

Uit b zijn twee soorten organische fosforverbindingen af te leiden:

- resistente organische verbindingen: 0,06% P (10% van het gehalte aan totaal fosfor).
- makkelijk hydrolyseerbare verbindingen, eventueel polyfosfaten: 0,03% P (5% van het gehalte aan totaal fosfor).

c. IJzer en aluminium gebonden fosfaten

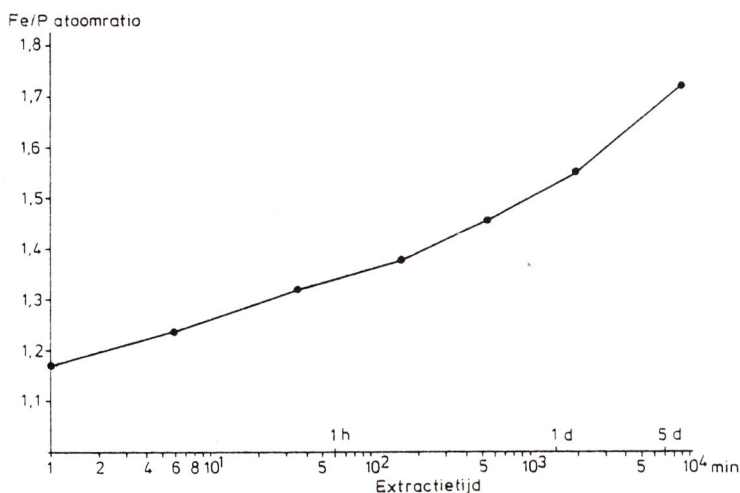
info	geëxtraheerde bindingsvormen	gehalte aan geëxtraheerd fosfor (%P)
extractie I b	Fe- en Al-gebonden fosfaat	0,41
extractie II b+d	Fe- en Al-gebonden fosfaat + grotendeels de resistente organische fosforverbindingen: 0,46 - 0,03 =	0,43
extractie III 2 0,01 M HCl, 24 uur	Fe- en Al-gebonden fosfaat, uitw. fosfaat, calcië gebonden fosfaat en labiel organisch fosfor: 0,46 - 0,09 =	0,37
extractie IV b	Fe- en Al-gebonden fosfaat en calcië gebonden fosfaat: 0,41 - 0,04 =	0,37
extractie V 2	Fe- en Al-gebonden fosfaat, uitwisselbaar fosfaat en calcië gebonden fosfaat: 0,47 - 0,06 =	0,41
extractie VI 1	idem als extractie III 2: 0,50-0,09 =	0,41
extractie VI 2	idem als extractie III 2: 0,45-0,09 =	0,36
extractie VII 1	idem als extractie III 2: 0,42-0,09 =	0,33
extractie VII 2	Fe- en Al-gebonden fosfaat, uitw. fosfaat en labiel organisch fosfor: 0,37-0,05 =	0,32

Opmerkingen:

1. De aard van het Fe- en Al-gebonden fosfaat is blijkbaar zodanig, dat de hydroxylamine en de dithioniet plus Na-citraat extracties van extractieprocedure II, beide een variabel deel van het totaal extraheren. Daarom is alleen de som van extracties II b en d beschouwd.
2. Het gehalte aan fosfaat in het residu van extractie VII 1 is nog zo hoog, dat waarschijnlijk niet al het Fe- en Al-gebonden fosfaat geëxtraheerd is. De extractietijd en zuurgraad ondersteunen dit.

3. Ook in extractie VII 2 is het gehalte aan fosfaat in het residu nog hoog. De extractie is vermoedelijk ongeschikt omdat neerslagvorming en/of adsorptie aan het aanwezige carbonaat optreden.

Uit bovenstaande blijkt dat het gehalte aan Fe- en Al-gebonden fosfaat 0,36 tot 0,43% P bedraagt, waarvan 0,41% (70% van het gehalte aan totaal fosfor) de best mogelijke schatting is. Uit de concentraties van aluminium in de extracten valt op te maken, dat Al-fosfaten totaal geen rol spelen en dat, gezien de Fe/P atoomratio, eerder van een discrete Fe-P-verbinding dan van fosfaat geadsorbeerd aan ijzeroxyden en -hydroxyden gesproken kan worden. Dit wordt geïllustreerd met figuur 3, waarin als voorbeeld de oploscurve tijdens extractie met 0,1 M HCl is weergegeven. Merk op dat de verhouding de eerste minuten laag is, doordat losgebonden fosfaat vrijkomt en na enkele dagen vrij sterk stijgt, doordat ijzer(hydr)oxyden beginnen op te lossen.



Figuur 3. Het verloop van de Fe/P atoomratio in de tijd tijdens extractie met 0,1 M HCl.

d. Calcium-fosfaten

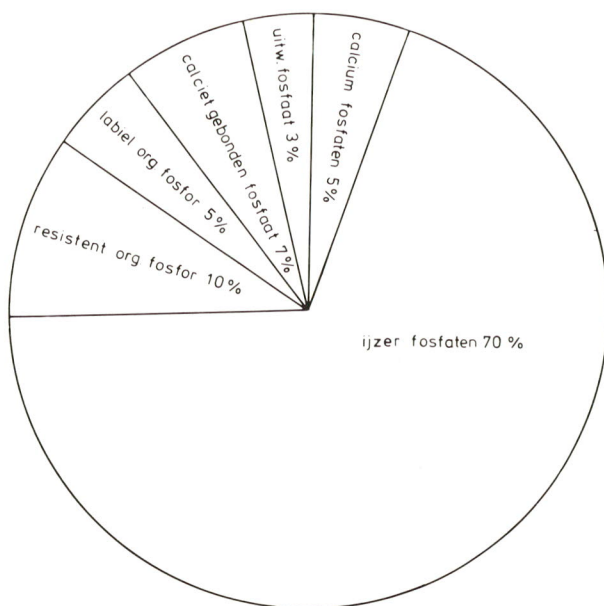
info	geëxtraheerde bindingsvormen	gehalte aan ge-extraheerd fosfor (%P)
extractie I d	Ca-gebonden fosfaat	0,03
extractie IV c	Ca-gebonden fosfaat	0,01
extractie VII	Het verschil is het Ca-gebonden fosfaat =	
1 + 2	0,42 - 0,37 =	0,05

Het percentage calciumfosfaten bedraagt vermoedelijk 0,03% P (5% van het gehalte aan totaal fosfor).

e. Overige fosforverbindingen

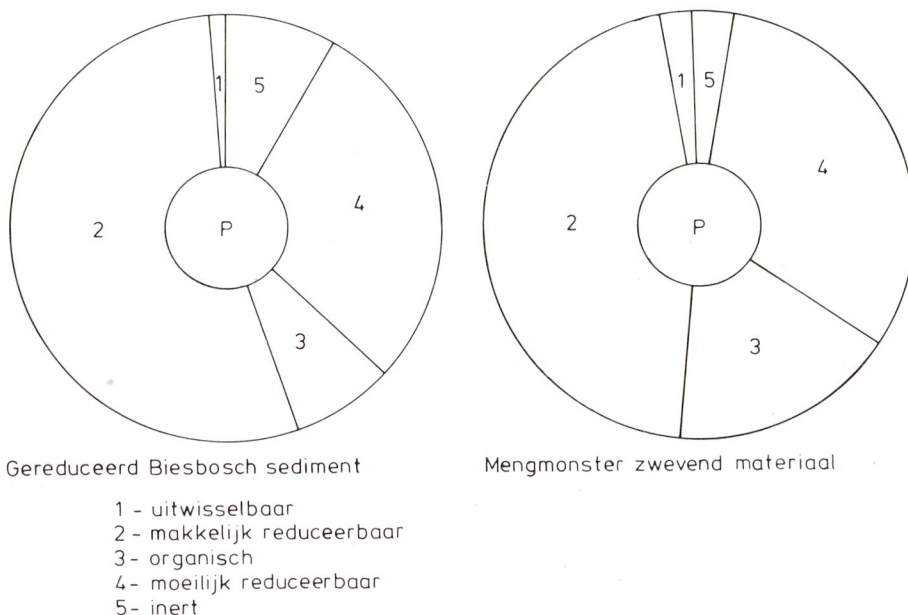
Wanneer het verschil in gehalte aan totaal fosfor via XRF resp. via spectrofotometrie bepaald niet aan methodische verschillen te danken is, bedraagt dit gehalte $0,70 - 0,59 = 0,11\%$ P.

Bovenstaande discussie van de resultaten leidt tot de conclusie, dat fosfor in zwevend materiaal in zes bindingsvormen voorkomt. Voor het gebruikte mengmonster zijn de resultaten, uitgedrukt als percentage van het gehalte aan totaal fosfor, uitgezet in figuur 4.



Figuur 4. De bindingsvormen van fosfor in het mengmonster zwevend materiaal.

Vergeleken met de resultaten van het standaardmonster Rhooon (gereduceerd bodemslib uit de Biesbosch) (40), blijkt er een redelijke mate van overeenkomst te zijn (zie figuur 5).



Figuur 5. De bindingsvormen van fosfor in het mengmonster zwevend materiaal en gereduceerd Biesbosch sediment.

III.4.2 Evaluatie van de extractieprocedures

Evaluatie van de extractieprocedures leidt al snel tot de conclusie, dat extractieprocedure I (20), aangevuld met de bepaling van het gehalte aan totaal fosfor in het NaOH extract, een goed schema is. Wanneer echter meerdere losgebonden vormen van fosfor bepaald moeten worden, zijn verdere aanvullingen noodzakelijk.

T.a.v. de andere procedures volgen hier nog enige kanttekeningen:

- Extractie II

De hoge gehalten aan natrium en kalium zijn vermoedelijk analysefouten. Zowel de extractieprocedure als de analyses bleken moeilijk uitvoerbaar.

- Extractie III

Ook hier zijn de hoge gehalten aan natrium en kalium vermoedelijk analysefouten, al wijzen de resultaten van de eerste extractie mogelijk ook op afbraak van albiet.

- Extractie IV

Extractieprocedures I en IV beogen beide dezelfde vormen van fosfor te extraheren. De twee procedures verschillen op de volgende punten:

- de eerste extractie van procedure IV verwijdert geen carbonaten.
- tijdens de tweede extractie van procedure IV kan resorptie een rol spelen, omdat het carbonaat dan nog aanwezig is.
- tijdens de derde extractie van procedure I worden vermoedelijk kleimineralen aangetast.

- Extractie V

Bij deze procedure gaf de fosforbepaling nogal wat problemen. In tegenstelling tot de resultaten van anderen, bleek het door oxalaat geëxtraheerde gehalte aan fosfaat lager dan het door CDB geëxtraheerde gehalte. Ook het gehalte aan fosfor in het residu bleek hoog te zijn. Vermoedelijk is deze extractieprocedure niet geheel juist uitgevoerd, hoewel de reproduceerbaarheid goed was.

- Extractie VI

In tegenstelling tot de resultaten van andere onderzoekers (45) (50), extraheert de tweede extractie ook een groot deel van het gehalte aan totaal fosfor. De oorzaak van het feit dat deze extractie in zeer kalkrijke sedimenten weinig fosfaat extraheert, zou adsorptie van fosfaat aan het gevormde calciumfluoride kunnen zijn.

- Extractie VII

De zuurgraad en de korte extractietijd maken de eerste extractie vermoedelijk ongeschikt. Omdat het carbonaat niet verwijderd is, is ook de tweede extractie vermoedelijk ongeschikt.

III.4.3 Hydrolyse van organische fosforverbindingen

In de extractieprocedures II, IV en V wordt de bepaling van orthofosfaat uitgevoerd volgens de methode van Watanabe and Olsen (48); de gebruikte extractiemiddelen staan namelijk geen bepaling volgens eigen voorschrift toe. Duidelijk blijkt, dat bij procedure II a en IV a minder losgebonden fosfor wordt gevonden dan bij bijvoorbeeld I a en VIII. Dit kan zowel aan de extractievloeistoffen als aan de analysemethoden liggen.

Bij de methode van Watanabe and Olsen wordt het gevormde fosformolybdeen-zuur, alvorens gereduceerd te worden, in een organische fase afgescheiden van de waterfase. Hierdoor kan minder hydrolyse van labiele organische fosforverbindingen plaatsvinden.

In dit onderzoek zijn drie feiten naar voren gekomen die wijzen op hydrolyse:

- de gehalten aan chlorofyl wijzen op een hoger gehalte aan organisch fosfor dan in de extracten werd gevonden.
- toegepast op over 0,45 μm gefiltreerd oppervlaktewater, gaven de twee orthofosfaat-analysemethoden direct na filtratie verschillende resultaten. Dit verschil verdween langzamerhand bij langer bewaren van het monster.
- de hoeveelheid fosfor in de extracten plus residu is in procedure II, IV en V lager dan de beginhoeveelheid. Dit klopt als wordt aangenomen dat tijdens de orthofosfaatanalyse (volgens Watanabe and Olsen) organische fosforverbindingen niet worden bepaald, omdat ze in de (weggegooide) waterfase achterblijven.

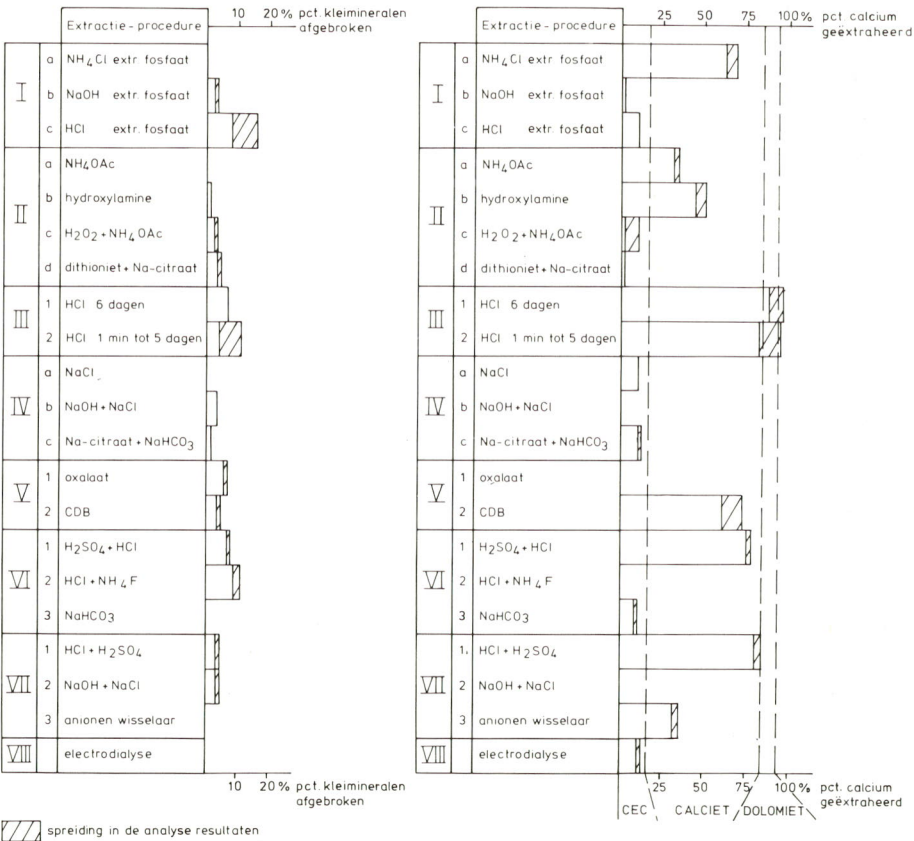
Ook Rigler (39) heeft gewezen op de mogelijkheid, dat de gebruikelijke orthofosfaatbepalingen méér bepalen dan alleen orthofosfaat. Velen (zie bijvoorbeeld het overzichtsartikel van Chamberlain and Shapiro (7)) betwijfelen echter of labiele verbindingen wel een rol spelen.

Een voorzichtige conclusie mag zijn dat vermoedelijk hydrolyse optreedt. Als men bij dit type sediment de hoeveelheid uitwisselbaar fosfaat wil bepalen, verdient de methode van Watanabe and Olsen de voorkeur. Dit wordt veroorzaakt doordat na extractie, naast het uitwisselbaar fosfaat zeer labiele organische verbindingen en/of polyfosfaten aanwezig zijn, welke met de gebruikelijke methoden worden meebepaald.

III.4.4 Afbraak van carbonaten en kleimineralen

Figuur 6 geeft een overzicht van de geëxtraheerde gehalten aan kleimineralen. De belangrijkste conclusie is, dat tijdens alle extractieprocedures de afbraak van kleimineralen beperkt blijft tot 10 à 15%.

Figuur 6 geeft tevens een overzicht van het geëxtraheerde gehalte aan calcium. Van het mengmonster ging in extractieprocedure I tijdens de eerste extractie niet al het calcië in oplossing. In andere gevallen loste wel al het calcië op. In extractieprocedure II (NH₄OAc) en VII (anionenwisselaar) wordt niet alleen het gehalte aan uitwisselbaar calcium bepaald, maar lost ook een gedeelte van het calcië op. De extractieprocedures IV (NaCl) en VIII (electrodialyse) bepalen alleen het uitwisselbaar calcium. Tijdens ex-



Figuur 6. Overzicht van de percentages geëxtraheerd aluminium en calcium.

tractie met 0,1 M zoutzuur (procedure III) lost ook het dolomiet op. Door de vorming van calciumoxalaat wordt in de eerste extractie van procedure V geen calcium gevonden. De zure extracties van procedure VI en VII tenslotte extraheren het calciëet volledig.

III.5 Conclusies

Uit dit hoofdstuk kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- de chemische en mineralogische samenstelling van een representatief mengmonster zwevend materiaal van de Rijn werd bepaald. De kleimineralen (illiet 20%, smectiet 10%, kaoliniet 3%) tesamen vormen de belangrijkste component, gevolgd door kwarts (24%), organisch materiaal (18%) en calciëet (8%). Verder zijn nog aanwezig K-veldspaat (4%), albiet (3%), ijzer-oxyden en -hydroxyden (2,5%), dolomiet (2%), coatings (2%) en uitwisselbare kationen, tesamen 1%.
- ter bepaling van de bindingsvormen van fosfor in het zwevend materiaal, werden drie extractieschema's en 11 losse extracties uitgevoerd. Het navolgende extractieschema bleek geschikt voor de bepaling van de verschillende bindingsvormen van fosfor in zwevend materiaal:

Bindingsvorm

Extractieprocedure

I uitwisselbaar fosfaat:

electrodialyse volgens (27) (36) of extractie met 0,5 M NaCl gedurende 30 min, gevolgd door bepaling van orthofosfaat volgens (48).

II A. calciëet gebonden fosfaat en gemakkelijke hydrolyseerbaar fosfor:

extractie met 1 M NH_4Cl -pH7 gedurende 2 x 30 min, gevolgd door de normale orthofosfaatbepaling en de bepaling volgens (48). Het verschil is het hydrolyseerbaar fosfor. Het calciëet gebonden fosfaat wordt gevonden door van de bepaling volgens (48) het uitwisselbaar fosfaat af te trekken.

B. resistent organisch fosfor:

extractie met 0,1 M NaOH gedurende 24 uur, gevolgd door bepaling van totaal fosfor en orthofosfaat. Het verschil is het percentage resistent organisch fosfor.

Fe- en Al-gebonden fosfaat: orthofosfaat gehalte in het NaOH extract.

C. Ca-gebonden fosfaat: extractie met 0,5 M HCl gedurende 24 uur,
gevolgd door de normale bepaling van orthofosfaat.

- fosfor in zwevend materiaal van de Rijn bestaat voor 70% van het totale gehalte aan fosfor uit ijzer- en aluminiumfosfaten. Vrijwel zeker echter komt alleen een Fe-fosfaat met een Fe/P ratio van 1,5 voor. Van de resterende 30% wordt 15% gevormd door organische fosforverbindingen, 7% is calcië gebonden fosfaat, 5% zijn calciumfosfaten en 3% is uitwisselbaar fosfaat.
- er zijn aanwijzingen voor de aanwezigheid van zeer labiele organische fosforverbindingen, welke onder de omstandigheden van de gebruikelijke orthofosfaatbepaling gehydrolyseerd worden.

III.6 Literatuur

- (1) Abadian, H., and F. Lippmann. X-ray determination of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) suspended in water of the Neckar River, West-Germany. *Environ. Geol.* 1, 313-316, 1976.
- (2) Agemian, H., and A.S.Y. Chau. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst* 101, 761-767, 1976.
- (3) Barrow, N.J., and T.C. Shaw. Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by anion exchange resin. *Geoderma* 18, 309-323, 1977.
- (4) Billings, G.K., and P.C. Ragland. Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). *Chem. Geol.* 3, 135-153, 1968.
- (5) Bromfield, S.M. Phosphate sorbing sites in acid soils. I. An examination of the use of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound phosphated soils. *Aus. J. Soil Res.* 5, 93-102, 1967.
- (6) Bromfield, S.M. The inadequacy of corrections for resorption of phosphate during the extraction of aluminium-bound soil phosphate. *Soil Sci.* 109, 388-390, 1970.
- (7) Chamberlain, W., and J. Shapiro. Phosphate measurements in natural waters - a critique. In: E.J. Griffith, A. Beeton, J.M. Spencer, and D.T. Mitchell (eds.). *Environmental phosphorus handbook*. Wiley, New York, 1973. 718 p.
- (8) Chang, S.C., and M.L. Jackson. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84, 133-144, 1957.
- (9) Chang, S.C., and F.H. Liaw. Separation of aluminium phosphate from iron phosphate in soils. *Science* 136, 386, 1962.
- (10) Chao, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 764-768, 1972.
- (11) Chester, R., and M.J. Hughes. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* 2, 249-262, 1967.
- (12) Cowen, W.F. Available phosphorus in urban runoff and Lake Ontario tributary waters. Ph-D thesis. University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1974.
- (13) Dell, C.I. Vivianite, an authigenic phosphate mineral in Great Lakes sediments. *Proc. 16th Conf. Great Lakes Res.*, 1027-1028, 1973.
- (14) Eck, G.T.M. van. Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de westelijke Waddenzee. N.I.O.Z. publikaties en verslagen 1974-12. Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee, Den Burg, Texel, 1974.
- (15) Eck, G.T.M. van. Handleiding analyse van zwevend materiaal. Vening Meinez. laboratorium afd. Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht, 1978. 46 p.
- (16) Engler, R.P., J.M. Brannon, J. Rose, and G. Bigham. A practical selective extraction procedure for sediment characterization. *Proceedings 168th American Chemical Society National Meeting*, Atlantic City, New Jersey, 1974.
- (17) Fife, C.V. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphorus.
 I *Soil Sci.* 87, 13-21, 1959.
 II *Soil Sci.* 87, 83-88, 1959.
 III *Soil Sci.* 93, 113-123, 1962.
 IV *Soil Sci.* 96, 112-120, 1963.
- (18) Gibbs, R.J. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 829-843, 1977.
- (19) Grim, R.E. *Clay mineralogy*. McGraw Hill, New York, 1953.
- (20) Hieltjes, A.H.M. Eigenschappen en gedrag van fosfaat in sedimenten. Proefschrift Technische Hogeschool Twente, 1980.
- (21) Hieltjes, A.H.M., and L. Lyklema. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9, 405-407, 1980.
- (22) Hofstee, J. en H.J. Fien. *Analyse methoden voor grond, gewas, water en bodemvocht*. Rijksdienst IJsselmeerpolders, Kampen, 1971.
- (23) Holmgren, G.G.S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 210-211, 1967.
- (24) Jackson, M.L. *Soil chemical analysis-Advanced course*. Published by the author, University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1956.
- (25) Jackson, M.L. *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1958.
- (26) Jasmund, K. *Die silicatischen Tonminerale*. Verlag Chemie, Weinheim, 1955.
- (27) Kemp, A.L.W., and A. Murochova. Electrodialysis: a method for extracting available nutrients in Great Lakes sediments. *Proc. 14th Conf. Great Lakes Res.*, 241-251, 1971.

- (28) Khin, A., and G.W. Leeper. Modifications in Chang and Jackson's procedure for fractionating soil phosphorus. *Agrochimica* 4, 246-254, 1960.
- (29) Ku, W.C. Equilibrium adsorption of inorganic phosphate by lake sediments. Ph-D thesis. University of Massachusetts, 1975.
- (30) Li, W.C. Exchangeable inorganic phosphate in lake sediments. Ph-D thesis. University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1973.
- (31) MacKereth, F.J.H. Some chemical observations on post-glacial lake sediments. *Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. B*, 250, 165-213, 1966.
- (32) Malo, B.A. Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 11, 277-282, 1977.
- (33) Nriagu, J.O., and C.I. Dell. Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Am. Mineral.* 59, 934-946, 1974.
- (34) Olsen, J.R., C.V. Cole, F.S. Watanabe, and L.A. Dean. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circ.* 939, 1954.
- (35) Petersen, G.W., and R.B. Corey. A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30, 563-565, 1966.
- (36) Purvis, E.R., and W.J. Hanna. Rapid electrodialysis of soils in dilute boric acid solution. *Soil Sci.* 67, 47-52, 1949.
- (37) Rajendran, N., and C.D. Sutton. Re-sorption of soil phosphate during fractionation. *J. Soil. Sci.* 21, 199-202, 1970.
- (38) Ray, S., H.R. Gault, and C.G. Dodd. The separation of clay minerals from carbonate rocks. *Am. Mineral.* 42, 681-686, 1957.
- (39) Rigler, F.H. Further observations inconsistent with the hypothesis that the molybdenum blue method measures orthophosphate in lake water. *Limnol. Oceanogr.* 13, 7-13, 1968.
- (40) Salomons, W. Zware metalen in het zuid-westelijk Deltagebied. WL-IB rapport R 1051, Waterloopkundig Laboratorium, Delft, 1977.
- (41) Saunders, W.M.H. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. *New Zeal. J. Agric. Res.* 8, 30-57, 1965.
- (42) Smith, A.N. Distinction between iron and aluminum phosphate in Chang and Jackson's procedure for fractionating inorganic soil phosphorus. *Agrochimica* 9, 162-168, 1965.
- (43) Smith, A.N. Corrections for resorption of phosphate during the extraction of aluminium-bound soil phosphate. *Soil Sci.* 113, 55-56, 1972.
- (44) Sorensen, R.C., D.D. Oelsligle, and D. Knudsen. Extraction of Zn, Fe and Mn from soils with 0.1 N hydrochloric acid as affected by soil properties, solution:soil ratio, and length of extraction period. *Soil Sci.* 111, 352-359, 1971.
- (45) Spear, R.D. Release of phosphorus from lake sediments. Ph-D thesis. University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1970.
- (46) Syers, J.K., G.W. Smillie, and J.D.H. Williams. Calcium fluoride formation during extraction of calcareous soils with fluoride: I. Implications to inorganic P fractionation schemes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 20-25, 1972.
- (47) Syers, J.K., R.F. Harris, and D.E. Armstrong. Phosphate chemistry in lake sediments. *J. Environ. Qual.* 2, 1-15, 1973.
- (48) Watanabe, F.S., and S.R. Olsen. Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil. *Soil Sci.* 93, 183-188, 1962.
- (49) Wentz, D.A. Available phosphorus in lake sediments. M.S. Thesis. University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1967.
- (50) Wentz, D.A., and G.F. Lee. Sedimentary phosphorus in lake cores: analytical procedure. *Environ. Sci. Technol.* 3, 750-754, 1969.
- (51) Williams, J.D.H., J.K. Syers, and T.W. Walker. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 736-739, 1967.
- (52) Williams, J.D.H., J.K. Syers, R.F. Harris, and D.E. Armstrong. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 250-255, 1971.
- (53) Williams, J.D.H., J.K. Syers, S.S. Shukla, R.F. Harris, and D.E. Armstrong. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ. Sci. Technol.* 5, 1113-1120, 1971.
- (54) Williams, J.D.H., J.K. Syers, D.E. Armstrong, and R.F. Harris. Characterization of inorganic phosphate in non-calcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 556-561, 1971.

IV.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt aandacht besteed aan bemonstering, analyse en chemische en mineralogische samenstelling van het zwevend materiaal. Daarnaast wordt gekeken naar de processen welke de samenstelling beïnvloeden. Daarbij wordt elk monster afzonderlijk beschouwd, dit in tegenstelling tot het vorige hoofdstuk, waarin getracht werd van één (meng)monster de samenstelling te bepalen. Wat dat betreft vertoont dit hoofdstuk dus veel overeenkomst met hoofdstuk II, waarin voor de watersamenstelling ook de gemeten variabelen per monsterpunt en per monster afzonderlijk werden besproken.

De meeste studies aan zwevend materiaal zijn in het mariene milieu uitgevoerd. Veelal staat daarin de samenstelling van het organisch materiaal centraal (zie (5) (6) (11) (16) (30) (31) (45)). Soms echter worden ook de hoofd- en/of spoor-elementen (mee)bepaald (4) (13) (25) (14) (56) (57) (58) (75), of ligt de klemtoon op fosfor (48). Wat het zoete water betreft richten meer studies zich op fosfor (12) (55) (59) (69) (82), maar soms ook op de hoofd- of spoor-elementen (2) (53) (67). In Nederland kunnen genoemd worden het werk van Van Diest in de Grote Rug (20), Salomons in het Hollands Diep/Haringvliet (65) en de werkgroepen Slib in de Deltawateren (28) en Slib in Rijn en Maas (60). Tenslotte kunnen nog de studies genoemd worden, welke de invloed van het zwevend materiaal op de waterkwaliteit bestuderen (zie (17) (18) (40) (44) (64)). Zeer weinig studies hebben echter tot doel, zoals deze studie, naast de samenstelling van het zwevend materiaal ook de processen te bepalen welke deze samenstelling beïnvloeden. Daarnaast is ook nog gekeken naar de interactie tussen zwevend materiaal en water.

Vanwege de centrale rol van fosfor in dit onderzoek wordt met dit element begonnen. Achtereenvolgens komen aan de orde de anorganische fosfaten, het organisch fosfor en de relaties van fosfor met koolstof, stikstof en chlorofyl. Vervolgens worden de variabelen besproken welke met fosfor verbonden zijn, te weten organisch koolstof, stikstof en chlorofyl. Daarna komen aan de orde in een min of meer willekeurige volgorde: uitwisselbare kationen, ijzer, mangaan, zink en koper, korrelgrootteverdeling en de hoofdelementen Si, Al, Na, K, Mg en Ti. In de voorlaatste paragraaf wordt getracht de vraag

te beantwoorden, of de chemische samenstelling van het zwevend materiaal op de monsterpunten is toe te schrijven aan fysische factoren (resuspensie, sedimentatie), biochemische reacties (algenbloei, precipitatie, bacteriële activiteit) of aan de invloed van de mens (lozingen). In de laatste paragraaf staat de interactie tussen water en zwevend materiaal centraal.

IV.2 Methoden

IV.2.1 Bemonstering en effectiviteit van de centrifuge

De bemonstering van zwevend materiaal is uitvoerig besproken in hoofdstuk II paragraaf 2.1. Op grond daarvan kan zwevend materiaal niet anders gedefinieerd worden als: materiaal dat in de doorstroomcentrifuge is achtergebleven, terwijl het meestal wordt gedefinieerd als materiaal dat op een $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilter achterblijft. Gepoogd is eventuele verschillen beter te karakteriseren. Allereerst is theoretisch de retentie van de doorstroomcentrifuges berekend. De diameter (= d) van de deeltjes welke nog door de centrifuge worden ingevangen, kan met de volgende formule berekend worden (24):

$$d^2 = \frac{\ln(r_2/r_1) * 18 * \mu}{(\rho_s - \rho) * \omega^2 * T} = \frac{\text{constante}}{\rho_s - \rho} \quad \text{of} \quad d = \sqrt{\frac{\text{constante}}{\rho_s - \rho}}$$

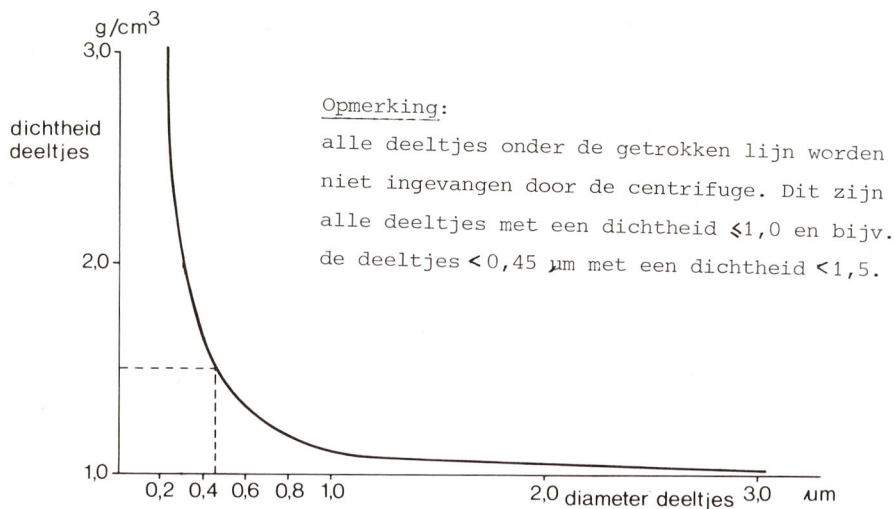
Hierin is:

- r_1 = de straal van de beker van de centrifuge min de dikte van de waterlaag tegen de centrifugewand (cm)
- r_2 = de straal van de beker van de centrifuge (cm)
- μ = de dynamische viscositeit (Pa.s)
- $(\rho_s - \rho)$ = het dichtheidsverschil (g/cm^3) tussen de deeltjes en de oplossing
- ω = de hoeksnelheid van de centrifuge (rad/s)
- T = de verblijftijd van het water in de centrifuge (s).

Voor de gebruikte centrifuge geldt:

- r_1 = 5,9 cm
- r_2 = 6,0 cm
- μ = 0,001 Pa.s
- ω = $7500 \text{ omw/min} = 2 * (7500/60) = 785 \text{ rad/s}$
- V = het volume water (cm^3) in de draaiende centrifuge = 79 cm^3
- Q = het debiet (cm^3/s) bij draaiende centrifuge = $16,6 \text{ cm}^3/\text{s}$
- T = $V/Q = 4,8 \text{ s}$.

Als functie van de dichtheid kan nu de diameter van de deeltjes, welke nog door de centrifuge worden ingevangen, berekend worden (figuur 1). In theorie blijken vrijwel alle in het zwevend materiaal voorkomende deeltjes door de centrifuge te worden ingevangen.



Figuur 1. De berekende deeltjesretentie van de doorstroomcentrifuge.

Ook in de praktijk bleek de invang, op grond van metingen en vergelijkend onderzoek, redelijk effectief te zijn:

- metingen van het verschil in turbiditeit van het water, vóór en na passage door de centrifuge, met een Hach turbidimeter (model 2100) wezen uit, dat de centrifuge meer dan 90% van het zwevend materiaal verwijderde.
- controle door middel van filtratie over $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilters wees uit, dat de centrifuge meer dan 90% van het zwevend materiaal verwijderde.
- vergelijking met andere centrifuges, met een in theorie grotere effectiviteit, wees uit, dat de in dit onderzoek gebruikte centrifuge meer dan 90% van het zwevend materiaal verwijderde.

