GEDRAG VAN (VERONTREINIGENDE) METALEN IN RECENT ESTUARIEN SEDIMENT VAN DE WADDENZEE.

door:
Hein J.W. de Baar.

Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee
Verslagen
nummer 1977 - 4.

13177

GEDRAG VAN (VERONTREINIGENDE) METALEN IN RECENT ESTUARIEN SEDIMENT VAN DE WADDENZEE.

door:

Hein J.W. de Baar.

Verslag van een onderzoek verricht voor
het doctoraalexamen
in het tijdvan augustus 1975 tot april 1977

aan het NIOZ te Texel
onder begeleiding van Dr. J.C. Duinker

voor Prof. Dr. Ir. N.W.F. Kossen
Sectie Biochemische Reactoren
Afdeling Chemische Technologie
Technische Hogeschool te Delft.

Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee
Verslagen
nummer 1977 - 4.

1.1	INHOUDSOPGAVE	2
1.2	VOORWOORD	3
1.3	SUMMARY	4
1.4	SAMENVATTING	6
1.5	TABELLEN, VERGELIJKINGEN & SYMBOLEN	8
1.6	BELANG VAN HET ONDERZOEK	11
1.6.1	Plaatsbepaling	11
1.6.2	Bedreiging	12
1.7	STAND VAN HET ONDERZOEK	12
1.8	DOEL VAN DIT ONDERZOEK	13
1.9	VERLOOP VAN DIT ONDERZOEK	13
2.	De processen	15
2.1	INLEIDING	15
2.2	SEDIMENTATIE	15
2.3	COMPACTIE	17
2.3.1	De porositeit	17
2.3.2	De porositeitsvergelijking	19
2.4	STROMING	20
2.5	BIOGENE AFBRAAKREACTIES	22
2.6	PRODUCTIETERM	24
2.6.1	Opgeloste stofbalans	24
2.6.2	Chemische reacties	25
2.6.3	Modelbeschrijving semi-evenwicht	26
2.6.4	Modelbeschrijving niet-evenwicht	28
2.6.5	Keuze modelbeschrijving	29
2.7	ORGANISCHE COMPLEXEN WATERFASE	30
2.7.1	Analyse	30
2.7.2	Modelbeschrijving	31
2.8	IONENWISSELING	32
2.8.1	Kleimineralen	32
2.8.2	Gehydrateerde Fe-Mn-oxiden	34
2.8.3	Organische stoffen	34
2.8.4	Analyse	35
2.8.5	Modelbeschrijving	35
2.9	DIFFUSIETERM	37
2.9.1	Tortuositeit	37
2.9.2	Ionenwisseling	37
2.9.3	Overige factoren	38
2.9.4	Meetmethoden	38
2.9.5	Modelbeschrijving	39
2.9.6	Retourflux	39
	diffusiecoëfficient Mn^{++}	40
2.10	BIOTURBATIE	41
2.10.1	Modelbeschrijving	41
2.11	MENGING DOOR GOLVEN EN STROOM	42
2.12	TIDAL PUMP	43
2.13	ZOETE KWEL	44
3.	Praktijk van het onderzoek	45
3.1	DE METALEN	45
3.1.1	Keuzemetalen	45
3.1.2	Verschijningsvormen der metalen	45
3.1.3	Scheidingsmethoden	46
3.2	CONTAMINATIES	47
3.3	MONSTERNAME	47
3.3.1	Keuze monsterplaats	47
3.3.2	Methoden	48

3.4	VERWERKING AAN BOORD	49
3.5	VERWERKING IN HET LABORATORIUM	51
3.5.1	Monstervoorbereiding	51
3.5.2	Analyse	51
3.6.	KORRELSCHEIDING	52
3.6.1	Voorbehandeling	63
3.7	WERKSCHEMA	54
3.8	BESPREKING RESULTATEN	54
4	Het simulatiemodel	57
4.1	DE ALGEMENE VERGELIJKING	57
4.2	HET EIGENLIJKE PROGRAMMA	58
4.3	POROSIE	59
4.4	REDOX	60
4.5	DIFFU	60
4.6	EXCH & PLEX	61
4.7	CONCEN	61
4.8	FLUX	62
4.9	GEVOELIGHEIDANALYSE	63
5	Conclusies & Aanbevelingen	64
5.1	ALGEMEEN	64
5.2	WERKGROEP VERONTREINIGING	64
6	Bijlagen	66
6.1	DE DIAGENETISCHE VERGELIJKING	66
6.2	DE POROSITEITSVERGELIJKING	66
6.3	DE DIFFUSIEVERGELIJKING	67
6.4	DE ALGEMENE VERGELIJKING	68
6.5	LISTING PROGRAMMA	70
6.6	TESTEN VAN HET PROGRAMMA	86
6.7	RESULTATEN	87
6.8	FIGUREN	93
6.9	REFERENTIES	107

1.2 VOORWOORD

Veel dank ben ik verschuldigd aan allen die een bijdrage hebben geleverd aan dit onderzoek. Dr. J.C. Duinker die mij aan het NIOZ van begin tot einde begeleidde zeg ik hierbij hartelijk dank, alsmede Prof. Dr. Ir. N.W.F. Kossen die op zeer prettige persoonlijke wijze zijn taak als afstudeermentor vervuldo. De heren S. Dogger en J.H. Oversluizen dank ik voor de aan boord van het onderzoekingsvaartuig Eider genoten gastvrijheid. Door hun eigen geestrijke aanpak verliepen de monstertochten feilloos. Bij het praktische gedeelte van het onderzoek, monstername, verwerking en analyse, was de heer R.F. Nolting steeds weer een onmisbare steun. Ir. P. Dekker ben ik zeer erkentelijk voor zijn bijdragen aan de systeemanalyse en het simulatiemodel, bij het testen daarvan verleende de heer J.M. de Ch. Albers zeer gewaardeerde medewerking. Voorts ben ik dank verschuldigd aan Toosje van Dijk die het typewerk en de lay-out van dit rapport verzorgde. Pieternel Montijn leverde naast de omslagfoto ook een flinke dosis degelijke steun.

1.3 SUMMARY

The strongly polluted river Rhine transports large amounts of silt(most of the pollutants combined with these particles) into the North Sea. A number of(polluting) trace metals associated with the silt are trapped in the shallow Dutch Wadden Sea. Diagenetic[1] processes (decay of organic detritus) cause a reduction, and so a dissolution of earlier deposited metallic oxides. The results is an increase of concentrations in interstitial waters.

Core samples were taken in special chosen locations in order to avoid disturbances of tidal pumping, bioturbation[2] or reworking by waves or currents. Every sample was separated in different fractions by squeezing, chemical leaching, ion-exchange etc. The concentrations of eight different metals in every fraction were analyzed in the laboratory with atomic absorption spectrometry. The great variation in experimental results confirmed the opinion that diagenesis in shallow water sediments is much more complex and difficult to investigate then in deep-sea sediments. The expected correlations between different metals (for instance Fe-Mn), or different fractions could not be proved ambiguously by analytical results.

A qualitative model for diagenesis of one metal was developed. The model includes all processes: sedimentation, erosion, compaction, different sorts of convection, diffusion, different production terms (redoxreactions, dissolution, precipitation), ion-exchange, complexation (by humic substances), bioturbation, tidal pumping etc. After transportation in a quantitative mathematical model (by substituting every process by a mathematical model expression) a few, difficult and unknown processes were neglected. In accordance with this resulting simplified model a computer program was written in FORTRAN. The program has three aims:

1. calculation of parameters out of measured data
2. simulation of diagenesis, using calculated or forced parameters
3. sensitivity analysis

1) All processes in more recent sediments which cause changes of state of different properties of the sediment. Every property is thought to be a function of spatial position and time.

2) Reworking of bottom layers by different sorts of organisms. The result is mixing of the upper sediment.

Output of the simulation is a theoretical profile of interstitial concentration versus depth, which can be compared with measured values. The program has been tested for manganese with encouraging results. Corresponding with this research project a study has been made of equilibrium models, including Eh-pH-measuring and restrictions about applying these in open sediment systems. A special report has been written about this subject.

1.4 SAMENVATTING

De Rijn brengt grote hoeveelheden slib, waar de verontreinigingen voor een groot deel mee geassocieerd zijn, in de Noordzee. Een gedeelte van dit slib bezinkt in de Waddenzee. Diagenetische[1] processen (zoals afbraak van organisch afval) in het sediment kunnen leiden tot een anaeroob milieu waarin de tevoren als oxide bezonken metalen, door reductie weer in oplossing komen (mobilisatie). Het resultaat is een, soms gevaarlijke, toename van de concentratie in het interstitiële water.

Een algemene indruk van dit onderzoeksgebied werd verkregen door literatuur studie. Met pvc-pijp en de zogenaamde mud-sampler werden vervolgens monsters genomen op speciale locaties teneinde zoveel mogelijk verstorende processen als opwoeling door golven en stroom, bioturbatie[2] tidal pump etc. uit te schakelen. Ieder monster werd door uitpersen, ionenwisseling, schudden met HCl etc. in diverse fracties gescheiden. De gehaltes van vier metalen en vier alkalimetalen in elke fractie werden bepaald met atomaire adsorptie spectrometrie. De grote spreiding in resultaten bevestigde de mening dat diagenese in ondiep water sediment veel complexer is, en dus lastiger te onderzoeken dan in diepzee- sediment. De verwachte correlaties tussen verschillende metalen (bijvoorbeeld Fe-Mn) konden dan ook niet worden aangetoond.

Vervolgens werd een kwalitatief model voor diagenese van één metaal opgesteld. Het model omvat alle processen: sedimentatie, erosie compactie, diverse stromingstermen, diverse productietermen(redox-reacties, oplossen, neerslaan), ionenwisseling, diffusie, complexvorming (met humus zuren) in de waterfase, bioturbatie, tidal pump etc. Na omzetting in een kwantitatief wiskundig model (ieder proces wordt door een wiskundige uitdrukking vervangen) werden enkele, lastig te hanteren en voor de diepzee onbelangrijke, processen buiten beschouwing gelaten. Analoog met dit laatste vereenvoudigde model werd een computerprogramma in FORTRAN opgesteld. Het programma heeft drie taken:

1. berekening van parameters uit meetgegevens.
2. simulatie van diagenese, met behulp van de berekende en/of gegeven parameters van de diverse processen.
3. gevoeligheidsanalyse.

1) Alle processen in recent sediment die toestandveranderingen veroorzaken. Elke eigenschap die aan verandering onderhevig is wordt geacht een functie van plaats en tijd te zijn.

2) Omwoeling van de bodem door diverse soorten organismen.

Het resultaat van de simulatie is een theoretisch profiel van concentratie (interstitieel) tegen de diepte in het sediment dat vergeleken kan worden met het gemeten profiel. Er is getest voor mangaan met bemoedigende resultaten. In samenhang met dit onderzoek is ook een studie uitgevoerd naar de bruikbaarheid van evenwichtsbeschrijvingen en daarbij behorende Eh-pH-metingen voor sedimentsystemen. Hierover is een afzonderlijke scriptie geschreven.

1.5 TABELLEN, VERGELIJKINGEN & SYMBOLEN

Lijst van tabellen:

1	verontreinigingsfactoren Rijn	zie	1.6.6.
2	werkterreinen NIOZ-verontreiniging		1.7.
3	korrelgrootte klassen		2.2
4	verschijningsvormen metaal		3.1.2
5	scheidingsmethoden		3.1.3
6	processen simulatiemodel		4.1.
7	resultaten IJsselmond interstitiële fractie		6.7.
8	idem Balgzand monsters 6 - 7		6.7.
9	idem Balgzand monsters 8 - 11		6.7.
10	Balgzand uitwisselbare fractie		6.7.
11	Balgzand leachable fractie		6.7.
12	Balgzand totaalgehalte		6.7.

Lijst van vergelijkingen:

(1) - (4)	zie	6.1.
(5) - (6)		2.2.
(7) - (15)		2.3.
(16) - (25)		2.4.
(26) - (30)		2.5.
(31) - (39)		2.6.
(40) - (45)		2.7.2.
(46) - (48)		2.8.
(49) - (55)		6.3.
(56)		2.9.5.
(57) - (58)		2.13.
(59) - (65)		6.4.

Lijst van symbolen:

De in het computerprogramma gehanteerde variabelen zijn aldaar beschreven, zie 6.5.

a_e	activiteit in evenwichtstoestand van onderhavig metaalion	
c_e	concentratie in evenwichtstoestand	(33)
c_i	reële concentratie in interstitiëel water	(33)
$\bar{c}_i$	concentratie geadsorbeerde ionen (ug/ml. waterfase) van onderhavig metaal	(47)
c_c	concentratie organometaalcomplex (ug/ml. waterfase) de waterfase van onderhavig metaal	(40)
C_{org}	gehalte organisch gebonden koolstof	
D	diffusiecoëfficient in vrije waterige oplossing	(49)
D_S	idem in sediment (gecorrigeerd voor tortuositeit)	(53)
dp	verandering van grootheid p, bijvoorbeeld dc_i, dv, etc.	
$\frac{d}{dt}f(t)$	eerste afgeleide naar t van f(t)	
e	electron	(35)
e	index: in evenwichtstoestand	

Eh	redoxpotentiaal	
Ehm	gemeten electrodepotentiaal, in het ideale geval: waarde van Eh door meting vastgesteld	
f	functie, bijvoorbeeld f(x,t)	
$F_{b.t}$	correctiefactor voor bioturbatie in diffusieterm	(2.10.1)
g	versnelling van de zwaartekracht	
gr	gram	
H_2O	index: van de waterfase	
Hz	Hertz (=seconde^{-1})	
i	index: van het interstitiële water	
J	diffusieve flux	(49)
J_x	idem, alleen in x-richting (opwaarts)	(51)
k	reactiesnelheidsconstante	
k_1, k_2	idem , voor oplossen respectievelijk neerslaan (semi-evenwicht)	(33) - (34).
k_{Mn}	idem, voor heroplossen van mangaan (semi-evenwicht)	(37)
k_3	idem, voor heroplossen van MnO_2 (niet-evenwicht)	(38)
K_{plex}	evenwichtsconstante van vorming organometaalcomplex: in de waterfase	(41)
K_{exch}	evenwichtsconstante voor ionenwisselingen	(47)
ln	natuurlijke logaritme of ^{e}log	
log	Briggs logaritme of ^{10}log	
m	meter	
M_{H_2O}, M_S	massa waterfractie respectievelijk droog sediment-fractie	(8)
$[Mn^{++}]$	concetratie vrije mangaanionen in waterfase	(37)
$[Mn^{++}]_e$	idem, in evenwichtstoestand	(37)
$[Mn^{++}]_i$	reële concentratie vrije mangaanionen in interstitieel water	(37)
p	druk	(6.2.)
p	willekeurige eigenschap van sediment	(1)
pH	zuurgraad, negatieve logaritme protonenactiviteit	
pHm	waarde van pH door meting vastgesteld	
R	productieterm, concentratieverandering enkel ten gevolge van chemische productie	(33) - (38)
s	seconde	
S	oppervlakte	(6.2.)
S	index: van het sediment, van de vaste fase	
t	tijd verlopen sinds sedimentatie van het onderhavige laagje	(1)
v	stroomsnelheid interstitieel water	(2.4.)
v_0	idem op grensvlak x = 0 (=VX0)	(20)

$v_{z.k.}$	stroming enkel ten gevolge van zoete kwel	(57)
V_{H_2O}	volume uitgeperste waterfractie	(8)
V_{totaal}	totaal volume vers sedimentmonster vóór persen en drogen	(9)
x,X	diepte van onderhavig laagje gemeten ten opzichte van het grensvlak sediment/water (x = 0)	(1)
β	(beta) exponent in porositeitsvergelijking	(13) - (14)
γ	(gamme) activiteitscoëfficient	
δ	(gamma) exponent in diffusieterm	(55)
$\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}$	partiële afgeleide naar t respectievelijk x	
ϵ	(epsilon) coëfficient in diffusieterm	(55)
θ	(teta) tortuositeit	(50)
µg	microgram = 10^{-6}gr	
µm	(mu) = 10^{-6}gr	
ρ	(rho) dichtheid	
ρ_{H_2O}, ρ_s	idem van water respectievelijk droog sediment	(8)
ρ_0, ρ_{∞}	idem van in situ totaal sediment op grensvlak x = 0 respectievelijk x = ∞	(6.2.)
ϕ	(phi) porositeit	(7)
ϕ_0, ϕ_{∞}	idem op grensvlak x = 0 (= FX0) respectievelijk grensvlak x = ∞ (3 FXFIN)	(14)
ω	(omega) beweging vaste fase ten opzichte van grensvlak x = 0	(2.4.)

1.6 BELANG VAN HET ONDERZOEK

1.6.1 Plaatsbepaling

De Rijn voert zeer veel verontreinigende stoffen naar zee. Daaronder bevinden zich gechloreerde koolwaterstoffen zoals polychloorbifenylen (PCB) en diverse giftige metalen zoals gegeven in Tabel 1 (WEYDEN, ARNOLDUS & MEURS, 19):

METAAL	VERONTREINIGINGSFACTOR = $\frac{\text{gehalte t.g.v. verontreiniging}}{\text{natuurlijke gehalte}}$
Cd	185
Hg	59
Zn	31
Pb	13
Cu	5
Cr	3

TABEL 1

De toxiciteit van diverse metalen voor uiteenlopende organismen kan overigens sterk variëren. In het Rijnwater zijn de metalen grotendeels geassocieerd met het zwevend materiaal zoals zand- en kleideeltjes dood organisch afval en levende (micro) organismen. De Rijn voert 75km3 water per jaar af, en neemt daarbij 3.10^6 ton slib mee. Hiervan bezinkt 1.10^6 ton in de Nieuwe Waterweg. Door de beperkte menging met zeewater verandert de saliniteit van het rivierwater enigszins waardoor de associatie van de metalen sterk gewijzigd wordt. Het nog steeds grote dichtheidsverschil met het Noordzeewater voorkomt een goede menging, het Rijnwater gaat als een oppervlaktestroom met een netto snelheid van 0,1 m/s langs de kust naar het noorden. Het zwevende rivierslib, 2 miljoen ton, wordt meegenomen en bereikt voor ongeveer de helft de westelijke Waddenzee. Vandaar kan het slib verder getransporteerd worden tot op de Duitse Waddenzee (Fig. 3). De Rijn is vermoedelijk wel de belangrijkste, maar natuurlijk lang niet de enige bron van verontreiniging van de Waddenzee. In de Waddenzee vindt een ophoping plaats van zwevend materiaal, zowel mineralen als organische stoffen, tegen de gradiënt in. (POSTMA, 1954). Hiervoor zijn diverse oorzaken aangegeven door VAN STRAATEN & KUENEN (1957). Het uiteindelijk resultaat is een bezinking van al dit slib tot sediment. Aan het slib zijn de metalen geassocieerd onder andere in oxidevorm. Door diverse processen (Hoofdstuk 2) wordt het metaal in het sediment gemobiliseerd, met als gevolgen:

i) verrijking van het interstitiële water
ii) opwaartse diffusieve flux van metaalionen, terug naar het bovenstaande zeewater.

1.6.2 Bedreiging

De primaire productie van de Waddenzee is redelijk, ongeveer 200 gram/m^2 per jaar (droge organische stof). Door de genoemde aanvoer uit de Noordzee (accumulatie) komt er nog zo'n 160 gr/m^2 bij. De totale hoeveelheid plantaardig materiaal, 360 gr/m^2 is daarmee al vrij hoog. De secundaire productie, de vorming van dierlijk weefsel is zeer groot, 300 gr/m^2 totaal gewicht organisme. Zonder het schelpgewicht, de waterinhoud etc. is dat ongeveer 25 gr/m^2 droge organische stof. Deze waarde is vele malen groter dan voor de gemiddelde zeebodem. De meeste secundaire producenten leven in de bovenste 30 cm. van het sediment (Fig. 4) en ondervinden dus al veel schade van de verhoogde gehaltes aan giftige metalen. Van deze secundaire productie van 25 gr/m^2 jaar wordt ongeveer 5 gram verbruikt door vogels en 5 gram door bentische[1)] vissen zoals schol, tong en bot (Fig. 5). Grote gedeelten van de Noordzee populaties van schol en tong brengen hun eerste levensjaren door in de Waddenzee. Verhoogde gehaltes aan giftige metalen in deze, als voedsel voor de mens belangrijke vissoorten, behoren dan ook tot de gevaarlijke mogelijkheden. De mobilisatie van metalen in sediment wordt onder andere veroorzaakt door afbraak van organisch afval. Een hoge organische belasting (smeerpijp) van de Waddenzee heeft naast directe dus ook indirecte kwalijke gevolgen.
Slechts enkele voor de hand liggende bedreigingen zijn genoemd, een meer uitgebreide behandeling valt helaas buiten het bestek.

Literatuur: SCHUILING (1970)
DE GROOT (1963, 1975)
WOLFE, CROSS & JENNINGS (197)
ABRAHAMSE, JOENJE & VAN LEEUWEN - SEELT (1976)

1.7 STAND VAN HET ONDERZOEK

De werkgroep verontreiniging bestudeert voornamelijk de volgende gebieden (Fig. 6):

(i) Nieuwe Waterweg (en andere riviermonden zoals de Westerschelde)
(ii) Noordzee, met name de kuststrook (water en zwevend materiaal)
(iii) Waddenzee, water en zwevend materiaal
(iv) Waddenzee, recent sediment
(v) (Sub)lethale effecten TABEL 2

1) bentisch: op of nabij zeebodem (levend).

Hierbij wordt enerzijds gekeken naar giftige metalen, anderszijds naar verontreinigende koolwaterstoffen zoals de ouderwetse bestrijdingsmiddelen en de eigentijdse gewasbeschermers met hun afbraakproducten. In het algemeen wordt getracht de giftige stoffen op hun weg door het milieu te volgen.

Gedurende de voorgaande onderzoeken aan het sediment van de Waddenzee werden geschikte technieken ontwikkeld voor monstername en voor het uitpersen van de waterfractie. De diverse extractiemethoden en filtraties zijn in eerste instantie ontwikkeld en getest bij onderzoek aan zwevend materiaal, maar werden ook al veelvuldig toegepast voor sedimentanalyse. In het algemeen werden meer enkelvoudige monsters genomen over het gehele Waddenzee gebied, dan meerdere monsters op één plaats.

Het door mij uitgevoerde onderzoek sluit overigens ook hier en daar aan bij dat van andere werkgroepen die bijvoorbeeld het gedrag en kringlopen van Si, N, P bestuderen (RUTGERS VAN DER LOEFF, 1974). De stand van het onderzoek buiten het N.I.O.Z. blijkt uit Hoofdstuk 2. Vergeleken met de diepzeesedimenten is in ondiepe kustwateren zeer weinig onderzoek verricht.

Literatuur: DUINKER, VAN ECK, NOLTING (1974)
DUINKER, NOLTING (1976)
VAN ECK (1974)
BOS (1975 A)
VAN HAL (1975)
REDEKER (1975)

1.8 DOEL VAN DIT ONDERZOEK

Twee samenhangende verschijnselen dienen nader te worden onderzocht:

1) De verhoogde gehaltes van metalen in het interstitiële water.
2) De retourflux van metaalionen terug naar het bovenstaand zeewater.

Het eerste verschijnsel is van belang voor de bestudering van (sub)lethale effecten, het tweede levert een bijdrage aan de metaalbelasting van het Waddenzeewater (1.7 iii) en door getijde-uitwisseling ook het Noordzee water (1.7 ii).

1.9 VERLOOP VAN DIT ONDERZOEK

Na enige literatuurstudie werd deelgenomen aan monstertochten op de Nieuwe Waterweg en de Noordzee. Daarmee werd een goede indruk verkregen van het onderzoek in deze gebieden, tevens werd ervaring opgedaan met de bijbehorende technieken en apparatuur.

Bovendien werden, bij wijze van proefneming bodemmonsters genomen met de Van Veen happer, de Jenkins mud-sampler en de pvc pijp (Fig. 7). Deze monsters werden aan boord verwerkt met de sedimentpers en in het laboratorium ten dele geanalyseerd. Daarna begon het eigenlijke onderzoek met monstertocht W39 (Hoofdstuk 3). De monsters werden verwerkt te Texel. Uiteindelijk werd de inmiddels ontwikkelde modelbeschrijving omgezet in een computerprogramma dat aan de TH-DELFT werd getest.

2.1 INLEIDING

Het gedrag van metalen in recent estuarien sediment wordt door diverse processen beïnvloedt. Deze processen zijn met enige van hun onderlinge relaties gerangschikt in Fig. 1. Elk proces in dit schema wordt in dit hoofdstuk apart behandeld. Een wiskundig model van een aantal dezer processen tezamen is weergegeven in Fig. 2.

Voorgaande onderzoeken van dezelfde aard zijn onder andere uitgevoerd in ondiep water sedimenten:

BOS (1975 A)
DUCHART, CALVERT & PRICE (1973)
FORSTNER & REINECK (1974)
VAN ECK (1974)
VAN HAL (1975)
JONES (1972)
LEVY (1974)
REDEKER (1975)
RUTGERS VAN DER LOEFF (1974)

in diepzeesedimenten:

LERMAN (1975)
LI, BISCHOFF & MATHIEU (1969)
MANHEIM & CHAN (1971)
PRESLEY, BROOKS & KAPLAN (1967)
PRESLEY, KOLODNEY ET.AL. (1972)
SAYLES & MANHEIM (1975)

Literatuuroverzichten:

GLASBY (1973)
MANHEIM (1976)

2.2 SEDIMENTATIE

In de Waddenzee vindt een ophoping of accumulatie plaats van zwevend materiaal (1.6.1). Het zwevend materiaal of slib en natuurlijk ook het daaruit gevormde sediment kan naar korrelgrootte gerangschikt worden:

> 2mm	grind, schelpgruis etc., relatief onbelangrijk.	
50µm–2mm	zand	
2µm–50 m	silt (ook wel slib genoemd)	TABEL 3
<2µm	lutum	

DUINKER, VAN ECK & NOLTING (1974, p. 229) opperen bovendien nog de mogelijkheid dat een "fijne" fractie zwevend materiaal bestaat met een deeltjesgrootte kleiner dan 0,5µm. Deze fractie, zeer rijk aan metalen (vermoedelijk colloïdale deeltjes van Fe en Mn die tevens Cu, Zn en andere sporemetalen bevatten) zou dan continu in de waterfase blijven. De belangrijkste processen spelen zich allen af aan het oppervlak van de sedimentdeeltjes. Daar de kleinste deeltjes een zeer groot relatief oppervlak hebben zijn zij alleen daarom al van overwegend belang ondanks dat ze in geringe gewichtspercentages voorkomen.

De fijnste korrelfractie bestaat voornamelijk uit kleideeltjes die door hun vorm (plaatjes) en chemische karakter (oppervlaktelading) bovenstaand effect nog versterken.
Op grond van chemische of mineralogische samenstelling kan het zwevend materiaal of het sediment ook worden ingedeeld. Mede gelet op de rol die gespeeld wordt ten opzichte van de metalen zijn drie hoofdgroepen te onderscheiden:

i) Mineralen die beschouwd kunnen worden als volkomen inerte dragers van de metalen (vaak als oxidehuidjes), Hiertoe behoren kwarts (SiO_2), veldspaten en mica. De eventueel aanwezige oxidelaagjes kunnen op hun beurt echter wel fungeren als actieve oppervlakken voor adsorptie van metaalionen. Het zand en slib bestaat vooral uit kwarts (60 - 80%) en veldspaten (± 10%) (VAN ECK, 1974, Tabel XXXXIII). Ook in het lutum komen echter kwartsschilfers voor (VEENSTRA, 1976, p. 26).

ii) Kleimineralen, waterhoudende aluminiumsilicaten in de vorm van kleine plaatjes ($< 2\mu$) met een oppervlaktelading. Hoewel kleimineralen in zeewater gevormd kunnen worden zijn deze vorming en afbraak hier buiten beschouwing gelaten. Door de oppervlaktelading spelen kleimineralen wel een belangrijke rol als adsorbens van metaalionen. Alle kleimineralen zijn te vinden in de lutum-fractie en zij kunnen tezamen tot ongeveer 20% van het totale sediment uitmaken. De lutumfractie wordt daarom ook vaak kleifractie genoemd, eventuele andere kleine deeltjes worden dan echter over het hoofd gezien. Belangrijke kleimineralen zijn (VAN ECK, 1974, Tabel XXXXIII).

- illiet ± 70%
- kaoliniet - chloriet ± 20%
- montmorilloniet (smektiet) ± 10%

iii) Organisch afval of detritus dat kan voorkomen vanaf ongeveer 1% (zanderig sediment) tot ongeveer 10% (fijnere slik). Aan deze organische deeltjes in de vaste fase zijn vaak weer metaalionen geadsorbeerd. Door verdere afbraakreacties kunnen kleinere organische moleculen in oplossing komen en in de waterfase complexe verbindingen vormen met metaalionen.

De bezinking van zwevend materiaal, bruto sedimentatie, wordt gedeeltelijk weer teniet gedaan door erosie. Door het gewicht van de nieuwgevormde toplaag worden onderliggende sedimentlagen samengedrukt.

Door deze inklinking of compactie zakt het toplaagje ook enigszins. De werkelijk waargenomen aangroei van het sediment met de tijd is de netto-sedimentatie.

Netto sedimentatie = bruto sedimentatie - erosie - compactie.
Door invoeren van de geologische definities van diepte X een tijd t (bijlage 6.1) geldt:

$$\text{netto sedimentatie} = \omega(x=o,t=o) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=\phi(S)} = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=o(S)} \qquad (5)$$

De orde van grootte ligt voor de Waddenzee bij 1 cm/jaar, variaties van enkele cm's/jaar tot 1 cm/eeuw zijn daarbij mogelijk. Met behulp van gamma spectrometrie vinden COCHRAN & OSMOND (1974, Table 6) voor de diepzee sedimentatie-snelheden van ongeveer 1 cm/1000 jaar. HOLDREN ET AL (1975, p. 368) hanteren voor Chesespeake Bay estuarium 1 cm/jaar.
Ieder laagje x in het sediment heeft natuurlijk ook zijn eigen $\left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x}$ waarde, deze is echter altijd kleiner dan de netto sedimentatie bij x = o.
Alleen wanneer geen compactie optreedt (èn bij stationaire bezinking) is op elke diepte in het sediment $\left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x(S)} = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=o(S)}$ (6)
ofwel anders geschreven: $\omega(x,t) = \omega(x=o,t=o)$ (6)

Literatuur:
VAN ECK (1974)
VEENSTRA (1976)
BERNER (1971, Chapter 6)

2.3 COMPACTIE

Door het gewicht van het bovenliggende sediment wordt een bepaald laagje op diepte x samengeperst. Het uitgeperste water stroomt terug naar boven. Over een laagje sediment kan dus steeds een sluitende waterbalans worden opgesteld (Fig. 10)

2.3.1 De porositeit

Een belangrijke grootheid hierbij is de porositeit.

$$\phi = \frac{\text{volume water}}{\text{volume droog sediment + volume water}} = \frac{\text{volume water}}{\text{totale volume}} \qquad (7)$$

Voor een bepaald monster (plakje) van een sedimentkolom kan deze porositeit berekend worden. Bij onze methode van monsterbehandeling wordt eerst een bepaald volume V_{H2O} aan water uit het monster geperst. De rest van het monster wordt gewogen, gedroogd bij 100°C en wederom gewogen. De laatste weging geeft het drooggewicht M_S van het sediment,

het verschil van de wegingen is de gewichtshoeveelheid verdampt water (M_{H_2O}). Aldus kan berekend worden:

$$\phi = \frac{\frac{M_{H2O}}{\rho_{H2O}} + V_{H2O}}{\frac{M_{H2O}}{\rho_{H2O}} + V_{H2O} + \frac{M_S}{\rho_S}} \qquad (8)$$

waarbij ρ_{H_2O} dichtheid water

ρ_S dichtheid droog sediment

Voor een zuiver kwartssediment (zand, grind) mag gesteld worden (GRAVELAND, 1971, p. 68):

$$\rho_S = 2{,}667 \text{ gr/ml}.$$

Het werkelijke sediment bevat echter ook kleimineralen met een dichtheid variërend van 1,9 - 2,6 gr/ml. Men zou dan voor elk monster de minerale samenstelling in gewichtspercentages moeten bepalen om daaruit met behulp van gegeven dichtheden van elk afzonderlijk mineraal, de gemiddelde dichtheid ρ_S te kunnen berekenen. Bij een stationaire sedimentatie moet de minerale samenstelling, en dus de gemiddelde dichtheid ρ_S voor elk monster van een sedimentkolom dezelfde zijn. De vaak toegepaste aanname dat er een steady state heerst kan zo dus worden gecontroleerd. Deze methode om ρ_S te bepalen is nogal bewerkelijk en alleen handig wanneer ook om andere redenen de minerale samenstelling wordt bepaald. Veel eenvoudiger lijkt het gebruik te maken van het totale volume V_{totaal} van het sedimentmonster vóór het uitpersen en drogen:

$$\phi = \frac{V_{H2O} + \frac{M_{H2O}}{H2O}}{V_{totaal}} \qquad (9)$$

V_{totaal} is dan in principe gelijk aan het, volledig met het sedimentmonster gevulde volume van de sedimentpers.

Het ontwikkelde computerprogramma maakt toch gebruik van (8). ρ_S Kan daarbij direct worden ingevoerd*, dan wel worden berekend met behulp van

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_{totaal} - \frac{M_{H2O}}{\rho_{H2O}} - V_{H2O}} \qquad (10)$$

*) RICHARDS, HIRST & PARKS (1974, p. 1006) nemen aan dat de dichtheid van droog sediment in het algemeen varieert tussen nauwe grenzen $2{,}60 < \rho_S < 2{,}85$. Slechts wanneer het gehalte aan gehydrateerd silicaat hoog is zou de dichtheid kunnen afnemen tot minimaal 2,30.

2.3.2 De porositeitsvergelijking

De porositeit ϕ is een functie van x en t, een diagenetische grootheid (Bijlage 6.1):

$$\phi = \phi(x,t) \tag{11}$$

Bij constante sedimentatie en compactie is er een stationaire toestand zodat geldt:

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial t}\right|_x = 0 \tag{12}$$

In dit geval zal de porositeit ϕ enkel een functie van x zijn en ϕ zal volgens een of andere relatie afnemen met de diepte x. ANIKOUCHINE (1967, vergl (5)) beschrijft deze relatie $\phi = \phi(x)$ als

$$\phi(x) = \phi_0 \cdot e^{-\beta x} \tag{13}$$

waarbij ϕ_0 porositeit bij grensvlak x = 0

β compactiefactor

Bij oneindig grote diepte, X = OO zou dan de porositeit nul zijn, met andere woorden:

al het water is verdwenen. In de praktijk heeft β echter zulke waarden dat reeds bij x = 1 mtr. de porositeit al vrijwel nul zou zijn. Dit strookt slecht met de werkelijkheid. MORSE (1974, p. 5046) gebruikt daarom de uitgebreide relatie

$$\phi(x) = (\phi_0 - \phi_\infty) \cdot e^{-\beta x} + \phi_\infty \tag{14}$$

waarbij ϕ_∞ = de porositeit bij $x = \infty$, een ondergrens van de porositeit. Een fysische afleiding van (14) is gegeven in Bijlage 6.2. Wanneer van een stel monsters van een sedimentkolom de porositeit en diepte gegeven is kan door deze punten (ϕ, x) een optimale exponentiële kromme worden vastgesteld. De parameters ϕ_0, ϕ_∞ en β van vergelijking (14) kunnen aldus worden bepaald, zie bijvoorbeeld Fig. 13.

De schijnbaar eenvoudige vergelijking (14) is in feite een combinatie van een lineaire relatie tussen $\phi(x)$ en ϕ_∞ en een niet-lineaire relatie tussen $\phi(x)$ en x. De wiskundige behandeling is daardoor zeer lastig. Door eerst voor ϕ_∞ een waarde vast te stellen wordt het een stuk eenvoudiger. Vergelijking (14) kan dan in een logaritmische vorm worden geschreven

$$\ln(\phi(x) - \phi_\infty) = \ln(\phi_0 - \phi_\infty) - \beta \cdot x \tag{15}$$

Door lineaire regressie aan een stel punten $\left[(\phi(x) - \phi_\infty), x\right]$ kunnen dan ϕ_0 en β bepaald worden. Het programma is zo geschreven, wanneer ϕ_∞ niet is opgelegd, deze bepaald wordt door extrapolatie vanuit de gegeven punten (ϕ, x) naar een dieper gelegen punt X_{FIN}. Men moet dan zelf de waarde voor X_{FIN} meegeven, natuurlijk zodanig dat

$$\phi(XFIN) \approx \phi_\infty$$

X_{FIN} ligt dus in de richting van $X = \infty$

Een zeer gecompliceerde methode voor de gelijktijdige bepaling van de optimale waarden van alle drie de parameters ϕ_0, ϕ_∞ en β is in ontwikkeling (ALBERS, 1977). Deze methode, vermoedelijk veel beter en doeltreffender dan de voorlopig gehanteerde combinatie extrapolatie + lineaire regressie, kan te zijner tijd in het programma worden ingepast (Fig. 13).

RICHARD, HIRST & PARKS (1974) hebben ook berekeningen uitgevoerd aan de porositeit ϕ, gewichtspercentages water, dichtheid ρ_s en drukopbouw ten gevolge van compactie in diepzeesedimenten. Bij het leggen van relaties tussen deze grootheden wordt echter geen gebruik gemaakt van exponentiële vergelijkingen maar van regressie aan polynoomvergelijkingen.

Het is duidelijk dat door compactie zich een drukprofiel opbouwt in het sediment. ROSENBAUM (1976) heeft met laboratorium expirimenten aangetoond dat voor montmorilloniet de afname in concentraties van opgeloste zouten in het poriewater exponentiëel gerelateerd is aan deze druk.

Literatuur: SKEMPTON (1970)

2.4 STROMING

De stroming v van porievloeistof door een sediment wordt gedefiniëerd ten opzichte van het grensvlak sediment - water ($x = 0$), ofwel

$$v(x,t) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x\ (L)}$$

Deze vloeistofbeweging (L = liquid) dient te worden onderscheiden van de beweging van vaste fase (S) sedimentdeeltjes ten opzichte van het grensvlak $x = 0$, namelijk

$$\omega(x,t) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x\ (S)}$$

(i) Wanneer enkel stationaire sedimentatie plaats vindt zonder compactie is het enige resultaat dat het grensvlak $x = 0$ langzaam opschuift met een snelheid van bijvoorbeeld 1 cm/jaar. Hoewel het poriewater zich ten opzichte van naastliggende sedimentdeeltjes niet verplaatst verandert wel de plaats-coördinaat van dit poriewater. Er is dus sprake van een pseudo-stromingsterm die op elke diepte even groot is

$$v(x) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x} = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x\,=\,0} \qquad (16)$$

De stromingsterm is ook gelijk aan de beweging van het sedimentbed

$$v(x) = \omega(x) = \omega(x = 0)$$

In vergelijking (16) is een onderscheid naar fase (L of S) dan ook overbodig.

