

Geochemische effecten van zandsuppleties langs Hollands kust

P.J. Stuyfzand
S.M. Arens
A.P. Oost

KWR
Watercycle Research Institute



Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie

© 2010 Directie Kennis en Innovatie, Ministerie van Economische Zaken,
Landbouw en Innovatie

Rapport nr. 2010/OBN141-DK
Den Haag, 2010

Deze publicatie is tot stand gekomen met een financiële bijdrage van het
Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie

Teksten mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Deze uitgave kan schriftelijk of per e-mail worden besteld bij het Bosschap
onder vermelding van code 2010/OBN141-DK en het aantal exemplaren.

Oplage 150 exemplaren

Samenstelling P.J. Stuyfzand, S.M. Arens, A.P. Oost

Druk Ministerie van EL&I, directie IFZ/Bedrijfsuitgeverij

Productie Bosschap, bedrijfsschap voor bos en natuur
Bezoekadres : Princenhof Park 9, Driebergen
Postadres : Postbus 65, 3970 AB Driebergen
Telefoon : 030 693 01 30
Fax : 030 693 36 21
E-mail : algemeen@bosschap.nl

Voorwoord

De analyses van de korrelgrootteverdeling en chemische samenstelling zijn verricht door of onder supervisie van navolgende heren van de Faculteit Aard- en Levenswetenschappen van VU University Amsterdam:

- Ing. Martin Konert van het Sedimentologische Laboratorium: voorbereiding van alle monsters voor zowel korrelgrootteverdeling als geochemie, analyse van korrelgrootteverdeling, kalk, organische stof, organische koolstof en stikstof;
- Dr. Pieter Vroon en drs. Bas van der Wal van het Geochemische Laboratorium: HF / HNO₃ extractie en analyse via ICP-MS; en
- De heer John Visser van het Water Laboratorium: analyse extract via ICP-OES.

Wij danken hen voor hun deskundige inzet.

Verder zijn wij dank verschuldigd aan twee leden van het OBN Deskundigen Team Duin- en Kustlandschap, die het project in goede banen hebben geleid en het manuscript van nuttig commentaar hebben voorzien: dr. Evert-Jan Lammerts en dr. Anton M.M. van Haperen.

De auteurs,
P.J. Stuyfzand
S.M. Arens
A.P. Oost

Inhoudsopgave

	Samenvatting en conclusies	1
1	Inleiding	7
1.1	Aanleiding en achtergronden	7
1.2	Doelen van het vooronderzoek	8
1.3	Nadere algemene informatie over zandsuppleties langs Hollands kust	8
2	Materiaal en methoden	10
2.1	De meetlocaties	10
2.2	Bemonstering en geochemische analyse	18
2.3	Positie- en hoogtebepalingen	20
2.4	Dataverwerking algemeen	20
2.5	Zandklassificatie	21
2.6	Geochemische berekeningen	22
2.6.1	Correctie voor ingedampt bodemvocht	22
2.6.2	Correctie BOM en vergelijking met C_{ORG}	23
2.6.3	Correcties bij de kalkbepaling	23
2.6.4	Schatting van Ca-silicaat	23
2.6.5	Schatting van Na-, K- en Mg-silicaat	24
2.6.6	Berekening SiO_2 als restterm	24
2.6.7	Berekening zware mineralen en kleimineralen fractie	25
2.6.8	Correcties voor S, P en Sr	25
2.7	Luminescentie datering	26
3	Zandtypen en korrelgrootteverdeling	27
3.1	Zandtypen	27
3.2	Korrelgrootteverdeling: presentatie van meetresultaten	28
3.3	Conclusies ten aanzien van korrelgrootteverschillen	28
4	Geochemie	33
4.1	Zandtypen en hun geochemische samenstelling	33
4.2	Conclusies over geochemische verschillen	34
4.3	Geochemisch verloop langs de transecten	37
4.4	Correlatiematrix	45

4.5	Enkele X/Y-plots	48
4.6	Enkele bijzondere monsters	54
4.7	Organische microverontreinigingen	57
4.8	Toetsing op bodemnormen	58
5	Discussie	59
5.1	Vergelijking korrelgrootteverdeling strand- en duinzand met en zonder suppleties, met eerder onderzoek	59
5.2	Vergelijking geochemie duinzand zonder suppleties met eerder onderzoek	62
5.3	Potentiële ecologische effecten	65
5.4	Opties voor verbetering zandsuppleties	65
6	Effecten van suppleties op de geomorfo-logische en geochemische ontwikkeling van duinen: Samenvatting en synthese	66
7	Literatuur	74
Bijlage 1	Historie van zandsuppleties op de 6 onderzoekslocaties	78
Bijlage 2	Specificatie analysemethoden	82

Samenvatting en conclusies

Aanleiding

Voorliggend rapport vormt het eindresultaat van het geochemische (en sedimentologische) onderdeel van het OBN-project "Vooronderzoek suppleties: effecten op dynamiek en geochemie" dat uitgevoerd is door een samenwerkingsverband tussen KWR Watercycle Research Institute, Bureau voor Strand- en duinonderzoek (Arens), Deltares en VU University Amsterdam, conform projectplan (Arens et al., 2008). De resultaten van het geomorfologische onderdeel zijn vastgelegd in Arens et al. (2010).

De centrale vraag die hier wordt beantwoord, is om aan te geven of er wezenlijke verschillen in geochemische gesteldheid en korrelgrootteverdeling zijn tussen natuurlijk duinzand, en materiaal dat via zandsuppletie geaccumuleerd is op zeereep en achterliggend duin.

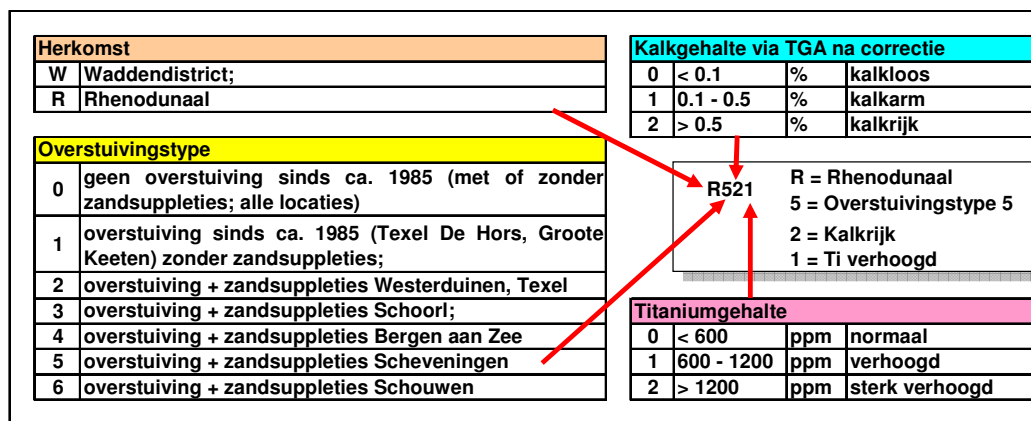
Aanpak

Op basis van gebiedskennis zijn langs Hollands kust 6 proefgebieden geselecteerd met uiteenlopende suppletiegeschiedenis en met inbegrip van duin zonder suppletie-effecten. Het betreft de volgende gebieden: Westerduinen (Texel), De Hors (Texel), Groote Keeten, Schoorl, Bergen aan Zee en Wassenaar. In elk proefgebied zijn 2-3 meetraaien bemonsterd. De Hors en Groote Keeten zijn referentiegebieden waar niet/nauwelijks invloeden van zandsuppleties aanwezig zijn. De overige 4 gebieden kennen een zeer duidelijke invloed van zandsuppleties, waarbij gesuppleerd zand zeer duidelijk over de zeereep heengestoven is met dikten > 0.1 m tot tenminste ca. 50 m daarachter. In totaal zijn 366 bodemonsters genomen langs 11 meetraaien loodrecht op de kust (vanaf de hoogwaterlijn doorgaans tot 400 m landinwaarts). Deze monsters zijn geanalyseerd op korrelgrootteverdeling en gehalte aan organische stof, kalk, organisch C en N, hoofd- en spore-elementen (n=52) in een HF / HNO₃ extract bepaald via ICP-MS en ICP-OES. De bemonstering geschiedde na het graven van een 0.5–1.5 m diep smal gat met een schop of na het afschrappen van een steilwand in een stuifkuil.

Via kwantitatief geomorfologisch onderzoek met behulp van laseraltimetrie en JARKUS-gegevens is aangegeven welke monsters 100% zeker beïnvloed zijn door recente overstuiving en welke niet. De vegetatie en het kalkgehalte fungeerden daarbij als extra indicator.

Na een nieuwe indeling in zandtypen op basis van herkomst (Waddendistrict, Rhenodunaal), overstuivingstype of -locatie (wel of geen overstuiving, wel/geen suppletiezand), kalk- en titaniumklasse (Fig.A), is getoetst op significante verschillen tussen monsters met en zonder suppletie, tussen monsters van verschillende locaties met suppletie, en dito zonder suppletie. De toetsing geschiedde middels de Student-t toets (tweezijdig, homo- of heteroscedastisch afhankelijk van score F-toets), indien nodig na log-transformatie van de gegevens ter benadering van een normale verdeling.

Voor petrochemische berekeningen met de geochemische data en voor uitwerking van korrelgrootte-analyses is gebruik gemaakt van het programma GEOCHEMCAL 5.4. De petrochemische berekeningen leiden tot vertaling van de geochemische analyses in mineraalgehalten (zoals kalk, enkele vooraanstaande aluminiumsilicaten en kwarts), en specificatie van de bijdrage van o.a. organisch materiaal aan totaal zwavel en totaal fosfor, en van kalk aan totaal fosfor en totaal strontium.



Figuur A. Klassificatie van duin- en strandzand op basis van herkomst, oversteuvingstype met/zonder suppletie, kalk- en titaniumgehalte.

Geochemische effecten

Langs de Hollandse kust is, waar suppleties plaatsvonden, suppletiezand duidelijk herkenbaar (zie onder) en tot 120-230 m landwaarts van de HWL afgezet met dikten van 0.1 – 5 m (Fig.B). Het geochemische onderscheid tussen suppletiezand en 'natuurlijk' zand (uit het presuppletietijdperk) is in het Waddendistrict eenvoudiger dan in het Rhenodunale district.

In het Waddendistrict (Texel, Schoorl en Bergen aan Zee) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven 'natuurlijk' duinzand, doorgaans significant hogere gehalten aan kalk, P, S, As, Co en Ni, significant lagere gehalten aan organische stof en een significant lagere C/N-verhouding (Figs. B-C). De beste tracer van suppletiezand is het hogere kalkgehalte (Fig.B).

In het Rhenodunale district (Wassenaar) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven 'natuurlijk' duinzand, significant hogere gehalten aan Fe, Mn, Mg, P, S, As, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, Th, U, V, W en Zn, significant lagere gehalten aan Na- en K-silicaten, lagere gehalten aan organische stof (niet significant) en aan kalk (wel significant), en een lagere C/N-verhouding (niet significant). Zie Fig.C. De beste tracer van suppletiezand is de combinatie van een hoger gehalte aan Fe, P, Co, V en Zn met een lager kalkgehalte.

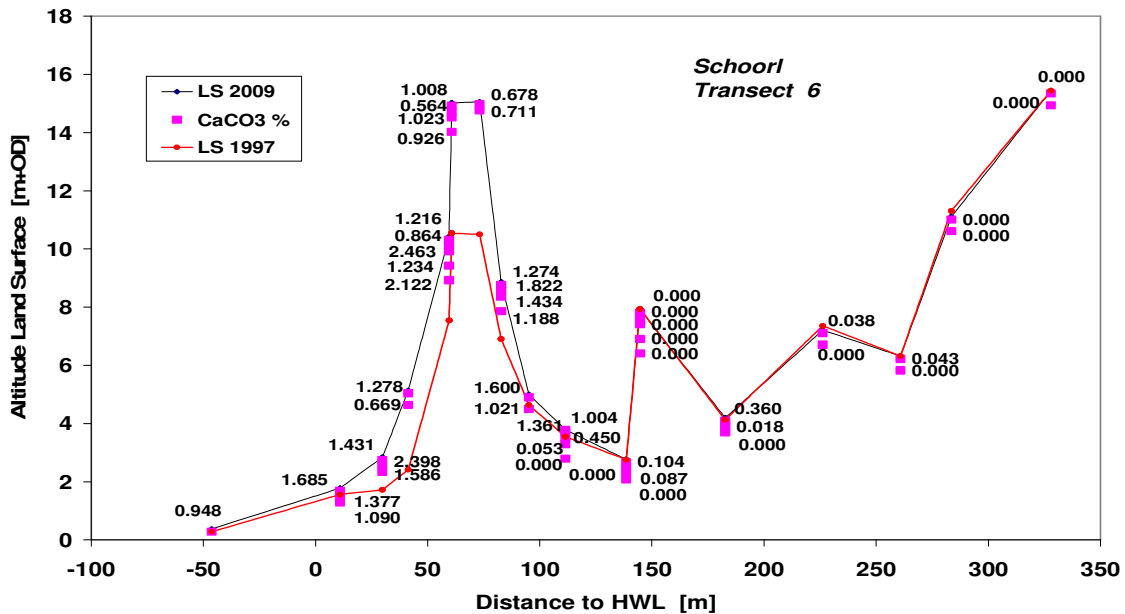
In noordelijke richting (van Wassenaar naar Texel) vertoont het suppletiezand een systematische afname in het gehalte aan kalk, Na- en Ca-silicaten, P, Ti met diverse geassocieerde natuurlijke zeldzame aarden, Fe, As, Cd, Co, Ni, V en Zn (Fig.D).