Deeltjes met een dichtheid ≤ 1 , zoals sommige organisch materiaal, worden in theorie niet door de centrifuge verwijderd, maar deze komen fysisch gezien meestal niet los van zwaardere deeltjes voor. Een probleem blijft de kwaliteit van het materiaal. Er zijn aanwijzingen dat bijvoorbeeld celwanden gebroken worden en dat de mediane diameter kleiner is dan de mediane diameter van het materiaal in situ (52) (67).

IV.2.2 Analyse

In tabel 1 is een overzicht te vinden van de uitgevoerde analyses en de gebruikte analysemethoden. De exacte analyseprocedure is te vinden in de handleiding analyse van zwevend materiaal (26).

Belangrijk is dat de gevonden gehalten in enkele gevallen blijken af te hangen van de hoeveelheid ingewogen materiaal (of beter van de vast/vloeistof verhouding). In tabel 2 is een kort resumé gegeven.

De uitgevoerde fractionering van anorganische fosfaten heeft tot doel het gehalte aan uitwisselbaar- en carbonaat gebonden fosfaat, het gehalte aan ijzer- en aluminium gebonden fosfaat en het gehalte aan calcium gebonden fosfaat te bepalen.

Uit vooronderzoek bleek een bepaling van het gehalte aan organisch fosfor weinig zinvol, daar dit gehalte laag is en bovendien moeilijk te bepalen. Het gehalte is op de twee volgende manieren uit de overige bepalingen afgeleid. Door na extractie met 0,1 M NaOH ook het gehalte aan totaal fosfor in het extract te bepalen, kon een ondergrens vastgesteld worden. Een indruk van de bovengrens werd verkregen uit het gehalte aan chlorofyl.

In vergelijking met de gekozen methode voor de bepaling van de uitwisselbare kationen, zijn de methoden van Toth and Ott (79) en van de Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders (RIJP) (38) in principe beter geschikt. De verbetering van de resultaten in verhouding tot de hoeveelheid extra werk was echter zodanig, dat van deze methoden is afgezien. De resultaten dienen echter met enige voorzichtigheid te worden gehanteerd.

Tabel 1. Analyses en analysemethoden van zwevend materiaal.

<u>Analyse</u>	<u>Analysemethode</u>
Totaal analyse via röntgenfluorescentie (XRF)	Van 400 mg bij 950°C voorgegloeid monster wordt tesamen met 4,5 g van een mengsel bestaande uit 3,0 g boronoxyde en 1,5 g lithiumhydroxyde een glasparel gegoten. De parels worden bij 60°C bewaard. Vervolgens worden de hoofdelementen bepaald via standaard XRF-technieken. Met de beschikbare apparatuur konden natrium en magnesium niet bepaald worden (7).
Totaal analyse via atomaire absorptie spectrofotometrie (AAS)	50 mg zwevend materiaal wordt ontsloten met een mengsel van waterstoffluoride, perchloorzuur en salpeterzuur. Vervolgens worden de hoofdelementen bepaald via standaard AAS-procedures (20) (37).
HCl-extraheerbaar fosfaat en metalen (Fe, Mn, Zn, Cu)	Extractie met 0,1 M zoutzuur gedurende 16 uur. Bepaling van orthofosfaat zoals in water en van de metalen via atomaire absorptie spectrofotometrie (23) (25).
Carbonaat	Via gewichtsafname na behandeling met 2 vol. % zoutzuur (54).
Organisch koolstof	Destructie met kaliumdichromaat en spectrofotometrische bepaling van chroom (III) (74).
Totaal stikstof	Destructie met zwavelzuur en kalium- plus kopersulfaat in een destructieblok en ionselectieve-electrode bepaling van ammonium (72).
Chlorofyl gehalte	Extractie met ethanol en bepaling van de extinctie bij 668 nm (29).
Totaal fosfor	Destructie met zwavelzuur en kaliumperoxodisulfaat in een autoclaaf bij 200 kPa. Bepaling van orthofosfaat zoals in water (27) (51).
Fractionering anorganische fosfaten	Fractionering achtereenvolgens met 1 M NH_4Cl -pH 7, 2x30 min., 0,1 M NaOH en 0,5 M HCl, beide 24 uur. Bepalingen van orthofosfaat en totaal fosfor als in water (36).
Korrelgrootteverdeling	Pipetmethode na verwijdering van organisch koolstof met waterstofperoxyde (30%) en carbonaat met zoutzuur (2 M) (7).
Uitwisselbare kationen (CEC)	Extractie met 1 M ammonium acetaat pH 7 (Na) en 10 gew. % natriumchloride (Ca, Mg, K). Bepaling van Na, K, Mg en Ca als in water (7).
Minerale samenstelling (XRD)	Het organisch materiaal wordt verwijderd met 30% waterstofperoxyde en het carbonaat met 2 M zoutzuur. Vervolgens wordt het materiaal drooggevroren en wordt een röntgendiffractie-opname gemaakt (7).

Tabel 2. Invloed van de vast/vloeistof verhouding op het analyse-resultaat.

Totaal analyse via XRF en AAS	De invloed van de inweeg hierop is niet bekeken.
HCl-extraheerbare metalen	Wanneer 25 tot 100 mg wordt ingewogen is het gehalte aan ijzer onafhankelijk van de inweeg. Bij lagere inweeg is het (hogere) gehalte sterk afhankelijk van de inweeg, vermoedelijk omdat de inerte ijzer component wordt geëxtraheerd. Bij hoge inweeg daalt het gehalte aan ijzer sterk. Mn, Zn en Cu zijn onafhankelijk van de inweeg.
HCl-extraheerbaar fosfaat	Hiervoor geldt hetzelfde als voor totaal fosfor.
Carbonaat	Geen invloed wanneer meer dan 50 mg wordt ingewogen.
Organisch koolstof	Geen invloed.
Totaal stikstof	Geen invloed wanneer meer dan 100 mg wordt ingewogen. Bij lagere inweeg worden aanzienlijk hogere gehalten gevonden, waarom is onduidelijk.
Chlorofylgehalte	De invloed varieert per monster. Binnen 10% blijven de gehalten gelijk.
Totaal fosfor	Het gehalte aan totaal fosfor neemt geleidelijk af naarmate de inweeg toeneemt. Resorptie is hiervan de oorzaak.
Fractionering anorganische fosfaten	Het gehalte aan totaal fosfor in het NaOH extract is onafhankelijk van de inweeg. Bij toename van de inweeg vermindert het gehalte aan NH_4Cl -extraheerbaar fosfaat en stijgt het gehalte aan NaOH-extraheerbaar orthofosfaat. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar fosfaat lijkt toe te nemen met de inweeg. Ook hier is resorptie belangrijk.
Korrelgrootteverdeling	In tegenstelling tot andere onderzoeken (41) is de bepaling van de korrelgrootteverdeling onafhankelijk van de inweeg wanneer 1 g of meer wordt ingewogen.
Uitwisselbare kationen	Voor al calcium, magnesium en kalium zijn sterk afhankelijk van de inweeg. Voor natrium geldt dit minder. Bij de bepaling is uitgegaan van 100 mg.
Minerale samenstelling	De invloed van de inweeg hierop is niet bekeken.

IV.3 Resultaten en discussie

IV.3.1 Algemeen

Evenals bij de analyse-resultaten van water in hoofdstuk II is ook getracht de analyse-resultaten van zwevend materiaal op hun nauwkeurigheid te controleren.

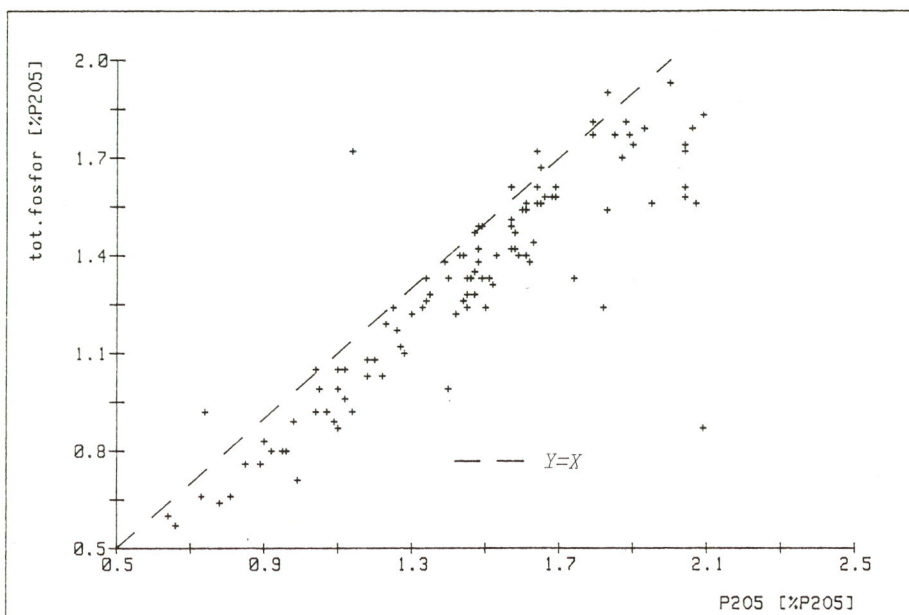
Totaal fosfor

Het gehalte aan totaal fosfor is zowel colorimetrisch na destructie als via röntgenfluorescentie bepaald (figuur 2). Het gehalte is daarnaast te vergelijken met het gehalte aan totaal fosfor, geëxtraheerd via het extractieschema (figuur 3). Tenslotte is het gehalte nog op een aantal andere manieren bepaald (tabel 3). Uit figuur 2 en 3 en uit tabel 3 volgt, dat de gebruikte bepaling van het gehalte aan totaal fosfor, op enkele uitbijters na, betrouwbare resultaten geeft.

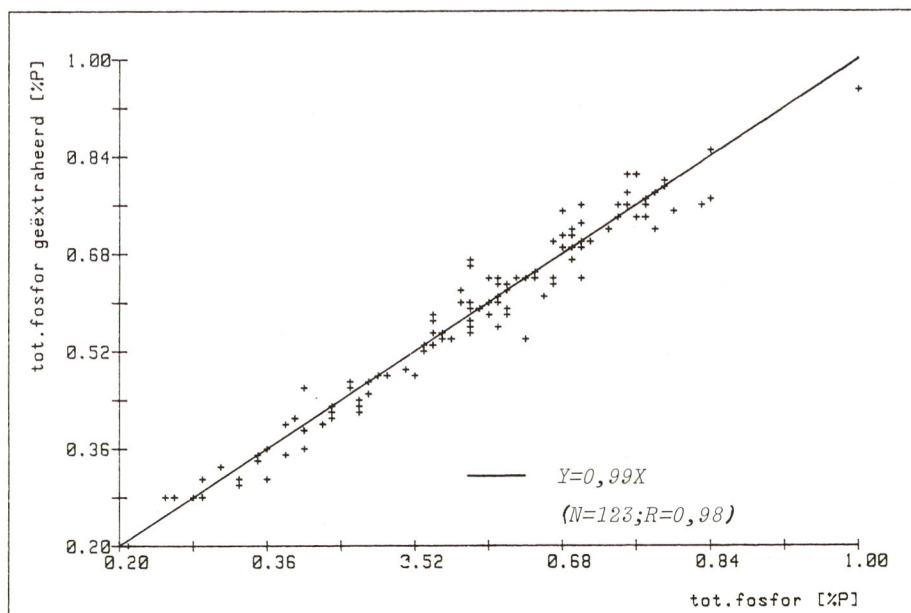
Tabel 3. Resultaten van bepalingen van het gehalte aan totaal fosfor.

monster	de in dit onderzoek gebruikte methode	som van de fracties van het extractieschema	lithium-tetraboraat lithium-carbonaat smelt (86)	droge veras-sing met maq-nesiumnitraat (35)	droge veras-sing en ex-tractie met zoutzuur (3)	oxydatie met natrium-hypobromiet en extractie met 0,5 M zwavelzuur (19)
H2-12	0,77 *	0,77	0,61	0,64	0,70	0,68
NM15-31	0,36	0,31	0,29	0,26	0,29	0,30
H9-24	0,54	0,57	0,55	0,56	0,57	0,54
H3-11	0,61	0,64	0,66	0,67	0,66	0,65
H3-24	0,35	0,34	0,36	0,36	0,36	0,35

* alle gehalten zijn in % P



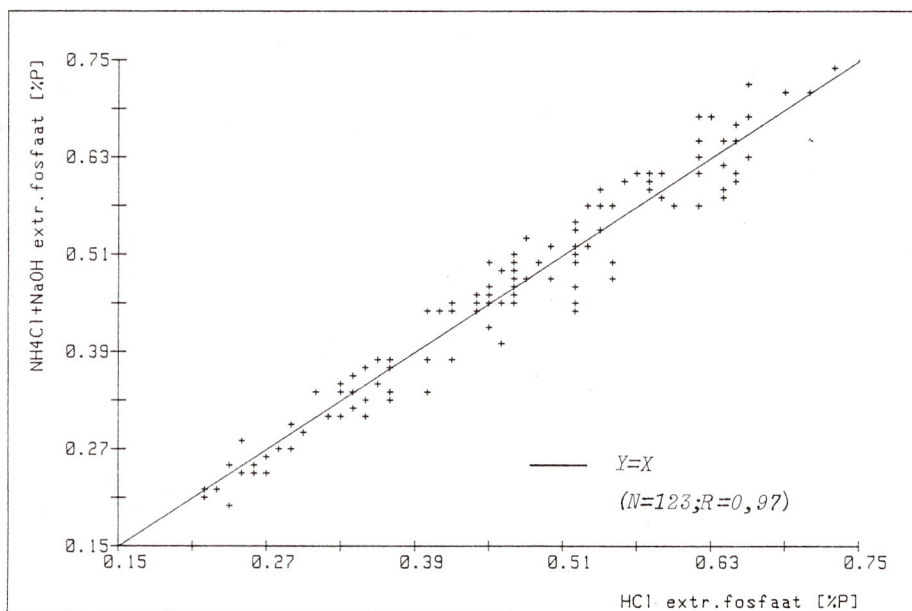
Figuur 2. Spectrofotometrische versus röntgenfluorescentie bepaling van totaal fosfor.



Figuur 3. Totaal fosfor geëxtraheerd versus het gehalte aan totaal fosfor spectrofotometrisch bepaald.

HCl extraheerbaar fosfaat

Gezien de aanwezige fosforverbindingen in het zwevend materiaal zou 0,1 M HCl dezelfde hoeveelheid fosfor moeten extraheren als 1 M NH_4Cl + 0,1 M NaOH. Het gehalte aan 0,1 M HCl-extraheerbaar orthofosfaat is kortom als analysecontrole te gebruiken. In figuur 4 is het met 0,1 M HCl geëxtraheerde gehalte aan fosfaat uitgezet tegen de som van het met 1 M NH_4Cl plus 0,1 M NaOH geëxtraheerde gehalte aan fosfaat. De resultaten blijken identiek te zijn.



Figuur 4. Het gehalte aan NH_4Cl + NaOH versus HCl-extraheerbaar orthofosfaat.

Korrelgrootteverdeling

De som van de korrelgroottefracties kan redelijk gecontroleerd worden door deze te vergelijken met de berekende som, die als volgt verkregen kan worden:

$$\text{som korrelgroottefracties (\%)} = 100 - \text{carbonaat-2,5} * \text{organisch koolstof}$$

Gemiddeld kwamen de berekende en bepaalde som van de korrelgroottefracties binnen een absolute fout van $\pm 5\%$ overeen.

Atomaire absorptie spectrofotometrie en röntgenfluorescentie

De XRF bepaling heeft veel problemen opgeleverd. Achteraf is gebleken dat het maken van de glasparels het meest kritisch is en hieraan was juist het minste aandacht besteed. De uiteindelijke resultaten lieten zien dat de som van de gemeten element-oxyden plus het gloeiverlies, bij 90% van de monsters tussen 80 en 120% lag. Nadat de resultaten van de AAS bepalingen bekend waren, konden AAS en XRF met elkaar vergeleken worden. Daarbij bleek, dat hoe meer de som van de met XRF bepaalde element-oxyden plus gloeiverlies afweek van 100%, des te groter het verschil werd tussen het met XRF en AAS bepaalde gehalte. Op grond hiervan werd besloten de met XRF bepaalde element-oxyden om te rekenen en wel zodanig, dat de som van de gehalten aan silicium-, aluminium-, kalium-, calcium-, ijzer-, titaan- en fosfor-oxyde gelijk werd aan 100 minus gloeiverlies minus de met AAS bepaalde gehalten aan natrium- en magnesium-oxyde. Uit de resultaten lieten zich de volgende regressielijnen berekenen:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (AAS)} = 0,76 * \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (XRF)} + 1,15 \text{ (N} = 108; \text{R} = 0,71)$$

$$\text{CaO (AAS)} = 0,78 * \text{CaO (XRF)} + 0,90 \text{ (N} = 108; \text{R} = 0,89)$$

$$\text{K}_2\text{O (AAS)} = 0,65 * \text{K}_2\text{O (XRF)} + 0,47 \text{ (N} = 108; \text{R} = 0,68)$$

Binnen een fout van circa 10% blijkt zowel de XRF als AAS bepaling een redelijke indruk te geven van het gehalte aan totaal ijzer en calcium. Voor kalium is dit in mindere mate het geval, zodat beide bepalingen als afzonderlijke variabelen beschouwd zijn.

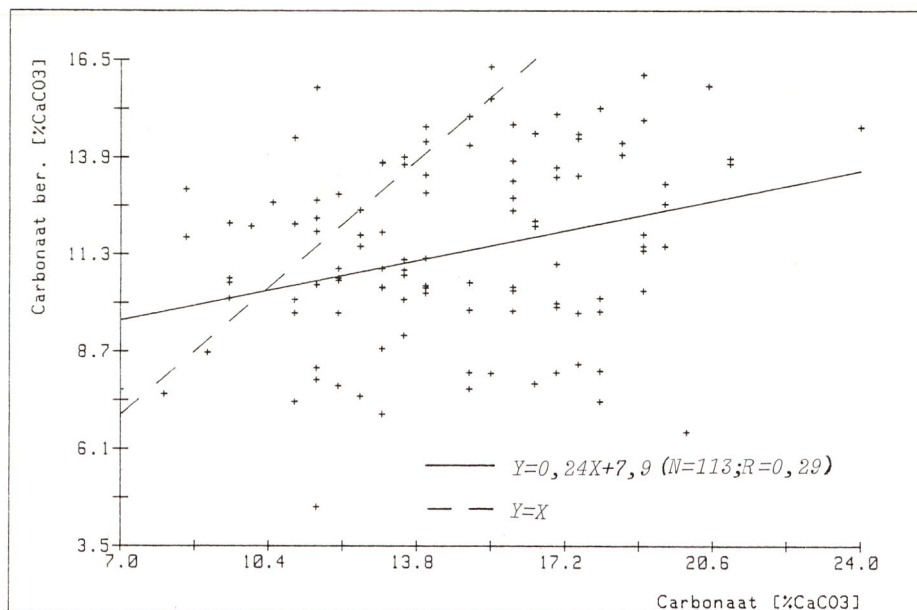
Carbonaat

Uit de analyse-resultaten kan afgeleid worden, dat het grootste gedeelte van het calciumgehalte in de vorm van carbonaten voorkomt. Toch bestaat er geen enkele relatie tussen deze twee variabelen (zie figuur 5). Getracht is de oorzaak hiervan op te sporen. Daartoe is de hoeveelheid carbonaat berekend met de volgende formule:

$$\text{carbonaat} = (\text{totaal calcium (\% Ca)} - \text{uitwisselbaar calcium (\%Ca)}) / 0,36$$

(0,36 = de conversiefactor van calcium naar carbonaat, waarbij er van uitgegaan is dat 25% van dit gehalte dolomiet is).

In figuur 5 is het berekende gehalte afgezet tegen het bepaalde gehalte. Het bepaalde gehalte blijkt bijna altijd hoger te zijn dan het berekende gehalte. De reden is dat het zwevend materiaal een aantal componenten (bijvoorbeeld het ijzer gebonden fosfaat) bevat, welke tijdens de analyse in het ge-



Figuur 5. Het berekende versus het bepaalde gehalte aan carbonaat.

bruikte zoutzuur oplossen. Geconcludeerd kan worden dat de carbonaatbepaling niet voldoet. De beste indruk geeft vermoedelijk het gehalte dat berekend is met de hierboven gegeven vergelijking.

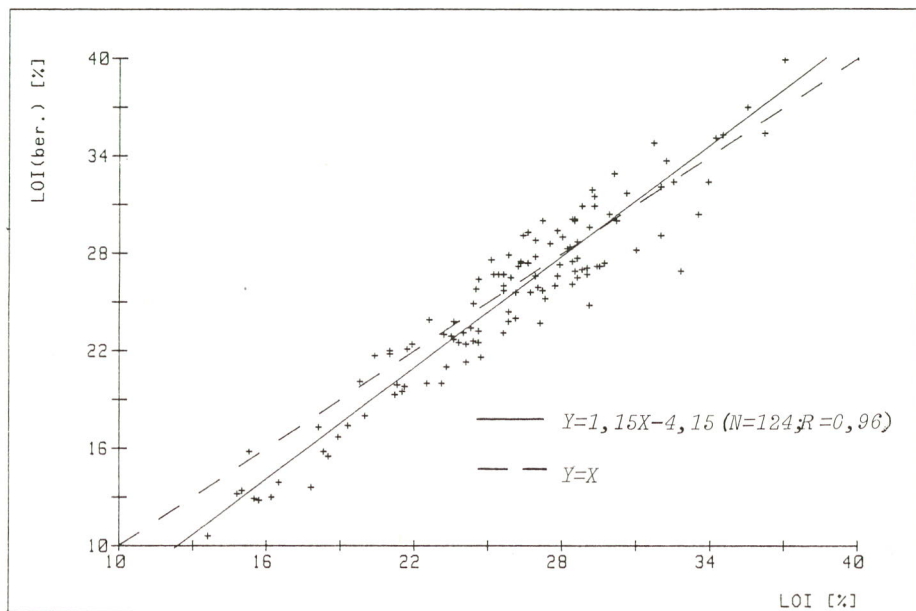
LOI

Het bepaalde gloeiverlies is opgebouwd uit kooldioxyde en water afkomstig van organisch materiaal, carbonaten en kleien. Omdat het waterverlies afkomstig van kleien niet bekend is en het bepaalde gehalte aan carbonaat te hoog, is het gloeiverlies niet exact te berekenen. Een uitstekende regressievergelijking (figuur 6) blijkt echter te zijn:

gloeiverlies = $2,5 * (\text{org. koolstof}) + 0,44 * (\text{carbonaat})$ waarbij
org. koolstof in %C en carbonaat in %CaCO₃

(2,5 is de conversiefactor van organisch koolstof naar organisch materiaal, terwijl carbonaat 44% CO₂ bevat).

Bovenstaande vergelijking is dan ook gebruikt om de organisch koolstof- en carbonaatanalyses te controleren. De afwijking in figuur 6 bij een laag gloeiverlies wordt veroorzaakt door het water afkomstig van kleien.



Figuur 6. Het berekende versus het bepaalde gloeiverlies.

In bijlage III zijn alle analyse-resultaten vermeld met een uitgebreide toelichting daarop. Een overzicht van de resultaten is in bijlage IV te vinden. Per monsterpunten, maar ook voor alle punten tesamen, is per variabele vermeld: het aantal monsters, de gemiddelde waarde met standaard afwijking en de minimum en maximum waarde.

IV.3.2 Fosfor

IV.3.2.1 Anorganische fosfaten

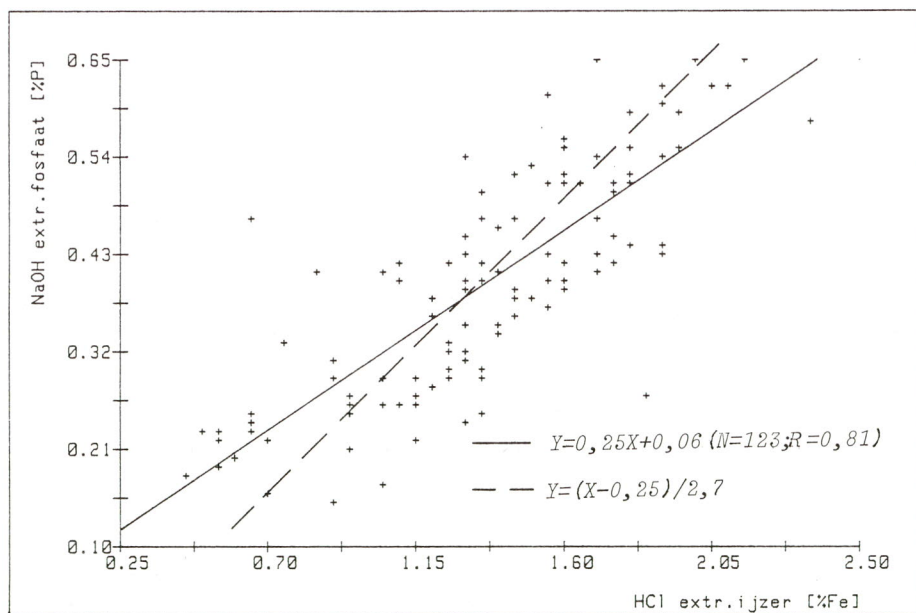
In het vorige hoofdstuk zijn een aantal extracties toegepast op een mengmonster zwevend materiaal. Uit de resultaten volgde dat anorganische fosfaten, met name ijzerfosfaten, een belangrijke rol spelen (zie o.a. ook (12) (59)). Voorts bleek dat het fosfor-extractieschema van Hieltjes en Lijklema (36) goed voldeed.

In deze paragraaf worden de resultaten besproken van de toepassing van het extractieschema op de afzonderlijke monsters.

In de eerste plaats zijn de regressievergelijkingen berekend van NaOH-extraheerbaar orthofosfaat met HCl-extraheerbaar ijzer en omgekeerd. Deze extracties extraheren in principe het fosfaat resp. het ijzer van discrete ijzerfosfaatverbindingen (zie paragraaf 3.5). De regressievergelijkingen zijn:

$$\text{NaOH-extraheerbaar orthofosfaat} = 0,25 * (\text{HCl-extraheerbaar ijzer}) + 0,06 \quad (N = 123; R = 0,81) \quad (\text{figuur 7})$$

$$\text{HCl-extraheerbaar ijzer} = 2,60 \text{ NaOH-extraheerbaar orthofosfaat} + 0,32 \quad (N = 123; R = 0,81)$$



Figuur 7. Het gehalte aan NaOH-extraheerbaar orthofosfaat versus HCl-extraheerbaar ijzer.

Als het anorganisch fosfaat uitsluitend als een discreet ijzerfosfaat zou voorkomen (zie hoofdstuk III) met een Fe/P atoomratio van 1,5, dan zou de P/Fe gewichtsratio 0,37 en de Fe/P gewichtsratio 2,70 moeten zijn. De gewichtsratio (0,25) is in de eerste vergelijking duidelijk lager, maar komt in de tweede vergelijking goed overeen met de berekende verhouding. Bij de stippellijn in figuur 7 is er van uitgegaan, dat de atoomratio Fe/P = 1,5 en dat 0,25% van het ijzer wel door 0,1 M HCl wordt geëxtraheerd, maar niet afkomstig is van ijzerfosfaten. Deze lijn voldoet zodanig dat de hypothese: "In het zwevend materiaal komen ijzerfosfaten voor met een atoomratio van 1,5", niet verworpen hoeft te worden. De Fe/P atoomratio is duidelijk lager dan die in bodems, waar deze 5 à 10 is (zie (8) (81) (87) (88)).

Op de röntgendiffractogrammen zijn anorganische fosfaten nooit waargenomen. Dit wordt veroorzaakt door de monstervoorbereiding. Deze bestaat uit verwijdering van het organisch materiaal met waterstofperoxyde (30%) en van carbonaten met 2 M zoutzuur.

In tabel 4 is het percentage vermeld van de verschillende elementen dat tijdens de monstervoorbereiding in oplossing gaat. Wanneer de resultaten vergeleken worden met tabel 3 van hoofdstuk III, dan blijkt dat calcië, dolomiet, de ijzer-metaalcoatings, organisch materiaal, al het fosfor en gedeeltelijk ook smectiet oplossen tijdens de voorbehandeling.

Toen dit bekend was, zijn methoden gezocht om carbonaten en organisch materiaal te verwijderen zonder ijzerfosfaten aan te tasten. Uiteindelijk zijn vijf verschillende methoden geprobeerd (zie tabel 5 en (46) waar nog acht andere methoden staan vermeld). In alle gevallen konden echter geen ijzerfosfaten worden aangetoond. In hoofdstuk V "De fosforstatus van zwevend materiaal" paragraaf 2 wordt aangetoond, dat een groot deel van de ijzerfosfaten tot de fractie $<0,45 \mu\text{m}$ behoort; het is aannemelijk te veronderstellen dat colloïdale fijn verdeelde ijzerfosfaten niet met röntgendiffractie zijn aan te tonen.

Tabel 4. Het percentage van de verschillende elementen dat tijdens monstervoorbereiding voor XRD in oplossing gaat.

element	Na	K	Mg	Ca	Fe	Mn	Zn	Cu	P
totaal gehalte (%)	0,20	1,74	1,03	4,15	4,7	0,11	0,23	0,0225	0,63
gehalte in oplossing (%)	0,06	0,10	0,61	4,15	2,6	0,11	0,23	0,0225	0,63
percentage verwijderd	30	6	60	100	55	100	100	100	100

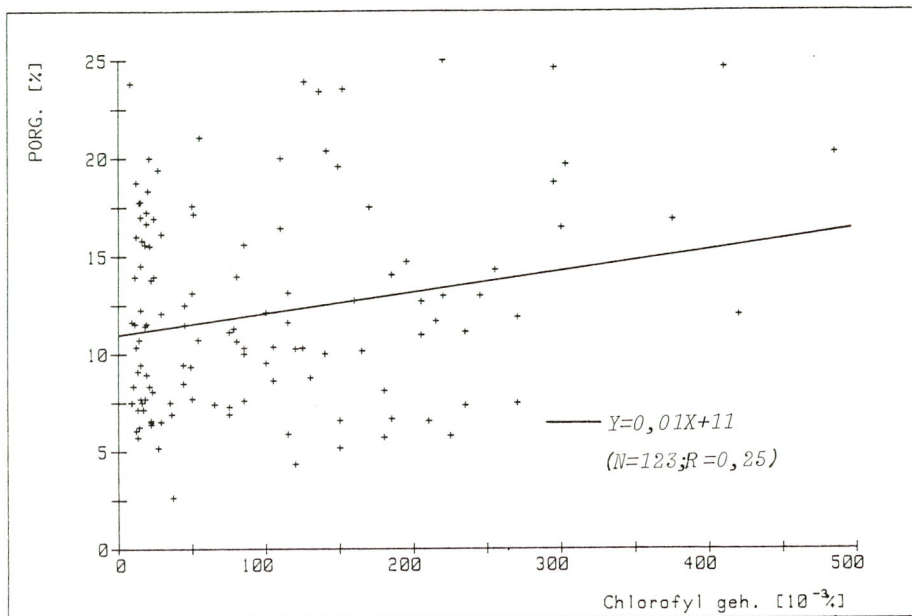
Tabel 5. Monstervoorbereidingen gebruikt voor het aantonen van ijzerfosfaten met behulp van XRD.

1. Verwijdering van carbonaten via extractie met NH_4Cl (1e stap van het extractieschema voor anorganische fosfaten). In oplossing ging 0,02% P ($\approx 4\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).
2. Verwijdering van organisch materiaal met hypochloriet volgens Andersen (1). In oplossing ging 0,17% P ($\approx 30\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).
3. Verwijdering van carbonaten met een natriumacetaat-azijnzuurbuffer van pH 6,3 volgens Jackson (42). In oplossing ging 0,02% P ($\approx 4\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).
4. Als 3, maar gevolgd door verwijdering van het organisch materiaal met waterstofperoxyde. In oplossing ging 0,04% P ($\approx 7\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).
5. Idem als 1, maar nu gevolgd door 2. In oplossing ging 0,17% P ($\approx 30\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).
6. Verwijdering op de gebruikelijke manier. In oplossing ging 0,57% P ($\approx 100\%$ van het gehalte aan totaal fosfor).

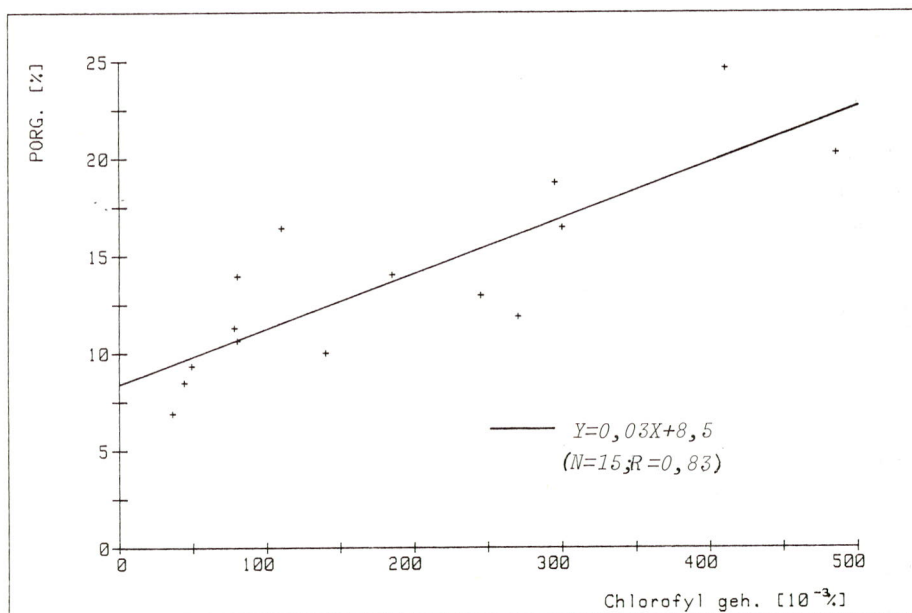
Een interessante vergelijking is die tussen het in de twintiger jaren in de Biesbosch afgezette materiaal en recent afgezet materiaal. In 1920 bedroeg het gehalte aan totaal fosfor 0,08%, het gehalte aan ijzer circa 2,75% (persoonlijke mededeling Dr. W. Salomons, Waterloopkundig Laboratorium, Haren, Gr.). In 1978 was het gehalte aan totaal ijzer 4,0%. Als aangenomen wordt, dat de verhoging geheel toe te schrijven is aan precipitatie van ijzerfosfaten met een Fe/P atoomratio van 1,5, dan zou in 1978 het gehalte aan totaal fosfor 0,54% bedragen, hetgeen goed in overeenstemming is met het door Salomons en Sissingh (66) gevonden gemiddelde gehalte van 0,56% voor de Rijndelta. Wanneer deze hypothese juist is, zijn het vroeger in oplossing afgevoerde ijzer en/of de toegenomen lozingen van ijzer door de sterke toename van de fosforbelasting omgezet in anorganische ijzerfosfaten. De experimenten met toevoeging van ijzer en aluminium, welke in hoofdstuk V paragraaf 6 besproken worden, ondersteunen deze hypothese.