(ii) Indien echter ook compactie optreedt zal het poriewater uit dieper liggende sedimentlagen omhooggeperst worden. Dan stroomt het poriewater dus wel ten opzichte van naastliggende sedimentdeeltjes. Door compactie wordt het gehele sediment echter enigszins samengeperst, de opwaartse verschuiving van het grensvlak x = 0 is dus minder groot dan wanneer sedimentatie zonder compactie optreedt. De stromingsterm die men opgebouwd kan denken uit een reële en een peeudo-component, varieert nu met de diepte x

$$v(x) = \omega(x) \qquad (17)$$

Voor dit geval geldt nu ook de aanname van BERNER (1975, p. 88): "In een compressibel sediment is de porositeitsverandering met de tijd op een gegeven diepte gelijk aan de divergentie van de waterstroom op deze diepte". Divergentie in(horizontale)y- en z-richting is uitgesloten (Bijlage 6.1) zodat geldt:

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial t}\right|_x = -\left.\frac{\partial(\phi . v)}{\partial x}\right|_t \qquad (18)$$

Dit is de waterbalans (Fig. 2 en 3). Voor de stationaire toestand geldt:

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial t}\right|_x = 0 \qquad (12)$$

Hieruit blijkt:

$$\frac{\partial(\phi v)}{\partial x} = 0 \quad (19) \text{ ofwel } c_i . v = \text{constant} \qquad (19)$$

Het produkt $c_i . v$ is constant zodat bijvoorbeeld geldt:

$$c_i(x) . v(x) = c_{i_o} . v_o \qquad (20)$$

De funktie $c_i(x)$ is bekend (14) en ϕ_o ook. De relatie (17) is nog steeds van toepassing zodat geldt:

$$v_o = \omega(x=0) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=0(S)}$$

De stroomsnelheid bij x=0 is dus gelijk aan de waarneembare verschuiving van het toplaagje x=0, bijvoorbeeld 1cm/jaar. Aldus kan voor de stationaire toestand met (20) de stromingsterm op elke diepte x berekend worden. Uitwerking van (19) levert

$$\frac{\partial(\phi . v)}{\partial x} = c_i . \left.\frac{v}{x}\right|_t + v . \left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_t = 0 \qquad (21)$$

Bij stationaire sedimentatie en compactie (geval (ii)) wordt de eerste term in (21) steeds exact gecompenseerd door de tweede term.

Opmerking: In het algemene wiskundige model (Fig. 2) kan gesteld worden dat ionenwisseling, diffusie, complexvorming en productieterm niet meespelen:

zie volgende bladzijde

$$\frac{dc_i}{dt} = 0 \qquad (22)$$

Voor de stationaire toestand geldt bovendien

$$\left.\frac{\partial c_i}{\partial t}\right|_x = 0 \qquad (23) \qquad \left.\frac{\partial \phi}{\partial t}\right|_x = 0 \qquad (12)$$

en zo kunnen door substitutie de bovenstaande vergelijkingen worden afgeleid (BERNER, 1975, p. 91).

In geval (i) wanneer alleen sedimentatie optreedt geldt voor (21)

$$\left.\frac{\partial v}{\partial x}\right|_t = 0 \qquad (24) \qquad \left.\frac{\partial \phi}{\partial x}\right|_t = 0 \qquad (25)$$

(iii) Wanneer extra stromingstermen optreden zoals bijvoorbeeld tidal pumping (2.12) en zoete kwel (2.13) is relatie (17) in ieder geval niet meer van toepassing. De waterbalans (18) is mijnsinziens ook niet geldig meer. In het algemene wiskundige model blijft de opgeloste stofbalans wel van kracht, voor de snelheid v mag echter ook niet meer (17) gehanteerd worden.

2.5 BIOGENE AFBRAAKREACTIES

Het bezonken organisch detritus is thermodynamisch instabiel (PRICE, 1976 p. 6) en kan dus worden afgebroken. De kinetiek van fysisch-chemische reacties in sediment is in het algemeen zeer traag, zowel voor de afbraak als voor andere, zuiver anorganische reacties. De aanwezige niet-fotosynthetische bacteriën in het sediment kunnen nu middels enzymreacties de fysisch-chemische reacties overall aanzienlijk versnellen (DE BAAR, 1977 p. 33). De zuiver anorganische reacties, bijvoorbeeld de reductie van MnO_2 of $Fe(OH)_3$, zullen in het algemeen weinig versneld worden door enzymen van bacteriën. In het algemene model (Fig. 1) zijn deze reacties dan ook afgezonderd van de meestal wel sterk versnelde biogene afbraakreacties. In het model veroorzaken deze snelle afbraakreacties (26 tot en met 30) als het ware de verandering van de Eh en pH. Deze zijn op hun beurt weer de drijvende kracht voor de tragere anorganische reachties (productieterm). De snelle afbraak vindt plaats door oxidatiereacties, eerst wordt het aanwezige O_2 verbruikt en vervolgens andere aanwezige electron acceptors. Hieronder staan enkele van de belangrijkste "overall" biogene reacties, slechts ter illustraite, vermeld (BERNER, 1976).
(H) stelt gereduceerde waterstof voor zoals door organische verbindingen geleverd kan worden.

O_2 verbruik; CO_2 productie $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (26)

nitraatreductie $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$ (27)

sulfaatreductie $2CH_2O + SO_4^{--} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$ (28)

ammoniakvorming $CH_2NH_2COOH + 2(H) \rightarrow CH_3COOH + NH_3$ (29)

methaanvorming $CO_2 + 8(H) \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (30)

Daar in zeewater relatief veel sulfaat voorkomt zal de sulfaatreductie veel belangrijker zijn dan de nitraatreductie (VOSJAN, 1975, p. 57).
Deze niet foto-synthetische reducties vormen slechts een onderdeel van een veel uitgebreider stelsel relatief snelle biogene reacties. RAMM & BELLA (1974, p.111) ontwikkelden hiervoor een uitgebreid schema (Fig. 14).
De dierlijke organismen in de toplaag van het sediment bleven hierbij nog buiten beschouwing. Hun directe deelname aan chemische omzettingen, opname van dood of levend organisch materiaal en afgifte van feces komt enigszins naar voren in Fig. 15 (RHOADS, 1974 p. 274).
Het macroscopisch effect van de dierlijke organismen is enkel weer een afbraak van organisch materiaal. Deze dierlijke reacties worden overigens verder buiten beschouwing gelaten. De indirecte deelname van dieren door omwoeling (bioturbatie) van de toplaag in het sediment wordt in (2.10) behandeld.
In het sediment verlopen met de diepte achtereenvolgens de reacties (26) - (30). Naarmate we dieper in het sediment indringen is het dus sterker anaeroob. Er treedt laagvorming op. In de meeste sedimenten van de Waddenzee vindt men achtereenvolgens (VOSJAN, 1975 p. 10):
- een bovenste, vaak door $Fe(OH)_3$ bruin gekleurde laag
- een door FeS zwartgekleurde reductielaag
- een door FeS_2 grijsgekleurde reductielaag.

Zie ook Fig. 16. HALLBERG (1974 p. 155) onderscheid nog een extra, grijs/bruine tussenlaag van Fe-oxy-hydroxide sulfide tussen de eerste en tweede laag.

Aan de snelle afbraakreacties wordt onder andere deelgenomen door C, N en S. De diverse verschijningsvormen van deze elementen, HCO_3^-, CH_4, NH_4^+, NO_2^-, S^{--}, SO_4^{--} etc. kunnen daarom alle tezamen zeer wel in een evenwichtstoestand zijn (THORSTENSON, 1970). Uit de concentraties kan dan een Eh- en een pH profiel berekend worden. Ook langs andere wegen kan allicht een stel profielen verkregen worden. Een dergelijke set (Eh, pH, x)-waarden is een onmisbare invoer voor de semi-evenwichts productieterm (2.6.3).

Een meer kwalitatieve indruk van redoxcondities kan verkregen worden uit SO_4^{--}/Cl^- verhoudingen (VOSJAN, 1975 p. 111).

Bij de biogene afbraakreacties worden anionen gevormd zoals S^{--} (28) en HCO_3^- (27, 28) die met metaalionen neerslagen kunnen vormen. Interstitiële concentraties van anionen zijn dan ook van belang als invoergegevens in de productieterm.
Door afbraak van grotere organische moleculen (29) onstaan kleinere (o.a. humuszuren) die in de waterfase metaalionen kunnen complexeren (zie ook 2.7).
De kinetiek van biogene reacties is niet in het model (Fig. 2,3) opgenomen. BERNER (1974) beschrijft wel produktietermen voor ander andere N, S, P.

Literatuur:
VOSJAN (1975) sulfaatreductie
RAMM & BELLA (1974) idem
BERNER (1976) algemeen
DE BAAR (1977)
ZSOLNAY (1971)

2.6 PRODUCTIETERM

Met deze term worden alleen de redoxreacties en het oplossen c.q. neerslaan beschreven. Men zou ionenwisseling en complexvorming in de waterfase ook als productietermen op kunnen vatten. In het wiskundigmodel (Fig. 2) worden al deze termen overigens ook beschouwd(tezamen met de diffusieterm) als één variabele, namelijk

$\frac{dci}{dt}$

2.6.1 Opgeloste stofbalans

In de opgeloste stofbalans

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}\Big|_x = \frac{dc_i}{dt} - v(x)\frac{\partial c_i}{\partial x}\Big|_t \qquad (31)$$

beschrijft de term $\frac{dc_i}{dt}$ alle veranderingen van C_i, behalve wijzigingen ten gevolge van stroming. De balans (31) lijkt veel op de diagenetische vergelijking (2) voor C_i

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}_x = \frac{dc_i}{dt} - \omega(x)\frac{\partial c_i}{\partial x}\Big|_t \qquad (32)$$

Wanneer alleen sedimentatie en compactie een stroming veroorzaken zijn (31) en (32) identiek, ofwel

$$v(x) = \omega(x) \qquad (17)$$

Wanneer er ook andere stromingsprocessen meespelen (zie 2.12, 2.13), blijven (31) en (32) wel geldig, het gelijkstellen mag echter niet meer: (17) vervalt.
N.B. BERNER (1975, p. 89 (2)) stelt (31) en (32) zonder meer gelijk aan elkaar; dit is formeel niet juist.

2.6.2 Chemische reacties.

De redoxreacties spelen niet bij elk metaal een even grote rol, hetzelfde geldt voor oplossen c.q. neerslaan (voornamelijk van carbonaten en sulfiden). KHARAHA ET AL. (1973, Table 1) geven een uitgebreide lijst van 300 minerale en opgeloste stoffen die een rol spelen in de geochemie. Ook reactievergelijkingen zijn daarbij vermeld. GARRELS & CHRIST (1965, pp. 403 - 428, Chapter 7) geven in tabellen en diagrammen een uitgebreid beeld van mogelijke mineralen en ionen. GRAVELAND (1971 p. 23) beperkt zich tot een overzicht van mangaan. Uit dit soort overzichten komt naar voren dat redoxreacties een grote rol spelen voor Fe en Mn, en ook enigszins voor de verontreinigingen Cu en Hg. De sporemetalen Zn en Pb zijn niet direct bij redoxreacties betrokken.
In feite mag men de redoxreacties en hetoplossenen neerslaan niet los van elkaar beschouwen. In evenwichtsbeschrijvingen (DE BAAR, 1977), diagrammen (GARRELS & CHRIST, 1965) en berekeningen KHARAKA ET AL. 1973) hoort men dan ook steeds alle relevante verbindingen tezamen te beschouwen.
Toch kan het gedrag van metalen in sediment ruwweg als volgt omschreven worden:
Het bezinkend zwevend materiaal in het zuurstofrijke zeewater is omgeven met huidjes van Fe-Mn-oxiden en hydroxiden. In de kristalroosters van de oxiden zitten vaak weer sporemetalen als Cu, Zn, Pb ingesloten. Aan het actieve oppervlak van de oxiden en hydroxiden zijn daarenboven ook nog metaalionen geadsorbeerd. In de diepere anaerobe lagen worden de oxiden en hydroxiden gereduceerd, vrije metaalionen zoals Fe^{++} en Mn^{++} komen in oplossing. Deze ionen slaan gedeeltelijk weer direct neer als sulfiden en carbonaten ten gevolge van de hoge S^{--} en HCO_3^- concentraties in anaeroob milieu. Het is duidelijk dat door deze concentratieveranderingen ook verschuivingen optreden bij de evenwichten van ad- & desorptie en complexvorming.
De ontstane concentratiegradiënt ten opzichte van aerobe zones veroorzaakt een opwaartse diffusieve flux naar aerobe zones. Daar spelen de processen als hier beschreven zich wel allemaal af, nu echter in tegengestelde richting (Fig. 17). Eventuele stromings- en mengtermen versterken het effect van de diffusieve flux.

De vorenomschreven mechanismen worden op het ogenblik vrijwel algemeen beschouwd als de verklaring voor de vorming van zogenaamde mangaanknollen (Fe-Mn-nodulen) in de toplaag van de zeebodem. Literatuur hierover is onder andere:

BOS (1975 B) en daarin vermelde referenties
GLASBY (1972, 1974)
PRESLEY, BROOKS & KAPLAN (1967)
PRICE (1967)
LYNN & BONATTI (1965)
MANHEIM & CHAN (1974)

2.6.3 Modelbeschrijving semi-evenwicht

De productieterm kan op verschillende manieren worden beschreven. Het beschouwde sedimentsysteem (Fig. 9) is een open systeem (Fig. 10) (DE BAAR, 1977 p. 32) en daarom is een zuivere evenwichtsbeschrijving in principe niet toegestaan. Wanneer het systeem echter weinig van evenwicht is verwijderd kan een semi-evenwichtsterm worden ingevoerd. Voorlopig wordt slechts één productieterm in beschouwing genomen:

$$R = k_1 (c_e - c_i) \qquad (33)$$

voor oplossen, analoog aan:

$$R = k_2 (c_i - c_e)$$

voor neerslaan (LERMAN, 1975 p. 612).

Tezamen met de bijdragen van ionenwisseling, complexvorming en diffusie vormt deze R de term $\frac{dc_i}{dt}$ in de opgeloste stofbalans (31). In (33) en (34) stelt c_e de evenwichtsconcentratie in de waterfase van het onderhavige vrije ion voor, een getal waarde voor c_e wordt verkregen uit het evenwichtsmodel (Fig. 18):

In het sediment spelen vooral Fe-Mn-C-N-O-S-H een rol, de zand- en kleideeltjes worden beschouwd als inerte dragers. Het onderhavige element, in dit geval Cu neemt ook deel aan de vele reacties, met alle mogelijke bijbehorende reactanten, tussen elementen. Voor elk van die reacties is een evenwichtsvergelijking opgesteld. Omdat vele reactanten in meer reacties meespelen zijn al deze vergelijkingen al zeer sterk gekoppeld, het is een stelsel.

Er zijn ook nog extra relaties, een evenwichts-systeem is gesloten, er kan geen massa in of uit, en daarom kan voor elk element ook een massa-balans opgesteld worden. De totaal aanwezige hoeveelheid van elk element kan nu als een gegeven getalwaarde worden ingevoerd.

Een aantal activiteiten, vooral van de vaste stoffen en de gasfase reactanten, is ook bekend en wordt ook ingevoerd. Uiteindelijk hoeft slechts één set gemeten Eh-pH-waarden ingevoerd te worden en het systeem ligt vast. Elke gewenste evenwichtsactiviteit kan dan berekend worden.

Met behulp van de activiteitscoefficiënt γ kan dan berekend worden:

$a_e = \gamma \cdot c_e$

hoe groot de evenwichtsconcentratie c_e is bij de gegeven Eh, pH-waarden. De bepaling van γ is voor zeewater overigens nog een lastige zaak. Een uitgebreide theoretische behandeling van het evenwichtsmodel geeft DE BAAR (1977).

Wanneer zowel oplossen als neerslaan een rol spelen moeten beide productietermen tezamen met een keuze-criterium, worden ingevoerd:

$c_i < c_e$ gebruik $R = k_1(c_e - c_i)$ (33)

$c_i > c_e$ gebruik $R = k_2(c_i - c_e)$ (34)

N.B. k_i en k_2 zijn in het algemeen niet gelijk aan elkaar !
Een andere mogelijkheid is dat twee of meer verschillende reacties een rol spelen, bijvoorbeeld het oplossen van MnO_2 tot Mn^{++} (ten gevolge van reductie) tezamen met het neerslaan van $MnCO_3$. (LI, BISCHOFF & MATHIEU, 1967).

Een zeer eenvoudig voorbeeld van een semi-evenwichtsbeschrijving is de reductie van MnO_2 tot Mn^{++}, een reactie die in sediment en slib een grote rol speelt (DEGROOT, 1963). Voor deze gecombineerde redox- en zuur/base-reactie

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O \qquad (35)$$

wordt als evenwichtsmodel slechts de ene bijbehorende reactievergelijking gebruikt:

$$Eh = 1{,}225 - 0{,}02958 \log \left[Mn^{++}\right] - 0{,}118\ pH \qquad (36)$$

Deze vergelijking met dezelfde constanten wordt onder andere gehanteerd door GRAVELAND (1971, p. 23), GLASBY (1974 p. 34), BRICKER (1965), STUMM & MORGAN (1970), MORGAN (1967 p. 593). De pH, die in sediment weinig varieert wordt constant gesteld op pH = 7,5 (THORSTENSON, 1970 p. 750). Wanneer nu op een diepte X de Eh bekend is kan daarbij de evenwichts-activiteit a_e berekend worden. Deze a_e wordt voor het gemak gelijkgesteld aan de evenwichtsconcentratie $\left[Mn^{++}\right]_e$, dus $\gamma \approx 1$.
Aldus kan bij een profiel (Eh,x) het bijbehorende profiel($\left[Mn^{++}\right]_e$,x) berekend worden. De productieterm is analoog aan (33):

$$R = \left.\frac{d\left[Mn^{++}\right]}{dt}\right|_{productie} = k_{Mn}\cdot\left(\left[Mn^{++}\right]_e - \left[Mn^{++}\right]_i\right) \qquad (37)$$

Bij het opstellen en testen van het simulatieprogramma werden (36) en (37) gebruikt.

2.6.4. Modelbeschrijving niet-evenwicht.

Wanneer een systeem ver van evenwicht is zijn de productietermen (33) en (34) niet meer van toepassing. De reële concentratie c_i en de evenwichts concentratie c_e hebben immers een totaal andere orde van grootte.
In dit geval lijkt de keuze van een eerste orde kinetiek voor de productieterm het meest eenvoudig. Voor het heroplossen van MnO_2 in anaeroob estuarien sediment gebruiken HOLDREN ET AL. (1975 p. 376) dan ook de term:

$$R = -k_3 \left[MnO_2 \right] \qquad (38)$$

waarbij k_3 = 1^o orde snelheidsconstante = 0.0173 year $^{-1}$
$[MnO_2]$ = hoeveelheid vast mangaandioxide in sediment.

HOLDREN ET AL. maken deze kinetiek ook aannemelijk door te stellen dat de reactiesnelheid evenredig is met het beschikbare oppervlak aan mangaandioxide. Dit mangaandioxide is voornamelijk aanwezig als een tweedimensionale coating op zand- en kleideeltjes. De hoeveelheid vast MnO_2 komt dus ruwweg overeen met het beschikbare reactieve oppervlak.
Het gecompliceerde evenwichtsmodel, de daarbij benodigde Eh-pH profielen en de biogene afbraakreacties (als oorzaak van die Eh-pH profielen) blijven bij deze productieterm buiten beschouwing. Men moet natuurlijk wel zeker zijn dat de beschouwde sedimentlaag anaeroob is.
HOLDREN ET AL. (1975 p. 376) stellen dat de aerobe toplaag nooit dikker is dan 5 cm. De grens tussen de aerobe en anaerobe laag is vaak een vrij scherpe, niet-continue overgang. In een laboratorium experiment werd zo'n scherpe grens ook geconstateerd (SCHMIDT & MACHAN, 1975). In de Waddenzee is ook vaak een abrupte overgang waar te nemen tussen de bruine toplaag en een zwarte anaerobe onderlaag.
Wanneer ook andere reacties meespelen, bijvoorbeeld de vorming van rhodochrosite ($MnCO_3$) en albandite (MnS) moeten daarvoor extra productie-termen ingevoerd worden (HOLDREN ET AL. 1975 p. 372).

Het omhoog gediffundeerde Mn^{++} kan in het bovenste aerobe toplaagje gedeeltelijk neerslaan. Dit proces is tot nog toe veronachtzaamd, de berekende interstitiële concentratie in dit laagje zou dan groter zijn dan in werkelijkheid. Ook de retourflux terug naar zee zou te ruim begroot worden. Het model kan verfijnd worden door het sediment volgens de boven genoemde scherpe begrenzing in twee lagen te scheiden, ieder met zijn

eigen productieterm (Fig. 19). In de onderste anaerobe laag wordt Mn^{++} in oplossing gebracht volgens productieterm (38). In de aerobe toplaag vindt het tegengestelde proces plaats. GRAVELAND (1971) deed een uitgebreid onderzoek naar deze laatste reactie ten behoeve van de ontmanganing van drinkwater in zandbedden. Wat betreft de kinetiek besluit hij, nu echter op grond van diepgaand onderzoek, ook tot een eerste orde kinetiek, althans ten aanzien van Mn^{++}

$$R = \frac{d\left[Mn^{++}\right]}{dt}_{productie} = k\left[Mn^{++}\right]^{1} \cdot \left[\text{overige factoren}\right] \qquad (39)$$

De onderhavige ontmanganings-reactie vindt plaats in een heterogeen vast/vloeistof systeem. Het eigenlijke reactiemechanisme bestaat daarbij in het algemeen uit vijf stappen, waarvan meestal één de langzaamste, met andere woorden snelheids-bepalend is:

1. transport van reactanten door de vloeistof naar katalysator opp.
2. adsorptie reactanten aan katalysator oppervlak
3. chemische reactie aan katalysator oppervlak
4. desorptie reactieproducten van het oppervlak
5. transport producten van het oppervlak door de vloeistof.

Overeenkomstig (39) heeft GRAVELAND (1971 p. 75) geconcludeerd dat de eigenlijke reactiestap (3) snelheidsbepalend is. Voor de tegengestelde reactie hebben HOLDREN ET AL. (1975) dit zonder meer aangenomen. Gezien de resultaten van GRAVELAND lijkt dit gelukkig vrij reëel.

2.6.5 Keuze modelbeschrijving

In de diepzee is de sedimentatie meestal zeer gering, ook de diverse mengtermen spelen daar geen rol, zuivere diffusie door de sedimentkolom vindt natuurlijk wel plaats. Het gevolg is dat het beschouwde open sediment systeem (Fig. 9 en 10) slechts langzaam doorstroomd wordt. De in het algemeen vrij trage minerale reacties zouden daardoor toch vrij dicht tot een evenwichtstoestand kunnen naderen. Het semi-evenwichts model is voor beschrijving van bepaalde diepzee sedimenten daarom allicht wel geschikt.

In estuaria vindt meestal een grotere sedimentatie plaats, de diverse vrij grillige mengtermen spelen ook een grote rol. Het beschouwde systeem wordt daarom relatief zeer sterk doorstroomd. Het recente sediment bevat vaak ook veel organisch materiaal dat thermodynamisch zeer instabiel is en daarom ook sterk afwijkt van een evenwichtsmodel. Recent estuarien sediment in zijn totaliteit zal dus ook ver verwijderd zijn van de evenwichts-toestand. Achteraf gezien was de, overigens ook veel eenvoudiger,

niet-evenwichts-productieterm (38) een reëeler keus geweest dan de nu in het computerprogramma gehanteerde relaties (36) en(37).

2.7 ORGANISCHE COMPLEXEN IN DE WATERFASE

Alle niet-monomere electrolyten, de geassocieerde ionen zoals $Ca(OH)^{+}$, $ZnCl_4^{--}$, HCO_3^{--}, maar ook de ionen als CO_3^{--}, SO_4^{--} etc. kunnen als één groep, de anorganische "complexe" ionen beschouwd worden (DE BAAR, 1977 p. 26). Een eventuele beschrijving van die complexen hoort in de productieterm 2.6.

Zeewater bevat al vrij veel kleine organische moleculen van diverse aard. Door biogene afbraak (29) is het interstitiële water sterker verrijkt met organische stoffen. Daarvan zijn vooral de humus-zuren in staat metaalionen te complexeren aan hun carboxylgroep. De metalen zijn daarmee onttrokken aan de anorganische chemische processen en wetmatigheden. ELDERFIELD & HEPWORTH (1975) toonden voor verschillende metalen aan dat de gemeten interstitiële gehaltes vele maten (20x of meer !) groter waren dan de op grond van sulfide-oplosbaarheidsproducten berekende maximum waarden. Navolgende berekeningen van de relatieve stabiliteiten van oplosbare metaalcomplexen leverden de reeks:

$Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$

Dit komt overeen met de Irving-Williams reeks die, op grond van laboratoriumexperimenten de relatieve stabiliteit van organometaalcomplexen beschrijft. BOS (1975 A p. 36) vindt een soorgelijke reeks die weer goed overeenstemt met de door GOLDBERG (1957) beschreven serie

$Cu > Zn > Fe > Mn$

PRESLEY, BROOKS & KAPLAN (1967) vinden ook veel hogere Mn-concentraties dan verwacht op grond van Eh-pH-stabiliteitsberekeningen.

2.7.1 Analyse

Een scheiding van de diverse chemische vormen van een metaal in de waterfase is helaas nog niet mogelijk. De vrije ionen, anorganische en organische complexen kunnen alleen tezamen bepaald worden met atomaire adsorptie spectrometrie (AAS). Analyse van het gehalte organisch koolstof in de waterfase is wel mogelijk. Een correlatie tussen dit gehalte en een metaalconcentratie wijst op complexen van dit metaal.

PIOTROWICZ ET. AL. (1972) gebruiken organische oplosmiddelen bij dunne oppervlaktelaagjes zeewater/lucht voor extractie van organische fracties. GJESSING (1966) gebruikt gelfiltratietechnieken voor de scheiding van humusfracties uit natuurlijke wateren. Anodische heroplossings voltammetrie biedt te zijner tijd allicht wel mogelijkheden voor een

afzonderlijke analyse van bepaalde organometaalfracties (KRAMER, persoonlijke mededeling).
De bindingsenergie van organometaalcomplexvorming is meestal vrij klein, met andere woorden de bindingen zijn zwak. De natuurlijke verhoudingen worden daarom makkelijker verstoord door monstername en monsterbehandeling.

2.7.2 Modelbeschrijving

De aanwezige hoeveelheid organometaalcomplex C_c hangt ook af van de concentratie vrije metaalionen:

$$c_c = f(c_i) \tag{40}$$

c_c uitgedrukt als molen/ml interstitiëel water.
De meest eenvoudige vorm van zo'n functie is dat de hoeveelheid complex gebonden ionen evenredig is met de hoeveelheid vrije ionen:

$$c_c = K_{plex} \cdot c_i \tag{41}$$

Uit de algemene functie (40) volgt:

$$\frac{dc_c}{dt} = \frac{f(c_i)}{dc_i} \cdot \left(\frac{dc_i}{dt}\right) \tag{42}$$

De afname van vrije metaalionen door complexvorming is natuurlijk gelijk aan de toename van complexgebonden ionen:

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{complex} = - \frac{dc_c}{dt} \tag{43}$$

Tezamen levert dit

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{complex} = - \left(\frac{df(c_i)}{dc_i}\right) \cdot \frac{dc_i}{dt} \tag{44}$$

Overeenkomstig (41) is de meest eenvoudige uitdrukking voor (44)

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{complex} = -K_{plex} \cdot \frac{dc_i}{dt} \tag{45}$$

Een waarde voor K zou allicht afgeleid kunnen worden uit stabiliteitsberekeningen, analoog aan die van bijvoorbeeld ELDERFIELD & HEPWORTH (1975).

De interstitiële concentraties van anionen als S^{--} en HCO_3^- moeten dan, naast totale metaalgehaltes, voor de waterfase bekend zijn.
Wanneer meer bekend is over de complexvorming kan het model verfijnd worden door in (44) de C_c bijvoorbeeld ook als functie van X, Eh, organisch koolstofgehalte of mogelijk zelfs de concentratie van bepaalde humuszuren te beschrijven:

$$C_c = f(c_i, X) \qquad C_c = f(Eh, c_i) \qquad C_c = f(C_{org.}, c_i)$$

Bij het simulatieprogramma is vergelijking (45) gebruikt.
In de testfase werd organische complexvorming in de waterfase buiten beschouwing gelaten ($K_{plex} = 0$)

Literatuur:

	ELDERFIELD & HEPWORTH (1975)
humuszuren	WISSE & FREYE (1976)
idem	POVOLEDO & GOLTERMAN (1975)
idem	GOLTERMAN & CLYMO (1966 Ch IV)

2.8 IONENWISSELING

Hieronder wordt verstaan de adsorptie (desorptie) van ionen aan een grenslaag, in dit geval de grens vast/vloeistof. Deze adsorptie treedt vooral op bij zogenaamde actieve plaatsen: oneffenheden, hoeken en ribbels van kristallen. Op deze actieve plaatsen is sprake van "gebroken bindingen" aan het oppervlak, rooster defecten en isomorfe substituties zodat als het ware restvalenties optreden.
Adsorptie van metaalionen in sediment vindt plaats aan:

1. kleimineralen
2. gehydrateerde Fe-Mn-oxiden
3. organische stoffen

Over het relatieve belang zijn de meningen sterk verdeeld.

2.8.1 Kleimineralen

Ongeveer 10 - 15% van het sediment bestaat uit klei, daarvan is 70 - 80% illiet, 5 - 10% montmorilloniet en 15 - 20% kaoliniet-chloriet. TOTH (1964 pp. 91-95) geeft een beschrijving van hun samenstelling (gehydrateerde aluminiumsilicaten), hun vorm (plaatvormige kristallen) en kristalstructuur. Fig. 20 laat duidelijk zien dat de beide vlakke zijden van de plaatjes bezet zijn met zuurstofatomen. De eenvoudige voorstelling van een kaolinietdeeltje (Fig. 21) toont duidelijk de tegengestelde ladingen aan het oppervlak (-) en de randen (+) van het kristal.

Dit verklaart enigszins dat kleideeltjes in sediment een soort kaartenhuis structuur vormen. De eigenschappen daarvan zijn:

- groot relatief oppervlak met negatieve lading
- groot volume interstitieel water in diverse holtes
- samendrukbaarheid (compactie).

De eerste twee eigenschappen maken een optimale uitwisseling van ionen tussen oppervlak en waterfase mogelijk. Aan de negatief geladen oppervlakken worden kationen uit de waterfase geadsorbeerd (Fig. 22). HELMHOLTZ postuleerde hiervoor een theorie waarbij de negatieve lading van het mineraal en de positieve lading van de kationen in de oplossing beschouwd worden als de twee platen van een condensator. GOUY veronderstelde een meer continu ladingsverloop, het model van STERN is een combinatie van de twee vorige beschrijvingen. WIKLANDER (1964) en WAYMAN (1967 pp. 136 - 139) beschrijven dit wat uitgebreider. Naast de geadsorbeerde ionen is ook meestal een aantal tegenionen (electrische dubbellaag) en een waterlaagje aan de vaste deeltjes gebonden. Bij beweging van deeltje en waterfase ten opzichte van elkaar (c.q. stroming) blijft deze zogenaamde SMOLUCHOWSKY-laag aan het deeltje gebonden. De afschuiving begint op enige afstand van het eigenlijke deeltje: het hydrodynamisch afschuifvlak. Deze gehele theorie wordt door DEVINE ET.AL. (1973) omgezet in een indeling van de waterfase in een inner layer (SMOLUCHOWSKY-laag) waartoe de geadsorbeerde ionen behoren en een outer layer waarin zich de vrije ionen bevinden (Fig. 23).

Met behulp van verdunningsextracties vankleimonsters (een serie suspensies met verschillende sediment/water verhoudingen) trachten DEVINE ET. AL. door extrapolatie vanuit de gemeten reeks naar de originele sediment/water verhouding een beeld te krijgen van de onderlinge verhouding tussen geadsorbeerde en vrije ionen. BOS (1975) heeft deze verdunningsmethode toegepast maar de resultaten zijn niet erg bemoedigend.

Berekening van de uitwisselingsevenwichten tussen de inner en outer layer, de eigenlijke ionenwisseling, kunnen worden uitgevoerd met de DONNAN-theorie. WAYMAN (1967 pp. 139) en BERNER (1971 pp. 108-111) gaan hier iets dieper op in. WIKLANDER (1964) geeft een uitgebreide theoretische behandeling.

De grens tussen inner en outer solution is vrij vaag en wordt gemakkelijk overschreden. Het is duidelijk dat monstername etc. de in situ verhouding tussen geadsorbeerde en vrije ionen ernstig kunnen verstoren.

De kationen uitwisselings capaciteit (CEC) voor deze kleimineralen is (WAYMAN, 1967 p. 135):

- kaoliniet 3-5 meq./100 gr.
- illiet 50-60 "
- montmorilloniet 100 "

De Waddenzeeklei bestaat voor 70 - 80% uit illiet, voor de gemiddelde CEC wordt 50 - 60 meg/100 gr. genomen (BEAR, 1964).

2.8.2 Gehydrateerde Fe-Mn-oxiden

Deze kunnen voorkomen als huidjes op zand- of kleideeltjes, als zelfstandige deeltjes (nodulen) in de vaste fractie of als kleine ($<0{,}5\mu m$) colloïdaal opgeloste deeltjes in de waterfase. In feite zijn het kristallen en deze zijn oppervlakte actief. KRAUSKOPF (1965) vermeld dat een oplossing van 0,03gr/l gehydrateerde ijzeroxiden een even groot adsorberend vermogen heeft als 20 gram/l aan klei. Mangaan hydroxiden zouden een nog groter adsorberend vermogen hebben (REDEKER 1975 pp. 18-19). Verwacht kan worden dat de Fe-Mn-hydroxide vooral in de ge-oxideerde toplaag van het sediment voorkomen. Wanneer gesteld wordt dat de fractie van het Fe die met 0,1N HCl van de Balgzandmonsters is losgeweekt (bijlage 6.7), uit oxiden bestaat dan vonden we een waarde van ongeveer 2 mg Fe/gram. Gesteld dat 15% van het sediment uit klei bestaat dan is dat ongeveer 12 mg Fe/gram klei. Wanneer het sediment voor 15% uit klei bestaat dan is dat ongeveer 12 mg Fe/gram klei. Deze verhouding is al ongeveer zes maal zo groot als bij KRAUSKOPF. Wanneer het door hem gebruikte materiaal $Fe(OH)_3$ was, dan kan het aanwezige Fe in het Balgzand al twaalf maal zoveel adsorberen als de klei. In de diepere lagen zullen de reducerende omstandigheden de aanwezige hoeveelheden Fe-Mn-oxiden sterk doen verminderen. De bovenstaande berekening is, met zijn vele aannames, natuurlijk toch een slag in de lucht, maar wel geschikt voor een beeldvorming.

Men kan de adsorptie van ionen ook beschouwen als een zwakke chemische binding met een lage bindingsenergie. De adsorptie zou dan normaal beschreven kunnen worden als onderdeel van het, op zich beter gedefiniëerde Eh-pH-evenwichtsmodel (HEM 1975 p. 149). Het zwakste punt van zo'n aanpak is echter dat voor de meeste natuurlijke waterige systemen zo'n model niet geldig is (DE BAAR, 1977).

2.8.3 Organische stoffen

Het organisch materiaal van de vaste fase is vooral verbonden met de kleimineralen, is moeilijk af te scheiden met chemische extractiemiddelen (TOTH, 1964 p. 102) en redelijk bestand tegen oxidatie. Het Uitwisselend oppervlak en daarmee het adsorberend vermogen van de kleideeltjes zelf is daardoor wel kleiner.

Een groot gedeelte bestaat uit eiwitresten en de adsorptie van deze en andere organische stoffen dan klei is onder andere door WAYMAN (1967, pp. 150-159) bestudeerd. De CEC van organische colloïden geisoleerd uit bodenmonsters is vrij hoog, namelijk 250 - 450 meq./100 gram. Het adsorberend vermogen van sedimentmonsters lijkt soms evenredig te zijn met het gehalte organische koolstof (VOLKOV & FOMINA, 1972 p. 456). Het neemt ook toe bij verder gaande afbraak in de bodem (TOTH, 1964 p. 104). Bij afbraak ontstaan immers meer, kleinere, moleculen van onder andere humuszuren en het aantal carboxylgroepen (de actieve plaats voor adsorptie) neemt dus ook toe. Bij lagere pH-waarden is de CEC dan ook minder groot. Het belang van de organische fase in de bodem blijkt uit het feit dat de kation-uitwisselingscapaciteit (CEC) met 20 - 50% gereduceerd kan worden door verwijdering van deze humusfractie. Dit ondanks dat de humus bijvoorbeeld slechts 3-5% van het totale sediment, bij 15% kleimineralen dus ongeveer 20% van de hoeveelheid klei, uitmaakt (TOTH, 1964 p. 103.). Metaalchelaatvorming met het oppervlak van Fe-Mn-hydroxiden kan de adsorptie van metaalionen aan die hydroxiden verhinderen. MANHEIM verklaart hiermee de waargenomen combinatie van relatief hoge organische koolstofgehalten enerzijds en relatief lage gehalten sporemetalen anderzijds in Fe-Mn-nodulen (REDEKER 1975, p. 19).

2.8.4 Analyse

De fractie geadsorbeerde ionen kan met chemische extracties worden geisoleerd.
De gehaltes van de diverse kleimineralen kunnen door scheiding naar korrelgrootte en daarop volgende röntgen-diffractie analyse worden bepaald.
De aanwezige hoeveelheden Fe-Mn-oxiden moeten weer met chemische extracties worden afgezonderd.
Het gehalte aan organische C in de vaste fase is mogelijk graadmeter voor de adsorptie aan organische humusstoffen.

2.8.5 Modelbeschrijving

Deze is analoog aan die bij organische complexen (2.7.2):

$$\bar{c}_i = f(c_i) \qquad (46)$$

$$\bar{c}_i = K_{exch} \cdot c_i \qquad (47)$$

waarbij $\bar{c}_i$: concentratie geadsorbeerde ionen (μg/ml. waterfase).

In het simulatiemodel werd dan ook gebruikt:

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{exch} = -K_{exch} \cdot \frac{dc_i}{dt} \qquad (48)$$

Bij het testen werd ionenwisseling nog buiten beschouwing gelaten ($K_{exch} = 0$).

Uit de interstitiële en uitwisselbare (na extractie) gehaltes van een metaal kan allicht een waarde voor K_{exch} bepaald worden. De in situ verhouding tussen beide metaalfracties is door monstername etc. echter ernstig verstoord, de interstitiële fractie bestaat bovendien veelal uit organometaalcomplexen.

Anderzijds kan, wanneer van elke oppervlakte actieve stof (2.8.1 - 2.8.3) het gehalte bekend is met behulp van de respectievelijke CEC's een soort gemiddelde CEC bepaald worden waaruit allicht Kexch kan worden afgeleid.

Literatuur:

algemeen	BEAR (1964)
	TOTH (1964)
	REDEKER (1975 pp. 17-19)
	BOS (1975 A)
Kleimineralen	WAYMAN (1967
	WIKLANDER (1974)
	DEVINE, FERRELS & BILLINGS (1973)
	SAWNHEY (1972)
	ROBERSON (1974)
	INGERSON (1962)
Fe-Mn-hydroxiden	KRAUSKOPF (1956)
organische stoffen	POVOLEDO & GOLTERMAN (1972)
	ROZANOV ET. AL. (1971)
	ZSOLNAY (1971)
	BERGSETH, SINGH & STUANES (1974)
praktijk	WEYDEN, MEURS & ARNOLDUS (197)

2.9 DIFFUSIETERM

Hier wordt slechts de normale moleculaire diffusie volgens FICK mee bedoeld. Wel kunnen correcties nodig zijn in het sediment.
In de literatuur wordt daareanboven vaak de misleidende term "turbulente diffusie" gebruikt. Men bedoelt dan processen zoals bioturbatie, tidal pump etc. Dit zijn in feite mengtermen (of stromingsprocessen) die in een wiskundig model inderdaad wel als een diffusieterm beschreven kunnen worden. In werkelijkheid is van diffusie echter geen sprake.
Er zijn enige mechanismen die moleculaire diffusie in sediment vertragen:

1) tortuositeit
2) ionenwisseling
3) overigen

2.9.1 Tortuositeit

Door de opeenstapeling van deeltjes in een sediment verloopt de (opwaartse) diffusie van een ion in de waterfase langs een kronkelige, dus langere weg. Het is duidelijk dat de porositeit hiervoor sterk bepalend is.
In de procestechniek wordt voor beschrijving van gepakte bedden etc. gebruik gemaakt van theoretische afleidingen (DE LEEUW, DEN BOUTER & DE NIE 1967, pp. 212 - 218). Deze zijn mogelijk geschikt voor beschrijving van regelmatig gepakte bedden bestaande uit gelijkvormige deeltjes van gelijke grootte. Zelfs een (enigszins gesorteerd) zandstrand kan allicht zo beschreven worden. Het Waddenzee sediment met zeer veel uiteenlopende korrelklassen en vooral ook kleideeltjes met hun grillige compressibele kaartenhuisstructuur leent zich niet voor zo'n beschrijving.
Slechts meting van de in situ diffuciecoëfficient D_S als functie van de porositeit ϕ kan opheldering geven over de vertraging ten gevolge van tortuositeit.

