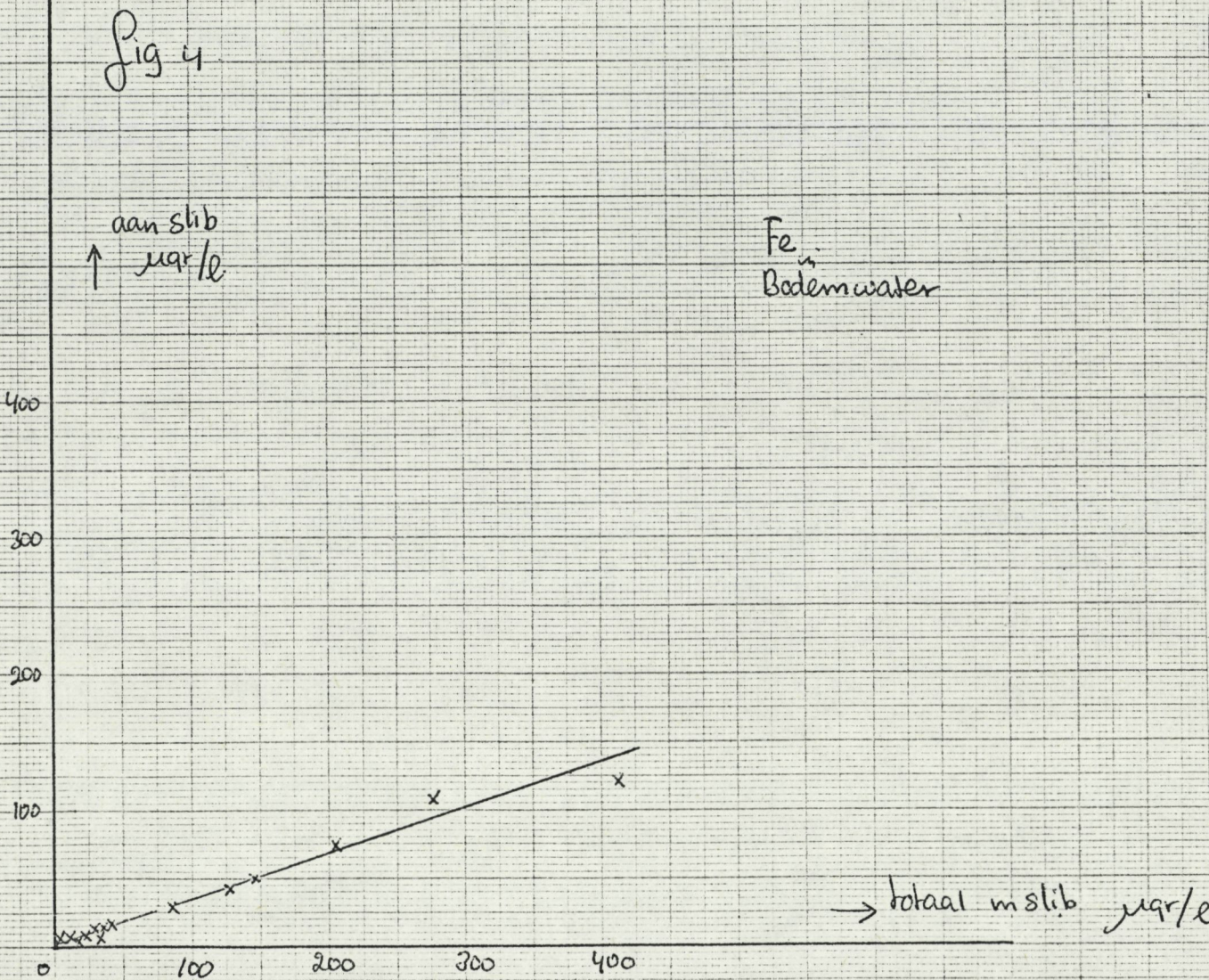
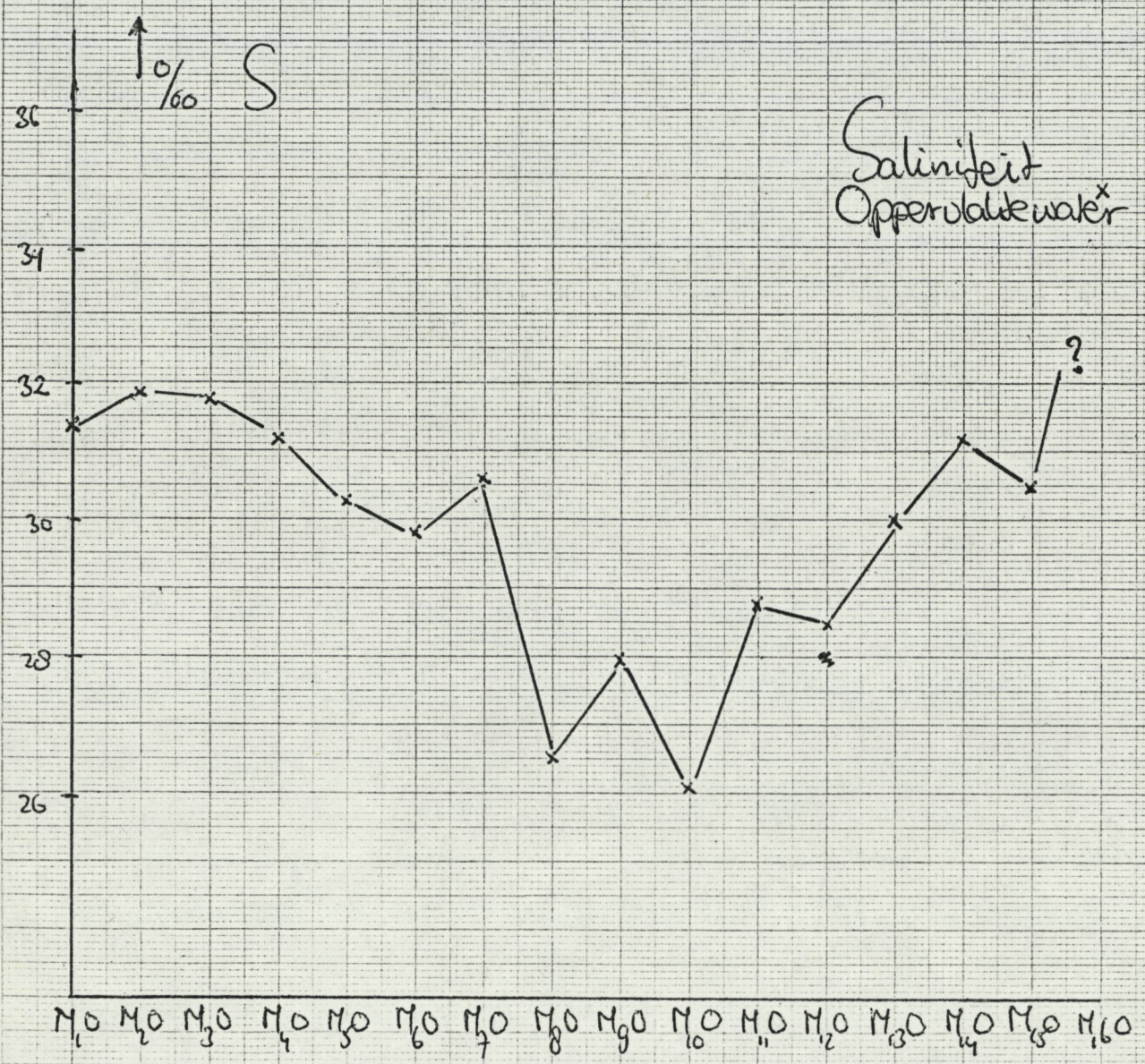