IV.3.2.2 Organisch fosfor

In figuur 8 zijn voor alle monsterpunten tesamen de gehalten aan organisch fosfor en chlorofyl tegen elkaar uitgezet, waarbij het percentage organisch fosfor berekend is uit totaal fosfor minus orthofosfaat fosfor in het NaOH extract. Uit de figuur valt af te lezen dat er geen relatie tussen de twee variabelen is. Dit wordt anders wanneer naar de afzonderlijke monsterpunten wordt gekeken. Hoe westelijker op het Haringvliet, des te duidelijker wordt de relatie.



Figuur 8. Het percentage organisch fosfor versus het gehalte aan chlorofyl.



Figuur 9. Het percentage organisch fosfor versus het gehalte aan chlorofyl op H12.

In figuur 9 is de relatie voor H12 weergegeven. Uit de figuur blijkt tevens dat het gehalte aan organisch fosfor ook bij hoge gehalten aan chlorofyl laag blijft en wel veel lager, dan op grond van bijvoorbeeld de fosfor-chlorofyl relatie van Rigler (21), of de in hoofdstuk VI paragraaf 3.3 gevonden verhouding algen gebonden fosfor/chlorofyl valt te berekenen. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door hydrolyse van organische fosforverbindingen tijdens de extractie met NH_4Cl en NaOH , zoals ook in hoofdstuk III al is geconstateerd.

Samenvattend kan gesteld worden, dat het gehalte aan organisch fosfor bepaald via het extractieschema, op H2, H3 en NM15 nogal varieert en geen relatie heeft met chlorofyl. Naar H9 en vooral naar H12 toe is deze relatie wel duidelijk, al is het gehalte niet evenredig met het gehalte aan chlorofyl. Dit laatste wordt waarschijnlijk veroorzaakt door hydrolyse van organische fosforverbindingen tijdens de extractie met NH_4Cl en NaOH .

IV.3.2.3 Relaties tussen fosfor, koolstof, stikstof en chlorofyl

Doordat een groot gedeelte van het gehalte aan totaal fosfor uit anorganische fosfaten bestaat, zijn de relaties tussen fosfor, koolstof, stikstof en chlorofyl moeilijk te bepalen. Het probleem is het gehalte aan anorganisch fosfaat te berekenen. Dit is hier gedaan met de in paragraaf 3.2.1 afgeleide vergelijking:

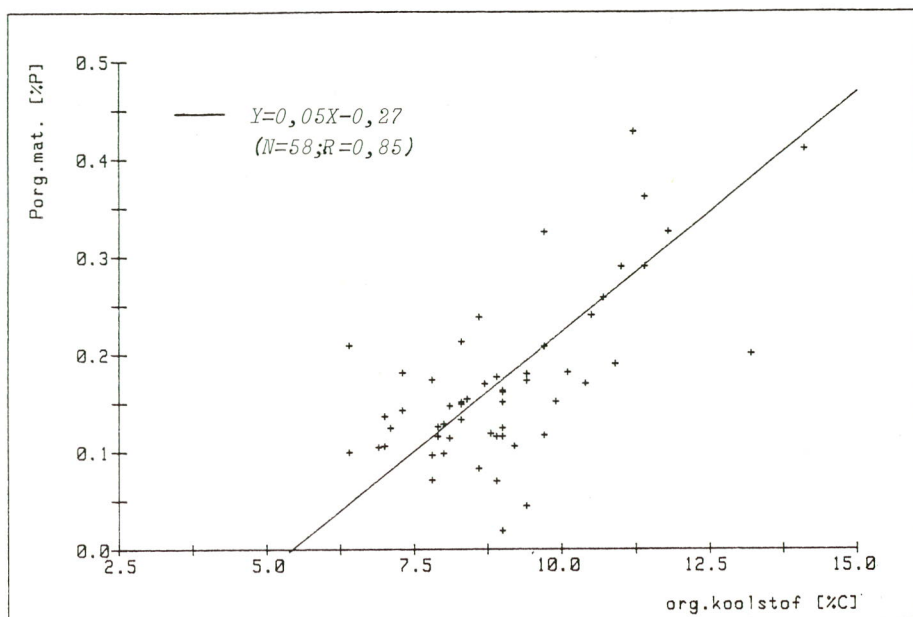
$$\text{anorganisch fosfaat} = (\text{HCl-extr. ijzer} - 0,25)/2,70$$

Het gehalte van het aan organisch materiaal gebonden fosfor (P org.mat.) is dan met de volgende vergelijking te berekenen:

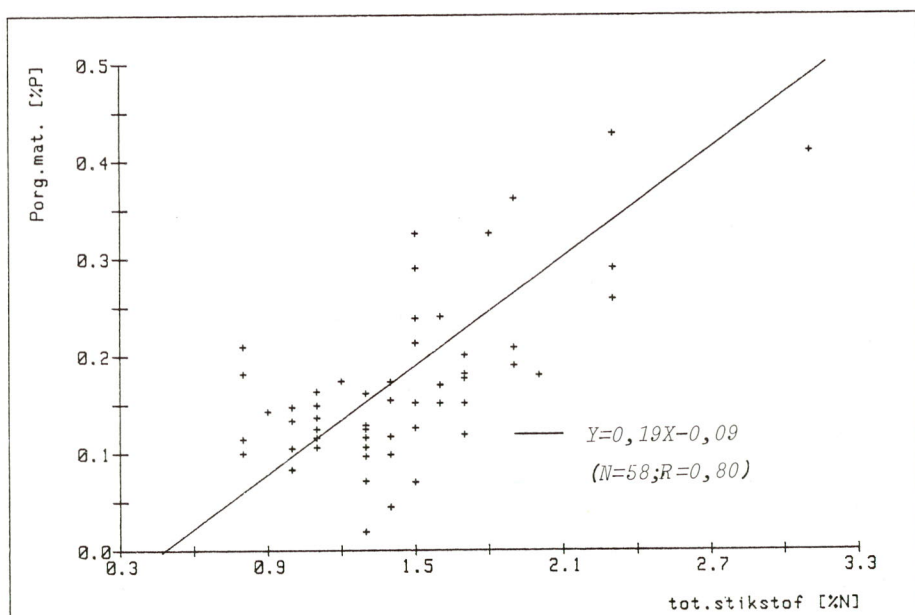
$$\text{P org.mat.} = \text{tot. fosfor} - \text{anorganisch fosfaat}$$

Vanwege de onnauwkeurigheid in bovenstaande aanpak is het weinig zinvol monsters met een laag gehalte aan organisch materiaal te beschouwen. Arbitrair is hiervoor een grens van 5 à 10% organisch materiaal gekozen, of nog concreter gezegd: alleen monsters met een gehalte aan chlorofyl hoger dan 0,075% zijn gebruikt.

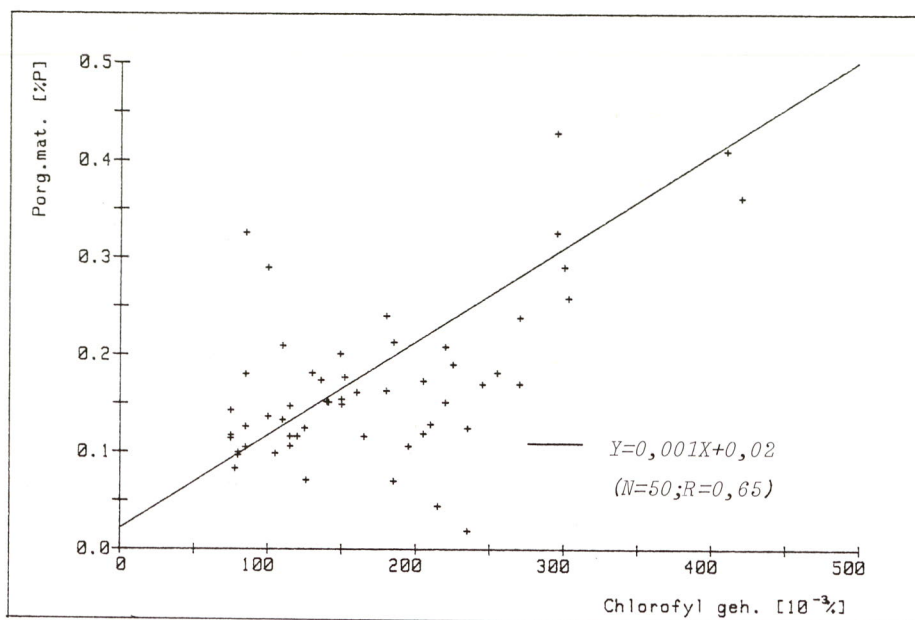
In figuur 10, 11 en 12 is voor deze monsters het gehalte van aan organisch materiaal gebonden fosfor afgezet tegen het gehalte aan organisch koolstof, totaal stikstof en chlorofyl. Uit de figuren laten zich een atoomratio C/P van 54, een atoomratio N/P van 12 en gewichtsverhouding chlorofyl/P van 1 berekenen. Wanneer de resultaten vergeleken worden met die in het vorige hoofdstuk en met literatuurgegevens (49) (85), dan kan geconcludeerd worden, dat de hier gevonden ratio's representatief geacht kunnen worden voor het organisch materiaal in het Hollands Diep/Haringvliet.



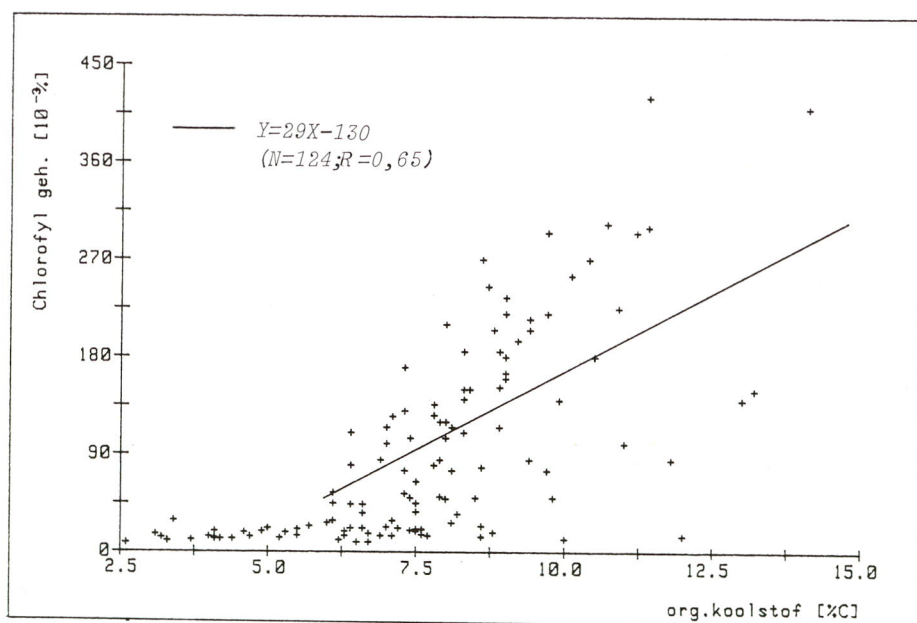
Figuur 10. Organisch materiaal gebonden fosfor versus het gehalte aan organisch koolstof.



Figuur 11. Organisch materiaal gebonden fosfor versus het gehalte aan totaal stikstof.



Figuur 12. Organisch materiaal gebonden fosfor versus het gehalte aan chlorofyl.



Figuur 13. Het gehalte aan chlorofyl versus organisch koolstof.

IV.3.3 Organisch koolstof, totaal stikstof en chlorofyl

IV.3.3.1 Organisch koolstof

In de volgende twee paragrafen worden de relaties tussen koolstof, stikstof en chlorofyl besproken (zie ook (15) (30) (61) (62) (63) (84) (85)).

In figuur 13 is het gehalte aan chlorofyl afgezet tegen het gehalte aan organisch koolstof. Voor de monsterpunten afzonderlijk zijn de volgende regressievergelijkingen te berekenen:

$$\begin{aligned} \text{H2} &: \text{chlorofyl geh.} = 10,6 * (\text{org.koolstof}) - 44 \quad (R=0,71; N=21) \\ \text{NM15} &: \text{chlorofyl geh.} = 12,6 * (\text{org.koolstof}) - 32 \quad (R=0,49; N=36) \\ \text{H9} &: \text{chlorofyl geh.} = 40,6 * (\text{org.koolstof}) - 191 \quad (R=0,84; N=27) \\ \text{H12} &: \text{chlorofyl geh.} = 30,3 * (\text{org.koolstof}) - 110 \quad (R=0,82; N=15) \\ \text{H3} &: \text{chlorofyl geh.} = 37,5 * (\text{org.koolstof}) - 168 \quad (R=0,86; N=25) \end{aligned}$$

In de eerste plaats is er een niet aan chlorofyl gebonden fractie organisch koolstof. Voor de afzonderlijke monsterpunten laten zich uit bovenstaande vergelijkingen de volgende gehalten niet aan chlorofyl gebonden organisch koolstof berekenen: 4,15, 2,55, 4,70, 3,65 en 4,50%. De richtings coëfficiënten voor H9, H12 en H3 verschillen van die voor H2 en NM15. Ze blijken overeen te komen met de waarden voor algen zoals die o.a. op het Haringvliet voorkomen (zie 49). Dit leidt tot de conclusie dat de koolstof/chlorofyl verhouding van algen op het Haringvliet 30 à 40 bedraagt. Aangenomen dat deze ratio ook op H2 en NM15 voorkomt, kan berekend worden dat daar nog een andere vorm van koolstof voorkomt en wel één die aan chlorofyl gerelateerd is. Het gemiddelde gehalte aan organisch koolstof kan dan beschouwd worden als volgt te zijn opgebouwd:

	H2	NM15	H9	H12	H3
gemiddeld gehalte aan chlorofyl	34	57	155	187	105
gemiddeld gehalte aan org. C waarvan:	7,4	7,1	8,5	9,8	7,4
aan chlorofyl gebonden	1,0	2,0	3,8	6,15	2,9
aan chlorofyl gerelateerd	2,25	2,55	-	-	-
van chlorofyl onafhankelijk	4,15	2,55	4,7	3,65	4,5

Op grond van microbiologisch onderzoek aan zwevend materiaal in de Rijn (80) kan aangenomen worden dat de van chlorofyl onafhankelijke koolstoffractie voornamelijk uit cellulose zal bestaan. De met chlorofyl gerelateerde koolstoffractie zal voor een deel uit bacteriën en zoöplankton bestaan (76).

IV.3.3.2 Totaal stikstof

In figuur 14 is het gehalte aan chlorofyl afgezet tegen het gehalte aan totaal stikstof. Voor de afzonderlijke monsterpunten zijn weer de regressievergelijkingen berekend:

$$H2 \quad \text{chlorofyl geh.} = 54 * (\text{tot.stikstof}) - 28 \quad (N=21; R=0,67)$$

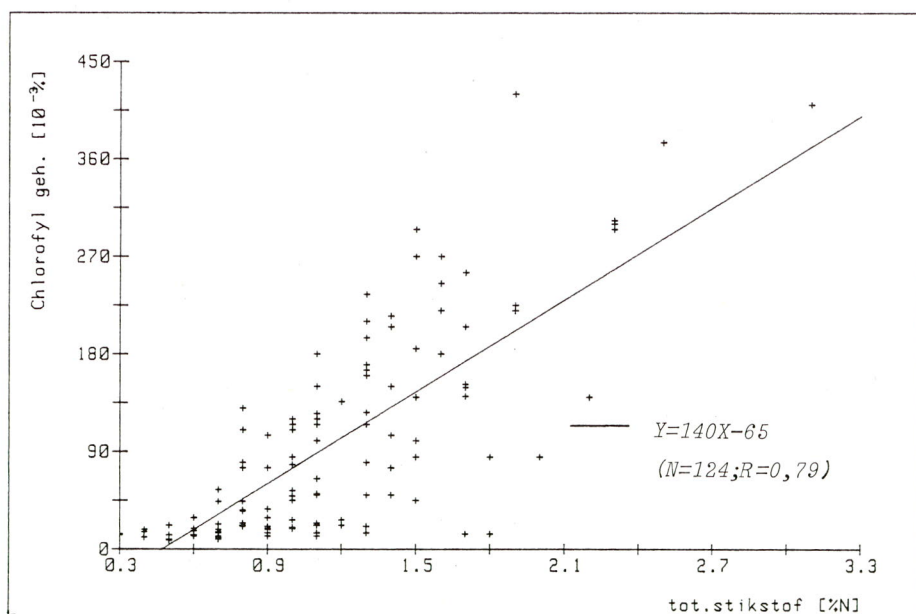
$$NM15 \quad \text{chlorofyl geh.} = 100 * (\text{tot.stikstof}) - 46 \quad (N=36; R=0,62)$$

$$H9 \quad \text{chlorofyl geh.} = 200 * (\text{tot.stikstof}) - 40 \quad (N=27; R=0,85)$$

$$H12 \quad \text{chlorofyl geh.} = 125 * (\text{tot.stikstof}) - 19 \quad (N=15; R=0,88)$$

$$H3 \quad \text{chlorofyl geh.} = 170 * (\text{tot.stikstof}) - 73 \quad (N=25; R=0,92)$$

Ook hier is er een niet aan chlorofyl gebonden fractie. Voor de afzonderlijke monsterpunten zijn de gehalten resp. 0,52, 0,46, 0,20, 0,15 en 0,43% N. Als aangenomen wordt dat algen overal een chlorofyl/stikstof ratio van circa 150 hebben, dan kan het gemiddelde gehalte aan totaal stikstof verdeeld worden in 2 of 3 fracties:



Figuur 14. Het gehalte aan chlorofyl versus totaal stikstof.

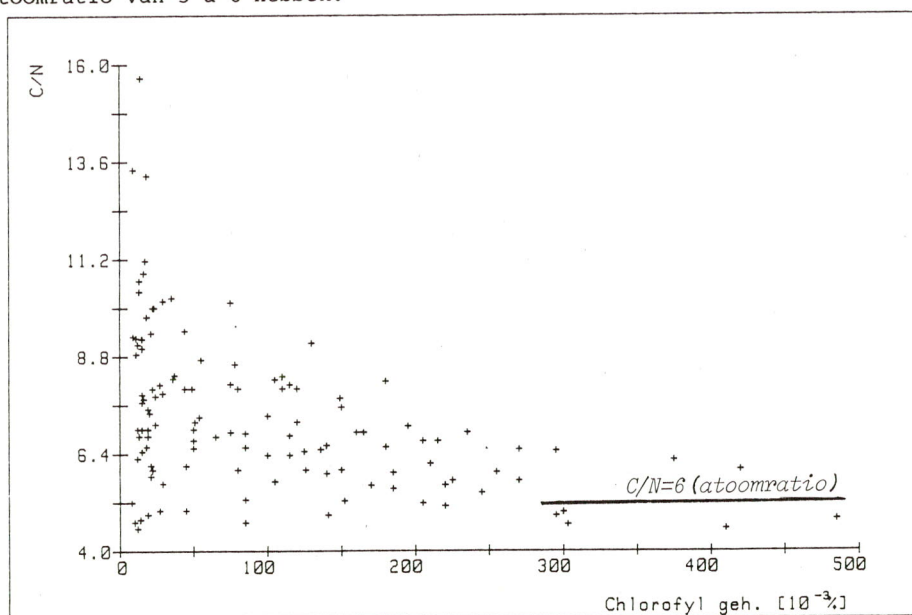
	H2	NM15	H9	H12	H3
gemiddeld gehalte aan chlorofyl	34	57	155	187	105
gemiddeld gehalte aan tot. N waarvan:	1,14	1,03	1,28	1,65	1,04
aan chlorofyl gebonden	0,23	0,38	1,08	1,50	0,61
aan chlorofyl gerelateerd	0,39	0,19	-	-	-
van chlorofyl onafhankelijk	0,52	0,46	0,20	0,15	0,43

De onafhankelijke fractie is op H9 en H12 vermoedelijk uitwisselbaar stikstof en "fixed" ammonium. Op H2, NM15 en H3 zijn er óf niet aan chlorofyl gerelateerde stikstofverbindingen aanwezig, óf het zwevend materiaal aldaar bevat twee- à driemaal zoveel uitwisselbaar stikstof en "fixed" ammonium.

Tenslotte kunnen de C/N atoomratio's voor chlorofyl gebonden en gerelateerd organisch materiaal berekend worden.

C/N atoomratio	H2	NM15	H9	H12	H3
chlorofyl gebonden	5,1	6,1	4,1	4,8	5,6
chlorofyl gerelateerd	6,7	15,7	-	-	-

Hieruit en uit figuur 15, waarin de C/N verhouding is afgezet tegen het gehalte aan chlorofyl, valt af te leiden dat algen op het Haringvliet een C/N atoomratio van 5 à 6 hebben.



Figuur 15. De ratio organisch koolstof/totaal stikstof (C/N) versus het gehalte aan chlorofyl.

Om te onderzoeken in hoeverre uitwisselbaar ammonium, nitriet en nitraat en "fixed" ammonium in zwevend materiaal aanwezig waren, is het extractieschema van Kemp and Murodrochova (9) (43) (73) toegepast op enkele zwevend materiaal monsters. De resultaten zijn vermeld in tabel 6. Uit deze tabel volgt dat 90% van het gehalte aan totaal stikstof in deze monsters uit organisch stikstof bestaat. Als dit ook voor de andere monsters geldt, zal de verhouding chlorofyl/algen gebonden stikstof niet veel afwijken van de hierboven berekende verhouding chlorofyl/totaal stikstof en zijn op H2, NM15 en H3 niet aan chlorofyl gebonden of aan chlorofyl gerelateerde organische stikstofverbindingen aanwezig.

Tabel 6. Stikstoffracties in enkele zwevend materiaal monsters.

<u>Fracties</u>	<u>Gehalte</u>
totaal stikstof	1,70 % N
uitwisselbaar NO_2^-	0,00 % N
uitwisselbaar NO_3^-	0,03 % N
uitwisselbaar NH_4^+	0,11 % N (8 meq/100 g)
"fixed" ammonium	0,04 % N

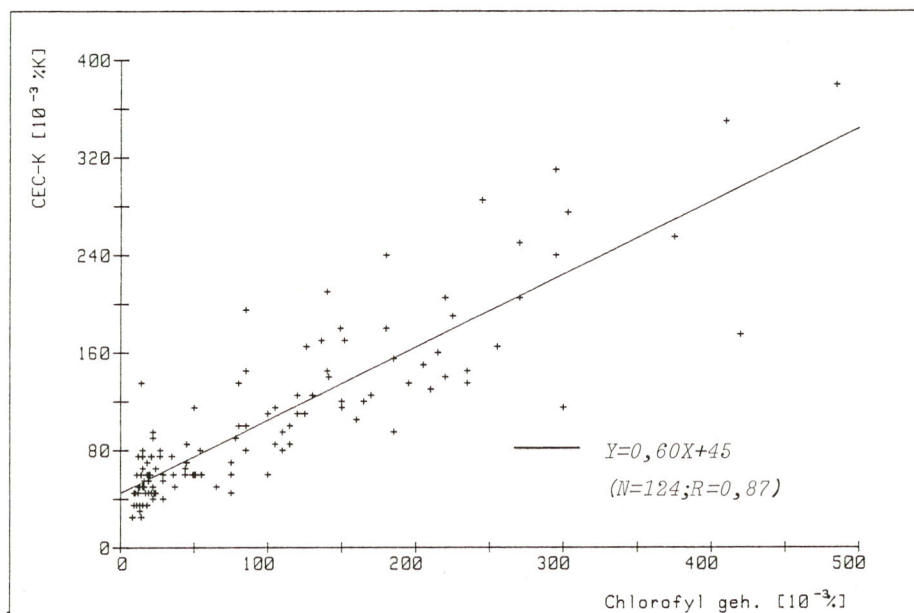
IV.3.4 Uitwisselbare kationen

De gemiddelde kationen-uitwisselingscapaciteit (CEC) voor de vijf monsterpunten is in tabel 7 gegeven (zie ook (10)). De samenstelling is op de eerste vier monsterpunten aanmerkelijk constant, op H3 (Maas) is deze echter duidelijk anders. Bij de interactie water-zwevend materiaal wordt hierop nader ingegaan (zie paragraaf 3.9.3).

Tabel 7. Gemiddelde kationen-uitwisselingscapaciteit voor de 5 monsterpunten.

H2	48 \pm 14 meq/100 g waarvan 7% Na, 5% K, 10% Mg en 78% Ca
NM15	46 \pm 16 meq/100 g idem
H9	62 \pm 14 meq/100 g idem
H12	67 \pm 17 meq/100 g idem
H3	47 \pm 12 meq/100 g waarvan 4% Na, 5% K, 8% Mg en 83% Ca

Uit de correlatie coëfficiënten tussen de uitwisselbare kationen en de overige variabelen komt duidelijk naar voren dat het organisch materiaal een belangrijke rol speelt, vooral voor kalium en magnesium. Ter illustratie is figuur 16 opgenomen, waar het gehalte aan uitwisselbaar kalium is afgezet tegen het gehalte aan chlorofyl.



Figuur 16. Het gehalte aan uitwisselbaar kalium versus chlorofyl.

Voor een aantal monsters is het gehalte aan uitwisselbare kationen en anionen vergeleken met het percentage $< 2 \mu\text{m}$, het gehalte aan organisch koolstof en het specifiek-oppervlak (tabel 8). Alle variabelen blijken sterk met elkaar te correleren. Uitbreiding van het analyseschema met bijvoorbeeld de bepaling van het specifiek-oppervlak zal dus weinig extra informatie opleveren. Uit tabel 8 valt voor organisch materiaal ruwweg een specifiek-oppervlak van $750 \text{ m}^2/\text{g}$ te berekenen en voor de fractie $< 2 \mu\text{m}$ een van 100 à 125 m^2/g . Beide zijn in overeenstemming met literatuurwaarden (zie 22).

De uitwisselbare kationen illustreren ook goed de veranderingen welke optreden van H2 met een duidelijk "rivier" karakter, naar H12 met een duidelijk "meer" karakter. In figuur 17 is voor H2 en H12 het gehalte aan uitwisselbaar magnesium afgezet tegen het gehalte aan totaal magnesium.

Op H2 overheerst het wat grovere anorganische materiaal. Wordt "fijn" materiaal (kleimineralen en organisch materiaal) bijgemengd, dan stijgt zowel het gehalte aan totaal als aan uitwisselbaar magnesium.

Op H12 overheerst het autochtoon geproduceerde organisch materiaal met zijn hoge CEC. Wordt hier "fijn" materiaal bijgemengd, dan daalt het gehalte aan uitwisselbaar magnesium, terwijl het gehalte aan totaal magnesium stijgt.

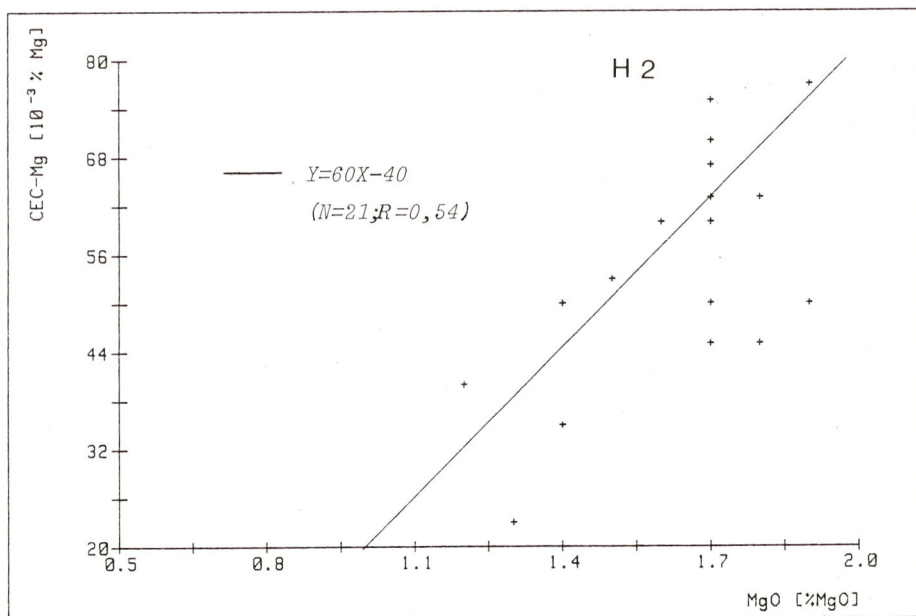
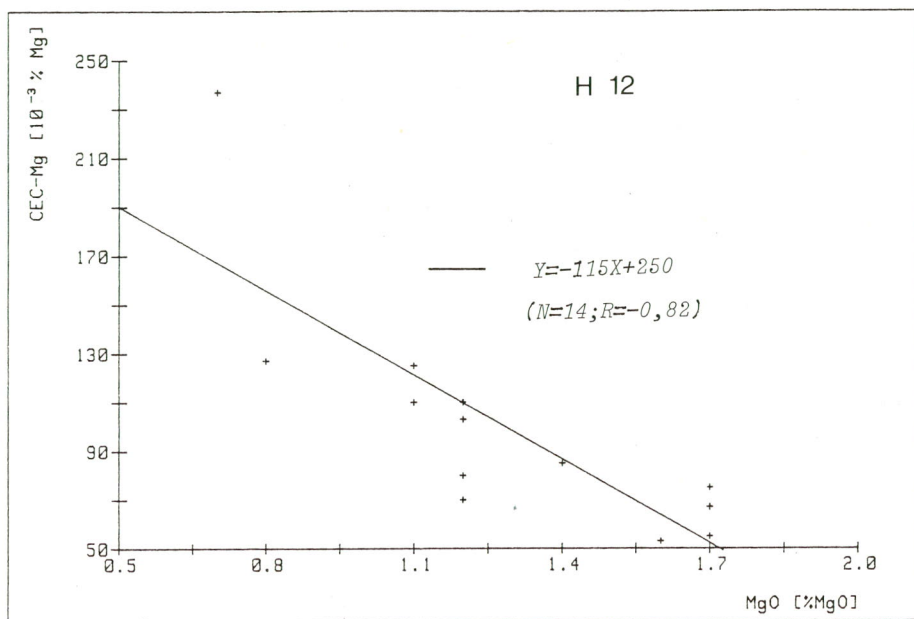
Tabel 8. Het gehalte aan uitwisselbare kationen en anionen, het specifiek oppervlak, het percentage $< 2 \mu\text{m}$ en de gehalten aan organisch koolstof en chlorofyl voor een tiental monsters.

monster	uitwisselbare kationen					specifiek	pct.	organisch	chlorofyl	anionen
	(meq/100g)					oppervlak	$< 2 \mu\text{m}$	koolstof	(10^{-3})	uitw.
						(m^2/g)		(%)		capaciteit
	Ca	Mg	Na	K	totaal					mm P/100g
"zand" monster	5,0	0,6	1,7	0,3	7,6	6	0	0,6	1	0,6
Nieuwe Merwede *										
NM15-30	17,5	2,3	1,1	1,2	22,1	56	7	3,3	10	1,5
NM15-25	17,5	1,9	0,7	0,7	20,8	59	10	2,6	8	1,2
H2-15	27,5	4,2	2,6	1,3	35,5	60	17	6,3	15	2,2
H3-15	45,0	4,6	2,4	3,5	55,5	92	21	9,2	195	-
H3-12	42,5	5,0	4,1	2,6	54,2	94	26	8,9	115	3,9
mengmonster	40,5	4,9	3,7	2,5	51,6	90	27	7,3	100	-
H2-9	42,5	5,0	4,1	2,2	53,8	92	32	7,5	45	5,5
H12-13	47,5	4,6	3,5	1,5	57,1	97	40	6,6	35	7,0
H9-12	47,5	6,3	4,8	3,2	61,8	116	55	7,3	170	-

* Zie bijlage V tocht 2 7/6/78 sediment monster 0-2 cm.

Opmerking: De anionen-uitwisselingscapaciteit is bepaald volgens een voorschrift van IWACO, Rotterdam. Het specifiek-oppervlak is bepaald volgens (47).

(- = niet bepaald)

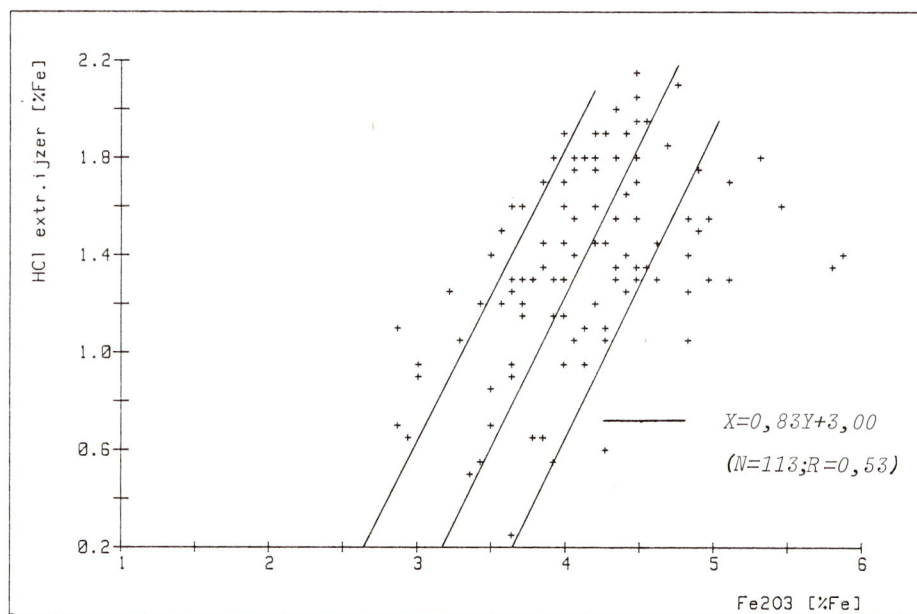


Figuur 17. Het gehalte aan uitwisselbaar magnesium versus totaal magnesium op H2 en H12.

IV.3.5 IJzer

Uit hoofdstuk III tabel 3 volgt dat ijzer in drie vormen aanwezig is, namelijk als ijzer-metaalcoatings, als ijzer(hydr)oxyden en als ijzer in kleimineralen.

In figuur 18 is het gehalte aan HCl-extraheerbaar ijzer afgezet tegen het gehalte aan totaal ijzer. Uit de asafsnijding is een hoeveelheid inert ijzer af te leiden van 2,5 à 3,5% Fe. Deze hoeveelheid komt goed overeen met de 2,9% ijzerhydr(oxyden) en ijzer in kleimineralen welke uit hoofdstuk III tabel 3 kan worden berekend. Hieruit volgt dat 0,1 M HCl vermoedelijk tamelijk specifiek de ijzer-metaalcoatings extraheert, hetgeen ook in hoofdstuk III paragraaf 4.4 werd geconstateerd (zie ook paragraaf 3.6.1).