2.9.2 Ionenwisseling

Ten gevolge van ad- en desorptie kan ook de diffusie vertraagd worden.
Een vergelijking met de gas/vloeistof chromatografie (GLC) ligt voor de hand:
In de GLC-kolom wordt een aantal componenten gelijktijdig geïnjecteerd. Zij worden in een gasstroom door de kolom gevoerd. Een aantal componenten blijft vrijwel alleen in de gasfase en zal dus even snel als het gas de kolom weer verlaten. Een aantal zal echter ook uitwisselen met de stationaire vloeistoffase. Deze komen door al de kortstondige uitstapjes naar de L-fase later uit de kolom. De vertraging wordt vooral bepaald door de aard van de component zelf.

In de sedimentkolom diffunderen vrije ionen omhoog in de waterfase (outer layer). Tengevolge van kationenuitwisseling (overgang naar inner layer) met negatief geladen kleideeltjes wordt de mobiliteit van kationen vertraagd ten opzichte van de anionen (BERNER 1971, p. 99).
Naarmate een kation sterker geladen is zal zijn diffusie door dit effect meer geremd worden.
Directe metingen van de in situ diffusiecoëfficient D_S worden altijd door dit proces beinvloedt. Ruwweg gesteld kan uit diffusieproeven met anionen het effect van de tortuositeit gemeten worden, voor kationen wordt het gezamenlijke effect van tortuositeit en ionenwisseling bepaald.
Een kardinaal punt bij vele in situ metingen is dat de microscopisch verlopende ad- en desorptie van een bepaald ion wel in evenwicht moeten zijn. Er mag dus (macroscopisch) geen netto ad- of desorptie plaatsvinden (MANHEIM 1970 p. 308). Bij een netto adsorptie zou men een veel te kleine D_s meten. Wanneer het sediment tijdens de metingen ionen toevoegt aan de waterfase zal men te grote D_S vinden, mogelijk zelfs groter dan de D in vrije oplossing.

2.9.3 Overige factoren

BERNER (1971, p. 100) noemt onder andere:
- grotere viscositeit van het water dichtbij de sedimentdeeltjes
- doodlopende porieruimtes

Bij een praktijkmeting worden deze factoren vanzelf meebepaald.

2.9.4 Meetmethoden

MANHEIM (1970) hanteert de gegevens van metingen door SHISKINA (1966), OKNINA (1963) en ZATENATKAYA (1965). Deze Russische publicaties waren helaas tot nog toe niet beschikbaar.
Bij de methode van SHISKINA wordt een core (sedimentkolom) overlangs gehalveerd. Deze helft bevat poriewater met een bepaalde saliniteit en wordt tegenover een andere helft geplaatst met een totaal andere saliniteit. Na enige maanden wordt op diverse plaatsen in de cores de saliniteit gemeten. Aldus worden D_S-waarden van Zwarte Zee sedimenten bepaald.
Een andere methode, door FANNING ontwikkeld, stelt een reservoir met gedestilleerd water tegenover een sedimentkolom. Na een maand kan de concentratie in het gedestilleerde waarde gemeten worden waaruit de flux berekend kan worden (MANHEIM, persoonlijke mededelingen).
KLINKENBERG heeft electrische weerstanden gemeten. Vergeleken met vloeistoffen die electrolyten bevatten gedragen alle minerale deeltjes zich als een isolator. De wijze waarop met electrolyten gevulde

poriën electrische stroom geleiden stemt overeen met hun mogelijkheden voor diffusie van ionen (MANHEIM, 1970 p. 308).

2.9.5 Modelbeschrijving.

Als diffusieterm wordt gehanteerd:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\phi} \cdot \frac{\partial(\phi \cdot D_S \cdot \frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x} \qquad (54)$$

waarbij

$$D_S = \epsilon \cdot \phi^{\gamma} \cdot D \qquad (55)$$

D_S in situ diffusie coefficiënt van sediment

D diffusiecoëfficiënt van hetzelfde ion in vrije waterige oplossing

ϵ, γ constanten afhankelijke van sediment en onderhavig ion

Vergelijking (54) en (55) zijn afgeleid in Bijlage 6.3. De exponent γ is in recente niet-gecementeerde sedimenten $\gamma < 2$, in zandsteen etc. is $\gamma > 2$ terwijl voor klei met hoge CEC-waarden de exponent op kan lopen tot $\gamma = 5$ (MANHEIM, persoonlijke mededeling). De parameters ϵ en γ kunnen bepaald worden door curve-fitting aan gemeten (D_S, ϕ)-waarden.

Vergelijking (55) wordt in logaritmische vorm geschreven:

$$\log(\frac{D_S}{D}) = \log(\epsilon) + \gamma \cdot \log \phi \qquad (56)$$

met gegeven D en een serie(D_S,ϕ)-punten kan door lineaire regressie γ en ϵ ($\log \epsilon$) bepaald worden. Deze waarden kunnen dan ingevoerd worden in de diffusieterm (59) van het sedimentmodel.

Bij het testen van het programma werd een serie(D_S,ϕ)-waarden gebruikt afkomstig van metingen van OKNINA en ZATENATSKAYA zoals beschreven bij MANHEIM (1970 Fig. 1). Dit waren metingen aan een NaCl-oplossing in kleisediment. In feite hoort men natuurlijk de ϵ en γ te bepalen uit diffusiemetingen van hetzelfde kation in eenzelfde sedimentmonster. De ϵ en γ van het kation Na^+ worden echter gebruikt voor diffusie-simulatie van Mn^{++} kation. Dit is niet geheel juist, door ionenwisseling zal de diffusie van tweewaardig Mn^{++} meer gehinderd worden dan eenwaardig Na^+ (BERNER, 1971 p. 100). Ook de sedimentsamenstelling verschilt. Voor het testen van de simulatie voldoen deze gegevens echter uitstekend.

2.9.6 Retourflux

Niet alleen in het sediment zelf speelt diffusie een grote rol. Een gedeelte van de metaalionen diffundeert ook in een retour-flux terug naar zee. Voor de berekening van deze flux volgens vergelijking (49) moet rekening worden gehouden met een eventueel aanwezig laminair waterlaagje

boven het grensvlak sediment/water. De daarboven staande zeewater massa wordt geacht ideaal gemengd te zijn.

Diffusiecoefficiënt D

BENDER (1971) geeft voor Mn^{++} een getalwaarde

$D = 7.10^{-6}\ cm^2.sec^{-1}$

GRAVELAND (1971 p. 117) berekent uit een theoretische vergelijking

$D = 7{,}2.10^{-6}\ cm^2.sec^{-1}$

Literatuur: overzichtartikel MANHEIM(1970)

MANHEIM(1976)
BERNER (1971 pp. 98-100)
GLASBY (1973 p. 47)
BENDER (1971)
CALVERT & PRICE (1972)
DUURSMA (1966)
GARRELS, DREYER & HOWLAND (1949)
FANNING & PILSON (1974)
LI, BISCHOFF & MATHIEU (1969)
STILLER, CARMI & MANNICH (1975)
LERMAN (1975)
LAI & MORTLAND (1962).

2.10 BIOTURBATIE

De nu nog te beschrijven processen (2.10 t/m 2.13) zijn mengtermen of ook stromingstermen (2.12 - 2.13). Alle vier de processen, bioturbatie, opwoeling door golven en stroom, tidal pump en zoete kwel, komen in de diepzee niet of nauwelijks voor. Er is dan ook betrekkelijk weinig onderzoek naar verricht.
In ondiep water, zoals de Waddenzee, spelen deze mengtermen een belangrijke rol. Door hun grillige karakter zijn de diverse mechanismen echter lastig te onderzoeken. Een modelbeschrijving is soms wel enigszins mogelijk, een schatting van de daarbij behorende parameters is echter nog niet te geven. De processen zijn daarom (nog) niet ingepast in het simulatiemodel.

Bioturbatie is de omwoeling van de bovenste sedimentlaag door de daarin levende dierlijke organismen. In de Waddenzee zullen vooral de wadpier (Arenicola marina) en de diverse schelpdieren, deposit feeders zoals het nonnetje (Macoma balthica) en filter feeders zoals de kokkel (Cardium edule), hiervoor verantwoordelijk zijn. (Fig. 4.). De bekende hoopjes en kuiltjes die de wadpier produceert tonen duidelijk aan dat de toplaag regelmatig wordt omgespit (omslagfoto).
Een door NICHOLS (1974) bestudeerde polychaete zet in zijn actieve periode (najaar) per maand 1 kg. droog sediment per m^2 om, jaarlijks wordt ongeveer 8,6 kg/m2 verplaatst. RHOADS (1967) heeft in de bovenste 2-3 cm. van het sediment enkele gekleurde laagjes aangebracht. Na 2 maanden bleek de bovenste 10 cm. vrijwel homogeen gemengd. In ondiepe sedimenten en wantijen bleek tot 30cM diepte menging op te treden.

2.10.1 Modelbeschrijving

De menging door bioturbatie in een toplaag van bijvoorbeeld 30cm. dikte kan beschreven worden door in dit laagje een extra factor $F_{b.t.}$ ($F_{bt} \geqslant 1$) voor bioturbatie, in de diffusieterm in te voeren (Fig. 24).

Literatuur:

overzicht	RHOADS (1974)
modelbeschrijving	BERGER & HEATH (1968)
overigen	RHOADS (1967)
	RHOADS & YOUNG (1971)
	DAVIS (1974)
	NICHOLS (1974)

2.11 MENGING DOOR GOLVEN EN STROOM

Met de getijbeweging worden enorme hoeveelheden slib uitgewisseld tussen de Noordzee en de Waddenzee (POSTMA, 1954). Het verschil tussen ingaand (vloedstroom) en uitgaand (ebstroom) slibtransport veroorzaakt een netto accumulatie van ± 8000 ton zwevend materiaal per getijbeweging. Dit netto transport, overigens tegen de gradiënt in, is ten opzichte van de bruto uitwisseling zeer klein.

In de Waddenzee zelf vindt per getijbeweging een gelijksoortige uitwisseling van slibdeeltjes plaats tussen het sediment en het bovenstaande zeewater (VAN STRAATEN & KUENEN, 1957). Het netto resultaat hiervan is de, relatief weer geringe, sedimentatie (2.2). Terwijl in de diepzee de sedimentatie beschouwd kan worden als een eenvoudige regen van vallende deeltjes (BERGER & HEATH, pp. 134-135) is in de Waddenzee de netto sedimentatie slechts een "neven-effect" van veel grotere zeer woelige processen.

Bij een ander station op het Terschellinger wantij werd een duidelijke relatie waargenomen tussen de concentraties zwevend materiaal en de periode van de getijbeweging. De daarbij tevens waargenomen scherpe pieken in metaalconcetraties van de waterfase zijn van groot belang voor dit onderzoek (VAN ECK, 1974 p. 42). Zij kunnen verklaard worden door een uitwisseling (menging) tussen het interstitiële water en het bovenliggende water (DUINKER, VAN ECK & NOLTING, 1974).

Wanneer alleen het getij een rol zou spelen, zou voor deze menging nog wel een wetmatigheid te vinden zijn. Een vrijwel onberekenbare factor is de wind. Afhankelijk van snelheid en richting kunnen op bepaalde plaatsen windgolven ontstaan die in ondiep water de bodem zeer sterk omwoelen. Eenieder die wel eens op de Waddenzee heeft gevaren kent de onheilspellende geelbruine troebeling bij stormweer van het anders redelijk heldere water. De door de wind veroorzaakte extreme waterstanden zorgen voor grotere snelheden van de getijstromen, de opwoeling wordt daardoor nog groter. De straffe wind tijdens het onderzoek van DUINKER, VAN ECK & NOLTING (1974 p. 236) heeft de waargenomen uitwisselingen sterk beinvloedt.

Modelbeschrijving

Net als bij bioturbatie kan een extra factor worden ingevoerd in de diffusieterm voor bijvoorbeeld de bovenste 5 cm. van het sediment.

Literatuur:

POSTMA (1954)
DYER (1972)
MEADE (1972)
VAN STRAATEN & KUENEN (1957)

2.12 TIDAL PUMP

Bij golven op zee bewegen de waterdeeltjes zich in een verticale harmonische trilling waarvan de amplitudo met de waterdiepte afneemt. Een dergelijke beweging in het interstitiële water als een voortplanting van de beweging in bovenstaand zeewater is de zogenaamde subtidal pump. (RIEDL, HUAND & MACHAN, 1972). In een simulatiemodel voor silicaat gebruikt RUTGERS VAN DER LOEFF (1974 p. 35) een evenwichtsproductieterm, een moleculaire diffusieterm en subtidal pump. Alleen door een sterke overschatting van de subtidal pump konden de berekende concentratie-profielen in overeenstemming worden gebracht met de gemeten profielen. De porositeit werd daarbij over de diepte constant gesteld. Een exponentiëel verloop, met hoge porositeitswaarden in de toplaag (en allicht ook het meenemen van andere processen) zou een minder geforceerde subtidal pump mogelijk maken.

Een verwant proces is de intertidalpump. Bij eb loopt een gedeelte van het poriewater uit de drooggevallen gronden, terwijl deze bij vloed weer gevuld worden. Het is mogelijk dat hierbij de plaat aan de zijkant leegloopt, terwijl bij opkomend water van bovenaf weer water binnentreedt. Het netto effect is dan een doorstroming, ook in horizontale richting, van het sediment (Fig. 25).

Modelbeschrijving

RUTGERS VAN DER LOEFF beschrijft de subtidal pump als een "turbulente" diffusieterm waarbij de menging (ofwel amplitudo van het waterdeeltje) afneemt met diepte x.

De harmonische trilling van elk waterdeeltje kan mijns inziens ook als een stromingsterm worden opgevat en dan worden toegevoegd aan de compactiestroming

$$v(x) = v(x)_{\text{tidalpump}} + \left.\frac{dx}{dt}\right|_{x=x(L)}$$

Literatuur:

RIEDL (1971)
RIEDL, HUANG & MANCHAN (1972)
RUTGERS VAN DER LOEFF (1974)
RIEDL & MANCHAN (1972)
MORSE (1974 B)

2.13 ZOETE KWEL

Een opwaartse stroom van zoet grondwater kan ontstaan in de omgeving van landmassa's. Een zoetwaterbel die zich uitstrekt tot onder de zeeb dem kan door overdruk, of gewoon door het lagere soortelijk gewicht van zoet ten opzichte van zout water, een stroom omhoog veroorzaken (Fig. 26).

Meting

Wanneer het zeewater een constante saliniteit heeft kan men door analyse van het $[Cl^-]$-gehalte in het interstitiële water een eventuele verdunning door zoete kwel constateren. Het Cl^--ion wordt algemeen geacht conservatief te zijn (in zeewater), niet deel te nemen aan reacties. De variaties in zoutgehalte van de Waddenzee kunnen deze aanpak echter wel verstoren.

Modelbeschrijving

Een ten opzichte van "normale coördinaten" constante opwaartse (negatieve) stroom met snelheid $V_{z.k}\big|_{normaal}$ lijkt het meest eenvoudig. Omzetting in geologische coördinaten ten opzichte van het verschuivende grensvlak $x = 0$ levert mijns inziens:

$$V_{z.k.}\big|_{t.o.v.\ x = 0} = V_{z.k.}\big|_{normaal} - \frac{dx}{dt}\Big|_{x = 0(S)} \qquad (57)$$

De totale stroomsnelheid, inclusief compactiestroming, op diepte x wordt dan:

$$V(x) = V_{z.k.}\big|_{normaal} - \frac{dx}{dt}\Big|_{x = 0(S)} - \frac{dx}{dt}\Big|_{x = x(S)} \qquad (58)$$

3.1 DE METALEN

3.1.1 Keuze metalen

Het onderzoek betreft in eerste instantie de verontreinigende metalen Cu en Zn die in vrij grote hoeveelheden naar zee worden afgevoerd. De metalen Fe en Mn komen normaal in de natuur voor en spelen indirect een grote rol voor het gedrag van Cu en Zn. Bovendien is in de literatuur vrij veel bekend over Fe en Mn. De alkalimetalen Cu-Mg-Na-K komen in zeewater in vrij hoge gehaltes voor en spelen allicht een rol bij de diagenetische processen. Eventuele afbraak van kleimineralen door de extractiemiddelen wordt gecontroleerd door Si en Al ook te analyseren. Het onderzoek binnen de werkgroep is ook gericht op deze metalen.

3.1.2 Verschijningsvormen

Eén bepaald metaal kan in sediment in principe in de volgende vormen voorkomen:

vrij ion	outer layer	waterfase
anorganisch complex		
organisch complex		
geadsorbeerd ion *)	inner layer	
carbonaat		vaste fase
sulfide		
oxide		
eventueel ander zout		
structureel gebonden in gesteente (bijv. Al in klei)		

TABEL 4

Het is duidelijk dat de ecologische bedreiging van een giftig metaal in het algemeen van boven naar beneden afneemt (VAN ECK, 1974 p. 13).

*) In het algemeen rekent men in de chemie de geadsorbeerde ionen tot de vaste fase. De aan DEVINE ET. AL. (1973) ontleende scheiding van de waterfase in inner- en outer layer impliceert echter dat geadsorbeerde ionen tot de waterfase behoren.
Bij nadere beschouwing (2.8.1) levert deze schijnbare tegenstrijdigheid weinig problemen, in dit rapport worden de geadsorbeerde ionen verder steeds tot de inner layer (c.q. waterfase) gerekend.

Voor één metaal is het al zeer lastig, zo niet onmogelijk, de diverse vorenomschreven geochemische fases te scheiden. Met chemische extractie-procedures kan wel een aantal fracties worden geisoleerd.
De grenzen tussen die fracties komen echter in de regel niet overeen met de grenzen tussen de geochemische fasen. Wanneer men diverse metalen (Fe, Mn, Cu, Zn) tegelijkertijd in fracties gaat scheiden is de overeenkomst tussen fracties en fasen nog verder te zoeken. Elk metaal zal naar zijn aard immers anders op een extractie-middel reageren.

3.1.3 Scheidingsmethoden

DUINKER, VAN ECK & NOLTING (1974 pp. 218 - 222) hebben diverse extractie middelen uitgebreid getest en gebruikten daarna de volgende methoden:

TABEL 5

Uitpersen in sedimentpers door 0,45 μm Millipore filter	± 50% van de waterfase (vrije ionen, anorg. en org. complexen)
10 mg uitgeperst sediment 1 uur schudden met 50 ml 1 M ammoniumacetaat	uitwisselbare fractie (geadsorbeerde ionen)
1 gram 18 uur schudden met 50 ml. HCl(0,1 N)	"leachable" fractie (oxides, carbonaten, sulfiden)
digestie met HF/H_3BO_3 mengsel in teflonbom	lithogene fractie

De vermelde fasen in de tweede kolom (tussen haakjes) zijn meer een verwachting dan een zekerheid. Door het uitpersen zal het labiele evenwicht tussen vrije en geadsorbeerde ionen ongetwijfeld verstoord zijn. De methoden zijn mede gebaseerd op werk van DE GROOT (1963:28), CHESTER & HUGHES (1967) en BERNAS (1968). Het systeem ontwikkeld door GUPTA & CHEN (1975) hanteert een scheiding in acht fracties. Hun methode, met zeer nauwkeurige geselecteerde extractiemiddelen, is een nadere beschouwing zeker waard. Methoden waarmee in de toekomst interstitiële fracties allicht gescheiden kunnen worden zijn reeds aangegeven in 2.7.1.

Literatuur: DUINKER, VAN ECK, NOLTING (1974) PRESLEY ET.AL. (1972)
GUPTA & CHEN (1975) VAN ECK (1974)
BILLINGS & RAGLAND (1968
CHESTER & HUGHES (1967)

3.2 CONTAMINATIES

Daar het gehele onderzoek, zeker wat betreft Cu en Zn, gebaseerd is op sporenanalyse werd van meet af aan steeds veel aandacht besteed aan het ontwijken van contaminaties.

- Voor spoelen, verdunningen etc. wordt steeds consequent aqua bidest gebruikt.
- Alle vaatwerk, bij voorkeur polyethyleen, werd voor het gebruik steeds 24 uur geschud met 6N HCl en nagespoeld met bidest
- Filters werden na één nacht in 6N HCl gespeold met bidest en bij 70° gedroogd tot constant gewicht.
- Bij de voorbereiding van vaartochten werden de persapparatuur, monsterbuizen, diverse onderdelen etc. etc. grondig met 6N HCl behandeld Tijdens de tochten werd alles steeds goed gespoeld met bidest.
- Persapparatuur en digestiebommen zijn uit teflon gemaakt.

Bij de bestudering van voorgaande onderzoeken binnen de werkgroep moet men, ondanks alle voorzorgsmaatregelen, soms rekening houden met eventuele contaminaties ten gevolge van contact met de roestvrijstalen sedimentpers. Ook de scheiding in korrelfracties, op roestvrijstalen zeven met koperen randen kan mogelijk een aanleiding zijn voor contaminaties. De bij mijn onderzoek gebruikte glazen flesjes voor het bewaren van de uitgeperste waterfractie kunnen, ondanks het grondig uitspoelen met 6N HCl etc., vooral bij lang bewaren mogelijk contaminaties geven ten aanzien van de alkalimetalen.
Literatuur: GLASBY (1973 p. 44).

3.3 MONSTERNAME

3.3.1 Keuze monsterplaats.

De monsterplaats dient zo te worden gekozen dat zoveel mogelijk van de processen (2) worden uitgeschakeld. Vooral de onberekenbare mengtermen (2.10 - 2.13) dienen te worden geëlimineerd. Een serie monsters werd dan ook genomen op het Balgzand. Dit gebied ligt goed beschut tegen golven die door de overheersende westenwinden worden veroorzaakt. De laagste snelheden van getijstroom vindt men op de droogvallende platen. Daar heeft de intertidal pump echter een belangrijk effect terwijl de meest dichte populaties van wormen etc. (bioturbatie) ook op de platen zijn te vinden.
Daarom werd gemonsterd aan de rand van een vrij ondiepe geul, het Amsteldiep, waar het sediment oppervlak ongeveer 2 m. onder de LW-stand vam die dag was. De monsters zijn dus genomen ruim onder het laag laagwater springvlak (LLWS).

De laagste stroomsnelheden in de geul en de beste beschutting tegen de golven treft men natuurlijk dicht onder de dijk aan. Om eventuele zoete kwel te ontwijken werd toch enige afstand van de kust in acht genomen.

De Vlieter, een diepe geul die sinds de afsluiting van de Zuiderzee langzaam dichtslibt kon wegens te grote waterdiepte niet worden bemonsterd met een vanaf het schip bediende pvc-pijp. Ook de mud-sampler drong niet erg diep in het sediment, dat vrij hard was. Achteraf gezien niet zo'n ramp daar de verwachte stationaire sedimentatie in de Vlieter (VOSJAN, 1975 p. 12) wel eens ernstig verstoord zou kunnen worden door het storten van baggerspecie afkomstig uit de spuisluizen bij DEN OEVER.

De monding van de IJssel, het Keteldiep, is vele malen breder dan de rivier zelf. Vrij plotseling neemt de stroomsnelheid van de rivier (±1 km. per uur) dan ook af tot veel lagere waarden, de meegevoerde slibdeeltjes bezinken. Een stationaire sedimentatie, door de beschutte ligging van het Keteldiep en de afwezigheid van getijde effecten weinig verstoord, mag dus worden verwacht. Monsters op het Ketelmeer genomen leken gezien de veenresten minder geschikt. Achter één van de laatste strekdammetjes in de rivier konden echter zeer homogene monsters worden genomen.

3.3.2 Methoden

Een diepe core werd gestoken met een lange (± 6 mtr) pvc-pijp (Ø 6cm) vanaf het schip (Fig. 8). Het overboord manipuleren daarmee was een nogal hachelijke zaak, waardoor mogelijk de monsters nog extra worden verstoord. Een sedimentkolom tot ongeveer 1 mtr. diepte is daarmee te verkrijgen.

De toplaag van het sediment werd daarnaast bemonsterd met de JENKINS mud-sampler (MORTIMER, 1941 p. 148) die aan een staaldraad zonder enige problemen tot op grote diepte gebruikt kan worden. Aldus werden op het Keteldiep vier ondiepe cores (no. 1-4) genomen en één diepe (no. 5). Evenzo op het Balgzand één diepe (no. 6) en vijf ondiepe cores (no. 7-11). Zie hiervoor Bijlage 6.7. Een diepe core van 1 mtr. is mijns inziens ruim voldoende voor de bestudering van alle processen. De door DAVIS & DOYLE (1969) ontwikkelde apparatuur maakt het mogelijk bij grotere waterdiepte (waar de mengtermen minder spelen) zo'n sedimentmonster te nemen.

Dit zou allicht een verbetering zijn ten opzichte van de lastige pvc-pijp.

3.4 VERWERKING AAN BOORD

Ter vermijding van temperatuureffecten zoals beschreven door MCMILLAN (1970) en FANNING & PILSON (1971) en oxidatie van de anaerobe monsters moet een aantal bewerkingen direct worden uitgevoerd. Drukverschillen spelen bij recent estuarien sediment nauwelijks een rol, de in situ druk is ook vrijwel 1 atmosfeer. De hogere drukken die bij het uitpersen optreden zijn volgens MANHEIM (1974) ook niet van belang. De bevindingen van ROSENBAUM (1976) die bij verhoogde druk een afname van de hoeveelheid opgeloste zouten in poriewater van montmorillonite waarnam, lijken hiermee overigens in strijd.

Na afzuigen van het bovenstaande water werd elke sedimentkolom in plakken gesneden met een dikte van 5 cm. (diepe cores) en 2 cm. (ondiepe cores). In elke plak werd de Ehm en pHm gemeten met respectievelijk een Pt-electrode en een glaselectrode. Een bepaalde trend was niet te bespeuren. Ook om andere redenen zijn de gemeten waarden niet in dit rapport opgenomen. Elk monster (plak) werd nu onder stikstofdruk uitgeperst in de teflon sedimentpers (Fig. 27). Het rendement is afhankelijk van de porositeit en de perstijd en ligt rond de 50% (Bijlage 6.7)
De uitgeperste fractie (± 30 ml) werd steeds direct aangezuurd met 1 ml. 6N HCl om vorming van colloïdale $Fe(OH)_3$ deeltjes tegen te gaan (BOS, 1975 p 10). De beoogde daling van de pH kan mogelijk wel weer veranderingen doen optreden bij de humuszuurcomplexen (precipitatie.).
Van het resterende sedimentmonster werd steeds ongeveer 10 gram afgewogen dat in een polyethyleen flesje met 50 ml. 1M ammoniumacetaat één uur lang werd geschud. Na filtratie door een 0.45 μm Millipore filter werd het filter gedroogd bij 70° C. Het filtraat (uitwisselbare fractie) werd net als de uitgeperste fractie (interstitieel water) in het laboratorium geanalyseerd. Het afzonderen van 10 gram sediment van het uitgeperste monster maakt de porositeitsberekening (10) overigens iets lastiger.
Het resterende gedeelte van het uitgeperste sediment werd in een voorgewogen afgesloten pot bewaard.

Een analyse met behulp van de zogenaamde autoanalyzer van de gehaltes HCO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{--} etc. in de interstitiële fractie zou meer inzicht kunnen verschaffen. Uit deze gehaltes kan een beeld gevormd worden van de redox toestand van het monster (THORSTENSON, 1970). Aan boord invriezen van de watermonsters is dan wel een noodzaak.

Om luchtoxidatie tegen te gaan zouden de monster pijpen dezelfde diameter moeten hebben als de sedimentpers, de monsters kunnen dan direct in de pers geschoven worden. De beste oplossing lijkt het om manipulatie van het monster in een zuurstofvrije N_2-kast te doen plaatsvinden, THORNBER (1975) werkte met een "glove box".

De gehanteerde methoden veroorzaken een verstoring van de monsters. Omtrent de aard en grootte van deze verstoringen kan men alleen een indruk krijgen door een vergelijkend onderzoek met een geheel andere methode van monsteren en monsterverwerking.
De laatste jaren is men wel tot het inzicht gekomen dat de labiele chemische verhoudingen in sediment door monstername etc. sterk kunnen worden gewijzigd. Met name in de Verenigde Staten zijn dan ook zeer recent vele, hopelijk meer subtiele, nieuwe technieken ontwikkeld. Met name de directe in situ monstername van de waterfractie lijkt veelbelovend.

Literatuur:

algemeen	GLASBY (1973 p. 43)
	MANHEIM (1974)
	DE BAAR (1977 pp. 47-48)
	SAYLES, MANHEIM & CHAN (1970)
sedimentpers	MANHEIM (1966)
	REEBURG (1967)
	SIEVER (1962)
	PRESLEY, BROOKS & KAPPEL (1967)
	ROBBINS & GUSTINUS (1976)
in situ monsteren van waterfase	SAYLES, MANGELSDORF, WILSON & HUME (1973, 1976)
	BARNES (1973)
	MAYER (1976)
	HESSLEIN (1976)
diversen	MANHEIM (1972)
	HALBERG, BAGANDER, ENGVALL, SCHIPPEL (1972).

3.5. VERWERKING LABORATORIUM

De uitgeperste sedimentmonsters werden met pot en al gewogen, gedroogd bij 70° C tot constant gewicht en wederom gewogen. De verschillen tussen de diverse wegingen leveren het gewicht van het droge sediment en het gewiccht van de niet uitgeperste waterfase.

3.5.1 Monstervoorbereiding

Van de reeds met 1M ammoniumacetaat behandelde droge monsters werd 1 gr. afgewogen en 18 uur geschud met 50 ml 0,1N HCl. Na filtratie over 0,45μm Millipore filters werd het filter gedroogd (70°C) en in een teflon bom met HF/H_3BO_3 gedestrueerd. Deze vloeistof werd aangevuld tot 50 ml.

3.5.2 Analyse

De vier oplossingen werden geanalyseerd met atomaire absorptie vlamspectrometrie tegen standaards in 0,1N HCl. Bij elke meetserie werd een nieuwe ijklijn gemaakt, om de tien monsters werd ook een standaard gemeten en ook werd steeds door controle metingen gewaakt tegen eventuele matrixeffecten. Dit zijn effecten ten gevolge van het verschil in samenstelling van de ijkoplossingen enerzijds (0,1N HCl) en de monsters (zeewater etc.) anderzijds. Een voorbeeld van de gehanteerde ijklijnen is gegeven in Fig. 29.

De Cu-gehalten van de interstitiële en uitwisselbare fracties zijn rond de detectiegrens voor de monsters 6-11. Verwoede pogingen om deze gehaltes te analyseren met de vee gevoeliger AAS-oven leverden geen betrouwbare resultaten op. Een sterk variërende achtergrond ruis, vermoedelijk veroorzaakt door het NaCl in de monsters was hiervan de oorzaak.

3.6 KORRELSCHEIDING

Volgens DE GROOT (1963) is er bij cogenetisch (gelijktijdig natuurlijk bezonken) sediment een lineaire relatie tussen het totale metaalgehalte (na destructie zonder voorafgaande extracties) en de korrelgroottefractie $<16\mu m$. Met andere woorden alle metalen zijn geassocieerd met de fractie $<16\mu m$. Het onderzoek van VAN ECK (1974 p. 34) wijst ook wel in deze richting.
De korrelfractie $<2\mu m$ omvat alle kleimineralen die vermoedelijk een grote rol spelen. Een afscheiding van deze fractie is bovendien onvermijdelijk wanneer men de diverse kleimineralen door middel van Röntgendiffractie wil analyseren.
Al met al voldoende reden voor een scheiding van het resterende droge sediment-monster naar korrelgrootte. Elke korrelgrootte-fractie zou weer met 0,1N HCl behandeld kunnen worden. De daarmee te extraheren hoeveelheid metalen omvat nu echter ook de, inmiddels geoxideerde, oorspronkelijk uitwisselbare fractie. Een destructie met HF/H_3BO_3 is ook weer mogelijk.

In de geologie is men in het algemeen slechts geintersseerd in de korrelgrootteverdeling. Voor de analyse daarvan zijn goede technieken beschikbaar. Voor dit onderzoek is ook het metaalgehalte per korrelfractie van belang. Een groot gedeelte van deze metalen zit als huidjes om de sedimentdeeltjes. De diverse voorbehandelingen om de deeltjes los van elkaar te krijgen, fijnmaken in een mortier en vervolgens spoelen met HCl oplossing of ultrasonisch trillen zullen ook de metaalhuidjes gedeeltelijk losmaken. Het samenklonteren wordt immers ook ten dele voroorzaakt door metaalcarbonaten etc. (REDEKER, 1975 p. 3).

De korrelgrootte scheiding kan worden uitgevoerd met de bodemkundige methode (VAN ECK, 1974 p. 33). Het monster wordt na de voorbehandeling eerst nat gezeefd over de 50μ zeef. De fractie $<50\mu m$ wordt volgens verschil in bezinksnelheid in een waterkolom gescheiden. (Wet van Stokes). De wet van Stokes gaat uit van ronde deeltjes, de plaatvormige kleideeltjes met bovendien kleiner soortelijk gewicht dan kwarts zullen trager bezinken en dus in een klasse $>2\mu$ uitkomen. Een correctie hiervoor lijkt goed mogelijk.

3.6.1 Voorbehandeling

VAN ECK (1974, Tabel XXXVII) vindt bij gebruik van de bodemkundige methode (HCl?) of de ultrasonmethode overeenkomstig korrelgrootte verdelingen. De ultrasonmethode laat de metalen waarschijnlijk beter intact en verdient daarom de voorkeur. REDEKER (1975 pp. 3-4) gebruikt deze methode waarbij 15 minuten lang een ultrasonische behandeling werd uitgevoerd bij bodemmateriaal. Langer zou volgens SHELDON (1968) niet mogen vanwege afbraak van kleimineralen. SHELDON (pp. 75-77) spreekt echter slechts over 15 minuten in verband met het ultrason trillen van vlokjes zwevend materiaal. Het gemiddelde van de korrelgrootte verdeling neemt daarbij sterk af volgens zijn waarnemingen. De door SHELDON in acht genomen 15 minuten zijn, op grond van mijn informatie, slechts te beschouwen als een willekeurige keuze.

VAN DER GAAST (persoonlijke mededeling) meent dat de methoden van behandelen triltijd etc. sterk afhankelijk zijn van de aard van de monsters. Twee methoden zouden volgens hem mogelijk wel geschikt zijn:

i) 10 gr. sedimentmonster met 30 ml. water in 50 ml. polyethyleen bekerglas 4 minuten ultrasonisch trillen (22.000 HZ, volume 18-24, brede trilstang). Het risico van lostrillen van oxidehuidjes is niet te schatten.

ii) 10 gr. sedimentmonster in 100ml. centrifugebuisje met deksel, bidest erbij, schudden met de hand. Dit is allicht voldoende voor het opbreken van kleiaggregaatjes.

VAN ECK beschrijft zijn methode als volgt:

iii) sedimentmonster 15 minuten (?) ultrason trillen (22.000Hz, volume ?, trilstang ?) met onbekend volume bidest.

Bij de bezinking in de waterkolom vermeld REDEKER (1975, p.4) overigens nog de toevoeging van $Na_4P_2O_7$ als peptisator.

Bezien het voorgaande zou een eenduidig en volledig voorschrift voor een optimale korrelscheiding wenselijk zijn. Een voor het metalenonderzoek optimale methode is allicht lastiger te vinden, een eenduidig voorschrift zou in ieder geval een onderlinge vergelijking van de diverse onderzoeksresultaten mogelijk maken. Voor dit onderwerp is een onderzoeksproject in daadwerkelijke samenwerking met de geologische afdeling aan te bevelen. Vooruitlopend hierop werd een set kunststofzeven aangeschaft teneinde contaminaties te voorkomen. Bij wijze van proefneming werd 10 gram van monster 6 A (Balgzand) na voorbehandeling volgens methode i) op deze zeven gescheiden met als resultaat:

FRACTIE	GEWICHTS PROCENT
> 500 μm	4
315-500	1
200-315	1
100-200	-
50-10	26
28-50	21
<28	48

Het praktisch gedeelte van het onderzoek werd hiermee afgesloten

Literatuur: DUINKER, VAN ECK & NOLTING (1974) DE GROOT (1963)
REDEKER (1975) SHELDON (1968)
SHELDON, EVELYN & PARSONS (1968) DE GROOT (1963)

3.7 WERKSCHEMA

Bij de aanvang van het onderzoek werd een schema (Fig. 28) opgesteld van de diverse uit te voeren werkzaamheden. De met stippellijn aangegeven gedeelten zijn uiteindelijk niet uitgevoerd.

3.8 BESPREKING RESULTATEN

Bij de bestudering van de eerst verkregen resultaten, de interstitiële gehaltes, was de enorme spreiding een zekere teleurstelling. De verwachting dat de monsters van de IJsselmond minder gestoord zouden zijn werd niet waargemaakt. Daar het zoete water bovendien niet tot het onderzoeksterrein behoort was er eigenlijk geen aanleiding meer tot verdere analyse van deze monsters.

De overige fracties van de Balgzandmonsters, uitwisselbaar, leachable, (losgeweekt met 0,1N HCl) en de fractie na destructie, vertonen eenzelfde spreiding tussen de 6 verschillende monsters.

Er zijn drie oorzaken aan te geven voor deze resultaten:

1. analyse fouten
2. monstername en verwerking verstoren de natuurlijke verhoudingen
3. het sediment heeft van zich zelf een grote variatie.

1. Fouten bij de analyse met AAS kunnen gerust buiten beschouwing worden gelaten. De ijklijnen en controle op matrixeffecten (Fig. 29) rechtvaardigen deze aanname.
2. Wel is het mogelijk dat de chemische extractie technieken enigszins een spreiding veroorzaken. Dit is mogelijk af te schatten door van een goed gehomogeniseerd monster diverse porties te nemen. Eén portie laat men de gewone weg, ammoniumacetaat - 0,1N HCl- HF/H_3BO_3 volgen, en de volgende portie alleen het gedeelte 0,1N HCl - HF/H_3BO_3, een

derde wordt direct met HF/H_3BO_3 gedestrueerd. De fracties uitwisselbaar en leachable van de eerste portie moeten tezamen gelijk zijn aan de fractie leachable van de tweede portie, etc.
Ook de monstername en de sedimentpers zouden een spreiding kunnen veroorzaken. Het feit dat bij soortgelijke onderzoeken, gebruikmakend van dezelfde technieken en methoden, in diepzeesediment vrijwel geen verschillen worden gevonden tussen twee sedimentcores geeft echter te denken.
Ook in onze onderzoeksresultaten is één uitzondering op de regel: het interstitiële gehalte van Mn^{++} is bij alle zes monsters vrijwel hetzelfde.
Dit alles wijst erop dat monstername en verwerking toch niet de oorzaak zijn van de spreiding.

Er is dus vermoedelijk een grote natuurlijke spreiding. De diverse mengtermen (2.10 - 2.13) zullen dus ondanks de weloverwogen keuze van monsterplaats, toch nog wel een grote rol spelen. Eén ander punt is dat de samenstelling van het sediment, korrelgrootteverdeling, kleigehalte etc. zeer variëren kan van plaats tot plaats. De variatie in metaalgehalten is dan tevens een gevolg van de variatie in korrelgroottes of kleigehaltes. Na een scheiding in korrelfracties zou dan blijken dat het metaalgehalte per korrelfractie veel minder spreiding vertoont. Het onderzoek van VAN ECK (1974) wijst ook in deze richting.