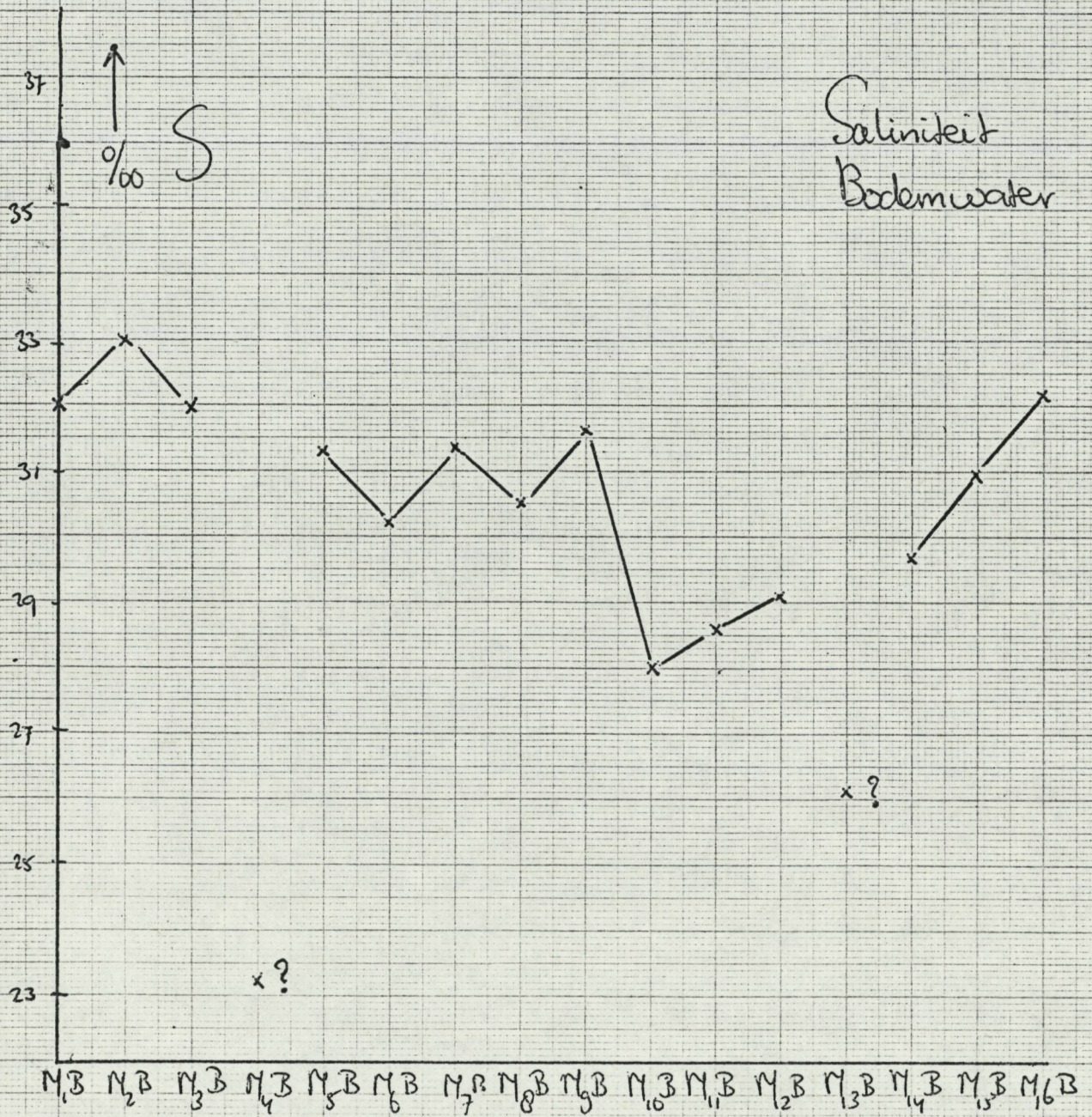