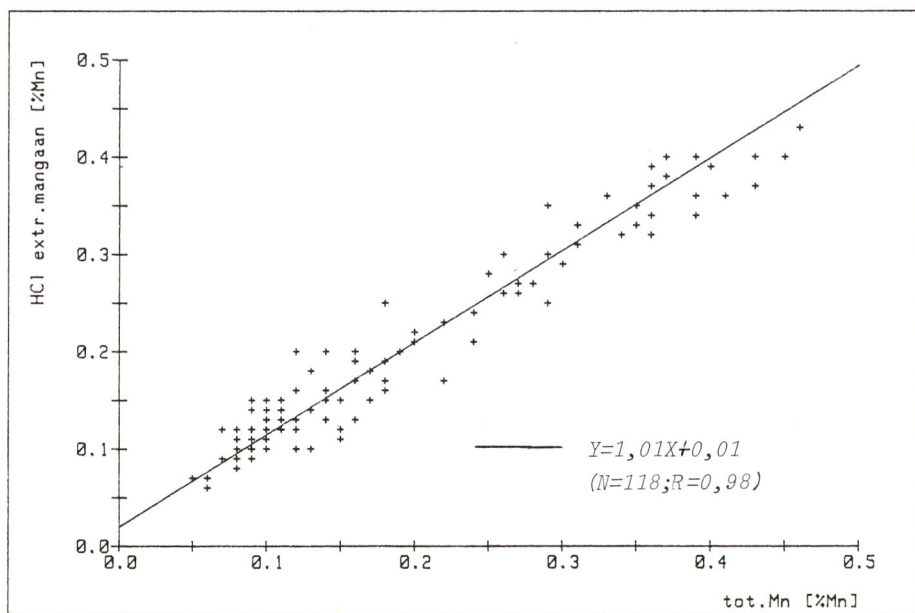
Figuur 18. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar ijzer versus totaal ijzer.

IV.3.6 Mangaan, zink en koper

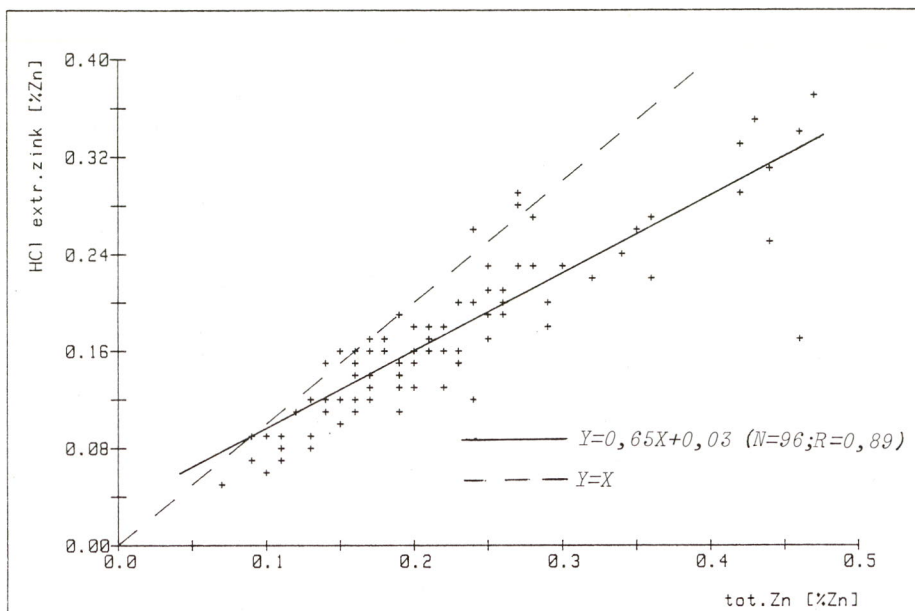
IV.3.6.1 Het gehalte aan HCl-extraheerbaar mangaan, zink en koper

In de figuren 19 t/m 21 zijn de gehalten aan HCl-extraheerbaar mangaan, zink en koper afgezet tegen de totaal gehalten. Voor mangaan blijken beide bepalingen identieke resultaten te geven. Voor zink wordt gemiddeld 75% en voor koper gemiddeld 90% van het totaal gehalte geëxtraheerd. Deze resultaten (zie verder (65) (68)) bevestigen weer opnieuw dat het overgrote deel van deze metalen als ijzer-metaalcoatings voorkomen (voor mangaan is de conclusie niet juist; zie hiervoor paragraaf 3.6.2).

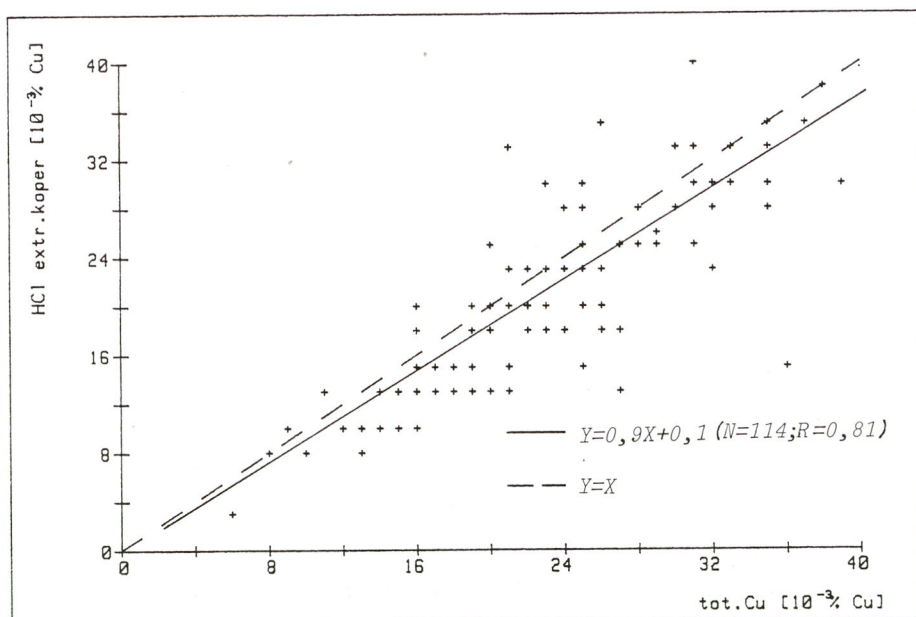
Uit de relaties tussen de gehalten aan HCl-extraheerbaar ijzer en metalen kan berekend worden dat voor elk procent HCl-extraheerbaar ijzer 0,014% koper, 0,18% zink en 0,08% mangaan wordt geëxtraheerd. Uit figuur 7 valt af te lezen dat per procent HCl-extraheerbaar ijzer ook 0,28% fosfaat wordt geëxtraheerd. Fosfor, koper, zink en gedeeltelijk mangaan zijn blijkbaar nauw gerelateerd aan ijzer. Dit is niet zo verwonderlijk, daar zowel fosfor als de metalen enerzijds in de "fijne" fracties voorkomen en anderzijds in geochemisch gedrag (zink, maar ook fosfor adsorbeert goed aan amorf ijzer-(hydr)oxyde) nauw aan elkaar verwant zijn.



Figuur 19. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar mangaan versus totaal mangaan.



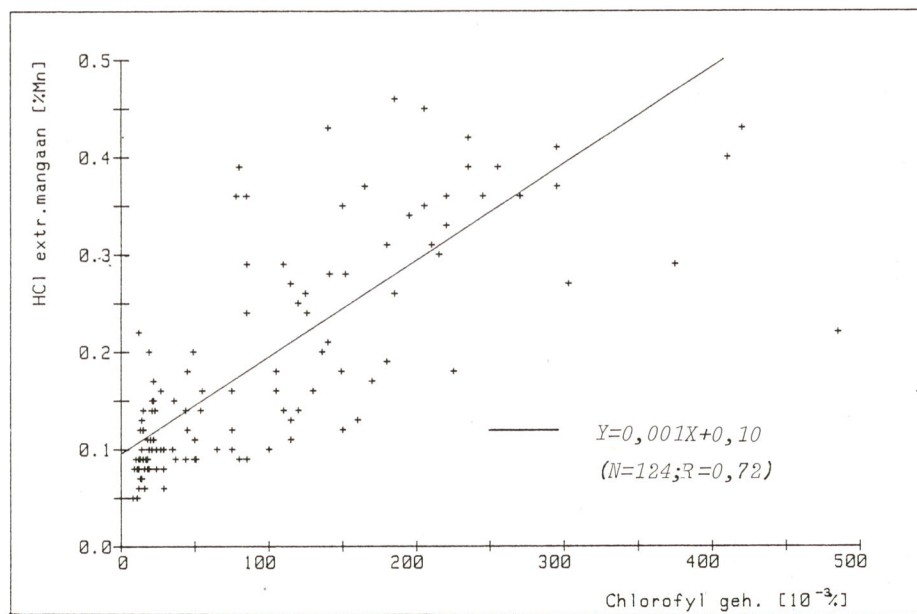
Figuur 20. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar zink versus totaal zink.



Figuur 21. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar koper versus totaal koper.

IV.3.6.2 Mangaan-chlorofyl

Uit de relatie tussen HCl-extraheerbaar ijzer en mangaan is te berekenen dat per procent HCl-extraheerbaar ijzer 0,08% mangaan wordt geëxtraheerd. Een percentage van 1,35 HCl-extraheerbaar ijzer (d.i. het gemiddelde gehalte in zwevend materiaal; zie bijlage IV) betekent dus 0,10% mangaan. In werkelijkheid is dit percentage 0,20 (bijlage IV). Uit dit verschil blijkt dat er nog een mangaanverbinding aanwezig is, welke volledig door 0,1 M HCl wordt geëxtraheerd. Mangaan nu blijkt sterk aan chlorofyl gerelateerd te zijn (figuur 22). Als wordt aangenomen dat algen ongeveer 1% chlorofyl bevatten, dan laat zich uit figuur 22 een gehalte aan mangaan van 1 à 1,5% berekenen. Het gehalte aan mangaan in algen daarentegen is slechts 0,005% (50) (78). Het veel hogere berekende gehalte, zowel op het Haringvliet als ook op het IJsselmeer (65), is dus geen kwestie van een natuurlijk gehalte van algen. Precipitatie van MnO_2 of $MnCO_3$ (89) ten gevolge van primaire produktie, dat wil zeggen hoge pH en zuurstofverzadiging (20) (77), is hiervan de oorzaak.



Figuur 22. Het gehalte aan HCl-extraheerbaar mangaan versus chlorofyl.

Het gedrag van mangaan is als volgt samen te vatten:

- op het riviergedeelte is het gehalte aan chlorofyl laag. Uit de relatie tussen het gehalte aan HCl-extraheerbaar ijzer en mangaan blijkt dat het overgrote deel van mangaan nog aan ijzer gebonden is (zie de cluster linksonder in figuur 22).
- op het meergedeelte is het gehalte aan chlorofyl hoog. Het gehalte aan ijzer is hetzelfde als op het riviergedeelte. Het gehalte aan mangaan is veel hoger geworden, hetgeen veroorzaakt wordt door de vorming van MnO_2 of $MnCO_3$ (welke beide volledig worden geëxtraheerd door 0,1 M HCl) o.i.v. primaire produktie. Mangaan is niet meer aan ijzer gebonden.

IV.3.7 Korrelgrootteverdeling

De Groot (32) (33) (34) heeft duidelijke relaties gevonden tussen het percentage $<16 \mu m$, de hoeveelheden van de diverse mineralen welke in co-genetische rivier- en meersedimenten aanwezig zijn en de gehalten aan hoofd- en spoor-elementen (metalen). Ook voor zwevend materiaal zijn dergelijke relaties, o.a. tussen het gehalte aan aluminium en metalen, aangetoond (65).

In tabel 9 zijn de correlatie coëfficiënten van de korrelgroottefracties en de gehalten aan enkele hoofdelementen met enkele spoor-elementen vermeld. Ook de coëfficiënten met de korrelgroottefracties op organisch materiaal- en carbonaatvrije basis zijn vermeld. Uit deze tabel wordt duidelijk dat er geen sprake is van evidente relaties. Blijkbaar worden de metaalgehalten in het zwevend materiaal niet bepaald door de menging van twee fracties, één met zeer hoge en één met zeer lage metaalgehalten. Het is daarom voor het

Tabel 9. Correlatie coëfficiënten van hoofdelementen en korrelgroottefracties met spoor-elementen.

	—————HCl extr.—————					
	tot. Mn	tot. Zn	tot. Cu	ijzer	zink	koper
pct. $<16 \mu m$	0,30	0,22	0,15	0,34	0,16	0,13
pct. $<2 \mu m$	0,13	0,14	0,16	0,22	0,11	0,07
pct. $<16 \mu m$ *	0,48	0,27	0,11	0,38	0,20	0,14
pct. $<2 \mu m$ *	0,22	0,15	0,13	0,23	0,12	0,07
Al_2O_3	- 0,39	- 0,08	0,00	0,09	- 0,03	0,02
Fe_2O_3	- 0,25	0,42	0,11	0,53	0,47	0,20
Na_2O	- 0,45	- 0,37	0,07	- 0,06	- 0,38	0,14
K_2O	- 0,38	- 0,53	- 0,09	- 0,37	- 0,47	- 0,11

* het percentage op organisch materiaal-en carbonaatvrije basis.

zwevend materiaal in het Hollands Diep/Haringvliet niet mogelijk metaalgehalten met elkaar te vergelijken door middel van correcties voor korrelgrootte of gehalten aan hoofdelementen.

IV.3.8 De hoofdelementen

IV.3.8.1 Silicium

Uit tabel 3 van hoofdstuk III is af te lezen dat gemiddeld de helft van het gehalte aan silicium uit vrij kwarts bestaat. Bij inspectie van de correlatie coëfficiënten blijken de verwachte negatieve coëfficiënten tussen enerzijds silicium en het percentage $>50 \mu\text{m}$ en anderzijds de overige hoofdelementen inderdaad op te treden.

Een probleem is hoe te verklaren dat het percentage $>50 \mu\text{m}$ veel sterker stijgt dan het gehalte aan silicium. Daarvoor zijn in tabel 10 een aantal gegevens voor monsters met een hoog percentage $>50 \mu\text{m}$ vermeld. Uit deze tabel volgt, dat de veel sterkere toename van het percentage $>50 \mu\text{m}$ ten opzichte van het gehalte aan silicium, veroorzaakt wordt door de vervanging van carbonaat plus organisch materiaal door K-veldspaat en plagioklaas $>50 \mu\text{m}$ (zie ook (5) en het gehalte aan Na_2O). Daarnaast wordt fijnkorrelig ($16-50 \mu\text{m}$) kwarts door grofkorrelig ($>50 \mu\text{m}$) vervangen.

Tabel 10. Enkele gegevens voor monsters met een hoog percentage $>50 \mu\text{m}$.

monster	(1) pct $>16 \mu\text{m}$	(2) pct $>50 \mu\text{m}$	(3) SiO_2	(4) carbonaat plus org. materiaal	(5) Na_2O	(6) (1) - 20 ^a	(7) ((3)-45,6) + (33,2-(4)) ^{b,c}
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
NM15:29	46	33	56,3	18,8	0,51	26	25,1
H2 :2	44	34	58,8	19,9	0,58	24	26,5
H2 :16	45	37	60,3	22,0	0,62	25	25,9
H9 :23	45	38	55,3	18,5	0,34	25	24,4
H2 :3	50	40	61,0	18,9	0,57	30	29,7
NM15:25	57	48	57,6	16,0	0,67	37	29,2
mengmonster	20	7	45,6	33,2	0,45	0	0

Opmerking: a: 20% = het percentage $>16 \mu\text{m}$ van het mengmonster

b: 45,6% = het percentage SiO_2 van het mengmonster

c: 33,2% = het percentage carbonaat plus org. materiaal van het mengmonster.

Het verschil tussen het pct $>16 \mu\text{m}$ van een monster en het mengmonster (6^e kolom) is dus te verklaren, als aangenomen wordt dat de toename van het gehalte aan SiO_2 plus de afname van het gehalte aan carbonaat plus organisch materiaal (7^e kolom), geheel uit materiaal $>16 \mu\text{m}$ bestaat.

IV.3.8.2 Aluminium, kalium en magnesium

Uitgaande van hoofdstuk III tabel 3 zijn de gehalten aan totaal aluminium, kalium, magnesium en ijzer in het mengmonster met 33% kleimineralen, te verdelen in:

	totaal gehalte	gehalte in kleimineralen	element/Al ratio in kleimineralen
Al	5,05% Al	4,37% Al	1
K	1,80% K	1,13% K	0,26
Mg	0,95% Mg	0,64% Mg	0,14
Fe	3,90% Fe	1,32% Fe	0,30

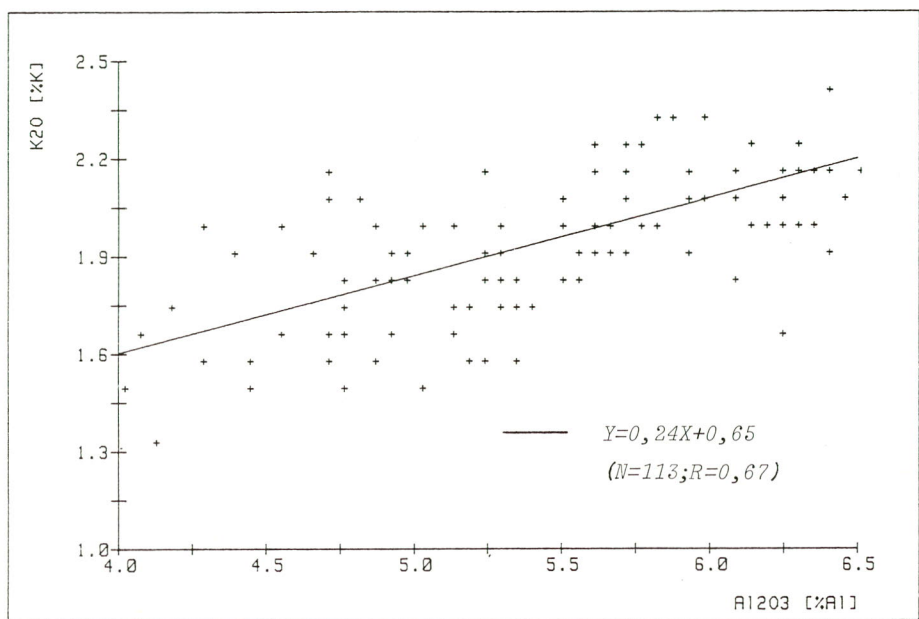
Uit de analyse-resultaten (bijlage IV) blijkt dat het percentage kleimineralen ruwweg varieert van 15 tot 50%. De volgende gehalten zouden dan gevonden moeten worden:

	15%	33%	50% kleimineralen
Al	$0,5 \cdot 4,37 + 0,68 = 2,87$	5,05%	$1,5 \cdot 4,37 + 0,68 = 7,23$
K	$0,5 \cdot 1,13 + 0,67 = 1,24$	1,80%	$1,5 \cdot 1,13 + 0,67 = 2,37$
Mg	$0,5 \cdot 0,64 + 0,31 = 0,63$	0,95%	$1,5 \cdot 0,64 + 0,31 = 1,27$
Fe	$0,5 \cdot 1,32 + 2,58 = 3,24$	3,90%	$1,5 \cdot 1,32 + 2,58 = 4,56$

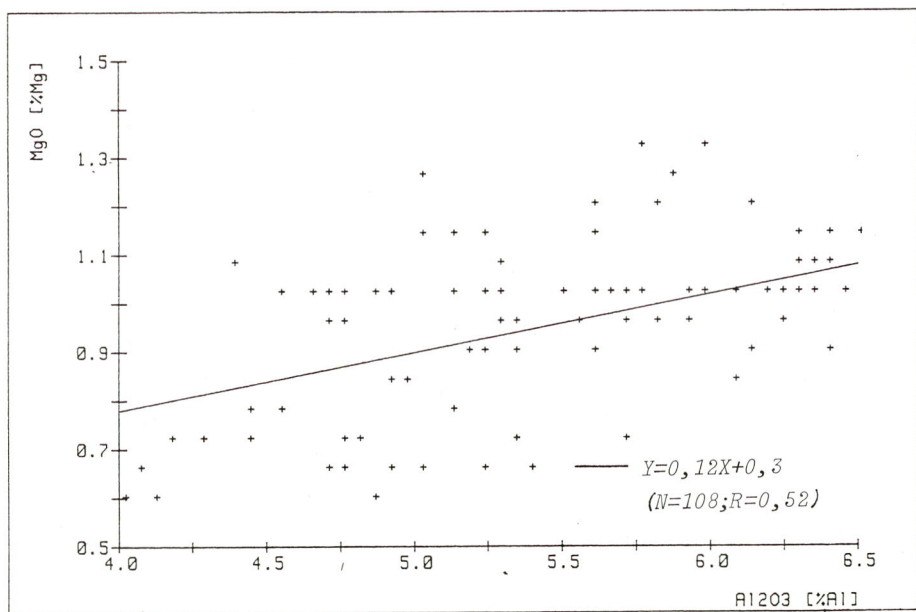
In de figuren 23, 24 en 25 zijn de gehalten aan kalium, magnesium en ijzer uitgezet tegen het gehalte aan aluminium. De berekende K/Al en Mg/Al ratio's komen overeen met de hellingen in figuur 23 en 24. Uit de regressievergelijkingen laten zich voor een gehalte aan aluminium van respectievelijk 2,87, 5,05 en 7,23% de volgende gehalten aan kalium, magnesium en ijzer berekenen.

	berekend	voorspeld
kalium	$1,34 - 1,82 - 2,30$	$1,24 - 1,80 - 2,37$
magnesium	$0,64 - 0,91 - 1,17$	$0,63 - 0,95 - 1,27$
ijzer	$2,76 - 3,92 - 5,09$	$3,24 - 3,90 - 4,56$

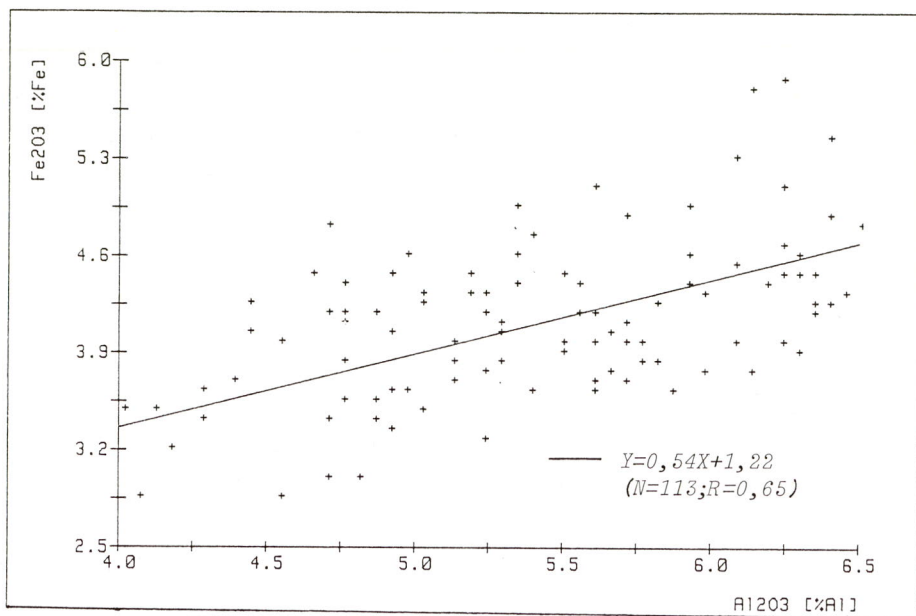
De voorspelde en berekende gehalten komen goed met elkaar overeen. De afwijking voor ijzer is enerzijds te verklaren uit het feit dat het percentage van het gehalte aan totaal ijzer dat in kleimineralen voorkomt gering is en anderzijds uit het feit dat de ijzer-metaalcoatings juist in de "fijne" fracties voorkomen. Daarom is het gehalte bij een laag gehalte aan aluminium hoger en bij een hoog gehalte aan aluminium lager dan voorspeld. Uit dit alles kan worden afgeleid dat aluminium, kalium, magnesium en (gedeeltelijk) ijzer nauw aan elkaar en aan kleimineralen gerelateerde elementen zijn.



Figuur 23. Het gehalte aan kalium versus aluminium.



Figuur 24. Het gehalte aan magnesium versus aluminium.



Figuur 25. Het gehalte aan ijzer versus aluminium.

IV.3.8.3 Natrium

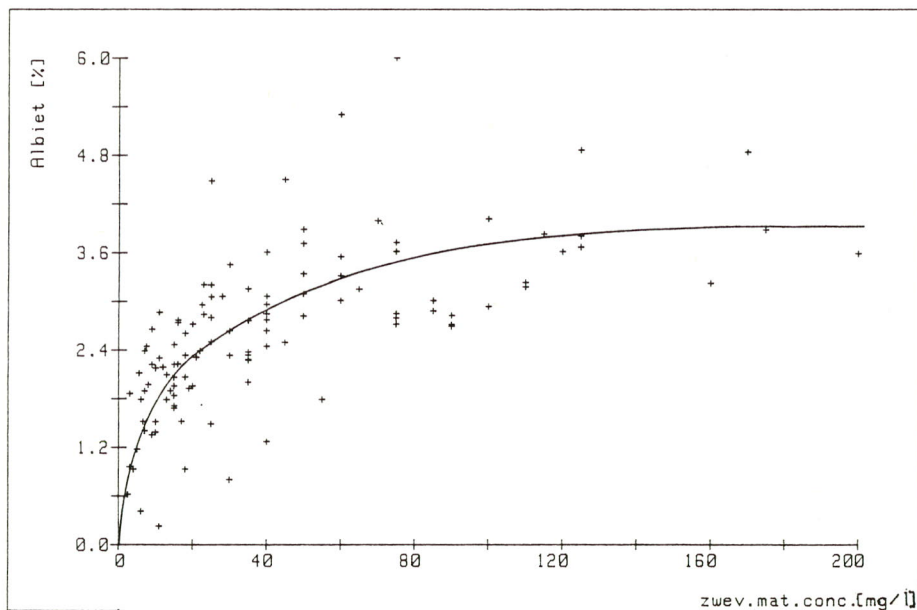
Natrium komt globaal gesproken alleen voor als uitwisselbaar kation en in albiet. Uit de positieve correlaties met het percentage >50 μm en het gehalte aan silicium blijkt, dat natrium vooral aan de grove fracties is gebonden.

In figuur 26 is het berekende gehalte aan albiet afgezet tegen de concentratie van zwevend materiaal. Het gehalte aan albiet is berekend met de formule:

$$\text{albiet} = (\text{totaal natrium (\% Na)} - \text{uitwisselbaar natrium (\% Na)}) * 11$$

(11 = conversie factor van natrium naar albiet).

Figuur 26 laat zien dat het gehalte aan albiet stijgt van circa 1 tot 4 à 5%. Dit betekent dat bij 10 mg/l zwevend materiaal 0,1 mg albiet aanwezig is en bij 200 mg/l zwevend materiaal 10 mg. Deze toevoer van grofkorrelige veldspaten met een hoog soortelijk gewicht wijst op resuspensie van bodemmateriaal tijdens hoge afvoer.



Figuur 26. Het berekende gehalte aan albiet versus de concentratie van zwevend materiaal.

IV.3.8.4 Titaan

Titaan is een bijzonder element omdat bijna 100% van het totaal gehalte in water particulier titaan is. Titaan komt voor in "zware" mineralen (rutiel o.a.) maar ook in kleimineralen, met name in smectiet dat meer dan 1% titaan kan bevatten (22).

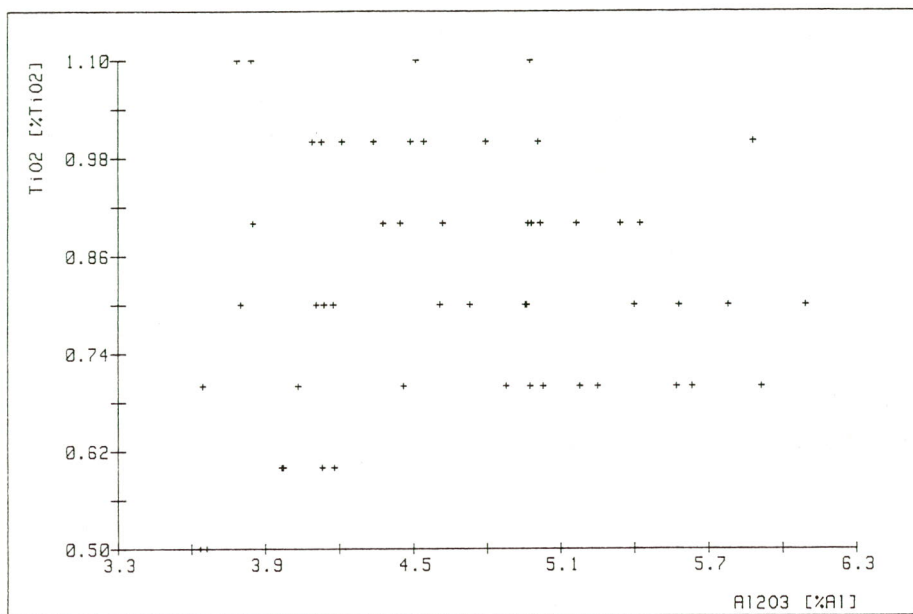
Voor H2 en NM15 enerzijds en H9 en H12 anderzijds is gekeken naar de relatie tussen titaan en het gehalte aan aluminium in kleien.

Het gehalte aan aluminium in kleien is berekend met de volgende formule:

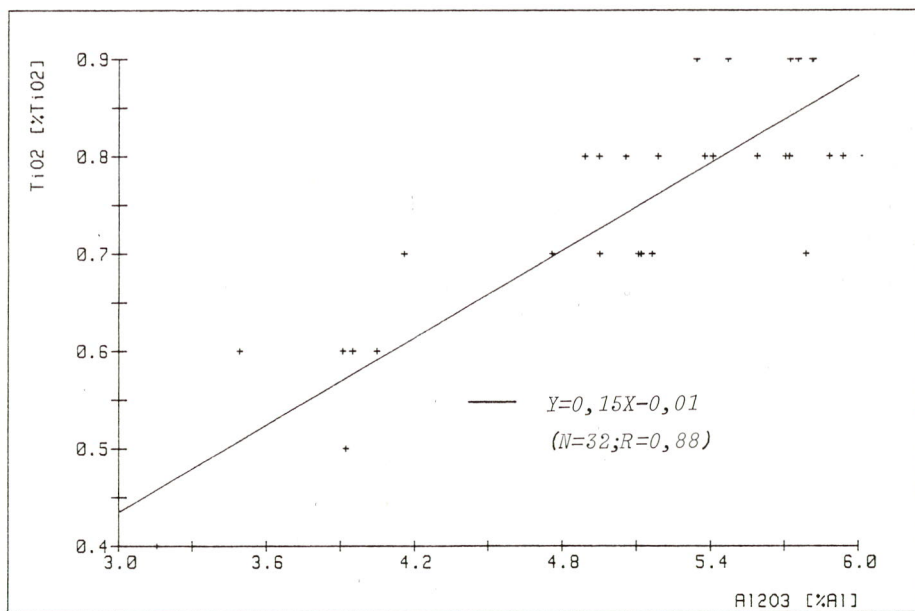
$$\text{aluminium in kleien} = \text{totaal aluminium} - \text{aluminium in veldspaten}$$

Het gehalte aan aluminium in veldspaten is berekend uit het gehalte aan albiet. Voor het mengmonster zwevend materiaal moet dit gehalte vermenigvuldigd worden met 2,7 om het gehalte aan aluminium in veldspaten te krijgen. Deze factor is vervolgens gebruikt voor alle monsters. Er is kortom aangenomen dat de verhouding K-veldspaat/albiet in alle monsters hetzelfde is als in het mengmonster. De berekening van het gehalte aan albiet is te vinden in paragraaf 3.8.3.

In figuur 27 is de relatie uitgezet voor H2 + NM15, in figuur 28 voor H9 + H12. Voor H9 en H12 blijkt een duidelijke relatie te bestaan tussen het gehalte aan titaan en het gehalte aan aluminium in kleimineralen. Voor H2 en NM15 is geen relatie aanwezig. Uit figuur 28 laat zich voor kleimineralen een gehalte van 2% TiO_2 berekenen, hetgeen aan de hoge kant doch niet onmogelijk is. De hoge gehalten aan titaan bij lage gehalten aan aluminium op H2 en NM15 wijzen op de aanwezigheid van "zware" mineralen, waarvan het aannemelijk is dat ze op het riviergedeelte nog voorkomen. Hieruit volgt dat het gehalte aan titaan op het "rivier"gedeelte afkomstig is van klei- en zware mineralen en op het "meer"gedeelte alléén van kleimineralen.



Figuur 27. Het gehalte aan titaan versus aluminium in kleimineralen op H2 en NM15.



Figuur 28. Het gehalte aan titaan versus aluminium in kleimineralen op H9 en H12

IV.3.9 Chemische samenstelling van zwevend materiaal: bepaald door chemische of fysische processen?

Men kan zich afvragen of de waargenomen gehalten aan elementen in het zwevend materiaal het resultaat zijn van (bio)chemische of fysische processen. Het probleem wordt van drie kanten belicht.

Ten eerste wordt gekeken naar de verdeling van de elementen over water en zwevend materiaal; vervolgens wordt hoofdcomponentenanalyse toegepast op de chemische samenstelling van zwevend materiaal om de meest bepalende componenten te vinden; tenslotte wordt de ratio bepaald van aluminium met de andere elementen, waarbij de particulier concentratie van aluminium in het onderzoeksgebied constant wordt verondersteld.

IV.3.9.1 De verdeling van elementen over oplossing en zwevend materiaal

Chemische processen zullen alleen dan het gehalte aan een element beïnvloeden als vaststaat dat dat element ook chemisch reactief is. Dit wil zeggen dat een element door veranderende milieu-omstandigheden in het onderzoeksgebied kan neerslaan of in oplossing gaan. Het karakter van een groot aantal elementen is echter zodanig, dat voor deze elementen geen veranderingen in opgeloste- en particulier concentratie te verwachten zijn.

Allereerst komt een aantal elementen voor als oxyden en hydroxyden met een geringe oplosbaarheid. Daardoor komen deze elementen vrijwel uitsluitend voor als particulier element. Andere elementen komen voor als (zeer) goed oplosbare zouten. Daardoor komen deze elementen vrijwel uitsluitend voor als opgelost element. Alleen van de elementen P, Mn, N, C en Si is het gedrag zodanig dat deze qua verdeling over beide fasen zullen veranderen. Om dit te illustreren is in tabel 11 voor een aantal elementen de gemiddelde hoeveelheid opgelost en particulier element vermeld. In tabel 11 zijn zij in drie groepen te verdelen:

- de elementen Si, Al en Fe waarvan de particulier concentratie (veel) hoger is dan de opgeloste concentratie. Deze elementen komen grotendeels voor als oxyden en hydroxyden met een geringe oplosbaarheid.
- de elementen K, Ca, Na, Mg, C en N. Deze elementen komen grotendeels voor in de vorm van (zeer) goed oplosbare zouten in water.
- de elementen Mn en P waarvan beide concentraties ongeveer gelijk zijn.