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van gesuppleerd zand elders in het Waddendistrict, door een lager gehalte aan vooral Fe, P, Cu, Pb, V en lanthaniden. De verschillen zijn niet getoetst op statistische significantie.

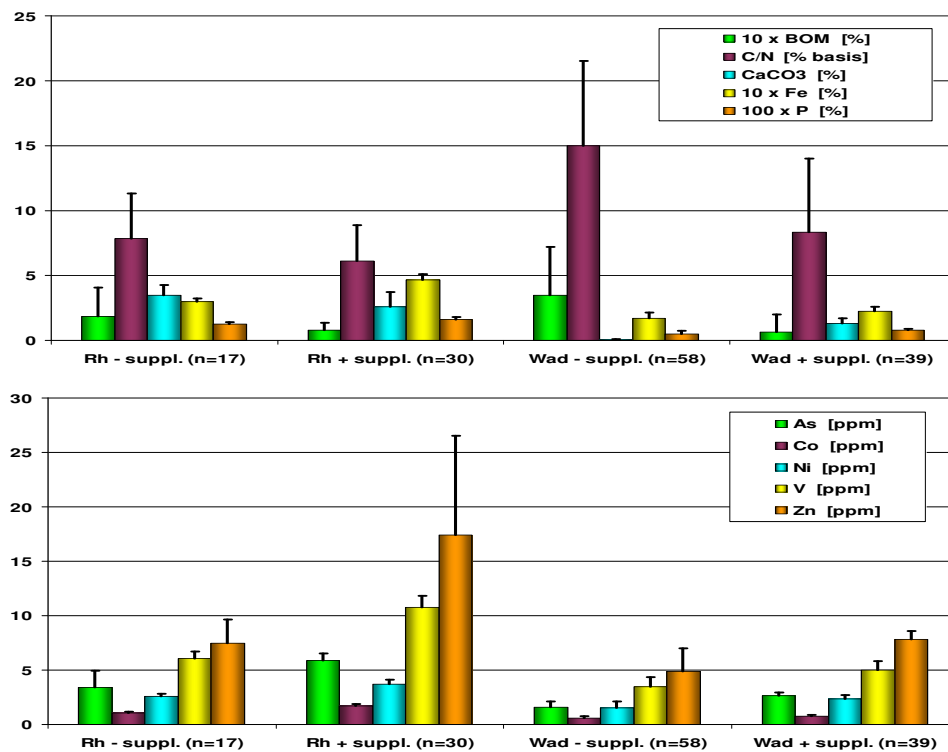
Vigerende bodemkwaliteitsnormen zijn nergens overschreden dus ook niet in gesuppleerd zand; alle toetsbare gehalten bevinden zich onder de achtergrondwaarde. Organische microveront-reinigingen (PAK, vluchtige chlooraromaten, BTEX-verbindingen en EOX) waren in wel en niet gesuppleerd strand- en duinzand (bemonsterd vanaf 0.1 m-MV en dieper) niet aantoonbaar.

Overige belangwekkende geochemische waarnemingen

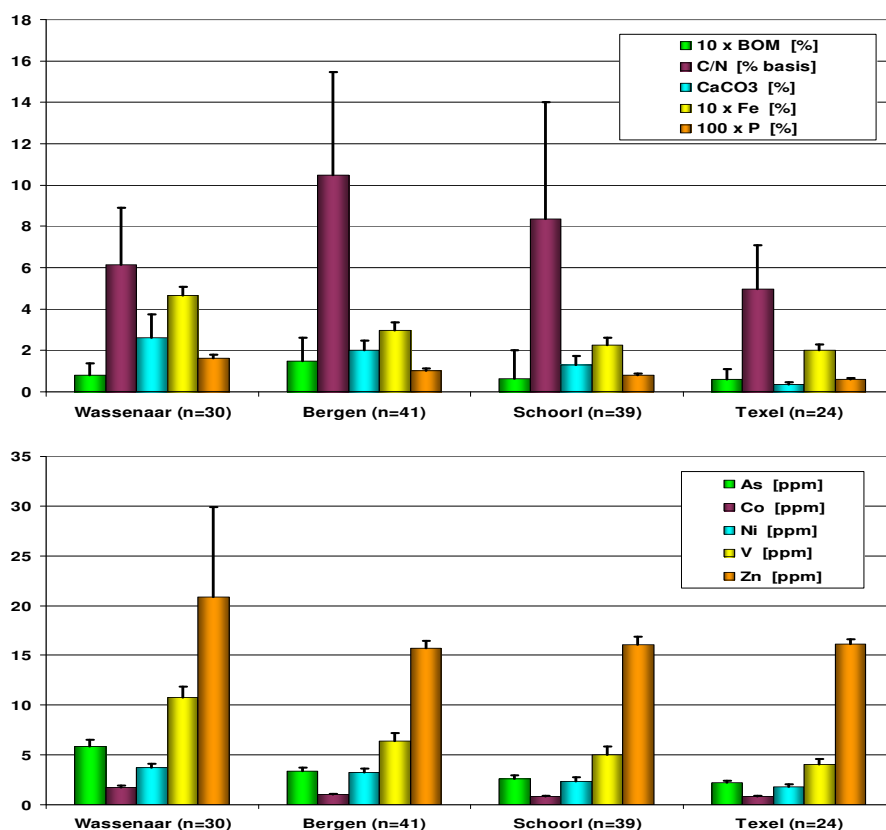
Oorspronkelijk duinzand van het Rhenodunale type (zonder oversteuving met gesuppleerd zand) vertoont bij Wassenaar significant hogere gehalten aan kalk, Na-, K- en Ca-silicaten, Fe, Mn, P, Ti, en vrijwel alle spore-elementen, in vergelijking met duinzand van het Waddendistrict. De C/N-verhouding is daarentegen lager (maar niet significant). Genoemde verschillen (Fig.C) zijn grotendeels in lijn met eerdere waarnemingen, maar nu voor een veel groter aantal elementen vastgelegd.



Figuur B. Typisch beeld van overstuiving van een ontkalkte zeereepzone met relatief kalkrijk gesuppleerd zand, zoals bij Schoorl aangetroffen. Kalkgehalten in 2009 gemeten. LS = landoppervlak; HWL = HoogWaterLijn.



Figuur C. Verschil in gemiddelde samenstelling van strand- en duinzand met en zonder suppletie in het Rhenodunale en Waddendistrict. n = aantal monsters. T-stuk bovenop kolom = 1 standaard-deviatie.



Figuur D. Verandering in gemiddelde samenstelling van strand- en duinzand met suppletie gaande van Wassenaar naar Texel. n = aantal monsters. T-stuk bovenop kolom = 1 standaard-deviatie.

De a priori indeling van zand in titaniumklassen blijkt zeer effectief in het scheiden van zand (wel en niet gesuppleerd) met aanzienlijke natuurlijke, aan Ti gerelateerde verschillen in gehalte aan vooral Mn, lanthaniden (+ Sc en Y), Cr, Th, U, V en Zr.

Na, Mg en S (als SO₄) vertonen dicht bij de Hoog Water Lijn (HWL) zeer significante bijdrages van indrogend zeezout (max. resp. ca. 40, 20 en 60 %).

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van het lokale duinzand zonder recente overstuiving, door een hoger gehalte aan Na-silicaat (niet significant), anorganisch P (niet significant) en S (wel significant), een significant lager gehalte aan organische stof en Cu, en een niet-significant lager gehalte aan Pb.

Gevolgen voor de korrelgrootteverdeling

Gesuppleerd zand (op strand en over zeereep gestoven) is overal grover dan 'natuurlijk' duinzand zonder overstuiving met gesuppleerd zand (gemiddelde en mediaan; Fig.E). Dit verschil is op de locaties Westerduinen en Wassenaar significant, op de locaties Schoorl en Bergen aan Zee niet. Dit heeft waarschijnlijk geen gevolgen voor de verstufbaarheid en geomorfologische ontwikkeling, mogelijk enig effect op de fysische bodemeigenschappen en ecologie.

Gesuppleerd zand bevat overal significant minder lutum (<2 µm; Fig.E) en slib (<16 µm). Ook de fracties <32 en <64 zijn significant kleiner, terwijl percentiel P10 significant groter is. Een lager gehalte aan lutum maakt de verstufbaarheid groter.

De sorteringsgraad (waarvoor P60/P10 of P90/P10 maatgevend) van gesuppleerd zand is in het Waddendistrict significant iets beter dan niet-gesuppleerd zand (lagere waarde), bij Wassenaar is het verschil statistisch niet aantoonbaar. Dit effect is waarschijnlijk niet relevant voor geomorfologie en ecologie.

Van het gesuppleerde zand is dat bij de Westerduinen het grofste en dat bij Bergen / Schoorl het fijnste. De variatie past binnen de natuurlijke variatie in korrelgrootte langs de Nederlandse kust.

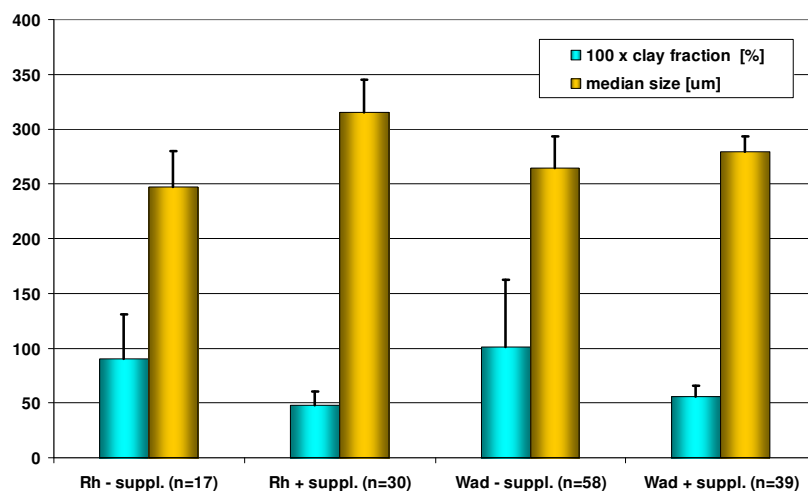
Overige waarnemingen aan de korrelgrootteverdeling

Oorspronkelijk duinzand (zonder overstuiving met gesuppleerd zand) is bij Wassenaar (Rhenodunaal type) iets fijner dan in het Waddendistrict (Fig.E). Dit verschil is statistisch significant.

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) is weliswaar iets grover en minder lutumrijk dan niet recent overstoven zand, maar de verschillen zijn statistisch niet significant.

Suppletiezand met een verhoogd titaangehalte heeft op de locatie Wassenaar (kalkrijk suppletiezand) een significant fijnere korrelgrootte met meer lutum dan suppletiezand met normaal titaangehalte. In het Waddendistrict geldt voor kalkloos zand zonder suppletie dat een (sterk) verhoogd titaangehalte samengaat met een significant grovere korrelgrootte en minder lutum.

De gemiddelde korrelgrootte (gewogen naar gewichtspercentage) is zwak negatief gecorreleerd met de afstand tot de hoogwaterlijn (X-HWL), alleen op de locaties Groote Keeten en Wassenaar. Dit betekent dat er tijdens het transport landwaarts een selectie op korrelgrootte plaatsvindt, doordat de fijne korrels verder worden geblazen dan de grove. Elders is geen relatie aantoonbaar. Het lutumgehalte correleert daarentegen op vrijwel alle locaties positief met X-HWL.



Figuur E. Verschil in mediane korrelgrootte en lutumgehalte van strand- en duinzand met en zonder suppletie in het Rhenodunale en Waddendistrict. n = aantal monsters.

Aanbevelingen

- Uitbreiding van het onderzoek (op identieke wijze) met de nog niet onderzochte kustonderdelen van Nederland (Friese Waddeneilanden, zuidelijk deel van Zuid-Holland en Zeeland), waar suppleties in verleden en toekomst zeer omvangrijk waren of (zullen) zijn. Deze uitbreiding is eveneens gewenst om verschillen te kunnen aantonen tussen locaties met alleen strandsuppleties, alleen vooroeversuppleties en geen suppleties.
- Enkele transecten verder landinwaarts (op identieke wijze) onderzoeken doch met meer focus op bovenste bodemlaag (ondieper dan 10 cm-MV), om de landinwaartse grens van recente instuiving vast te stellen.
- Het meten van pH-H₂O, EC-H₂O en droogrest in een duplo van alle 366 monsters (monsterarchief VU), ter vaststelling van de kalk-pH relatie en de invloed van de samenstelling van ingedampt bodemvocht of grondwater.