fig 4



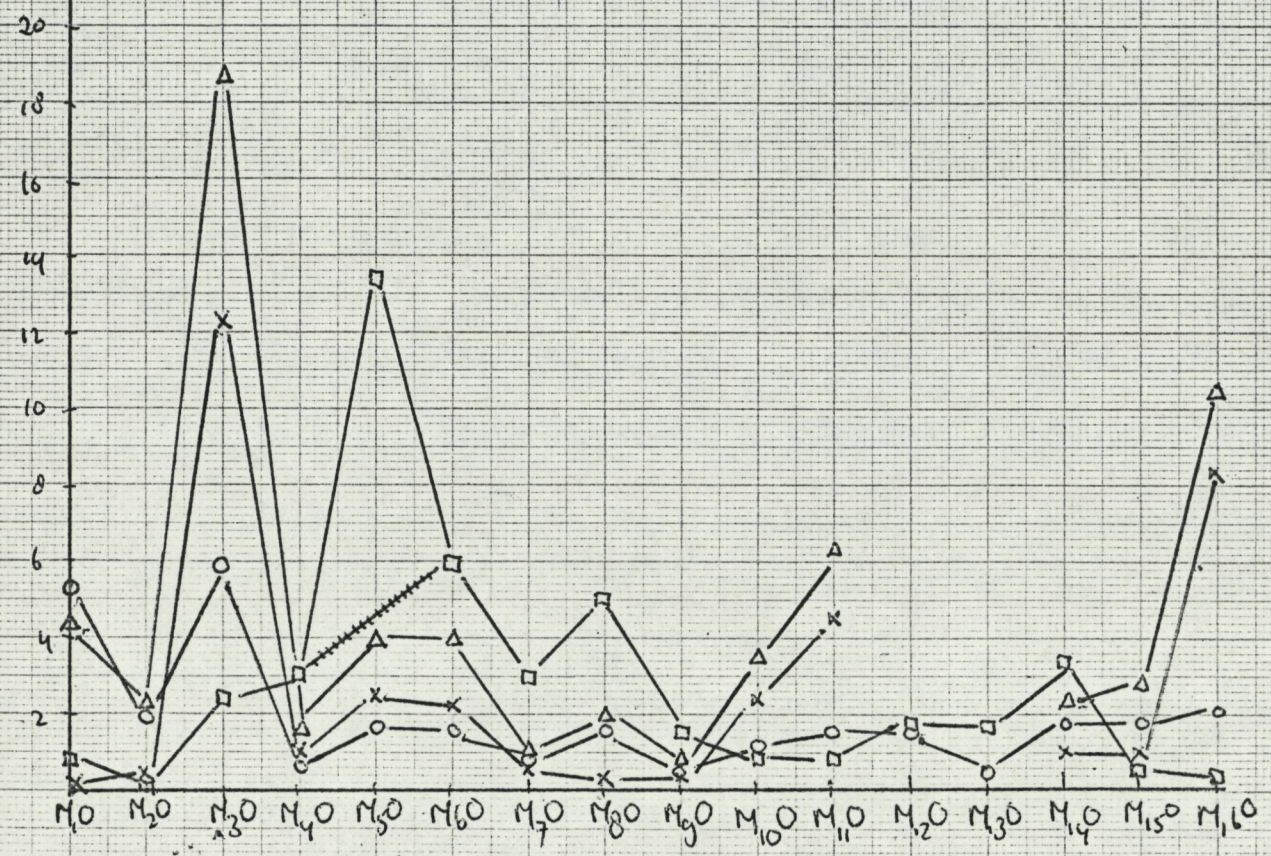




- hoeveelheid metaal
- O-O geadsorbeerd aan slib
 - Δ-Δ totaal in slib (= x)
 - x-x inslib (Δ-O)
 - in oplossing in zee water