Tabel 11. De gemiddelde hoeveelheid opgelost en particulier element.

<u>element</u>	<u>gemiddelde</u> <u>hoeveelheid</u> <u>particulair</u> <u>element</u> <u>(mg/l)</u>		<u>gemiddelde</u> <u>hoeveelheid</u> <u>opgelost</u> <u>element</u> <u>(mg/l)</u>	
Si	9,58	80 %	2,4	20 %
Al	2,36	> 99 %	< 0,025	< 1 %
K	0,86	12 %	6,6	88 %
Ca	2,20	3 %	75	97 %
Na	0,15	1 %	73	99 %
Mg	0,42	4 %	10,5	96 %
Fe	1,77	97 %	0,06	3 %
Mn	0,06	35 %	0,11	65 %
P	0,25	45 %	0,30	55 %
C	2,70	9 %	28,7	91 %
N	0,39	8 %	4,6	92 %

IV.3.9.2 Hoofdcomponentenanalyse

Hoofdcomponentenanalyse (zie de literatuur bij hoofdstuk II paragraaf 3.2.1 en (39) en (90)) is toegepast met als variabelen de chemische samenstelling van het zwevend materiaal.

Wanneer de samenstelling in hoofdzaak wordt bepaald door een klein aantal minerale fasen met vaste chemische samenstelling, dan zullen de gevormde componenten de minerale fasen vormen. In het andere geval zullen de gevormde componenten chemische processen aanduiden.

Bij de analyse zijn de volgende variabelen niet geselecteerd:

- NaOH-extraheerbaar orthofosfaat en NaOH-extraheerbaar totaal fosfor. Dit vanwege de grote overeenkomst tussen het gehalte aan totaal fosfor, HCl-extraheerbaar orthofosfaat, NaOH-extraheerbaar orthofosfaat en NaOH-extraheerbaar totaal fosfor.
- de HCl-extraheerbare metaalgehalten. Dit vanwege de grote overeenkomst met de totaal metaalgehalten.

Om eerder vermelde redenen zijn zowel de via XRF als AAS bepaalde gehalten aan kalium geselecteerd.

In tabel 12 is het resultaat van hoofdcomponentenanalyse weergegeven. Het resultaat voor alle monsterpunten tesamen (6e kolom) wordt hier allereerst besproken.

De eerste component is het organisch materiaal. Met de hoeveelheid organisch materiaal worden ook de hoeveelheid uitwisselbare kationen, losgebonden fosfor en mangaan bepaald. De hoeveelheid organisch materiaal neemt af wanneer (grof) anorganisch materiaal wordt bijgemengd. De tweede component illustreert de relatie tussen fosfor, ijzer en carbonaat, welke vooral in de fijnere fracties voorkomen. De derde component bevat de kleimineralen. De variabelen natrium, totaal koper en de fracties <2 en 2-16 μm komen voor in de componenten 4, 5 en 6. Natrium komt los van de andere elementen voor, omdat het vrijwel alleen in albiet voorkomt.

Tabel 12. Het resultaat van hoofdcomponentenanalyse toegepast op de samenstelling van het zwevend materiaal.

	H2				NM15				H9				
	component				component				component				
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5
	percentage van de variantie verklaard												
	40,7	14,3	11,9	7,3	42,6	12,0	10,8	7,7	35,9	21,1	10,1	8,2	5,6
SiO ₂	-0,63	-0,60			-0,70	-0,51			-0,67				
Al ₂ O ₃			0,90						-0,67				
Fe ₂ O ₃	0,63		0,71			0,87			-0,61		0,72		
TiO ₂	0,81					0,87					0,68		
CaO				0,80				0,60	-0,54	0,54			
MgO				0,70								0,78	
K ₂ O			0,60		-0,64				-0,56				
AAS-K ₂ O					-0,55							0,83	
Na ₂ O			-0,58				-0,88			0,87			
P ₂ O ₅	0,90					0,79							0,79
tot. Mn		0,46						0,81	0,93				
tot. Zn					0,87								0,84
tot. Cu	0,77				0,76								
HCl extr. ijzer	0,86				0,89						0,88		
carbonaat				0,80	0,59					0,58			
org. koolstof		0,86			0,80				0,90				
tot. stikstof		0,76			0,51			0,97	0,89				
chlorofyl geh.		0,88						0,80	0,91				
tot. fosfor	0,91				0,92								0,74
NH ₄ Cl extr. fosfaat	0,74				0,83				0,84				
HCl fosfaat		-0,85							-0,51				
pct > 50 μm		-0,52	-0,54		-0,66							-0,76	
pct 16-50 μm							0,66			-0,76			
pct 2-16 μm			0,76								0,64		
pct < 2 μm					0,57								
CEC-Na					0,58		-0,50					0,89	
CEC-K		0,74						0,86	0,92				
CEC-Mg								0,72	0,82				
CEC-Ca	0,56				0,61	0,54						0,53	

	H12				H3				H2+NM15+H9+H12+H3					
	component				component				component					
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
	percentage van de variantie verklaard													
	52,5	13,8	10,9	7,4	35,3	16,7	12,6	9,2	31,4	16,7	11,6	8,4	4,9	4,5
SiO ₂							-0,84			-0,82				
Al ₂ O ₃	0,94					0,92					0,70			
Fe ₂ O ₃	0,96				-0,59	0,61			-0,54	0,41				
TiO ₂	0,98				-0,62	0,64				0,64	0,56			
CaO	0,95				-0,85					0,47	0,43			
MgO	0,94				-0,87						0,82			
K ₂ O	0,93					0,91					0,83			
AAS-K ₂ O	0,93					0,79					0,85			
Na ₂ O			0,56									0,79		
P ₂ O ₅								0,79		0,84				
tot. Mn					0,92				0,57					
tot. Zn	0,79						0,67				-0,52			
tot. Cu	0,64												0,53	
HCl extr. ijzer	0,90							0,93		0,66				
carbonaat										0,55				
org. koolstof	-0,84				0,75				0,78					
tot. stikstof	-0,82				0,86				0,86					
chlorofyl geh.	-0,64				0,88				0,83					
tot. fosfor				0,98				0,72		0,76				
NH ₄ Cl extr. fosfaat	-0,92				0,52				0,78					
HCl fosfaat	0,89					-0,58		0,52	-0,62					
pct >50 µm			0,94				-0,48		-0,47	-0,58				
pct 16-50 µm			0,94				-0,72		-0,54					
pct 2-16 µm		0,97				0,69								0,92
pct <2 µm		-0,94											0,75	
CEC-Na	-0,65								0,49			0,68		
CEC-K	-0,77				0,89				0,89					
CEC-Mg	-0,87				0,78				0,88					
CEC-Ca	-0,61								0,56	0,49				

Wanneer de resultaten voor de monsterpunten afzonderlijk worden bekeken, dan worden de hierboven vermelde componenten teruggevonden. Naast de hier genoemde, komen soms nog andere voor die specifiek zijn voor de desbetreffende monsterplaats. Hieronder worden de resultaten kort besproken.

H2: Gorkum

De eerste component is hier de relatie tussen fosfor, ijzer en enkele metalen. De carbonaten zijn geen onderdeel van deze component, maar vormen de vierde component. De tweede component is de organisch materiaal component. De derde component bevat de kleimineralen.

NM15: Nieuwe Merwede

Hier is de eerste component de relatie tussen fosfor, ijzer en enkele metalen, samengevoegd met organisch materiaal. Ook de vierde component bevat nog organisch materiaal, nu echter samen met de uitwisselbare kationen en totaal mangaan. De tweede component duidt de relatie ijzer-fosfor aan, maar is verder niet goed te interpreteren. De derde component is niet meer dan het gehalte aan natrium.

H9: Haringvlietbrug

Er is hier maar één echte component, het organisch materiaal.

H12: Haringvlietdam

Ook hier is alleen het organisch materiaal als component aanwezig.

H3: Keizersveer

De eerste component is het organisch materiaal, de tweede de kleimineralen en de derde en vierde de hoeveelheid kwarts resp. het gehalte aan fosfor.

Vooraf de hoofdcomponentenanalyse voor alle monsterpunten tesamen maakt duidelijk, dat die elementen gegroepeerd zijn, welke met elkaar minerale fasen vormen. Dit betekent dat de verschillen in chemische samenstelling tussen de monsters onderling, eerder op rekening komen van verschillen in hoeveelheden van dezelfde minerale componenten, dan van chemische reacties bij gelijkblijvende minerale samenstelling.

IV.3.9.3 De element/aluminium verhouding

Wanneer altijd zwevend materiaal van dezelfde samenstelling wordt aangevoerd, zullen de onderlinge elementverhoudingen gelijk blijven. Dit zal anders worden, wanneer door veranderende milieu-omstandigheden in het onderzoeksgebied, neerslag van bepaalde elementen (bijvoorbeeld CaCO_3) gaat optreden. In dat geval zal de particulier concentratie van calcium stijgen en zal bovendien de ratio van calcium met elementen, waarvan de particulier concentratie gelijk blijft, toenemen. Wanneer er een element zou bestaan, waarvan de particulier concentratie zich in het onderzoeksgebied niet of nauwelijks wijzigt, kunnen de veranderingen goed aan de hand van de ratio's van de elementen met dit element bekeken worden. Het element aluminium blijkt hiervoor geschikt te zijn (70) (71).

In de eerste plaats zal een vergelijking van de element/aluminium verhoudingen in het Hollands Diep/Haringvliet, in vergelijking met die in andere gebieden al een indicatie geven met welke elementen het zwevend materiaal mogelijk is verrijkt. In tabel 13 zijn daarom de gemiddelde element/aluminium verhoudingen in het zwevend materiaal in een groot aantal gebieden vermeld (70). Uit tabel 13 blijkt dat het zwevend materiaal in het Hollands Diep/Haringvliet verrijkt is met fosfor, calcium en mangaan. Voor fosfor is dit, vanwege de hoge fosforbelasting, toe te schrijven aan de vorming van anorganische fosfaten. Voor calcium zijn het stroomgebied van de Rijn, dat nogal wat carbonaten bevat, en mogelijk de vorming van carbonaat de oorzaak. Voor mangaan is dit de precipitatie van mangaan bij de nieuwvorming van organisch materiaal.

Tabel 13. De gemiddelde element/aluminium verhoudingen* in zwevend materiaal.

Reference	Fe/Al	Mn/Al	K/Al	Mg/Al	Cu/Al	Si/Al	P/Al
This paper sup'd material Tay Estuary Study	0.64-0.88	0.006-0.010 (0.002-0.006)	0.27-0.33	0.18-0.21	0.05-0.23	4.3-5.5	0.013-0.016
This paper River Tay sup'd material. (1)	0.9-1.9	0.007-0.07	0.23-0.45	0.2-0.4	0.15-0.55	3.7-9.8	0.02-0.2
Price & Calvert (1973) Sup'd matter, Loch Etive, Scotland. (2)	0.9	0.015-0.019	0.27-0.34	0.17-0.20	0.18-0.22	3.7-4.9	0.03
Price & Skei (1975) Sup'd matter, Hardan- Gerfjord, Norway	0.5-1.2	0.03-0.1	0.21-0.36	0.20-0.35	0.15-0.68	2.3-9.5	0.02-0.2
Spencer & Sachs (1970) Sup'd matter, Gulf of Maine	0.70-2.0	—	0.20-0.50	0.25-0.60	—	2-9 (9-33)	—
Graham <i>et al.</i> (1976) Sup'd matter, Narragansett Bay	0.66	—	—	—	—	—	—
Turekian & Wedepohl (1961) Garrels & MacKenzie (1972) Shale	—	0.03-0.18 (0.03-0.5)	—	—	—	—	—
Sandstone	0.58	0.011	0.32	0.018	0.27	1-3	0.009
Deep-sea clay	0.39-0.63	—	0.20-0.43	0.019-0.028	0.59	10-15	0.007-0.012
Slope and rise sediments	0.68-0.77	0.06-0.08	0.30-0.33	0.25-0.30	0.12-0.14	2.7-3.0	0.004-0.018
Hirst (1962) Delta sands	0.58	0.010	0.21	0.14	0.16	2.9	0.010
Platform sands	0.66	0.012	0.24	0.08	0.11	—	0.006
Green-muds	1.01	0.015	0.31	0.19	—	10-20	0.014
Blue-muds	0.58	0.018	0.22	0.17	0.09	2.9	0.007
Iron-rich fractions	0.67	0.011	0.25	0.17	0.06	3.4	0.007
Moore* (1963) Mean of sands and muddy sands, Buzzards Bay	4.9	0.048	0.15	—	0.4	—	0.064
White* (1970) Mean of sands and silts continental shelf, Oregon- Washington	0.40	0.004	0.39	0.10	0.23	—	—
Wright* (1972) Barents Sea Silt	0.44	0.009	0.23	0.26	0.34	4.4	—
Clays	0.30	0.009	0.31	0.14	0.22	5.9	0.009
	0.65	0.007	0.29	0.19	0.06	2.2	0.016
Hollands Diep/ Haringvliet	0,76	0,040	0,36	0,18	0,91	3,95	0,120

* **Opmerking:** De in de tabel vermelde verhoudingen zijn gewichtsverhoudingen. Met uitzondering van de verhoudingen in het HD/HV zijn de andere verhoudingen afkomstig uit (70). (— = ontbrekende gegevens).

Daarnaast zullen (zie hoofdstuk II) de veranderende milieu-omstandigheden het best gekarakteriseerd worden door de watertemperatuur, de geleidbaarheid en de concentratie van zwevend materiaal. In tabel 14 zijn daarom voor elk van de elementen Si, K, Ca, Na, Mg, Ti, Fe, Mn, Zn, Cu, P, N en C de correlatie coëfficiënten van de element/aluminium ratio met de concentratie van zwevend materiaal, watertemperatuur, geleidbaarheid en particulier concentratie van het element vermeld. Gezien de lage coëfficiënten zijn de element/aluminium ratio's in het algemeen onafhankelijk van hun particulier concentraties en van de belangrijkste milieu-bepalende factoren.

Uit deze paragraaf volgt, dat het gehalte aan een element vooral bepaald wordt door de hoeveelheid van de minerale fasen, waarin het element voorkomt in het desbetreffende zwevend materiaal monster. Alleen voor de elementen Ca, Mn, P, C en N zijn zowel de concentraties als de element/aluminium verhouding zodanig, dat overgang van opgelost naar particulier element en omgekeerd plaatsvindt.

Tabel 14. Correlatie coëfficiënten van element/aluminium ratio's.

element/ aluminium ratio	correlatie coëfficiënt met			
	concentratie van zwevend materiaal	water- temperatuur	geleid- baarheid	particulair concentratie v/h element
Si/Al	0,21	0,06	-0,19	0,32
K /Al	0,23	0,16	0,21	0,22
Ca/Al	0,12	0,23	0,35	0,34
Na/Al	0,29	0,14	0,44	0,45
Mg/Al	0,23	0,22	0,28	0,33
Ti/Al	-0,09	0,27	0,68	0,23
Fe/Al	-0,25	0,08	-0,13	-0,02
Mn/Al	-0,42	0,34	0,05	-0,14
Zn/Al	-0,32	0,12	-0,17	0,27
Cu/Al	-0,15	0,26	0,05	0,32
P /Al	-0,42	0,44	0,40	0,01
C /Al	-0,42	0,36	0,27	-0,23
N /Al	-0,41	0,50	0,28	-0,07

IV.3.10 De interactie water-zwevend materiaal

In deze paragraaf wordt expliciet ingegaan op de relatie watersamenstelling - samenstelling van het zwevend materiaal (zie ook (17) (18) (40) (53) (64)).

Allereerst is gekeken of er verband bestaat tussen de particulier concentratie van een element en variabelen welke de watersamenstelling bepalen. Daarna is onderzocht of de chemische samenstelling van het zwevend materiaal wordt beïnvloed door de watersamenstelling. Voor beide is hoofdcomponentenanalyse gebruikt. Wanneer er sprake is van interactie tussen water en zwevend materiaal, dan moet dit in ieder geval invloed hebben op de uitwisselbare kationen. Er is dan ook onderzocht of er een relatie, misschien zelfs evenwicht, aanwezig is tussen de gehalten aan uitwisselbare kationen en de concentraties van dezelfde kationen in water. Tenslotte worden enkele andere elementen, waarvoor een verband bestaat tussen het gehalte in zwevend materiaal en de concentratie in water, belicht.

IV.3.10.1 Relaties tussen de particulier concentraties en de watersamenstelling

Voor de elementen Si, Al, K, Ca, Na, Mg, Ti, Fe, Mn, Zn, Cu, P, C en N is de particulier concentratie berekend door het gehalte met de concentratie van zwevend materiaal te vermenigvuldigen. Als variabelen welke de watersamenstelling karakteriseren, zijn geselecteerd: debiet, watertemperatuur, geleidbaarheid, zwev. mat. conc., chlorofyl conc., zuurstof verz., natrium, calcium, bicarbonaat, orthofosfaat, tot. fosfor conc., ammonium, nitraat, silicium, tot. ijzer conc., tot. ijzer II conc. en opg. mangaan.

Vervolgens is hoofdcomponentenanalyse toegepast met de 31 hierboven genoemde variabelen. Uit de resultaten zijn alleen die componenten geselecteerd, waarin één of meer van de 14 particulier concentraties met één of meer van de 17 andere variabelen voorkwamen. Deze componenten zijn voor elk monsterpunt in tabel 15 vermeld.

Tabel 15. Hoofdcomponentenanalyse toegepast op 33 variabelen*, karakteristiek voor de samenstelling van water of zwevend materiaal.

	H2			NM15	H9		H12		H3	
Variabelen	1	2	4	1	1	3	1	2	1	component
	38,5	22,2	5,1	49,9	46,6	9,2	56,2	16,0	54,7	pct. variantie verklaard
watertemperatuur						0,58	-0,63			algemene variabelen
geleidbaarheid		0,97								
zwev. mat. conc.	0,96			0,93	0,95		0,97		0,97	
chlorofyl conc.			0,83			0,95		0,89		
zuurstof verz.		-0,52								
pH										
debiet		-0,87			0,69		0,93		0,78	
natrium		0,93								opgeloste concentraties
calcium		0,79								
bicarbonaat	-0,54			-0,63	-0,52					
orthofosfaat		0,93								
ammonium					0,83					
nitraat										
silicium				-0,57	0,75					
opg. mangaan		0,73			0,75					
tot. fosfor conc.		0,89		0,75						totaal concentraties
tot. stikstof conc.					0,73					
tot. ijzer conc.					0,80				0,80	
tot. ijzer II conc.								-0,65	0,91	
Si	0,92			0,88	0,95		0,96		0,96	particulair concentraties
Al	0,97			0,93	0,95		0,98		0,96	
Fe	0,97			0,96	0,95		0,98		0,96	
Ti	0,92			0,93	0,94		0,98		0,96	
Ca	0,97			0,86	0,96		0,99		0,95	
Mg	0,97			0,89	0,89		0,99		0,95	
K	0,95			0,90	0,94		0,98		0,96	
Na	0,96			0,90	0,90		0,99		0,97	
Mn	0,74			0,83		0,88		0,89	0,84	
Zn	0,62			0,97	0,85		0,98		0,86	
Cu	0,82			0,94			0,95			
C	0,75		0,58	0,94		0,76	0,63	0,69	0,92	
N	0,63		0,58	0,66		0,87		0,85	0,61	
P	0,70	0,52		0,82	0,84	0,46	0,95		0,95	

* Opmerking: de 33 variabelen zijn: 7 algemene variabelen, 8 opgeloste concentraties, 4 totaal concentraties en 14 particulier concentraties.

De eerste component van H2, de enige van NM15, de eerste van H9 en H12 en de enige van H3 laten zien, dat de particulier concentraties vrijwel uitsluitend afhangen van de hoeveelheid zwevend materiaal en niet van een of meerdere andere variabelen. Wanneer de particulier concentratie met een factor 2 toeneemt, komt dit dus uitsluitend omdat de concentratie van zwevend materiaal verdubbeld is en niet omdat chemische reacties hebben plaatsgevonden. Er is slechts één proces waaruit een relatie tussen de concentratie van opgelost- en particulier element blijkt, namelijk de nieuwvorming van organisch materiaal. De derde component van H2 en de tweede van H9 en H12 duiden hierop. De tweede component van H2 tenslotte zou kunnen duiden op de vorming van anorganische fosfaten bij toename van de concentratie van orthofosfaat. Het kan echter ook zijn dat deze component gevormd wordt omdat bij toename van de geleidbaarheid, naast de concentratie van orthofosfaat, de hoeveelheid "fijn" zwevend materiaal toeneemt en daarmee de particulier concentratie van fosfor.

De conclusie luidt, dat er van interactie tussen water en zwevend materiaal vrijwel geen sprake is.

IV.3.10.2 Relaties tussen de samenstelling van zwevend materiaal en de watersamenstelling

Allereerst zijn weer een aantal variabelen geselecteerd, welke de watersamenstelling of de samenstelling van het zwevend materiaal bepalen. Vervolgens is hoofdcomponentenanalyse toegepast. Uit de resultaten zijn alleen die componenten geselecteerd, welke variabelen bevatten uit zowel water als zwevend materiaal. Alle componenten met variabelen die karakteristiek zijn voor alleen de watersamenstelling of alleen de samenstelling van zwevend materiaal zijn niet vermeld, omdat ze elders al uitgebreid besproken zijn. De resultaten zijn weergegeven in tabel 16.

Tabel 16. Hoofcomponentenanalyse toegepast op 39 variabelen welke karakteristiek zijn voor de samenstelling van water of zwevend materiaal.

	H2					NM15			H9			H12				H3	H2+NM15+H9+H12+H3			
	component					component			component			component				comp	component			
	1	2	3	4	5	1	2		1	2	3	1	2	3	4	1	1	2	3	
	percentage van de variantie verklaard																			
variabelen	37,3	19,0	13,2	6,4	4,5	35,7	20,5		32,6	24,6	16,3	50,8	16,2	10,5	7,6	36,6	24,7	12,1	7,6	
watertemperatuur			0,74					0,79	0,74			-0,80				0,82	0,82			
geleidbaarheid	0,94							0,91		0,83		0,74				0,73		0,92		
zwev. mat. conc.		-0,66		0,60				-0,62			-0,50-0,54					-0,49				
chlorofyl conc.					-0,94			0,87	0,75			-0,81				0,51	0,52			
zuurstof verz.	-0,62												0,97							
pH																				
debit	-0,84							-0,85		0,48-0,49						-0,66		-0,71		
natrium	0,93							0,95		0,83		0,84				0,70		0,95		
calcium	0,73							0,71		0,57					0,74	0,60		0,72		
bicarbonaat				-0,54											0,63	0,69				
orthofosfaat	0,94							0,88								0,68		0,52	0,51	
ammonium			-0,76					-0,70				-0,65					0,71			
nitraat			-0,71					-0,57				0,79					0,64			
silicium			-0,66					-0,89	0,66			0,79				-0,59	0,82			
opg. mangaan	0,66							0,70-0,48				0,60				-0,67	0,57			
tot. fosfor conc.	0,87																			
tot. stikstof conc.			-0,88					-0,71				0,68					0,71			
tot. ijzer conc.				0,62								0,62				-0,51				
tot. ijzer II conc.												0,73				-0,55				
SiO ₂		-0,64		0,55				-0,83		0,81		0,65								
Al ₂ O ₃		0,66								0,82		0,91					0,63			
Fe ₂ O ₃		0,60								-0,70		0,97				-0,61	0,76			
TiO ₂	0,73							0,65				0,97						0,54		
CaO	0,51									0,60		0,92				-0,94				
MgO		0,87									0,83	0,88				-0,90				
K ₂ O	-0,53							-0,58		0,69		0,95						-0,73		
Na ₂ O			0,74							0,87		0,80						0,62		
P ₂ O ₅	0,73							0,67		-0,72								0,49		
tot. mangaan									0,83-0,78			-0,73				0,76	-0,46			
tot. zink								0,93				0,84					0,78			
HCl extr. ijzer	0,89							0,92				0,92					0,74			
carbonaat	0,60							0,72	-0,62	0,61		0,52		0,61				0,56		
org. koolstof			-0,83					0,68	-0,97			-0,87				0,47				
chlorofyl geh.				-0,71				0,78	0,93			-0,93				0,68	-0,60			
pct >50 um		-0,83						-0,62			-0,73				-0,81					
pct 2-16 um		0,86																		
CEC-Na								0,74		0,97		0,89				0,56		0,72		
CEC-K			-0,55						0,75-0,86			-0,92				0,66	-0,62			
CEC-Ca			-0,51					0,77		0,52		-0,79								

WATER

ZWEVEND MATERIAAL

H2: Gorkum

De eerste component laat zien, dat bij toenemende geleidbaarheid ook de hoeveelheid "fijn" zwevend materiaal (met veel carbonaten, ijzer en fosfor) toeneemt. De tweede component toont dat de hoeveelheid kwarts en het percentage $> 50 \mu\text{m}$ afhankelijk zijn van de concentratie van zwevend materiaal. Wanneer deze stijgt, daalt het gehalte aan aluminium. De derde component is niet te interpreteren. De vierde laat zien dat de gehalten aan uitwisselbare kationen en organisch koolstof toenemen, wanneer de concentratie van zwevend materiaal en daarmee de hoeveelheid kwarts afneemt. De laatste component geeft de relatie tussen de concentratie van en het gehalte aan chlorofyl.

NM15: Nieuwe Merwede

De eerste component vertoont veel overeenkomst met de eerste van Gorkum. Als de geleidbaarheid toeneemt, neemt ook de hoeveelheid "fijn" zwevend materiaal toe en daarmee de hoeveelheid carbonaten, organisch materiaal, ijzer-fosfor-metaal fase en uitwisselbare kationen. Vanzelfsprekend nemen het percentage $> 50 \mu\text{m}$ en het gehalte aan kwarts dan af. De tweede component laat een echte interactie tussen water en zwevend materiaal zien. Bij productie van organisch materiaal worden opgeloste nutriënten hierin omgezet. Daarbij stijgt het gehalte aan uitwisselbaar kalium en precipiteert mangaan.

H9: Haringvlietbrug

Op dit monsterpunt is het grootste deel van het zwevend materiaal al gesedimenteerd. Alleen het "fijne" anorganische materiaal is nog over. Het belangrijkste proces hier en westwaarts op het Haringvliet (eerste component) is de verdunning van het fijne anorganische materiaal met vers geproduceerd organisch materiaal. Daardoor stijgen bij toename van de temperatuur, het gehalte aan chlorofyl en de daaraan gerelateerde variabelen org. koolstof, fosfor, carbonaat, uitwisselbaar kalium en mangaan, maar dalen de variabelen welke de anorganische samenstelling bepalen. De tweede component laat zien dat er een relatie is tussen de geleidbaarheid, de hoeveelheid "fijn" zwevend materiaal, de hoeveelheid carbonaten, uitwisselbare kationen en het gehalte aan natrium. De relatie tussen het gehalte aan totaal en uitwisselbaar natrium is niet verwonderlijk, omdat het gehalte aan uitwisselbaar natrium hier al bijna 40% van het totaal gehalte uitmaakt. De derde component tenslotte toont het verband tussen het percentage $> 50 \mu\text{m}$ en de concentratie van zwevend materiaal.

H12: Haringvlietdam

De eerste component vertoont veel overeenkomst met de eerste component op H9, maar is hier nóg uitgesprokener. De tweede component toont weer de relatie tussen geleidbaarheid en voornamelijk de concentratie van natrium en de gehalten aan uitwisselbaar natrium en totaal natrium. De derde component is niet te interpreteren. De vierde component duidt op de vorming van carbonaten.

H3: Keizersveer

Er is hier maar één component. Deze lijkt vrij veel op de eerste van H9 en H12. Wanneer de temperatuur stijgt, stijgt de geleidbaarheid en wordt organisch materiaal gevormd, dat het anorganisch materiaal verdunt. Dit resulteert in toename van de concentraties van de hoofdelementen, afname van de concentraties van nutriënten en mangaan en toename van de gehalten aan uitwisselbare kationen en mangaan.

H2 + NM15 + H9 + H12 + H3

De eerste component is de produktie van organisch materiaal, dat het anorganisch materiaal verdunt. De tweede laat zien dat de ijzer-fosfor-metaal fase vooral in de "fijne" fracties voorkomt. De laatste component geeft hoofdzakelijk de relatie tussen de concentratie van natrium en het gehalte aan uitwisselbaar en totaal natrium weer.

Uit bovenstaande kan worden afgeleid dat de interactie tussen water en zwevend materiaal gering is, met uitzondering van de produktie van organisch materiaal en enkele daaraan gerelateerde processen, zoals de toename van uitwisselbare kationen en de neerslag van carbonaat en mangaan.

IV.3.10.3 Uitwisselbare kationen

Wanneer de vraag gesteld wordt of er verband bestaat tussen de concentraties in water en de gehalten in zwevend materiaal, ligt het voor de hand in eerste instantie naar de uitwisselbare kationen te kijken. Voor Ca en Mg blijkt het volgende verband te bestaan (67):

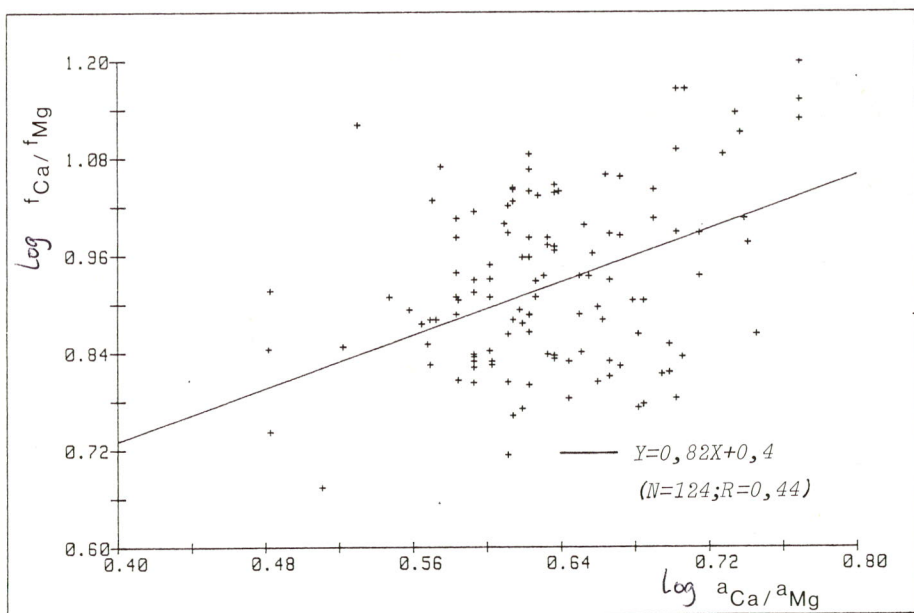
$$\frac{f_{Ca}}{f_{Mg}} = K_1 \left[\frac{a_{Ca}}{a_{Mg}} \right]^{K_2}$$

f_{Mg} , f_{Ca} = het percentage van de uitwisselbare kationen (in meq/100 g) dat wordt ingenomen door calcium, respectievelijk magnesium.

a_{Mg} , a_{Ca} = de ongecomplexeerde "vrije" concentratie van calcium, respectievelijk magnesium (in meq/l).

K_1 , K_2 = constanten, respectievelijk 2,0 en 0,76 volgens (67).

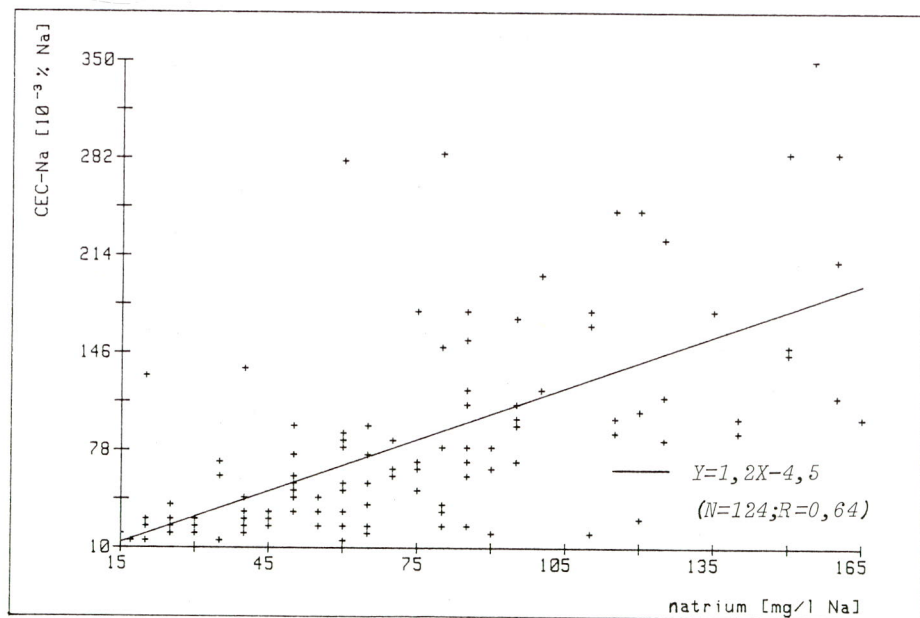
Met de eigen set gegevens zijn de constanten K_1 en K_2 ook berekend (figuur 29). K_1 en K_2 zijn respectievelijk 2,5 en 0,82. Gezien figuur 29 is de overeenstemming niet erg overtuigend. De gemiddelde vrije concentraties van calcium respectievelijk magnesium zijn in de Waal 80 en 11,5 mg/l en in de Maas 64 en 7,5 mg/l. Dit zou een ratio f_{Ca}/f_{Mg} in de Waal en in de Maas van 8 resp. 9,5 betekenen, hetgeen goed in overeenstemming is met de gemiddelde ratio's van 8 en 10,5 voor de uitwisselbare kationen, welke zich uit bijlage IV voor de Waal en de Maas laten berekenen. Kortom, in de Maas is de concentratie van calcium ten opzichte van de concentratie van magnesium hoger en dat wordt teruggevonden in de uitwisselbare kationen.



Figuur 29. De ratio uitwisselbaar calcium/magnesium versus opgelost calcium/magnesium.

In de vorige paragraaf is onder H2 + NM15 + H9 + H12 + H3 al gewezen op de relatie tussen het gehalte aan uitwisselbaar natrium en de concentratie van opgelost natrium. In figuur 30 zijn deze variabelen tegen elkaar uitgezet. Evenals bij de relatie tussen de particulair concentratie van fosfor en de concentratie van opgelost orthofosfaat is ook deze relatie gedeeltelijk kunstmatig, omdat bij toename van de concentratie van opgelost natrium de hoeveelheid "fijn" zwevend materiaal toeneemt en daarmee ook het gehalte aan uitwisselbaar natrium. Echter, op H3 blijft het gehalte aan uitwisselbaar natrium ook bij "fijn" zwevend materiaal laag, hetgeen aangeeft dat er ook een echte relatie bestaat.