- Analyse op andere OMIVE dan in dit onderzoek, waarbij focus op die componenten die in kustwater een verhoogde concentratie etaleren en niet vluchtig of makkelijk afbreekbaar zijn (b.v. minerale olie, organotin-verbindingen).
- Analyse van een selectie van de nog aanwezige monsters op korrelvorm (eenvoudig meetbaar met nieuwe apparaat VU), ter verkenning van eventuele verschillen in korrelvorm.
- Vaststelling van de bindingsvormen van fosfor, dat in gesuppleerde zand verhoogde gehalten vertoont.
- Uitloogtests van gesuppleerd en niet-gesuppleerd zand met enerzijds zuur oxisch regenwater en anderzijds kalkrijk anoxisch grondwater, om te zien of gesuppleerd zand in genoemde milieus meer of minder nutriënten en zware metalen afgeeft.
- Vergelijkend onderzoek tussen XRF en HF-ICP-MS analyse om enkele verschillen te verhelderen. Dit kan aan de hand van enkele monsters uit de geconserveerde voorraad van 366 onaangesproken duplo-monsters.
- Onderzoek waarin aan de hand van Jarkusraaien de kusthelling vergeleken wordt met de kustsuppleties (frequentie en hoeveelheid) en resulterende duinaangroei.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en achtergronden

Aanleiding

De Directie Kennis van het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit heeft een offerteaanvraag 'Vooronderzoek suppleties: effecten op dynamiek en geochemie' (per brief van 25 juni 2008, kenmerk DK-E/08/1197) uitgezet in het kader van het OBN-onderzoek. Dit onderzoek is, na offrering door KWR Watercycle Research Institute met het Bureau voor Strand- en Duinonderzoek en met Deltares als onderaannemers (Arens et al., 2008), in augustus 2008 aan dit consortium gegund.

Veronderstelde effecten van suppleties op dynamiek

Suppleties leiden op veel plaatsen langs de kust tot veranderingen, met positieve en/of negatieve gevolgen voor de biodiversiteit. In sommige gebieden leidt de extra aanvoer van zand tot (kleinschalige) duinvorming voor de huidige zeereep. Een onbedoeld effect kan zijn dat door de duinvorming de dynamiek in de zeereep en het achterliggende duin afneemt, wat de veroudering stimuleert en bijvoorbeeld de kwaliteit van achterliggend grijs duin nadelig beïnvloedt. Een bijkomstig effect is dat kunstmatige zeerepen, in het verleden door intensief beheer strak en recht opgebouwd, alleen nog maar kunnen redynamiseren door middel van zeer grote ingrepen. In andere gebieden maken suppleties juist een grotere dynamiek mogelijk, omdat het van oudsher stringente beheer van de zeereep losgelaten kan worden. Op plaatsen waar bij stormen de duinvoet door golfwerking wordt aangetast ontstaan nieuwe aanknopingspunten voor dynamiek. Daardoor kan (suppletie)zand verder landwaarts stuiven, waardoor duinen kunnen ophogen, maar landwaarts ook de dynamiek toe kan nemen, wat zowel de veiligheid als de biodiversiteit ten goede kan komen.

Veronderstelde effecten van suppleties op geochemie

Suppleren leidt ook tot veranderingen in de zandsamenstelling. Vanwege een andere herkomst dan bij natuurlijke sedimentatie kan de bodem in de gesuppleerde delen van de kustzone in bodemchemisch opzicht afwijken van de natuurlijke toestand. Hierover is nauwelijks iets bekend. Het rechtstreeks toevoegen van zand aan het strand zorgt direct voor een verandering in korrelgroottesamenstelling, maar ook in geochemische samenstelling. Door suppleren op de onderwateroever is de verandering in sedimentsamenstelling minder direct.

Gevolgen voor duinbeheer

Effecten van suppleren zijn van groot belang voor duinbeheerders. In alle dungebieden spelen vragen met betrekking tot dynamiek en verstarring. Voor beheerders is het essentieel te weten of effecten van hun beheer eventueel teniet gedaan worden door suppleren, of waar dankzij een toename van dynamiek juist gebruik gemaakt kan worden van natuurlijke processen. Verder is het van groot belang om inzicht te krijgen in eventuele veranderingen in het ecosysteem door een effect van suppletiezand op nutriënten, kalk en sporenelementen, die zeer belangrijke standplaatsfactoren vormen voor de strand- en

duinbegroeiing. Zonder inzicht in deze verschillende effecten van suppleren, en de tijd- en ruimteschaal waarop deze spelen zijn beheerders eigenlijk niet in staat het beheer voor hun gebieden te optimaliseren.

Voorliggend rapport heeft betrekking op de geochemische aspecten van zandsuppleties. Het is de bedoeling in een vervolgfase de consequenties voor de natuurlijke ecologische ontwikkelingen in beeld te brengen. Ecologische aspecten komen in dit rapport niet aan de orde.

Onderzoeksstrategie

Het onderzoek vergde de inzet van een multidisciplinair team. Daarom is een onderzoeksgroep samengesteld bestaande uit KWR (projectmanagement, database, bemonstering, geochemie en geostatistiek), Vrije Universiteit (bodemanalyse), Bureau voor Strand- en Duinonderzoek (morfologische ontwikkeling boven water, GIS) en Deltares (suppletiehistorie en morfologische ontwikkeling onder water).

Voor wat betreft de onderzoeksstrategie is een onderverdeling gemaakt in het geomorfologische en geochemische deel. In onderstaande volgen alleen enkele details m.b.t. het geochemische deelonderzoek.

Het geochemische onderzoek bestaat uit een snap-shot survey (eenmalige bemonstering van regionaal verspreide meetpunten) van de geochemische samenstelling van gestoken bodemonsters van a priori onderscheiden populaties zand (natuurlijk en gesuppleerd). Het a priori onderscheid is in belangrijke mate gevoed door kennis vanuit het geomorfologische deelonderzoek.

Via statistische technieken is vervolgens onderzocht of er significante verschillen bestaan tussen natuurlijk en gesuppleerd zand. Op grond van de bevindingen van het onderzoek kunnen in het ecologische vervolgonderzoek concrete adviezen voor beheerders worden opgesteld.

1.2 Doelen van het vooronderzoek

Doel van het geomorfologische onderzoek is om het effect van suppleties op duin- en zeereepontwikkeling te onderzoeken via een zandbudgetanalyse voor de gehele kust, aan de hand van bestaande gegevens van RWS (laseraltimetrie en Jarkusgegevens) en met behulp van GIS. Voor de onderzoeksvragen en de antwoorden daarop zij verwezen naar het deelrapport door Arens et al. (2010).

Doel van het geochemische onderzoek is om in een eerste verkenning, aan de hand van ca. 325 bodemonsters (zijn er 366 geworden) en uitvoerige geochemische analyse incl. analyse van de korrelgrootteverdeling, aan te geven of er wezenlijke verschillen in geochemische gesteldheid zijn tussen natuurlijk strand- en duinzand, en materiaal dat via zandsuppletie geaccumuleerd is op strand, zeereep en achterliggend duin.

Het ligt in de bedoeling om in een vervolgfase meer typen zandsuppletie en meerdere duin- en kust-submilieus te onderzoeken, met aandacht voor mogelijke optimalisaties van zandsuppletie ter verlaging van geochemische risico's.

Een belangrijk secundair doel van het onderzoek is het vastleggen van alle basisgegevens in een EXCEL databestand.

1.3 Nadere algemene informatie over zandsuppleties langs Hollands kust

Zandsuppleties hebben vooral na 1990, toen het beleid tot het handhaven van de basiskustlijn werd vastgesteld, een belangrijke vlucht genomen. Tegenwoordig bedragen de

totale suppletievolumina ca. $12 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{jr}$. Toch werden ook voor die tijd al duin-, strand- en vooroeversuppleties uitgevoerd, met name in het Zeeuwse. Oorspronkelijk vond een fors deel van de suppleties plaats op het strand. Na het baanbrekende onderzoek dat in NOURTEC werd gedaan naar de effectiviteit van vooroeversuppleties (o.a. bij Terschelling in 1993) werd vanaf 1997 in toenemende mate op de vooroever gesuppleerd. Omdat het waarschijnlijk zo is dat een fors deel van het transport op de vooroever vooral kustparallel verloopt en op het strand en in de duinen meer kustdwars (o.a. Eisma, 1968), mag verwacht worden dat qua korrelgrootte en geochemische beïnvloeding vooroeversuppleties een geheel andere invloed uitoefenen op de geochemie van de kust dan strandsuppleties.

2 Materiaal en methoden

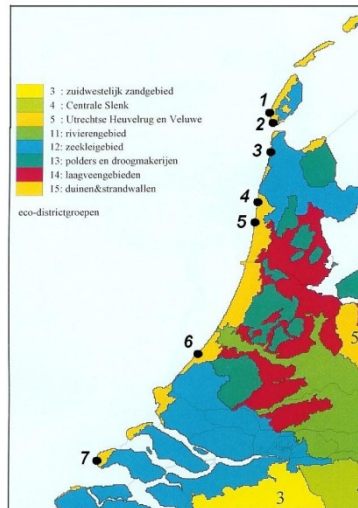
2.1 De meetlocaties

De 6 meetlocaties Texel Westerduinen, Texel de Hors, Groote Keeten, Schoorl, Bergen aan Zee en Wassenaar, met in totaal 11 transecten ongeveer loodrecht op de kust (Tabel 2.1), zijn uitgekozen op basis van navolgende criteria:

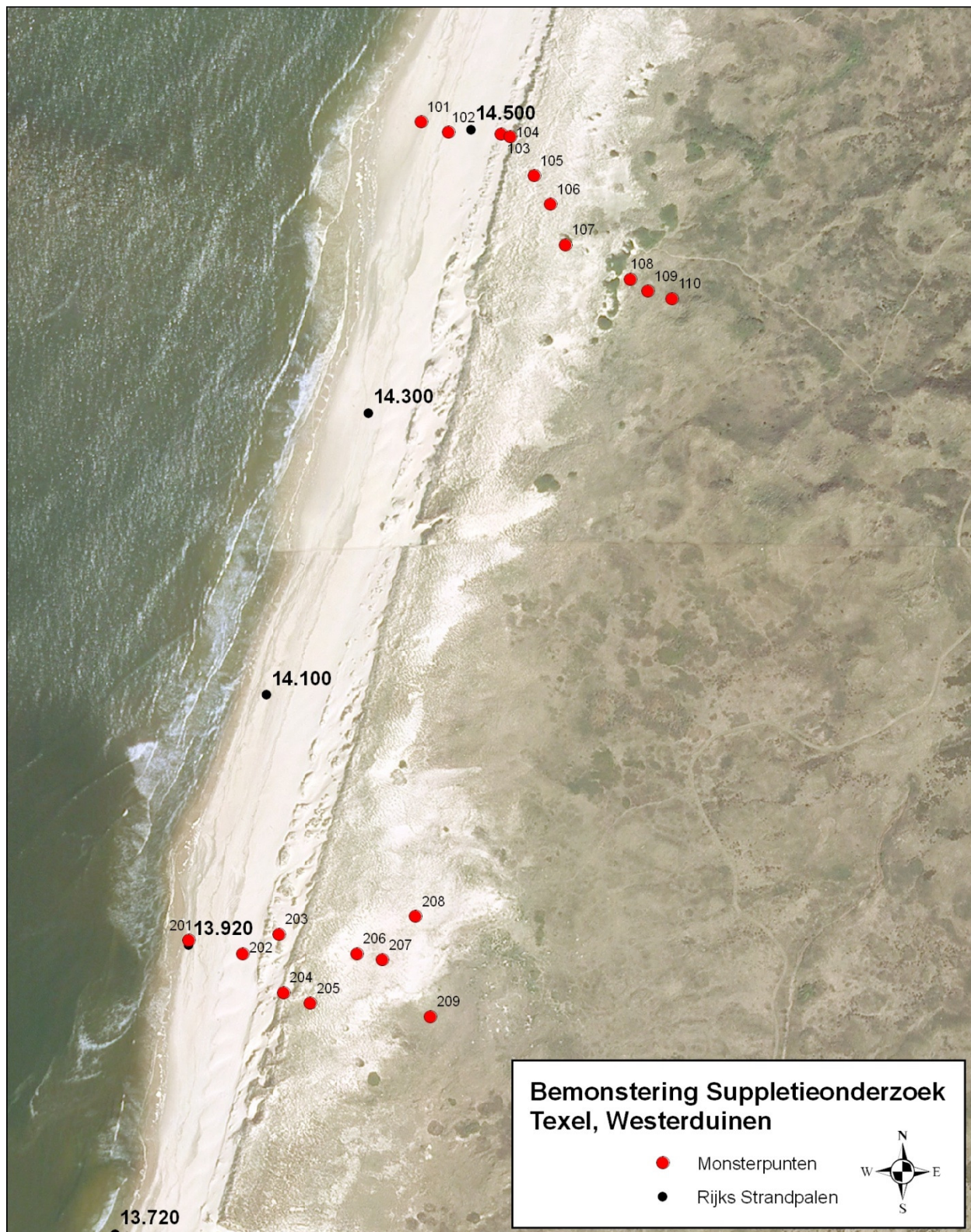
- Historie van zandsuppletie goed gedocumenteerd (zie Bijlage 1);
- Veranderingen in kust en zeereepduinen gekwantificeerd via gegevens van RWS (laseraltimetrie en Jarkusgegevens);
- Aanwezigheid van locaties zonder enige en met duidelijk manifeste zandsuppleties;
- Op locaties met zandsuppleties aanwezigheid van zones in de zeereepduinen zonder aanwijsbare gevolgen van zandsuppleties;
- Bereikbaarheid en toestemming van beherende instantie in uitvoeren veldcampagne.

Tabel 2.1 Overzicht van de 11 meettraaien op 6 locaties, met enkele kenmerken.