De diverse vastgestelde profielen kunnen ook onderling vergeleken worden. Daartoe zijn alle gegevens (6.7) grafisch uitgezet, zie bijvoorbeeld Fig. 30, 38. Met enige goede wil valt dan voor de diepe core op het Balgzand (no. 6) een overeenkomstig gedrag van de leachable fracties Cu en Zn waar te nemen (Fig. 30). De overige monsters op dezelfde plaats genomen (no. 7-11) vertonen echter weer een grote spreiding zodat eventueel uit te voeren correlatie berekeningen in dit stadium zinloos zijn en dus vervallen.
In principe kan een grote (natuurlijke) spreiding geëlimineerd worden door het nemen van een statistisch gezien, voldoend aantal monsters. Het tijdrovende karakter van monsterverwerking en analyses sluit deze mogelijkheid helaas niet uit.

Deze voorgangers, die enkelvoudige monsters uit zeer uiteenlopende gebieden (bijvoorbeeld zanderig aeroob versus slibrijk anaeroob) analyseerden kunnen hun kwalitatieve verklaring, met behulp van de diverse processen (2.2 - 2.13), allicht nog enigszins rechtvaardigen.
Omtrent de oorzaken van de in dit onderzoek gemeten profielen zijn echter op dit moment de meest uiteenlopende hypothesen mogelijk. Slechts met meer gegevens kan een, meest voor de hand liggende, verklaring vastgesteld worden.
Voor een computer simulatie geldt in wezen hetzelfde. Bij een tekort aan voldoende en nauwkeurige invoerparameters dient men zelf arbitraire getalwaarden te kiezen. Daardoor is het mogelijk, bij vrijwel elke combinatie van processen (2.2 - 2.13) een profiel te berekenen dat strookt met het gemeten profiel. Slechts met meer gegevens dan nu voor handen zijn kan de meest reële simulatie gekozen worden.

4. Het simulatiemodel

4.1 DE ALGEMENE VERGELYKING

Door alle termen van alle beschouwde processen (Fig. 2) te substitueren in de opgeloste stofbalans (31) ontstaat een tweede orde partiële differentiaalvergelijking waarin de reële interstitiële concentratie van vrije metaalionen c_i beschreven is als functie van de diepte x (gemeten vanaf het oppervlak x = 0) en de tijd t (verlopen sinds sedimentatie). In deze vergelijking zijn betrokken:

TABEL 6

- sedimentatie
- compactie
- stroming ten gevolge van compactie
- productie volgens een semi-evenwichtsmodel
- diffusie
- ionen wisseling
- complexvorming in de waterfase

Bioturbatie, opwoeling door golven en stroom, tidal pump en zoete kwel zijn buiten beschouwing gelaten.

Deze vergelijking is analytisch nauwelijks oplosbaar. Voor zeer eenvoudige gevallen (de meeste processen uit TABEL 6 worden dan uitgeschakeld) is een niet-stationaire oplossing mogelijk (BERNER, 1975 pp. 94-95). LASAGA & HOLLAND (1976) hebben ook uitgebreider niet-stationaire oplossingen bestudeerd. Door echter aan te nemen dat een stationaire toestand heerst kan eenvoudiger een numerieke oplossing verkregen worden. Het porositeitsverloop en het concentratieverloop met de diepte worden tijdsonafhankelijk gesteld:

$$\left.\frac{\partial c_i}{\partial t}\right|_x = 0 \qquad (23) \qquad\qquad \left.\frac{\partial \phi}{\partial t}\right|_x = 0 \qquad (12)$$

Zeker voor diepzeesedimenten zijn dit vrij reële aannames. c_i is nu nog slechts een functie van x in een gewone tweede orde differentiaal-vergelijking die ook geschreven kan worden in de vorm van een stelsel van twee eerste orde vergelijkingen:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_i}{dx} = C(2) & (64) \\[2ex] \dfrac{dC(2)}{dx} = \dfrac{(\gamma+1)\ (\phi_o-\phi_\infty)e^{-\beta x}}{\phi(x)} + \dfrac{\phi_o \cdot v_o(1+K_{exch}+K_{plex})}{\epsilon \cdot D\{\phi\}^{\gamma+1}}\ C(2) \\[2ex] \qquad + \dfrac{k_1}{\epsilon \cdot D \cdot \phi^{\gamma}}\ (c_i - c_e) & (65) \end{cases}$$

n.b. denk hierbij voor (x) vergelijking (14).

Een meer uitgebreide afleiding is gegeven in Bijlage 6.4.
Dit stelsel vergelijkingen is de kern van het simulatieprogramma. Met gegeven parameters en de randvoorwaarden:

$$CX0 = c_i\Big|_{x=0} = C(1)\Big|_{x=0} \qquad (66)$$

$$DERCX0 = \frac{dc_i}{dx}\Big|_{x=0} = C(2)\Big|_{x=0} \qquad (67)$$

is een numerieke oplossing mogelijk. Het resultaat is een theoretisch (c_i, x)-profiel dat vergeleken kan worden met een gemeten profiel.

Literatuur: over dit model — BERNER (1975)
soortgelijke modellen — HOLDREN ET. AL. (1975)
LERMAN (1975)
LYNN & BONATTI (1965)
VAN DER BORCHT, WOLLAST & BILLEN (1975)
STILLER, CARMI & MUNNICH (1975)

4.2 HET EIGENLYKE PROGRAMMA

Dit is geschreven in FORTRAN IV. De structuur is aangegeven in Fig. 31. De kern van het geheel is de subroutine CONCEN waarin het stelsel van twee eerste orde D.V.'s wordt opgelost. De daartoe benodigde parameters en randvoorwaarden zijn ingelezen vanaf geponste datakaarten door de subroutine INPUT (Fig. 32).
Een gedeelte van de parameters kan ook, wanneer ze niet gegeven zijn, worden berekend uit ingelezen meetgegevens. Daartoe zijn de subroutines POROSI, REDOX, DIFFU, EXCH en PLEX geschreven. De in deze subroutines bepaalde parameters worden dan vervolgens ingevoerd in de subroutine CONCEN.
Na de numerieke berekening in CONCEN van het profiel (c_i,x) wordt in de subroutine FLUX de opwaartse retourflux (terug naar zee) berekend.

Het gehele programma heeft een modulaire opbouw. Hierdoor konden alle in Fig 33 vermelde) primaire subroutines afzonderlijk worden getest. Parameters en variabelen die in meer dan een subroutine gebruikt worden zijn opgeslagen in COMMON gebieden. De namen van de COMMON gebieden duiden de subroutine aan waarmee de opgeslagen gegevens het sterkst gerelateerd zijn. Elke subroutine heeft slechts toegang tot die COMMON gebieden die steeds bij de aanvang van de subroutine genoemd zijn. In een primaire subroutine worden na elke berekening steeds de resultaten van deze berekening direct afgedrukt. (DIRECT OUTPUT).

Eén van de voordelen is hiervan dat bij een eventueel "onderweg" staken van het programma men snel kan zien tot welke regel het programma wel normaal gefunctioneerd heeft. Uiteindelijk worden door de subroutine STORY nog eens alle resultaten, en ook enige ingevoerde gegevens, afgedrukt.

POROSI, REDOX en DIFFU verwerken meetseries die onafhankelijk mogen zijn, dat wil zeggen de monsters, hun aantal, diepte x, porositeit ϕ etc. hoeven niet dezelfde te zijn. Voor een natuurgetrouwe simulatie moeten de monsters natuurlijk wel vergelijkbaar zijn: in hetzelfde gebied genomen, gelijksoortige minerale samenstelling etc.
Een listing, inclusief de definities van de gebruikte parameters is gegeven in Bijlage 6.5. Ook de bij het testen ingelezen data zijn daarbij opgenomen. Bijlage 6.6.5 geeft een voorbeeld van een complete uitvoer.

4.3 POROSI

stroomdiagram:	Fig. 34	
verwant proces:	compactie (porositeit)	
doel:	berekening parameters ϕ_∞(FXFIN), ϕ_0(FXO) en β(BETA) in de porositeits-vergelijking (14) uit meetgegevens (monsters)	
maximum aantal monsters:	100	(NMAX $\leq$ 100)
nummer monster	N	(1 $\leq$ N $\leq$ NMAX)

Uit gegeven waarden SMAS(N), H2O MAS (N), VOLH2O (N) per monster en parameters VOLTOT, DH2O wordt per monster de dichtheid DS (N) van het droge sediment berekend. Met behulp van de externe subroutine MEAN wordt uit de serie DS (N) de gemiddelde dichtheid DSMEAN met standaard deviatie SIGDSM berekend.
Indien DSMEAN reeds gegeven is (DSMEAN = 0) wordt bovenstaande berekening overgeslagen. Vervolgens wordt met dezelfde meetgegevens per monster en de parameters DH2O en DSMEAN de porositeit F(N) per monster bepaald. Indien de serie F(N)-waarden reeds gegeven is vervalt de gehele bovenstaande procedure. De meetgegevens SMAS (N), H2OMAS (N), VOLH2O (N) en parameters VOLTOT, DH2O hoeven dan niet gegeven te worden.
Met de aldus verkregen punten F(N), XP(N) worden nu de waarden voor FXFIN, FXO, BETA bepaald.
FXFIN wordt bepaald door extrapolatie vanuit de punten F(N), XP(N) naar een veel dieper gelegen punt XFIN. De serie punten F(N), XP(N) die meestal een grillig verloop vertoont wordt door de smoothing subroutine SG 13 enigszins gefatsoeneerd tot een gladder profiel FSM(N), XP(N).

De extrapolatie wordt uitgevoerd door de externe subroutine ALI. Daarvoor moeten de punten FSM(N), XP(N) echter eerst gerangschikt worden ten opzichte van het punt XFIN. De "table selection" wordt uitgevoerd door de externe routine ATSG met als resultaat de serie FH(N), XPH(N). Uit deze serie berekent ALI de waarde voor FXFIN. Deze procedure voor de berekening van FXFIN bleek tot op zekere hoogte een grillig porositeitsverloop met de diepte wel aan te kunnen.
De omschreven extrapolatie procedure met behulp van SG 13, ATSG en ALI vervalt als FXFIN gegeven is.
Met bekende FXFIN kunnen FXO en BETA berekend worden door lineaire regressie in de subroutine LINFIT aan de punten XS(NS), PO2(NS) waarbij PO2(NS) = ALOG (FS(NS) - FXFIN).
Indien bovendien BETA gegeven is wordt voor elk punt een waarde FXOP(NS) voor FXO berekend. Met behulp van MEAN wordt hieruit de gemiddelde FXO berekend.
Indien FXO gegeven is wordt op analoge wijze BETA bepaald.
Indien alle drie parameters FXO, BETA, FXFIN gegeven zijn worden alle omschreven procedures overgeslagen.
Vervolgens wordt een serie theoretische waarden FCAL(N), XP(N) bepaald ter vergelijking met de weekelijke waarde F(N), XP(N).

4.4 REDOX

verwant proces:	evenwichtsmodel, vergelijking (36)
doel:	berekening evenwichtsprofiel CELSM(K), XR(K) uit gegeven EH(K), PH(K), XR(K).
maximum aantal monsters:	100 (KMAX $\leq$ 100)
nummer monster:	K (1 $\leq$ K $\leq$ KMAX)

Voorlopig bestaat het model slechts uit één vergelijking (36), de daarbij behorende constanten RTNF 1, EO 1 en CFPH 1 moeten apart gegeven worden en kunnen dus gevarieerd worden.
Een eventueel grillig verloop wordt weer via de smoothing routine SG 13 verbeterd ten behoeve van een in CONCEN uit te voeren extrapolatie.

4.5 DIFFU

stroomdiagram:	Fig. 35
verwant proces:	diffusieterm (55)
doel:	berekening van de parameters ϵ (EPS) en γ (GAM) in (56) uit meetgegevens (D_s, ϕ ofwel DIFCS(J), PHI(J)) met behulp van diffusiecoëfficient D (DIFCJ) in vrije oplossing

maximum aantal meetpunten: 100 (JMAX $\leqslant$ 100)

nummer meetpunt: J (1 $\leqslant$ J $\leqslant$ JMAX)

Met behulp van de externe subroutine LINFIT kunnen de waarden EPS en GAM berekend worden.
Indien òf EPS òf GAM gegeven is wordt de ander voor elk meetpunt berekend en vervolgens wordt het gemiddelde bepaald met MEAN.

4.6 EXCH & PLEX

verwante processen: ionenwisseling
complexvorming waterfase

Deze beide subroutines zijn nog slechts lege hulzen. In de toekomst kunnen ze gevuld worden met een berekening van de parameters EXCHC en PLEXC. Voorlopig moeten deze parameters gegeven worden, als ze niet gegeven zijn worden ze automatisch gelijk aan nul gesteld.

4.7 CONCEN

verwante processen: alle in TABEL 6

doel: berekening concentratieprofiel

structuur: zie Fig. 33

Naast de door POROSI, DIFFU, EXCH en PLEX bepaalde parameters moeten nog ingevoerd worden: RDX 1, DIFCK, VXO, CXO, DERCXO, PRMT (1-4), BNDCUP, BNDCLO. Bovendien maakt CONCEN gebruik van de bij REDOX bepaalde punten CElSM(K), XR(K).

Het stelsel van twee eerste orde D.V.'s wordt opgelost door de externe subroutine HPCG. De randvoorwaarden CXO en DERCXO fungeren als start-waarden voor de routine HPCG (Fig. 35). Er wordt nu een stap gemaakt vanaf PRMT (1) met voorgeschreven stapgrootte PRMT(3) in de x-richting. In dit nieuwe punt wordt de subroutine DERV opgeroepen voor de numerieke berekening van de twee vergelijkingen, DERC(1) en DERC(2). Een complicatie daarbij is de benodigde waarde voor de evenwichtsconcentratie CElX in vergelijking DERC(2). Deze wordt nu steeds bepaald uit de door REDOX gegeven punten door interpolatie met subroutine ALI. Daartoe moet ook eerst steeds met subroutine ATSG de gegeven set punten CElSM(K), XR(K) rond de onderhavige X-waarde gerangschikt worden tot een nieuwe reeks CElSMH(K), XRH(K).
Het resultaat van de door DERV berekende waarden wordt door HPCG getoetst aan het criterium PRMT(4).

Het gevolg van deze toetsing is ofwel een volgende stap, ofwel een halve stap terug. Het aantal halveringen wordt aangegeven door IHLF. Na enige tijd zal de dieptegrens PRMT (2) bereikt zijn en stopt HPCG.
De subroutine OUTP verzorgt de uitvoer van de subroutine HPCG en kijkt tevens of de berekende waarden voor de concentratie de gegeven grenzen BNDCUP en BNDCLO niet overschrijden. Indien dat toch gebeurt stopt het program met foutmelding PRMT(5).

Het zou overigens eleganter zijn het programma onder in het sediment te laten starten (Fig. 37). Dieper in het sediment zullen de startwaarden c_i en $\frac{dc_i}{dx}$ immers meer overeenstemmen met de evenwichtswaarden c_e en $\frac{dc_e}{dx}$ die in feite bekend zijn. Een minder arbitraire keuze van startwaarden is dan mogelijk.

4.8 FLUX

Uit gegeven XLAM, CSEA en CXO wordt de diffusieve retourflux FLUKS berekend volgens vergelijking (49).

4.9 GEVOELIGHEIDS ANALYSE

Het relatieve belang van de diverse processen varieert naar mijn idee nogal. Deze processen zijn met de metalen gerangschikt in een tabel (7). De belangrijke combinaties hebben hoge punten. De hoeveelheid kennis die in de literatuur voor handen is kreeg ook een waarderingscijfer. Deze indeling is natuurlijk zeer subjectief en men mag er ook geen zwaarwegende conclusies uit trekken. Toch is deze indeling een beschouwing waard.

De drie eerste processen kunnen goed beschreven worden (BERNER) maar zijn niet zo belangrijk. Het porositeits-verloop speelt indirect wel een rol in de diffusieterm. De productieterm, vooral voor redoxreacties, speelt bij Fe en Mn een heel belangrijke rol en vermoedelijk ook voor Cu. Deze lastige term wordt in de literatuur echter vaak omzeild. Voor de giftige metalen

TABEL 7	Fe	Mn	Cu	Zn	beschikbare kennis
sedimentatie	1	1	1	1	4
compactie (porositeit)	2	2	2	2	4
stroming door compactie	1	1	1	1	4
productieterm (redox)	5	5	3?	0?	2
ionenwisseling	3	3	5	5	1
complexe waterfase	3	3	5	5	1
diffusie	4	4	4	4	3
bioturbatie	2	2	2	2	3
opwoeling golven/stroom	5	5	5	5	1
tidal pump	2	2	2	2	2
zoete kwel	belangrijk indien aanwezig				

Cu en Zn, waar toch eigenlijk de belangstelling naar uitgaat zijn ionenwisseling en complexvorming zeer belangrijk. Ook hierover is nog weinig bekend.

De indruk bestaat dat juist belangrijke termen en processen te weinig in de belangstelling staan. Met de resultaten van een gevoeligheidsanalyse zou het relatieve belang van de processen meer gefundeerd kunnen worden aangetoond.

Het simulatieprogramma is in principe dan ook geschreven met het doel zo'n analyse uit te voeren.

5 Conclusies en Aanbevelingen

5.1 Algemeen

Een breed opgezet onderzoek aan diepzeesediment lijkt interessant. Een aantal monsters zou dan volgens het schema in Fig. 28 verwerkt kunnen worden. Wanneer daarnaast ook diffusieproeven worden uitgevoerd aan dezelfde sedimentmonsters zijn voldoende gegevens bekend om in te voeren in het opgestelde simulatiemodel. Een dergelijk onderzoek zou voor vele elementen: Fe, Mn, Si, S, Ca, Mg etc. mogelijk zijn.
In de Waddenzee, en vermoedelijk elke andere ondiepe zee, is een dergelijke opzet echter zinloos. De hopeloze spreiding van mijn meetresultaten, naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt door de onberekenbare mengtermen (2.10 - 2.13) bevestigen deze conclusie.

Een gevoeligheidsanalyse met het voor mangaan vrijwel volledig geteste simulatiemodel kan allicht aantonen dat de productieterm (redoxreacties) veel belangrijker is dan het drietal sedimentatie, compactie, stroming. Voor de verdere ontwikkeling van modelbeschrijvingen is een gedegen onderzoek van de productieterm , zoals bijvoorbeeld het werk van GRAVELAND (1971), van het grootste belang.
Bij een eventueel verder uitbouwen van het simulatiemodel voor mangaan kan overigens beter een niet-evenwichtsproductieterm worden ingevoerd. De meeste sedimentsystemen zijn immers ver van evenwicht verwijderd, bovendien maakt deze beschrijving het gehele model een stuk eenvoudiger (HOLDREN ET. AL. 1975).

5.2. Werkgroep verontreiniging

Bij voortgang van het onderzoek dient men zich te beperken tot een deelgebied. Enerzijds omdat de veelheid aan zeer uiteenlopende onderwerpen zoals behandeld in dit rapport vrijwel niet meer is te overzien. Anderszijds is het vergaren van meetgegevens (Fig. 28) zeer tijdrovend, reden om slechts de meest relevante gegevens te onderzoeken.

Men dient zich daarom te richten op de waterfase van het sediment. De ecologisch gezien meest bedreigende vormen waarin een metaal voorkomt zijn immers de vrije ionen, anorganisch maar vooral ook organisch gecomplexeerde ionen, en de geadsorbeerde ionen, die allen tot de waterfase gerekend kunnen worden (zie ook voetnoot bij TABEL 4).
De belangrijke uitwisseling (retourflux) met het bovenstaande zeewater vindt ook plaats in de waterfase. Bovendien bestaat het vermoeden dat bij de twee beschouwde giftige metalen, Cu en Zn, juist de ionenwisseling en organische complexvorming een grote rol spelen.

Het onderzoek dient ook slechts gericht te zijn op één soort sediment. Een slikachtig sediment, met een grote kleifractie en veel organisch detritus is het meest geschikt. Dit sediment is vrijwel vanaf het oppervlak al sterk anaeroob en bovendien vrij zacht. Een ondiep monster (15 - 30 cm), gestoken met de handige mud-sampler, levert dan al veel meer informatie.
De meer zanderige sedimenten hebben in het algemeen een dikkere aerobe bovenlaag, zijn ook vrij hard en dus minder geschikt. Bovendien spelen de nadelige effecten van de giftige metalen, opname door secundaire producenten én retourflux, ook in dit toplaagje.

Een natuurgetrouwe scheiding en analyse van de vrije ionen, de anorganische en organische complexen en de geadsorbeerde ionen is een eerste vereiste. Het zoeken naar en testen van extractietechnieken, analytische methoden etc. is dus belangrijk. Achtereenvolgens kunnen dan onderzocht worden:

1. Afscheiding van de organische complexen uit de interstitiële waterfractie door uitpersen verkregen.
2. Verkrijgen van een ongestoord monster interstitieel water: vergelijking van de huidige, overigens goed functionerende, methode met recent ontwikkelde technieken waarbij direct in situ een watermonster genomen wordt.
3. Verfijning en uitbreiding van de extractietechnieken.
Nader onderzoek van de betrouwbaarheid, reproduceerbaarheid etc. van de huidige methode (persen, 1 M NH_4-acetaat, o,1 N HCI) en andere methoden (GUPTA & CHAN, 1975) voor sedimentmonsters.
4. Wanneer werkelijk een ongestoord waterfractiemonster te verkrijgen is kunnen ook andere componenten geanalyseerd worden: ionen zoals HCO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{--}, H^+, NH_4^+, S^{--} en gasfase componenten zoals N_2, CO_2, CH_4. Dit kan veel inzicht verschaffen, met name over de redoxomstandigheden van het monster (THORSTENSON, 1970).

De punten 1 tot en met 4 sluiten ook goed aan bij de overige projecten, het onderzoek van zeewater en zwevend materiaal.

6. Bijlagen

6.1 DE DIAGENETISCHE VERGELYKING

Iedere eigenschap p van een sediment kan uitgedrukt worden als een functie van plaats en tijd:

$p = f(x, y, z, t)$

waarbij x de verticale coördinaat

y, z de horizontale coördinaten

t tijd

Wanneer horizontale effecten geel rol spelen geldt:

$p = f(x, t)$. (1)

waarbij x diepte gemeten vanaf sedimentoppervlak $x = 0$

t tijd verlopen sinds sedimentatie

Zodoende geldt ook:

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t}\Big|_x \cdot dt - \frac{\partial p}{\partial x}\Big|_t \cdot dx$$

Delen door dt en rangschikken levert de algemene diagenetische vergelijking:

$$\frac{\partial p}{\partial t}\Big|_x = \frac{dp}{dt} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}\Big|_t \qquad (2)$$

In de stationaire toestand geldt nu:

$$\frac{\partial p}{\partial t}\Big|_x = 0 \qquad (3)$$

ofwel

$$\frac{dp}{dp} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}\Big|_t = 0 \qquad (4)$$

Wanneer voor p bijvoorbeeld de interstitiële concentratie c_i wordt gekozen betekent (3) dat het profiel (c_i, x) tijdsonafhankelijk is (Fig. 8). Dit kan omdat in (4) waarbij $p = c_i$, de diverse termen, processen voorstellen die elkander juist opheffen.

Met deze wetmatigheden kan een stuk sediment, bijvoorbeeld vanaf het oppervlak $x = 0$ tot een bepaalde diepte bijvoorbeeld $x = 1$ mtr. beschreven worden (Fig. 9).

Literatuur: BERNER (1971 pp. 86-88)

6.2 DE POROSITEITSVERGELIJKING

Voor een sedimentlaagje met dikte dx kan een krachtenbalans worden opgesteld (Fig. 11):

+	gewichtskracht plakje tussen x en x + dx met oppervlakte S t.g.v. versnelling g (zwaartekracht), dichtheid ρ	$g \cdot \rho \cdot S \cdot dx$
+	drukkracht boven	$p \cdot S$
−	drukkracht onder	$(p + dp) \cdot S$ +
	balans	$g \cdot \rho \cdot S \cdot dx + p \cdot S - (p+dp) \cdot S = 0$

ofwel $S.g.\rho.dx = S.d\,p$

Stel $p = c_1.$ $\rightarrow$ $dp = c_1.d$

sustitueer $(\rho - \rho_{cs})$ in plaats van ρ

$\rightarrow$ $g\,(\rho-\rho_{cs}).dx = c_1.d\,(\rho-\rho_{cs})$ stel $\beta = \frac{c_1}{g}$ $\rightarrow$

$\rightarrow$ $\frac{d(\rho-\rho_{cs})}{(\rho-\rho_{cs})} = \beta.dx$

Integratie met randvoorwaarden ρ_o, respectievelijk x_o:

$$\int_{\rho}^{\rho_{cs}} \frac{d(\rho-\rho_{cs})}{(\rho-\rho_{cs})} = \beta \int_{x}^{x_o} dx$$

met $x_o = 0$ geldt dan:

$$\ln \frac{\rho-\rho_{cs}}{\rho_o-\rho_{cs}} = -\beta x \rightarrow \frac{\rho-\rho_{cs}}{\rho_o-\rho_{cs}} = e^{-\beta x} \rightarrow$$

$$\rightarrow \rho = (\rho_o-\rho_{cs})\,e^{-\beta x}$$

Aan beide zijden ρ_S aftrekken, delen door $\rho_{H2O} - \rho_S$:

(ρ_{H2O} = dichtheid water, ρ_S = dichtheid droog sediment)

$$\frac{\rho-\rho_S}{\rho_{H2O}-\rho_S} = \left(\frac{\rho_o-\rho_{cs}}{\rho_{H2O}-\rho_S}\right) e^{-\beta x} + \frac{\rho_{cs}-\rho_S}{\rho_{H2O}-\rho_S}$$

$$\rho = \phi.\rho_{H2O} + (1-\phi)\rho_S \rightarrow \phi = \frac{\rho-\rho_S}{\rho_{H2O}-\rho_S}$$

$$= (\quad_o - \quad)e^{-\quad x} + \qquad (14)$$

Voorbeelden van de bijbehorende kromme zijn te vinden in Fig. 12.
Bepaling van de parameters (ϕ_o, ϕ_{cs}, β) door fitting aan een serie punten (ϕ,x) lijkt mogelijk met de door ALBERS (1977) ontwikkelde routine. Fig. 13 geeft een indruk van de capaciteiten van deze routine.
Vergelijking (14) vertoont analogie met de uit de physica bekende barometrische hoogteformule.

6.3 DE DIFFUSIEVERGELIJKING

In vrije oplossing geldt volgens FICK:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (49)$$

waarbij J diffusieve flux

D diffusie coëfficient in vrije oplossing

Voor de tortuositeit geldt:

$$\Omega = \frac{dl}{dx} \qquad (50)$$

waarbij dl: werkelijke weglengte (kronkels) over dx

dx: diepte interval in sediment

De diffusieflux vindt alleen plaats in de waterfractie, vandaar een extra term ϕ in de relatie

$$J_x = -\frac{D.\phi}{\phi^2} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (51)$$

waarbij c: concentratie massa/volume insterstitieel water

Jx: flux massa/(oppervlak sediment.tijd)

met behulp van FICK's andere wet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\phi} \cdot \frac{\partial J_x}{\partial x} \qquad (52)$$

en door te definiëren $D_S = D/\phi^2$ (53) geldt dan

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\phi} \cdot \frac{\partial(\phi . D_S . \frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x} \qquad (54)$$

Bij grotere porositeit ϕ is δ kleiner dus wordt gesteld (53)

$$D_S = \epsilon . \phi^{\gamma} . D \qquad (55)$$

zie hiervoor ook Fig. 25.

Literatuur: BERNER (1971).

6.4 DE ALGEMENE VERGELIJKING

Door in de diffusieterm (54) de D_S te elimineren met (55) ontstaat:

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{diff} = \frac{1}{\phi} \cdot \frac{\partial(\epsilon . \phi^{\gamma+1} . D . \frac{\partial c_i}{\partial x})}{\partial x} \qquad (59)$$

Met behulp van de porositeitsvergelijking (14) wordt ϕ uitgedrukt als functie van kleine x, zodat de differentiaal kan worden uitgeschreven (denk voor vergelijking(14)):

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{diff} = \left\{\epsilon . D . \phi^{\gamma}\right\} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \left\{\epsilon . D . \phi^{\gamma-1}(\gamma+1) . \beta(\phi_o - \phi_\infty) e^{-\beta x}\right\} \frac{\partial c_i}{\partial x} \qquad (60)$$

Ionenwisselingsterm:

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{exch} = -K_{exch} \cdot \frac{dc_i}{dt} \qquad (48)$$

Complexvormingsterm:

$$\left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{plex} = -K_{plex} \cdot \frac{dc_i}{dt} \qquad (45)$$

Productieterm:

$$R = \left.\frac{dc_i}{dt}\right|_{redox} = k_1 (c_e - c_i) \qquad (33)$$

\+ ——————— Sommatie levert $\frac{dc}{dt}$ zoals in de opgeloste stofbalans (31) nodig is.

$$\frac{dc}{dt} = (60) + (48) + (45) + (33) \longrightarrow$$

opgeloste stofbalans voor stationaire toestand ($\left.\frac{\partial c_i}{\partial t}\right|_x = 0$) is eenvoudig:

$$v \cdot \left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_t = \frac{dc_i}{dt} \longrightarrow$$

$$v(x) \cdot \phi(x) = v_o \cdot \phi_o \qquad (20) \longrightarrow$$

$$\frac{(\varepsilon \cdot D \cdot \phi^{\gamma})}{1+K_{exch}+K_{plex}} \cdot \frac{d^2 c_i}{dx^2} + \left[\frac{\varepsilon \cdot D \cdot \phi^{\gamma} (\gamma+1) \cdot \beta (\phi_o - \phi_{es}) e^{-\beta x}}{1 + K_{exch} + K_{plex}} + \frac{\phi_o \cdot v_o}{\phi(x)} \right] \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

$$+ \frac{k_1}{1 + K_{exch} + K_{plex}} (c_e - e_i) = 0$$

Deze tweede orde differentiaalvergelijking, niet meer partiëel omdat de onafhankelijk variabele t vervallen is (steady state) kan herschreven worden tot een stelsel van twee eerste orde differentiaalvergelijkingen. Daartoe wordt aangenomen:

$$c_i = C(1) \qquad (61)$$

$$\frac{dc_i}{dx} = C(2) = DERC\ (1) \qquad (62)$$

$$\frac{d^2 c_i}{dx^2} = \frac{dC(2)}{dx} = DERC\ (2) \qquad (63)$$

Het resultaat is het stelsel:

