

Métaaladsorptie aan slib

door

M.C. Cadee

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 5

13235

Metaaladsorptie aan slib

door

M.C. Cadee

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 5

Rechten voorbehouden

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

Metaaladsorptie aan slib

door

M.C. Cadee

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als doctorale studie  
in het tijdvak november 1973 - maart 1974

aan

het NIOZ op Texel

voor

Dr. D. Eisma

Rijksuniversiteit Leiden

mede onder supervisie van

Dr. J. Duinker

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLIKATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 5

# Metaaladsorptie aan slib

door

M.C. Cadee

Intern verslag

## Inhoud

I. Summary . . . . .	1
Samenvatting . . . . .	2
II. Inleiding . . . . .	2
III. Monsternamen . . . . .	3
IV. Meetvoorbereiding . . . . .	4
V. Metingen . . . . .	5
VI. Discussie over de resultaten . . . . .	7
VII. Conclusies . . . . .	13
VIII. Suggesties voor verder onderzoek . . . . .	13
IX. Literatuur . . . . .	14
Tabellen en figuren	

## I. SUMMARY

In 1972 bottom samples and suspended matter were collected in the southern North Sea along the East Anglia coast and in the German Bight. The samples were collected in such a way that material of different origin (Rhine, Elbe, Thames and Humber) might be distinguished. Therefore the content of Fe, Co, Ni, Cz, Cu, Zn, Cd, Mn and Pb was determined. The amount of trace metals in suspended matter appeared to be much higher than in the bottom material: this can be due to the smaller grainsize of the suspended matter and to a possible

difference in composition of the finer size fractions in comparison with the larger fractions. The samples from the German Bight contained more trace metals than those collected along the East Anglia coast. When a standard method for treatment of the samples will have been developed, the results will be more reproducible and better comparable.

### SAMENVATTING

In 1972 werden in de zuidelijke Noordzee langs de Engelse kust en in de Duitse Bocht bodemonsters en monsters gesuspendeerd materiaal genomen. De monsters werden zo genomen dat slib afkomstig van Rijn, Elbe, Thames en Humber onderscheiden zou kunnen worden. Hiertoe werd het gehalte aan Fe, Co, Ni, Cz, Cu, Zn, Cd, Mn en Pb bepaald. Het gesuspendeerd materiaal bleek veel hogere gehalten te bevatten aan het bodemmateriaal: dit kan het gevolg zijn van de geringere korrelgrootte van het gesuspendeerd materiaal en van een mogelijk verschil in samenstelling van de fijnere frakties t.a.v. de grovere. Het slib in de Duitse Bocht heeft duidelijk hogere metaalgehalten dan dat langs de Engelse kust. Wanneer een standaard methode voor de behandeling van het slib is ontwikkeld, zullen de resultaten beter reproduceerbaar en vergelijkbaar zijn.

### II. INLEIDING

Door DE GROOT (1963, 1971) is reeds gevonden dat slib, afkomstig van verschillende rivieren te karakteriseren is door de hoeveelheid geabsorbeerde metalen. Vooral Mn, La, Sc en Sm zijn hier geschikt voor, omdat deze metalen in zee lang aan het slib geabsorbeerd blijven (DE GROOT et al. 1971, 1968, 1970) in tegenstelling tot andere metalen.

De opzet van dit onderzoek was enig inzicht te krijgen in

de metaalgehalten van gesuspendeerd slib en van bodemslib en aan de hand van deze gehalten een uitspraak te kunnen doen over de oorsprong van het bodemslib. Hiertoe werden in de Duitse Bocht en voor de Engelse kust een aantal monsters van bodemslib en gesuspendeerd slib genomen, geografisch zo gespreid dat Rijn, Elbe, Thames en Humber slib zou kunnen worden gevonden.

### III. MONSTERNAME

a) Bodemonsters. De bodemonsters werden genomen met een van Veen bodemhapper. Van het gehapte sediment werd een 50cc glazen flesje gevuld. Dit werd afgesloten en koel bewaard. De glazen flesjes waren voorbehandeld met HCl 6 N om metalen geabsorbeerd aan het glas te verwijderen. Vervolgens werden de flesjes tweemaal gespoeld met aqua bidest. Er werd alleen gemonsterd bij een redelijk slibgehalte van het sediment.

b) Slibmonsters. Hiervoor werden watermonsters genomen met een 5 liter Nansen-waterschepper. Deze werd leeggegoten in liter flessen. Deze liter flessen dienden als maat voor het volume en als tussenreservoir; het was niet mogelijk het water direkt uit de Nansen in het filtreer apparaat te schenken. Het water werd nu vanuit de flessen in het filtreer apparaat geschonken en onder druk gefiltreerd. Als filter werd een Sartorius-Membraan filter van cellulose-nitraat gebruikt, poriënwijdte 0.45  $\mu$ . De filters werden na de filtratie niet nagespoeld met gedestilleerd water om het zout te verwijderen, uit vrees voor oplossing van geabsorbeerde metalen. De filters werden in parafilm verpakt en ingevroren.

Om het metaalgehalte van het filter te verlagen, waren de filters ook voorbehandeld met HCl 6 N en daarna uitgespoeld in aqua bidest.

Per station werd een watermonster van het oppervlakte water en van het bodemwater genomen. De monsters in de Duitse Bocht werden genomen in juni 1972, de monsters voor de Engelse kust in oktober 1972. De 5 liter water werd gefiltreerd met vier 5 cm filters of één 14 cm filter.

#### IV. MEETVOORBEREIDING

a) Bodemonsters. De gevulde glazen flesjes werden met gedestilleerd water uitgespoeld en vervolgens gezeefd door een 50  $\mu$  zeef. Dit was noodzakelijk omdat vooral in de zandrijke grondmonsters door het trillen van het schip de korrelgrootte verdeling niet meer homogeen was. Van enkele zeer slibrijke monsters kon een gedeelte worden genomen; later werd de rest door een 50  $\mu$  zeef gezeefd en vervolgens door een 25  $\mu$  zeef om enige indruk van het gehalte van de fractie tussen 25 en 50  $\mu$  te krijgen.

De gezeefde suspensie werd afgefiltreerd met een Satorius-membraan filter, poriënwijdte 0.45  $\mu$ . Hierna werd het filter met gedestilleerd water in een bekerglas schoongespoeld en werd het slib gedroogd bij 100 à 110°C. Het droge slib werd uit het bekerglas geschraapt, in een agaarmortier gepoederd en in een monsterflesje gedaan. De bedoeling van het poederen is om na de droog-fase, waarin een inhomogeniteit in de korrelgrootte verdeling optreedt, het monster weer enigszins te homogeniseren.

Aan de droge fractie kleiner dan 50  $\mu$  zijn de bepalingen gedaan. Hiertoe werd een hoeveelheid slib afgewogen en in een maatkolf van 25 of 50 ml gedaan. De maatkolf werd aangevuld met HCl 2 N (verkregen uit P.A. HCl en aqua bidest). HCl 2 N werd gebruikt, omdat dit gewoonlijk werd gebruikt bij analyse van slibmonsters uit de Waddenzee. De HCl 2 N kreeg tenminste een nacht de tijd om op het slib in te werken. De verkregen oplossing kan nu direkt met de atomaire absorptie spectrofotometer gemeten worden.

b) Slibmonsters. De filters werden uitgepakt en in een petri-schaal in een droogstoof gedroogd bij  $105 \text{ à } 110^{\circ} \text{ C}$ . Vervolgens werden de filters in een lage temperatuur verasser verast bij een temperatuur onder  $100^{\circ} \text{ C}$ , zodat alleen het slib overbleef. Dit slib werd in een 25 ml maatkolf gebracht en behandeld met  $\text{HCl } 2 \text{ N}$ , waarna de oplossing gemeten kon worden. De behandeling in de lage temperatuur verasser duurt ongeveer 2 uur. In de lage temperatuur verasser zijn 5 plaatsen beschikbaar, bij behandeling van de filters van 5 liter water zijn tenminste 4 plaatsen nodig. Bij een groot aantal monsters wordt dit een langdurige procedure. Het gewicht van het slib werd uit de totaal slibanalyse verkregen. Dit was ook de reden, waarom de filters niet van tevoren gewogen werden.

#### V. METINGEN

Als meetmethode werd de Atomaire Absorptie gekozen, omdat hiervoor een spectrofotometer op het NIOZ aanwezig is en hiermee het geabsorbeerde metaal te meten is. Röntgen fluorescentie en activeringsanalyse geven bepalingen van het totale gehalte van het slib aan een bepaald element. Alle metingen werden uitgevoerd in de acyteleen-lucht vlam. Er werden metingen gedaan voor de volgende elementen: Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn en Pb. De keuze van deze elementen kwam als volgt tot stand: in de literatuur werden de elementen opgezocht die een redelijke gevoeligheid hebben voor Atomair Absorptie. Verder werden die elementen gekozen die in redelijke hoeveelheden in het slib aangetoond waren (DE GROOT, DE GOMIJ & ZEGGER, 1971). De laatste bepalingen waren aantoonbaar met de acyteleen-lucht vlam en de aanwezigheid van lampen voor de elementen. Voor de genoemde elementen werd een ijkreeks van 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 en soms 20 ppm oplossingen in 2 N HCl gemaakt. Deze ijkreeks werd voor elk element doorgemeten, waarna de gemeten extincties tegen de bekende gehalten in een grafiek werden uitgezet

Dit is meestal een rechte lijn. Met deze ijkgrafiek werd de gemeten extinctie van een oplossing in een gehalte omgerekend. Het gevonden gehalte (in ppm) van de oplossing werd met het aantal ml oplossing vermenigvuldigd. Men vindt dan de hoeveelheid van een bepaald element in  $\mu$ gram, dat in oplossing is gegaan. Het gehalte van het slib aan een bepaald element in ppm krijgt men door het aantal  $\mu$ grammen van dat element dat in oplossing is gegaan te delen door het aantal milligrammen afgewogen sediment ( $< 50\mu$ ) en de uitkomst met  $10^3$  te vermenigvuldigen. In formule:

$$\frac{a \times b}{c} \times 10^3 = \text{gehalte in ppm}$$

met a = gehalte oplossing in ppm, b = inhoud in  $\text{cm}^3$  van de maatkolf, waarin de oplossing gemaakt werd, c = aantal milligrammen afgewogen sediment.

Na de meting van de oplossingen werd nog weer een oplossing uit de ijreeks gemeten om te zien of nog dezelfde extinctie werd gevonden. Dit was meestal het geval.