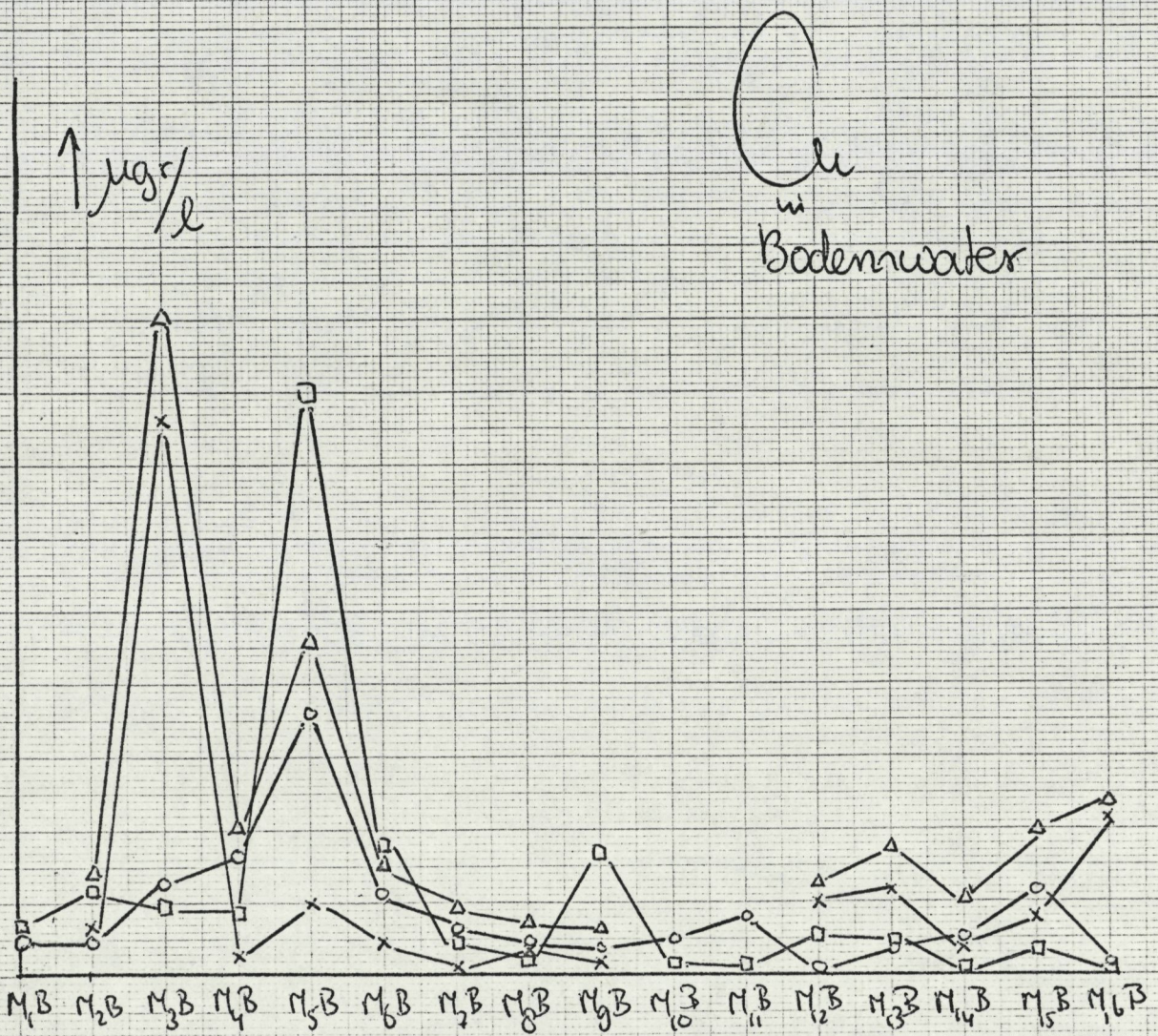
↑
μgr/l

Ce
in oppervlaktewater



hoeveelheid metaal

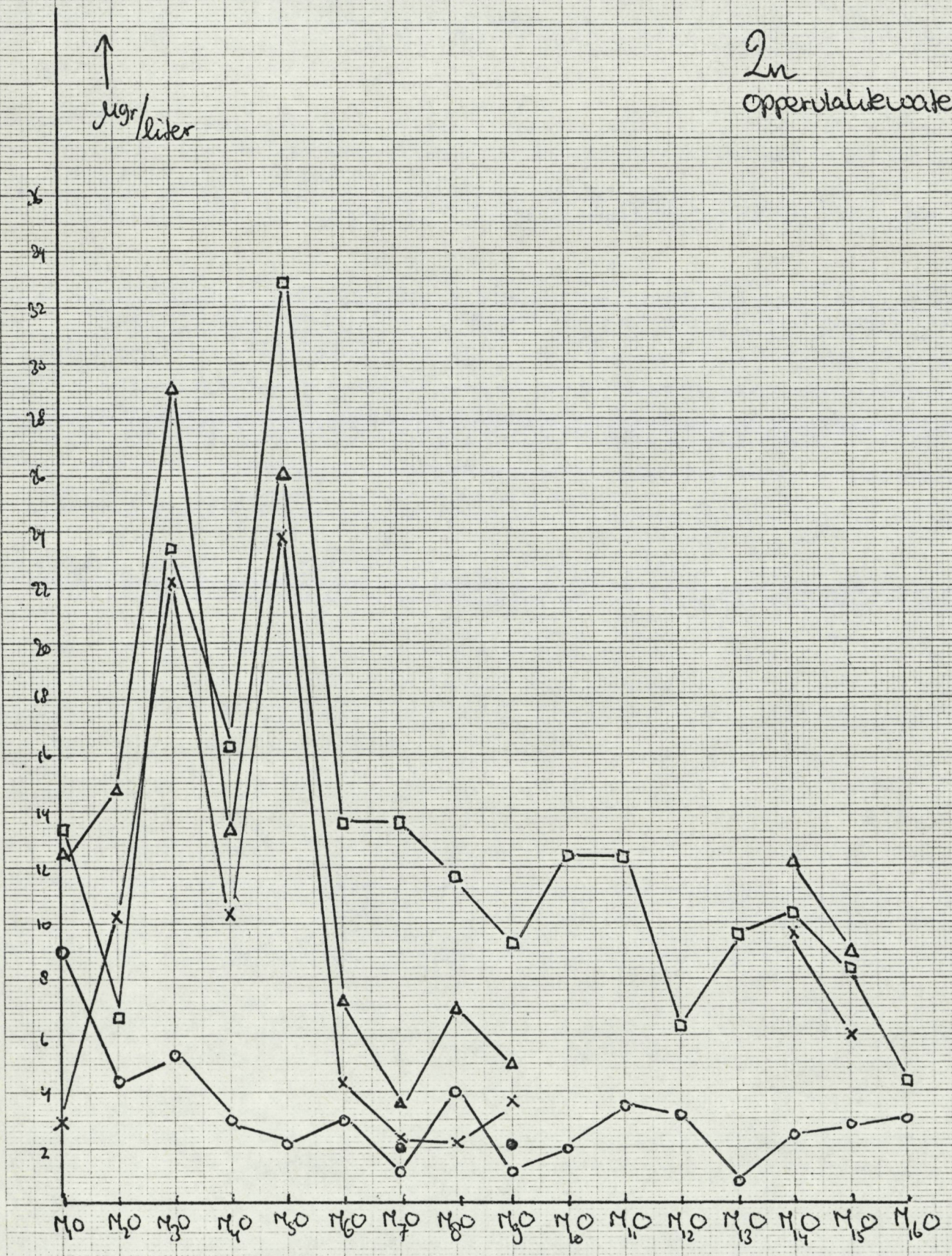
- geadsorbeerd aan slib
- △-△ totaal in slib (x + o)
- x-x in slib (△-o)
- in oplossing in zeewater