Transect		Sampling		Sand	Baseline
No.	Location	No.	date	suppletion	CaCO ₃ content
1	Texel, Westerduinen (N)	22	28-Jun-2009	yes	0.1-0.6
2	Texel, Westerduinen (Z)	26	28-Jun-2009	yes	0.1-0.6
3	Texel, De Hors	37	27-Jun-2009	no	0.1-0.6
4	Groote Keeten	32	25-Jun-2009	no	0.1-0.5
5	Schoorl (N)	47	02-Sep-2009	yes	0.1
6	Schoorl (Z)	51	02-Sep-2009	yes	0.1
7	Bergen aan Zee (N)	31	19-Aug-2009	yes	0.2-1.3
8	Bergen aan Zee (M)	15	19-Aug-2009	yes	0.2-1.3
9	Bergen aan Zee (Z)	31	19-Aug-2009	yes	0.2-1.3
10	Wassenaar (N)	28	26-Aug-2009	yes	1-5.6
11	Wassenaar (Z)	45	26-Aug-2009	yes	1-5.6
	Schouwen	1		yes	3



Figuur 2.1 Overzichtskaart van Noord- en Zuid-Holland, met de ligging van de 7 onderzoeksgebieden waarin de 11 transecten gespecificeerd in Tabel 2.1.



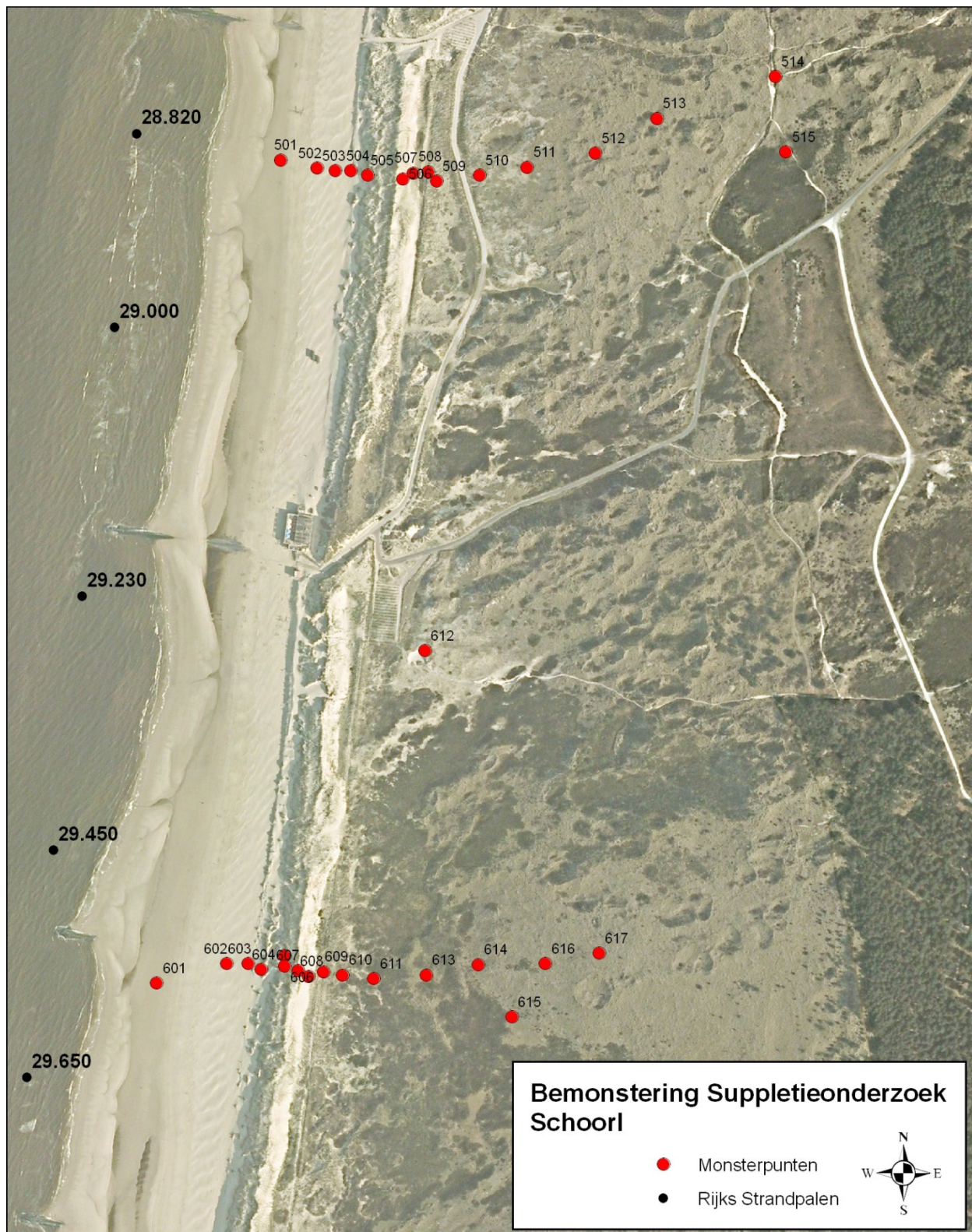
Figuur 2.2 Locatie Westerdunen op Texel, met transecten 1 en 2.



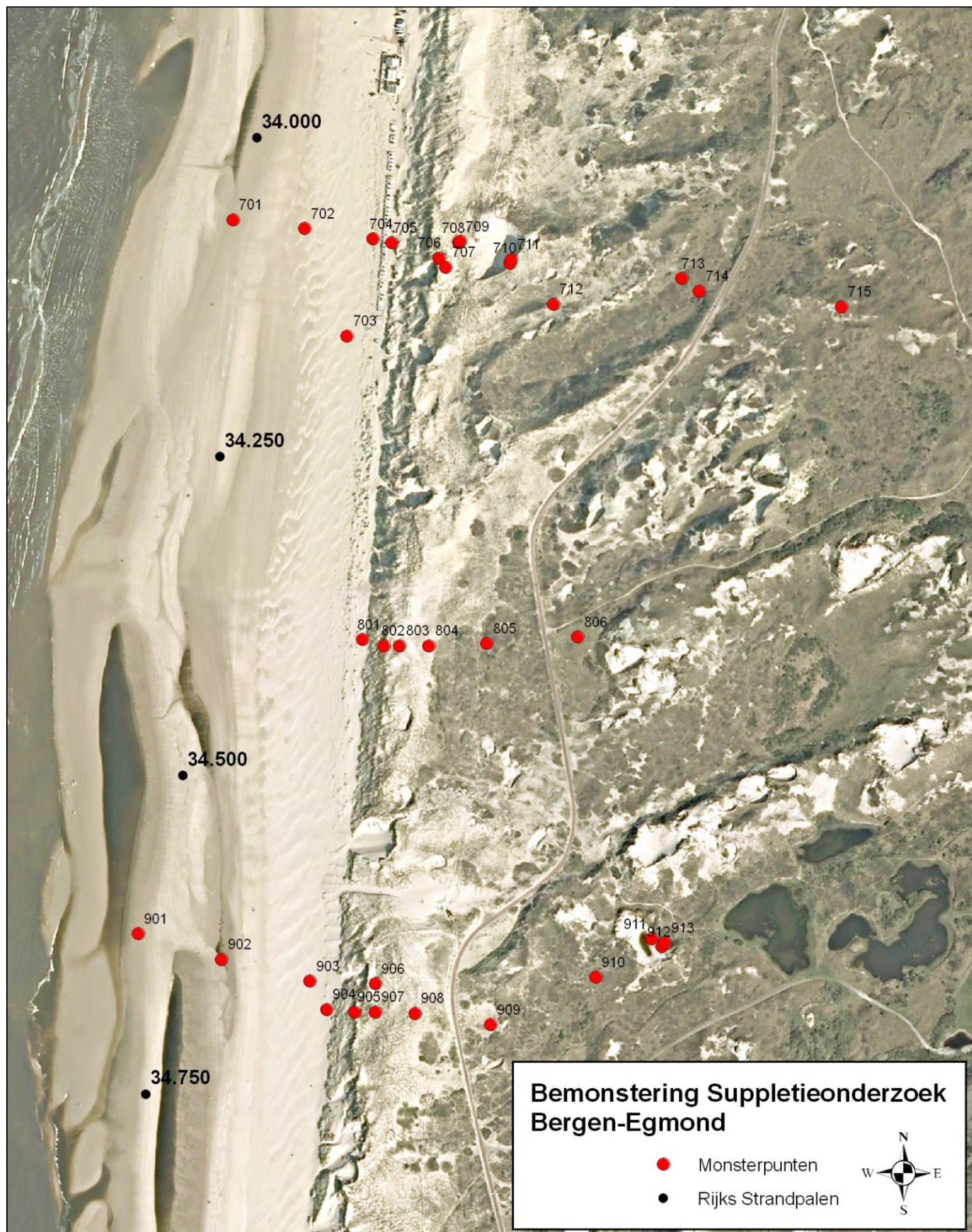
Figuur 2.3 Locatie De Hors op Texel, met transect 3.



Figuur 2.4 Locatie Groote Keeten, Noord-Holland, met transect 4.



Figuur 2.5 Locatie Schoorl, Noord-Holland, met transecten 5 en 6.



Figuur 2.6. Locatie Bergen aan Zee, Noord-Holland, met transecten 7, 8 en 9.

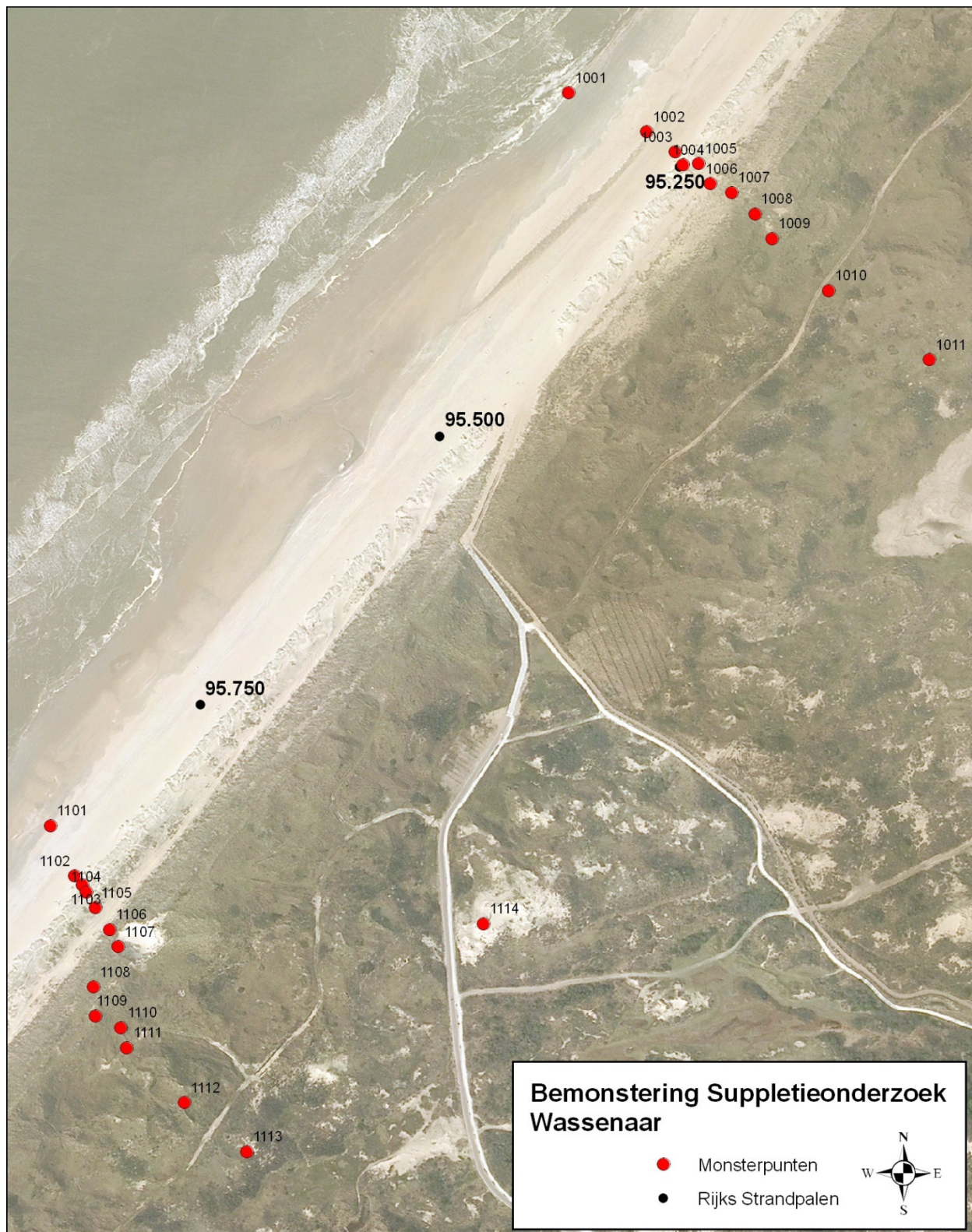


FIG. 2.7. Locatie Wassenaar, Zuid-Holland, met transecten 10 en 11.

2.2 Bemonstering en geochemische analyse

Bemonstering

De bemonstering geschiedde na het graven van een 0.5 – 1.5 m diep smal gat met een schop (Fig.2.8), of na het afschrappen van een steilwand in een stuifkuil (Fig.2.9). Vervolgens werd een PE-buisje van 70 cc handmatig de wand van de kuil of steilwand ingedrukt na wegschrappen van een dun oppervlaktelaagje, totdat deze 100% gevuld was met zand. Dit gebeurde op alle locaties (n=366) in duplo, en op 40 locaties in triplo. Elk buisje werd met een schroefdoop afgesloten. Van elk meetpunt zijn de coördinaten met GPS ingemeten en van veel locaties zijn foto's genomen. Een zeer beknopte beschrijving is gemaakt van de lokale begroeiing en van het bodemprofiel (zie Bijlage 3 op CD-ROM).