$$\begin{cases} DERC\ (1) = \dfrac{dc_i}{dx} = C(2) & (64) \\ DERC\ (2) = \dfrac{(\gamma+1)\beta(\phi_o - \phi_{es})e^{-\beta x}}{(\phi_o - \phi_{es})e^{-\beta x} + \phi_{es}} + \dfrac{\phi_o \cdot v_o (1+K_{exch}+K_{plex})}{\varepsilon \cdot D\{(\phi_o - \phi_{es})e^{-\beta x} + \phi_{es}\}^{\gamma+1}} C(2) \\ \qquad - \dfrac{k_1}{\cdot D\,(\phi_o - \phi_{es})e^{-\beta x} + \phi_{es}} (c_i - c_e) & (65) \end{cases}$$

```
C.....
C     NAME:                STBTDIAG
C     VERSION              1.3
C     DATE:                04-11-1976
C     PURPOSE:             TO CALCULATE PARAMETERS FROM GIVEN MEASUREMENT
C     DATA,AND/OR TO SIMULATE DIAGENETIC PROCESSES,USING THESE PARAMETERS
C
C     PROGRAM CONSISTS OF ONE MAIN PROGRAM ADRESSING TO A SERIES OF
C     SUBROUTINES: INPUT,POROSI,REDOX,DIFFU,EXCH,PLEX,CONCEN,FLUX,STORY
C     FOR CALCULATION SUBROUTINES MEAN AND LINFIT ARE GIVEN.
C     EXTERNAL SUBROUTINES REQUIRED:ALI,ATSG,SG13,HPCG,ALL DESCRIBED IN
C     IBM/360-FORTRAN IV SCIENTIFIC SUBROUTINE PACKAGE.
C     HPCG REQUIRES EXTERNAL SUBROUTINES DERV AND OUTP,GIVEN IN STBTDIAG
C
C     DESCRIPTION OF VARIABLES AND PARAMETERS STORED IN COMMON AREAS.
C        NAME   DIMENSION DESCRIPTION
C
C               ML         MILLILITER
C               CM         CENTIMETER
C               G          GRAM
C               S          SECONDE
C               UMOL       MICROMOL
C     VOLTOT    ML         TOTAL VOLUME NON-SQUEEZED SAMPLES
C     DH2O      G/ML       DENSITY WATER
C     DSMEAN    G/ML       (MEAN)DENSITY DRY SEDIMENT
C     N                    NUMBER OF SAMPLE
C     NMAX                 TOTAL NUMBER OF SAMPLES
C     XP(N)     CM         AVERAGE DEPTH OF SAMPLE N
C     SMAS(N)   G          MASS OF DRIED SEDIMENT SAMPLE N
C     VOLH2O(N) ML         VOLUME OF WATER SQUEEZED OUT OF SAMPLE N
C     H2OMAS(N) G          MASS OF EVAPORATED RESTWATER OF SAMPLE N
C     DS(N)     G/ML       CALCULATED DENSITY OF DRY SEDIMENT SAMPLE N
C     F(N)                 REAL POROSITY OF SAMPLE N
C     FXFIN                POROSITY AT INFINITE DEPTH
C     FX0                  POROSITY AT SEDIMENT SURFACE
C     BETA      1/CM       COEFFICIENT OF X IN POROSITY EQUATION
C                           F(N)=(FX0-FXFIN)*EXP(-BETA*XP(N))+FXFIN
C     BMIN                 =-BETA
C     P02(N)               =ALOG(F(N)-FXFIN)
C     P04                  =ALOG(FX0-FXFIN)
C     XFIN      CM         GIVEN DEPTH AT WHICH F APPROXIMATES FXFIN
C     FCAL(N)              POROSITY AT XP(N),CALCULATED WITH POR.EQUATION
C
C     RTNF1                R*T/(N*F),COEFFICIENT OF LOG IN NERNST EQUATIO
C                           1  EH(K)=E01-RTNF1*ALOG10(CE1(K)-CFPH1*PH(K)
C     E01                  REDOX POTENTIAL AT STANDARD CONDITIONS
C     CFPH1                COEFFICIENT OF PH(K)
C     RDX1      1/S        VELOCITY CONSTANT IN PRODUCTIONTERM(1)
C                           R=RDX1*(CE1X-C)     REMARK:  (C.LE.CE1X)
C     CE1X      UMOL/ML    CONCENTRATION ION 'K' AT EQUILIBRIUM AT DEPTH
C     K                    NUMBER OF SAMPLE
C     KMAX                 TOTAL NUMBER OF SAMPLES
C     XR(K)     CM         AVERAGE DEPTH SAMPLE K
C     EH(K)                REDOX POTENTIAL SAMPLE K
C     PH(K)                ACIDITY
C     CE1(K)    UMOL/ML    EQUILIBRIUM CONCENTRATION OF SAMPLE K
C     CE1SM(K)  UMOL/ML    SAME AFTER SMOOTHING
C
C     DIFCJ  CM/(UMOL*S)   DIFFUSION COEFFICIENT OF ION 'J' IN FREESOLUTI
C     GAM                  EXPONENT OF PHI(J) IN
C                           DIFCS(J)=EPS*PHI(J)**GAM*DIFCJ
C     EPS                  TEMPERATURE COEFFICIENT
C     J                    NUMBER OF SAMPLE
C     JMAX                 TOTAL NUMBER OF SAMPLES
C     PHI(J)               POROSITY
C     DIFCS(J) CM/(UMOL*S) IN SITU DIFF.COEFF. OF ION 'J'
C     DICCAL(J)            SAME AT PHI(J) CALCULATED WITH ABOVE EQUATION=
```

```
C
C     EXCHC                 ION-EXCHANGE COEFF. IN C(ADS)=EXCHC*C(ION)
C     PLEXC                 COMPLEXATION COEFF. IN C(COMPLEX)=PLEXC*C(ION)
C
C     DIFCK  CM/(UMOL*S)    DIFF.COEFF.IN FREE SOLUTION OF ION 'K'
C     VX0       CM/S        UPWARD ADVECTION OF WATER AT SURFACE X=0
C                            MUST HAVE A NEGATIVE VALUE
C     CX0       UMOL/ML     CONCENTRATION OF ION 'K' AT X=0
C     DERCX0  UMOL/(ML*CM)  DC/DX AT X=0
C     PRMT(1)   CM          LOWER BOUND OF INTERVAL FOR DEPTH (X=0)
C     PRMT(2)   CM          UPPER BOUND OF INTERVAL FOR DEPTH(ABOUT XP(NMA
C     PRMT(3)   CM          INITIAL INCREMENT OF X
C     PRMT(4)   UMOL/ML     UPPER ERROR BOUND OF C(1)
C     PRMT(5)               OUTPUT VALUE HPCG (ALL PRMT BELONG TO HPCG)
C     CO1-4                 HELP PARAMETERS IN CONCEN
C     L                     NUMBER OF POINT(XC,CONC), USED IN OUTPUT&STORY
C     LMAX                  TOTAL NUMBER OF POINTS (XC,CONC)
C     XC(L)     CM          OUTPUT VALUE OF DEPTH
C     CONC(L)   UMOL/ML     OUTPUT VALUE OF CONCENTRATION ION 'K'
C     BNDCUP    UMOL/ML     UPPER BOUND OF CONC
C     BNDCLO    UMOL/ML     LOWER BOUND OF CONC
C     XLAM      CM          THICKNESS LAMINARY LAYER ABOVE SURFACE X=0
C     CSEA      UMOL/ML     CONCENTRATION ION 'K' IN BULK SEAWATER
C     FLUKS UMOL/(CM*CM*S)  UPWARD FLUX OF ION 'K' AT SURFACE X=-XLAM
C     SIGMA OR SIG...       STANDARD DEVIATION OF PARAMETER ...
C
C     REMARKS:
C     ION 'J' IN DIFFU IS ALLOWED TO BE DIFFERENT FROM ION 'K'.
C     THE ARRAYS N AND K ARE ALLOWED TO HAVE DIFFERENT SIZES,OR EVEN TO
C     BE FILLED WITH DATA FROM DIFFERENT SAMPLE-SERIES.
C
C.....................................................................
C
C     MAIN PROGRAM
      COMMON/POR01/FXFIN,FX0,BETA/POR02/VOLTOT,DH2O,DSMEAN,XFIN
      COMMON/POR03/SMAS(100),H2OMAS(100),VOLH2O(100),DS(100),FCAL(100)
      COMMON/POR04/F(100),XP(100),PO2(100),NMAX,BMIN,PO4
      COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
      COMMON/REDOX2/RTNF1,CFPH1,E01,EH(100),PH(100),CE1(100)
      COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
      COMMON/DIFFU2/DIFCJ,JMAX,DIFCS(100),PHI(100),DICCAL(100)
      COMMON/EXCH1/EXCHC
      COMMON/PLEX1/PLEXC
      COMMON/CONC1/DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(5)
      COMMON/CONC2/CO1,CO2,CO3,CO4
      COMMON/OUTP1/XC(201),CONC(201)
      COMMON/OUTP2/BNDCUP,BNDCLO,L,LMAX
      COMMON/FLUX1/XLAM,CSEA,FLUKS
      CALL INPUT
      CALL POROSI
      CALL REDOX
      CALL DIFFU
      CALL PLEX
      CALL EXCH
      CALL CONCEN
      CALL FLUX
      CALL STORY
      RETURN
      END
C
C.....................................................................
C
      SUBROUTINE INPUT
      COMMON/POR01/FXFIN,FX0,BETA/POR02/VOLTOT,DH2O,DSMEAN,XFIN
      COMMON/POR03/SMAS(100),H2OMAS(100),VOLH2O(100),DS(100),FCAL(100)
```

```
      COMMON/PORO4/F(100),XP(100),PO2(100),NMAX,BMIN,PO4
      COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
      COMMON/REDOX2/RTNF1,CFPH1,E01,EH(100),PH(100),CE1(100)
      COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
      COMMON/DIFFU2/DIFCJ,JMAX,DIFCS(100),PHI(100),DICCAL(100)
      COMMON/EXCH1/EXCHC
      COMMON/PLEX1/PLEXC
      COMMON/CONC1/DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(5)
      COMMON/OUTP2/BNDCUP,BNDCLO,L,LMAX
      COMMON/FLUX1/XLAM,CSEA,FLUKS
      READ(5,1111)NMAX,VOLTOT,DH2O,DSMEAN,FXFIN,FX0,BETA,XFIN
 1111 FORMAT(I4,7F10.4)
      READ(5,1112)(SMAS(N),H2OMAS(N),VOLH2O(N),XP(N),F(N),FCAL(N),DS(N)
     &N=1,NMAX)
 1112 FORMAT(7F10.4)
      READ(5,1221)KMAX,RDX1,RTNF1,CFPH1,E01
 1221 FORMAT(I4,E10.4,3F10.6)
      READ(5,1222)(CE1SM(K),CE1(K),EH(K),PH(K),XR(K),K=1,KMAX)
 1222 FORMAT(2E10.4,3F10.4)
      READ(5,1331)JMAX,GAM,EPS,DIFCJ
 1331 FORMAT(I4,3F10.4)
      READ(5,1332)(DIFCS(J),PHI(J),J=1,JMAX)
 1332 FORMAT(2F10.4)
      READ(5,1441)EXCHC
 1441 FORMAT(F10.4)
      READ(5,1551)PLEXC
 1551 FORMAT(F10.4)
      READ(5,1661)DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(1),PRMT(2),PRMT(3),PRMT(4)
 1661 FORMAT(E10.4,E10.4,2E10.4,3F10.4,E10.4)
      READ(5,1662)BNDCUP,BNDCLO
 1662 FORMAT(2E10.4)
      READ(5,1771)XLAM,CSEA
 1771 FORMAT(F10.4,E10.4)
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE POROSI
C
C     PO1(N)              =H2OMAS(N)/DH2O
C     NSMAX               NUMBER OF SAMPLES WITH F(N).GT.FXFIN
C     NS                  NUMBER OF SUCH A SAMPLE
C     XPS(NS)             DEPTH OF SAMPLE NS
C     FS(NS)              POROSITY SAMPLE NS
C     BP(NS)              BETA OF SAMPLE NS
C     FX0P(NS)            FX0 OF SAMPLE NS
C     FSM(N)              SMOOTHED VALUE OF F(N)
C     WORK                HELPARRAY OF SUBROUTINE ATSG
C     XPH(N)              DEPTH AFTER REARRANGING BY ATSG
C     FH(N)               POROSITY AFTER REARRANGING BY ATSG
C
      DIMENSION PO1(100),BP(100),FX0P(100),XPH(100),FH(100),WORK(100),
     &FS(100),XPS(100),FSM(100)
      COMMON/PORO1/FXFIN,FX0,BETA/PORO2/VOLTOT,DH2O,DSMEAN,XFIN
      COMMON/PORO3/SMAS(100),H2OMAS(100),VOLH2O(100),DS(100),FCAL(100)
      COMMON/PORO4/F(100),XP(100),PO2(100),NMAX,BMIN,PO4
C
      WRITE(6,1101)
 1101 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE POROSI')
      IF(BETA.NE..0.AND.FX0.NE..0.AND.FXFIN.NE..0)GOTO 179
      IF(F(1).NE..0)GOTO 130
      DWIN=1./DH2O
         DO 105 N=1,NMAX
         PO1(N)=H2OMAS(N)*DWIN
  105    CONTINUE
```

```
C
      IF(DSMEAN.NE..0)GOTO 120
C
C     CALCULATION OF DS(N)
C     THE NEXT METHOD STILL HAS TO BE PROVED, OR TO BE REPLACED BY A
C     METHOD USING WEIGHTFRACTIONS AND DENSITY OF DIFFERENT MINERALS
C     PER SAMPLE N.
C
         DO 110 N=1,NMAX
         DS(N)=SMAS(N)/(VOLTOT-POl(N)-VOLH2O(N))
         WRITE(6,1102)N,DS(N)
 1102    FORMAT(' ',I4,'    DS(N)=',F10.4)
  110    CONTINUE
C
C     ESTIMATION OF DSMEAN
C
      CALL MEAN (DS,NMAX,DSMEAN,SIGDSM)
  120 CONTINUE
      WRITE(6,1103)
 1103 FORMAT('0')
      WRITE(6,1104)DSMEAN,SIGDSM
 1104 FORMAT('0','DSMEAN=',F10.4,'    SIGDSM=',F10.4)
C
C     CALCULATION OF F(N)
C
      DSMNIN=1./DSMEAN
         DO 128 N=1,NMAX
         F(N)=(POl(N)+VOLH2O(N))/(SMAS(N)*DSMNIN+POl(N)+VOLH2O(N))
  128    CONTINUE
  130 CONTINUE
      WRITE(6,1105)
 1105 FORMAT(//)
         DO 135 N=1,NMAX
         WRITE(6,1106)N,F(N)
 1106    FORMAT(' ',I4,'    POROSITY F(N)=',F10.4)
  135    CONTINUE
C     ************************************************************
C     *  DETERMINATION OF FXFIN,FX0,BETA IN EQUATION:            *
C     *     F(N)-FXFIN=(FX0-FXFIN)*EXP(-BETA*XP(N))              *
C     ************************************************************
C     CALCULATION FXFIN
      IF(FXFIN.NE..0)GOTO 140
C
      CALL SG 13(XP,F,FSM,NMAX,POSG1)
      IF(POSG1.NE.0)WRITE(6,1130)POSG1
 1130 FORMAT('1','ERROR CODE POROSI SUBROUTINE SG 13=',I4)
         DO 137 N=1,NMAX
         WRITE(6,1131)N,FSM(N)
 1131    FORMAT(' ',I4,'    FSM(N)=',F10.4)
  137    CONTINUE
C
C
C     ATSG SELECTS KMAX POINTS OF TABLE(XP(N),FSM(N)) AND ORDERS IN A
C     WAY THAT FOR GIVEN X, ABS(ARG(I)-X).GE.ABS(ARG((J)-X) IF I.GT.J
C
      CALL ATSG(XFIN,XP,FSM,WORK,NMAX,1,XPH,FH,NMAX)
C
C     ALI USES THE RESULTING TABLE(XPH(N),FH(N)) FOR INTERPOLATION
C     OF FUNCTION VALUE FXFIN FOR GIVEN ARGUMENT XFIN. PRECISION=0.001
C
      CALL ALI(XFIN,XPH,FH,FXFIN,NMAX,.01,IER)
      IF(IER.NE.0)WRITE(6,1126)IER
 1126 FORMAT('0','ERROR-CODE FXFIN SUBROUTINE ALI=',I2)
  140 CONTINUE
      WRITE(6,1107)FXFIN
 1107 FORMAT('1','FXFIN=',F10.4)
```

```
      NS=0
         DO 145 N=1,NMAX
         IF(F(N).LE.FXFIN)GOTO 144
         NS=NS+1
         FS(NS)=F(N)
         XPS(NS)=XP(N)
         PO2(NS)=ALOG(FS(NS)-FXFIN)
  144    CONTINUE
      NSMAX=NS
  145    CONTINUE
C
C     CALCULATION BETA, FX0
C
      IF(BETA.NE..0)GOTO 160
      IF(FX0.EQ..0) GOTO 150
C
C     CALCULATION BETA WITH GIVEN FX0
C
      PO3=ALOG(FX0-FXFIN)
         DO 147 NS=1,NSMAX
         BP(NS)=(PO3-PO2(NS))/XPS(NS)
         WRITE(6,1108)NS,BP(NS),XPS(NS)
 1108    FORMAT(' ',I4,'    BETA=',F10.4,'    XPS=',F10.4)
  147    CONTINUE
      CALL MEAN(BP,NMAX,BETA,SIGBET)
      WRITE(6,1109)BETA,SIGBET
 1109 FORMAT('0','BETA=',F10.4,'    SIGBET=',F10.4)
      GOTO 179
  150 CONTINUE
C
C      CALCULATION BETA AND FX0
C
      CALL LINFIT(XPS,PO2,NSMAX,BMIN,PO4,POLF1)
      BETA=-BMIN
      FX0=EXP(PO4)+FXFIN
      WRITE(6,1121)FX0,BETA
 1121 FORMAT('0','FX0=',F10.4,'        BETA=',F10.4)
      GOTO 179
C
C     CALCULATION FX0 WITH GIVEN BETA
C
  160 CONTINUE
         DO 165 NS=1,NSMAX
         FX0P(NS)=EXP(PO2(NS)+BETA*XPS(NS))+FXFIN
         WRITE(6,1122)NS,FX0P(NS),XPS(NS)
 1122    FORMAT(' ',I4,'    FX0P(N)=',F10.4,'    XPS=',F10.4)
  165    CONTINUE
      CALL MEAN(FX0P,NMAX,FX0,SIGFX0)
      WRITE(6,1123)FX0,SIGFX0
 1123 FORMAT('0','FX0=',F10.4,'    SIGFX0=',F10.4)
  179 CONTINUE
C
C     CALCULATION FCAL(N)
C
      PO7=FX0-FXFIN
      WRITE(6,1124)
 1124 FORMAT('0')
         DO 195 N=1,NMAX
         FCAL(N)=PO7*EXP(-BETA*XP(N))+FXFIN
         WRITE(6,1125)N,FCAL(N)
 1125    FORMAT(' ',I4,'    FCAL(N)=',F10.4)
  195    CONTINUE
C
```

```
C      ONLY FOR TEST OF CONCEN:
       FXFIN=0.6
       FX0=0.93
       BETA=0.16
C
       RETURN
       END
C
C.....
C
       SUBROUTINE REDOX
C
C      RE(K)                  HELPPARAMETER
C
       DIMENSION RE1(100)
       COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
       COMMON/REDOX2/RTNF1,CFPH1,E01,EH(100),PH(100),CE1(100)
       WRITE(6,1201)
 1201 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE REDOX')
       RTIN1=1.000/RTNF1
          DO 202 K=1,KMAX
          RE1(K)=CFPH1*PH(K)
          CE1(K)=10.0**(RTIN1*(E01-EH(K)-RE1(K)))
  202     CONTINUE
C
       CALL SG 13(XR,CE1,CE1SM,KMAX,RESG1)
       IF(RESG1.NE.0)WRITE(6,1203)RESG1
 1203 FORMAT('0','ERROR CODE REDOX SUBROUTINE SG 13=',I4)
C
          DO 204 K=1,KMAX
          WRITE(6,1202)K,CE1(K),CE1SM(K),XR(K)
 1202     FORMAT(' ',I4,'    CE1(K)=',E10.4,'    CE1SM(K)=',E10.4,'    X
     &(K)=',F10.4)
  204     CONTINUE
       RETURN
       END
C
C.....
C
       SUBROUTINE DIFFU
C
C      DI2-5                  HELPPARAMETERS
C      GM1(J)                 GAM OF SAMPLE J
C      DI6(J)                 EPS OF SAMPLE J
C
       DIMENSION DI2(100),DI3(100),GM1(100),DI4(100),DI5(100),DI6(100),
     &PHIJIN(100)
       COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
       COMMON/DIFFU2/DIFCJ,JMAX,DIFCS(100),PHI(100),DICCAL(100)
       WRITE(6,1301)
 1301 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE DIFFU')
C
       IF(EPS.EQ..0)GOTO 310
       IF(GAM.NE..0)GOTO 390
C
C      CALCULATION GAM WITH GIVEN EPS
C
       DI1=1./(DIFCJ*EPS)
          DO 301 J=1,JMAX
          DI2(J)=ALOG(DI1*DIFCS(J))
          DI3(J)=ALOG(PHI(J))
          GM1(J)=DI2(J)/DI3(J)
          WRITE(6,1302)J,GM1(J)
 1302     FORMAT(' ','J=',I4,'    GMI(J)=',F10.4)
  301     CONTINUE
```

```
      CALL MEAN(GM1,JMAX,GAM,SIGGAM)
      WRITE(6,1307)SIGGAM
 1307 FORMAT('0','SIGGAM=',F10.4)
      GOTO 390
C
  310 CONTINUE
         DO 315 J=1,JMAX
         DI4(J)=DIFCS(J)/DIFCJ
  315    CONTINUE
      IF(GAM.NE..0)GOTO 350
C
C     CALCULATION GAM AND EPS
C
         DO 320 J=1,JMAX
         DI3(J)=ALOG(PHI(J))
         DI5(J)=ALOG(DI4(J))
  320    CONTINUE .
C
      CALL LINFIT(DI3,D15,JMAX,GAM,EPSLOG,DILF1)
C
      EPS=EXP(EPSLOG)
      WRITE(6,1310)
 1310 FORMAT('0')
         DO 330 J=1,JMAX
         WRITE(6,1311)J,DI5(J),DI3(J)
 1311    FORMAT(' ','J=',I4,'    DI5(J)=',F10.4,'    DI3(J)=',F10.4)
  330    CONTINUE
      GOTO 390
C
C     CALCULATION EPS WITH GIVEN GAM
C
  350 CONTINUE
         DO 355 J=1,JMAX
         PHIJIN(J)=1./(PHI(J)**GAM)
         DI6(J)=DI4(J)*PHIJIN(J)
         WRITE(6,1303)J,DI6(J)
 1303    FORMAT(' ','J=',I4,'    DI6(J)=',F10.4)
  355    CONTINUE
      CALL MEAN(D16,JMAX,EPS,SIGEPS)
      WRITE(6,1308)SIGEPS
 1308 FORMAT('0','SIGEPS=',F10.4)
C
C     DIRECT OUTPUT
C
  390 CONTINUE
      WRITE(6,1304)JMAX,GAM,EPS,DIFCJ
 1304 FORMAT('0','JMAX=',I4,'    GAM=',F10.4,'    EPS=',F10.4,'    DIFC
     &=',E10.4)
      WRITE(6,1305)
 1305 FORMAT('0','CALCULATED VALUES DIFFUSION COEFF. IN SEDIMENT J')
      DI7=EPS*DIFCJ
         DO 395 J=1,JMAX
         DICCAL(J)=DI7*PHI(J)**GAM
         WRITE(6,1306)J,PHI(J),DICCAL(J)
 1306    FORMAT(' ','J=',I4,'    PHI(J)=',F10.4,'    DICCAL(J)=',E10.4)
  395    CONTINUE
      RETURN
      END
C
C
C.....................................................................
      SUBROUTINE EXCH
      COMMON/EXCH1/EXCHC
      WRITE(6,1401)
 1401 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE EXCH')
      IF(EXCHC.NE..0)GOTO490
```

```
C
C       IF THERE IS NO ION-EXCHANGE AT ALL: EXCHC=0
        EXCHC=.0
C
  490 CONTINUE
      WRITE(6,1402)EXCHC
 1402 FORMAT('0','EXCHC=',F10.4)
      RETURN
      END
C
C.....................................................................
C
      SUBROUTINE PLEX
      COMMON/PLEX1/PLEXC
      WRITE(6,1501)
 1501 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE PLEX')
      IF(PLEXC.NE..0)GOTO 590
C
C       THERE IS NO COMPLEXATION OCCURRING IN WATER PHASE
      PLEXC=.0
C
  590 CONTINUE
      WRITE(6,1502)PLEXC
 1502 FORMAT('0','PLEXC=',F10.4)
      RETURN
      END
C
C.....................................................................
C
      SUBROUTINE CONCEN
C
C       C(1)                    CONCENTRATION
C       C(2)                    DC(1)/DX
C       DERC(1)                 =C(2)
C       DERC(2)                 =DC(2)/DX
C
      EXTERNAL DERV,OUTP
      DIMENSION C(2),DERC(2),AUX(16,2)
      COMMON/POR01/FXFIN,FX0,BETA
      COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
      COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
      COMMON/EXCH1/EXCHC
      COMMON/PLEX1/PLEXC
      COMMON/CONC1/DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(5)
      COMMON/CONC2/CO1,CO2,CO3,CO4
      COMMON/OUTP1/XC(201),CONC(201)
      COMMON/OUTP2/BNDCUP,BNDCLO,L,LMAX
      WRITE(6,1601)
 1601 FORMAT('1','DIRECT RESULTS SUBROUTINE CONCEN')
      L=1
      C(1)=CX0
      C(2)=DERCX0
      XC(1)=PRMT(1)
      CONC(1)=C(1)
      DERC(1)=0.5
      DERC(2)=0.5
      CO1=FX0-FXFIN
      CO2=RDX1/(EPS*DIFCK)
      CO3=(GAM+1.)*BETA*CO1
      CO4=(1.+EXCHC+PLEXC)*VX0*FX0/(EPS*DIFCN)
      WRITE(6,1608)CO1,CO2,CO3,CO4
 1608 FORMAT('0','CO1=',E10.4,'  CO2=',E10.4,' CO3',E10.4,' CO4',E10.4
      WRITE(6,1602)
 1602 FORMAT('0',5X,'X',11X,'C(1)',11X,'C(2)',10X,'DERC(2)',4X,'IHLF')
      WRITE(6,1604)
 1604 FORMAT(//)
```

```
      CALL HPCG(PRMT,C,DERC,2,IHLF,DERV,OUTP,AUX)
      WRITE(6,1605)IHLF,PRMT(5)
 1605 FORMAT('0','IHLF=',I4,'    PRMT(5)=',F10.4)
      LMAX=L
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE OUTP(X,C,DERC,IHLF,NDIM,PRMT)
C
C     OUTP IS CALLED BY HPCG, WRITES DIRECTLY ALL RESULTS OF HPCG,
C     TRANSPORTS A SET OF EQUIDISTANT VALUES INTO COMMON/OUTP1/ AND
C     TERMINATES HPCG WHEN C OVERSTEPS BOUNDS BNDCUP OR BNDCLO
C
      DIMENSION C(2),DERC(2),PRMT(5)
      COMMON/OUTP1/XC(201),CONC(201)
      COMMON/OUTP2/BNDCUP,BNDCLO,L,LMAX
      XL=PRMT(1)+(L-1)*PRMT(3)
      IF(ABS(XL-X).GT..0001) GOTO 100
      L=L+1
      XC(L)=X
      CONC(L)=C(1)
  100 CONTINUE
      WRITE(6,1606)X,C(1),C(2),DERC(2),IHLF
 1606 FORMAT(' ',F10.4,4X,E10.4,4X,E10.4,4X,E10.4,4X,I4)
      IF(C(1).LT.BNDCLO.OR.C(1).GT.BNDCUP)PRMT(5)=1.
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE DERV(X,C,DERC)
C
C     DERV IS CALLED BY HPCG AND COMPUTES THE RIGHT HAND SIDES DERC OF
C     THE GIVEN TWO DIFFERENTIAL EQUATIONS TO GIVEN VALUE OF X.
C
      DIMENSION C(2),DERC(2),CE1SMH(100),XRH(100),WORK(100)
      COMMON/PORO1/FXFIN,FX0,BETA
      COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
      COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
      COMMON/CONC2/CO1,CO2,CO3,CO4
C
C     ATSG SELECTS KMAX POINTS OF TABLE(XR(K),CE1SM(K)) AND ORDERS IN A
C     WAY THAT FOR GIVEN X, ABS(ARG(I)-X).GE.ABS(ARG((J)-X) IF I.GT.J
C
      CALL ATSG(X,XR,CE1SM,WORK,KMAX,1,XRH,CE1SMH,KMAX)
C
C     ALI USES THE RESULTING TABLE(XRH(K),CE1SMH(K)) FOR INTERPOLATION
C     OF FUNCTION VALUE CE1X FOR GIVEN ARGUMENT X, PRECISION=0.000001
C
      CALL ALI(X,XRH,CE1SMH,CE1X,KMAX,.00001,IER)
      IF(IER.NE.0)WRITE(6,1603)IER
 1603 FORMAT('0','ERROR-CODE CONCEN SUBROUTINE ALI=',I2)
C
      CO5=EXP(-BETA*X)
      CO6=1./(CO1*CO5+FXFIN)
      CO7=CO3*CO5*CO6+CO4*CO6**(GAM+1.)
      CO8=CO2*CO6**(GAM+1.)
      DERC(1)=C(2)
      DERC(2)=CO7*DERC(1)+CO8*C(1)-CO8*CE1X
      RETURN
      END
C.....
C
```

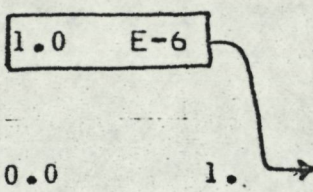
```
      SUBROUTINE FLUX
      COMMON/FLUX1/XLAM,CSEA,FLUKS
      COMMON/CONC1/DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(5)
      FLUKS=(DIFCK/XLAM)/(CX0-CSEA)
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE STORY
      COMMON/PORO1/FXFIN,FX0,BETA/PORO2/VOLTOT,DH2O,DSMEAN,XFIN
      COMMON/PORO3/SMAS(100),H2OMAS(100),VOLH2O(100),DS(100),FCAL(100)
      COMMON/PORO4/F(100),XP(100),PO2(100),NMAX,BMIN,PO4
      COMMON/REDOX1/RDX1,CE1SM(100),XR(100),KMAX
      COMMON/REDOX2/RTNF1,CFPH1,E01,EH(100),PH(100),CE1(100)
      COMMON/DIFFU1/GAM,EPS
      COMMON/DIFFU2/DIFCJ,JMAX,DIFCS(100),PHI(100),DICCAL(100)
      COMMON/EXCH1/EXCHC
      COMMON/PLEX1/PLEXC
      COMMON/CONC1/DIFCK,VX0,CX0,DERCX0,PRMT(5)
      COMMON/OUTP1/XC(201),CONC(201)
      COMMON/OUTP2/BNDCUP,BNDCLO,L,LMAX
      COMMON/FLUX1/XLAM,CSEA,FLUKS
      WRITE(6,1801)
 1801 FORMAT('1',' DATA OF STBTDIAG   OPERATOR:                DATE:')
      WRITE(6,1802)VOLTOT,DH2O,DSMEAN
 1802 FORMAT('0',' VOLTOT=',F10.4,'    DH2O=',F10.4,'    DSMEAN=',F10.4)
      WRITE(6,1803)
 1803 FORMAT('0',' N   XP(N)     SMAS(N)  H2OMAS(N)  VOLH2O(N)   DS(N)
     &    F(N)    FCAL(N)')
      WRITE(6,1804)
 1804 FORMAT(//)
         DO 810 N=1,NMAX
         WRITE(6,1805)N,XP(N),SMAS(N),H2OMAS(N),VOLH2O(N),DS(N),F(N),
     &   FCAL(N)
 1805    FORMAT(' ',I4,7F10.4)
  810    CONTINUE
      WRITE(6,1806)
 1806 FORMAT('0',' IN EQUATION F(N)-FXFIN=(FX0-FXFIN)*EXP(BETA*XP(N))')
      WRITE(6,1809)FXFIN,FX0,BETA
 1809 FORMAT(' ',' FXFIN=',F10.4,'    FX0=',F10.4,'    BETA=',F10.4)
C
      WRITE(6,1810)
 1810 FORMAT('1',' IN NERNST-EQUATION(1) EH(K)=E01-RTNF1*ALOG10(CE1X)-CF
     &H1*PH(K)')
      WRITE(6,1811)E01,RTNF1,CFPH1
 1811 FORMAT(' ',' E01=',F10.4,'    RTNF1=',F10.4,'    CFPH1=',F10.4)
      WRITE(6,1812)
 1812 FORMAT('0',' K   XP(K),   EH(K)      PH(K)   CE1SM(K)')
      WRITE(6,1813)
 1813 FORMAT(//)
         DO 820 K=1,KMAX
         WRITE(6,1814)K,XP(K),EH(K),PH(K),CE1SM(K)
 1814    FORMAT(' ',I4,3F10.4,E10.4)
  820    CONTINUE
      WRITE(6,1815)RDX1
 1815 FORMAT('0',' IN PRODUCTIONTERM  R=RDX1*(CE1X-C)      RDX1=',E10.4)
C
      WRITE(6,1816)
 1816 FORMAT('1',' DIFFUSION COEFFICIENT IN SITU DIFCS(J)=EPS*PHI(J)**GA
     &*DIFCJ')
      WRITE(6,1817)EPS,GAM,DIFCJ
 1817 FORMAT(' ',' EPS=',F10.4,'    GAM=',F10.4,'    DIFCJ=',E10.4)
      WRITE(6,1818)
 1818 FORMAT('0',' J   PHI(J)   DIFCS(J)  DICCAL(J)')
```

```
      WRITE(6,1819)
 1819 FORMAT(//)
         DO 830 J=1,JMAX
         WRITE(6,1820)J,PHI(J),DIFCS(J),DICCAL(J)
 1820    FORMAT(' ',I4,F10.4,2E10.4)
  830    CONTINUE
      WRITE(6,1821)EXCHC
 1821 FORMAT('1','IN ION-EXCHANGE  C(ADSORBED)=EXCHC*C(IONIC)  EXCHC=',
     &F10.4)
C
      WRITE(6,1822)PLEXC
 1822 FORMAT('0','IN COMPLEXATION C(COMPLEX)=PLEXC*C(IONIC)      PLEXC=
     &,F10.4)
      WRITE(6,1823)
 1823 FORMAT('1','SOLUTION DIFF.EQUATION  C=C(X)')
C
      WRITE(6,1824)
 1824 FORMAT('0',' L   XC(L)      CONC(L)')
      WRITE(6,1825)
 1825 FORMAT(//)
         DO 840 L=1,LMAX
         WRITE(6,1826)L,XC(L),CONC(L)
 1826    FORMAT(' ',I4,F10.4,E10.4)
  840    CONTINUE
      WRITE(6,1827)XLAM,CSEA,FLUKS,DIFCK
 1827 FORMAT('1','XLAM=',F10.4,'    CSEA=',E10.4,'    FLUKS=',E10.4,'
     &DIFCK=',E10.4)
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE MEAN(X,IMAX,XMEAN,SIGMA)
      DIMENSION X(100)
      XMEAN=.0
         DO 10 I=1,IMAX
         XMEAN=XMEAN+X(I)
   10    CONTINUE
      XMEAN=XMEAN/IMAX
      SOMSQ=.0
         DO 20 I=1,IMAX
         A=X(I)-XMEAN
         SOMSQ=SOMSQ+A*A
   20    CONTINUE
      SIGMA=SQRT(SOMSQ/(IMAX-1.))
      RETURN
      END
C
C.....
C
      SUBROUTINE LINFIT(X,Y,N,A,B,SOMSQ)
      DIMENSION X(100),Y(100)
      SOMX=.0
      SOMY=.0
      SOMXX=.0
      SOMXY=.0
      SOMSQ=.0
         DO 10 I=1,N
         SOMX=SOMX+X(I)
         SOMY=SOMY+Y(I)
         SOMXX=SOMXX+X(I)*X(I)
         SOMXY=SOMXY+X(I)*Y(I)
   10    CONTINUE
      A=(N*SOMXY-SOMX*SOMY)/(N*SOMXX-SOMX*SOMX)
      B=(SOMY-A*SOMX)/N
```

```
      DO 20 I=1,N
      DIF=A*X(I)+B-Y(I)
      SUMSQ=SOMSQ+DIF*DIF
20    CONTINUE
   RETURN
   END
```

VOORBEELD INVOERDATA

```
13  089.86        1.000                    0.51                              100.
 40.64        83.71        49.0         01.0
 58.39        47.05        35.0         03.5
 66.90        30.35        36.0         06.5
 66.52        12.70        31.0         10.5
 38.89       103.25        35.0         15.5
 63.07        27.63        37.0         20.5
 66.25        35.22        26.0         25.5
 67.74        40.48        23.0         35.5
 66.18        36.87        32.0         40.5
 54.10        39.11        30.0         45.5
 90.71        34.40        30.0         50.5
 98.06        30.03        29.0         56.0
 99.74        18.22        33.0         61.0
14 0.12  E-8  0.02958    0.11842    1.225
                        +0.4435      7.5          00.5
                        +0.4428      7.5          01.00
                        +0.4418      7.5          03.00
                        +0.4409      7.5          05.00
                        +0.4402      7.5          07.00
                        +0.4397      7.5          09.00
                        +0.4395      7.5          11.00
                        +0.4393      7.5          13.00
                        +0.4390      7.5          17.00
                        +0.4386      7.5          20.00
                        +0.4382      7.5          25.00
                        +0.4380      7.5          35.00
                        +0.4378      7.5          45.00
                        +0.4375      7.5          55.00
 11                       2.00  E-4
1.12  E-6     0.2
1.585 E-6     0.24
2.185 E-6     0.3
2.51  E-6     0.38
2.95  E-6     0.41
4.68  E-6     0.48
6.31  E-6     0.52
3.81  E-6     0.43
4.37  E-6     0.52
8.32  E-6     0.63
12.6  E-6     0.74
   0.000
   0.000
0.700 E-5-3.170 E-8 0.90  E-4 0.290 E-4     0.0       060.0          1.
0.1   E-2 1.0   E-6
   1.0     0.1   E-4
```



VOORBEELD UITVOER

```
DIRECT RESULTS SUBROUTINE POROSI
   1     DS(N)=   -0.9484
   2     DS(N)=    7.4763
   3     DS(N)=    2.8456
   4     DS(N)=    1.4411
   5     DS(N)=   -0.8037
   6     DS(N)=    2.4998
   7     DS(N)=    2.3132
   8     DS(N)=    2.5679
   9     DS(N)=    3.1529
  10     DS(N)=    2.6072
  11     DS(N)=    3.5628
  12     DS(N)=    3.1807
  13     DS(N)=    2.5813


DSMEAN=    2.4982    SIGDSM=    2.0593


   1     POROSITY F(N)=    0.8908
   2     POROSITY F(N)=    0.7783
   3     POROSITY F(N)=    0.7125
   4     POROSITY F(N)=    0.6214
   5     POROSITY F(N)=    0.8988
   6     POROSITY F(N)=    0.7191
   7     POROSITY F(N)=    0.6978
   8     POROSITY F(N)=    0.7007
   9     POROSITY F(N)=    0.7222
  10     POROSITY F(N)=    0.7614
  11     POROSITY F(N)=    0.6395
  12     POROSITY F(N)=    0.6006
  13     POROSITY F(N)=    0.5620


FXFIN=    0.5100

FX0=    0.8133        BETA=    0.0181


   1     FCAL(N)=    0.8078
   2     FCAL(N)=    0.7946
   3     FCAL(N)=    0.7796
   4     FCAL(N)=    0.7608
   5     FCAL(N)=    0.7391
   6     FCAL(N)=    0.7192
   7     FCAL(N)=    0.7011
   8     FCAL(N)=    0.6695
   9     FCAL(N)=    0.6557
  10     FCAL(N)=    0.6431
  11     FCAL(N)=    0.6315
  12     FCAL(N)=    0.6200
  13     FCAL(N)=    0.6105
```

DIRECT RESULTS SUBROUTINE REDOX

1	CE1(K)=0.2480E-03	CE1SM(K)=0.2513E-03	XR(K)= 0.5000
2	CE1(K)=0.2619E-03	CE1SM(K)=0.2578E-03	XR(K)= 1.0000
3	CE1(K)=0.2831E-03	CE1SM(K)=0.2829E-03	XR(K)= 3.0000
4	CE1(K)=0.3037E-03	CE1SM(K)=0.3025E-03	XR(K)= 5.0000
5	CE1(K)=0.3207E-03	CE1SM(K)=0.3193E-03	XR(K)= 7.0000
6	CE1(K)=0.3334E-03	CE1SM(K)=0.3309E-03	XR(K)= 9.0000
7	CE1(K)=0.3386E-03	CE1SM(K)=0.3387E-03	XR(K)= 11.0000
8	CE1(K)=0.3440E-03	CE1SM(K)=0.3434E-03	XR(K)= 13.0000
9	CE1(K)=0.3521E-03	CE1SM(K)=0.3540E-03	XR(K)= 17.0000
10	CE1(K)=0.3632E-03	CE1SM(K)=0.3615E-03	XR(K)= 20.0000
11	CE1(K)=0.3747E-03	CE1SM(K)=0.3710E-03	XR(K)= 25.0000
12	CE1(K)=0.3806E-03	CE1SM(K)=0.3806E-03	XR(K)= 35.0000
13	CE1(K)=0.3866E-03	CE1SM(K)=0.3876E-03	XR(K)= 45.0000
14	CE1(K)=0.3957E-03	CE1SM(K)=0.3952E-03	XR(K)= 55.0000

DIRECT RESULTS SUBROUTINE DIFFU

J= 1	DI5(J)= -5.1850	DI3(J)= -1.6094
J= 2	DI5(J)= -4.8377	DI3(J)= -1.4271
J= 3	DI5(J)= -4.5167	DI3(J)= -1.2040
J= 4	DI5(J)= -4.3780	DI3(J)= -0.9676
J= 5	DI5(J)= -4.2165	DI3(J)= -0.8916
J= 6	DI5(J)= -3.7550	DI3(J)= -0.7340
J= 7	DI5(J)= -3.4562	DI3(J)= -0.6539
J= 8	DI5(J)= -3.9607	DI3(J)= -0.8440
J= 9	DI5(J)= -3.8236	DI3(J)= -0.6539
J= 10	DI5(J)= -3.1797	DI3(J)= -0.4620
J= 11	DI5(J)= -2.7646	DI3(J)= -0.3011

JMAX= 11 GAM= 1.7634 EPS= 0.0868 DIFCJ=0.2000E-03

CALCULATED VALUES DIFFUSION COEFF. IN SEDIMENT J

J= 1	PHI(J)= 0.2000	DICCAL(J)=0.1016E-05
J= 2	PHI(J)= 0.2400	DICCAL(J)=0.1402E-05
J= 3	PHI(J)= 0.3000	DICCAL(J)=0.2078E-05
J= 4	PHI(J)= 0.3800	DICCAL(J)=0.3152E-05
J= 5	PHI(J)= 0.4100	DICCAL(J)=0.3604E-05
J= 6	PHI(J)= 0.4800	DICCAL(J)=0.4759E-05
J= 7	PHI(J)= 0.5200	DICCAL(J)=0.5481E-05
J= 8	PHI(J)= 0.4300	DICCAL(J)=0.3920E-05
J= 9	PHI(J)= 0.5200	DICCAL(J)=0.5481E-05
J= 10	PHI(J)= 0.6300	DICCAL(J)=0.7688E-05
J= 11	PHI(J)= 0.7400	DICCAL(J)=0.1021E-04

DIRECT RESULTS SUBROUTINE PLEX

PLEXC= 0.0

DIRECT RESULTS SUBROUTINE EXCH

EXCHC= 0.0

DATA OF STBTDIAG OPERATOR: DATE:

VOLTOT= 89.8600 DH2O= 1.0000 DSMEAN= 2.4982

N	XP(N)	SMAS(N)	H2OMAS(N)	VOLH2O(N)	DS(N)	F(N)	FCAL(N)
1	1.0000	40.6400	83.7100	49.0000	-0.9484	0.8908	0.8078
2	3.5000	58.3900	47.0500	35.0000	7.4763	0.7783	0.7946
3	6.5000	66.9000	30.3500	36.0000	2.8456	0.7125	0.7796
4	10.5000	66.5200	12.7000	31.0000	1.4411	0.6214	0.7608
5	15.5000	38.8900	103.2500	35.0000	-0.8037	0.8988	0.7391
6	20.5000	63.0700	27.6300	37.0000	2.4998	0.7191	0.7192
7	25.5000	66.2500	35.2200	26.0000	2.3132	0.6978	0.7011
8	35.5000	67.7400	40.4800	23.0000	2.5679	0.7007	0.6695
9	40.5000	66.1800	36.8700	32.0000	3.1529	0.7222	0.6557
10	45.5000	54.1000	39.1100	30.0000	2.6072	0.7614	0.6431
11	50.5000	90.7100	34.4000	30.0000	3.5628	0.6395	0.6315
12	56.0000	98.0600	30.0300	29.0000	3.1807	0.6006	0.6200
13	61.0000	99.7400	18.2200	33.0000	2.5813	0.5620	0.6105

IN EQUATION F(N)-FXFIN=(FX0-FXFIN)*EXP(BETA*XP(N))
FXFIN= 0.6000 FX0= 0.9300 BETA= 0.1600

CO1=0.3300E 00 CO2=0.1975E-02 CO30.1459E 00 CO4-.2948E-07

X	C(1)	C(2)	DERC(2)	IHLF
0.0	0.9000E-04	0.2900E-04	0.4177E-05	0
0.5000	0.1050E-03	0.3111E-04	0.4250E-05	1
1.0000	0.1211E-03	0.3325E-04	0.4308E-05	1
1.5000	0.1383E-03	0.3541E-04	0.4351E-05	1
2.0000	0.1565E-03	0.3760E-04	0.4379E-05	1
2.5000	0.1759E-03	0.3979E-04	0.4395E-05	1
3.0000	0.1963E-03	0.4199E-04	0.4402E-05	1
4.0000	0.2405E-03	0.4639E-04	0.4399E-05	0
5.0000	0.2891E-03	0.5079E-04	0.4391E-05	0
6.0000	0.3421E-03	0.5518E-04	0.4391E-05	0
7.0000	0.3995E-03	0.5958E-04	0.4420E-05	0
8.0000	0.4613E-03	0.6403E-04	0.4496E-05	0
9.0000	0.5275E-03	0.6859E-04	0.4632E-05	0
10.0000	0.5985E-03	0.7332E-04	0.4834E-05	0
11.0000	0.6743E-03	0.7828E-04	0.5109E-05	0
12.0000	0.7551E-03	0.8356E-04	0.5462E-05	0
13.0000	0.8415E-03	0.8923E-04	0.5894E-05	0
14.0000	0.9338E-03	0.9537E-04	0.6401E-05	0
15.0000	0.1032E-02	0.1021E-03	0.6987E-05	0

IHLF= 0 PRMT(5)= 1.0000

IN NERNST-EQUATION(1) EH(K)=E01-RTNF1*ALOG10(CE1X)-CFPH1*PH(K)
E01= 1.2250 RTNF1= 0.0296 CFPH1= 0.1184

K	XP(K),	EH(K)	PH(K)	CE1SM(K)
1	1.0000	0.4435	7.50	0.2513E-03
2	3.5000	0.4428	7.50	0.2578E-03
3	6.5000	0.4418	7.50	0.2829E-03
4	10.5000	0.4409	7.50	0.3025E-03
5	15.5000	0.4402	7.50	0.3193E-03
6	20.5000	0.4397	7.50	0.3309E-03
7	25.5000	0.4395	7.50	0.3387E-03
8	35.5000	0.4393	7.50	0.3434E-03
9	40.5000	0.4390	7.50	0.3540E-03
10	45.5000	0.4386	7.50	0.3615E-03
11	50.5000	0.4382	7.50	0.3710E-03
12	56.0000	0.4380	7.50	0.3806E-03
13	61.0000	0.4378	7.50	0.3876E-03
14	0.0000	0.4375	7.50	0.3952E-03

IN PRODUCTIONTERM R=RDX1*(CE1X-C) RDX1=0.1200E-08

DIFFUSION COEFFICIENT IN SITU DIFCS(J)=EPS*PHI(J)**GAM*DIFCJ
EPS= 0.0868 GAM= 1.7634 DIFCJ=0.2000E-03

J	PHI(J)	DIFCS(J)	DICCAL(J)
1	0.20	0.1120E-05	0.1016E-05
2	0.24	0.1585E-05	0.1402E-05
3	0.30	0.2185E-05	0.2078E-05
4	0.38	0.2510E-05	0.3152E-05
5	0.41	0.2950E-05	0.3604E-05
6	0.48	0.4680E-05	0.4759E-05
7	0.52	0.6310E-05	0.5481E-05
8	0.43	0.3810E-05	0.3920E-05
9	0.52	0.4370E-05	0.5481E-05
10	0.63	0.8320E-05	0.7688E-05
11	0.74	0.1260E-04	0.1021E-04

IN ION-EXCHANGE C(ADSORBED)=EXCHC*C(IONIC) EXCHC= 0.0

IN COMPLEXATION C(COMPLEX)=PLEXC*C(IONIC) PLEXC= 0.0

SOLUTION DIFF.EQUATION C=C(X)

L	XC(L)	CONC(L)
1	0.0	0.9000E-04
2	0.0	0.9000E-04
3	1.00	0.1211E-03
4	2.00	0.1565E-03
5	3.00	0.1963E-03
6	4.00	0.2405E-03
7	5.00	0.2891E-03
8	6.00	0.3421E-03
9	7.00	0.3995E-03
10	8.00	0.4613E-03
11	9.00	0.5275E-03
12	10.00	0.5985E-03
13	11.00	0.6743E-03
14	12.00	0.7551E-03
15	13.00	0.8415E-03
16	14.00	0.9338E-03
17	15.00	0.1032E-02

XLAM= 1.0000 CSEA=0.1000E-04 FLUKS=0.8750E-01 DIFCK=0.7000E-0

6.6 TESTEN VAN HET PROGRAMMA

Het program werd getest aan mangaan, het enige metaal dat een bruikbaar profiel van de interstitiële concentratie opleverde. Dit profiel is gegeven in Fig. 38 . De ionenwisseling en complexvorming worden buiten beschouwing gelaten, het gemeten profiel bestaat alleen uit vrije ionen. De weer afnemende concentratie bij grotere diepte kan allicht verklaard worden door $MnCO_3$-vorming, een extra productieterm.
Simulatie zou dan kromme 1 opleveren.
Voorlopig beschouwt het model alleen de productieterm voor heroplossen van MnO_2 tot Mn^{++}, het profiel van kromme 2 mag dan verwacht worden.