Uit het voorgaande blijkt dat er sprake is van een zekere (overigens niet erg overtuigende) relatie tussen de uitwisselbare kationen calcium, magnesium en natrium en de opgeloste concentraties van deze elementen. Voor uitwisselbaar kalium is dit niet het geval, omdat dit gehalte geheel door de hoeveelheid organisch materiaal wordt bepaald.



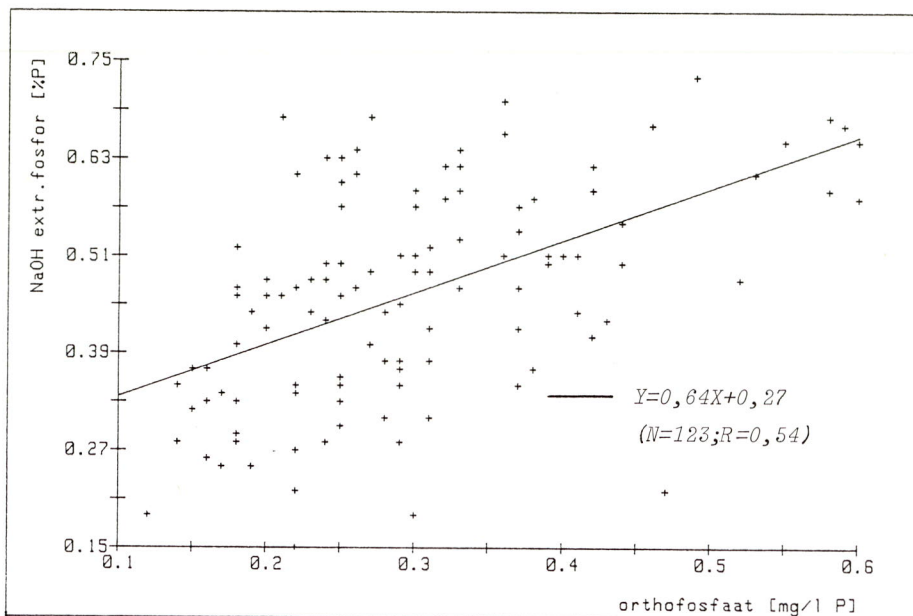
Figuur 30. Het gehalte aan uitwisselbaar natrium versus de concentratie van natrium.

IV.3.10.4 Fosfor, mangaan en stikstof

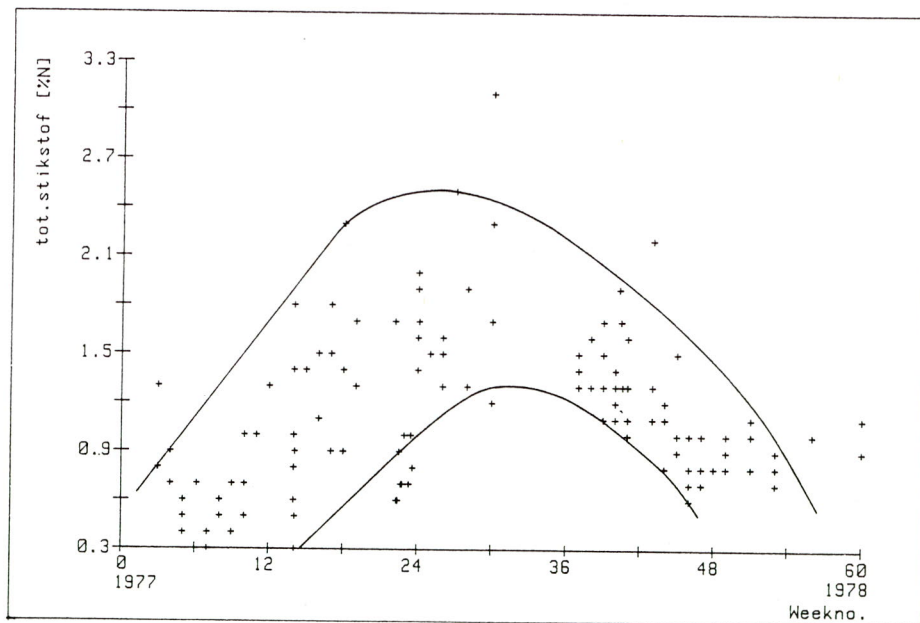
Voor fosfor is slechts gedeeltelijk sprake van een relatie tussen de concentratie in water en het gehalte in zwevend materiaal. In figuur 31 is de concentratie van opgelost orthofosfaat afgezet tegen het gehalte aan NaOH-extraheerbaar totaal fosfor. Wanneer de geleidbaarheid toeneemt, neemt ook de concentratie van orthofosfaat toe. Tegelijkertijd nemen ook het percentage "fijn" materiaal en het gehalte aan NaOH-extraheerbaar totaal fosfor toe. Het is echter ook mogelijk dat zich anorganische fosfaten vormen bij toenemende concentraties van orthofosfaat en dat er dus wel sprake is van een echte relatie (zie ook (44) (69) (82) (83)).

In figuur 32 zijn voor H9 plus H12 in de tijd uitgezet de watertemperatuur, de concentratie van chlorofyl, het gehalte aan chlorofyl, de concentratie van opgelost mangaan en het gehalte aan totaal mangaan. De figuren tonen nogmaals de nauwe relatie tussen chlorofyl en mangaan.

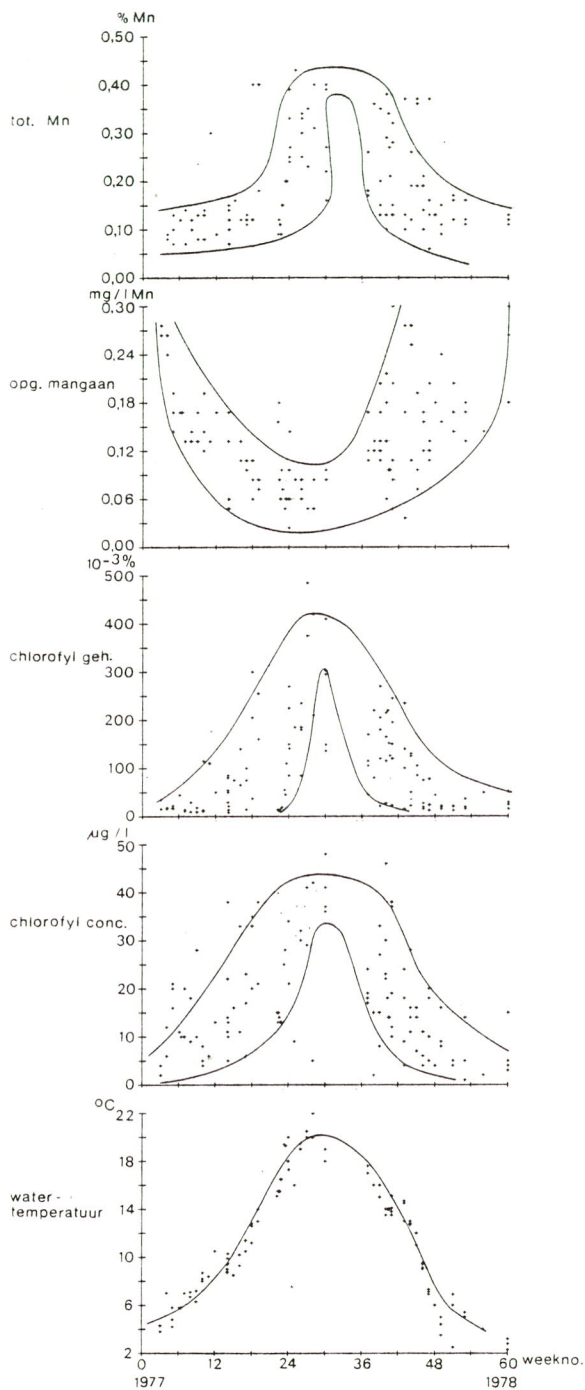
De afname van de concentratie van opgelost mangaan is overigens niet gelijk aan de toename van het gehalte aan mangaan. In de zomer neemt de concentratie met 0,2 mg/l af. Bij een concentratie van maximaal 10 mg/l zwevend materiaal zou dit een toename van het gehalte aan mangaan van 0,1 tot 2,1% betekenen, hetgeen niet wordt geconstateerd. Dit resultaat verwerpt daardoor min of meer de hypothese, dat mangaan tijdens fotosynthese onder invloed van de hoge pH en concentratie van zuurstof neerslaat op algen (20), maar steunt de hypothese dat zich colloïdaal MnO_2 vormt, wat voor een deel niet door de centrifuge wordt ingevangen. Omdat voor de wateranalyse filtraat in plaats van centrifugaat is gebruikt, is het colloïdale MnO_2 aan analyse ontsnapt. Voor stikstof tenslotte is er wel sprake van een echte relatie tussen het gehalte aan totaal stikstof en de concentratie van totaal opgelost anorganisch stikstof. In figuur 33 en 34, die voor zichzelf spreken, zijn deze tegen elkaar afgezet.



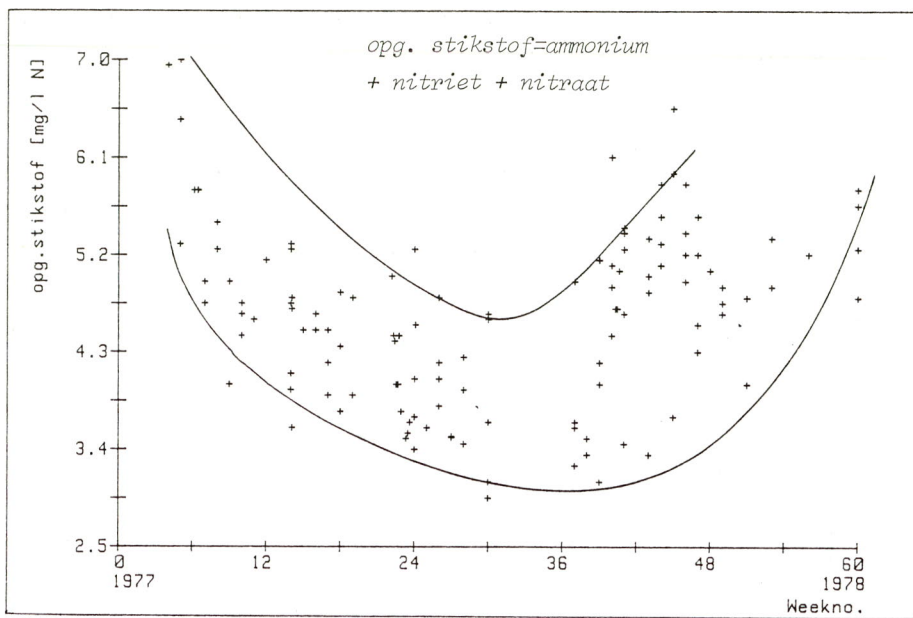
Figuur 31. Het gehalte aan NaOH-extraheerbaar fosfor versus de concentratie van orthofosfaat.



Figuur 33. Het verloop in de tijd van het gehalte aan totaal stikstof.



Figuur 32. Het verloop in de tijd van de watertemperatuur, de concentratie van - en het gehalte aan chlorofyl en de concentratie van - en het gehalte aan mangaan.



Figuur 34. Het verloop in de tijd van de concentratie van opgelost stikstof.

IV.4 Conclusies

Uit dit hoofdstuk kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- anorganische fosfaten, met name ijzerfosfaten, spelen een belangrijke rol. De toename van het gehalte aan ijzer in het afgezet sediment zou door toename van de fosforbelasting veroorzaakt kunnen zijn.
- organisch fosfor speelt een ondergeschikte rol. Op het "rivier" gedeelte is geen, op het "meer" gedeelte is wel een relatie aanwezig tussen het gehalte aan organisch fosfor en chlorofyl.
- het chlorofyl gebonden organisch materiaal (algen) heeft gemiddeld een C/P atoomratio van 50 à 60, een N/P atoomratio van 12 en een C/N atoomratio van 5 à 6. De koolstof/chlorofyl verhouding bedraagt 30 à 40, de chlorofyl/fosfor verhouding circa 1. Naast het chlorofyl gebonden organisch koolstof komen op het "rivier" gedeelte nog twee (cellulose en o.a. bacteriën) andere vormen van organisch koolstof voor. Op het "meer" gedeelte komt nog één (cellulose) andere vorm voor.

- de gehalten aan uitwisselbaar kalium en in mindere mate magnesium, worden door de hoeveelheid organisch materiaal bepaald. De uitwisselbare kationen zijn, met uitzondering van kalium, vermoedelijk in evenwicht met de opgeloste kationen.
- mangaan en koper, en in mindere mate zink, komen in een zeer losse bindingstoestand voor. 90 à 100% (voor zink 75%) kan met 0,1 M HCl geëxtraheerd worden. Het gehalte aan mangaan wordt vrijwel geheel door de hoeveelheid chlorofyl bepaald.
- er is vrijwel geen relatie tussen de gehalte(n) aan Mn, Zn en Cu en de diverse korrelgroottefracties.
- de variaties in de gehalten aan aluminium, kalium en magnesium kunnen voor een groot deel toegeschreven worden aan een variërend percentage kleimineralen. Ruwweg varieert het percentage kleimineralen van 15 tot 50%.
- de hoeveelheid veldspaten kan sterk variëren. Bij hoge afvoer kan het percentage tot 10 à 15% oplopen dankzij resuspensie van bodemmateriaal.
- op het Haringvliet bepaalt de hoeveelheid kleimineralen het gehalte aan titaan. Op het riviergedeelte zijn vermoedelijk nog andere titaanverbindingen aanwezig.
- de veranderingen welke de chemische samenstelling van het zwevend materiaal ondergaat in het onderzoeksgebied, worden vooral veroorzaakt door fysische factoren als sedimentatie en resuspensie. Elk zwevend materiaal monster kan het best beschouwd worden als een mengsel van een aantal minerale componenten.
- veruit het belangrijkste biogeochemische proces, ook t.a.v. de interactie tussen water en zwevend materiaal, is de vorming van nieuw organisch materiaal. Bij dit proces verdwijnen fosfor, stikstof, (silicium) en koolstof uit de waterfase, vormt zich calciumcarbonaat en mangaandioxyde en treedt adsorptie op van kalium (en magnesium).
- lozingen spelen een geringe rol in de veranderingen van de chemische samenstelling van het zwevend materiaal in het onderzoeksgebied; niet onderzocht is in hoeverre lozingen de samenstelling van het aangevoerde zwevend materiaal bepalen.

IV.5 Literatuur

- (1) Anderson, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. In: A. Swineford, and P.C. Franks (eds.). Proceedings 10th National Conference on clays and clay minerals. Pergamon Press, Oxford, 1963. p. 380 - 388.
- (2) Angino, E.E., L.M. Magnuson, and T.C. Waugh. Mineralogy of suspended sediment and concentrations of Fe, Mn, Ni, Zn, Cu and Pb in water and Fe, Mn and Pb in suspended load of selected Kansas streams. *Water Resour. Res.* 10, 1187 - 1191, 1974.
- (3) Aspila, K.I., H. Agemian, and A.S.Y. Chau. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101, 187-197, 1976.
- (4) Baker, E.T. Distribution, composition, and transport of suspended particulate matter in Willapa submarine canyon, Washington. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 625 - 632, 1976.
- (5) Baker, E.T., and R.A. Feely. Chemistry of oceanic particulate matter and sediments: implications for bottom sediment resuspension. *Science* 200, 533 - 535, 1978.
- (6) Bishop, J.K.B., R.W. Collier, D.R. Kettens, and J.M. Edmond. The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 1500 m of the Panama Basin. *Deep-Sea Research* 27A, 614 - 640, 1980.
- (7) Bodemkundig Instituut van het Instituut voor Aardwetenschappen. Handleiding bodemchemisch practicum. Rijksuniversiteit Utrecht, 1978.
- (8) Bortleson, G.C., and G.F. Lee. Phosphorus, iron, and manganese distribution in sediment cores of six Wisconsin lakes. *Limnol. Oceanogr.* 19, 794-801, 1974.
- (9) Bremner, J.M. I. Inorganic forms of nitrogen. II. Organic forms of nitrogen. In: C.A. Black, D.D. Evans, and J.L. White (eds.). Methods of soil analysis (Vol. 2). Agronomy no. 9. American Society of Agronomy, Madison, Wisc., 1965. p. 1179 - 1250.
- (10) Carter, R.C., and P. Wilde. Cation exchange capacity of suspended material from coastal seawater off central California. *Mar. Geol.* 13, 107 - 122, 1972.
- (11) Cauwet, G. Organic chemistry of sea water particulates. Concepts and developments. *Oceanol. Acta* 1, 99-105, 1978.
- (12) Chase, E.M., and F.L. Sayles. Phosphorus in suspended sediments of the Amazon river. *Estuarine and Coastal Marine Science* 11, 383-391, 1980.
- (13) Chester, R., D. Cross, A. Griffiths, and J.H. Stoner. The concentrations of "aluminosilicates" in particulates from some surface waters of the world ocean. *Mar. Geol.* 22, M 59-67, 1976.
- (14) Chester, R., A. Griffiths, and J.H. Stoner. Minor metal content of surface seawater particulates and organic-rich shelf sediments. *Nature* 275, 308 - 309, 1978.
- (15) Chester, R., and J.H. Stoner. The distribution of particulate organic carbon and nitrogen in some surface waters of the world ocean. *Mar. Chem.* 2, 263 - 277, 1974.
- (16) Copin-Montegut, C., and G. Copin-Montegut. The chemistry of particulate matter from the south Indian and Antarctic oceans. *Deep-Sea Research* 25, 911 - 931, 1978.
- (17) Delfino, J.J. Effects of river discharge and suspended sediment on water quality in the Mississippi river. *J. Environ. Sci. Health* 3, 79 - 94, 1977.
- (18) Delfino, J.J., and D.J. Byrnes. The influence of hydrological conditions on dissolved and suspended constituents in the Missouri River. *Water, Air and Soil Pollution* 5, 157 - 168, 1975.
- (19) Dick, W.A., and M.A. Tabatabai. An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 511 - 514, 1977.
- (20) Diest, Ph. van. Zwevend materiaal in twee ringen van "de Grote Rug" (studentenrapport 9-79). Rijkswaterstaat-Delta-dienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting, Middelburg, 1979. 52 p.
- (21) Dillon, P.J., and P.H. Rigler. The phosphorus-chlorophyll relationship in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 19, 767 - 773, 1974.
- (22) Dixon, J.B., and S.B. Weed (eds.). Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, Madison, 1977. 948 p.
- (23) Duinker, J.C., G.T.M. van Eck, and R.F. Nolting. On the behaviour of copper, zinc, iron and manganese, and evidence for mobilization processes in the Dutch Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.* 8, 214-239, 1974.
- (24) Dyer, K.R. (ed.). Estuarine hydrography and sedimentation. Cambridge University press, Cambridge, 1979. 230 p.
- (25) Eck, G.T.M. van. Onderzoek naar het gedrag van koper, zink, mangaan en ijzer in de westelijke Waddenzee. N.I.O.Z. publicaties en verslagen 1974 - 12. Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee, Den Burg, Texel, 1974.
- (26) Eck, G.T.M. van. Handleiding analyse van zwevend materiaal. Vening Meinesz. laboratorium afd. Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht, 1978. 46 p.
- (27) Eisenreich, S.J., R.T. Bannerman, and D.E. Armstrong. A simplified phosphorus analysis technique. *Environ. Lett.* 2, 43 - 53, 1975.

- (28) Ferguson, H.A. (voorzitter van de werkgroep). Slib in de Deltawateren. Rijkswaterstaat, 1976.
- (29) Golterman, H.L. Methods for chemical analysis of fresh waters (2nd ed.). I.B.P. Blackwell, Oxford, 1970. 166 p.
- (30) Gordon, D.C., Jr. Some studies on the distribution and composition of particulate organic carbon in the North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research* 17, 233-245, 1970.
- (31) Gordon, D.C., Jr., P.J. Wangersky, and R.W. Sheldon. Detailed observations on the distribution and composition of particulate organic material at two stations in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research* 26, 1083-1092, 1979.
- (32) Groot, A.J. de. Mobility of trace elements in deltas. Trans. Comm. Comm. II and IV. International Society Soil Science, Aberdeen, 1966. p. 267-297.
- (33) Groot, A.J. de, and E. Allersma. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: P.A. Krenkel (ed.). Heavy metals in the aquatic environment. Pergamon Press, Oxford, 1975. p. 85-101.
- (34) Groot, A.J. de, W. Salomons, and E. Allersma. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton and P.S. Liss (eds.). Estuarine chemistry. Academic Press, London, 1976. p. 131-157.
- (35) Harwood, J.E., R.A. van Steenderen, and A.L. Kühn. A comparison of some methods for total phosphate analysis. *Water Res.* 3, 425-432, 1969.
- (36) Hieltjes, A.H.M., and L. Lyklema. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9, 405-407, 1980.
- (37) Hirsbrunner, W.R., and P.J. Wangersky. Determination of Na, K, Mg, Ca, Fe and Mn in organic particulate matter in seawater by atomic absorption. *Mar. Chem.* 3, 55-61, 1974.
- (38) Hofstee, J. en H.J. Fien. Analyse methoden voor grond, gewas, water en bodemvocht. Rijksdienst IJsselmeerpolders, Kampen, 1971.
- (39) Hopke, P.K. The application of multivariate analysis for interpretation of the chemical and physical analysis of lake sediments. *J. Environ. Sci. Health, A* 11, 6, 367-383, 1976.
- (40) Imevbore, A.M.A., and F. Adeniyi. Contribution on the role of suspended solids to the chemistry of lake Kainji. In: H.L. Golterman (ed.). Interactions between sediments and fresh water. Proceedings of an international symposium held at Amsterdam, the Netherlands, september 6-10, 1976. p. 335-342. Junk, the Hague and PUDOC, Wageningen, the Netherlands, 1977.
- (41) IWACO. Onderzoek naar de invloed van de hoeveelheid afgewogen stof op het resultaat van de deeltjesgrootte bepaling met behulp van de bezinkingsanalyse. Rapport 501-77-060. IWACO, Rotterdam, 1977.
- (42) Jackson, M.L. Soil chemical analysis-Advanced course. Published by the author, University of Wisconsin, Madison, Wisc., 1956.
- (43) Kemp, A.L.W., and A. Murochova. Distribution and forms of nitrogen in a Lake Ontario sediment core. *Limnol. Oceanogr.* 17, 855 - 867, 1972.
- (44) Klages, M.G., and F.J. Adamsen. Effect of suspended silt on dissolved phosphorus level in the Gallatin river. Joint Water Resources Research Center, Montana University, Bozeman, Montana, 1974. 79 p.
- (45) Krishnaswami, S., and M.M. Sarin. Atlantic surface particulates: composition, settling rates and dissolution in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 430 - 440, 1976.
- (46) Langeveld, A.D. van, S.J. van der Gaast, and D. Eisma. A comparison of the effectiveness of eight methods for the removal of organic matter from clay. *Clays Clay Min.* 26, 361 - 364, 1978.
- (47) Lawrie, D.C. A rapid method for the determination of approximate surface areas of clays. *Soil Sci.* 92, 188 - 191, 1961.
- (48) Lemasson, L. Matière en suspension et phosphore en particulates dans l'Atlantique tropical sud le long de 40 W en novembre 1971. *Mar. Chem.* 3, 321 - 337, 1971.
- (49) Lingeman-Kosmerchock, M., and F.J. Los. Light, photosynthesis and carbon/chlorophyll ratios. Report R 1310-2. Phytoplankton cells, their nutrient contents, mineralization and sinking rates. Report 1310-1. Delft Hydraulics laboratory-Amsterdam university, limnological laboratory, 1978 and 1979.
- (50) Martin, J.H., and G.A. Knauer. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1639-1653, 1973.
- (51) McLeod, S., and A.R.P. Clarke. Determination of phosphorus in the presence of iron (III) and iron (II). *Analyst* 103, 238 - 245, 1978.
- (52) Meade, R.H., C.F. Nordin, Jr., W.F. Curtis, F.M. Costa Rodrigues, C.M. do Vale, and J.M. Edmond. Sediment loads in the Amazon river. *Nature* 278, 161 - 163, 1979.
- (53) Meybeck, M. Dissolved and suspended matter carried by rivers: composition, time and space variations, and world balance. In: H.L. Golterman (ed.). Interactions between sediments and fresh water. Proceedings of an international symposium held at Amsterdam, the Netherlands, september 6-10, 1976. p. 25 - 32. Junk, the Hague and PUDOC, Wageningen, the Netherlands, 1977.
- (54) Molnia, B.F. A rapid and accurate method for the analysis of calcium carbonate in small samples. *Jour. of Sed. Petrology* 44, 589 - 590, 1974.
- (55) Moreau, R.B. The interaction of linear phosphates with soluble and particulate calcium and natural colored organic acids in the Thunder Bay, Alpena, Michigan. Ph-D thesis. Michigan State University, 1972.

- (56) Price, M.B., and S.E. Calvert. A study of the geochemistry of suspended particulate matter in coastal waters. *Mar. Chem.* 1, 163 - 189, 1973.
- (57) Price, N.S., and J.M. Skei. Areal and seasonal variations and the chemistry of suspended particulate matter in a deep water fjord. *Estuarine and Coastal Marine Science* 3, 349 - 371, 1975.
- (58) Pustelnikov, O.S. Geochemical features of suspended matter in connection with recent sedimentation processes in the Baltic Sea. In: A. Akerblom (ed.). 3rd Soviet-Swedish symposium Pollution of the Baltic, Stockholm, sept. 1975. *Ambio spec. rep. no. 5*. Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, 1977. p. 157 - 162.
- (59) Rajendran, A., and N.K. Venugopalan. Distribution of dissolved, particulate, and mud phosphorus in Vellar estuary. *Indian J. Mar. Sci.* 2, 13 - 18, 1973.
- (60) Rijncommissie Waterleiding bedrijven (RIWA)-Rijksinstituut voor drinkwatervoorziening (RID). Slib in Rijn en Maas. Een beschrijving van de kwalitatieve en kwantitatieve aspecten van slib in de Rijn en de Maas in relatie tot de drinkwatervoorziening. Deel I. Samenvattend rapport D-RH 79-4. Deel II Theoretische aspecten D-RH 79-5. Deel III Toetsing theorie aan metingen D-RH 79-6. 1979.
- (61) Roman, M.R. Tidal resuspension in Buzzards Bay, Massachusetts. II. Seasonal changes in the size distribution of chlorophyll, particle concentration, carbon and nitrogen in resuspended particulate matter. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 47 - 53, 1978.
- (62) Roman, M.R., and K.R. Tenore. Tidal resuspension in Buzzards Bay, Massachusetts. I. Seasonal changes in the resuspension of organic carbon and chlorophyll a. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 37 - 46, 1978.
- (63) Roman, M.R. Tidal resuspension in Buzzards Bay, Massachusetts. III. Seasonal cycles of nitrogen and carbon:nitrogen ratios in the seston and zooplankton. *Estuarine and Coastal Marine Science* 11, 9 - 16, 1980.
- (64) Russell, K.L. Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals, Rio Ameco, Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 893 - 909, 1970.
- (65) Salomons, W. Geochemisch-biologisch onderzoek naar het voorkomen en gedrag van zware metalen in de Nederlandse zoetwater gebieden. Rapport M 1468 deel III. Waterloopkundig Laboratorium, Haren (Gr.), 1979.
- (56) Salomons, W. en H.A. Sissingh. Het fosforgehalte van slibafzettingen in Nederland, Duitsland en België. *H₂O* 9, 429 - 432, 1976.
- (67) Sayles, F.L., and P.C. Mangelsdorf, Jr. Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 767 - 779, 1979.
- (68) Schleichert, U. Schwermetallgehalte der Schwebstoffe des Rheins bei Koblenz im Jahresablauf. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen* 19, 150 - 157, 1975.
- (69) Schreiber, J.D., D.L. Rausch, and L.L. McDowell. Callahan reservoir: II Inflow and outflow suspended sediment phosphorus relationships. *TRANSACTIONS of the ASAE* 20, 285 - 290, 1977.
- (70) Sholkovitz, E.R. Chemical and physical processes controlling the chemical composition of suspended material in the River Tay Estuary. *Estuarine and Coastal Marine Science* 8, 523 - 545, 1979.
- (71) Sholkovitz, E.R., and N.B. Price. The major-element chemistry of suspended matter in the Amazon estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 163 - 171, 1980.
- (72) Shuman, G.E., M.A. Stanley, and D. Knudsen. Automated total nitrogen analysis of soil and plant samples. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37, 480 - 487, 1973.
- (73) Silva, J.A., and J.M. Bremner. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 5 Fixed ammonium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30, 587 - 594, 1966.
- (74) Sims, J.R., and V.A. Haby. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Sci.* 112, 137 - 141, 1971.
- (75) Spencer, D.W., and P.L. Sachs. Some aspects of the distribution, chemistry, and mineralogy of suspended matter in the Gulf of Maine. *Mar. Geol.* 9, 117 - 136, 1970.
- (76) Straskrabová, V., and J. Komárková. Seasonal changes of bacterioplankton in a reservoir related to algae. *Int. Revue ges. Hydrobiol.* 64, 285 - 302, 1979.
- (77) Stumm, W., and R. Giovanoli. On the nature of particulate manganese in simulated lake waters. *Chimia* 30, 423 - 426, 1976.
- (78) Sundby, B. Manganese-rich particulate matter in a coastal marine environment. *Nature* 270, 417 - 419, 1977.
- (79) Toth, S.J., and A.N. Ott. Characterization of bottom sediments: cation exchange capacity and exchangeable cation status. *Environ. Sci. Technol.* 4, 935 - 939, 1970.
- (80) Uiterwijk Winkel, A.P.B. Microbiologische aspecten en het sedimentatiegedrag van rivierslib. Nota 44.006.01 Rijks-waterstaat Directie Waterhuishouding en Waterbeweging District Zuidwest, Dordrecht, 1976.
- (81) Upchurch, J.B., J.K. Edzwald, and C.R. O'Melia. Phosphates in sediments of Pamlico Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 8, 56 - 58, 1974.
- (82) Verhoff, F.H., D.A. Melfi, and S.M. Yaksich. Storm travel distance calculations for total phosphorus and suspended materials in rivers. *Water Resour. Res.* 15, 1354 - 1360, 1979.

- (83) Wang, W.C. Adsorption of phosphate by river particulate matter. *Water Resources Bull.* 10, 662 - 671, 1974.
- (84) Wetzel, R.G., H. Corners, and B.A. Manny. Seasonal-changes in particulate and dissolved organic-carbon and nitrogen in a hard-water stream. *Archiv für Hydrobiologie* 80, 20 - 39, 1977.
- (85) White, W.S., and R.G. Wetzel. Nitrogen, phosphorus, particulate and colloidal carbon content of sedimenting seston of a hard-water lake. *Verh. Int. Verein. Limnol.* 19, 330 - 339, 1975.
- (86) Whitehead, D., and S.A. Malik. Automated colorimetric determination of phosphorus in silicate rocks in the presence of silicon. *Analyst* 101, 485-490, 1976.
- (87) Williams, J.D.H., J.M. Jacquet, and R.L. Thomas. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 413-429, 1976.
- (88) Williams, J.D.H., J.K. Syers, S.S. Shukla, R.P. Harris, and D.E. Armstrong. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ. Sci. Technol.* 5, 1113-1120, 1971.
- (89) Wong, G.T.F. The oxidation state diagram - a potential tool for studying redox chemistry in seawater. *Mar. Chem.* 9, 1-12, 1980.
- (90) Yamamoto, S. Multivariate correlation analysis of suspended sediment characteristics. *Jour. Math. Geol.* 8, 57-73, 1976.

HOOFDSTUK V: DE FOSFORSTATUS VAN ZWEVEND MATERIAAL

V.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden een aantal experimenten besproken, welke in de loop van het onderzoek zijn uitgevoerd om meer inzicht te krijgen in de fosforstatus van het zwevend materiaal.

Allereerst komt aan de orde de bepaling van het gehalte aan fosfor in verschillende korrelgroottefracties.

In het tweede experiment wordt adsorptie-desorptie van orthofosfaat aan zwevend materiaal, als functie van de concentratie van orthofosfaat, besproken.

Datzelfde gebeurt in het derde experiment, maar dan tijdens sedimentatie van zwevend materiaal in standcilinders.

In het vierde experiment wordt de invloed van afname van de concentraties van opgeloste zouten op de fosforchemie en het sedimentatiegedrag van zwevend materiaal bekeken.

In het laatste experiment, dat aan boord werd uitgevoerd, wordt het gedrag van orthofosfaat bestudeerd bij hoge afvoer en nadat ijzer- of aluminiumzouten zijn toegevoegd.

V.2 Bepaling van het gehalte aan fosfor in verschillende korrelgroottefracties

V.2.1 Experimentele opzet en analyse

Voor de scheiding van het zwevend materiaal in korrelgroottefracties is, na oriënterend onderzoek, gekozen voor de methode van Muller and Tissue (6). In het experiment is hetzelfde mengmonster gebruikt als in hoofdstuk III. De samenstelling is vermeld in tabel 1.

De scheiding vindt plaats door een suspensie van het zwevend materiaal nat te zeven over zeefgaas met een maaswijdte van 50 μm en vervolgens met constante snelheid te leiden over drie in serie geschakelde cilinders, waarvan de hoogte en het volume zodanig zijn gekozen, dat in de eerste cilinder het materiaal $\geq 16 \mu\text{m}$, in de tweede het materiaal $\geq 4 \mu\text{m}$ en in de derde het materiaal $\geq 2 \mu\text{m}$ nog juist bezinkt.

Na de scheiding werden de oplossingen, met daarin de korrelgroottefracties, gefiltreerd met een drukfiltratie-apparaat voorzien van 0,45 µm membraanfilters, waarna het zwevend materiaal werd drooggevroren.

In de korrelgroottefracties is het gehalte aan totaal fosfor bepaald, terwijl ook het extractieschema voor anorganische fosfaten is toegepast. In de waterfase werden de concentraties van orthofosfaat en totaal fosfor bepaald.

Tabel 1. De samenstelling van het mengmonster zwevend materiaal.