Geochemische analyses en korrelgroottebepaling

Alle analyses, excl. die van organische microverontreinigingen (OMIVE), zijn uitgevoerd door resp. het sedimentologie laboratorium, het geochemische laboratorium en water laboratorium van de Faculteit Aard- en Levenswetenschappen (FALW) van VU University Amsterdam. Hoewel deze laboratoria niet officieel geaccrediteerd zijn, beschikken zij over een grondig systeem van kwaliteitsborging, door meting van internationale standaarden en duplo's na elke batch van 10-20 monsters, en door driftregistratie. OMEGAM (Amsterdam) dat wel officieel geaccrediteerd is, voerde de OMIVE analyses uit.

De uitgevoerde analyses en bijbehorende analysemethoden zijn in Tabel 2.2 aangegeven. In totaal zijn 366 bodemonsters onderzocht, met verdeling over de transecten volgens Tabel 2.3. In Bijlage 2 zijn de analysemethoden (excl. die van OMIVE) nader gepreciseerd. Enkele belangrijke kanttekeningen volgen in onderstaande.



Figuur 2.8. Impressies van de bemonstering via kuilen: Links = meetpunt 315 (De Hors, Texel); Rechts = meetpunt 105 (Westerduinen, Texel).



Figuur 2.9. Impressie van de bemonstering via een steilwand in stuifkuil, op meetpunt 710 te Bergen aan Zee. Het profiel vertoont een successie van vele overstoven duinbodems.

Tabel 2.2 Overzicht van toegepaste analysemethoden voor bepaling van de aangegeven bodemkenmerken.

Method	Parameters analyzed	Samples analyzed
Grain size by Laser	56 grain size classes from 0.15-2000 um	366
Thermogravimetric Analysis (TGA)	LOI 330 (BOM), LOI 550, LOI 1000 (CaCO ₃)	366
Pyrolysis, gas detection	C, N	366
HF-extract, ICP-OES	19 elements (Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Si, S, P, Ti, As, B, Ba, Be, Sc, Sr, V, Zn)	366
HF-extract, ICP-MS	40 elements (Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Rh, Sm, Sn, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, W, Y, Yb, Zr)	366
Aceton/hexane extraction, HP-LC + UV-fluorescence detection	10 PAHs: naft, phen, anth, fluor, baa, chrys, bkf, bap, bgp, ip	30
GC	Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX)	30
Methanol extraction, GC-MS	12 Volatile Chloro-Aliphatics	30
Acetone/hexane-extr., Microcoulometry	Extractable Organic Halogens (EOX)	30

De korrelgrootte-analyse via laser technologie resulteert in een systematische afwijking t.o.v. de traditionele korrelgrootte-analyse via zeven en bezinktijd. Om de metingen met laser te kunnen vergelijken met de traditionele dienen zij gecorrigeerd te worden volgens een recept uitgeschreven door Konert & Vandenberghe (1997).

Deze korrelgroottecorrectie pakt als volgt uit voor enkele belangrijke fracties: traditioneel <2 (lutum), <16 (slib), <32, <64, <210 μm worden in laserklassen resp.: <8, <22, <32, <74, <250 μm .

Met de TGA worden de gloeiverliezen bepaald bij resp. 330, 550 en 1000°C, ten opzichte van het drooggewicht bij 105°C. De vertaling hiervan in de gehalten aan resp. makkelijk oxideerbaar organisch materiaal (MOM), bulk organisch materiaal (BOM), zijnde de som van MOM en moeilijk oxideerbaar organisch materiaal (zogenaamd 'black carbon'), en totaal carbonaten uitgedrukt als kalk (CaCO_3) vergt correcties voor bijdragen van verlies aan structureel gebonden water. Zie hiervoor par.2.4.

Idealiter is BOM na correctie voor waterverliezen gelijk aan $2 C_{\text{ORG}}$ (organisch koolstof) bepaald via pyrolyse en CO_2 detectie (Stuyfzand & Meima, 2000). Door verschillen in analytische nauwkeurigheid is dit vooral bij lage gehalten dikwijls niet het geval (zie par.2.4).

De totaal elementgehalten zijn bepaald in een HF-HNO_3 extract door analyse met ICP-MS en ICP-OES. Bij deze methode wordt storend SiO_2 bijna volledig afgevoerd, hetgeen tot zeer lage SiO_2 gehalten bij kwantitatieve analyse leidt (ppm i.p.v. %). Omdat SiO_2 een hoofdelement vormt, dient het gehalte via berekening vastgesteld te worden (zie par.2.4).

2.3 Positie- en hoogtebepalingen

De positie (X,Y) van alle meetpunten is ingemeten met een handheld GPS, merk Garmin met een positionele nauwkeurigheid van ca 5m. De maaiveldshoogte ervan anno 1997 en 2009 is bepaald aan de hand van de positiebepalingen en laseraltimetrie gegevens van Rijkswaterstaat.

De lokatiekaarten met alle meetpunten zijn vervaardigd met behulp van ArcGis met als ondergrond een luchtfoto van Rijkswaterstaat van 2007.

2.4 Dataverwerking algemeen

Geochemie en korrelgrootte

De resultaten van bodemanalyses zijn deels verwerkt met behulp van GEOCHEMCAL (Stuyfzand, 2000), een EXCEL spreadsheet programma voor opslag, correctie, berekening, presentatie en interpretatie van geochemische analyses en korrelgrootte-analyses. Met GEOCHEMCAL is het o.a. mogelijk om petrochemische berekeningen uit te voeren die leiden tot vertaling van de geochemische analyses in mineraalgehalten (zoals kalk, enkele vooraanstaande aluminiumsilicaten en kwarts), en specificatie van de bijdrage van o.a. organisch materiaal aan totaal zwavel en totaal fosfor, en van kalk aan totaal fosfor en totaal strontium.

Geen van de zandmonsters bevatte significante hoeveelheden gravel (deeltjes > 2mm; in alle gevallen <1%) zodat er geen grindcorrectie nodig was. De meeste zandmonsters waren zeer droog, zodat de bijdrage van interstitieel water aan de analyseresultaten niet exact te bepalen valt (voor een schatting zie par. 2.6.1).

De dataset is handmatig gecontroleerd op uitbijters en fouten, o.a. door inspectie van maxima en minima. Er zijn slechts 3 uitbijters gevonden, n.l. Cu in monster 1002A (75.2 veranderd in 1.2 ppm), B in monster 1112C (417 veranderd in 17 ppm) en Ba in monster 1112C (278 veranderd in 178 ppm). Deze waarden vallen volledig uit de boot, en zijn op basis van de algehele chemie veranderd in een waarde voor vergelijkbare monsters in omgeving.

Enkele administratieve fouten zijn opgespoord en rechtgezet. Enkele missende analyses in monsters 405B en 305A zijn als geschatte waarden opgenomen ter completering van de dataset.

Statistische analyse

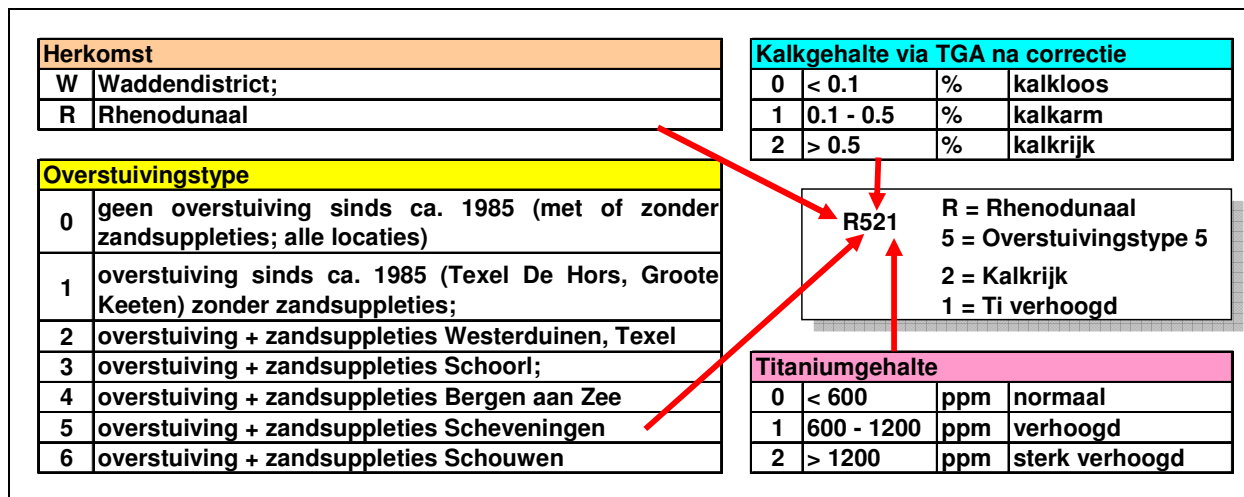
Eenvoudige statistische bewerkingen en X/Y-plots zijn uitgevoerd met standaard routines in EXCEL waarvan sommige in het hulpprogramma 'Data Analysis', aanwezig zijn onder de knop 'Tools'. Door het vooraf klassificeren van zandtypen op basis van specifieke kenmerken (par.2.5), is de variatie binnen elk zandtype beperkt gehouden, zodat de korrelgrootteverdeling en chemische samenstelling binnen elk zandtype i.h.a. bij benadering normaal verdeeld zijn. Hierop is grof gecontroleerd door beschouwing van de variatiecoëfficiënt ($VC = \text{standaardafwijking} / \text{gemiddelde}$; criterium $VC < 0.5$) en scheefheid (Sk ; criterium $-1 < Sk < 1$), beide van zowel de oorspronkelijke als log-getransformeerde data.

Een bij benadering normale verdeling rechtvaardigt de toepassing van de Student t-toets (tweezijdig, homo- of heteroscedastisch) ter toetsing van de statistische significantie van een eventueel verschil tussen zandtype A en zandtype B. Deze test is vanwege de eenvoud in EXCEL veelvuldig toegepast, hoewel deze test in enkele gevallen minder robuust zal zijn dan verdelingsvrije toetsen. Na toetsing op gelijkheid van de varianties via de F-toets, is de T-toets toegepast bij gelijke variantie (dus homoscedastisch als $P > 0.5$) en anders de aangepaste T-toets (bij ongelijke variantie als $P \leq 0.5$). Als de oorspronkelijke data van beide populaties voldeden aan hetzij $VC < 0.5$ of $-1 < Sk < 1$ dan zijn zij zonder log-transformatie gebruikt. Anders zijn de log-getransformeerde data aangewend, indien zij wel voldeden aan genoemde criteria. Wanneer ook dat niet het geval was, is de toets achterwege gelaten.

2.5 Zandklassificatie

Alle bemonsterde duin- en strandzanden zijn ingedeeld op basis van 4 criteria, in volgorde (Fig.2.10):

- Herkomst, waarbij indeling op basis van eerdere karteringen en het algemene aspect (kleur, begroeiing etc.). De herkomst bepaalt de samenstelling van het moedermateriaal, waarbij zich belangrijke verschillen voordoen in o.a. kalk- en ijzergehalte (Eisma, 1968);
- Overstuivingstype met/zonder suppletie, op basis van locatie, laseraltimetrie en Jarkusdata. In het kader van deze studie is dit een cruciaal criterium;
- Kalkgehalte via TGA na correctie volgens Eq.3. Het kalkgehalte heeft vergaande consequenties voor de ecologie, en voor enkele (groten)deels aan kalk gebonden bestanddelen zoals Sr en P (Fig.4.11);
- Titaniumgehalte (totaal, bepaald in HF / HNO₃ extract). De gehalten van Fe, Mn en veel spore-elementen zijn zeer sterk gerelateerd aan het titaniumgehalte (par.??).



Figuur 2.10. Klassificatie van duin- en strandzand op basis van herkomst, oversteuvingstype met/zonder suppletie, kalk- en titaniumgehalte.

De resulterende code verklaart zich aan de hand van een voorbeeld: R521 = Rhenodunaal zand bestaande uit gesuppleerd materiaal bij Wassenaar, kalkrijk en met verhoogd titaniumgehalte.

Aankankelijk werd ook nog een vijfde indelingscriterium gehanteerd, namelijk het gehalte aan BOM, met als indeling 0 = <0.1, 1 = 0.1-1 en 2 = >1 %. Dit leidde evenwel tot weinig differentiatie in de overige bodembestanddelen, en tot een overdaad aan zandtypen.

2.6 Geochemische berekeningen

2.6.1 Correctie voor ingedampt bodemvocht

De meeste zandmonsters waren te droog om de bijdrage van interstitieel water aan de analyseresultaten vast te stellen. Bovendien is de samenstelling van dat ingesloten water (meestal bodemvocht, nabij de HWL soms grondwater) onbekend. Alleen voor de meetpunten beneden de HWL valt de bijdrage van ingedampt bodemvocht te schatten onder aanname dat het Noordzeewater betreft, en wel volgens:

$$X_{H2O} = X_{GW} f_{DW} (1 - f_{DW}) \quad (1)$$

Met: X_{H2O} = concentratie van X in zandmonster voor zover ontleend aan ingedampt grondwater of bodemvocht tijdens drogen [ppm d.g.]; X_{GW} = concentratie van X opgelost in grondwater of bodemvocht ten tijde van monsternamen [mg/L]; f_{DW} = fractie drooggewicht [-].