Daar geen Eh, pH-waarden beschikbaar zijn werden deze, bij een geschikt lijkend profiel (kromme 3, arbitrair gekozen) berekend volgens (36). Deze berekende waarden zijn als invoergegevens gebruikt.

De enige overblijvende onbekende parameter, de snelheidsconstante RDX1 werd nu met een grafische methode geschat uit de diverse krommen tezamen met de differentiaal vergelijkingen. Een eerste testrun met deze ruw geschatte parameter functioneert al vrij goed. Bij x = 15cm. is een van de zijgrenzen voor de concentratie bereikt en is de berekening gestopt. Een iets nauwkeuriger schatting van RDX1 is dus toch nog noodzakelijk, maar zeer wel mogelijk.
De invoer en uitvoer bij deze testrun zijn gegeven op pagina 81

no. monsters	diepte cm.	diepte gem. cm.	rendement pers. %	vocht-gehalte drw. %	porositeit Φ %	gehaltes in interstitieel water. (uitgeperst) Fe µg/ml	Mn µg/ml	Cu µg/l	Zn µg/l	Na µg/ml	K µg/ml	Ca µg/ml	Mg µg/ml	Si µg/ml
1A	-	-			-	0,1	nb	6,4	80,7	136,8	8,27	113,9	12,3	4,5
B	-	-			-	0,24	nb	26,0	66,7	114,8	7,8	105,8	8,8	2,5
C	0-2	1			-	18,6	1,34	12	309	136	23,3	232	26,7	11,9
D	2-4	3			-	21,9	2,11	60,3	411	151	18,1	250	31	10,9
E	4-6	5			-	20,9	3,0	4,2	599	131	18,7	272	31	11,9
2A	-	-	-	-	-	nb	nb	4,5	24,4	113	8,4	106	11	2,5
B	-	-	-	-	-	nb	nb	5,6	75,1	115	8,4	122	11,4	2,5
C	0-2	1	60	50	0,78	0,74	2,44	48,8	123,6	123	11,1	137	14,5	4,6
D	2-4	3	54	52	0,77	1,19	2,23	15,8	451,5	131	12,3	154	17,8	5,8
E	4-6	5	59	43	0,65	16,2	2,08	10,2	103,5	140	12,4	158	18,1	8,1
3A	-	-	-	-	-	nb	nb	20,4	86,4	114	8,3	117	11,8	2,5
B	0-2	1	70	63	0,81	25,2	2,71	5,4	170	122	14,3	224	26,3	9,9
C	2-4	3	-		1,00	29,4	4,22	0,9	181	111	13,2	244	25,8	10,3
D	4-6	5	53	43	0,65	18,6	4,3	25,7	139	51,7	16,5	129	13,7	12,3
4A	-	-	-	-	-	± 0,4	nb	128	47	115	8,5	122	12,1	2,5
B	0-1	0,5	64	76	0,89	18,2	0,96	16,6	78	124	14	223	22,9	8,9
C	1-3	2	61	68	0,84	60,4	1,72	4,8	130	131	17,4	283	33,5	12,5
D	3-5	4	46	53	0,74	25	2,4	10	213	133	17,8	291	34,7	12,1
E	5-7	6	34	46	0,65	37,8	6,4	3,3	173	130	30,0	283	35,1	11,7
5A	0-2,5	1,25	63	54	0,74	29,1	4,2	1,4	100	105	17,2	219	26,4	11,8
B	2,5-5	3,75	51	41	0,63	31,4	5,34	4,2	135	116	20,1	311	38,9	14,5
C	5-10	7,5	52	55	0,76	23,7	2,39	4,2	72	121	24,5	373	49,6	15
D	10-15	12,5	36	40	0,63	8,3	1,5	6,1	97	119	34,3	363	54,1	13,8
E	15-20	17,5	38	59	0,78	12,5	1,9	8,2	89	127	40,1	456	71,3	17,3
F	20-25	22,5	38	54	0,75	0,97	1,14	5,4	89	119	36,5	376	61,4	12,6
G	25-30	27,5	43	40	0,62	19,6	1,6	32,7	181,3	132	47,1	485	80,2	15,6
H	30-35	32,5	47	57	0,77	8	1,47	13,2	205	126	43,5	457	77,5	17,1
J	35-40	37,5	27	60	0,79	13,8	2,19	12,4	73,7	140	48,4	493	86,8	18,1
K	40-45	42,5	21	56	0,76	2,1	0,9	18,4	121	136	45,6	414	84,6	13,6
L	45-50	47,5	36	52	0,73	8,0	0,9	11,1	144	139	46,8	454	88,7	13,8
m	50-55	52,5	33	51	0,72	2,85	0,84	10,2	142	141	52,2	412	87,7	14,4

No. monster	porositeit ϕ %	diepte cm	diepte gem. cm.	rendement pers %	vochtgehalte gew %	Fe µg/ml	gehaltes interstitieel water (uitgeperst) Mn µg/ml	Cu µg/l	Zn µg/l	Na mg/ml	K µg/ml	Ca µg/ml	Mg µg/ml	Si µg/ml.
6A	0,69	0-2	1	37	77	0,2	4,7		65,3	8,72	322	361	907	3,8
B	0,78	2-5	3,5	43	50	0,38	13,3		88,6	7,83	304	356	882	5,5
C	0,71	5-8	6,5	55	50	19,1	17,9		83,4	7,34	277	350	903	10,8
D	0,62	8-13	10,5	71	40	3,12	11,2		42,2	6,39	299	345	894	15,1
E	0,90	13-18	15,5	25	70	0,56	11,5		40,2	6,39	291	328	907	28,6
F	0,72	18-23	20,5	58	51	13,9	10,1		129,8	9,86	328	356	920	24,8
G	0,70	23-28	25,5	42	48	6,1	8,7		102	6,48	320	342	933	20
H	-	28-33	30,5			5,08	8,9		399	7,04	320	348	907	21,1
J	0,70	33-38	35,5	37	48	0,99	11,3		46	7,04	364	382	950	20,4
K	0,72	38-43	40,5	46	51	2,26	12,2		97,3	7,81	354	389	996	26
L	0,76	43-48	45,5	43	56	3,98	9,4		88,6	8,37	389	409	1004	29,5
M	0,64	48-53	50,5	47	42	2,21	6,9		179,2	7,26	333	350	907	23,3
N	0,60	53-59	56	49	38	1,49	3,3		45,3	7,53	382	403	971	24,8
O	0,56	59-63	61	64	34	1,72	2,3		88,6	7,81	360	389	916	27,1
P	0,69	63-67	65	49	47	0,92	2,6		222,5	7,81	383	387	924	25,6
7A		-	-	-	-	0,17	0,074	onder detectiegrens	47	8,13	339	384	946	3
B	0,84	0-1	0,5	60	68	0,25	9,6		69	7,81	306	333	873	4,6
C	0,84	1-3	2	68	68	0,29	10,4		95	6,98	289	331	852	5,5
D	0,80	3-5	4	63	62	0,25	12,7		60	5,58	310	333	848	5,8

No. monster	poro-siteit ϕ %	diepte cm.	diepte gem. cm.	rendement pers %	vocht gehalte gew %	Fe	gehaltes in Mn	Cu	Zn	interstitieel Na	K	water (uitgeperst) Ca	Mg	Si
						µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/l	mg/l	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml.
8A	-	-	-	-	-	0,15	0,074		27	8,13	356	351	938	2,3
B	0,85	0-1	0,5	62	69	0,21	7,1		48	6,98	308	328	848	1,3
C	0,82	1-3	2	58	64	0,27	8,8		80	7,26	308	308	848	1,3
D	0,85	3-5	4	64	69	0,27	15,0		90	6,70	302	300	785	1,2
E	0,85	5-7	6	50	69	2,98	16,5		45	6,98	283	311	814	1,3
9A	-	-	-	-	-	0,2	0,074		30	8,67	351	351	-	2,6
B	0,84	0-2	1	56	67	0,25	7,2		48	7,26	329	339	882	3,9
C	0,82	2-4	3	74	40	0,31	15,0		66	8,65	371	328	865	4,2
D	0,82	4-6	5	59	65	1,63	15,0		97	8,1	305	314	806	7,0
10A	-	-	-	-	-	0,15	0,074		30	8,67	353	351	946	1,5
B	0,86	0-1	0,5	66	71	0,21	4,4		82	7,53	328	345	869	3,1
C	0,81	1-3	2	61	63	0,18	9,0		54	7,26	311	331	831	3,9
D	0,86	3-5	4	41	71	0,21	18,6		36	7,26	329	335	873	4,6
E	0,84	5-6	5,5	64	67	0,14	29,4		72	6,76	281	320	805	4,7
11A	-	-	-	-	-	0,13	0,074		74	7,86	356	359	946	3
B	0,90	0-1	0,5	46	78	0,18	8,0		83	7,89	336	342	890	4,3
C	0,73	1-3	2	68	52	0,21	10,8		42	7,26	325	333	865	1,3
D	0,82	3-5	4	64	65	0,78	17,2		57	6,98	289	317	840	1,3
E	0,75	5-7	6	56	55	8,55	14,0		48	7,81	350	345	873	1,4

TABEL 10 BALGZAND monsters 6–11

Uitwisselbare fractie (1M NH_4 -acetaat)

N.B. Al, Cu beneden detectiegrens

No. Monster	natte grond totaal (na persen)	Droge grond (gr.)	uitwisselbaar per gram droog sediment						verhouding water/grond vóór persen	uitwisselbaar per mol. interstitieel water.						
			Fe µg/g	Mn µg/g	Zn µg/g	Ca mg/g	Na mg/g	Mg mg/g	Si µg/g		Fe µg/ml	Mn µg/ml	Zn µg/g	Ca mg/l	Na mg/ml	Mg mg/ml	Si µg/ml
6A	9,12	5,02	0,3	0,2	5,1	5,54	7,61	1,67	85	2,83	0,129	0,09	2,19	2,38	3,27	0,72	96,5
B	8,63	4,28	1,17	22,3	5,9	4,95	7,23	1,59	82,5	1,38	0,85	16,2	4,28	3,59	6,43	1,15	59,8
C	9,51	5,22	0,29	16,6	6,7	4,58	7,43	2,07	61	1	0,29	16,6	6,7	4,58	7,43	2,07	61
D	8,46	4,65	4,19	20,6	1,86	4,65	7,35	1,6	56,1	0,66	6,35	81,2	7,82	7,05	11,13	2,42	85
E	7,58	3,65	43	29,2	1,51	5,29	9,26	1,97	77	3,55	12,1	82,3	0,43	1,5	2,61	0,55	21,7
#	9,88	6,19	0,48	14,3	2,48	3,65	5,46	1,31	57,4	1,04	0,46	138	2,30	3,51	5,25	1,26	55,2
5	9,12	5,88	0,27	9,0	3,42	4,2	5,33	1,17	42,6	0,92	0,29	98	9,71	4,57	5,8	1,27	46,5
H	10,0	5,55	0,27	114,5	4,99	4,3	6,9	1,56	57	0,92	–	113	–	1,21	–	–	–
I	9,78	5,84	0,51	103,5	4,59	3,63	6,92	1,34	44,7	1,04	0,55	157	4,27	3,95	6,43	1,46	48,6
K	10,04	5,79	0,26	163	4,44	3,73	6,58	1,46	45	1,27	0,25	132	4,84	3,59	6,33	1,40	43
L	9,37	4,98	–	168	6,15	4,8	8,3	1,94	71	0,72	–	33,8	8,85	3,78	6,54	1,53	56
m	8,22	5,83	0,26	24,3	6,37	4,32	4	0,95	38,4	0,61	0,36	58,4	9,43	6,0	5,56	1,32	53,3
N	9,10	6,15	0,24	35,6	5,75	4,0	4,6	1,0	39,5	0,52	0,39	75,4	4,83	6,56	2,54	1,64	64,8
O	10,68	7,65	0,2	39,2	2,51	3,16	3,76	0,85	27,2	0,89	0,38	101,2	5,17	6,08	2,23	1,63	52,3
P	8,88	5,64	0,27	90,1	4,6	4,28	5,6	1,34	36,5	2,12	0,31	0,23	2,12	4,81	6,29	1,51	41,0
7B	9,83	5,18	0,51	0,48	4,5	2,56	3,97	0,91	32,2	2,12	0,24	1,44	2,97	1,21	1,87	0,43	15,2
C	8,47	5,08	0,3	3,05	6,3	5,2	7,1	1,9	55	2,63	0,14	9,39	2,21	2,45	3,35	0,9	95,9
D	9,32	5,40	–	15,3	3,6	4,62	6,6	1,74	58	1,63	–	0,84	2,23	2,83	4,05	1,07	35,6
8D	8,84	4,36	–	0,25	4,97	5,78	8,7	1,88	64,2	2,23	–	0,40	2,7	2,57	3,9	0,84	98,8
C	10,2	5,40	0,28	0,72	4,8	5,1,5	7,39	1,75	69	1,78	0,16	0,30	2,83	2,9	4,15	0,98	38,8
D	8,16	4,0	0,38	0,68	6,31	6,95	8,88	2,1	88,3	2,23	0,17	64,6	3,29	5,12	3,98	0,94	39,6
E	9,76	5,28	0,28	14	7,33	4,43	7,4	1,63	81	2,23	1,13	0,50	2,86	1,99	3,14	0,73	36,6
9D	8,17	3,81	–	1,02	5,8	7,3	9,4	1,9	68,5	2,03	–	83	1,37	3,6	4,63	0,94	33,7
C	8,87	3,70	6,1	5,56	9,2	7,2	9,77	4,02	75,7	0,67	9,1	95,3	2,34	10,7	14,5	6,0	113
D	8,63	4,45	0,67	1,77	4,36	6,25	7,8	1,78	75,3	1,86	0,36	0,85	2,78	3,36	4,19	0,96	40,5
E	6,9	3,36	0,45	2,08	6,8	7,89	8,75	1,94	94	2,45	0,18	0,74	2,2	3,22	3,57	0,79	38,3
10C	11,0	6,08	0,25	1,25	3,74	4,57	6,7	1,68	58	1,70	0,15	2,24	9,8	2,69	3,94	0,99	34,1
D	9,22	3,63	0,83	5,5	6,8	7,1	1,46	2,37	102	2,45	0,34	122	3,57	2,9	4,08	0,97	41,6
E	6,36	3,39	0,44	2,47	7,24	7,43	7,33	1,82	99	2,03	0,22	0,57	2,01	3,66	3,81	0,9	49
11C	8,87	3,44	0,44	2,03	7,14	8,08	8,3	2,0	92	3,55	0,12	3,1	4,05	2,28	2,39	0,56	85,9
D	8,88	3,40	0,29	3,35	4,37	5,0	5,9	1,55	65	1,08	0,27	4,67	2,27	4,63	5,46	1,44	60,6
E	10,6	4,77	0,3	11,6	5,0	5,28	7,3	1,36	78	1,81	0,13	9,5	4,1	9,35	3,2	0,75	31,5
								1,7		1,22	0,25			4,33	5,98	1,39	64

TABEL 11 BALGZAND monsters 6 - 11

Leachable fractie (o.1N HCl)

No. monster	gewicht droge grond	Fe	Cu	Mn	Zn	Na	K	Ca	Mg	Si	Al
		mg/gr	µg/gr	µg/gr	µg/gr	µg/gr	µg/gr	mg/gr	µg/gr	µg/gr	µg/gr
6A	1,0026	1,040	6,75	906	150	269	205	85,2	2,9	393	515
B	1,000	1,69	7,75	812	165	336	177	81,9	2,95	363	573
C	1,000	1,77	8,5	764	165	272	170	81,9	2,95	370	400
D	1,001	2,20	11,6	741	173	170	177	77,3	2,60	423	573
E	1,000	3,03	13,0	953	227	294	185	75,5	2,46	513	737
F	1,000	2,47	7,75	906	165	242	177	77,3	2,55	408	527
9	1,001	2,17	8,5	599	127	140	104	71,3	2,84	333	392
H	1,0046	2,39	10,0	1095	101	237	163	77,3	2,73	423	509
J	1,008	2,07	8,5	599	134	187	141	77,3	3,15	302	390
K	1,000	2,09	10,0	917	165	240	119	74,5	2,73	363	460
L	1,001	2,23	8,5	1319	204	242	177	74,5	2,86	453	490
M	1,00	2,20	5,5	245	104	120	126	50,5	2,06	430	585
N	1,005	2,39	6,3	227	115	132	75	61,1	2,37	430	560
O	1,00	2,17	7.	245	111	120	111	59,0	2,46	363	530
P	1,001	2,47	17,3	269	150	175	155	69,5	2,59	490	702
7B	1,001	2,33	7,2	1048	165	220	126	79,2	2,62	430	573
C	1,00	2,39	10	1071	204	234	177	76,4	2,55	403	603
D	1,002	2,23	10,0	1000	200	213	126	72,7	2,42	403	579
8B	1,00	2,15	8,5	965	165	282	251	79,6	2,55	453	573
C	1,001	2,2	7,0	989	150	242	185	83,0	2,82	403	503
D	1,000	2,0	8,5	1240	181	280	170	83,3	2,64	453	550
E	1,00	2,20	10,0	1024	173	289	192	80,6	2,59	453	609
9B	1,00	2,04	5,5	910	146	168	119	78,2	2,59	438	550
C	1,000	2,55	7,25	1142	173	275	163	81,9	2,64	423	562
D	1,000	1,99	7,0	854	161	199	155	78,2	2,55	453	
10B	1,002	2,33	11,0	1040	150	167	141	74,7	2,73	453	609
C	1,000	2,01	6,75	906	150	237	111	81,9	2,77	393	626
D	1,000	3,19	17,3	1425	204	280	185	83,3	2,77	453	445
E	1,000	2,01	17,3	906	173	202	140	78,2	2,5	453	679
11B	1,004	2,41	10,0	1083	161	181	141	81,9	2,73	423	638
C	1,00	2,09	8,5	941	150	167	111	83,0	3,04	393	492
D	1,00	1,37	7,75	623	150	190	111	81,9	2,86	393	521
E	1,00	2,33	9,75	1047	173	210	148	87	2,95	423	562

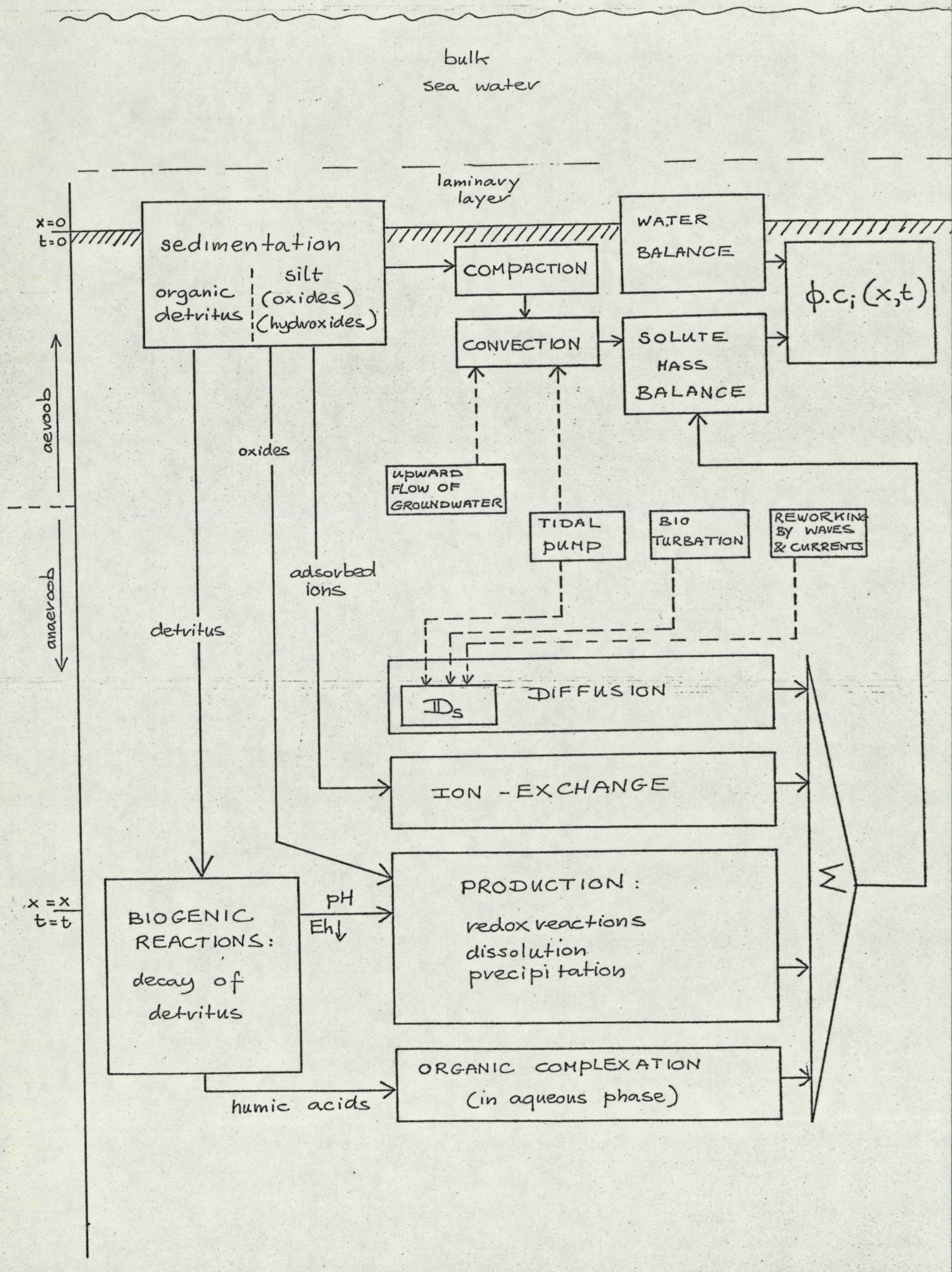
TABEL 12 BALGZAND monsters 6 – 11

Totaalgehalten (na destructie HF/H_3BO_3)

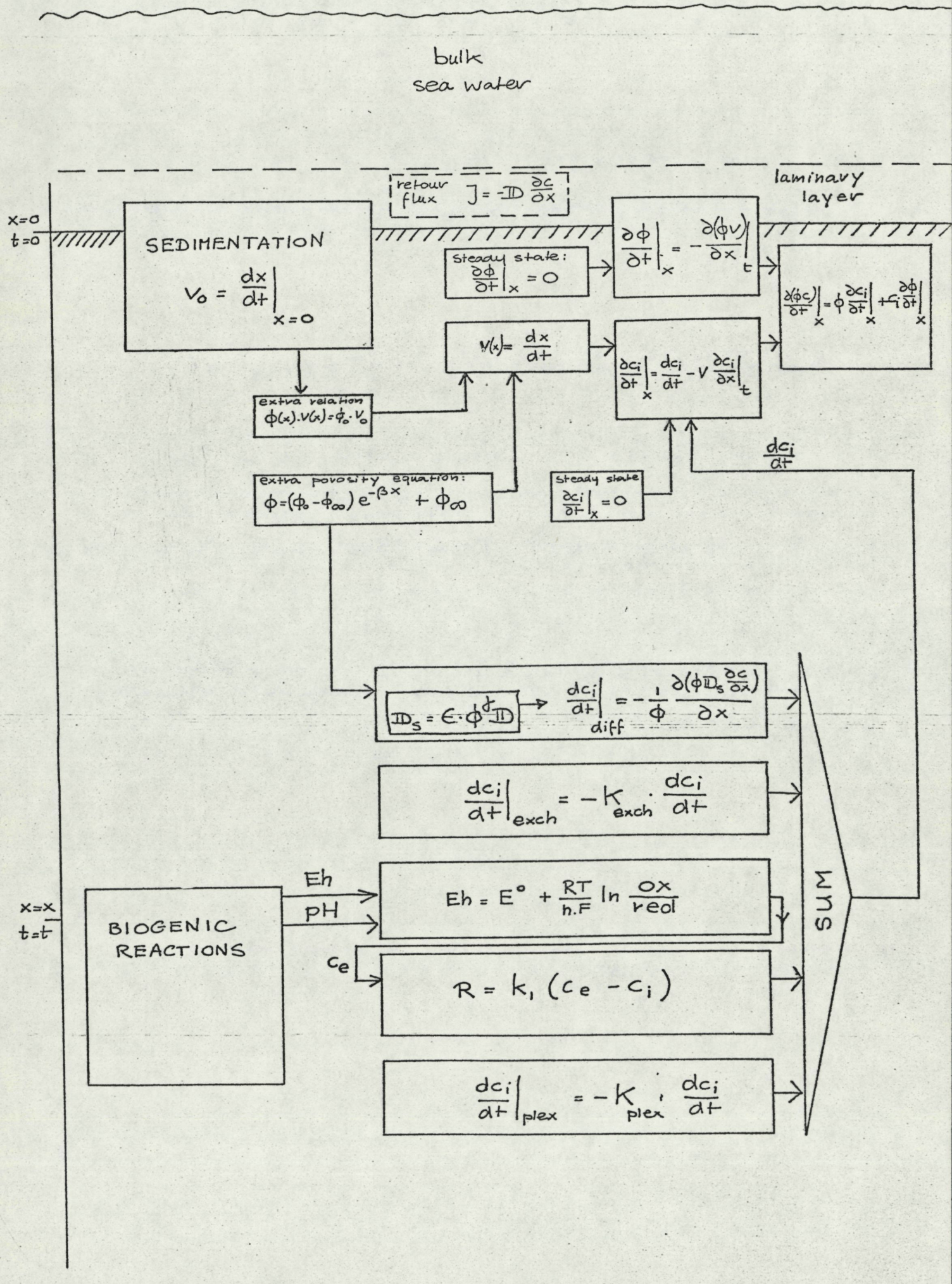
No. monster	Fe mg/g	Cu µg/g	Mn µg/g	Zn µg/g	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	Si mg/g	Al µg/g
6A	26,7	30	317	136	28,5	19,1	6,98	6,47	330	906
B	23,6	26	281	96	33	17,7	8,3	7,85	338	948
C	25,7	22	281	112	9,8	15,3	1,3	4,34	238	868
D	26,7	22	174	96	18	16,5	2,7	5,79	288	947
E	26,7	26	174	120	34,3	19,9	6,3	6,49	321	974
F	22,6	23	192	88	29,4	18,1	7,6	7,34	339	921
G	18,4	15	139	72	11,6	14,5	0,9	3,11	305	711
H	25,7	24	281	120	25,3	17,7	6,0	6,43	297	961
I	18,4	20	192	56	25,7	15,8	6,3	6,09	305	816
K	21,5	22	192	96	33,6	18,4	6,2	5,6	339	855
L	29,8	32	352	136	30,2	19,9	7,4	5,8	321	921
L direct	27,7	31	334	145	4,2	13,1	0,09	3,3	238	842
M	15,3	14	210	39	6,4	14,3	0,14	2,35	305	737
N	15,3	15	174	39	6,2	14,0	0,14	2,41	271	684
O	14,2	14	192	56	6,4	13,1	0,17	2,37	271	724
P	23,1	20	210	80	5,1	14,8	0,14	3,24	238	869
7B	26,7	26	210	120	0,51	14,1	0,37	3,77	255	842
B direkt	26,7	26	317	161	0,45	14,0	1,5	4,15	227	842
C	26,7	27	210	136	0,43	13,1	0,27	3,22	221	789
D	23,6	23	210	120	0,40	12,8	0,27	2,83	221	763
							mg/g			
8B	26,7	26	281	136	0,49	13,8	600	3,94	238	855
C	54,0	25	246	153	0,98	26,1	300	8,92	456	842
O	59	31	281	169	0,72	26,8	29,5	0,29	472	711
E	26,7	24	317	136	0,50	12,8	370	3,9	238	882
9B	25,2	25	281	120	0,47	13,6	700	3,39	238	829
C	28,8	28	281	136	0,27	13,3	69	0,78	238	711
D	25,2	25	210	112	0,3	12,4	52	0,74	246	579
10B	26,2	21	210	104	0,52	12,6	272	2,88	255	750
C	25,7	26	246	112	0,34	12,8	53	0,45	238	566
D	29,8	28	600	306	0,24	11,7	38	0,56	277	1342
E	26,7	22	210	104	0,33	11,4	44	0,66	230	566
11B	27,8	25	210	136	0,32	11,6	51	0,55	230	566
C	24,6	22	174	104	0,43	12,2	45	0,49	238	553
D	22	19	174	88	0,41	12,2	23	1,54	238	553
E	26,7	24	174	120	0,29	12,1	43	6,51	221	566

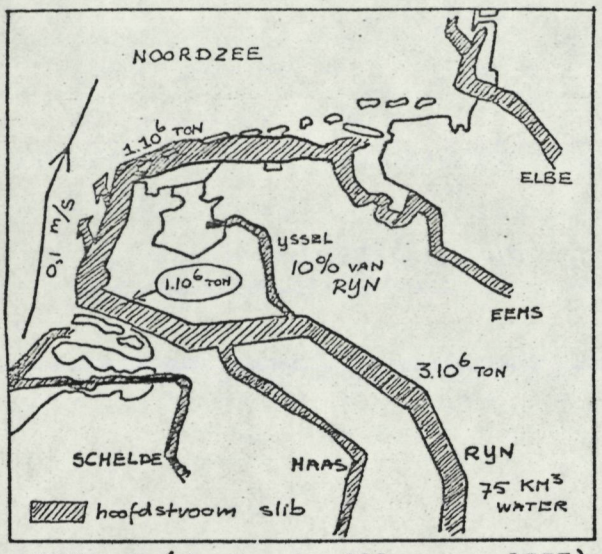
6.8 FIGUREN

FIGUUR 1

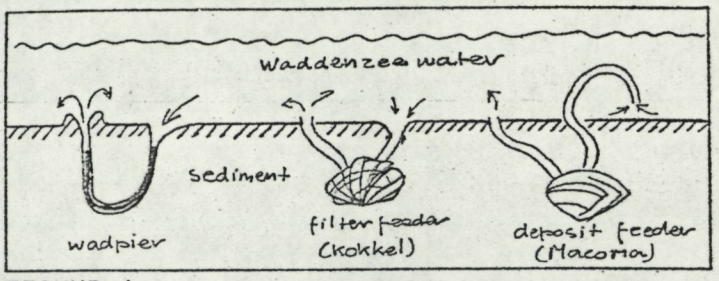


FIGUUR 2

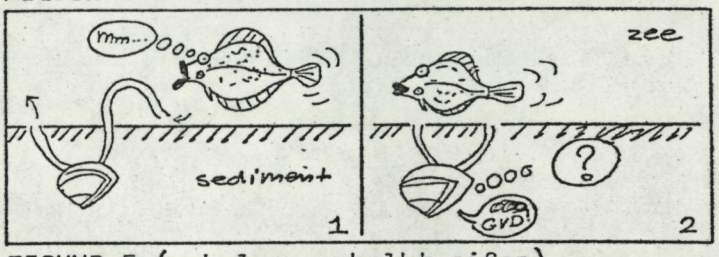

bulk
sea water
laminavy
layer
retour
flux $J = -\mathbb{D}\frac{\partial c}{\partial x}$
x=0
t=0
SEDIMENTATION
$V_o = \frac{dx}{dt}\Big|_{x=0}$
steady state:
$\frac{\partial \phi}{\partial t}\Big|_x = 0$
$\frac{\partial \phi}{\partial t}\Big|_x = -\frac{\partial(\phi v)}{\partial x}\Big|_t$
$\frac{\partial(\phi c)}{\partial t}\Big|_x = \phi\frac{\partial c_i}{\partial t}\Big|_x + c_i\frac{\partial \phi}{\partial t}\Big|_x$
$v(x) = \frac{dx}{dt}$
extra relation
$\phi(x).v(x) = \phi_o.v_o$
$\frac{\partial c_i}{\partial t}\Big|_x = \frac{dc_i}{dt} - v\frac{\partial c_i}{\partial x}\Big|_t$
$\frac{dc_i}{dt}$
extra porosity equation:
$\phi = (\phi_o - \phi_\infty)e^{-\beta x} + \phi_\infty$
steady state
$\frac{\partial c_i}{\partial t}\Big|_x = 0$
$\mathbb{D}_s = \epsilon.\phi^{\gamma}\mathbb{D}$
$\frac{dc_i}{dt}\Big|_{diff} = -\frac{1}{\phi}\frac{\partial(\phi\mathbb{D}_s\frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x}$
$\frac{dc_i}{dt}\Big|_{exch} = -K_{exch}.\frac{dc_i}{dt}$
x=x
t=t
BIOGENIC
REACTIONS
Eh
pH
$Eh = E^\circ + \frac{RT}{n.F}\ln\frac{ox}{red}$
c_e
$R = k_1(c_e - c_i)$
$\frac{dc_i}{dt}\Big|_{plex} = -K_{plex}.\frac{dc_i}{dt}$
SUM



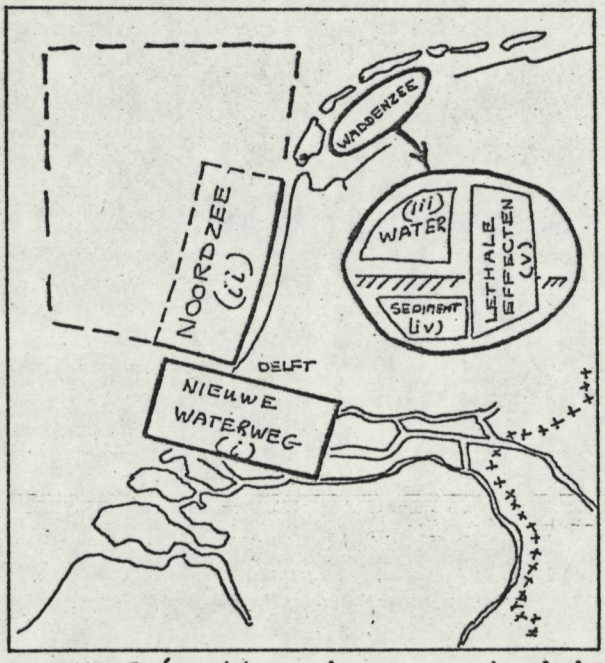
FIGUUR 3 (de Groot, Allersma, 1975)



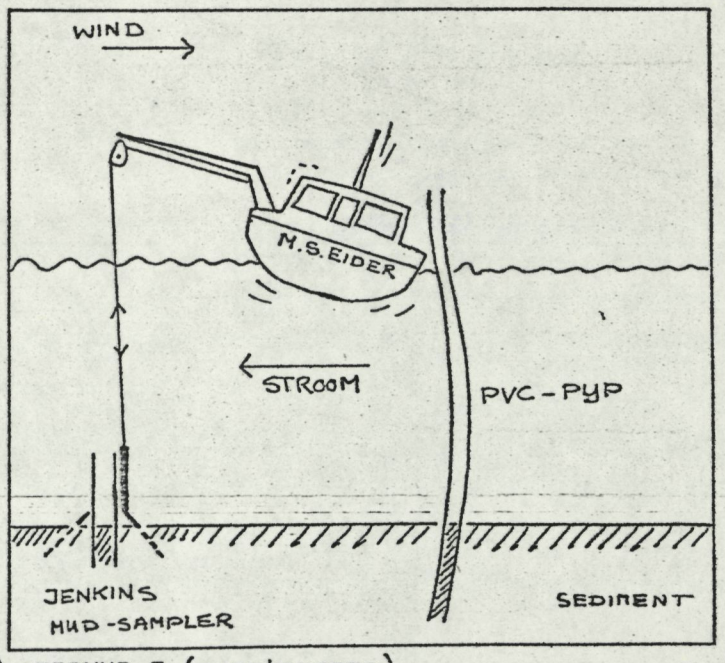
FIGUUR 4



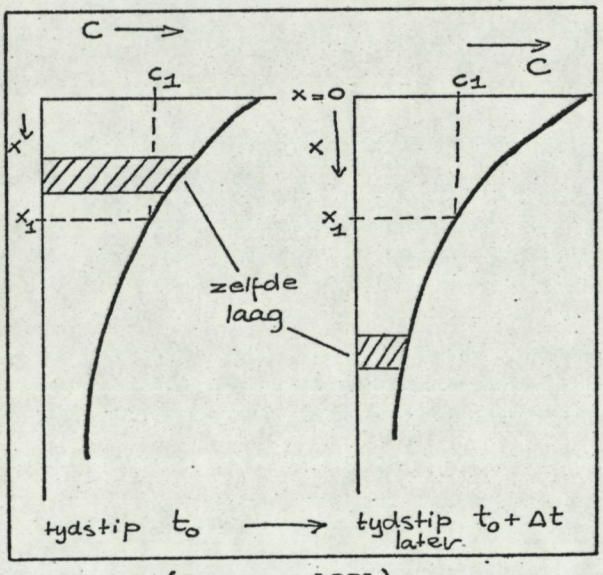
FIGUUR 5 (schol verschalkt sifon)



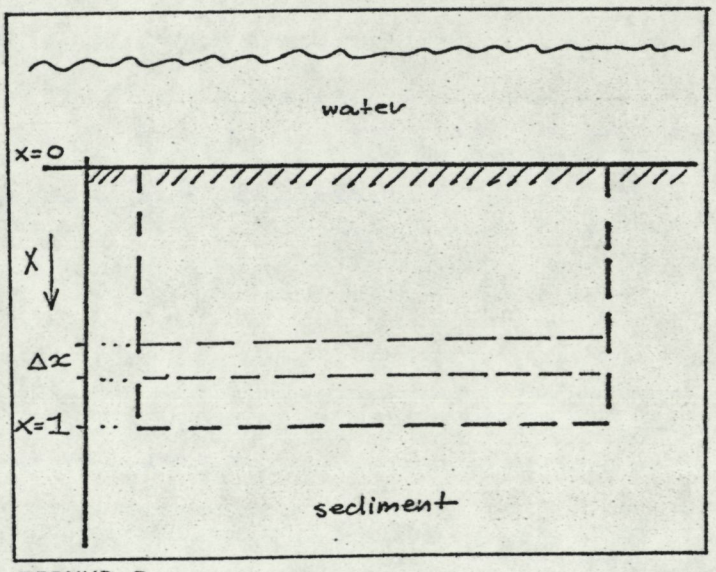
FIGUUR 6 (werkterreinen verontreiniging)



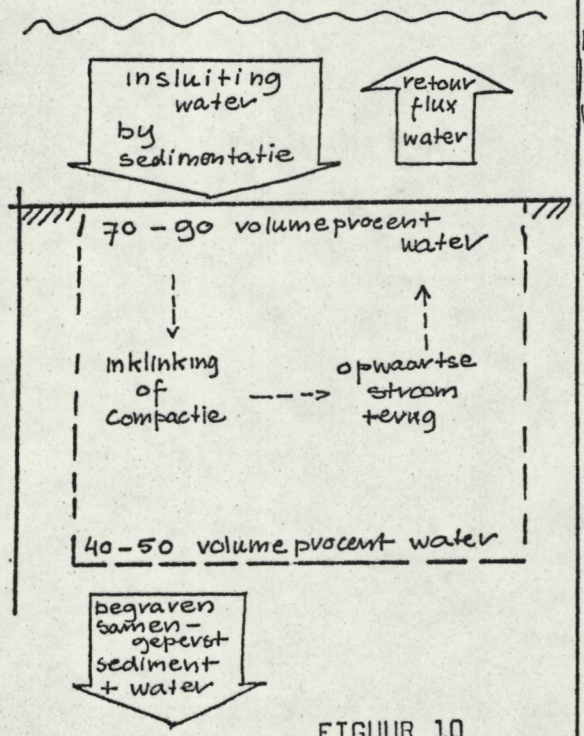
FIGUUR 7 (monstername)