Voor de monsters gesuspendeerd slib werd het gewicht, verkregen uit de totaal slib analyse, met 5 vermenigvuldigd, omdat 5 liter werd gefiltreerd. Wanneer een oplossing buiten de ijreeks valt moet deze worden verdund met HCl 2 N, totdat een waarde voor de extinctie gevonden wordt die binnen de ijreeks ligt. Aan de bodemonsters werden 3 metingen gedaan.

Meting 1,  $\pm$  50 mg slib, 50 ml HCl 2 N, het HCl werkte 24 uur in; alleen Fe, Mn, Zn en Cu werden gemeten.

Meting 2,  $\pm$  250 mg slib, 50 ml HCl 2 N, het HCl werkte 24 uur in; Mn, Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Ni, Pb werden gemeten.

Meting 3,  $\pm$  1000 mg slib, 25 ml HCl 2 N, het HCl werkte 24 uur in voor Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni en 3 weken voor Fe, Mn, Zn. De gevonden gehalten van deze metingen staan in Tabel I.

De oplossingen, gemeten bij meting 2, werden na 14 dagen voor een deel opnieuw gemeten. Het HCl kon dus 14 dagen langer inwerken. De resultaten hiervan staan in Tabel III. Van een aantal bodemonsters werden de fracties  $< 25 \mu$  en tussen 25 en  $50 \mu$  gemeten, zie Tabel V.

Een kort onderzoek werd uitgevoerd naar de doelmatigheid waarmee HCl 2 N op het slib inwerkt. Hiertoe werd 1 gram slib (van station BC1) afgewogen en in een 50 ml maatkolf met HCl 2 N behandeld. Het geheel werd opgeschud en kreeg daarna de gelegenheid uit te zakken.

Nadat de vloeistof weer helder was, werd 25 ml HCl afgepipetteerd en apart gehouden als BC 1a. De maatkolf werd weer bijgevuld tot 50 ml en opgeschud, en de hele procedure herhaald. Zo ontstonden de oplossingen BC 1a t/m 9. Metingen aan deze oplossingen staan in Tabel IV.

Aan de oplossingen verkregen van het gesuspendeerde slib werd één meting gedaan. Alle metingen voor Cu, Pb, Cd, Cr, Co en Ni werden binnen 24 uur gedaan, de andere elementen werden, in verband met verdunning, in enkele dagen gemeten. De gehalten van het gesuspendeerde slib staan in Tabel II.

Ten einde een indruk te krijgen van de korrelgrootten, werd een korrelgrootte verdelingsbepaling gedaan aan de fractie  $< 50 \mu$ , waarbij alleen de fractie  $< 16 \mu$  werd opgevangen. De resultaten van deze meting staan vermeld in Tabel I.

## VI. DISCUSSIE OVER DE RESULTATEN

A. Bodemonsters. Teneinde de resultaten onderling te kunnen vergelijken werden de fractie  $< 16 \mu$  van de fractie  $< 50 \mu$  tegen het metaalgehalte uitgezet voor alle bodemonsters. Daar er voor veel elementen meer metingen beschikbaar zijn, zijn deze apart uitgezet. We beschouwen nu de resultaten per element. Zie ook Tabel I.

1. Fe. Uit het onderzoek naar de doelmatigheid van 2N HCl

blijkt al hoe gevoelig dit element is voor de tijdsduur van de HCl behandeling. We vinden tijdens dit onderzoek dat in 5 dagen werd uitgevoerd, een verdubbeling van het Fe gehalte (Tabel IV, fig. 1). Het Fe gehalte van de bodemonsters na 1 dag HCl 2N is een factor 5 à 6 lager dan het Fe gehalte gemeten na 3 weken HCl 2N. Bij de eerste meting vinden we voor de Duitse bocht over het algemeen een hoger gehalte dan voor de Engelse kust bodemonsters.

Bij meting 3 is dit precies omgekeerd (Fig. 2 en 3). Dit wijst op een aantasting van het kristalrooster. Dan is te begrijpen dat de Fe gehalten van bodemonsters voor de Engelse kust hoger komen te liggen dan de gehalten uit de Duitse bocht; de fractie  $< 16 \mu$  is groter voor de Engelse kust en de fractie  $> 16 \mu$  bestaat voor het grootste deel uit kwarts.

2. Mn. Dit element blijkt minder gevoelig dan Fe voor de tijdsduur van de HCl behandeling. Toch wordt hier nog een flinke toename van het gehalte gevonden in 5 dagen bij het doelmatigheids HCl onderzoek (Tabel IV, fig. 4). De verschillen tussen Duitse bocht en Engelse kust vervagen wel na 3 weken HCl behandeling, maar blijven bestaan (Fig. 5, 6). In Tabel III zien we dat het Mn gehalte van dezelfde oplossing met 20 tot 25% toeneemt na 14 dagen HCl 2N.

3. Zn. Dit element gedraagt zich vrijwel gelijk aan Mn, maar de toename bij 14 dagen HCl behandeling is groter: 50 tot 90% (Tabel III en IV, fig. 7). Ook hier zien we een vervlakking van de verschillen optreden na langer inwerken van HCl 2N (Fig. 8, 9).

4. Cu. Dit element is tamelijk ongevoelig voor langer inwerken van HCl 2N, zie hiervoor Tabel III en IV. In de gehalten van Duitse bocht en Engelse kust bodemonsters treden maar weinig verschillen op. De Duitse bocht bodemonsters bevatten iets meer Cu, zie Fig. 10.

5. Pb. Ondanks de vrij hoge gehalten (Tabel I) is Pb door zijn lage gevoeligheid bij Atomaire Absorptie moeilijk aantoonbaar. De

metingen zijn hierdoor slecht reproduceerbaar, zie de verschillen gevonden tussen tweede en derde meting. Daar bij de 3e meting een meer geconcentreerde oplossing werd gebruikt, moeten de gehalten van de 3e meting als nauwkeuriger worden beschouwd. De gehalten aan Pb zijn uitgezet tegen de fractie  $< 16 \mu$  in Fig. 11; over het geheel genomen bevatten de Duitse bocht monsters het meeste Pb (meting na 24 uur), op één uitzondering na.

6. Cr, Co, Ni, Cd. Deze elementen waren moeilijk te bepalen door hun geringe gehalten of door hun geringe gevoeligheid. Hierdoor is de reproduceerbaarheid niet best, ook hier moet de 3e meting als de nauwkeurigste worden beschouwd. Alleen van Cr is het effect van langer inwerken van HCl 2N bekend (Tabel III en IV). We zien een belangrijke toename. Cr en Ni komen redelijk veel voor, maar zijn weinig gevoelig. Co is gevoeliger, terwijl Cd zeer gevoelig is maar deze elementen komen weinig voor. Voor een goede bepaling van deze 4 elementen, evenals voor Pb, is het nodig van nog meer sediment uit te gaan. Men moet dan wel bedacht zijn op de verandering van de normaliteit van de HCl oplossing door het kalkgehalte van het slib. Ook zullen dan volume correcties moeten worden aangebracht voor het volume van het slib.

B. Gesuspendeerd slib (Tabel II). Het eerste wat opvalt zijn de hoge gehalten die voor het gesuspendeerde slib zijn gevonden. De gehalten zijn teruggerekend naar het totaal slib gehalte. Deze hoge gehalten zijn gedeeltelijk verklaarbaar. In de eerste plaats is de korrelgrootte van het gesuspendeerde slib veel kleiner dan van het bodemslib, waardoor het gehalte aan metalen groter is. Bij geabsorbeerde stoffen is de oppervlakte van de drager belangrijk. Voor het bodemslib vinden we ook een dergelijke tendens, zie Tabel V. Bovendien is het gesuspendeerde slib op de gekozen monsterpunten waarschijnlijk korter in contact met

het zeewater dan het bodemslib, waardoor het evenwicht geabsorbeerd metaal  $\rightleftharpoons$  metaal opgelost in zeewater mogelijk nog niet geheel bereikt is. Hierdoor zouden de gehalten wat hoger kunnen zijn dan van het bodemslib. In Tabel II zien we een groot aantal "uitschieters". Worden voor alle elementen van een bepaald monster duidelijk hogere waarden dan voor omliggende monsters gevonden dan is er waarschijnlijk meer slib behandeld dan volgens de totaal slib analyse aanwezig zou zijn.

Duidelijke voorbeelden zijn de monsters E opp. en D.D. bodem. Verder vinden we enkele uitschieters voor Zn (A opp., B opp., B bodem). Hier werden voor de andere elementen normale waarden gevonden. Daar dit de slibmonsters zijn die het eerst genomen werden dringt zich hier de gedachte aan contaminatie op.

Het Rijnslib bevat 3400 ppm Zn, het Eemsslib 700 ppm (DE GROOT et al., 1970); daarmee zijn deze hoge gehalten niet te verklaren (10.000 tot 23.700 ppm Zn). Ook het gehalte van het bodemslib in A is niet groot (220 ppm). Het filtreerapparaat was echter al vaker gebruikt, zodat de hoge Zn gehalten moeilijk op het apparaat zijn terug te voeren.

Bij station C vinden we een hoog Mn gehalte voor het bodemslib, maar dit is redelijk in overeenstemming met het Mn gehalte van het gesuspendeerde slib, 1600 tot 2200 ppm. Ter vergelijking, Mn gehalte Rijnslib 2600 ppm, Eemsslib 3300 ppm (DE GROOT et al., 1970).

Opmerkelijk is ook het hoge Cd gehalte van het monster CC bodem, 41 ppm. Dit was het enige monster gesuspendeerd slib waaraan een betrouwbare Cd meting kan worden gedaan, de andere monsters hadden een te laag gehalte Cd.

Er zijn geen metingen aan de korrelgrootte verdeling van het gesuspendeerd slib gedaan.