Invulling in Eq.1 van typische meetwaarden voor kustnabij Noordzeewater en van 15% hangwater in zand (dus $f_{DW} = 0.85$) levert de in Tabel 2.3 vermelde bijdrages daarvan aan de totaal-analyse voor strandzand. De bijdrages zijn voor Na, Mg en SO₄ zeer significant (20-60%). Dit zijn zo ongeveer de maximale bijdrages van ingedampt bodemvocht, die uitsluitend gelden voor meetpunten beneden de HWL.

Tabel 2.3. Voorbeeld van berekening bijdrage van ingesloten zeewater aan uitkomst geochemische totaal-analyse. In te voeren data in geel gekleurde cellen.

Par	Nzee	X-H2O	Zand	%Contrib
	mg/L	ppm	ppm	H2O
Na	9400	1199	2825	42.4
K	345	44	5020	0.9
Ca	350	45	5252	0.8
Mg	1120	143	664	21.5
SO4	2355	300	500	60.1
f _{DW}	0.85			

2.6.2 Correctie BOM en vergelijking met C_{ORG}

Bulk Organisch Materiaal (BOM) is conform Breeuwsma (1986) gecorrigeerd voor verlies aan structureel gebonden water, volgens:

$$\text{BOM}_{550,\text{COR}} = \text{BOM}_{550} - 0.07 L \quad (2)$$

Met: $\text{BOM}_{550,\text{COR}}$ = gecorrigeerd BOM gehalte [% d.g.]; L = gehalte lutum, i.e. deeltjes < 2 μm [% d.g.].

NB: Parameter L dient bepaald te zijn met de pipetanalyse (bezinking in waterkolom). Als de resultaten van de laserbeam methode worden gebruikt, dan dient de fractie <8 μm genomen te worden, ter verdiscontering van de discrepantie tussen beide methoden (Konert & Vandenberghe, 1997).

In de meeste gevallen zijn de meetwaarden van MOM en BOM in duin- en strandzand te hoog, omdat zij erg dicht tegen de onderste analysegrens (OAG) aan liggen en brak tot zout water bevatten of door verdamping verloren hebben. Dat zout maakt de monsters hygroscopisch zodat waterverliezen moeilijk te voorkomen zijn.

De BOM-waarden zijn dan ook meestal (vooral in de lage range) aanzienlijk hoger dan 2 C_{ORG} , wat als de beste maat voor BOM wordt gezien (Stuyfzand & Meima, 2000).

2.6.3 Correcties bij de kalkbepaling

De TGA-analyse levert een zeer goede schatting van het totale carbonaatgehalte uitgedrukt als kalk (CaCO_3) op. Toch zijn ook die waarden behept met een zekere overschatting, omdat er in het traject van 550 – 1000 °C niet alleen gewichtsverlies optreedt door verlies aan CO_2 (te vermenigvuldigen met 2.274) maar ook door verlies aan structureel gebonden water. De met TGA bepaalde kalkgehalten zijn als volgt hiervoor gecorrigeerd (alle waarden in % drooggewicht):

$$\text{CaCO}_3 = \text{kalk}_{\text{TGA}} - 0.07 - f (\text{BOM}_{550,\text{COR}} - 2 \text{C}_{\text{ORG}}) \quad (3)$$

Hierin is de factor 0.07 gelijk aan de laagste meetwaarde van kalk_{TGA} in monsters met $\text{C}_{\text{ORG}} < 0.01$ % en met beoordeling als zijnde absoluut kalkloos. Verondersteld is verder dat het verlies aan structureel gebonden water in het traject van 550 – 1000 °C evenredig is met dat van 105 – 550 °C (blijkend uit het verschil tussen $\text{BOM}_{550,\text{COR}}$ en 2C_{ORG}).

De evenredigheidsfactor f is via trial en error gesteld op 1, door de resulterende kalkgehalten te toetsen op 2 criteria: (1) aldus gecorrigeerde waarden dienen zo min mogelijk negatieve kalkwaarden op te leveren; en (2) de resulterende kalkwaarden dienen zo vaak mogelijk lager te zijn dan 2.5 maal totaal Ca (Ca_{TOT}) gecorrigeerd voor uitwisselbaar Ca (Ca_{EXCH}), hetgeen als onafhankelijke bepaling gezien kan worden van de bovengrens van het kalkgehalte.

2.6.4 Schatting van Ca-silicaat

Ca-silicaat uitgedrukt als anortiet ($\text{Ca}_{\text{SIL}} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) is als volgt berekend, met alle meetwaarden in % drooggewicht:

$$\text{Ca}_{\text{SIL}} = 6.94 (\text{Ca}_{\text{TOT}} - \text{Ca}_{\text{CaCO}_3} - \text{Ca}_{\text{EXCH}} - \text{Ca}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

Met Ca_{TOT} = totaal Ca bepaald na HF / HNO₃ extractie [% d.g.]; $Ca_{CaCO_3} = CaCO_3 / 2.5$, waarin $CaCO_3$ volgens Eq.3; en met:

$$Ca_{EXCH} = 0.002004 \beta_{CA} CEC_{CALC} \quad (5)$$

$$CEC_{CALC} = 7 L + 5.1 (pH - 1.16) C_{ORG} \quad (6)$$

$$pH = 7.5 \text{ als } CaCO_3 > 0.5 \% \quad (7)$$

$$pH = 4.0 \text{ als } CaCO_3 < 0.1 \%$$

$$pH = (CaCO_3 * 7.5 + (0.5 - CaCO_3) * 4) / 0.5 \text{ als } 0.1 < CaCO_3 < 0.5 \%$$

$$\beta_{CA} = -0.002916 pH^5 + 0.091593 pH^4 - 1.1136 pH^3 + 6.4838 pH^2 - 17.716 pH + 18.23 \quad (8)$$

In Eq.4 is Ca_{H_2O} (ingedampt interstitieel water; max = 45 ppm, zie Tabel 2.3) op nul gesteld. De eenheid van CEC_{CALC} is meq/kg d.g.

2.6.5 Schatting van Na-, K- en Mg-silicaat

Na-silicaat uitgedrukt als albiet ($Na_{SIL} = NaAlSi_3O_8$), K-silicaat uitgedrukt als kaliveldspaat ($K_{SIL} = KAlSi_3O_8$) en Mg-silicaat uitgedrukt als biotiet ($Mg_{SIL} = KFeMg_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$) zijn als volgt berekend, met alle meetwaarden in % drooggewicht:

$$Na_{SIL} = 11.406 (Na_{TOT} - Na_{CO_3} - Na_{EXCH} - Na_{H_2O}) \quad (9)$$

$$K_{SIL} = 7.118 (K_{TOT} - Mg_{SIL} / 11.478 - K_{EXCH} - K_{H_2O}) \quad (10)$$

$$Mg_{SIL} = 9.23 (Mg_{TOT} - Mg_{CO_3} - Mg_{EXCH} - Mg_{H_2O}) \quad (11)$$

$$Mg_{EXCH} = 0.001215 \beta_{MG} CEC_{CALC} \quad (12)$$

$$\beta_{MG} = -0.001967 pH^5 + 0.057134 pH^4 - 0.6328 pH^3 + 3.3091 pH^2 - 8.099 pH + 7.52 \quad (13)$$

In Eq.9 zijn Na_{CO_3} , Na_{EXCH} en Na_{H_2O} op nul gesteld, in Eq.10 K_{EXCH} en K_{H_2O} , en in Eq.11 Mg_{CO_3} en Mg_{H_2O} . De bijdragen hiervan zijn inderdaad meestal verwaarloosbaar. Alleen dicht bij de HWL kan de bijdrage van vooral Na_{H_2O} en Mg_{H_2O} significant zijn, maximaal resp. ca. 40 en 20 % van het totaalgehalte (zie Tabel 2.3).

2.6.6 Berekening SiO₂ als restterm

Het totale SiO₂-gehalte, voornamelijk bestaande uit kwarts en diverse (aluminium)silicaten, is als volgt berekend uit het totaal van alle geanalyseerde componenten (alles in % d.g.):

$$SiO_{2TOT} = 100 - (1.889 Al + 1.348 Na + 1.205 K + 1.399 (Ca - 0.4 CaCO_3) + CaCO_3 + 1.658 Mg + 1.43 Fe + 1.291 Mn + 2.996 S + 2.291 P + 1.668 Ti + \Sigma REE + \Sigma Litho + \Sigma Chalco + \Sigma Sidero) \quad (14)$$

Met ΣREE = som van de Rare Earth Elements, d.w.z. van alle lanthaniden ($\Sigma Lanth$) + Sc en Y; $\Sigma Litho$ = som van de lithofiele (silicaatgesteente-minnende) spore-elementen m.u.v. alle REE, At en halogenen; $\Sigma Chalco$ = som van de chalcophile (zwavelminnende) spore-elementen excl. niet-gemeten Ag, Hg, Po, Se en Te; $\Sigma Sidero$ = som van de siderofiele (ijzerminnende) spore-elementen excl. niet-gemeten Au, Ir, Os, Pd, Pt en Ru:

$$\Sigma Litho = B + Ba + Be + Cr + Cs + Hf + Li + Nb + Rb + Sr + Ta + Th + Ti + U + V + W + Zr \quad (15)$$

$$\Sigma \text{Lanth} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Pm} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} \quad (16)$$

$$\Sigma \text{REE} = \Sigma \text{Lanth} + \text{Sc} + \text{Y} \quad (17)$$

$$\Sigma \text{Chalco} = \text{Ag} + \text{As} + \text{Bi} + \text{Cd} + \text{Cu} + \text{Ga} + \text{Ge} + \text{Hg} + \text{In} + \text{Pb} + \text{Po} + \text{Sb} + \text{Se} + \text{Sn} + \text{Te} + \text{Tl} + \text{Zn} \quad (18)$$

$$\Sigma \text{Sidero} = \text{Au} + \text{Co} + \text{Ir} + \text{Mo} + \text{Ni} + \text{Os} + \text{Pd} + \text{Pt} + \text{Re} + \text{Rh} + \text{Ru} \quad (19)$$

Bovenstaande indeling van de elementen is gebaseerd op Goldschmidt (zie b.v. Wedepohl, 1978).

Uit het totale SiO₂ gehalte is vervolgens het gehalte aan kwarts (plus opaal) berekend volgens:

$$\text{SiO}_{2\text{KWARTS}} = \text{SiO}_{2\text{TOT}} - \text{Na}_{\text{SIL}} / 3.112 - \text{K}_{\text{SIL}} / 3.303 - \text{Ca}_{\text{SIL}} / 4.953 - \text{Mg}_{\text{SIL}} / 5.327 \quad (20)$$

2.6.7 Berekening zware mineralen en kleimineralen fractie

De som van zware mineralen (dichtheid > 2.8 kg/L) is als volgt berekend, ervan uitgaande dat deze som tenminste uit TiO₂, zirkoon (ZrSiO₄) en een ijzeraluminiumsilicaat bestaat zoals biotiet (KFeMg₂AlSi₃O₁₂H₂), en ijzerhuidjes (Fe(OH)₃) een te lage dichtheid hebben:

$$\Sigma \text{zware mineralen} = 1.668 \text{ Ti} + 2.009 \text{ Zr} + 8.037 (\text{Fe} - \text{Fe(OH)}_3 / 1.914) \quad (21)$$

Het gehalte aan kleimineralen is gelijkgesteld aan 0.8 maal de lutumfractie op basis van gegevens in Breeuwsma (1987).

2.6.8 Correcties voor S, P en Sr

De S en P gehalten zijn als volgt gecorrigeerd voor bijdragen van interstitieel water en BOM indien BOM geschematiseerd als (CH₂O)₁₀₆(NH₃)₁₆(H₃PO₄)_X(H₂S)_Y, waarbij X = Y = 1 als overstuivingstype > 0 (zie par.2.5), anders X = Y = 0.5:

$$S_{\text{MIN}} = S_{\text{TOT}} - 126 C_{\text{ORG}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{als overstuivingstype} = 1-5 \quad (22A)$$

$$S_{\text{MIN}} = S_{\text{TOT}} - 63 C_{\text{ORG}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{als overstuivingstype} = 0 \quad (22B)$$

$$P_{\text{MIN}} = P_{\text{TOT}} - 243 C_{\text{ORG}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{als overstuivingstype} = 1-5 \quad (23A)$$

$$P_{\text{MIN}} = P_{\text{TOT}} - 121.5 C_{\text{ORG}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{als overstuivingstype} = 0 \quad (23B)$$

Waarin: S_{MIN}, S_{TOT}, S_{H₂O}, P_{MIN}, P_{TOT} en P_{H₂O} in ppm, en C_{ORG} in % d.g.

De gehalten aan S_{H₂O} en P_{H₂O} zijn bij gebrek aan gegevens verwaarloosd. Voor meetpunten beneden de HWL kan S_{H₂O} absoluut niet verwaarloosd worden. De bijdragen kunnen oplopen tot 100% (zie Tabel 2.3) !

Het verschil in X en Y tussen overstuivingstype 1-5 enerzijds en overstuivingstype 0 anderzijds schuilt in de dominante aard van het organische materiaal, resp. marien en terrigeen (Perdue & Koprivnjak, 2007).