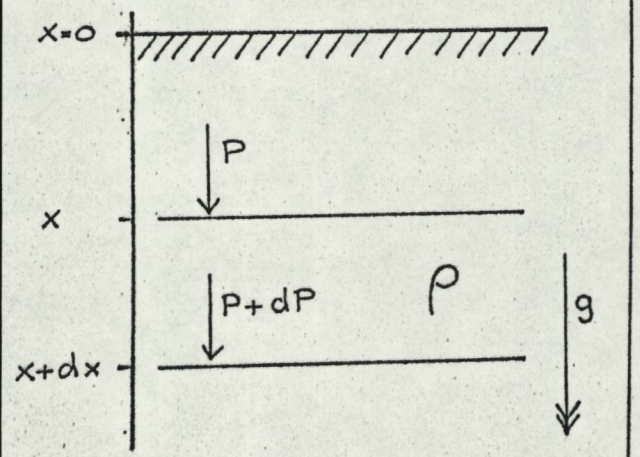
FIGUUR 8 (Berner, 1971)



FIGUUR 9



FIGUUR 10



FIGUUR 11

FIGUUR 12

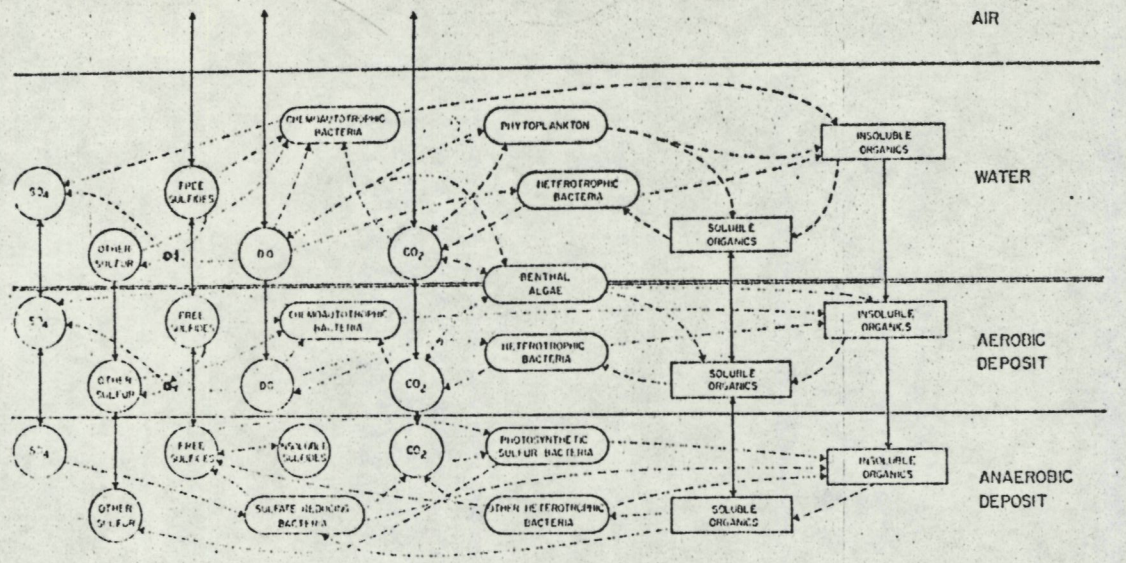
$$F(N) = (FXO - FXFIN)\,EXP^{-BETA*X} + FXFIN$$

⊙ uit meetgegevens berekende serie by DSMEAN = 2,4982

△ met opgelegde FXFIN = 0,51 berekend aan punten ⊙ met curve-fitting LINFIT (FXO = 0,8133 BETA = 0,0181)

THEORETISCHE KROMMEN BY:

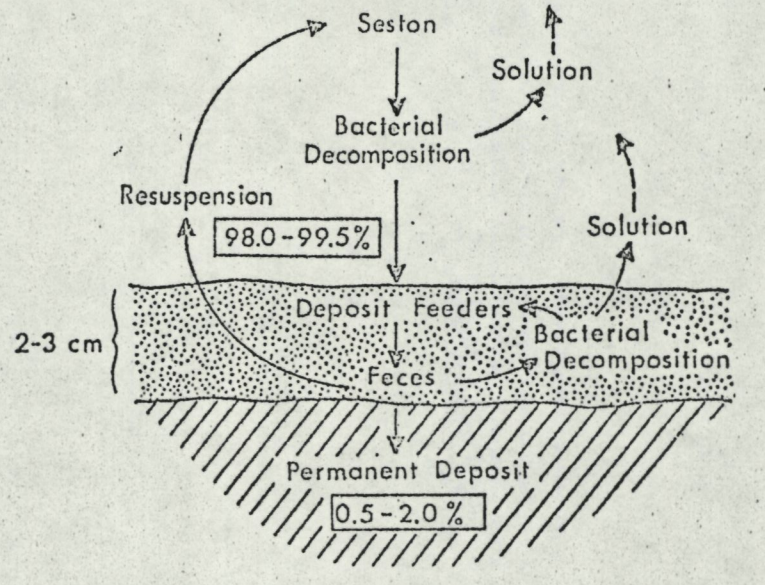
	FXO	FXFIN	BETA
⊡	0,93	0,6	0,16
◇	0,93	0,55	0,2



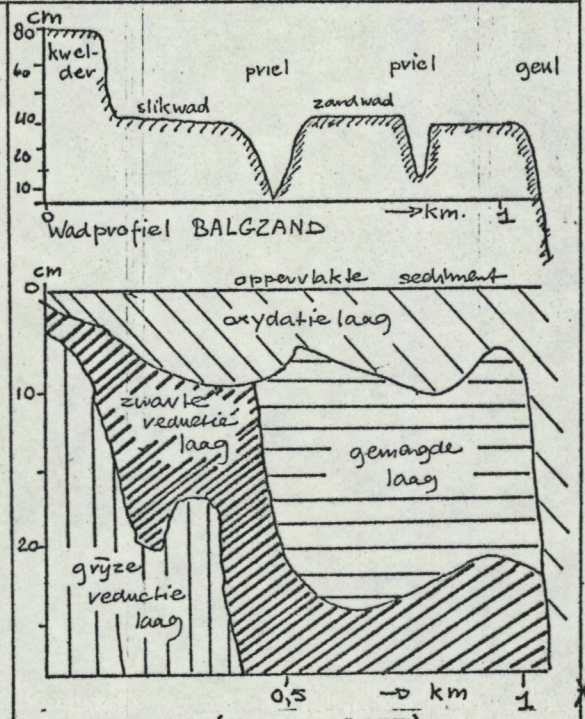
(a) VERTICAL LINES REPRESENT PHYSICAL TRANSFER PROCESSES
(b) CHEMICAL REACTION NOTED BY (●)

FIGUUR 14
(Ramm & Bella)

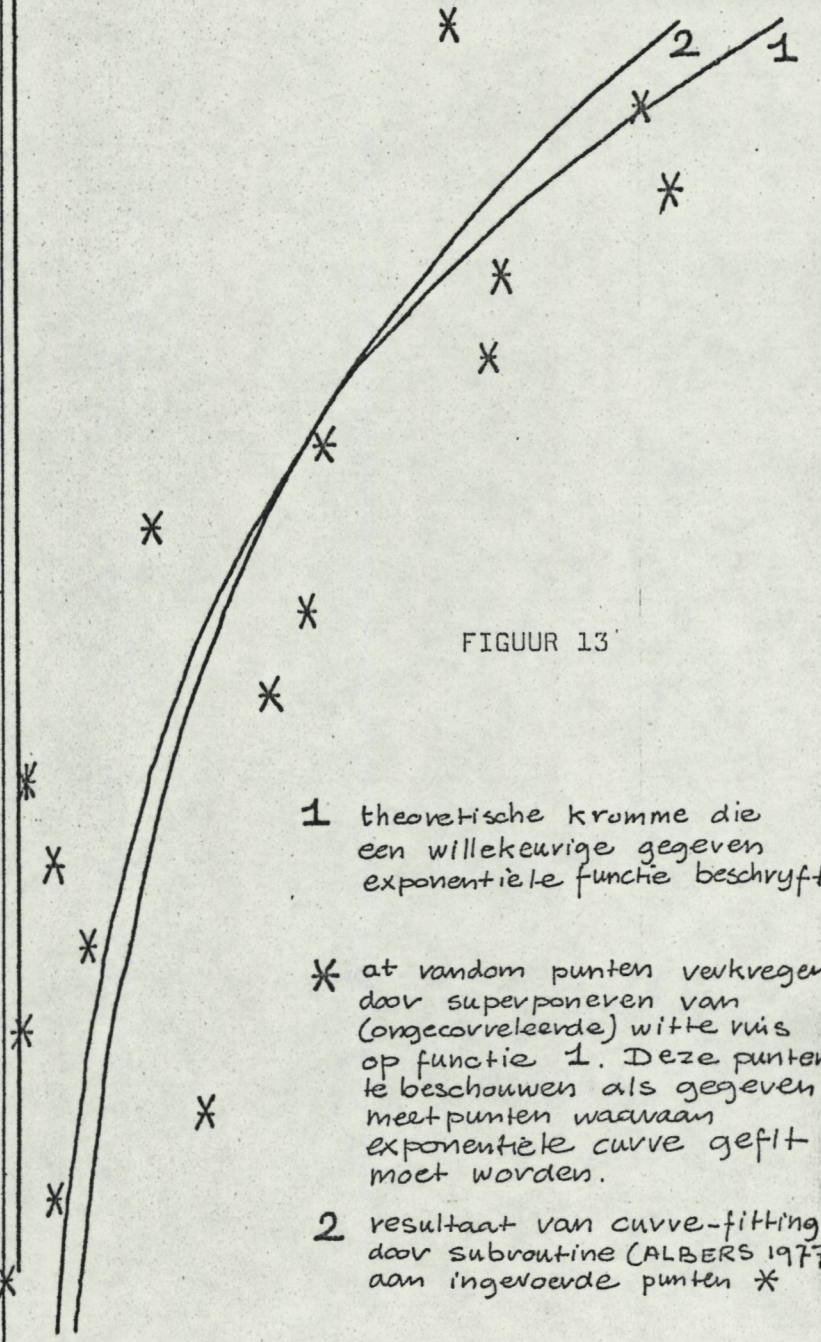
Fig. 1. Conceptual model of a tidal flat system.



FIGUUR 15
(Rhoads)



FIGUUR 16 (Vosjan 1975)

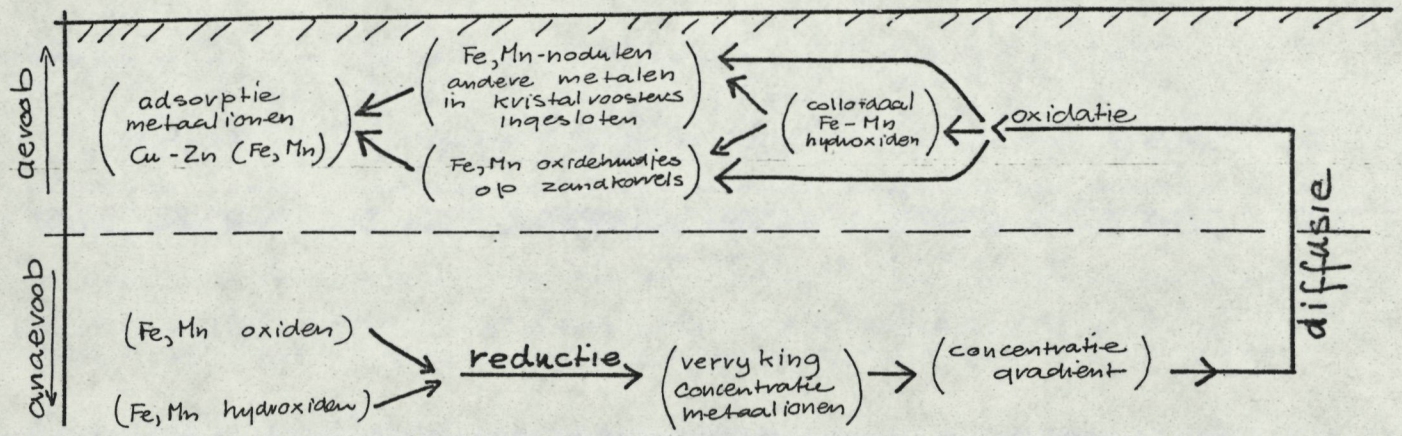


FIGUUR 13

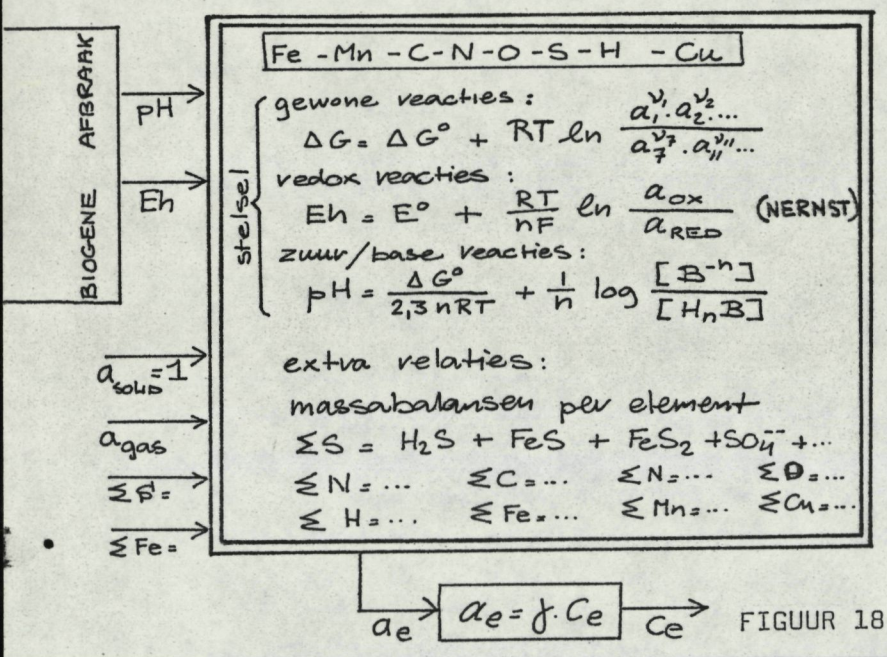
1 theoretische kromme die een willekeurige gegeven exponentiële functie beschryft.

* at random punten verkregen door superponeren van (ongecorreleerde) witte ruis op functie 1. Deze punten te beschouwen als gegeven meetpunten waarvaan exponentiële curve gefit moet worden.

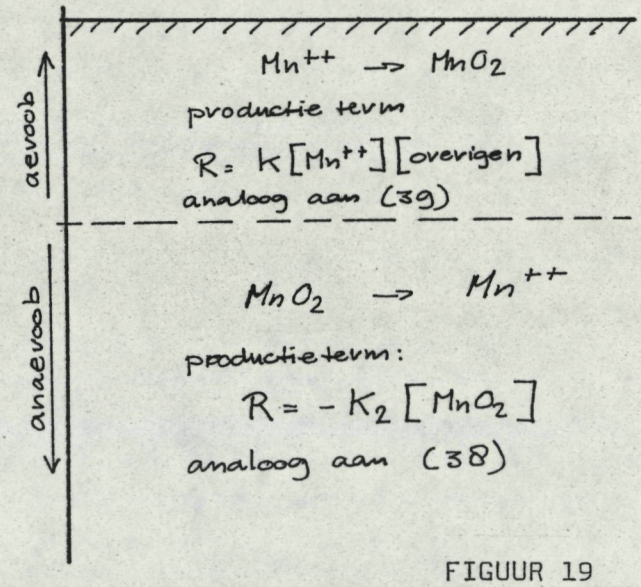
2 resultaat van curve-fitting door subroutine (ALBERS 1977) aan ingevoerde punten *



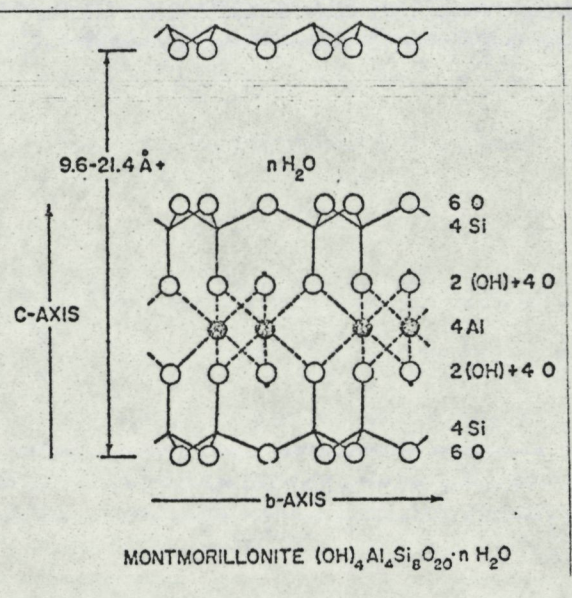
FIGUUR 17



FIGUUR 18

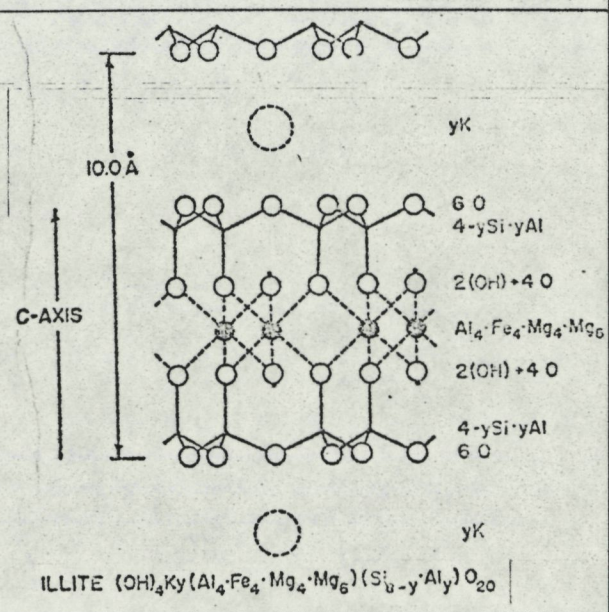


FIGUUR 19

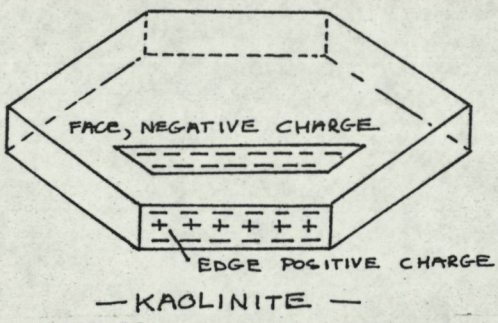


MONTMORILLONITE $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \cdot n\,H_2O$

FIGUUR 20
(Toth)

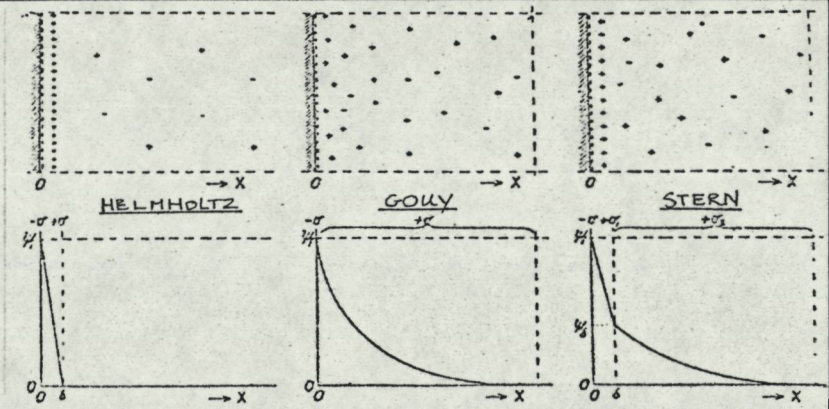


ILLITE $(OH)_4Ky(Al_4 \cdot Fe_4 \cdot Mg_4 \cdot Mg_6)(Si_{8-y} \cdot Al_y)O_{20}$

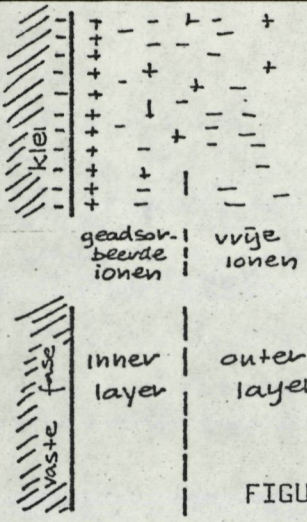


— KAOLINITE —

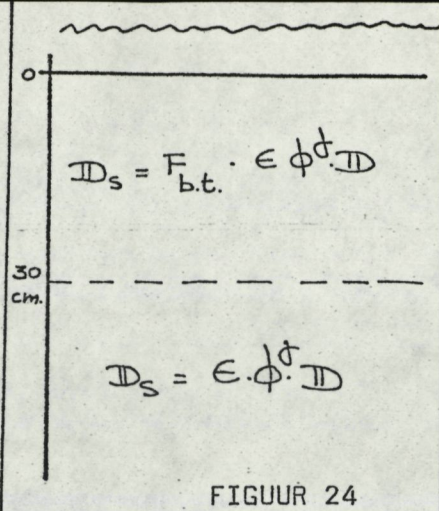
FIGUUR 21
(Wayman 1967)



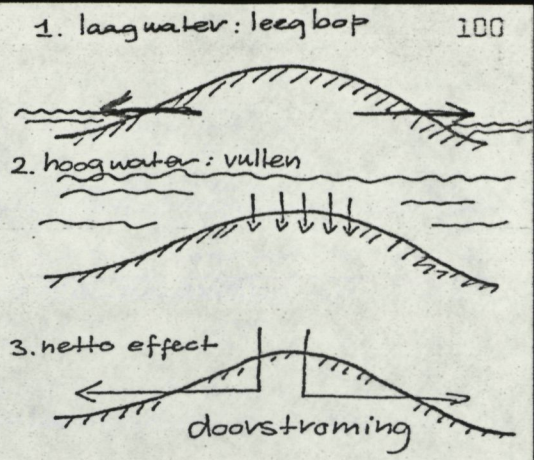
FIGUUR 22 (Wiklander)



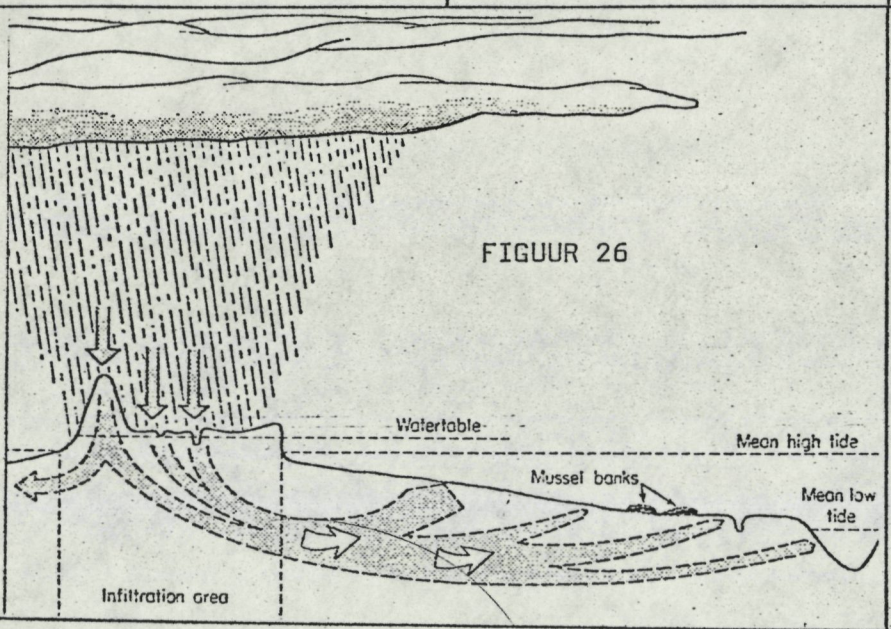
FIGUUR 23



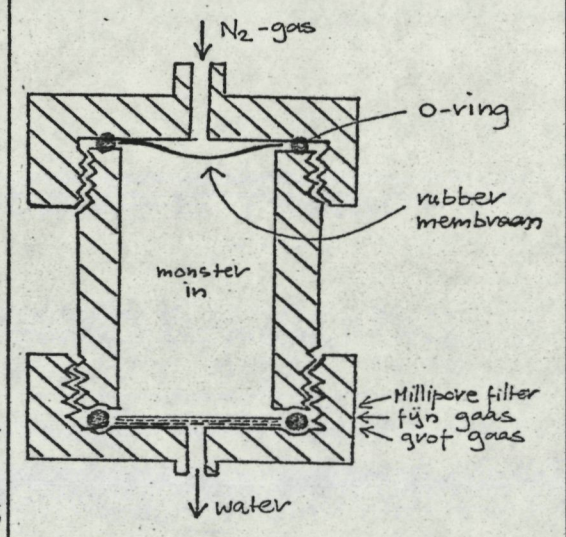
FIGUUR 24



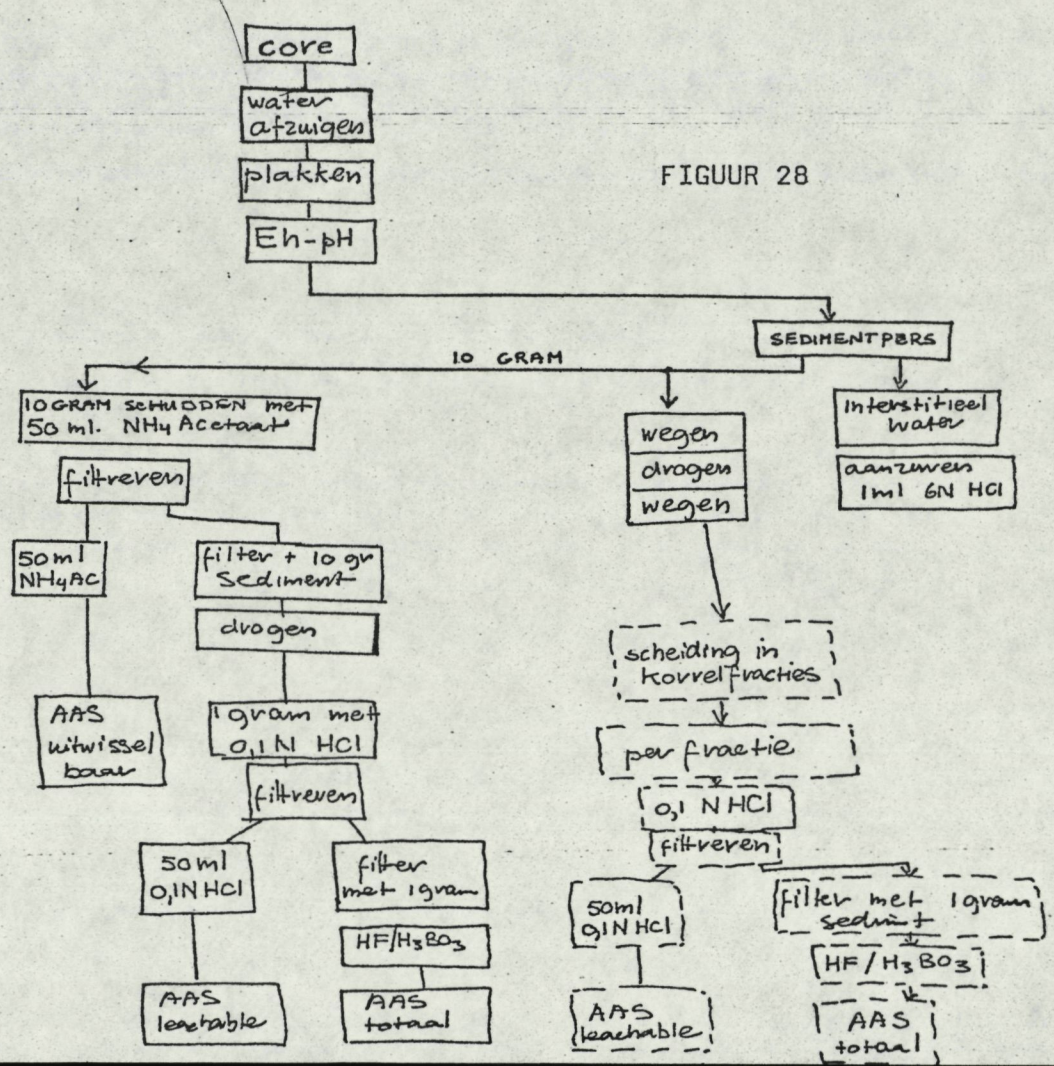
FIGUUR 25 intertidal pump



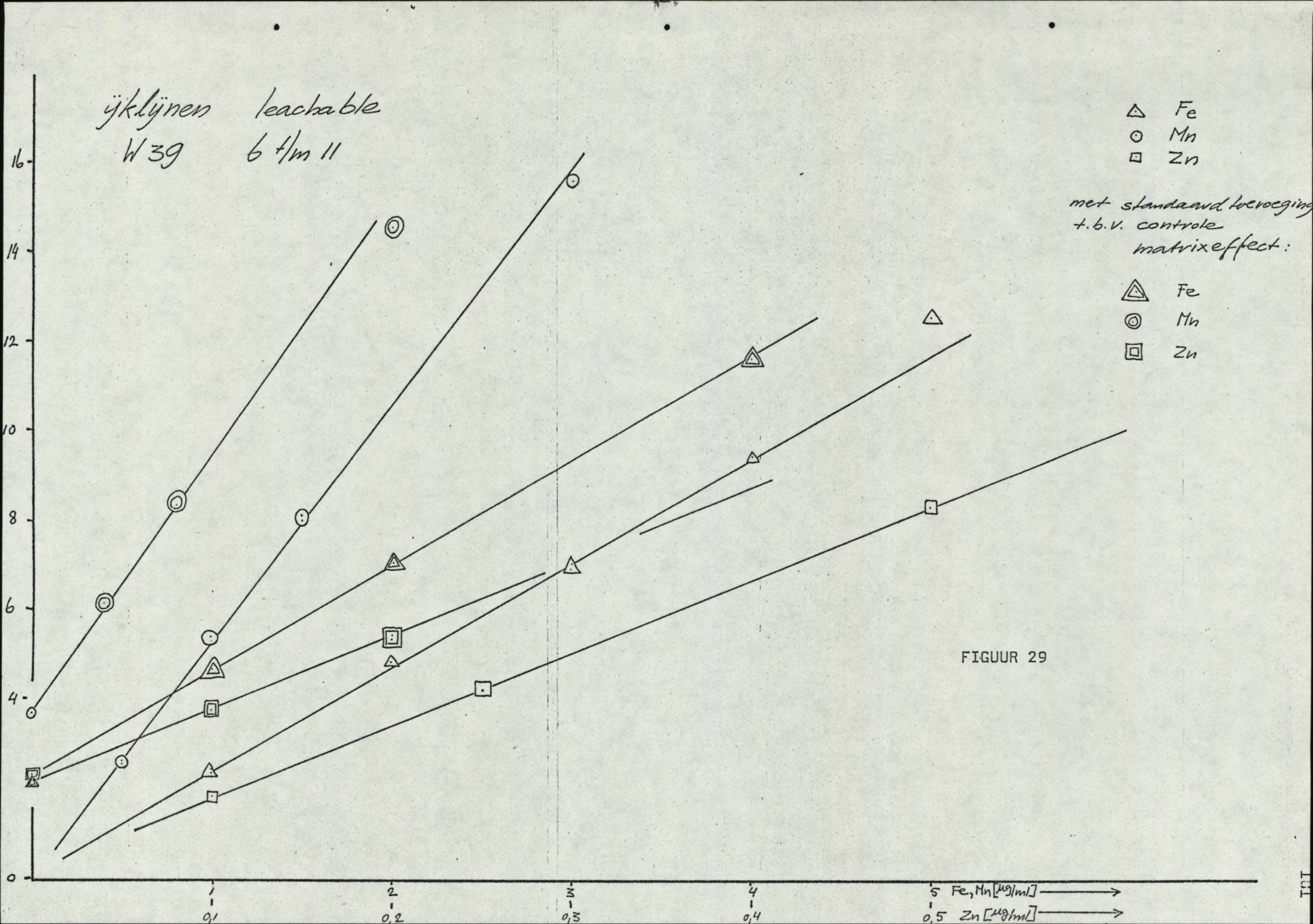
FIGUUR 26



FIGUUR 27

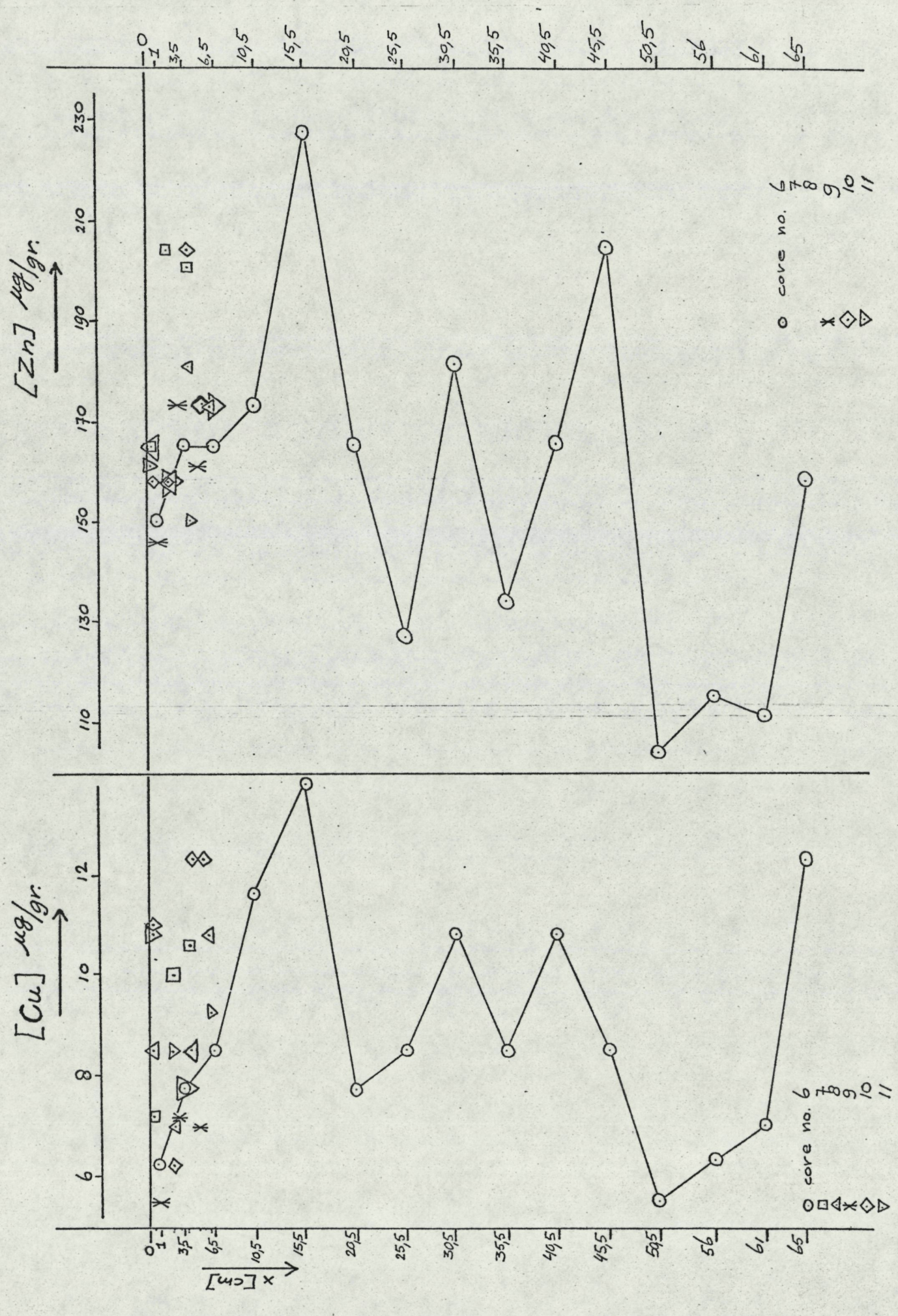


FIGUUR 28


ijklijnen leachable
W 39 6 t/m 11
Fe
Mn
Zn
met standaard toevoeging
t.b.v. controle
matrixeffect:
Fe
Mn
Zn
16
14
12
10
8
6
4
0
1
0,1
2
0,2
3
0,3
4
0,4
5
0,5
Fe, Mn [µg/ml]
Zn [µg/ml]

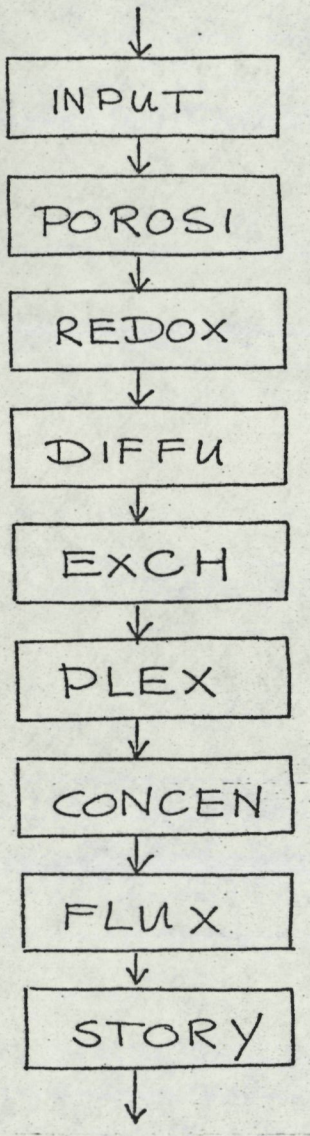
FIGUUR 29

FIGUUR 30

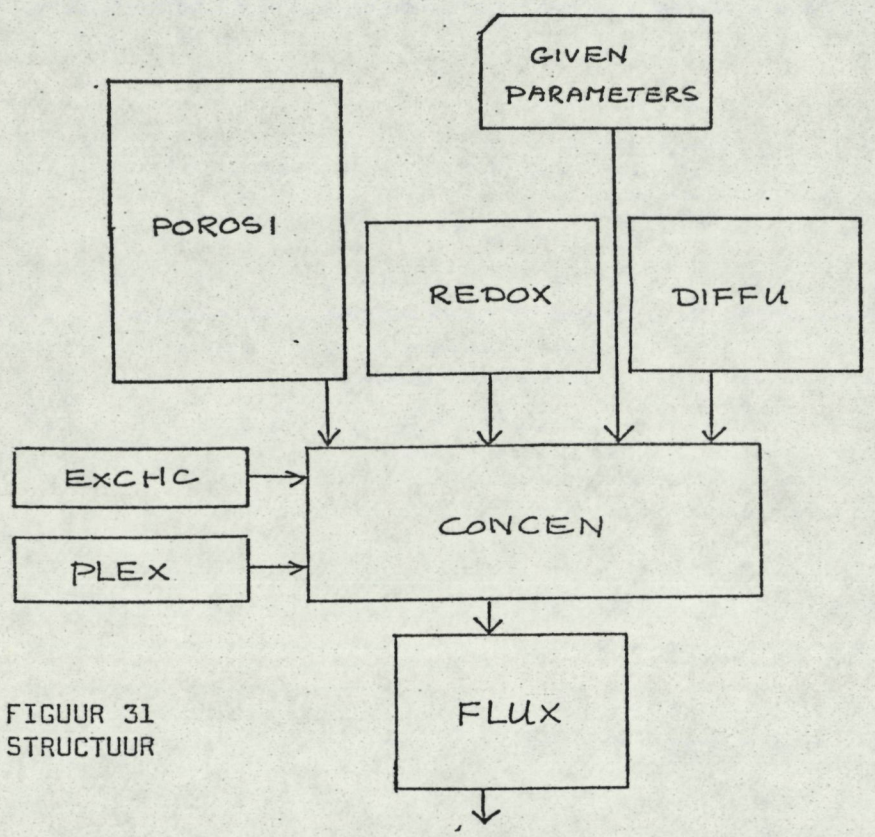

[Zn] µg/gr.
110
130
150
170
190
210
230
core no. 6 7 8 9 10 11
[Cu] µg/gr.
6
8
10
12
core no. 6 7 8 9 10 11
x [cm]
0
1
3,5
6,5
10,5
15,5
20,5
25,5
30,5
35,5
40,5
45,5
50,5
56
61
65