C. Combinatie met geografische gegevens. Het is mij helaas niet mogelijk een goede geografische kaart met de monsterpunten bij te voegen. De grootte van de bestaande kaarten maakt ze ongeschikt voor reproductie. De monsterpunten in de Duitse bocht liggen vrijwel op één lijn. A ligt bij Noord-Ameland, B bij Norderney en vervolgens om de 10 à 15 zeemijl langs de Duitse Waddeneilanden in een boog om Helgoland heen, monsterpunt H ligt noord-oost van Helgoland,  $\pm$  15 mijl van Helgoland af. Voor deze reeks is in grafiek uitgezet het gehalte van een element in het gesuspendeerde slib van bodem en oppervlakte water, en het gehalte van het bodemslib. Fig. 12 geeft de gehalten van Mn, fig. 13 van Zn, fig. 14 Cu en fig. 15 Fe. Voor de bodemmonsters werd meting 2 genomen, omdat dan van de stations C en D ook gegevens beschikbaar zijn. Van deze stations was geen materiaal meer voor de derde meting beschikbaar. Verband tussen de metaalgehalten in bodemslib is moeilijk te leggen. Het is niet mogelijk een duidelijke tendens in de metaalgehalten van het gesuspendeerde slib te vinden. Voor het bodemslib is van A naar H wel een vermindering van de gehalten van Zn en Cu te vinden en blijven de gehalten van Fe en Mn vrijwel constant (uitgezonderd C). Stations waarvan zeker is dat het slibgehalte niet goed bepaald is, zijn niet opgenomen.

Een tweede raai is te maken met bodemslibmonsters. Deze raai staat in de Helgoland trog, en is van J via M naar F naar het land uitgezet. Ter vergelijking zijn hier de verschillende metingen uitgezet. Er is over het algemeen een toename van het metaalgehalte naar de kust toe te zien (Fig. 15 t/m 20). We zien dat de verschillende metingen een ongeveer gelijk verloop laten zien. Opvallend is de reproduceerbaarheid van Cu (beide metingen zijn gedaan na 24 uur HCl 2 N inwerking). Voor Pb is de reproduceerbaarheid al veel minder; dit komt door de geringe gevoeligheid van Pb, waardoor afleesfouten sterk gaan meespelen.

Om deze reden zijn de andere elementen (Co, Ni, Dc, Cr) niet uitgezet.

De gegevens van de stations voor de Engelse kust zijn wat het gesuspendeerde slib betreft volgens volgorde van monstername uitgezet. Tussen EE en FF is extra ruimte gelaten vanwege de grote afstand. AA t/m EE liggen voor de kust van East Anglia, FF t/m JJ voor de monding van de Humber. Hier is monster DD bodem weggelaten vanwege het te laag opgegeven slibgehalte (zie Fig. 21-24). Alleen voor En is een redelijke overeenkomst tussen de gehalten van gesuspendeerd slib van bodemwater en oppervlakte water gevonden. Er zijn op deze stations wel grondmonsters genomen, maar deze bevatten allen grind, zodat geen slibmonsters zijn genomen.

Tenslotte werd uit de bodemmonsters voor de Engelse kust een raai samengesteld. Deze loopt van monsterpunt NZC 1 naar het noordwesten tot monsterpunt OS 6. Weer zijn de verschillende metingen in één grafiek uitgezet. Ook hier zien we weer dat de verschillende metingen een gelijk verloop laten zien. Er is geen duidelijke trend waar te nemen; de raai is daar misschien te kort voor.

Het lijkt me wel waarschijnlijk, dat met meer monsterpunten, vooral voor het gesuspendeerde slib betere resultaten te behalen zijn, mits ook een aantal verbeteringen in de monstername worden doorgevoerd.

#### D. Foutenbronnen.

Bodenslib: De fout in de afgewogen hoeveelheid en van het maatglaswerk kunnen we verwaarlozen. Wel belangrijk is de fout in de digitale aflezing van de spectrofotometer. Afhankelijk van de afleeswaarde zal deze 1 tot 10% zijn, als we een extinctie van 0,010 als oudergrens nemen.

Ook bij het afwegen van het droge slib kan een fout optreden, namelijk of de afgewogen hoeveelheid representatief is voor het geheel.

We hebben al gezien, dat de korrelgrootte verdeling invloed heeft op het metaalgehalte. Verschillen tussen twee metingen aan hetzelfde bodemonster kunnen enigszins verklaard worden uit de verschillen in korrelgrootte verdeling van de afgevoegen hoeveelheden.

Bij het gesuspendeerde slib is de fout in het gewicht het grootst, daarbij komt dan nog eens de afleesfout, zodat de hier opgegeven gehalten vrij ernstige fouten kunnen vertonen.

#### VII. CONCLUSIES

In het algemeen kan slechts gezegd worden dat het slib van de Duitse bocht duidelijk meer geabsorbeerd metaal bevat dan voor de Engelse kust, vooral voor Mn, Zn, Fe en Cu. Het is belangrijk om een standaard procedure voor de behandeling van het slib te ontwikkelen, de gegevens zijn dan beter reproduceerbaar en vergelijkbaar. Een verband tussen gesuspendeerd slib en bodemslib is nog niet te ontdekken.

#### VIII. SUGGESTIES VOOR VERDER ONDERZOEK

Er is al op gewezen, dat de monstername van het gesuspendeerde slib verbeterd moet worden. Behalve het metaal vrij maken van de filters, moeten de filters ook gewogen en genummerd worden om zo een onafhankelijke bepaling van de hoeveelheid slib te kunnen doen. Hiervoor is het tevens nodig de filters na de filtratie met gedestilleerd water na te spoelen om het zout te verwijderen. Deze verbeteringen zijn inmiddels ook al bij het slibonderzoek van de Waddenzee naar voren gekomen en toegepast. Het lijkt me ook nuttig het zeewater voor de filtratie eerst door een 50  $\mu$  zeef te laten stromen om grove deeltjes en grotere organismen kwijt te raken.

Tijdens de monstername bleek dat de Hansen waterschepper niet het beste apparaat voor het nemen van een gesuspendeerd slibmonster is,

vanwege de bezinking die optreedt tijdens het uitschenken. Bij lage slibgehaltenes van het zeewater is het aan te raden meer dan 5 liter zeewater te nemen, vooral wanneer men elementen zoals Pb, Co, Ni, Cr en Cd wil bepalen.

Voor een betere reproduceerbaarheid is het belangrijk een standaard procedure in te voeren, waarbij het slibmonster, na een bepaalde tijd, b.v. 24 uur, met HCl behandeld te zijn, van de HCl oplossing gescheiden wordt door centrifugeren en afschenken.

Voor het gesuspendeerde slib is het nuttig om met meer monsterpunten te werken. In gebieden met slib sedimentatie lijkt het me interessant om wat meer monsters gesuspendeerd slib te nemen dan alleen bodem en oppervlakte, misschien is zo een verband tussen gesuspendeerd slib en bodemslib te vinden.

Bij het werken met meer monsters is het voor de meetvoorbereiding van het gesuspendeerde slib nuttig om uit te zien naar een andere methode om het slib van het filter te halen dan de lage temperatuur verasser. Deze methode kost voor 5 liter monsters te veel tijd vanwege de vele of de grote filters.

Een onderzoek naar het verband tussen korrelgrootte en metaalgehalte van maricne sedimenten lijkt me gewenst. DE GROOT (1963) deed een dergelijk onderzoek voor landbouwgrond. Het onderzoek aan het bodemslib is goed reproduceerbaar na invoering van een standaard procedure; een dichter net van monsters zal zeker interessant zijn.

## IX. LITERATUUR

GROOT, A.J. DE, 1963. Manganatoestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese.

Versl. Landbouwkundige onderzoekingen Nr. 69, hoofdstuk II en V.

GROOT, A.J. DE, J.J.H. DE GOEIJ & C. ZEGGER, 1971. Contents and behaviour

of mercury as compared with other heavy metals in sediments  
from the rivers Rhine and Ems.-Geologie en Mijnbouw 50: 393-398.

DE GROOT, A.J., DE e.a., 1968. Activation analysis applied to sediments  
from various river deltas. The 1968 Int. Conf. Modern Trends  
in Activation Analysis, Gaithersburg (USA): 62-71.

-----, 1970. Cobalt and Tantalium tracers measured by activation  
analysis in sediment transport studies. Isotope Hydrology:  
885-898.

Tabel I

Gemeten metaalgehalten in sediment; 1, 2 en 3 resp. eerste, tweede en derde meting.

Monster	Mn			Zn			Fe		Cu		Pb		Cd		Cr		Co		Ni		Fractie < 16 $\mu$
	1 ppm	2 ppm	3 ppm	1 ppm	2 ppm	3 ppm	1 %	3 %	2 ppm	3 ppm	2 ppm	3 ppm	2 ppm	3 ppm	2 ppm	3 ppm	2 ppm	3 ppm	2 ppm	3 ppm	
A	557	554	680	223	184	258	7.7	23.4	25	24	112	123	3.1	2.5	70	57	16	15	53	47	.647
C	2440	2070	-	209	146	-	8.9	-	29	-	81	-	1.9	-	69	-	18	-	61	-	-
D	597	586	-	166	147	-	6.5	-	36	-	92	-	2.2	-	55	-	8	-	58	-	-
E	458	477	637	169	153	241	7.7	34.6	22	22	141	99	1.7	1.9	70	52	16	15	49	40	.786
F	512	551	722	158	152	231	8.0	32.6	19	20	139	105	1.0	1.7	57	52	9	16	61	44	.645
G	562	507	641	150	117	181	8.7	25.3	15	15	82	70	1.7	1.2	52	43	12	12	42	39	.568
J	537	584	778	98	95	166	7.7	32.3	22	21	99	95	1.0	1.5	59	47	12	14	57	65	.827
K	177	234	393	138	113	197	6.2	33.5	22	22	97	84	1.7	1.7	58	41	19	16	48	45	.779
L	245	271	407	173	131	197	5.9	29.4	22	23	112	107	1.0	1.9	58	44	16	16	62	48	.799
M	330	337	521	202	142	247	9.5	40.4	25	26	138	114	1.7	1.7	57	52	15	18	51	56	.915
N	389	395	565	157	143	234	7.5	33.6	22	23	97	104	1.7	1.5	31	48	15	17	52	54	.743
WMH 1	284	272	475	71	58	126	6.0	36.6	10	14	79	59	1.0	1.0	67	41	15	16	50	47	.864
SP 3	293	280	514	98	77	154	6.9	42.0	22	24	180	133	-	1.2	57	53	15	16	51	52	.878
OS 6	173	195	398	67	44	117	6.2	42.0	10	13	100	64	1.7	1.2	34	38	9	12	34	43	.949
NZG 1	249	242	423	92	53	129	7.6	38.4	15	18	83	80	1.7	1.7	47	45	9	16	49	50	.938
BC 1	162	212	414	48	38	112	6.0	42.0	10	11	61	52	1.0	1.0	46	39	11	14	45	45	.556
BC 2	213	262	464	46	53	128	6.2	38.2	15	16	82	54	1.7	1.2	58	41	16	14	52	47	.959
BC 3	158	197	409	59	41	132	5.4	40.9	18	19	97	66	1.9	1.2	37	42	9	15	48	43	.971
BC 4	166	209	413	65	41	116	6.8	38.0	12	15	68	64	.9	1.2	82	42	-	14	52	48	.846
BC 6	159	177	419	62	35	179	5.6	39.6	10	13	53	59	.9	1.2	47	40	3	14	43	47	.884
BC 7	166	186	402	64	33	120	6.2	37.9	10	12	67	64	1.0	1.0	69	41	15	14	48	50	.875