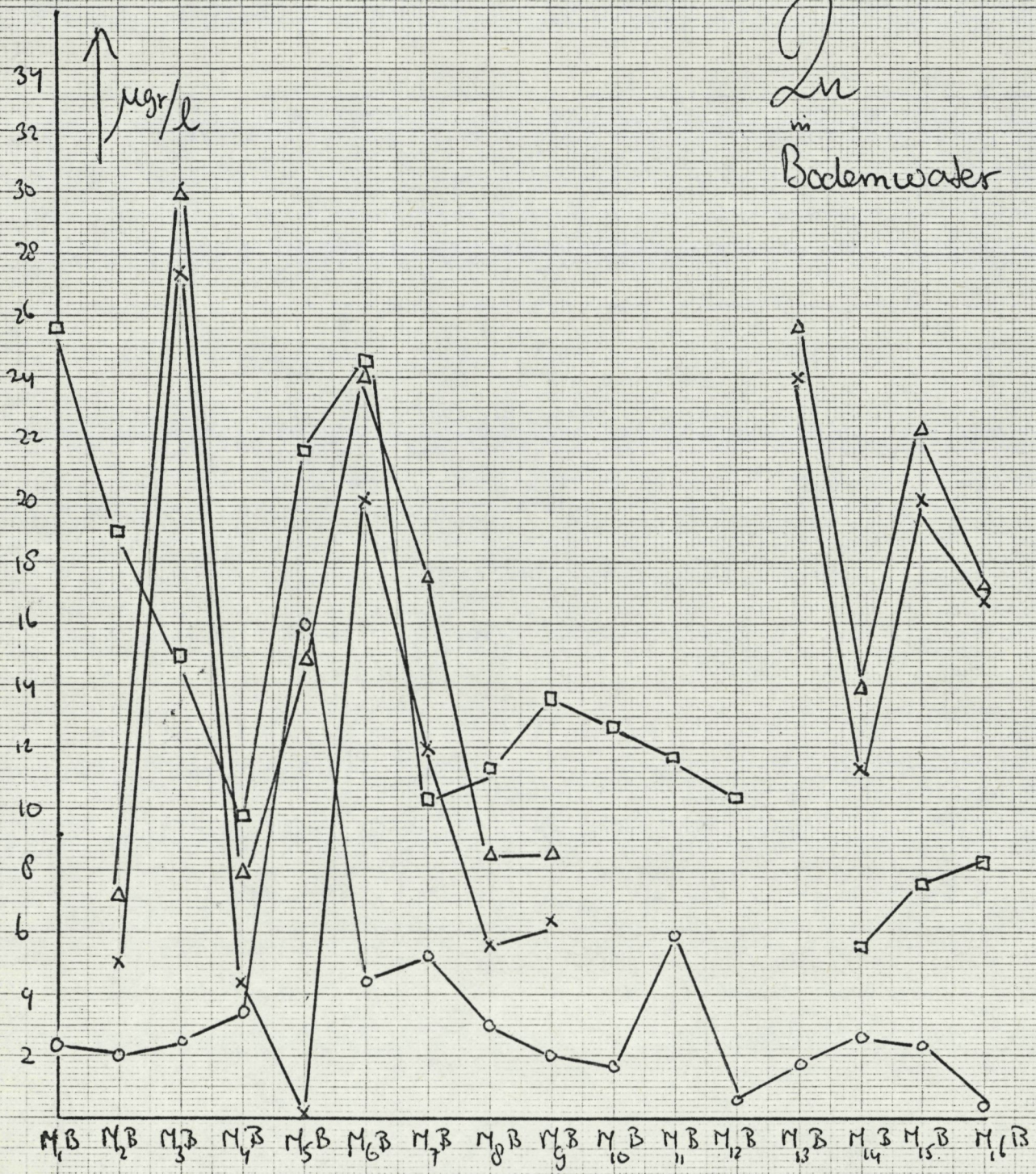
hoeveelheid metaal
 O-O opadsorbeerd aan slib
 Δ-Δ totaal in slib (X+O)
 X-X in slib (A-O)
 □-□ in oplossing in
 zeewater