Bij S_{MIN} valt in de huidige situatie te denken aan mineralen als gips (CaSO₄·2H₂O; na indamping), pyriet (FeS₂), bariet (BaSO₄), jarosiet (KFe³⁺₃(OH)₆(SO₄)₂) en jurbaniet (AlSO₄(OH)·5H₂O). Onder P_{MIN} zijn in voorliggende situatie mineralen waarschijnlijk zoals P-houdende kalk, apatiet (Ca₅(PO₄)₃(OH)₂), en P-houdende hydroxiden van driewaardig Fe (zoals ferrihydriet Fe(OH)₃ en goethiet FeOOH) en Al (Al(OH)₃, gibbiet). N.B.: bij P_{MIN} en S_{MIN} zijn geadsorbeerde vormen inbegrepen.

De P en Sr gehalten zijn gecorrigeerd voor bijdragen van kalk op basis van een gemiddelde kalksamenstelling volgens Stuyfzand (1993; $\text{Sr}_{0.002}\text{Na}_{0.024}\text{Mg}_{0.002}\text{Ca}(\text{CO}_3)_{1.016}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.0004}$) door te nemen, met CaCO_3 in % d.g.:

$$P_{\text{OTHER}} = P_{\text{MIN}} - 1.238 \text{ CaCO}_3 \quad (24)$$

$$\text{Sr}_{\text{OTHER}} = \text{Sr}_{\text{TOT}} - 17.6 \text{ CaCO}_3 \quad (25)$$

Waarin: P_{OTHER} = P in mineralen anders dan kalk [ppm]; Sr_{OTHER} = Sr in mineralen anders dan kalk, waarschijnlijk als bijmenging in Ca-houdende silicaatmineralen en in apatiet [ppm].

Bij Sr_{OTHER} is niet gecorrigeerd voor Sr_{EXCH} en $\text{Sr}_{\text{H}_2\text{O}}$ die derhalve verwaarloosd zijn.

2.7 Luminescentie datering

Alle monsters van meetlocatie 2 (De Hors en omgeving) zijn genomen op dezelfde meetpunten als waar Van Heteren et al. (2006) bodemonsters dateerden via luminescentie techniek (zie ook Ballarini et al., 2003). De resulterende datering geeft de ouderdom van het sediment sinds laatste afzetting onder volledige lichtuitsluiting.

3 Zandtypen en korrelgrootteverdeling

3.1 Zandtypen

Alle 366 bemonsterde duin- en strandzanden zijn ingedeeld op basis van 4 criteria, conform het in par.2.5 en Fig.2.10 gepresenteerde zandklassificatiesysteem. Dit resulteerde in het onderscheiden van 32 zandtypen, waarvan de codes en bijbehorende aantallen monsters in Tabel 3.1 zijn weergegeven. Het zandtype is voor elk monster afzonderlijk gelist in het databestand 'Geochemie kustzand Stuyfzand2010.XLS', downloadbaar van www.kwrwater.nl (zoek in 'publications', en daar in 'rapporten').

De focus van dit hoofdstuk is gericht op de 16 zandtypen in Tabel 3.1 die niet roze gekleurd zijn. In het vervolg van dit hoofdstuk worden de 16 wel roze gekleurde, relatief zeldzame zandtypen W011, W012, W022, W100, W111, W221, W222, W310, W311, W321, W322, W411, W421, W422, R021 en R622 niet behandeld. Dit zijn 40 monsters in totaal, die bijna 11% van de hele populatie uitmaken.

Zoals aangegeven in Tabel 3.1 kunnen navolgende situaties vergeleken worden:

1. met en zonder zandsuppletie, voor 5 verschillende kalk-klassen in het Waddendistrict, en voor kalkrijk zand uit het Rhenodunale district;
2. met en zonder recente overstuiving (zonder suppletie), voor 2 verschillende kalk-klassen (uitsluitend Waddendistrict);
3. met en zonder (sterk) verhoogd Ti-gehalte, voor zowel kalkrijk Rhenodunaal als kalkloos Waddendistrict; en
4. kalkrijk Rhenodunaal versus kalkrijk Waddendistrict (zonder zandsuppletie).

Tabel 3.1. Indeling van de 366 zandmonsters in 32 typen volgens het klassificatiesysteem in Fig.2.10. De effecten van resp. suppletie, recente overstuiving (zonder suppletie), verhoogd Ti en herkomst Rhenodunaal versus Waddendistrict) zijn met onderzocht door vergelijking van de rechtsonder aangegeven zandtypen. Gebieden 1-5 = Westerduinen, De Hors, Groote Keeten, Schoorl en Bergen aan Zee. De roze gekleurde typen zijn niet onderzocht op verschillen in gemiddelde.

Geen overstuiving				Overstuiving		Overstuiving + Suppletie											
				Geen Suppletie													
Gebieden 1 - 5		Wassenaar		De Hors, Gr.Keeten		Westerduinen		Schoorl		Bergen aan Zee		Wassenaar					
W000	58			W100	1	W200	10										
W001	23																
W002	11																
W010	18																
W011	4																
W012	2			W110	16	W210	24	W310	2								
		W111	1			W311	1	W411	1								
W020	6	R020	17	W120	10	W220	3	W320	39					W420	41	R520	30
		R021	6			W221	3	W321	4					W421	6	R521	17
W022	1					W222	2	W322	4					W422	1	R522	3
												R622 #	1				

R521 R = Rhenodunaal
5 = overstuivingstype 5
2 = kalkrijk
1 = verhoogd Titanium

= Locatie Schouwen

Effecten suppletie	W000, W200; W010, W210; W020, W220, W320, W420; R020, R520
Effecten recente overstuiving	W010, W110; W020, W120
Effecten verhoogd Ti	W000, W001, W002; R520, R521, R522
Effecten herkomst	W020, R020

3.2 Korrelgrootteverdeling: presentatie van meetresultaten

Alle analyseresultaten van de korrelgrootteverdeling zijn gelist in het databestand 'Geochemie kustzand Stuyfzand2010.XLS', downloadbaar van www.kwrwater.nl (zoek in 'publications', en daar in 'rapporten'). Een zeer compact overzicht van de meetresultaten staat in Tabel 3.2, waarin de gemiddelden en bijbehorende standaardafwijkingen van kengetallen van de korrelgrootteverdeling gelist zijn voor de 16 belangrijkste zandtypen. De korrelgrootteverdeling is bovendien geplot voor 12 zandtypen met en zonder recente overstuiving waarbij wel / geen suppletie (Fig.3.1) en voor 6 zandtypen met normaal, verhoogd en sterk verhoogd titaniumgehalte (Fig.3.3). In Fig.3.2 zijn 7 zandtypen uit Fig.3.1 op dubbel-logschaal geplot ter accentuatie van de verschillen rond 1 µm. Fig.3.4 toont het verband tussen het titaangehalte en de gemiddelde korrelgrootte in het Waddendistrict (kalkloos, geen suppletiezand) en Rhenodunale district (kalkrijk suppletiezand). In Fig.3.5 zijn de gemiddelde korrelgrootte en het lutumgehalte uitgezet tegen de afstand tot de HWL, voor de monsters van de 6 locaties.

Tabel 3.2. Overzicht van kengetallen van de korrelgrootteverdeling van de 16 belangrijkste zandtypen. Lichtblauw = zonder overstuiving; geelbruin = met overstuiving met suppletie; geel = met overstuiving, zonder suppletie..

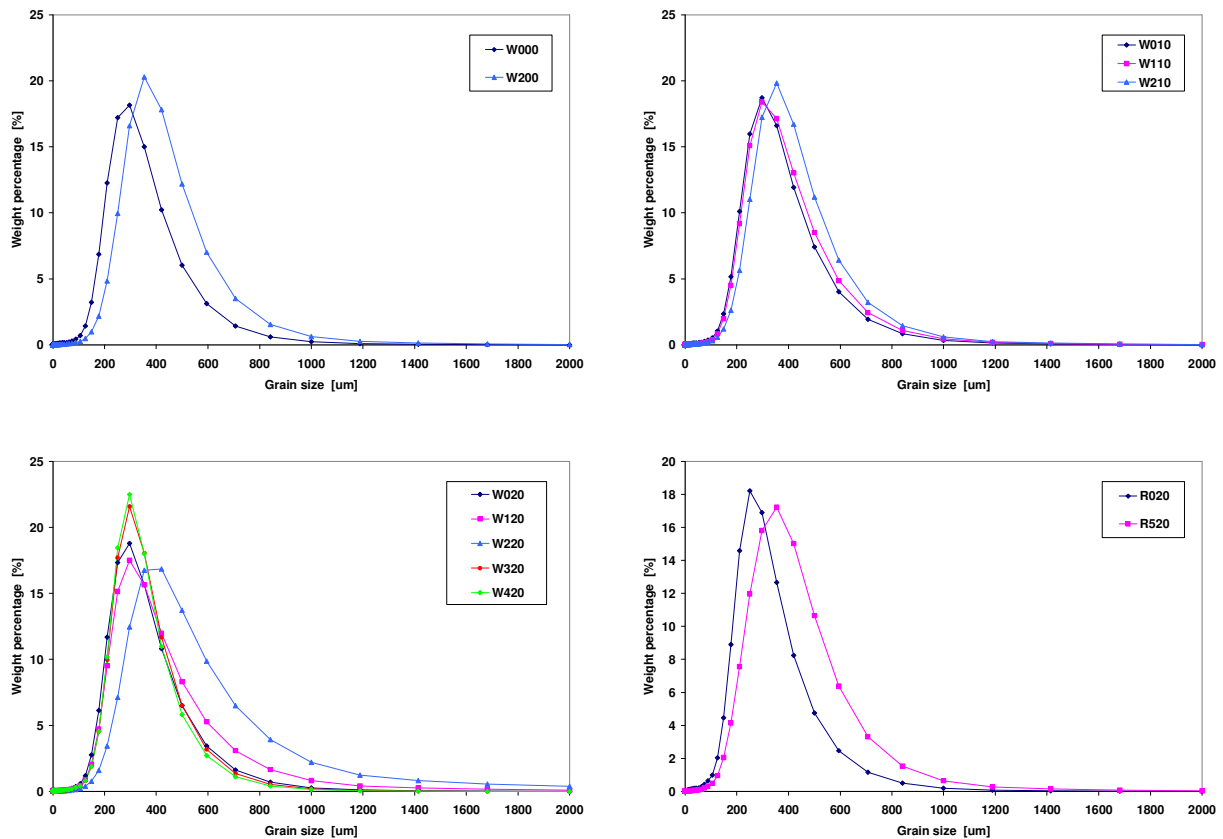
Type	n	Mean	sd	<2 um	sd	<16	sd	<32	sd	<64	sd	<210	sd	P10	sd	P50	sd	P90	sd	P60/10	sd
W000	58	308	37	1.01	0.62	1.57	1.22	1.86	1.51	2.88	2.17	45.02	12.21	166	30	264	29	415	49	1.79	0.45
W001	23	325	19	0.74	0.30	1.05	0.59	1.22	0.75	1.96	1.11	36.90	6.36	185	17	282	16	430	26	1.64	0.09
W002	11	322	9	0.71	0.22	0.87	0.34	0.98	0.41	1.58	0.66	37.98	3.29	184	11	278	9	431	7	1.63	0.09
W200	10	391	26	0.45	0.09	0.55	0.15	0.62	0.17	1.00	0.27	19.89	4.67	229	16	335	22	515	27	1.59	0.07
W010	18	330	29	0.78	0.23	1.22	0.55	1.47	0.75	2.40	1.30	37.94	8.64	178	19	281	22	449	43	1.72	0.13
W110	16	347	36	0.69	0.17	0.89	0.24	0.99	0.27	1.47	0.38	33.71	9.25	192	21	294	28	469	56	1.66	0.08
W210	24	381	37	0.51	0.11	0.66	0.24	0.77	0.33	1.25	0.62	22.84	6.29	214	20	328	27	504	56	1.65	0.08
W020	6	318	27	0.80	0.20	1.11	0.32	1.29	0.39	2.08	0.61	42.07	9.40	178	13	270	23	435	41	1.65	0.10
W120	10	359	78	0.74	0.28	1.07	0.59	1.22	0.72	1.79	0.97	34.82	13.29	193	21	301	54	491	130	1.70	0.21
W220	3	469	80	0.42	0.01	0.56	0.05	0.64	0.08	1.01	0.14	14.72	4.26	240	32	382	47	670	168	1.74	0.02
W320	39	324	18	0.56	0.10	0.67	0.14	0.75	0.18	1.24	0.34	36.81	5.01	191	12	281	15	423	31	1.58	0.09
W420	41	316	17	0.63	0.14	0.88	0.27	1.02	0.35	1.65	0.59	38.23	4.46	190	10	276	12	404	30	1.56	0.07
R020	17	288	42	0.90	0.41	1.53	0.93	1.86	1.20	3.16	1.92	52.99	10.64	152	23	247	33	395	62	1.79	0.20
R520	30	371	35	0.48	0.12	0.69	0.19	0.81	0.22	1.40	0.35	28.90	8.30	192	19	315	30	507	48	1.80	0.09
R521	17	320	33	0.67	0.20	1.05	0.49	1.26	0.66	2.19	1.16	42.34	9.91	167	18	272	28	443	48	1.78	0.11
R522	3	316	65	0.69	0.34	1.29	0.99	1.66	1.41	3.19	2.87	43.75	20.58	160	46	270	53	429	95	1.89	0.23

3.3 Conclusies ten aanzien van korrelgrootteverschillen

In Tabel 3.3 zijn de resultaten van statistische toetsing via de Student t-test (tweezijdig) gepresenteerd. Het betreft toetsing van de nulhypothese dat zandtype 1 niet significant verschilt qua korrelgroottekenmerken van zandtype 2. Dit is gedaan voor 13 zich onderscheidende situaties t.a.v. navolgende aspecten: (a) met suppletie versus zonder suppletie, (b) met recente overstuiving zonder suppletie versus zonder overstuiving, (c) met normaal, verhoogd en sterk verhoogd titaniumgehalte, en (d) met moedermateriaal uit het Wadden- en Rhenodunaal district.