Tabel II

Metaalgehalten in zwevend materiaal in  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

Monster	Totaal gewicht (mg)	Mn ppm	Zn ppm	Fe %	Cu ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Cd ppm	Co ppm
A opp	98.2	438	23782	7.9	568	917	56	395	-	-
A bodem	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B opp	23.4	855	6415	16.2	983	876	395	491	-	-
B bodem	23.0	924	11180	17.5	1130	1250	315	500	-	-
C opp	26.0	1590	2410	21.9	356	674	250	193	-	-
C bodem	54.0	2176	2471	29.9	532	425	171	162	-	-
D opp	46.7	1072	983	17.4	1662	247	155	161	-	-
D bodem	84.6	1127	543	20.4	139	242	86	59	-	-
E opp	7.0	5286	3971	67.3	964	1643	1036	714	-	-
E bodem	66.5	1598	564	20.5	102	263	139	132	-	-
F opp	32.4	1731	1160	23.2	479	270	224	155	-	-
F bodem	97.1	1480	530	39.2	136	237	116	77	-	-
G opp	29.6	1336	1344	19.9	471	445	419	344	-	-
G bodem	46.4	997	673	10.6	458	296	350	722	-	-
H opp	45.3	635	414	5.8	248	143	458	259	-	-
H bodem	13.1	2805	1927	24.4	725	496	1431	649	-	-
AA opp	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AA bodem	448.5	440	93	23.9	76	93	23	35	-	-
BB opp	87.0	606	629	19.3	693	402	322	253	-	-
BB bodem	231.0	563	144	23.3	63	83	43	28	-	-
CC opp	36.5	329	719	10.2	493	582	419	295	-	-
CC bodem	52.0	365	404	11.1	240	553	255	245	41	-
DD opp	24.0	281	646	8.3	594	573	521	448	-	-
DD bodem	6.5	1808	1731	53.1	1731	1000	1731	1308	-	-
EE opp	31.0	161	387	5.6	282	210	548	411	-	-
EE bodem	37.0	372	899	11.9	405	676	385	318	-	-
FF opp	40.0	563	1294	17.2	219	719	386	294	-	-
FF bodem	66.0	48.1	258	19.8	117	114	114	189	-	-
GG opp	206.0	1031	218	18.8	64	243	204	129	-	-
GG bodem	318.0	1088	222	19.1	72	271	190	121	-	-
HH opp	141.5	1001	322	15.3	168	353	233	150	-	-
HH bodem	163.5	968	326	15.0	122	558	245	152	-	-
II opp	48.0	354	208	8.3	104	214	505	94	-	-
II bodem	38.5	558	299	15.2	247	357	688	442	-	-
JJ opp	27.5	509	373	11.0	245	500	791	391	-	-
JJ bodem	27.0	620	611	14.9	237	648	1278	602	-	-

Tabel III

Metaalgehalten in bodem na 14 dagen extractie.

Monster	Mn		Zn		Cu		Cr	
	eerste meting	tweede meting	eerste meting	tweede meting	eerste meting	tweede meting	eerste meting	tweede meting
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A	554	637	134	336	25	29	70	102
D	586	680	147	220	36	39	55	96
J	584	702	95	150	22	30	59	119
L	271	367	131	190	22	30	58	86
BC 7	186	346	33	108	10	17	69	115

Tabel IV

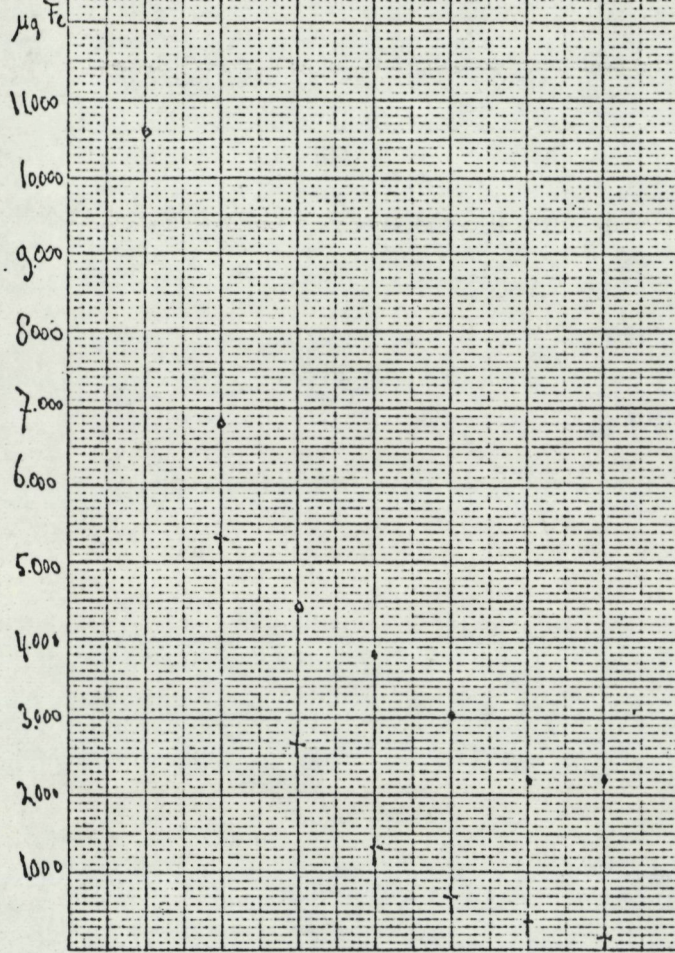
Metaalgehalten in HCl oplossing bij inwerking gedurende verschillende tijden.

Monster	Mn	Zn	Fe	Cu	Cr
	µg opl.	µg opl.	µg opl.	µg opl.	µg opl.
BC1a	235	68.0	10600	15.0	44.0
BC1b	130	36.0	6810	7.5	26.0
BC1c	70.0	22.0	4420	6.0	14.5
BC1d	48.5	17.5	3815	2.5	14.5
BC1e	37.0	12.0	3035	1.0	10.5
BC1f	41.0	12.5	2190	2.5	-
BC1g	19.0	12.5	2210	-	-
Totaal	580.5	180.5	33080	34.5	109.5
Totaal II	466.0	133.9	21034	29.7	85.3
Verschil	114.5	46.6	12046	4.8	24.2
Gec. gehalte	349.5	114.6	22646	19.3	68.2
ppm 1e meting	230	67	10.370	15	43
ppm tot.meting	342	112	22.156	19	67

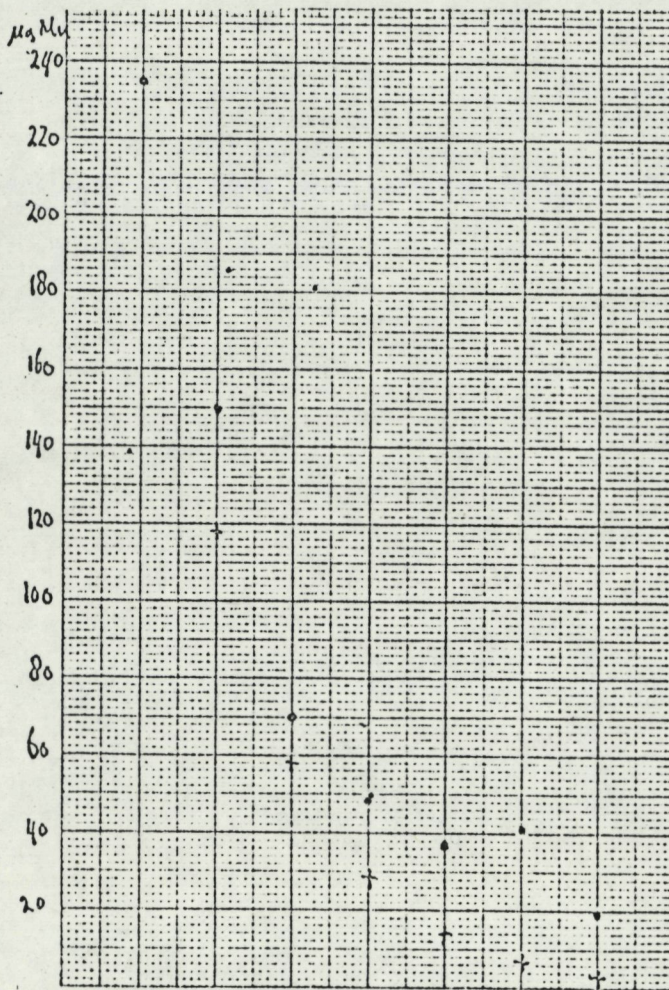
Tabel V

Metaalgehalten in bodem fracties.

Monster	Mn	Zn	Cd	Cu	Co	Cr	Pb	Ni
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
25<G<50 µ	202	75	1.0	11	9	12	29	12
G<25 µ	761	477	2.7	117	18	82	123	59
25<N<50 µ	206	89	2.3	15	16	17	55	20
N<25 µ	527	344	2.4	62	21	68	119	47
25<WMH 1<50 µ	238	117	3.8	30	24	17	61	33
WMH 1<25 µ	495	210	2.3	52	22	62	86	48
25<OS 6<50 µ	206	55	1.3	13	14	15	39	17
OS 6<25 µ	372	240	2.0	55	19	47	77	38
25<BC 4< 50 µ	230	91	2.1	25	20	23	69	24
BC 4< 25 µ	-	-	-	-	-	-	-	-
25<BC 6<50 µ	217	55	1.6	15	15	16	46	18
<BC 6<25 µ	383	240	1.9	46	21	54	86	45



Bc1 a b c d e f g  
fig. 1



Bc1 a b c d e f g  
fig. 4.