<u>XRF + AAS totaal analyse</u>		<u>Extractieschema anorganische fosfaten</u>	
SiO ₂	45,6	NH ₄ Cl extr. fosfaat	0,07
Al ₂ O ₃	10,3	NaOH extr. fosfaat	0,41
Fe ₂ O ₃	6,0	NaOH extr. fosfor	0,46
TiO ₂	0,8	HCl extr. fosfaat	0,03
CaO	6,7		
MgO	1,5		
K ₂ O	2,3		
Na ₂ O	0,45		
P ₂ O ₅	1,55		
LOI	24,8		
<u>AAS spoor-elementen</u>		<u>Korrelgrootteverdeling</u>	
mangaan	0,19	pct >50 µm	7,0
zink	0,21	pct 16-50 µm	12,5
koper	0,031	pct 2 -16 µm	21,5
		pct <2 µm	26,0
<u>HCl-extraheerbaar</u>		<u>CEC</u>	
ijzer	1,45	natrium	85
mangaan	0,19	kalium	95
zink	0,19	magnesium	60
koper	0,024	calcium	800
fosfaat	0,48		
<u>Overige analyses</u>		<u>XRD</u>	
carbonaat	14,5	kwarts	2,5
org. koolstof	7,4	kaoliniet	2,0
tot. stikstof	1,05	illiet	2,0
chlorofyl geh.	90	smectiet	1,0
tot. fosfor	0,57	K-veldspaat	2,0
		plagioklaas	2,0

V.2.2 Resultaten en discussie

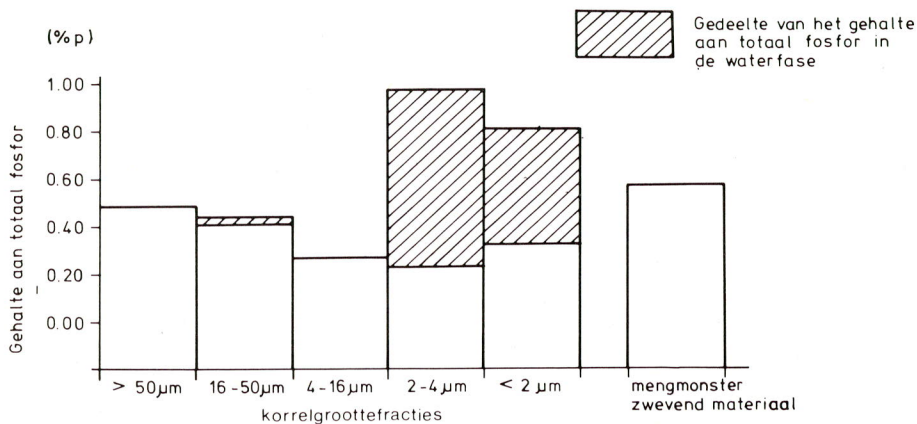
In tabel 2 is de procentuele gewichtsverdeling van de korrelgroottefracties gegeven. Van de hoeveelheid materiaal waarmee gestart is (3,82 g), is maar 75% teruggevonden. Wanneer wordt aangenomen dat de overige 25% in de fractie $<0,45 \mu\text{m}$ aanwezig is, is de korrelgrootteverdeling voor de fracties $> 50 \mu\text{m}$, $16-50 \mu\text{m}$, $2-16 \mu\text{m}$ en $<2 \mu\text{m}$ globaal 2:5:9:8, hetgeen redelijk overeenkomt met de verhouding in tabel 1. Strikt genomen is een goede vergelijking pas mogelijk nadat elke fractie voor organisch koolstof en carbonaat gecorrigeerd is. Het blijft de vraag of de fracties $<0,45 \mu\text{m}$ niet (mede) door de centrifuge geproduceerd zijn, zoals ook door Sayles and Mangelsdorf (11) is geopperd.

Het gehalte aan totaal fosfor van de korrelgroottefracties is gegeven in figuur 1. Alle fracties bevatten gehalten aan totaal fosfor die lager zijn dan in het mengmonster. Het ontbrekende fosfor wordt teruggevonden in de waterfase ($\Xi <0,45 \mu\text{m}$).

In tabel 3 is de uit tabel 2 en figuur 1 berekende procentuele gewichtsverdeling van de totale hoeveelheid fosfor over de korrelgroottefracties en bijbehorende waterfasen gegeven, waarbij tevens is vermeld hoeveel procent van de hoeveelheid fosfor in de waterfase orthofosfaat was (zie ook (2)). Van de totale hoeveelheid fosfor waarmee begonnen is, is slechts 43% in het zwevend materiaal teruggevonden. Van de andere 57% zat 48% in de bijbehorende waterfasen en is 9% niet teruggevonden. Van de 48% in de waterfasen zat 9% in de fracties $\geq 2 \mu\text{m}$ en 39% in de waterfase van de fractie $<2 \mu\text{m}$. Omdat de concentratie van orthofosfaat in deze waterfase echter nihil is, is het beter te spreken van een colloïdale fractie $<0,45 \mu\text{m}$.

Tabel 2. De procentuele gewichtsverdeling van de korrelgroottefracties.

Fractie	pct
>50 μm	8,5
16-50 μm	21
4-16 μm	35
2- 4 μm	5,5
<2 μm	5
som	75



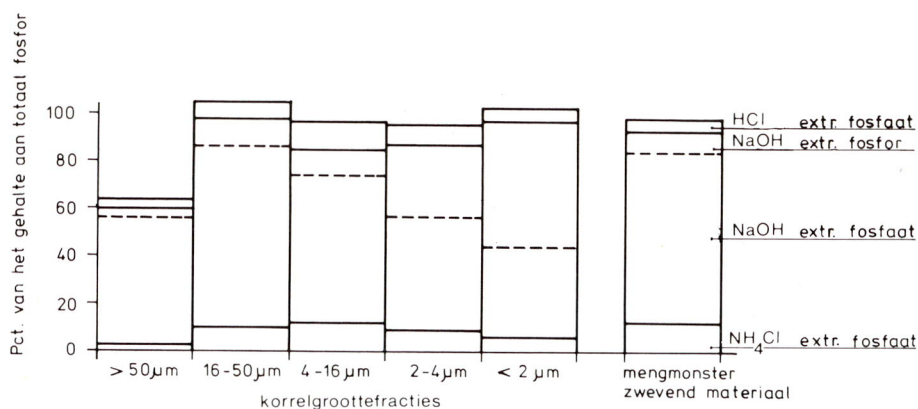
Figuur 1. Het gehalte aan totaal fosfor in de verschillende korrelgroottefracties.

Tabel 3. De procentuele gewichtsverdeling van het gehalte aan totaal fosfor over de korrelgroottefracties en hun bijbehorende waterfasen.

fractie	zwevend materiaal (%)	waterfase (%) (Ξ <0,45 μm)	percentage orthofosfaat
>50 μm	7,1	-	-
16-50 μm	15,1	0,9	65
4-16 μm	15,9	0,8	65
2- 4 μm	2,2	7,2	65
<2 μm	2,8	39,3	0
som	43,1	48,2	

(- = niet aanwezig)

De resultaten na toepassing van het extractieschema voor anorganische fosfaten zijn gegeven in figuur 2. De fractie $>50 \mu\text{m}$ blijkt een fosforfractie te bevatten welke niet met het extractieschema wordt geëxtraheerd. Dit zijn vermoedelijk faeces. De fracties $2-4 \mu\text{m}$ en $<2 \mu\text{m}$ bevatten hoge gehalten aan organisch fosfor, hetgeen betekent dat het fosfor in de waterfase van de fractie $<2 \mu\text{m}$ relatief weinig organisch fosfor bevat. Dit ondersteunt de hypothese dat het fosfor in deze colloïdale fractie voornamelijk uit ijzerfosfaten bestaat.



Figuur 2. Het gehalte aan uitwisselbaar- plus carbonaat gebonden fosfaat, het gehalte aan ijzer- en aluminium gebonden fosfaat en het gehalte aan calcium gebonden fosfaat in de verschillende korrelgroottefracties.

V.2.3 Conclusie

De belangrijkste conclusie van dit experiment is, dat het met de centrifuges verzamelde zwevende materiaal een colloïdale ($<0,45 \mu\text{m}$) fractie bevat waarin 40% van het gehalte aan totaal fosfor voorkomt in voornamelijk anorganische vorm.

V.3 Adsorptie-desorptie van orthofosfaat als functie van de concentratie van orthofosfaat

In dit experiment is het gedrag van het aan het zwevend materiaal gebonden fosfaat als functie van de concentratie van orthofosfaat bestudeerd. Dit is vooral gedaan met het oog op een eventuele nalevering van orthofosfaat door zwevend materiaal, wanneer de concentratie van orthofosfaat in de toekomst door saneringsmaatregelen zal verminderen.

V.3.1 Experimentele opzet en analyse

De opzet van dit experiment was zoals beschreven door Williams c.s. (14). Zes geselecteerde monsters met een toenemend gehalte aan totaal fosfor werden afzonderlijk in contact gebracht met een serie oplossingen met opklommende concentraties van orthofosfaat: in concreto 0, 0,5, 2,0 en 10,0 mg P/l. De concentratie van zwevend materiaal bedroeg 4 g/l. Wanneer al het fosfor van de zes monsters zou desorberen, zou dit een concentratie van orthofosfaat geven van respectievelijk 10, 16, 21, 21, 26 en 31 mg P/l. Na de "adsorptie" fase werden de monsters in contact gebracht met een oplossing welke geen orthofosfaat bevatte, de "desorptie" fase.

V.3.2 Resultaten en discussie

De resultaten zijn weergegeven in figuur 3. Wanneer het monster met een gehalte aan totaal fosfor van 0,65% P buiten beschouwing wordt gelaten, zijn de volgende conclusies te trekken:

- bij toenemend gehalte aan totaal fosfor van het uitgangsmateriaal wordt procentueel meer fosfaat opgenomen en minder fosfaat afgestaan.
- het netto resultaat van de "adsorptie" en de daaropvolgende "desorptie" was altijd "desorptie".
- de fosforstatus van het zwevend materiaal is zodanig dat slechts bij concentraties van orthofosfaat groter dan 2 mg P/l nog adsorptie optreedt (zie ook (4)).
- de helling tussen 0 en 2 mg/l bij "adsorptie" is steiler dan bij "desorptie". Dit betekent, dat bij verlaging van de concentratie van orthofosfaat, netto orthofosfaat aan de waterfase zal worden afgestaan door het zwevend materiaal.

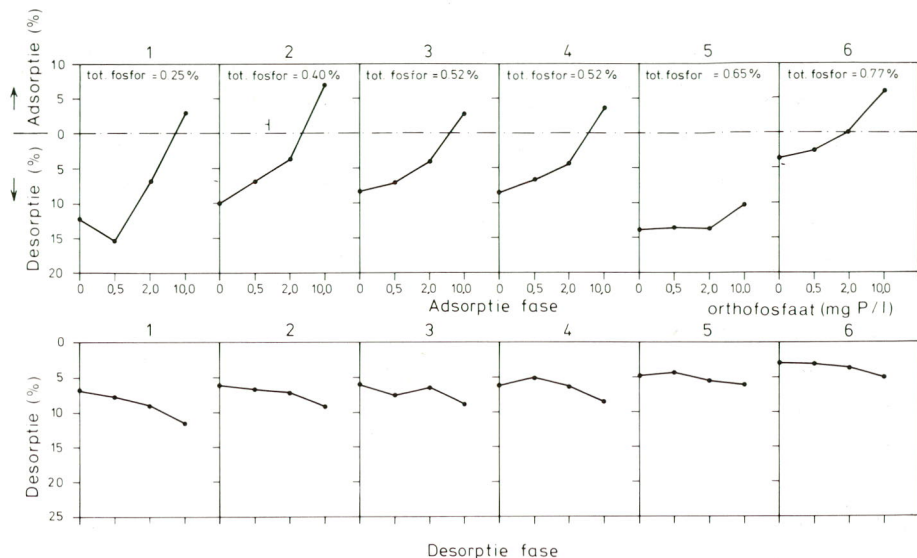
De eerste van bovenstaande conclusies is in overeenstemming met de resultaten van Williams c.s. (14); de tweede conclusie echter is geheel in tegenstelling met hun resultaten: netto altijd een zeer grote adsorptie. De oorzaak is vrijwel zeker de enorme belasting van het zwevend materiaal met fosfor, waardoor "adsorptie" pas bij hoge concentraties van orthofosfaat optreedt.

V.3.3 Conclusie

De conclusie van dit experiment is, dat zwevend materiaal orthofosfaat zal naleveren bij vermindering van de concentratie van orthofosfaat.

V.4 Adsorptie-desorptie van orthofosfaat tijdens sedimentatie van zwevend materiaal

In dit experiment is adsorptie-desorptie van orthofosfaat aan sedimentarend zwevend materiaal bestudeerd, ter beantwoording van de vraag of na opwerfing van bodemmateriaal orthofosfaat aan het zwevend materiaal wordt geadsorbeerd of juist aan de waterfase wordt afgestaan.



Figuur 3. Adsorptie c.q. desorptie van zwevend materiaal gebonden fosfaat als functie van de concentratie van orthofosfaat.

V.4.1 Experimentele opzet en analyse

De opzet van het experiment, dat driemaal is uitgevoerd, was als volgt. In het laboratorium werden zes standcilinders weggezet met de eerste maal 6 * 1 l "kunstmatig" Rijnwater, waaraan zoveel fosfaat was toegevoegd, dat de concentratie van orthofosfaat respectievelijk 0, 0,010, 0,025, 0,1, 0,5 en 2,0 mg P/l bedroeg. De tweede en derde maal is "kunstmatig" water gebruikt met een samenstelling gelijk aan het water waarmee het gebruikte zwevend materiaal in "evenwicht" was. Van het zwevend materiaal werd een suspensie gemaakt, hiervan werd zoveel toegevoegd dat de concentratie in elk van de cilinders circa 125-200 mg/l bedroeg. Vervolgens werden de cilinders in het donker weggezet en werd gewacht (circa 2,5 dag) tot al het materiaal met een deeltjesgrootte $> 2 \mu\text{m}$ bezonken zou zijn. Na afloop werden de zes oplossingen met behulp van een drukfiltratie-apparaat, dat voorzien was van $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilters, gefiltreerd. Hierin werd de concentratie van orthofosfaat bepaald. Het zwevend materiaal werd drooggevroren, hiervan werd het gehalte aan NH_4Cl -extraheerbaar orthofosfaat bepaald.

V.4.2 Resultaten en discussie

In tabel 4 zijn voor elke standcilinder de concentratie van zwevend materiaal, de begin- en eindconcentraties van orthofosfaat en het gehalte aan NH_4Cl -extraheerbaar orthofosfaat vermeld.

Voor het eerste experiment is de hoeveelheid uitwisselbaar orthofosfaat te berekenen door de hoeveelheid opgelost orthofosfaat op te tellen bij de hoeveelheid NH_4Cl -extraheerbaar orthofosfaat. Het resultaat is vermeld in tabel 5.

Uit de tabellen 4 en 5 zijn de volgende conclusies te trekken:

- de hoeveelheid NH_4Cl -extraheerbaar plus opgelost orthofosfaat is een redelijk constante grootte. De fosforvrucht van het zwevend materiaal is hoog. Tot 0,5 mg/l blijft het gehalte aan NH_4Cl -extraheerbaar orthofosfaat aan het sediment geadsorbeerd (zie ook (4)).
- bij verlaging van de concentratie van orthofosfaat met een factor 5 wordt de uiteindelijke concentratie van orthofosfaat slechts een factor 3 lager vanwege de omzetting van NH_4Cl -extraheerbaar orthofosfaat in opgelost orthofosfaat.

V.4.3 Conclusie

De conclusie uit dit experiment is dezelfde als uit het vorige, namelijk dat bij verlaging van de concentratie van orthofosfaat zwevend materiaal fosfaat zal naleveren.

Tabel 4. De concentraties van zwevend materiaal en orthofosfaat en het gehalte aan NH_4Cl -extraheerbaar fosfaat na sedimentatie.

stand-cilinder	concentratie van zwevend materiaal (mg/l)			beginconcentratie orthofosfaat ($\mu\text{g/l}$)			eindconcentratie orthofosfaat ($\mu\text{g/l}$)			NH_4Cl -extraheerbaar fosfaat ($\mu\text{g/g}$)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1		169	127	0	0	0	88	57	88	580		
2	150	191	128	10	7	7	112	58	100	550		
3	±	191	127	25	18	18	138	66	108	590	niet	
4	25	190	129	100	70	70	208	109	148	-		
5		194	128	500	355	355	540	350	402	620	bepaald	
6		182	126	2000	1440	1440	2030	1270	1290	890		

Experiment I op 7-3 -'78; orthofosfaat 255 $\mu\text{g/l}$; NH_4Cl -extr. fosfaat 500 $\mu\text{g/g}$.

Experiment II op 7-6 -'78; orthofosfaat 255 $\mu\text{g/l}$; NH_4Cl -extr. fosfaat 600 $\mu\text{g/g}$.

Experiment III op 3-10-'78; orthofosfaat 270 $\mu\text{g/l}$; NH_4Cl -extr. fosfaat 1000 $\mu\text{g/g}$.

(- = niet bepaald)

Tabel 5. De hoeveelheid ortho- plus NH_4Cl -extraheerbaar fosfaat in de zes standcilinders.

stand- cilinder	opgelost orthofosfaat ($\mu\text{g P}$)	NH_4Cl -extraheerbaar fosfaat ($\mu\text{g P}$)	som ($\mu\text{g P}$)	som berekend uit de som in de eerste cilinder plus de hoeveelheid toege- voegd orthofosfaat ($\mu\text{g P}$)
1	98	$580 \times \frac{150}{1000} = 87$	175	$175 + 0 = 175$
2	112	$550 \times \frac{150}{1000} = 83$	195	$175 + 10 = 185$
3	138	$590 \times \frac{150}{1000} = 89$	227	$175 + 25 = 200$
4	208	$605 \times \frac{150}{1000} = 91$	299	$175 + 100 = 275$
5	540	$620 \times \frac{150}{1000} = 93$	633	$175 + 500 = 675$
6	2030	$890 \times \frac{150}{1000} = 134$	2164	$175 + 2000 = 2175$

V.5 Invloed van afname van de concentraties van opgeloste zouten op de fosforchemie en het sedimentatiegedrag van zwevend materiaal

De zeta potentiaal van colloïdale deeltjes in de Rijn bedraagt -5 tot -10 mV (13). Een goede uitvlokking van het zwevend materiaal treedt op wanneer de zeta potentiaal -5 tot +5 mV bedraagt. Een geringe ladingverschuiving, bijvoorbeeld veroorzaakt door een verminderde zoutlast, zou daardoor al grote veranderingen in het vlokkingsgedrag van zwevend materiaal kunnen veroorzaken. Het doel van dit experiment is dan ook om, vooruitlopend op een vermindering van de zoutlast in de toekomst, te bezien of het sedimentatiegedrag van zwevend materiaal zal veranderen en of dit invloed heeft op de fosforchemie.

V.5.1 Experimentele opzet en analyse

De opzet van een tweetal experimenten, welke drie maal zijn uitgevoerd, was als volgt. In het eerste experiment werd aan boord 10 à 15 liter water gefiltreerd met een drukfiltratie-apparaat voorzien van 0,45 μm membraanfilters. Na filtratie werden de filters in 400 ml water gedompeld waarbij het zwevend materiaal zo goed mogelijk werd verwijderd. Vervolgens werd 7 * 50 ml van de verkregen suspensie toegevoegd aan zeven bekgelazen. De eerste bevatte 450 ml zeewater, de tweede 450 ml gefiltreerd water, de derde 450 ml kunstmatig Rijnwater en de vierde tot en met de zevende 450 ml kunstmatig rivierwater met afnemende concentraties van opgeloste zouten. De volgende morgen werd de turbiditeit van het bovenstaande water gemeten (met een Hach model 2100).

In het tweede experiment werden in het laboratorium zeven standcilinders weggezet waarvan de eerste gefiltreerd water, de tweede zeewater (in dit geval Oosterscheldewater uit de Val bij Zierikzee) en de overige vijf kunstmatig rivierwater met aflopende concentraties van opgeloste zouten bevatten. Aan elk van de cilinders werd een gedeelte van een zwevend materiaal suspensie toegevoegd. Vooraf werden voor de zoutcorrectie de concentraties van Na, K, Mg en Ca bepaald. Hierna konden de totale hoeveelheid zwevend materiaal en de fracties $\leq 16 \mu\text{m}$ en $\leq 2 \mu\text{m}$ bepaald worden. Na afloop werd het zwevend materiaal via drukfiltratie over $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilters verwijderd en werden in de oplossing de concentraties van orthofosfaat en Na, K, Mg en Ca bepaald. Het zwevend materiaal werd drooggevroren en hiervan werden de gehalten aan uitwisselbare kationen bepaald.

Tabel 6. De turbiditeit na sedimentatie.

	stand- cilinder	Turbiditeit (mg/l zwevend materiaal)		
		8/3/78	7/6/78	3/10/78
kunstmatig Rijnwater	1	9	14	42
gefiltreerd water	2	11	19	41
kunstmatig rivierwater	3	13	19	40
met afnemende concentraties	4	24	19	43
van opgeloste zouten	5	26	19	46
	6	31	16	50
zeewater	7	20	—	32

beginconcentraties: 8/3/78 150 mg/l; 7/6/78 190 mg/l; 3/10/78 niet bepaald

(- = niet bepaald)

V.5.2 Resultaten en discussie

In tabel 6 zijn de resultaten van het eerste experiment vermeld, in tabel 7 t/m 9 die van het tweede. In tabel 7 zijn de concentraties van Na, K, Mg, Ca en P vóór en na toevoeging van zwevend materiaal vermeld, in tabel 8 de gehalten aan uitwisselbare kationen en in tabel 9 de percentages $\leq 16 \mu\text{m}$ en $\leq 2 \mu\text{m}$.

Uit tabel 6 t/m 9 kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- naarmate de concentraties van opgeloste zouten afnemen, neemt de concentratie van zwevend materiaal toe.
- bij afname van de concentratie van natrium zal ook het gehalte aan uitwisselbaar natrium afnemen. Deze conclusie is in overeenstemming met die in hoofdstuk IV paragraaf 3.10.3.
- de belangrijkste verandering bij het in contact komen met zeewater is de vervanging van calcium door natrium en magnesium (zie ook (9) en (11)). De toename van de CEC moet zijn veroorzaakt door zout, dat met het zwevend materiaal op het filter is achtergebleven.
- wanneer het totale gehalte aan fosfor van het zwevend materiaal zou desorberen, zou de concentratie op 8/3/78 10,25 mg P/l, op 8/6/78 4,05 mg P/l en op 3/10/78 0,84 mg P/l bedragen, hetgeen betekent dat respectievelijk 2 à 3%, 4 à 6% en 13 à 16% van het totale gehalte aan fosfor in water plus zwevend materiaal gedesorbeerd is. Dit is in overeenstemming met de resultaten van het adsorptie-desorptie experiment. Bij afname van de concentraties van opgeloste zouten neemt de desorptie toe, hetgeen moeilijk valt te verklaren. Ook het omgekeerde komt voor (zie (7) en (10)). Overigens zullen ook in dit geval de concentratieveranderingen marginaal zijn (bijvoorbeeld: concentratie van zwevend materiaal 25 mg/l; gehalte aan totaal fosfor 0,67% P; toename van de desorptie van 5 tot 10% van het gehalte aan totaal fosfor verhoogt de concentratie van orthofosfaat met 8 μg P/l).

V.5.3 Conclusie

Bij vermindering van de gehalten aan opgeloste zouten veranderen de gehalten aan uitwisselbare kationen, desorbeert een deel van het gehalte aan totaal fosfor en sedimenteert er wat minder zwevend materiaal. De concentratieveranderingen zullen overigens niet groot zijn.

Tabel 7. De concentraties van opgeloste zouten en orthofosfaat voor en na sedimentatie.

8/3/1978	stand- cilinder	Na (mg/l)		Mg (mg/l)		K (mg/l)		Ca (mg/l)		P (µg/l)	
		voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na
gefiltreerd water	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	115	136	11,5	14,5	9,8	10,2	84	70	0	270
kunstmatig rivierwater met afnemende concentraties van opgeloste zouten	3	90	90	11,5	11,0	8,9	9,4	79	81	0	255
	4	59	63	11,5	11,0	7,4	7,3	61	57	0	270
	5	29	29	10,9	9,0	5,8	6,6	42	39	0	280
	6	10	11	9,5	8,5	4,7	4,7	27	34	0	305
zeewater	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	490

concentratie van zwevend materiaal in standcilinders 2,5 g/l.

8/6/1978	stand- cilinder	Na (mg/l)		Mg (mg/l)		K (mg/l)		Ca (mg/l)		P (µg/l)	
		voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na
gefiltreerd water	1	63	69	10,0	10,2	5,7	6,0	66	40	280	330
	2	108	114	11,2	11,7	10,3	10,6	66	68	0	170
kunstmatig rivierwater met afnemende concentraties van opgeloste zouten	3	86	88	11,2	11,3	11,2	10,6	70	75	0	155
	4	58	62	11,2	11,1	8,5	8,2	52	57	0	165
	5	27	32	9,9	10,1	6,0	6,9	34	41	0	220
	6	10	11	9,1	8,7	5,0	5,5	21	27	0	250
zeewater	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

concentratie van zwevend materiaal in standcilinders 0,9 g/l.

3/10/1978	stand- cilinder	Na (mg/l)		Mg (mg/l)		K (mg/l)		Ca (mg/l)		P (µg/l)	
		voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na
gefiltreerd water	1	95	92	11,9	11,7	7,3	7,0	78	74	370	365
	2	106	105	12,1	11,7	9,8	9,7	62	59	0	115
kunstmatig rivierwater met afnemende concentraties van opgeloste zouten	3	86	84	11,9	11,7	9,7	9,7	77	76	0	120
	4	56	54	8,3	8,1	7,1	7,3	55	53	0	120
	5	28	28	10,5	10,2	6,0	5,7	36	34	0	120
	6	10	10	9,4	9,1	4,7	4,7	22	22	0	135
zeewater	7	—	—	—	—	—	—	—	—	100	220

concentratie van zwevend materiaal in standcilinders 0,15 g/l.

(- = niet bepaald)

Tabel 8. De gehalten* aan uitwisselbare kationen na sedimentatie.

	8/3/78				8/6/78				3/10/78			
	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K
gefiltreerd water	—	—	—	—	—	—	—	—	78	7,4	5,6	3,9
kunstmatig rivier-	31	4,1	2,1	1,5	—	—	—	—	69	6,5	5,7	3,6
water met afnemende	32	4,1	2,8	1,0	—	—	—	—	68	5,9	3,7	3,1
concentraties van op-	34	4,5	3,0	1,1	—	—	—	—	66	9,1	3,6	3,7
geloste zouten	32	5,1	1,8	1,2	—	—	—	—	53	8,9	—	2,9
	34	5,4	2,9	1,2	—	—	—	—	68	6,5	2,8	3,3
zeewater	23	18,9	52,5	2,7	—	—	—	—	59	22,1	54,0	9,6

(- = niet bepaald) * meq/100 g

Tabel 9. De percentages <16 µm en <2 µm in de standcilinders.

	stand- cilinder	8/3/78		8/6/78		3/10/78	
		<16 µm	<2 µm	<16 µm	<2 µm	<16 µm	<2 µm
gefiltreerd water	1	—	—	—	6	40	0
kunstmatig	2	29	2	—	3	66	22
riverwater	3	25	7	—	16	67	27
met afnemende	4	35	9	—	14	55	10
concentraties	5	39	12	—	21	55	28
van opgeloste	6	35	13	—	14	76	20
zouten							
zeewater	7	29	0	—	—	—	—

(- = niet bepaald)

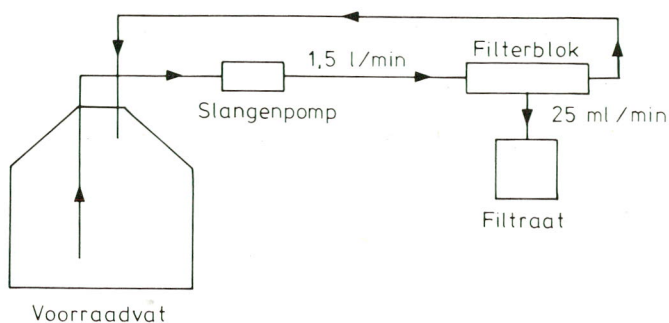
V.6 Het gedrag van orthofosfaat bij hoge afvoer en bij toevoeging van ijzer- of aluminiumzouten

In dit experiment is de verandering van de concentratie van orthofosfaat bij hoge afvoer (d.i. hoge concentraties van zwevend materiaal, opwerveling van bodemmateriaal en toevoer van poriënwater) bekeken. Bij dit proces kunnen veranderingen in de concentratie van orthofosfaat optreden, bijvoorbeeld door adsorptie aan zwevend materiaal en/of vers geprecipiteerd ijzerhydroxyde. Tevens is getracht de hypothese te verifiëren, dat de hoge concentraties van orthofosfaat samenhangen met een tekort aan ijzer en/of aluminium.

V.6.1 Experimentele opzet en analyse

Onderstaande experimenten zijn uitgevoerd tijdens 3 driedaagse vaartochten, welke in de loop van 1978 speciaal voor dit doel zijn gehouden. De gegevens betreffende de watersamenstelling en de samenstelling van het zwevend materiaal tijdens deze tochten zijn vermeld in bijlage V.

De opzet van het experiment is weergegeven in figuur 4. De slangenpomp pompt het water met ca. 1,5 l/min door het filterblok (zie hoofdstuk II paragraaf 2.1) terug naar het voorraadvat, waarbij per min. circa 25 ml water gefiltreerd wordt. De concentratie van zwevend materiaal in het voorraadvat wordt zo kunstmatig verhoogd. In alle gevallen werd begonnen met 10 l ruw water en werd in porties van 1 l gefiltreerd tot nog 1 l over was. Deze werd gefiltreerd met een drukfiltratie-apparaat voorzien van 0,45 µm membraanfilters. In de filtraten werden de pH en de concentraties van orthofosfaat en ijzer (aluminium) gemeten. Van het materiaal op het filter werden de gehalten aan HCl-extraheerbaar ijzer en fosfaat bepaald.



Figuur 4. Experimentele opzet.

Het experiment is vijf maal volledig uitgevoerd en wel op 7-3-'78, 7-6-'78, 8-6-'78, 4-10-'78 en 5-10-'78. Op 7-3-'78 werd alleen een ruwwatermonster ingedikt. Op 7-6-'78 werd circa 5 g bodemmateriaal toegevoegd en wel van de laag van 5-7cm (zie bijlage V). Op 8-6-'78 werd tweemaal 50 ml poriënwater van de laag van 7-9 cm toegevoegd. Op 4-10-'78 werd eerst tweemaal 50 ml van een oplossing toegevoegd welke per liter 71 mg Fe (III) bevatte en vervolgens werd tweemaal 50 ml van een oplossing toegevoegd welke per liter 96,5 mg Fe (II) bevatte. Op 5-10-'78 werd viermaal 25 ml van een oplossing toegevoegd welke per liter 380 mg Al bevatte.

Tabel 10. De Fe/P en Al/P atoomratio's van de na toevoeging van ijzer- of aluminiumzouten gevormde precipitaten.

4-10-'78		5-10-'78	
Fe/P atoomratio van het gevormde neerslag		Al/P atoomratio van het gevormde neerslag	
Na 1e toevoeging	1,5	6,3	
Na 2e toevoeging	2,2	14	
Na 3e toevoeging	3,8	48	
Na 4e toevoeging	35	niet meer te bepalen	

V.6.2 Resultaten en discussie

De concentraties van orthofosfaat in de 10 filtraten tijdens de vijf maal dat het experiment volledig is uitgevoerd, zijn weergegeven in figuur 5. De concentraties van ijzer en aluminium zijn niet vermeld omdat ze gelijk bleven aan de beginconcentraties (zie bijlage V).

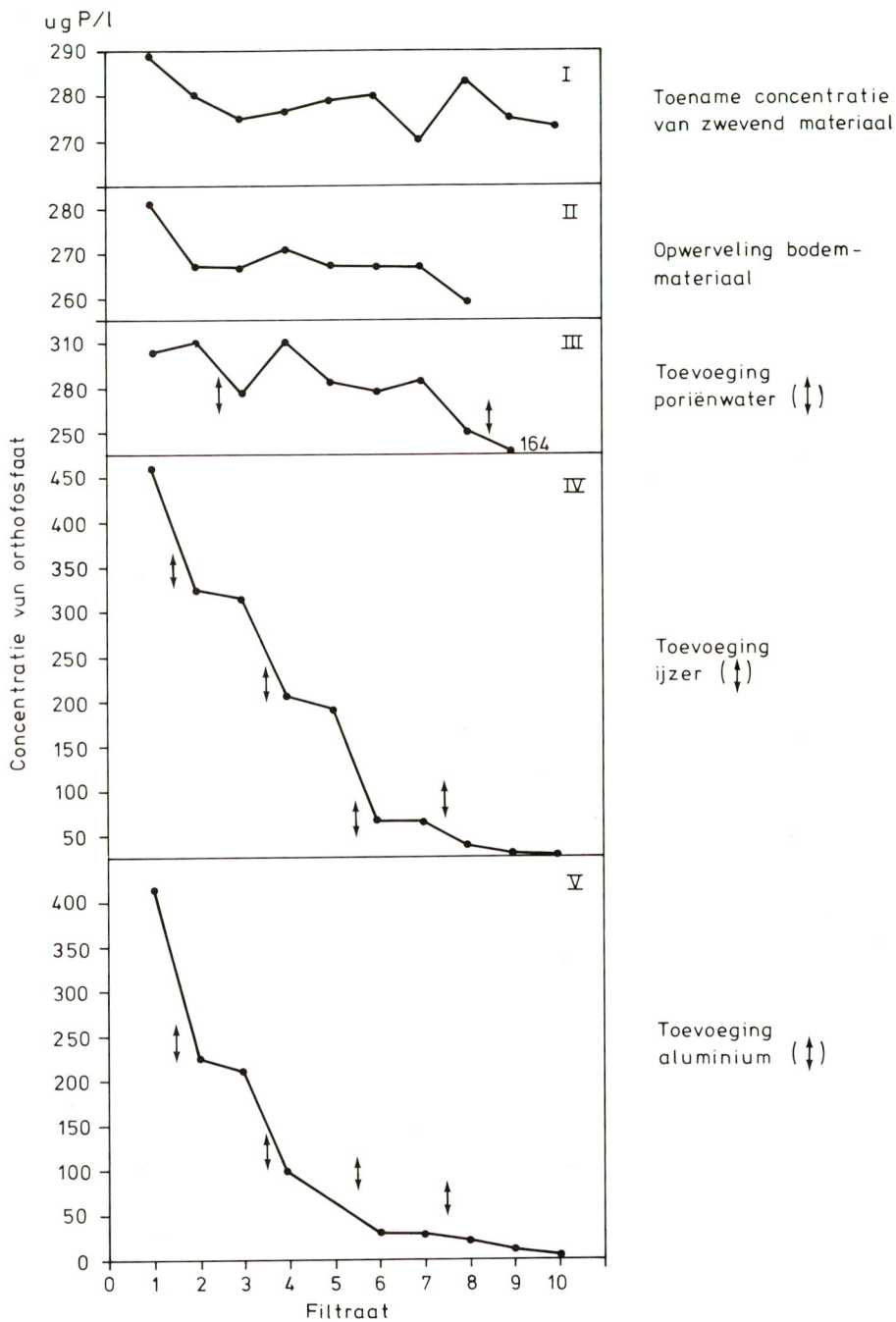
De pH liep telkens geleidelijk op en wel van 7,65 tot 8,15 op 7/3, van 7,7 tot 8,5 op 7/6 en 8/6 en van 7,95 tot 8,50 op 4/10. Een uitzondering vormt 5/10, waarop de pH daalde van 7,9 tot 7,5. De reden voor de verhoging is vermoedelijk de afgifte van kooldioxyde bij terugstroming in het voorraadvat. De verlaging op 5/10 komt door de lage pH (4 à 4,5) van de toegevoegde aluminiumoplossing.