FIGUUR 32

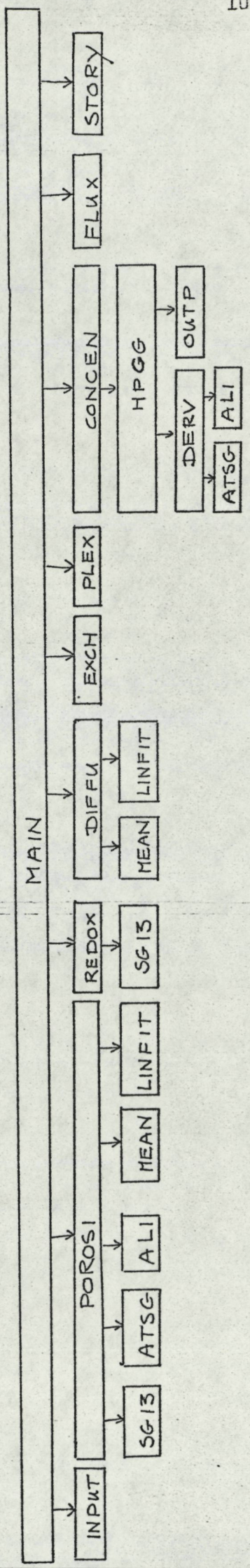
FLOWSHEET



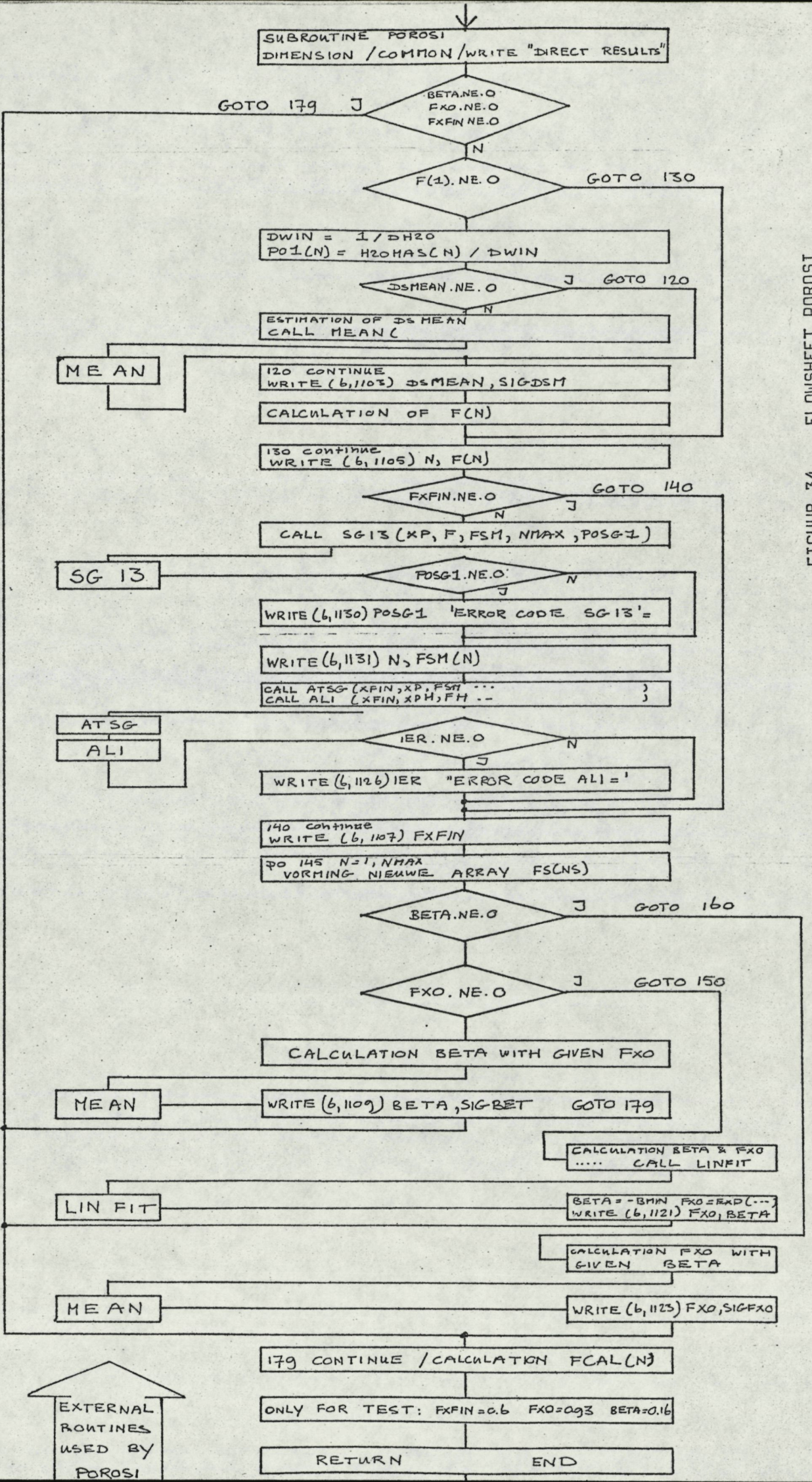
- input data (card deck)
- calculation porosity (ϕ, x)
- curve-fitting porosity equation.
- equilibrium model → C_e
- smoothing (C_e, x)
- curve fitting (D_s, ϕ) in equation: $D_s = \epsilon . \phi^{\alpha} . D$
- ion-exchange calculation parameters
- complexation calculation parameters
- solving of differential equations → (C_i, x)
- calculation upward flux to bulk seawater.
- output data (printer)



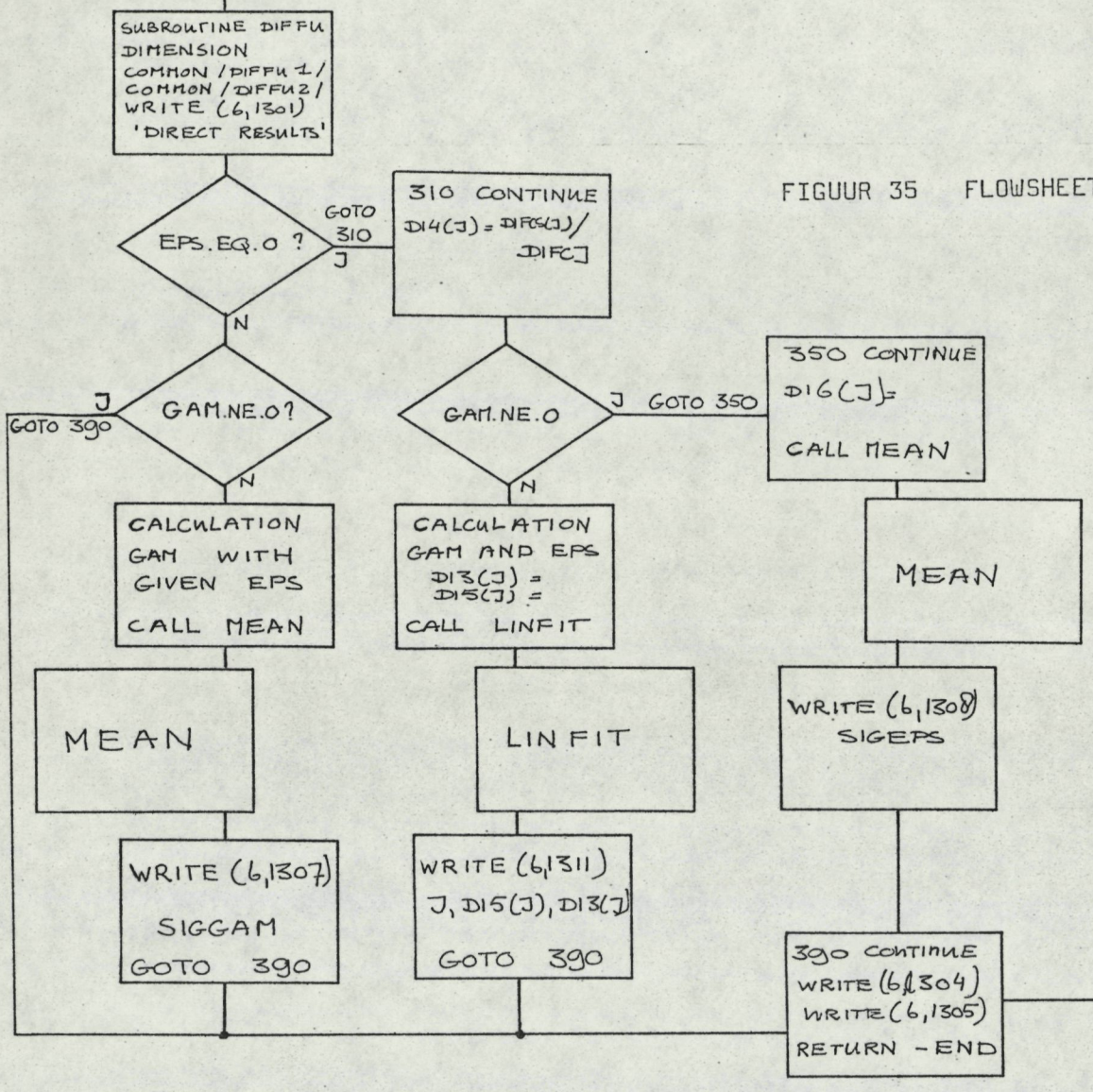
FIGUUR 31
STRUCTUUR



FIGUUR 33
HIERARCHY OF SUBROUTINES

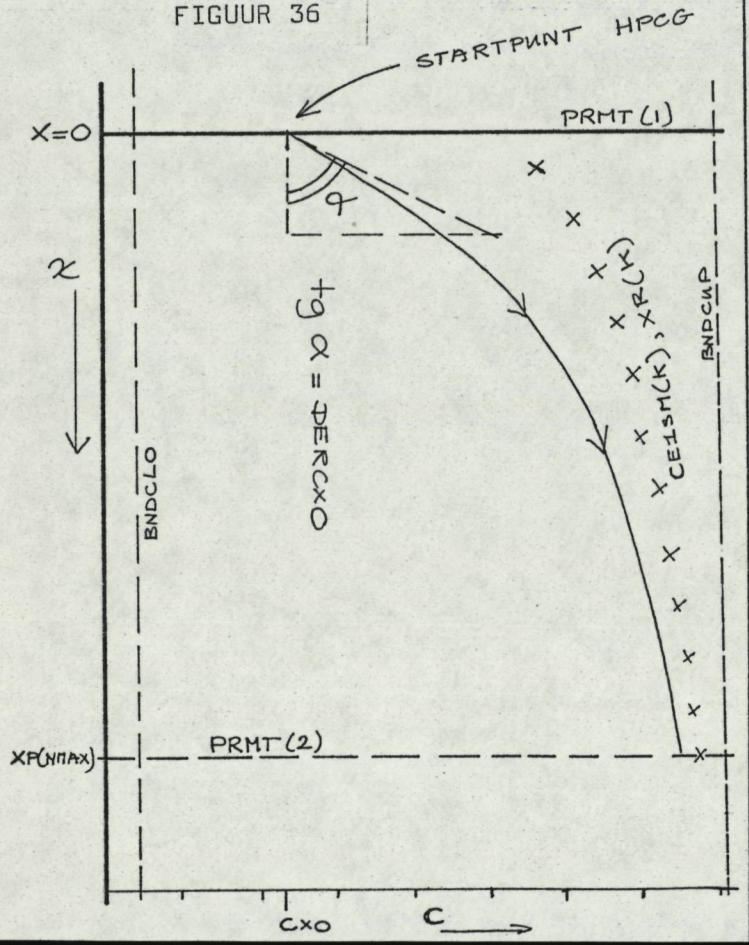


FIGUUR 34 FLOWSHEET POROSI

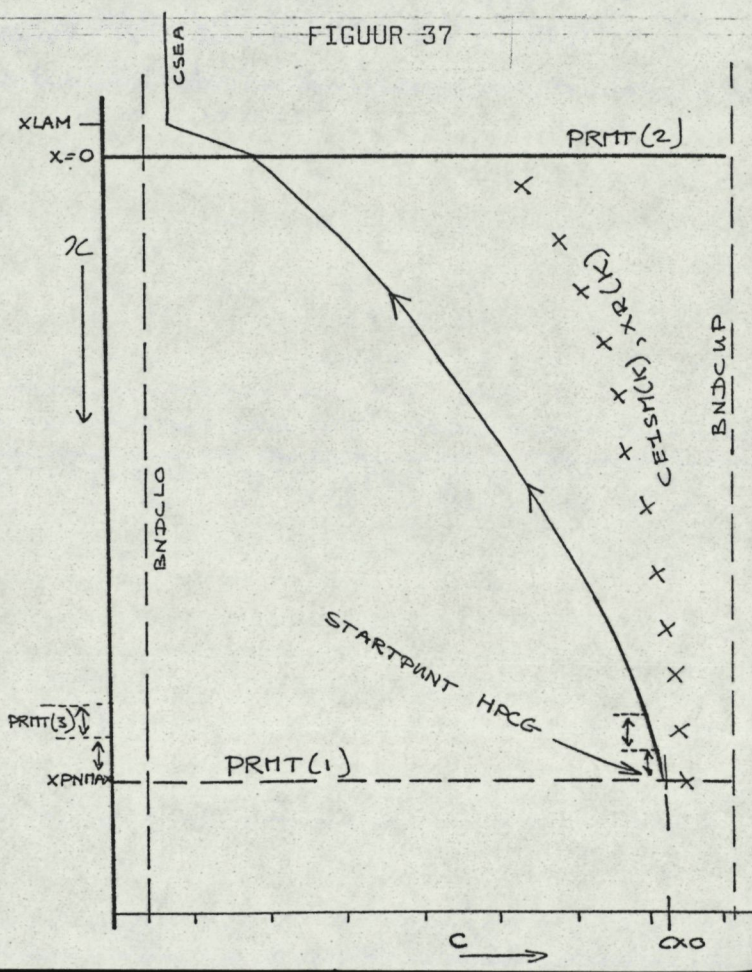


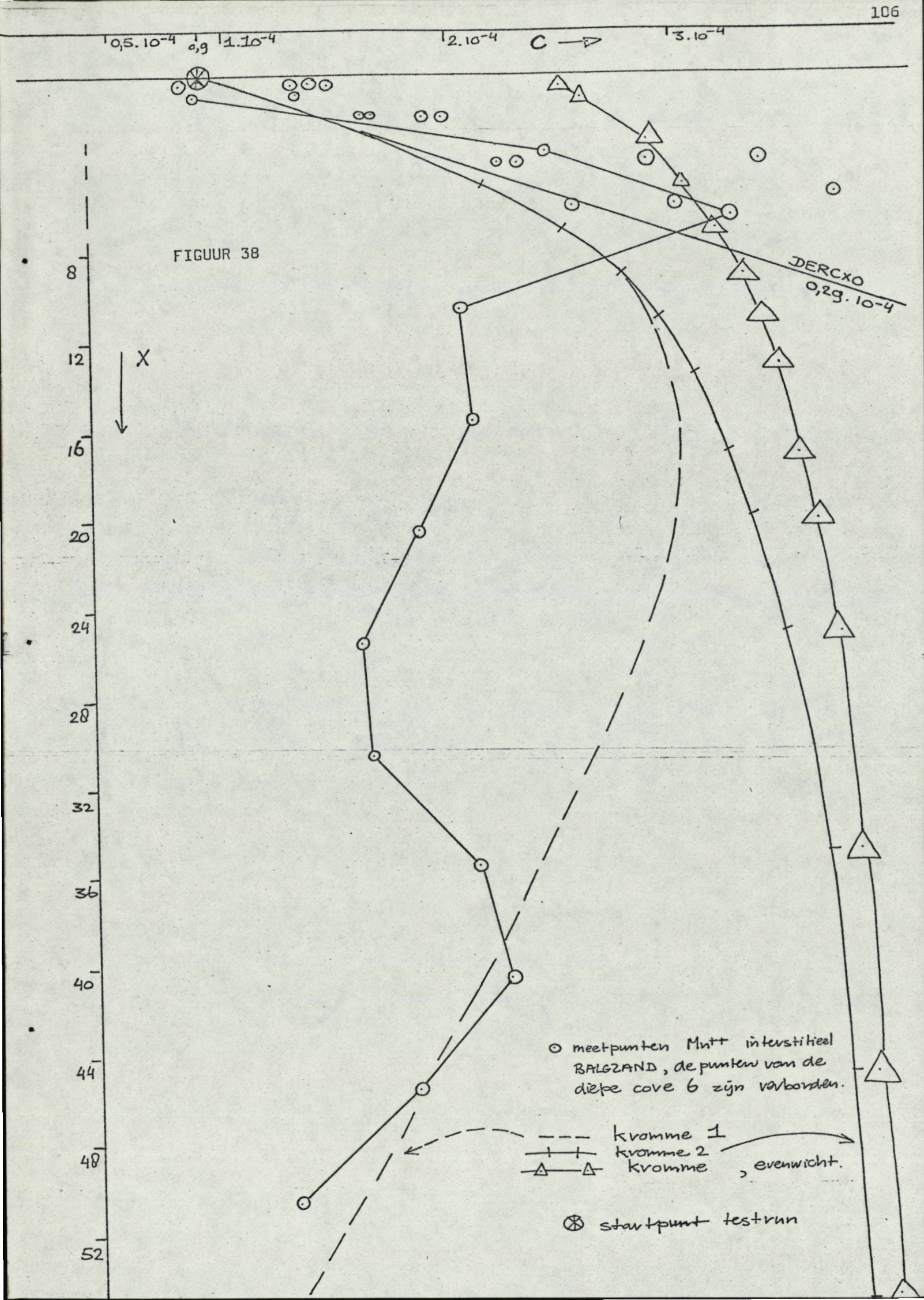
FIGUUR 35 FLOWSHEET DIFFU

FIGUUR 36



FIGUUR 37




0,5.10-4
0,9
1.10-4
2.10-4
C
3.10-4
FIGUUR 38
DERCXO
0,29.10-4
X
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
meetpunten Mn++ interstitieel BALGZAND, de punten van de diepe cove 6 zijn verbonden.
kromme 1
kromme 2
kromme , evenwicht.
startpunt testrun

6.9 REFERENTIES

ABRAHAMSE, J.W. JOENJE & N. VAN LEEUWEN - SEELT, 1976 Waddenzee. De Lange/van Leer B.V., Deventer

ALBERS, J.M. de Cb., 1977. Onderzoek aan een computerprogramma voor het schatten van parameters van een multi-exponentieel model. Kandidaats-verslag Technische Natuurkunde T.H. Delft.

ANIKOUCHINE, W.A., 1967. Dissolved chemical substances of compacting marine sediments.- Journ. of Geophys Res. Vol. 72 no. 2.

BAAR, H.J.W. de, 1977. Evenwichtsmodel en Eh-pH meting in recent estuarien sediment. NIOZ, intern verslag 1977 - 3. T.H. Delft, afstudeerscriptie Chomische Technilogie.

BARNES, ROSS o., 1973. An in situ interstitial watersampler for use in an consolidated sediments. -Deop sea Res. 20:1125-1128.

BEAR, F.E., 1964. Chemistry of the soil. Reinold Publ. Corp. N.Y. 2e ed.

BENDER, M.1971. Does upward diffusion supply the excess manganese in pelagic sediments ? - Jour. of Geophys.Res. 76:4212-4215.

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

BERNER, R.A. 1971. Principals of chemical sedimentology. McGraw-Hill, N.Y.: 220 - 223.

———, 1974. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogem, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments. In: E.D. Goldberg The Sea. Wiley - Interscience, 5: 427 - 450.

———, 1975. Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. - Amer. Jour. of Sc., 275: 88-96.

———, 1976. The benthic boundery layer from the viewpoint of the geo-chemist. In: Me Cave; The benthic boundery layer. Pergamon Press, New York.

BERGER, W.H. & G.R. HEATH, 1968. Vertical mixing in pelagic sediments. Jour. Marine Res., 26: 134 - 143.

BERGSETH, H., B.R. Singh & A. STUANES, 1974. Deviation from equivalent ion-exchange in humus material using $^{89}Sr^{++}$ for determination of cation exchange capacity. - Colloid & Polymer Sc., 252 - 555 - 557.

BILLINGS, G.K. & P.C. RAGLAND, 1968. Geo-chemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments South of Belize (British Honduras).- Chem. Geol., 3: 135-153.

BOS, V, 1975A. Enige aspecten van de mobilisatie van metalen in sediment van de Waddenzee. NIOZ, Werkgroep verontreiniging.

———, 1975B. Enige aspecten van de vorming van ijzermangaannodules in het diepzee milieu. NIOZ, werkgroep verontreiniging.

BRICKER, O., 1965. Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25^oC and one atmosphere total pressure.- Am.Mineral. 50: 1296-1354.

CALVERT, S.E. & N.B. PRICE, 1972. Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the pore waters of the marine sediments. - Earth and Planet. Sc. Ltr. 16: 245 - 249.

CHESTER, R. and M.J. HUGHES, 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. - Checm. Geol. Elsevier. Publ. Co. Amsterdam. 2: 249-262.

COCHRAN, J.K. & J.K. OSMOND, 1974. Gamma,spectrometry of the deep sea cores and sediment accumulation rates. - Deep sea Res, 21: 721 - 737.

DAVIS, R.B. & R.W. DOYLE, 1969. A piston corer for upper sediment in lakes. - LIMNOL & Ocean. 14: 643 - 648.

DAVIS, R.B., 1974. Tubificids alter profiles of redox potential and pH in profundal lake sediments. - Limnol & Ocean., 19: 342 -347.

DEVINE, S.W., R.E. FARREL JR. & G.K. BILLINGS, 1973. The significance of ion-exchange to interstitial solutions in clayey sediments.- Chem. Geol., 12: 219 - 228.

DUCHART P., CALVERT S.E. & PRICE N.B. 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. - Limnol & Ocean., 18(4): 605 - 610.

DUINKER, J.C., G.T.M. van ECK & R.F.M. NOLTING, 1974. On the behaviour of copper, sinc, iron and manganese, and evidence for mobilization processes in the Dutch Wadden Sea. - Neth. Jour. of Sea Res. 8 (2-3): 214 - 293.

DUINKER J.C., & R.F. NOLTING, 1976. Distribution model for particulate trace metlas in the Rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea. - Neth. Jour. of Sea Res. 10 (1): 1-43.

DUURSMA, E.K., 1966. The mobility of compounds in sediments in relation to exchange between bottom and supernatant water. Proceedings of an I.B.P. symposium, 10.16.1966.

DYER K.R., 1972. Sedimentation in setuaries. In: BARNES & GREEN The estuarine environment.

ECK B. VAN , 1974. Onderzoek naar het gedrag van koper, zink mangaan en ijzer in the westelijke Waddenzee. Intern verslag NIOZ. 12.

ELDERFIELD A., & A. HEPWORTH, 1975. Diagenesis of metals and pollution in estuaries. - Marine Pollution Bull., 6: 6.

FANNING K.A. & M.E.Q. PILSON, 1971. Interstitial silica and pH in marine sediment: Some effects of sampling procedures. - Science 173: 1228 - 1230.

———, 1974. The diffusion of dissolved silica out of deep sea sediments. - Jour. Geophys. Res., 79: 1293 - 1297.

FORSTNER, U. & H.E. REINECK, 1974. Die Anreicherung von Spurenelementen in den rezenten Sedimenten eines Profilkerns aus der Deutschen Bucht. - Senncken bergiana marit 6 (2): 175 - 184.

GARRELS, R.M. R.M. DREYER & A.L. HOWLAND, 1949. Diffusion of ions through intergranular spaces in water - saturated rocks. - Bull. of the Geol. Soc. of Amer. , 66: 1809 - 1828.

------, C.L. CHRIST, 1965. Solutions, Minerals and Equilibria - Harper and Row N.Y.

GJESSING E.T., 1966. Humic substances in natural water: Methods for separation and characterization. In: H.L. Golterman & R.S. Clymo. Chem. Environment in the aquatic habitat. N.V.NH. Uitgeversmij. Amsterdam: 191 - 201.

GLASBY G.P., 1972. The nature of the iron oxide phase of marine manganese nodules. - New Zealand Jour. of Sc., 15: 232 - 239.

------, 1973. Interstitial waters in marine and lacustine sediments. - Jour. of the Royal Society of New Zealand, 3: 43 - 59.

------, 1974. Mechanisms of incorporation of manganese and associated trace elements in marine manganese nodules. - Oceangr. mar. biol. An. Rev., 12: 11-40.

GOLDBERG, E.D. 1957. Bio-chemistry of trace-metals. In: J.W. HEDGPETH. Treatise on marine ecology and paleaoecology, Vol. I. Geol. Soc. Am. Mem. 67, 345- 357.

GOLTERMAN, H.L. & R.S. CLYMO, 1966. Chemical environment in the aquatic habitat. N.V. NH. Uitgeversmij, Amsterdam.

GRAVELAND, A., 1971. Verwijdering van mangaan uit grondwater, diss. T.H. Delft - Dum. N.V. Delft.

GROOT, A.J. de 1963. Mangaantoestand van Nederlandse en Duitse Holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodengenese. - Verslag Landbouwk. onderz. Wageningen, 69.7.

GROOT, A.J. de & E. ALLERSMA, 1975. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: Heavy Metals in the aquatic environment. Pergamon Press., 85 - 95.

GUPTA, S.K. & K.Y. CHEN, 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near-shore sediments. -Environmental letters. 10 (2) : 129 - 158.

HAL, VAN 1975. Rapport student onderzoek. NIOZ Werkgroep verontreiniging.

HALLBERG, R.O., R.E. BÄGLANDER, A.G. ENGVALL & F.E. SCHIPPEL, 1972. Methode for studying geo-chemistry of sediment-water interface. - Ambio. 1:71-72.

HALLBERG, R.O., 1974. Metal distribution along a profile of inter-tidal area. - Estuarine and coastal marine science , 2: 153-170

HEM, J.D. 1975. Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment (G.F. LEE). In: Heavy Metals in the aquatic environment, Pergamon Press, 149 - 153.

HESSLEIN, R.H., 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. - Limnol & Ocean.

HOLDREN G.N. Jr. O.P. BRICKER & G. MATISOFF, 1975. A model for the control of dissolved manganese in the interstitial waters of Cheseapeake Bay. In T.M. Church. Matine Chem. in the Coastal Environment. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 18: 364 - 381.

INGERSON, E., 1962. Clays and Clay minerals. Perg. Press Vol 9.

KHARAKA, Y.K. ET.AL., 1973. SPLMNEQ: Solution- mineral- equilibrium computations. - California University.

JONES, A.S.G., 1972. A partial geo-chemical study of shallow marine sediments, Cardigan Bay (Whales). - Marine Geology 12: 313 - 333.

KLINKENBERG, J. 1951. Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks. - Geol. Soc. Am. Bull. 62:559.

KRAUSKOPF, K.B., 1956. Factors controlling the concentration of 13 rare metals in sea water. - Geochim. Cosmochim. Acta 9: 1-34.

LAI, M.T. & M.M. MORTLAND, 1962. Self-diffusion of exchangeable cations in bentonite. In E. INGERSON. Clays and clayminerals Perg. Press. 9: 229 - 247.

LASAGA, A.C. & H.D. HOLLAND, 1976. Mathematical aspects of non-steady-state diagenesis. - Geochim, Cosmochim. Acta 40: 257-266.

LEEUW, DEN BOUTER, J.A. DE & L.H. DE NIE, 1976. FYSISCH-technische scheidingsmethoden voor homogene en heterogene systemen. Dum. Delft.

LERMAN A., 1975. Maintenance of steady state in oceanic sediments, - Amer. Jour of Sc. 275.: 609 - 635.

LEVY, Y, 1974. Chemical changes in interstitial water from the Bardawill Lagoon, Northern Synai. - Jour. of Sed. Petr. 44(4): 1296 - 1304.

LI, Y.H., J. BISHOFF & G. MATHIEU, 1969. The migration of manganese in the arctic basis sediment, - Earth & Planet. Sc. Ltr. 7: 265-270.

LYNN, D.C. & E. BONATTI, 1965. Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. - Marine Geol. 3: 457 - 474.

MANHEIM, F. 1966. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. - Geol. Survey Res. C. 256-261.

———, 1970. The diffusion of ions in unconsolidated sediments. - Earth and Planet. sc. Ltr. 9: 307 - 309.

MANHEIM F. & K.M. CHAN, 1971. Interstitial waters of Black Sea sediments. New Data and Review. Woods Hole Ocean. Inst. Contr, no. 2621.

MANHEIM F.T. 1972. Disposable syringe techniques obtaining small quantities of pore water from unconsolidated sediments. - Jour. Sed. Petrol. 38: 666-668.

———, 1974. Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: discussion and comment on the current state of interstitial water studies. - Clays & clayminerals 22: 337 - 343.

———, 1976. Interstitial waters of marine sediments. In: J.R. Riley & R. CHESTER. Chemical Oceanography. Ac. Press. N.Y. 6: 115-186.

MAYER, M.L. 1976. Chemical water sampling in lakes ans sediments with dialysis bags. - Limnol & Ocean.

MCMILLAN, R.B. 1970. Composition of interstitial waters of marine sediments: temperature of squeezing effect. - Science 167: 1245.

MEADE, R.G. 1972. Transport and deposition of sediments in estuaries. - The Geol. Soc. of Amer. 133: 91.-110.

MORGAN J.J. 1967. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: S.D. FAUST & I.V. HUNTER. Principals and applications of water chemistry, Wiley, New York.

MORSE, J.W., 1974A. Calculation of diffusive fluxes across the sediment/water interface. - Jour. of Geoohys Res. 33: 5045-5048.

———, 1974B. Tidal pumping as possible major transport mechanism of surface active dissolved constituence of interstitial waters. - Jour. Geophys. Res.

MORTIMER, C.H. 1941, The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. - Jour. Ecol. 29: 280 - 329, 30: 147 - 201.

NOCHOLS, F.H. 1974. Sediment turnover by a deposit feeding polychaete. - Limnol & Ocean Vol 19 (6): 945 - 950.

OKNINA, N.V. 1963. Formirovaniye inzhenerno-gelogiches-kikh svoistv glinistykh porod v protsesse litogeneza (engineering geological properties of clayey rocks during lithogenesis) Lab. Gidrogeol. Problem Trudy 20:205.

PIOTROWICZ, S.R., B.J. RAY ET. AL. 1972. Trace metal enrichment in the Sea-Surface Microlayer - Journ. of Geophys Res. 77(27) 5243-5254.

POSTMA, H. 1954. Hydrography of the Dutch Wadden Sea. - Arch. Neerl. de Zool. - Tome X, 4e Livraison.

POVOLEDO, D. & H.L. GOLTERMAN, 1972. Humic substances. Their structure and function in the biosphere. PUDOC. Wageningen.

PRESLEY, B.J., R.R. BROOKS & I.R. KAPLAN, 1967. Manganese and related elements in the interstitial waters of marine sediments. - Science 158: 906 - 909.

PRESLEY, B.J., Y. KOLODNY ET.AL.,1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet. British Columbia - II. Trace elements

distribution in interstitial water and sediment. - Geochim, Cosmo chim. Acta. 36: 1073 - 1090.

PRICE, N.B. 1967. Some geochemical observations on manganese iron oxide nodules from different depth environments.- Marine Geol. 5: 511- 538.

------, 1976. Chemical diagenesis in sediments. In: J.P. Riley and R. Chester. Chemical Oceanography Ac. Press. N.Y. 6: 1-59.

RAMM, A.E. & D.A. BELLA, 1974. Sulfide production in anaerobic micro-:osms. Limnol & Ocean. 19: 110 - 118.

REDEKER, J.P.M. 1975. Verslag van werkzaamheden. NIOZ, Werkgroep Verontreiniging.

REEBURGH, W.S. 1967. An improved interstitial water sampler. - Limnol & Oceal 12: 163-164.

RHOADS D.C. 1967. Biogenic re-working of inter-tidal and sub-tidal sediments in Barnstable Harbor and Buzzards Bay, Mass. - Jour. Geol. 1975: 461 - 476

------, 1974. Organism - sediment relations on the muddy sea floor. - Oceanogr. Mar. Biol. Am. Rev. Ed. Harold Barnes 12: 263 -300.

RHOADS, D.C. & D.K. YOUNG, 1971. Animal sediment relations in Cape God Bay Mass. II Reworking by Molpadia OOlitica. - Mar. Biol. II, 255 - 261.

RICHARDS, A.F. T.J. HIRST & J.M. PARKS, 1974. Bulk density water content relationships in marine silt and clays.- Jour. Sea Petrol. 44 (4): 1004 - 1009.

RIEDL, R., 1971. Energy exchange at the bottom/water interface.- Thalassia Jugoslavica 7 (1): 329 - 339.

------, & R. MACHAN, 1972. Hydrodynamic patters in lotic and intertidal sands and their bioclimatological implications. - Marine Biology 13 179 - 209.

RIEDL, R.J. N. HUANG & R. MANCHAN, 1972. The subtidal pump: A mechanism of intersititial water exchange by wave action.- Mar. Biol. 13: 210 - 221.

ROBBINS, J.A. & J. GUSTINES, 1976. A squeezer for efficient extraction of pore waters from small volumes of anoxic sediment. - Limnol & Ocean

ROBERSON, H.E., 1974. Early diagenesis: expansible spol-clay water reactions. Jour. Geol Petrol 44 (2) : 441-449.

ROSENBAUM, M.S. 1976. Effect of compaction on the pore fluid chemistry of montmorillonite. - Clays and clayminerals 24: 118-121.

ROSANOV, A.G., I.I. VOLKOV & T.A. YAGODINSKAYA, 1971. Forms of iron in surface layer of Black Sea sediments. In: Degens E.T. & D.A. Ross Black Sea Geology, Chemistry & Biology. (1974)

RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M. 1974. Transport van reactief silicaat uit Waddenzee sediment naar het bovenstaande water.- Intern rapport NIOZ, 1974. 11.

SAWNHEY, B.L., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals. - Clays and clayminerals 20: 93-100.

SAYLES, F.L., F.T. MANHEIM & K.M. CHAN, 1970. Interstitial water studies on small core samples. 69 4^{1} - D.S.D.P. unit repts. vol IV.

SAYLES F.L. & F.T. MANHEIM, 1975. Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: results from the D.S.D.P. - Geochim. Cosmochim. Act. 39: 103- 127.

SAYLES, F.L., P.C. MANGELSDORF JR. T.R.S. WILSON & D.N. HUME, 1976. A sampler for the in situ collection of marine sedimentary pore waters. Deep-sea res. 23: 259 - 264.

SCHMIDT H.E. & R. MACHAN, 1975. Continuous Eh-recordings in sediment columns. - Helgolander Wiss. Meeresunters. 27: 101 - 107.

SCHUILING R.D., 1970. Milieuverontreiniging op wereldschaal, Geochemisch b beschouwd. - Chemisch weekblad 16.

SHELDON, R.W., T.P.T. EVELYN & T.R. PARSON, 1967. On the occurence formation of small particles in sea-water. - Limnol & Ocean 12 (3): 367 - 373.

SHELDON R.W., 1968. Sedimentation in the estuary of the river Crough Essex, England. - Limnol & Ocean 13: 72-83.

SHISKINA O.V., 1966. kopredelenuyu intensivnosti obmena khimicheskimi elementami na granitse razdela pridonnye vidy-marskiye osadki (On the rate of exchange of chemical elements at the boundery bottom water sediment). Okeanograf. Komissiya Trudy (1966) 26.

SIEVER, R. 1962. A squeezer for extracting interstitial waters from modern sediment. - Jour. Sed. Petrol. 32: 329 - 331.

SKEMPTON. A.W., 1970. The consolidation of clays bij gravitational compaction. - Q.J. Geol. Soc. London. 125 - : 373 - 411.

STILLER, M.I., I. CARMI & K.O. MUNNICH, 1975. Watertransport through Lake Kinneret sediments traced by tritium.- Earth & Planet Sc. Ltr. 25: 297-304.

STRAATEN. L.J.M.VAN & Ph. H KEUNEN, 1957. Accumulation of fine grained sediment in the Dutch Wadden Sea. - Geol. Mijnbouw 19: 329 -354.

STUMM W. & J.J. MORGAN 1970. Aquatic chemistry Wiley N.Y.

THORNBER, M.R. 1975. Supergene alteration of sulfides II. A chemical study of the Kambalda nickel deposits.- Chem. Geol. 15:117-144.

THORSTENSON, D.C., 1970. Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters.- Geochim, Cosmochim. Acta 34: 745-770.

TOTH, S.J., 1964. Colloid Chemistry of soils. In: F.E. BEAR. Chemistry of the soil. Reynold Publ. Corp. N.Y. 2e ed. 85-105.

VANDERBURGHT, J.P., R. WOLLAST & G. BILLEN, 1975. MASS. Transfer in disturbed sediments. In : J.C.J. NIHOUL Mathematical models of Continental Seas. Institute of Methematics Liege (Belgium).

VEENSTRA, H. 1976. Getijdelandschap: Structuur en Dynamiek. in: J. ABRAHAMSE, W. JOENJE & E.I. VAN LEEUWEN-SEELT. Waddenzee. de Lange/van Lee b.v. Deventer: 19-45.

VOLKOV, I.I. & L.S. FOMINA 1972. Influence of organic material in processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deep-water sediments of Black Sea. in : E.T. DEGENS & D.A. ROSS, Black-Sea Geology, Chemistry & Biology (1974): 456-476.

VOSJAN, J.H. 1975. Ecologische en physiologische aspecten van bacteriële sulfaatreductie in het Waddenzeegebied. Diss. R.U. Groningen.

WAYMAN, C.H. 1967. Adsorption on clay mineral surfaces. In: S.D. FAUST I.V. HUNTER, Principles and application s of water chemistry. Wiley, N.Y. : 127 - 167.

WEYDEN, C.H. VAN DER, M.J.H.L. ARNOLDUS & G.J. MEURS, 19 . Desorption of metals suspended material in estuaries. Vening Meinesz Lab. Dept. of Geochemistry R.U. Utrecht.

WIKLANDER L. 1964. Cation and Anion exchange phenomena in: F.E. BEAR Chemistry of the soil. Reynold Publ. Co. New York: 107-148.

WISSE & FREYE, 1976. Humuszuren. Rapport werkgroep milieu chemie. V.U. Amsterdam.

WOLFE, D.A., F.A. CROSS & C.D. JENNINGS, 1973. The flux of Mn, Fe and Zn in an estuarine eco-system. In: Radioactive cont. of the marine environment, symp. Seattle, 1972 IAEA pp. 159-175,

ZATENATSKAYA, N.P. 1965. Eksperimental'nye dannye po diffuzii solei v glinisty porod v protsesse litogeneza (Experimental data on diffusion of salts in clayey rocks), in: Postsedimentatsionnye izmeneniya chetvertichnykh i pliotsenovykh glinistykh otlozhenii Bakinskogo arkhipelaga ed. N.M. Strakhov (Nauka, Moscow 1965).

ZSOLNAY, A, 1971. Diagenesis as a function of redox conditions in nature: A comparative survey of certain organic and inorganic compounds in an oxic and anoxic Baltic Basi - Kieler Meeres-forschungen Band XXVII heft 2.