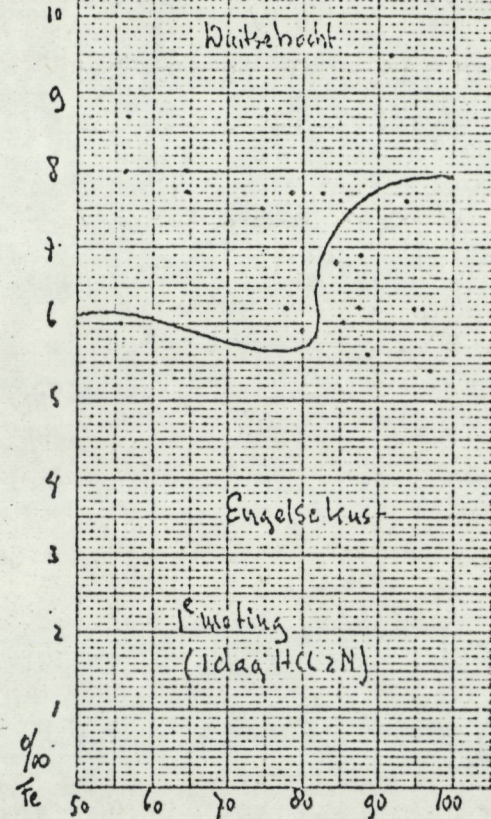


fig. 2

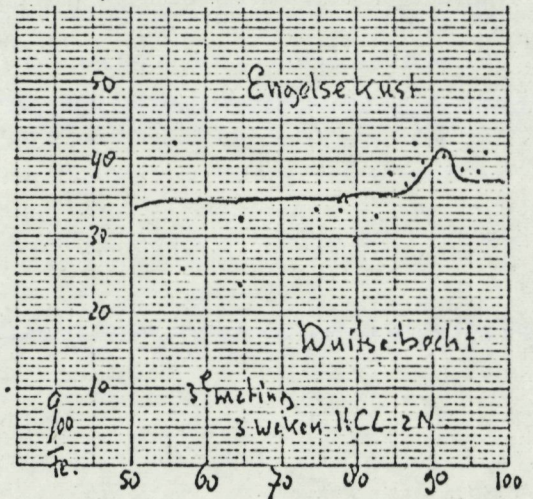
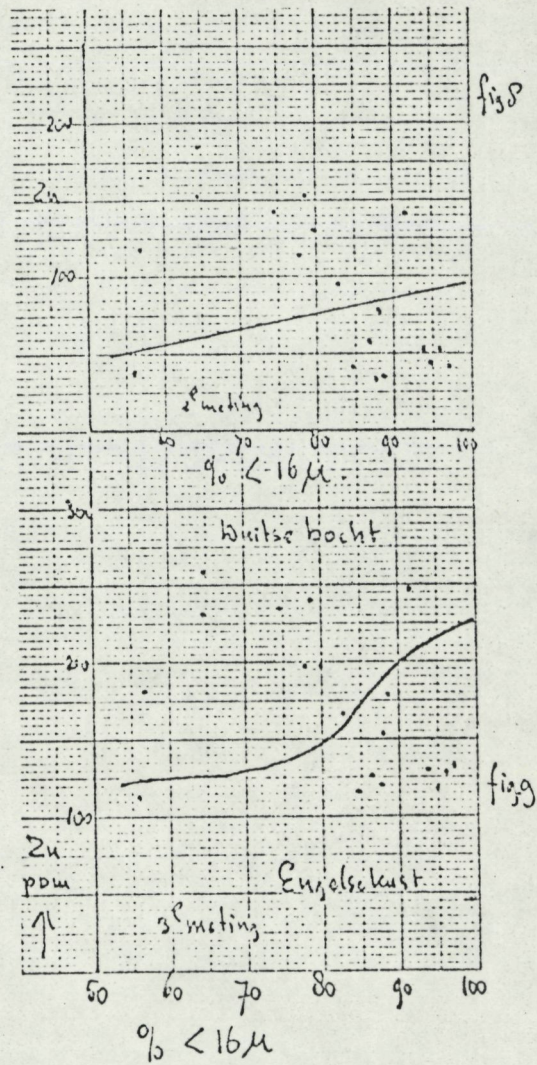
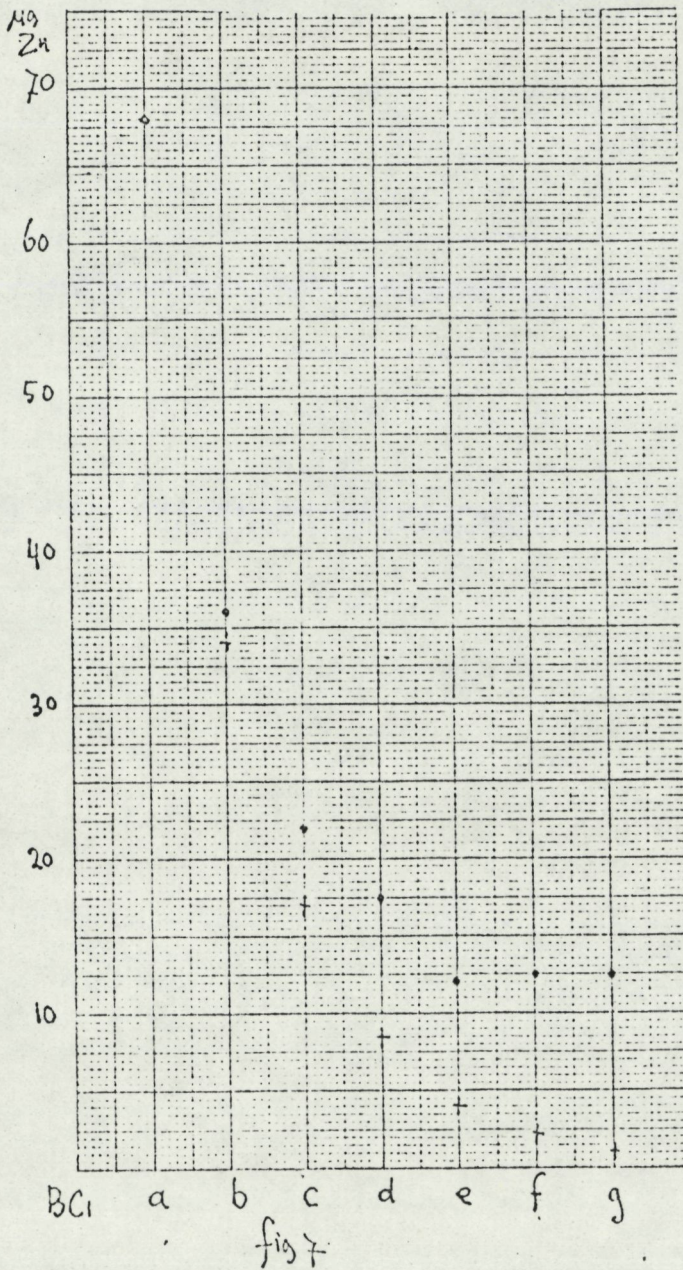
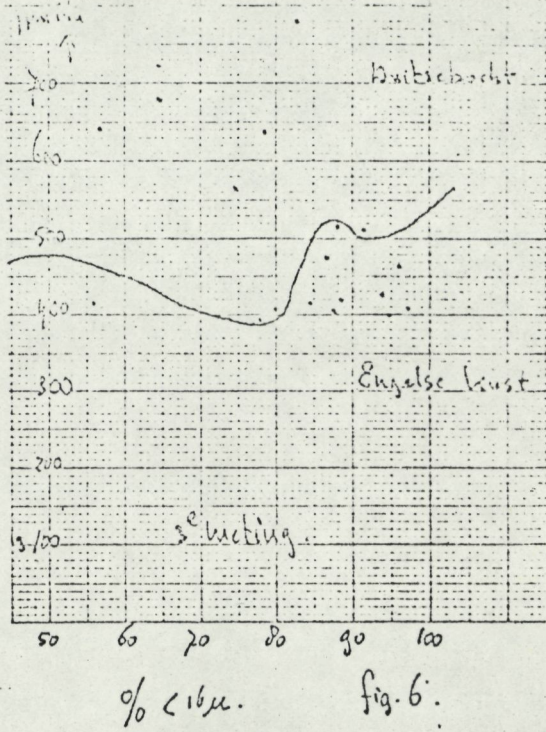
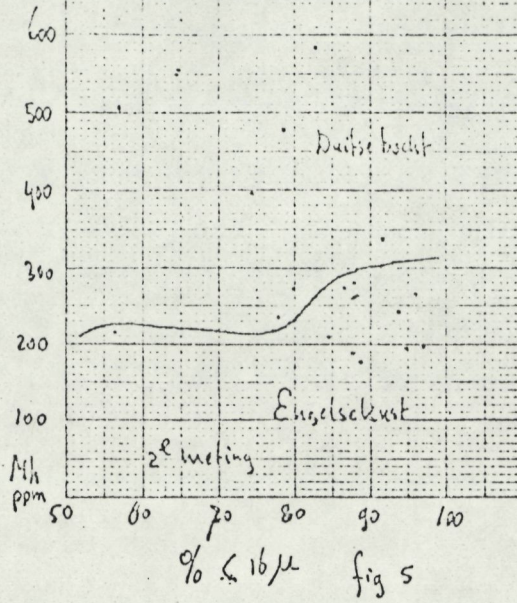