↑
 μgr/liter

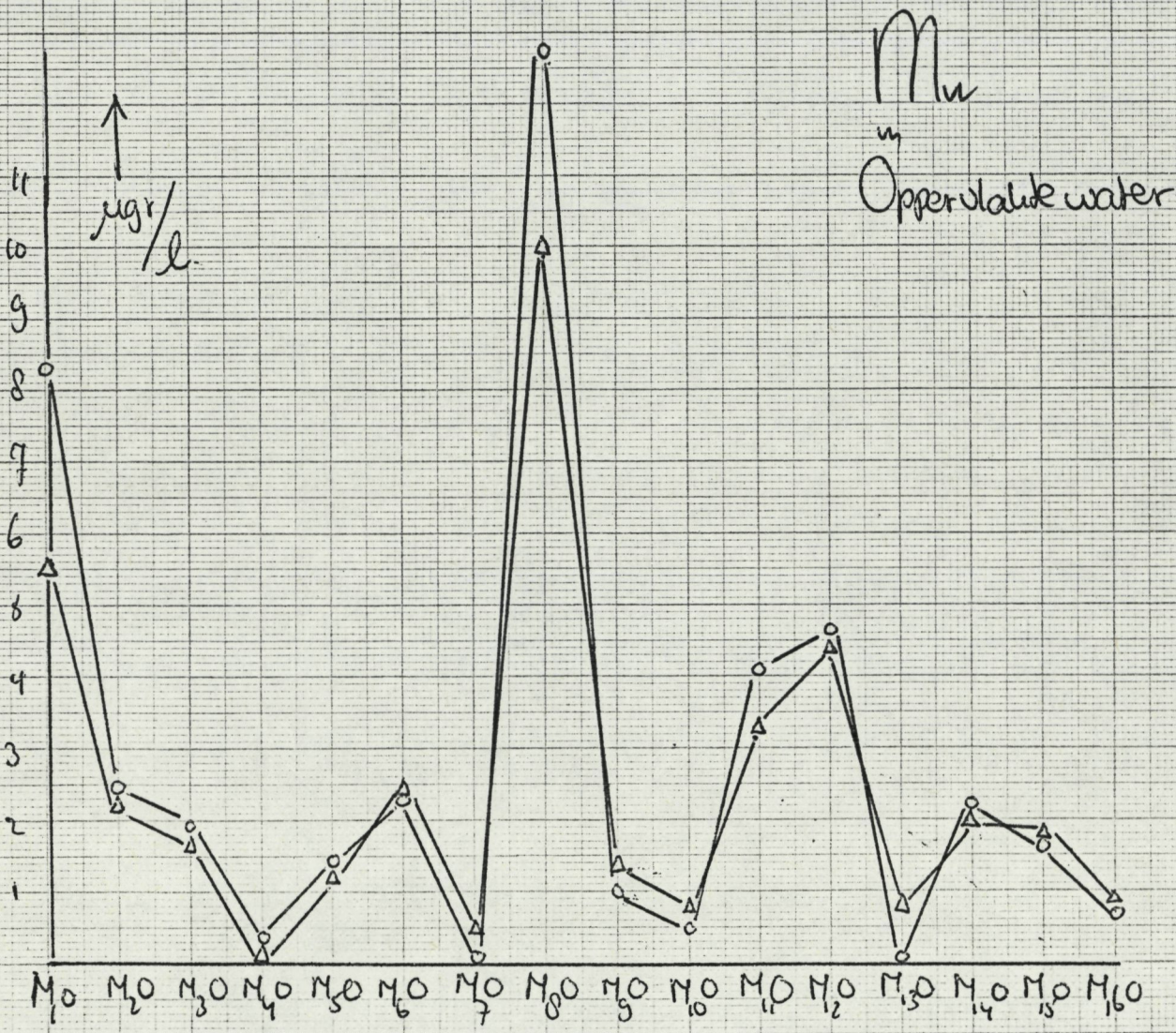
2m
 oppervlaktewater



- hoeveelheid metaal
- o-o geadsorbeerd aan slib
 - Δ-Δ totaal in slib (o+x)
 - x-x in slib (Δ-o)
 - in oplossing in zeewater