Uit figuur 5 blijkt dat adsorptie aan zwevend- of bodemmateriaal en neerslag na toevoeging van poriënwater niet optreden (zie ook (5) (12) en (15); de resultaten van de laatste filtraten zijn buiten beschouwing gelaten omdat deze geen reële waarden vertegenwoordigen). Verder is duidelijk dat orthofosfaat wel precipiteert na toevoeging van ijzer- of aluminiumzouten.

In tabel 10 zijn de atoomratio's Fe/P en Al/P gegeven welke zich uit de resultaten laten berekenen. Deze ondersteunen zowel de hypothese dat het fosfor in zwevend materiaal voornamelijk voorkomt als anorganische ijzerfosfaten met een Fe/P atoomratio van 1,5 als de hypothese dat de concentratie van orthofosfaat hoog is vanwege gebrek aan ijzer en aluminium. De eerste hypothese wordt ondersteund door het onderzoek in het Brielse Meer (1), de tweede hypothese door de experimenten in het drinkwaterreservoir "de Grote Rug" bij Dordrecht (8) en de kennis en ervaring opgedaan bij defosfatering van afvalwater (3).

V.6.3 Conclusie

Uit dit experiment valt te concluderen, dat bij hoge afvoer fosfor noch aan de waterfase wordt toegevoegd noch naar het sediment wordt getransporteerd. De hoge concentraties van orthofosfaat worden veroorzaakt door gebrek aan ijzer en aluminium.



Figuur 5. De concentratie van orthofosfaat in de filtraten.

V.7 Conclusies

Uit dit hoofdstuk kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- het met de centrifuges verzamelde zwevend materiaal bevat een colloïdale ($<0,45 \mu\text{m}$) fractie waarin 40% van het gehalte aan totaal fosfor voorkomt in voornamelijk anorganische vorm.
- bij zowel vermindering van de concentratie van orthofosfaat als van de concentraties van opgeloste zouten zal het zwevend materiaal fosfaat gaan naleveren. De hoeveelheden fosfaat zullen echter niet erg groot zijn.
- de veranderingen in de concentratie van orthofosfaat bij hoge afvoer zullen gering zijn.
- de hoge concentraties van orthofosfaat zijn het gevolg van tekorten aan ijzer en aluminium.

V.8 Literatuur

- (1) Hieltjes, A.H.M. Eigenschappen en gedrag van fosfaat in sedimenten. Proefschrift Technische Hogeschool Twente, 1980.
- (2) Hwang, C.P. Inorganic phosphorus fractionations in Blackstrap Lake sediments. *Water Res.* 11, 945 - 946, 1977.
- (3) Jenkins, D., J.F. Ferguson, and A.B. Menar. Chemical processes for phosphate removal. *Water Res.* 5, 369 - 389, 1971.
- (4) Krom, M.D., and R.A. Berner. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 25, 797 - 806, 1980.
- (5) Mayer, L.M., and S.P. Gloss. Buffering of silica and phosphate in a turbid river. *Limnol. Oceanogr.* 25, 12 - 22, 1980.
- (6) Muller, R.N., and G.T. Tissue. Preparative-scale size fractionation of soils and sediments and an application to studies of plutonium geochemistry. *Soil Sci.* 124, 191 - 197, 1977.
- (7) Riemsdijk, W.H. van. Reaction mechanisms of phosphate with $\text{Al}(\text{OH})_3$ and a sandy soil. Proefschrift Landbouwhogeschool Wageningen, 1979.
- (8) Rijkswaterstaat-Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting. Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening Chemisch-biologische hoofdafdeling. Project plankton-beheersing in bekkens. Limnologisch onderzoek 1977. Nota DDMI-78/33 c.b.h.-78/11, 1978.
- (9) Roberson, H.E. Early diagenesis: expansible soil clay-sea water reactions. *Jour. of Sed. Petrology* 44, 441 - 449, 1974.
- (10) Ryden, J.C., and J.K. Syers. Rationalisation of cation and ionic strength effects on phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 26, 395 - 406, 1975.
- (11) Sayles, F.L., and P.C. Mangelsdorf, Jr. Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 767 - 779, 1979.
- (12) Snoek O.J. RIWA-onderzoek naar kwaliteit Rijn-water in de "Fliessende Welle" tussen Keulen en de Noordzee. *H₂O* 13, 582 - 584, 1980.
- (13) Uiterwijk Winkel, A.P.B. Microbiologische aspecten en het sedimentatiegedrag van rivierslib. Nota 44.006.01 Rijkswaterstaat Directie Waterhuishouding en Waterbeweging District Zuidwest, Dordrecht, 1976.
- (14) Williams, J.D.H., J.K. Syers, R.F. Harris, and D.E. Armstrong. Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in a 0,1 M NaCl-system. *Environ. Sci. Technol.* 4, 517-519, 1970.
- (15) Wood, W.W. Rapid reaction rates between water and a calcareous clay as observed by specific-ion electrodes. *J. Res. U.S. Geol. Survey* 1, 237-241, 1973.

HOOFDSTUK VI: WATERKWALITEITSMODELLEN

VI.1 Inleiding

In hoofdstuk I is gesteld dat een goed inzicht in de processen in het Hollands Diep/Haringvliet, uiteindelijk tot een betere voorspelling van de waterkwaliteit van het toekomstige Volkerakmeer en Zoommeer zou leiden. Alvorens hier verder op in te gaan is een nadere aanduiding van het begrip waterkwaliteit gewenst. Omdat de algenbiomassa (chlorofyl) als het ware een integratie is over alle externe factoren, wordt in dit hoofdstuk de waterkwaliteit hieraan afgemeten. Daarbij kan de algenbiomassa (B) geschreven worden als een functie van X_n variabelen en de tijd t:

$$B = F (X_1, X_2, X_3, \dots, X_n, t)$$

Wanneer de verschillende mogelijkheden om de waterkwaliteit te voorspellen worden bekeken, zijn er in essentie drie mogelijkheden:

1. een statistische aanpak
2. een modelmatige aanpak
3. een tussenvorm, hier de "Vollenweider" benadering genoemd.

In de tweede paragraaf worden de drie manieren nader uitgewerkt, waarbij het accent ligt op de "Vollenweider" benadering. Het probleem bij de "Vollenweider" benadering is, hoe uit de concentratie van chlorofyl de concentratie van totaal fosfor berekend kan worden, voor situaties met een zeer korte waterverblijftijd en/of geen fosforlimitering, zoals in het Haringvliet. Daarom wordt in de derde paragraaf de fosfor-chlorofyl relatie nader bekeken, waarbij het IJsselmeer als voorbeeld heeft gediend. Nagegaan wordt wat er met het door de IJssel aangevoerde fosfor gebeurt en op welke wijze dit wordt omgezet in algen gebonden fosfor (chlorofyl). Daarna wordt bekeken of de voor het IJsselmeer afgeleide relatie opgaat voor de Nederlandse situatie in zijn algemeenheid.

In de vierde paragraaf worden de in de tweede en derde paragraaf afgeleide relaties toegepast op Haringvliet en Volkerakmeer. Opgemerkt moet worden dat in dit hoofdstuk de toepassing niet centraal staat. Op dit moment wordt op veel uitgebreidere schaal getracht de waterkwaliteit van het toekomstige Volkerakmeer en Zoommeer te bepalen. Daarbij wordt gebruik gemaakt van de

"Vollenweider" benadering (zie paragraaf 2.3), de resultaten van de CUWVO enquête (18) en de modellen vermeld in paragraaf 2.2. Uit de resultaten volgt dat het onduidelijk blijft door welke factor de produktiviteit op het Haringvliet wordt bepaald. Daarom is de primaire produktie gemeten op het Haringvliet. De resultaten ervan worden in de vijfde paragraaf besproken. In de zesde paragraaf tenslotte wordt nader ingegaan op het verschijnsel eutrofiëring.

VI.2 Mogelijkheden voor voorspelling van de waterkwaliteit

VI.2.1 Statistische aanpak

De statistische aanpak (zie hiervoor o.a. (10) en (80)) begint met het opstellen van een lijst van variabelen welke de biomassa bepalen. In het algemeen zijn dit morfologische, fysische, chemische en biologische factoren. Daarbij worden de variabelen hiërarchisch gerangschikt. Op het laagste niveau bijvoorbeeld bepalen de bewolgingsgraad, de hoogte boven zee-niveau, de breedtegraad en de daglengte de totale hoeveelheid opvallend zonlicht. Op het tweede niveau bepalen de hoeveelheid opvallend zonlicht, de reflectie en de turbiditeit het onderwater lichtklimaat en op het derde niveau bepalen het onderwater lichtklimaat en o.a. de beschikbare nutriënten de biomassa. Vervolgens wordt een dataset verzameld en worden de variabelen van het derde niveau tegen de gekozen output variabele, in dit geval biomassa, afgezet. Hierna wordt uit de zo verkregen "figuren" via interpolatie getracht tot een voorspelling van de waterkwaliteit te komen.

De statistische aanpak kent verschillende nadelen. De voornaamste is wel dat getracht wordt de biomassa te bepalen, terwijl de oorzakelijke verbanden tussen input variabelen en output variabele buiten beschouwing worden gelaten. Daarnaast blijkt de keus van de variabelen een belangrijke invloed te hebben op de voorspelling

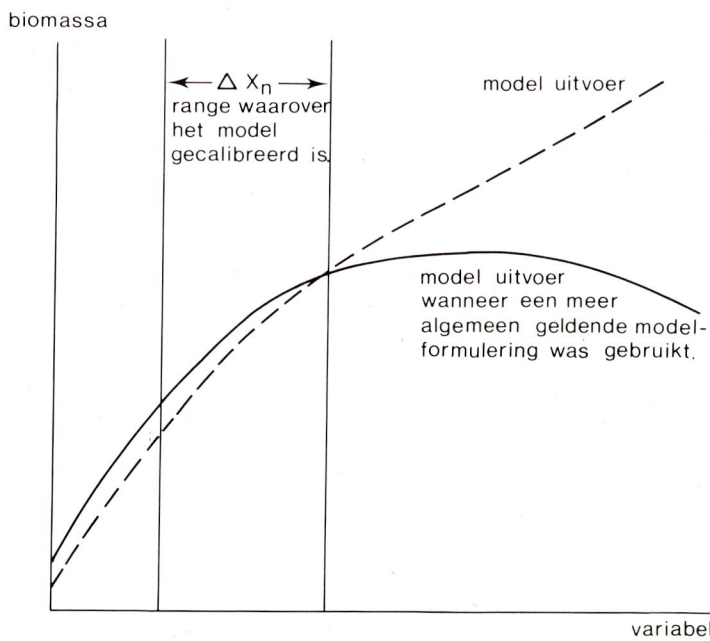
VI.2.2 Modelmatige aanpak

Lijnrecht tegenover de statistische staat de modelmatige aanpak. Hierbij wordt namelijk aangenomen dat de relaties tussen de input variabelen en output variabele bekend zijn en bovendien mathematisch geformuleerd kunnen worden.

Vertegenwoordigers van deze aanpak zijn bijvoorbeeld de Manhattan College Group (Thomann, DiToro) (86, 87), en in Nederland de afdeling MIHY van het Waterloopkundig Laboratorium te Delft (zie o.a. (46) (54) (93)). Ook binnen de Hoofdafdeling Milieu en Inrichting van de Deltadienst van Rijkswaterstaat krijgt de modelmatige aanpak veel aandacht, met name door de ontwikkeling (in samenwerking met het Waterloopkundig Laboratorium) van het algenbloei model BLOOM II en het chemisch model CHARON.

Voor al de fysisch oceanografen en limnologen van het Canada Centre for Inland Water (CCIW) (o.a. Simons en Boyce) hebben de modelmatige aanpak bekritiseerd (9) (76) (81).

Hun eerste bezwaar is dat de functie $F(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n, t)$ dermate gecompliceerd is dat een algemeen geldige modelformulering nog lang op zich zal laten wachten. Ze postulieren dat voorhanden zijnde modellen slechts een klein gebied in de ruimte beschrijven. Het bepalen van de biomassa komt in hun ogen neer op het draaien aan de parameterknoppen, terwijl in veel gevallen een verbetering van de modelformulering noodzakelijk was geweest (dit wordt geïllustreerd in figuur 1).



Figuur 1. Hypothetisch ééndimensionaal voorbeeld welke de gevaren illustreert van het extrapoleren van een model.

Een ander bezwaar geldt het gebruik van variabelen waartussen veelal relaties zijn gelegd op grond van biologisch onderzoek, zonder daarin de statistische en experimentele onzekerheden goed te verdisconteren. Een derde punt van kritiek is dat de fysische waterbeweging vaak ontbreekt, terwijl deze grote invloed kan hebben. Hun conclusie is dan ook dat toepassing van de voorhanden zijnde modellen om er een beheer of beleid op te baseren, potentieel gevaarlijk is. Vooral deze laatste conclusie wordt door Thomann sterk bestreden (zie (81)).

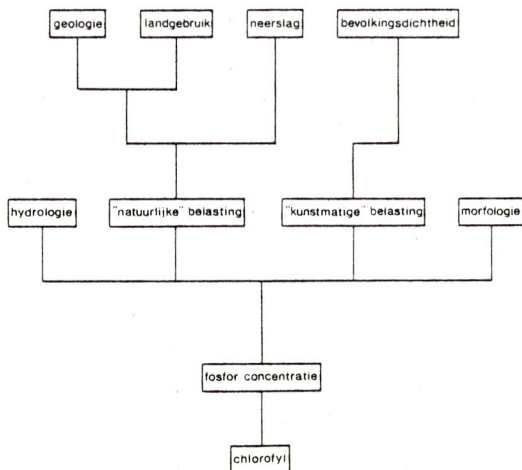
VI.2.3 De "Vollenweider" benadering

De derde methode, hier de Vollenweider benadering genoemd, bewandelt de pragmatische weg. Om met F.M. Boyce (9) (CCIW) te spreken: "how to tell the time while resisting the temptation to take the watch apart". Door alleen de belangrijkste variabelen te bekijken, moet het mogelijk zijn tot een goede voorspelling van de biomassa te komen.

De Vollenweider benadering zegt:

$$B = F (L, Q, A, Z, R)$$

ofwel, de biomassa is een functie van de fosforbelasting (L), de wateraanvoer (Q), de morfologie (A, Z) en de mate waarin fosfor in het systeem accumuleert (R; R = de fosforretentie coëfficiënt). De "Vollenweider" benadering is schematisch in figuur 2 weergegeven.



Figuur 2. Schematisch overzicht van de "Vollenweider" benadering.

VI.2.3.1 De historische ontwikkeling

Een belangrijke mijlpaal in het ontstaan van het fosforbelastingsconcept, zoals de Vollenweider benadering in het algemeen wordt genoemd, is de verschijning van het OECD rapport van Vollenweider in 1968 (95); ook Edmonson (27), Sakamoto (72), Sawyer (75) en Thomas (88) hebben al gewezen op het verband tussen de waterdiepte, de fosfor- en stikstofbelastingen en de concentratie van chlorofyl. Het lukte echter Vollenweider de maximaal toelaatbare fosforbelasting te bepalen op grond van de trofiegraad, de fosforbelasting per m² wateroppervlak per jaar (L) en de gemiddelde waterdiepte (Z). Als criterium werd bovendien gevonden dat meren met een concentratie van totaal fosfor kleiner dan 10 µg P/l in het algemeen oligotroof en met een concentratie groter dan 20 µg P/l in het algemeen eutroof zijn.

Dillon (22) is daarna de eerste geweest, die in een onderzoek het belang van de doorspoel coëfficiënt (ρ_w ; flushing rate) heeft aangetoond en met het voorstel kwam, de oorspronkelijke plot L versus Z van Vollenweider (95) te vervangen door $L(1 - R)/\rho_w$ versus Z.

Inmiddels echter hadden Chapra (12), Dillon (21), Dillon and Rigler (24) en Vollenweider zelf (94) (96) al gebruik gemaakt van een eenvoudige massabalansvergelijking om vervolgens tot gelijksoortige conclusies te komen. Deze massabalansvergelijking luidde:

$$\frac{VdP}{dt} = QP_i - \sigma P_o V - QP_o \text{ (verg. 1)}$$

de verandering	de aangevoerde	de gesedimenteer-	de afgevoerde
v.d. totale hoe-	hoeveelheid	de hoeveelheid	hoeveelheid
veelheid fosfor	fosfor per	fosfor per	fosfor per
per tijdseenheid	tijdseenheid	tijdseenheid	tijdseenheid

(V = volume meer; P_i = concentratie van fosfor in het aangevoerde water; P_o = concentratie van fosfor in het meer; σ = fosfersedimentatie coëfficiënt).

Alvorens op het bovenstaande verder in te gaan is het nuttig de aannamen van het fosforbelastingsconcept te noemen. Deze zijn*:

- het meer is volledig gemengd.
- het meer heeft een constant volume.
- er treden geen fluctuaties in de fosforbelasting op.
- de concentratie van fosfor in het uitstromende water is gelijk aan die in het meer.

- de sedimentatie van fosfor is een 1^e orde reactie, afhankelijk van de concentratie van fosfor.
- er zijn geen interne fosforbronnen.
- de uitkomsten zijn in principe alleen van toepassing voor fosforgelimeerde meren.

Bij steady-state is in verg.1 $VdP/dt = 0$ en volgen de volgende vergelijkingen :

$$P_O = \frac{Q P_i}{\sigma V + Q}$$

Na delen door Q en met $P_i = L/q_s$ (q_s = waterbelasting) volgt eerst:

$$P_O = \frac{L}{q_s + q_s \sigma V/Q}$$

met $q_s = Z/\tau_w$ (τ_w = waterverblijftijd), $V/Q = \tau_w$ en het feit dat op "spring overturn" het meer geheel gemengd is (dus $P_O = P^1$), volgt:

$$P^1 = \frac{L}{q_s + Z \sigma} \quad (\text{verg. 2})$$

Met $Z \sigma = v_p$ (v_p = fosfersedimentatie) volgt:

$$P^1 = \frac{L}{q_s + v_p} \quad (\text{verg. 3})$$

met $q_s = Z \rho_w$ volgt uit verg. 2

$$P^1 = \frac{L}{Z(\rho_w + \sigma)} \quad (\text{verg. 4})$$

met $Z = \tau_w \cdot q_s$ en $1 + \tau_w \sigma = 1/1-R$ volgt uit verg. 2:

$$P^1 = \frac{L(1-R)}{q_s} \quad \text{waarbij } R = 1 - \frac{\sum P_O Q_O}{\sum P_i Q_i} \quad (\text{verg. 5})$$

($P_O Q_O$ = alle fosforafvoeren; $P_i Q_i$ = alle fosforaanvoeren)

*Opmerking: Dit soort beperkingen heeft o.a. geleid tot modellen (zie (39) (51) (55) en (82)), waarbij het meer in een epi- en hypolimnion wordt verdeeld en de sedimentatie als een outputterm of statistisch als een botsingskans van deeltjes wordt beschouwd.

Dit heeft na de L resp. $L(1 - R)/\rho_w$ versus Z plots geleid tot de volgende plots:

$$L \text{ vs. } q_s \quad (94)$$

$$L/q_s \text{ vs. } R \quad (50)$$

$$L/q_s \text{ vs. } L/Z \cdot (\rho_w + \sigma) \quad (41)$$

Naderhand heeft Vollenweider (97) zich gerealiseerd dat in zijn L versus q_s plot de diepte niet meer aanwezig was, terwijl juist het verband tussen produktiviteit en diepte de aanzet tot de ontwikkeling van het fosforbelastingsconcept was geweest. Dit leidde in eerste instantie tot (97):

$$L = 17 (q_s)^{0,6} (Z)^{0,4} \text{ voor } Z \geq 20 \text{ m} \quad (\text{verg. 6})$$

en vervolgens tot (97):

$$P^1 = L/q_s (1 + (Z/q_s)^{0,5}) \quad (\text{verg. 7})$$

$$\text{waarbij } 1 + (Z/q_s)^{0,5} = 1 + \tau_w^{0,5} = 1/1-R,$$

een vergelijking, welke Larsen en Mercier (49) (50) en Yeastad (104), op grond van discriminantie-analyse, ook afgeleid hebben. Vergelijking 7 is op zijn beurt weer om te zetten in (97):

$$\text{chlorofyl-a} = 0,367 P_o^{0,91} \quad (\text{verg. 8})$$

Dit heeft geleid tot de volgende plots (97):

$$\text{chlorofyl vs. } L/q_s (1 + \tau_w^{0,5})$$

$$L/q_s \text{ vs. } \tau_w$$

In tabel 1 zijn de verschillende plots nog eens op een rij gezet.

VI.2.3.2 Bepaling van de in de formules voorkomende grootheden

De vergelijkingen 2 en 4 bevatten L, Z, $Z * \rho_w = q_s$ en σ .

Adequate bepaling van de fosforbelasting (L) is een moeizame, tijdrovende en kostbare zaak. Toch is hieraan veel aandacht besteed (zie o.a. (3) (11) (57); in Nederland kunnen genoemd worden (16) (32) (65) (71) (84) (91)). Het heeft echter ook geleid tot pogingen om L te berekenen en wel uit kennis van de geologie, landgebruik, neerslag en bevolkingsdichtheid. De aanzet hiervoor hebben Patalas and Salki (62) (63) gegeven, later hebben Chapra (13), Chapra and Tarapchak (15), Dillon and Rigler (26) en Reckhow and Simpson

Tabel 1. Overzicht van de plots binnen het fosforbelastingsconcept.

$P^1 = \frac{L(1 - R)}{Z \rho_w}$	$L \text{ vs. } Z$ $\frac{L(1 - R)}{\rho_w} \text{ vs. } Z$	Vollenweider (95) Dillon (22)
$P^1 = \frac{L}{q_s + z \sigma}$	$L \text{ vs. } q_s$	Vollenweider (94)
$P^1 = \frac{L(1 - R)}{q_s}$	$\frac{L}{q_s} \text{ vs. } R$	Larsen en Mercier (50)
$P^1 = \frac{L}{z(\rho_w + \sigma)}$	$\frac{L}{q_s} \text{ vs. } \frac{L}{z(\sigma + \rho_w)}$	Jones and Bachmann (41)
$P^1 = \frac{L}{q_s(1 + \sqrt{\tau_w})}$	chlorofyl vs. $\frac{L}{q_s(1 + \sqrt{z/q_s})}$	Vollenweider (97)
$P^1 = \frac{L}{q_s(1 + \sqrt{\tau_w})}$	$\frac{L}{q_s} \text{ vs. } \tau_w$	Vollenweider (97)

(68) dit uitgebouwd tot complete modellen. Bovendien heeft dit aanleiding gegeven tot studies over factoren (met name geologie, landgebruik en neerslag), welke de export van fosfor uit een stroomgebied bepalen (zie (1) (6) (17) (23) (30) (35) (43) (69) (89); voor Nederland (47) en (85)).

Z en q_s zijn meestal wel eenvoudig te bepalen, maar σ daarentegen niet. Vollenweider (96) heeft $\sigma = 10/Z$ gevonden, Jones and Bachmann (41) $\sigma \approx 0,65$.

Vergelijking 5 bevat L , q_s en R .

Het probleem bij deze vergelijking is de bepaling van R , het percentage van de belasting dat in een meer sedimenteert. Omdat voor deze bepaling balansstudies moeten worden verricht, is ook dit een moeizame en tijdrovende zaak. Er zijn dus allerlei pogingen gedaan om R eenvoudiger te bepalen, met name uit de gemakkelijk te bepalen q_s . Dit heeft de volgende, via regressie-analyse afgeleide, vergelijkingen opgeleverd:

- $R = 0,426 \exp(-0,271 q_s) + 0,574 \exp(-0,00949 q_s)$ (44). Opgemerkt moet worden dat bij lage q_s een hoge R wordt gevonden. R is echter niet belangrijk maar $1 - R$. Dit betekent dat bij lage q_s een geringe fout in R tot een grote fout in $1 - R$ en dus in P kan leiden (102).
- $R = 0,4088 \exp(-0,2899 q_s) + 0,5912 \exp(-0,01019 q_s)$ (67).
- $R = 0,78 - 0,121 \ln q_s$ (49) (50) en ook, maar dan alleen geldig voor een concentratie van fosfor $\leq 25 \mu\text{g/l}$:
 $R = 0,854 - 0,142 \ln q_s$ of
 $R = 0,482 - 0,112 \ln \rho_w$.
- $1/R = 1 + \rho_w^{0,5}$ (49) (50) (97).
- $R = \frac{v_p}{v_p + q_s}$ (12), waarvoor v_p bekend moet zijn.
- $1/R = 1 + \rho_w/\sigma$ (41). Als σ bekend is, kan R berekend worden.

Vergelijking (3) $P^1 = L/(q_s + v_p)$ bevat L , q_s en v_p .

Het probleem hierbij is de bepaling van v_p , de fosfosedimentatiesnelheid. Vollenweider (96) komt tot 10 meter per jaar (m/a), Chapra (12) tot 16 m/a, later tot 12,4 m/a.

VI.2.3.3 Invloed van de waterverblijftijd

In dit kader kunnen twee ontwikkelingen worden genoemd.

In de eerste plaats hebben Sonzogni et al (83) en Thomann (86) getracht te bepalen hoe lang het zal duren voordat een nieuwe evenwichtsconcentratie zich zal hebben ingesteld na verandering van de belasting. Dit blijkt ongeveer drie maal de fosforverblijftijd te zijn. De fosforverblijftijd τ_p wordt analoog aan τ_w gedefinieerd als:

$$\tau_p = (P_O \cdot V) / (L \cdot A)$$

Hieruit volgt dat op het Haringvliet een nieuw evenwicht zich binnen een maand zal instellen, daar τ_p (Haringvliet) gemiddeld 8 dagen is.

In de tweede plaats is het belangrijk te weten, of in het Hollands Diep/Haringvliet uitspoeling van algen optreedt. Bij zeer korte verblijftijden zal het water namelijk al ververst zijn vóórdat al het fosfor in algen gebonden fosfor is omgezet. Uttormark and Hutchins (90) hebben een formule afgeleid, waarmee P_{biol} , de hoeveelheid algen gebonden fosfor, als functie van de doorspoel coëfficiënt berekend kan worden:

$$P_{\text{biol}}^2 \rho_w (\mu_{\text{max}} - \rho_w) + P_{\text{biol}} \left[\frac{L}{Z} R (\mu_{\text{max}} - 2\rho_w - \frac{1}{R} \mu_{\text{max}}) + \rho_w \left(\frac{L}{Z} + \rho_w k_p \right) \right] - R \frac{L}{Z} \left[\frac{L}{Z} (R - 1) - \rho_w k_p \right] = 0 \quad (\text{verg. 9})$$

(μ_{max} = maximale groeisnelheid van algen; k_p = Monod-constante)

Benndorf (5) tenslotte heeft een formule afgeleid waarmee τ_w , de voor uitspoeling kritische waterverblijftijd, berekend kan worden.

$$\frac{1}{\tau_w} = (\mu_{\text{max}} \frac{P_o}{k_p + P_o} * \frac{I}{K_I + I} * \frac{T}{T_{\text{opt}}}) - b \quad (\text{verg. 10})$$

(I = gemiddelde lichtintensiteit in de gemengde laag; k_I = half-verzadigingsconstante; T = watertemperatuur; T_{opt} = optimale watertemperatuur voor groei van algen; b = de hoeveelheid van de totale biomassaproduktie welke sedimenteert).

VI.3 De fosfor-chlorofyl relatie

De door Vollenweider (97) afgeleide relatie tussen de fosforbelasting en de concentratie van chlorofyl blijkt, evenals andere relaties (25) (61), in de Nederlandse situatie dikwijls niet bruikbaar. Hierdoor is het zinvol de relatie tussen chlorofyl en fosfor nader te bekijken, teneinde voor situaties waarvoor de vermelde relaties niet opgaan, toch iets over de concentratie van chlorofyl te kunnen zeggen.

In hoofdstuk IV paragraaf 3.2.3 is al getracht de chlorofyl/algen gebonden fosfor verhouding te berekenen. In het Hollands Diep/Haringvliet was en blijft dit erg moeilijk, omdat het gehalte aan particulier fosfor grotendeels uit anorganisch fosfaat bestaat en de concentraties van chlorofyl vrij laag zijn. Om dit te ondervangen is het systeem IJssel-IJsselmeer gekozen, waar de situatie eenvoudiger is.

VI.3.1 De relatie tussen de fosforbelasting en de concentraties van fosfor en chlorofyl in het IJsselmeer

Wat er met de fosforbelasting gebeurt wanneer de IJssel uitstroomt in het IJsselmeer, is schematisch weergegeven in figuur 3. In de rivier is de concentratie van totaal fosfor hoog, omdat het zwevend materiaal veel anorganische fosfaten bevat. De concentratie van chlorofyl is laag vanwege het geringe doorzicht, de korte verblijftijd en de hoge turbulentie van het water. Dit is situatie AB in figuur 3. Wanneer de IJssel in het Ketelmeer uitmondt, bezinkt allereerst een groot deel van het zwevend materiaal zonder dat de concentratie van chlorofyl wordt verhoogd (AB verschuift naar CD). De overblijvende fosforvracht, bestaande uit orthofosfaat, opgelost organisch fosfor en particulier fosfor, wordt vervolgens over het IJsselmeer verspreid en geleidelijk in algen gebonden fosfor (chlorofyl) omgezet.

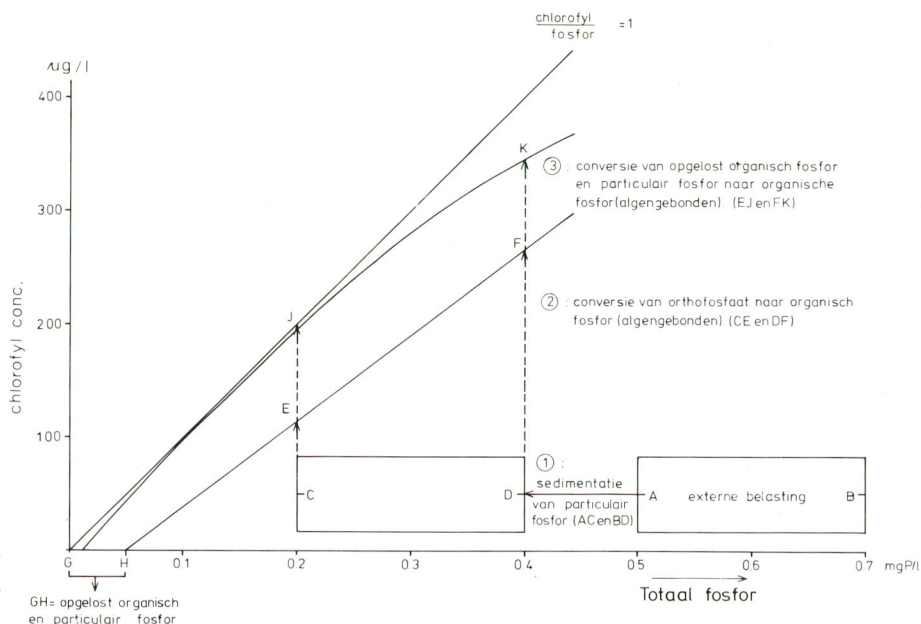
In eerste instantie zal het orthofosfaat worden omgezet ($C \rightarrow E$ en $D \rightarrow F$). Dit betekent dat rondom de riviermonding de chlorofyl-fosfor regressievergelijking de X-as nog zal snijden (GH; dit is de concentratie van opgelost organisch en particulier fosfor). Wanneer algen in staat zijn ook de nog resterende fosforverbindingen te gebruiken, zal de lijn HEF opschuiven naar de oorsprong.

Blijven over de vorm en de helling van de lijn GJK. Het is aannemelijk dat GJK geen rechte is. Bij lage concentraties zal fosfor al snel de beperkende factor zijn. Omdat tekorten aan andere nutriënten of lichtgebrek dan nog geen rol spelen, zal de algenpopulatie veel moeite doen om een gedeelte van de resterende fosforverbindingen in algen gebonden fosfor om te zetten. De resulterende chlorofyl/fosfor verhouding zal hoog zijn. Bij hoge concentraties zullen lichtgebrek (zelfbeschaduwning) en tekorten aan andere nutriënten een rol gaan spelen. De resulterende chlorofyl/fosfor verhouding zal dan ook lager zijn. Dit alles zal in de praktijk resulteren in de lijn GJK.

De beschikbare gegevens (zie o.a. (53)) wijzen op een grote diversiteit aan chlorofyl/fosfor verhoudingen. Een verhouding van 1 is daarbij niet onaanneemelijk. Daar deze ook in hoofdstuk IV paragraaf 3.2.3 is gevonden, is deze in figuur 3 aangehouden.

VI.3.2 De fosfor-chlorofyl relatie voor het IJsselmeer*

Uit het tweede en derde kwartaal van 1975, 1976 en 1977 zijn met behulp van



Figuur 3. De relatie tussen de fosforbelasting en de concentraties van totaal fosfor en chlorofyl in het IJsselmeer.

de kwartaaloverzichten (70) in eerste instantie 108 monsters geselecteerd, waarvan de concentraties van chlorofyl, totaal fosfor (tP) orthofosfaat (oP) en hydrolyseerbaar- plus orthofosfaat (o+h)P bekend waren. In bijlage VI zijn de gegevens vermeld. Van de 108 monsters waren er 23 afkomstig uit het Zwartemeer. Omdat dit meer voornamelijk met water uit de Overijsselse Vecht wordt gevoed en de algenpopulatie verschilt (S.H. Hosper, RIZA, persoonlijke mededeling), behoort het niet tot het IJsselmeer. De reden dat deze gegevens toch zijn gebruikt is, dat zij in het verlengde van die van het IJsselmeer liggen. Hierdoor konden de chlorofyl-fosfor regressievergelijkingen over een groter concentratiebereik berekend worden.

De 108 resp. 85 monsters zijn allereerst ingedeeld in drie groepen. Groep 1 bevat de monsters met een concentratie van orthofosfaat van 0 tot 0,03 mg P/l, groep 2 van 0,03 tot 0,16 mg P/l en groep 3 van $\geq 0,17$ mg P/l.

***Opmerking:** de situatie met betrekking tot fosfor in het noordelijk deel van het klein-IJsselmeer is na het gereed komen van de dijk Enkhui-zen-Lelystad overigens gewijzigd.