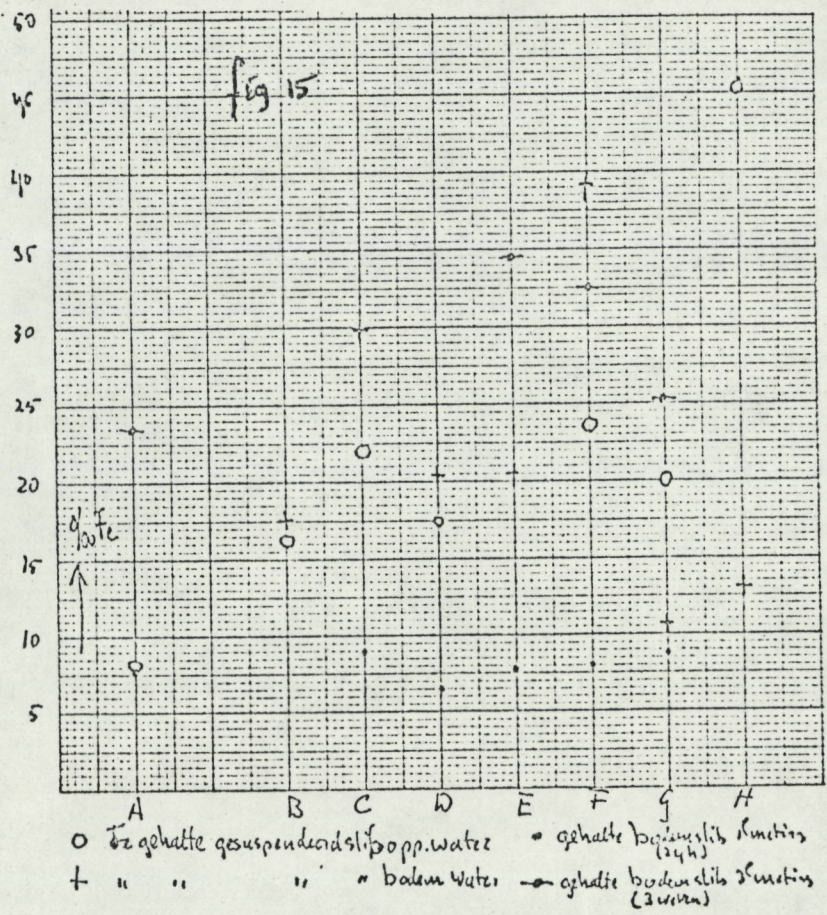
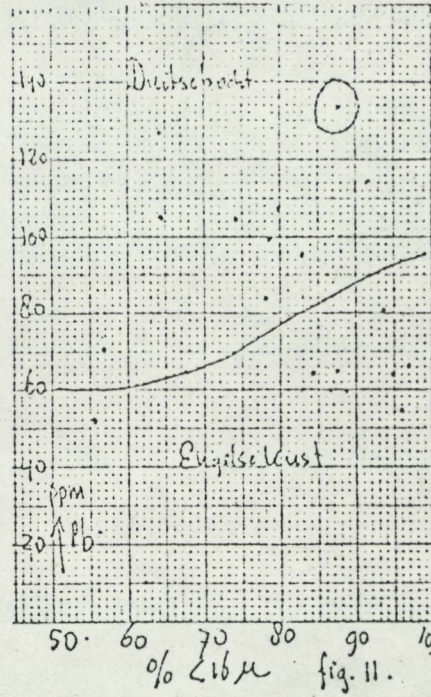
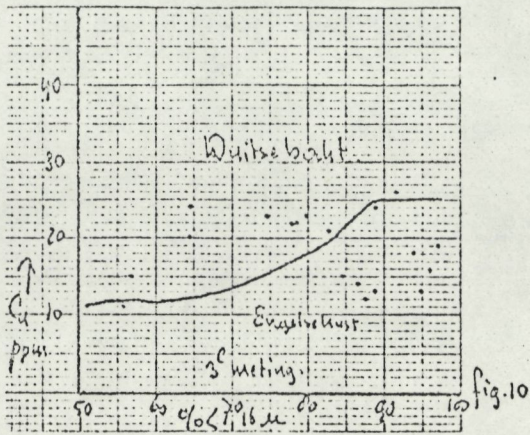
fig. 3

(fig. 2 en 4).

o gevonden gehalte + verwacht gehalte op grond van verdunning.



- gevonden gehalte
- + verwacht gehalte op q zout van verdunning.



○ 3e meting gesuspendeerd slib opp. water      = 3e meting bodemslib function (24h)  
 + " " " " bodem water      → 3e meting bodemslib function (3uren)