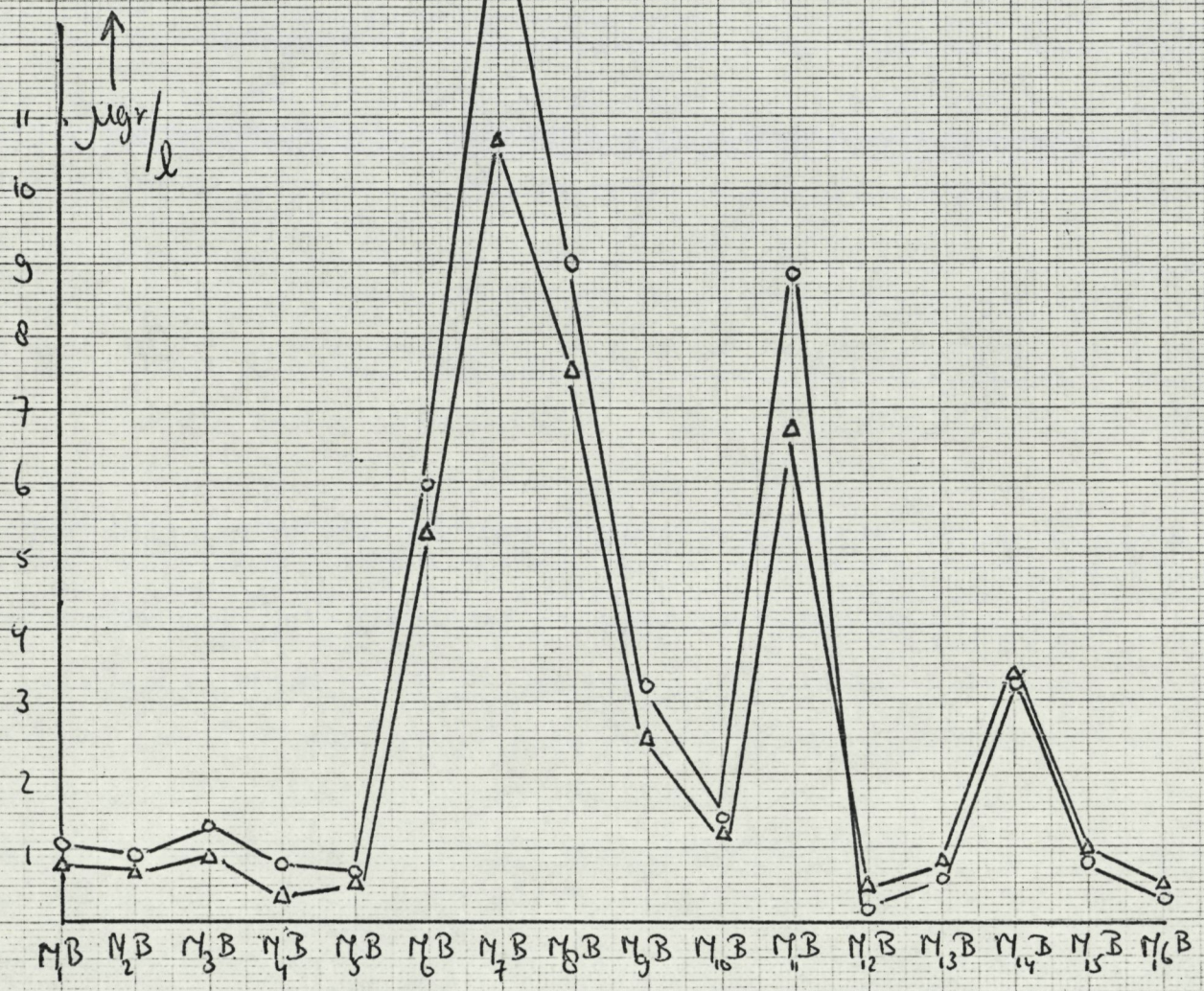


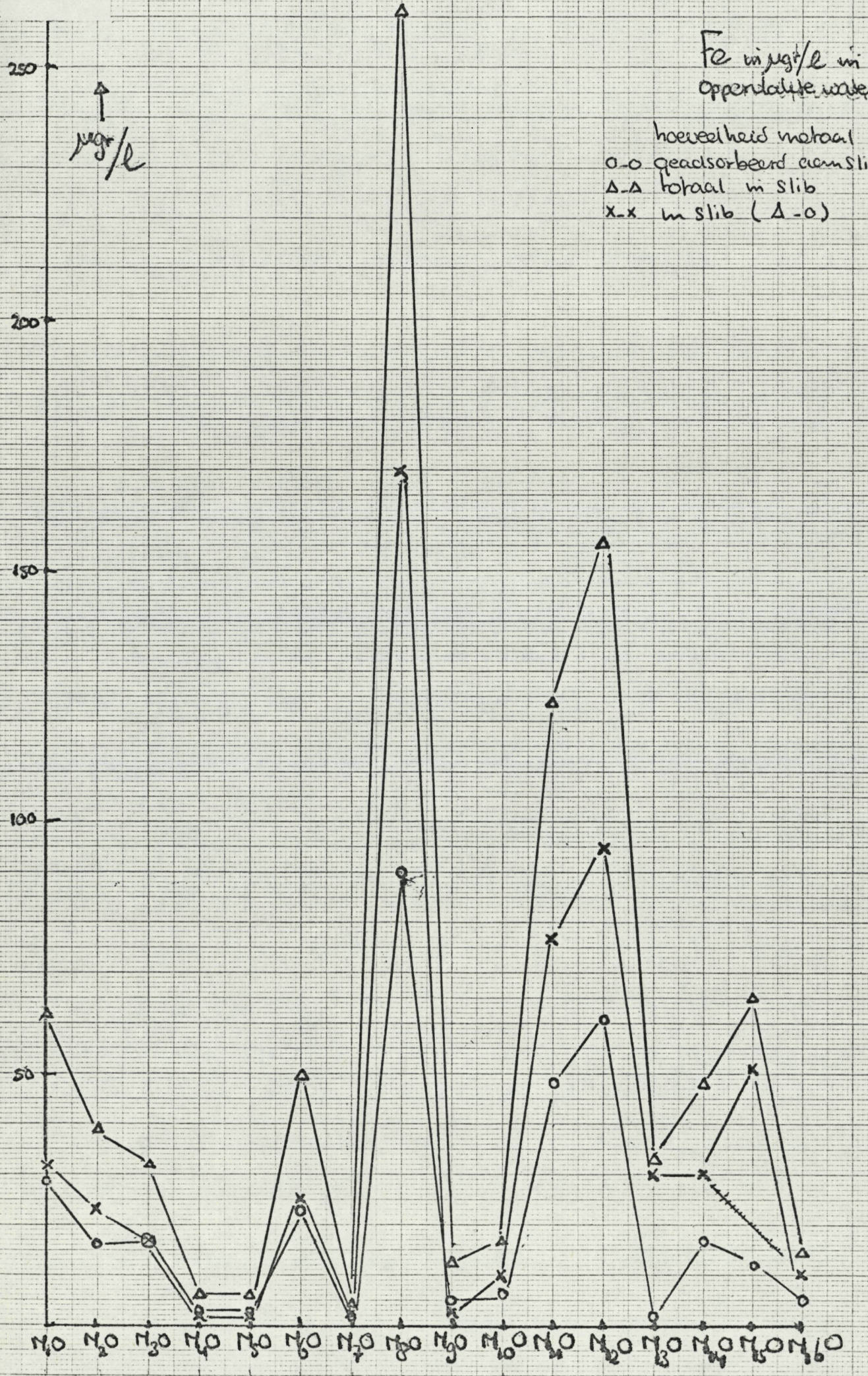
hoeveelheid metaal
 o-o geadsorbeerd aan slib
 Δ-Δ totaal in slib



hoeveelheid metaal
 o-o geadsorbeerd aan slib
 A-A totaal in slib

Mn
 in
 bodemwater





Fe
Bodemwater.

↑
µg/l

hoeveelheid metaal
o-o geadsorbeerd aan slib
Δ-Δ totaal in slib
x-x in slib (Δ-o)