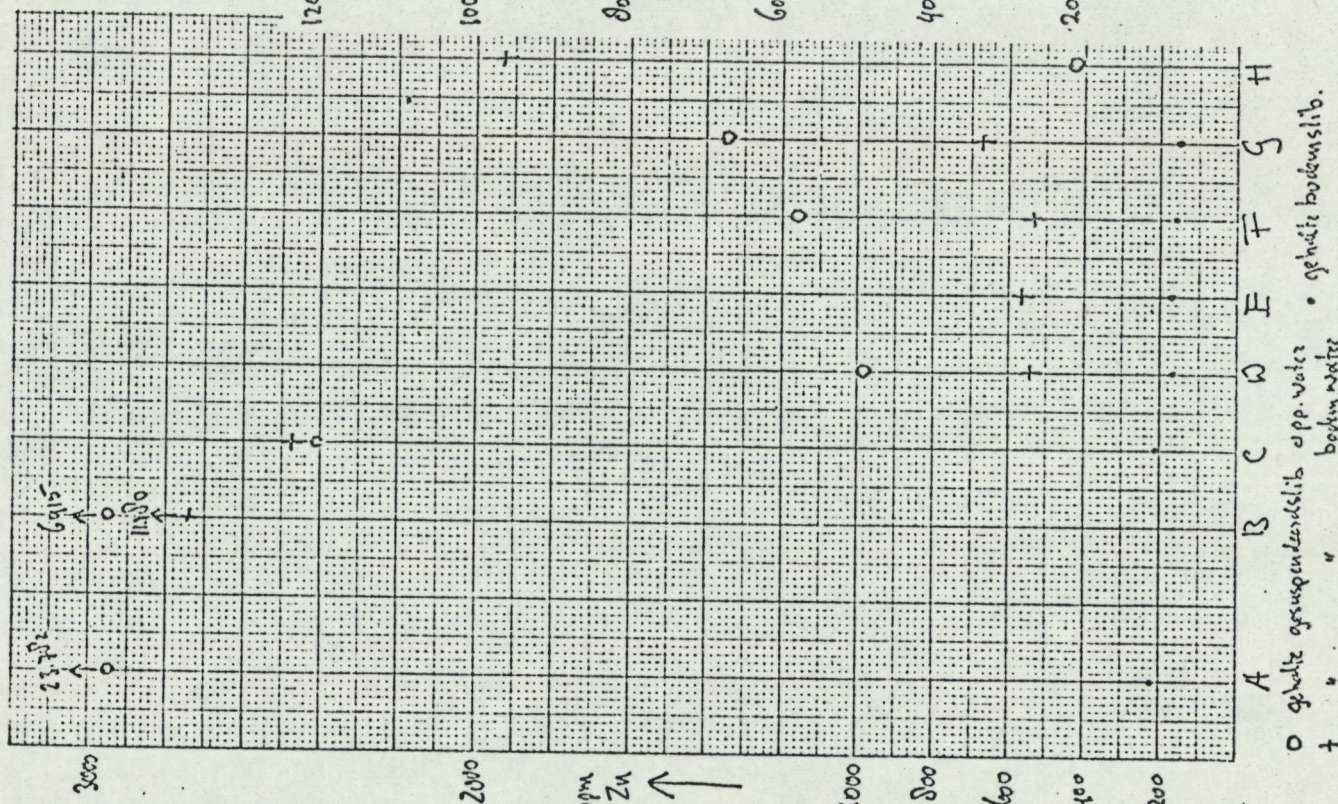


fig 12

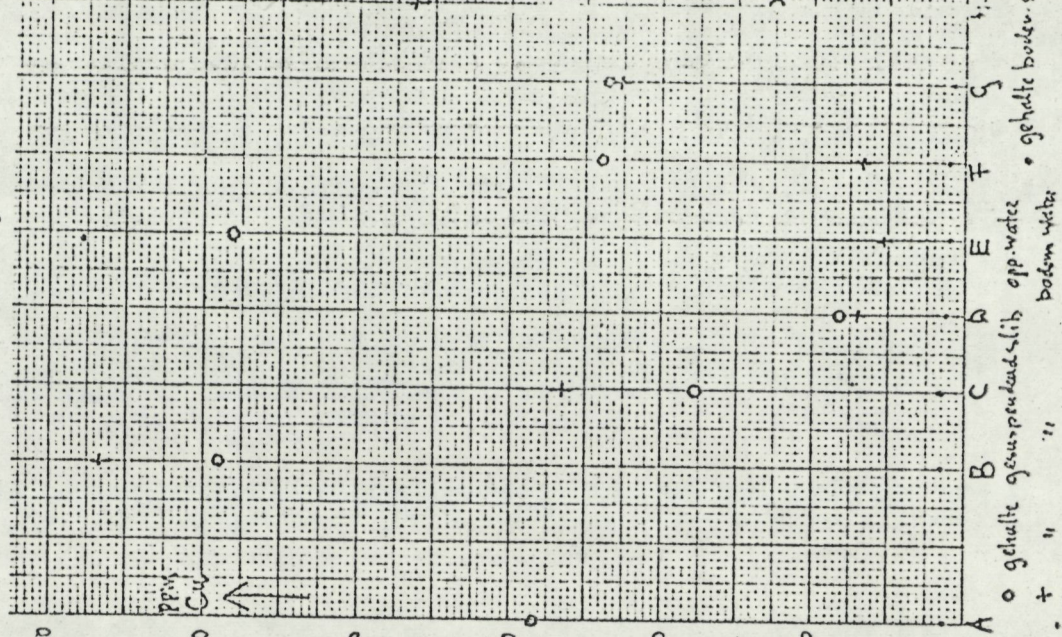


fig 14

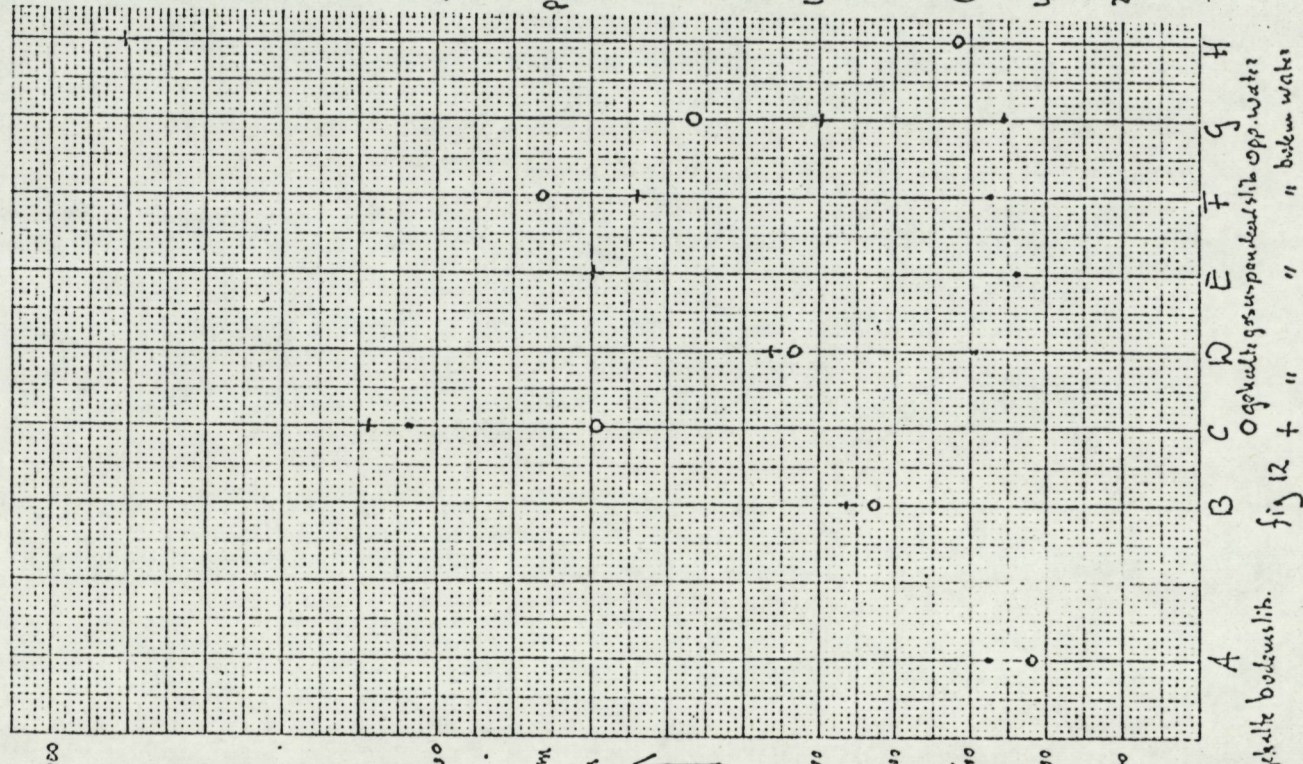
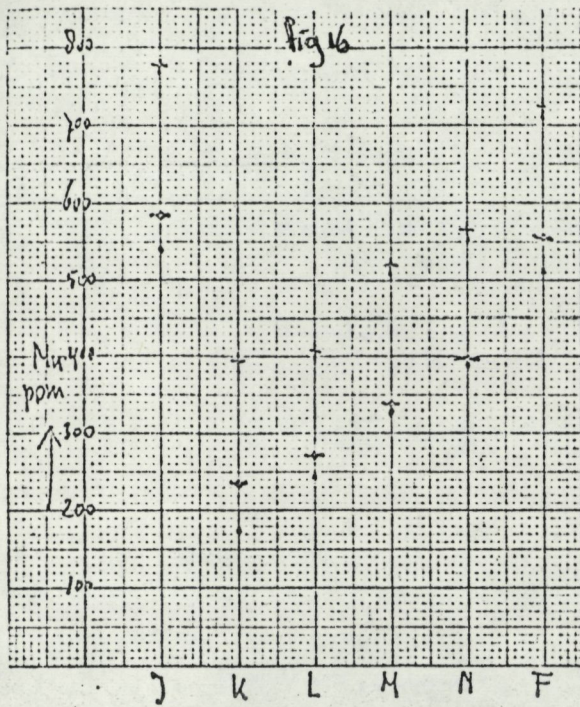
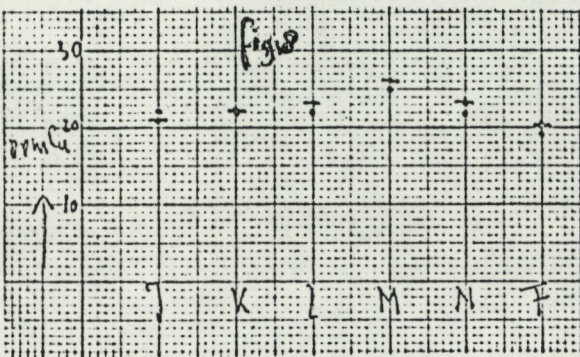
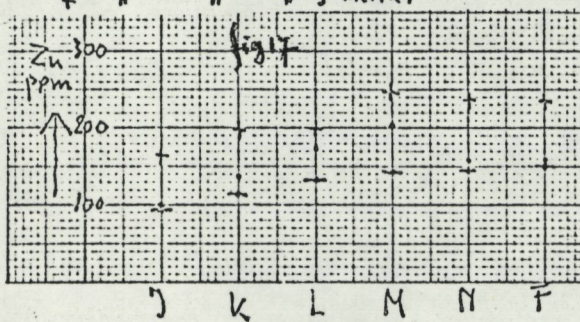


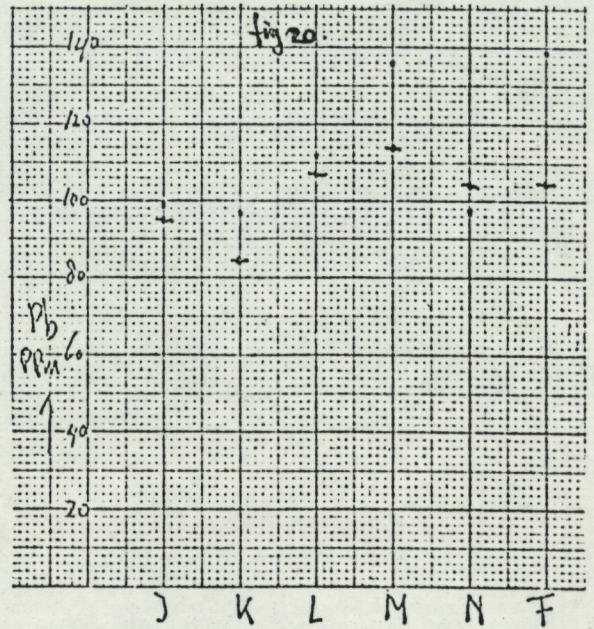
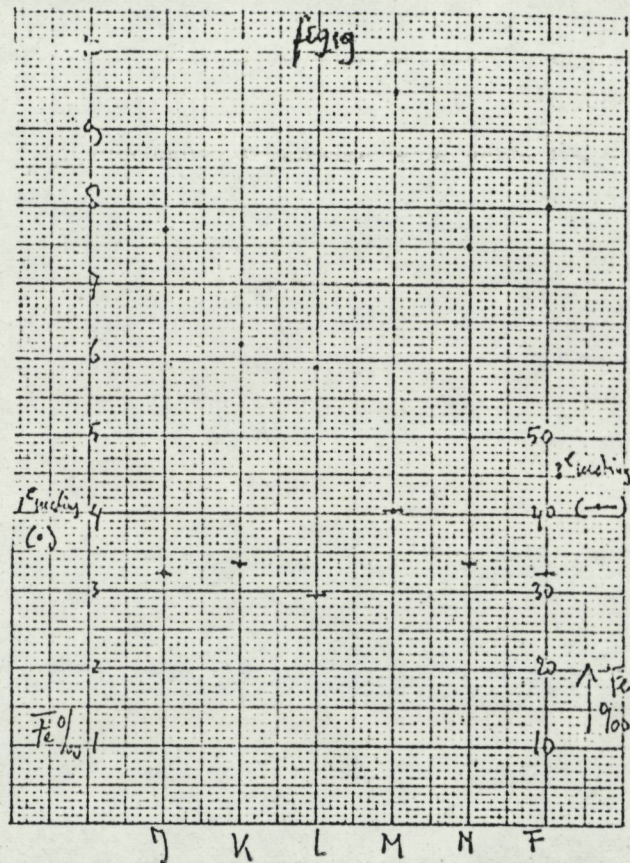
fig 13



• gehalte gevonden bij 1<sup>st</sup> meting  
 ◻ " " " 2<sup>nd</sup> meting  
 + " " " 3<sup>rd</sup> meting



• gehalte gevonden bij 1<sup>st</sup> meting  
 ◻ " " " 2<sup>nd</sup> meting  
 + " " " 3<sup>rd</sup> meting



• gehalte gevonden bij 1<sup>st</sup> meting  
 ◻ " " " 2<sup>nd</sup> meting  
 + " " " 3<sup>rd</sup> meting

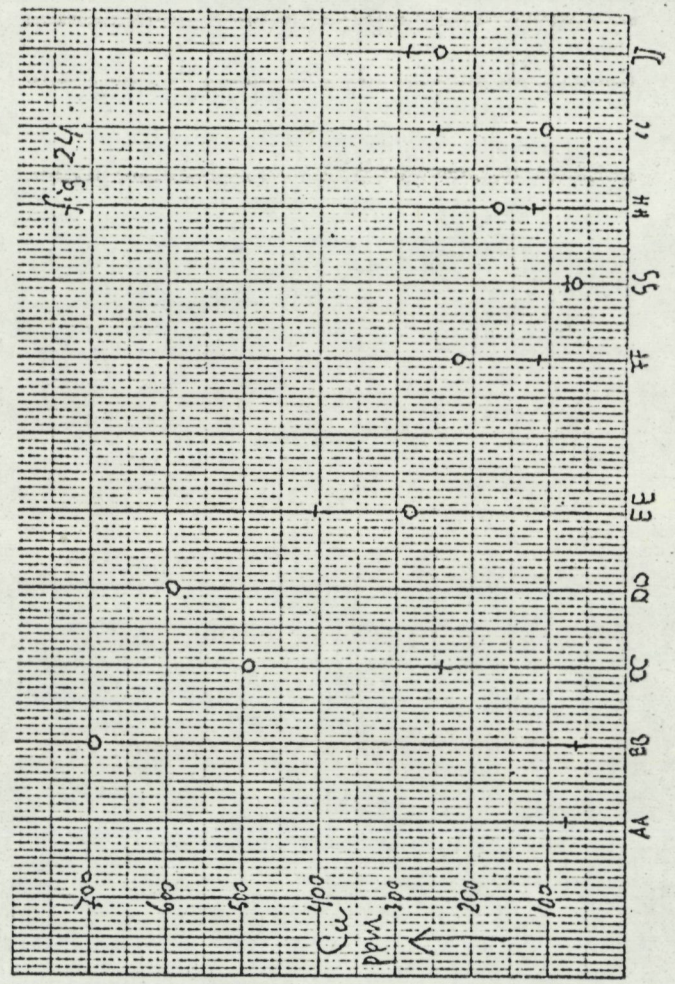
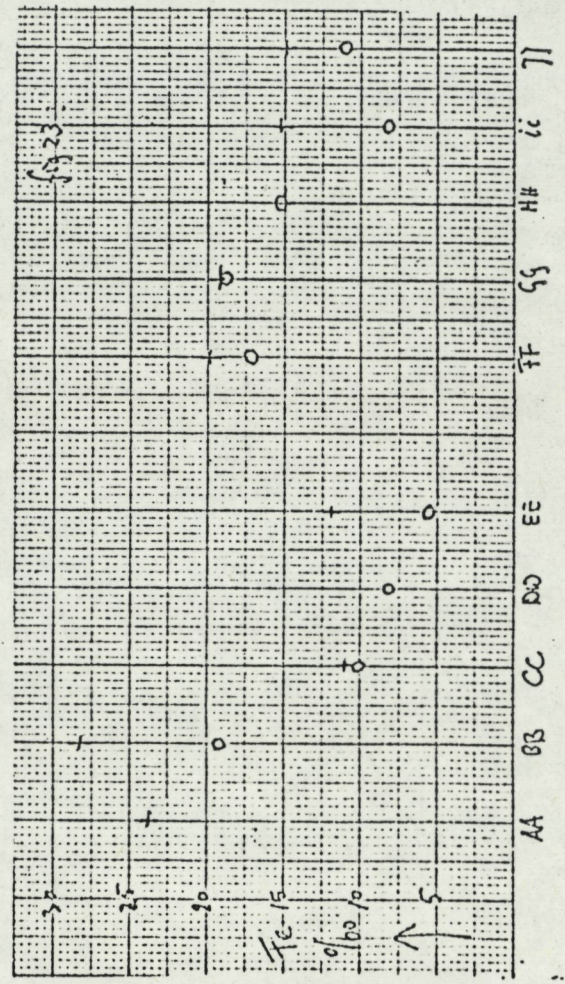
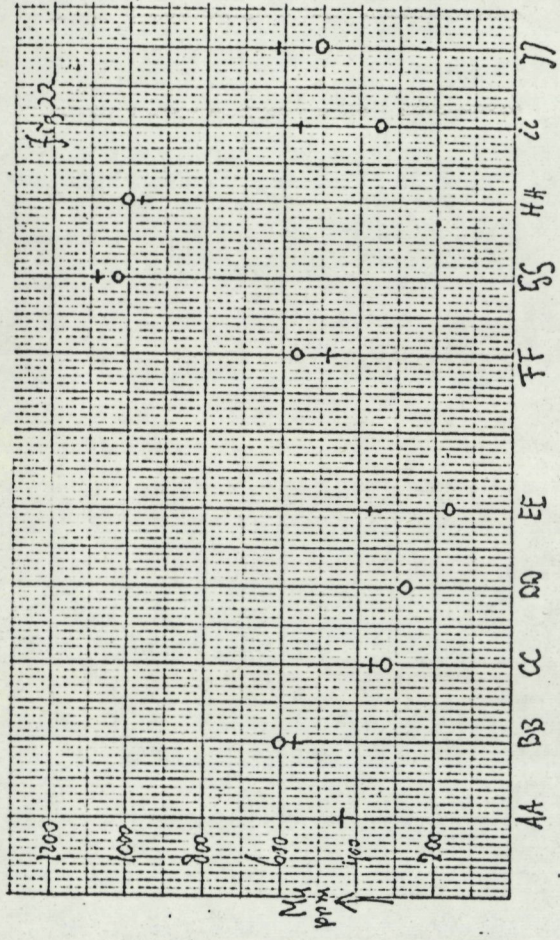
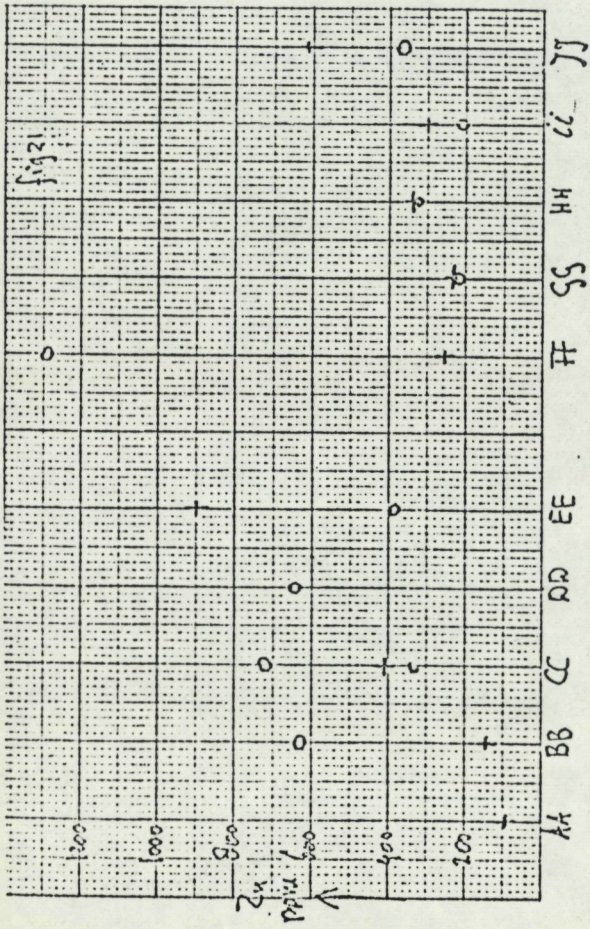


Fig 21 <sup>1/m</sup> 24

O = gehalte metaal in gesuspenderde sluis van het oppervlaktewater  
 + = " " " " " bodemwater.

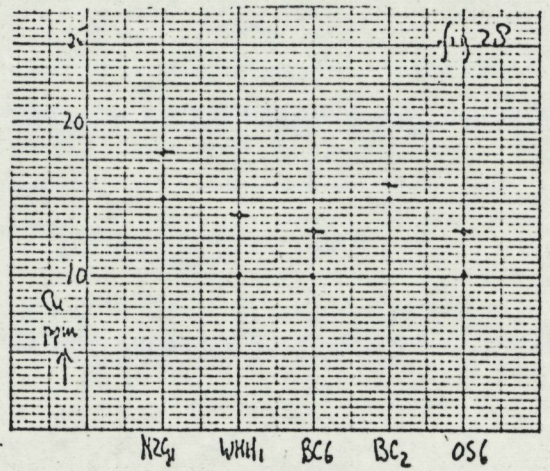
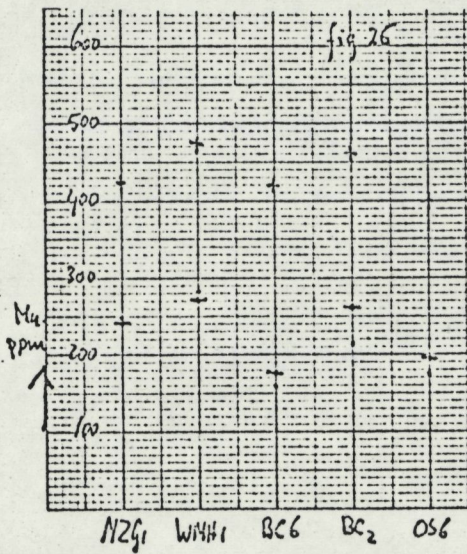
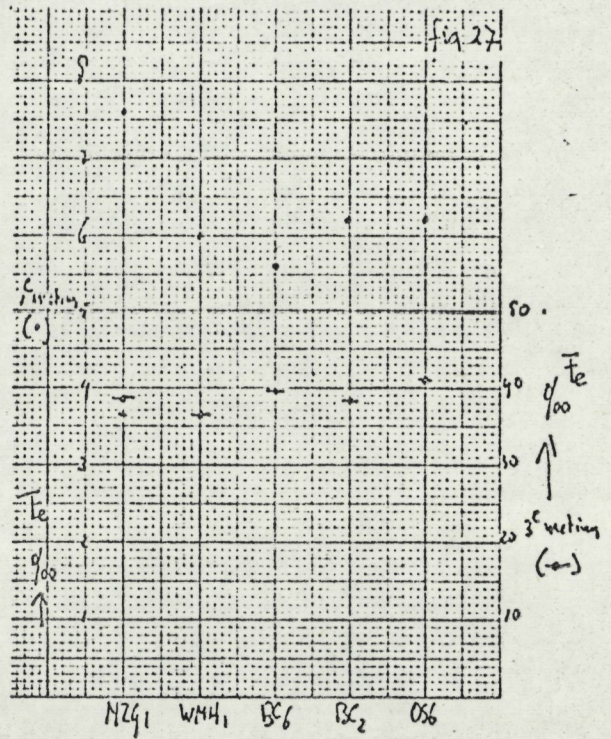
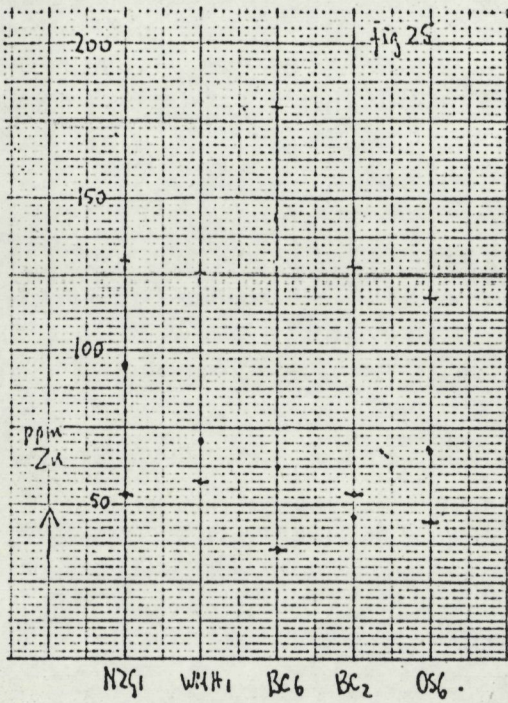


fig 25, 26.

- = gehalte gevonden bij 1<sup>e</sup> meting
- ◄ = " " " 2<sup>e</sup> meting
- ‡ = " " " 3<sup>e</sup> meting

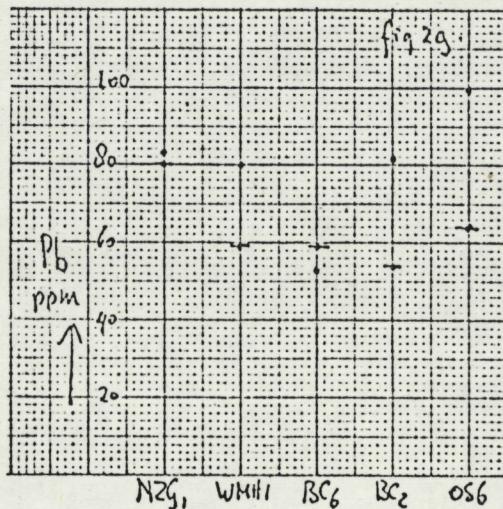


fig 28, 29

- = gehalte gevonden bij 2<sup>e</sup> meting
- ◄ = gehalte gevonden bij 3<sup>e</sup> meting