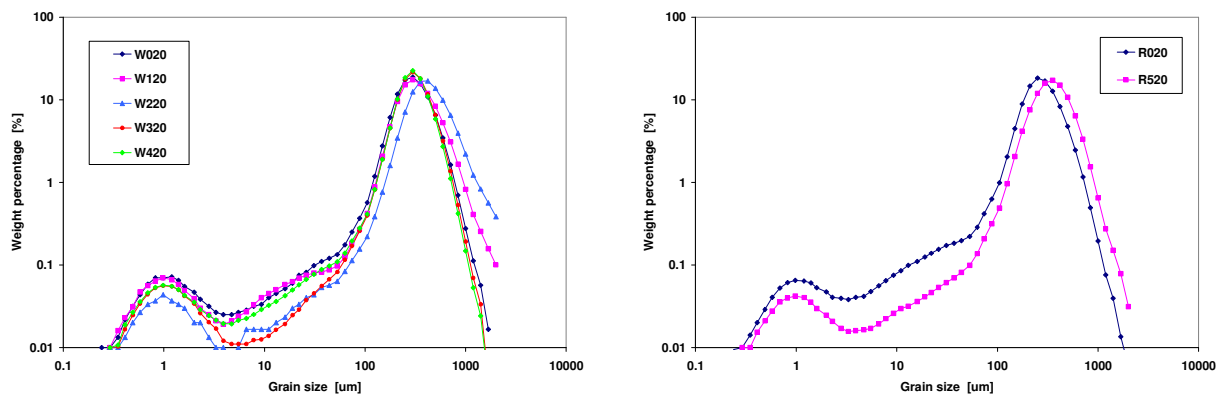
Uit Tabellen 3.1-3.3 en Fig.3.1-3.5 wordt het volgende geconcludeerd:

- Gesuppleerd zand (op strand en over zeereep gestoven) is overal grover dan duinzand zonder overstuiving met gesuppleerd zand (gemiddelde en mediaan). Dit verschil is op de locaties Westerdunen en Wassenaar significant, op de locaties Schoorl en Bergen aan Zee niet.
- Gesuppleerd zand bevat overal significant minder lutum ($<2\text{ }\mu\text{m}$) en slib ($<16\text{ }\mu\text{m}$). Ook de fracties <32 en <64 zijn significant kleiner, terwijl percentiel P10 significant groter is.

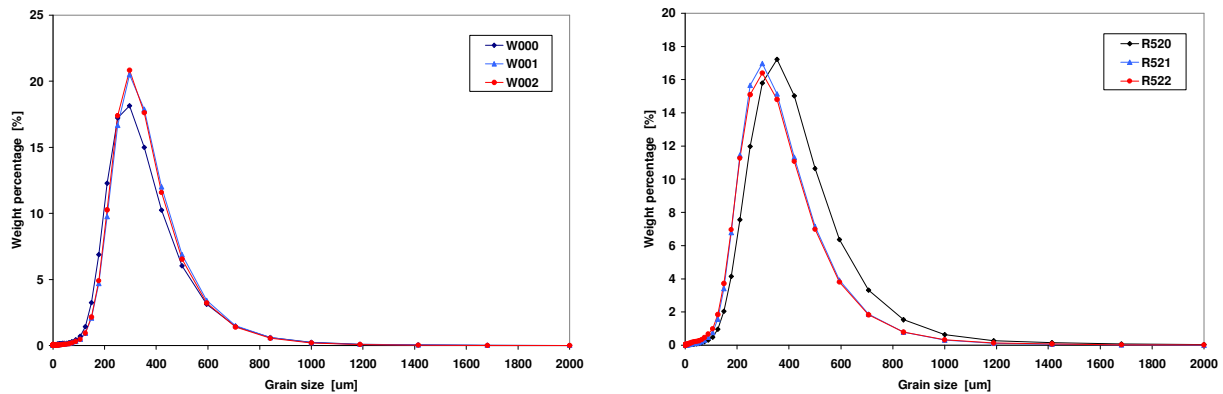


Figuur 3.1. Vergelijking van de gemiddelde korrelgrootteverdeling voor 12 zandtypen met en zonder recente overstuiving waarbij wel / geen suppletie. Indeling binnen afzonderlijke figuren op basis van kalkgehalte.

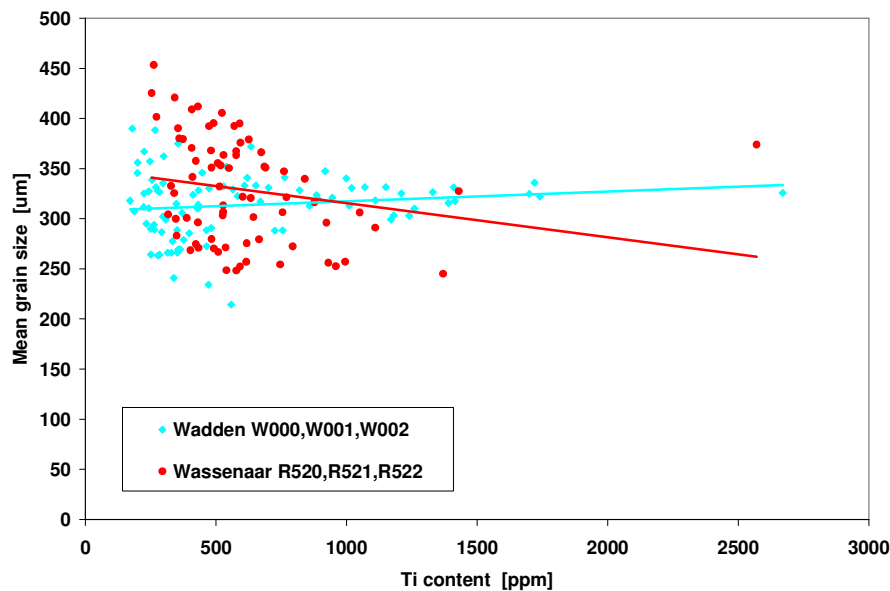
W000, W010, W020, R020 = geen overstuiving; W110, W120 = wel overstuiving geen suppletie; W200, W210, W220, W320, W420, R520 = wel overstuiving met suppletie.



Figuur 3.2. Als Fig. 3.1 nu op dubbel-log schaal, ter accentuatie van verschillen rond $1\text{ }\mu\text{m}$.

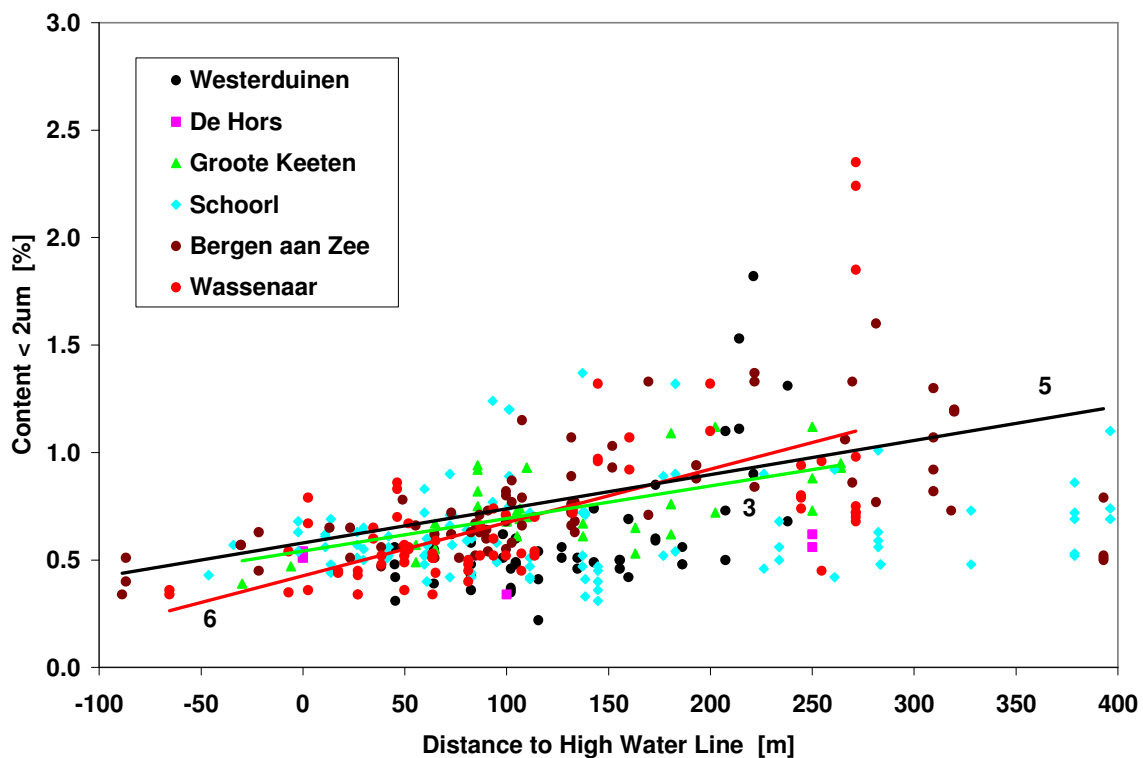
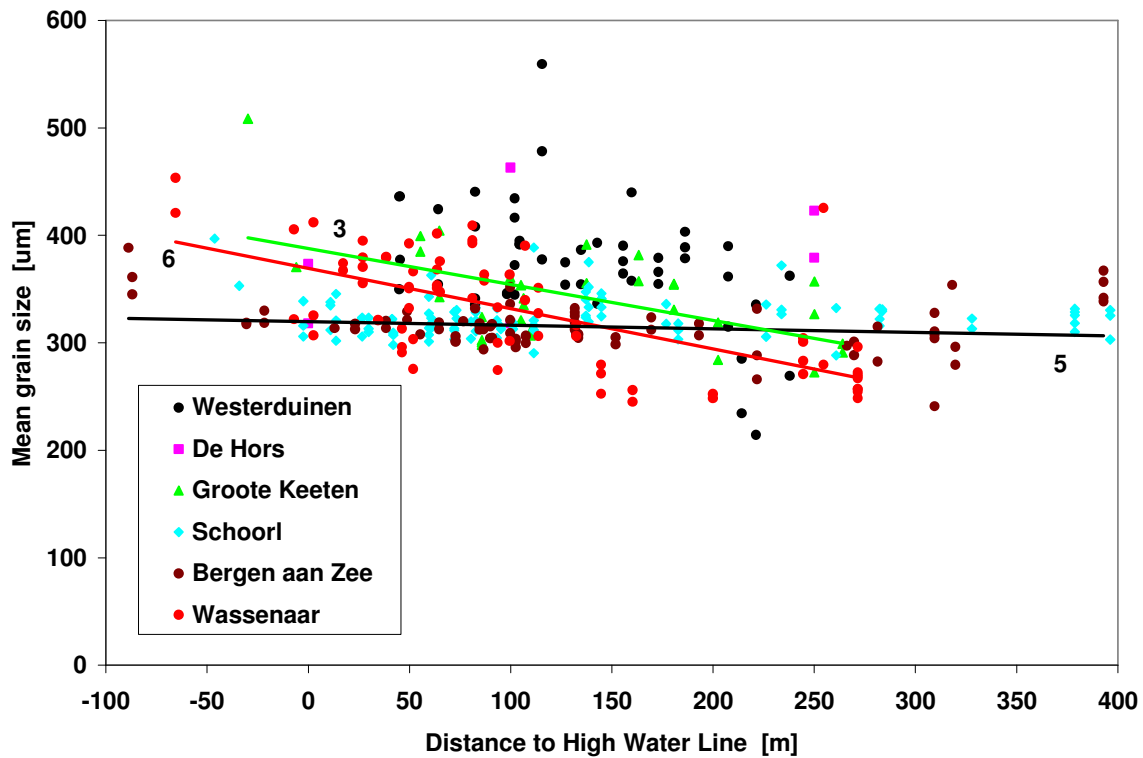


Figuur 3.3. Vergelijking van 6 zandtypen met normaal (W000, R520), verhoogd (W001, R521) en sterk verhoogd titaniumgehalte (W002, R522).



Figuur 3.4. Verband tussen het titaangehalte en de gemiddelde korrelgrootte in het Waddendistrict (kalkloos, geen suppletiezand) en Rhenodunale district (kalkrijk suppletiezand).

- De sorteringsgraad (waarvoor P60/P10 of P90/P10 maatgevend) van gesuppleerd zand is in het Waddendistrict significant iets beter dan niet-gesuppleerd zand (lagere waarde), bij Wassenaar is het verschil statistisch niet aantoonbaar.
- Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) is weliswaar iets grover en minder lutumrijk dan niet recent overstoven zand, maar de verschillen zijn statistisch niet significant.
- Oorspronkelijk duinzand (zonder overstuiving met gesuppleerd zand) is bij Wassenaar (Rhenodunaal type) iets fijner dan in het Waddendistrict. Dit verschil is statistisch enigszins significant. Als we R020 niet alleen vergelijken met W020 maar ook met W010 en W000, dan blijft deze conclusie stand houden, maar komt de conclusie erbij dat er qua lutumgehalte en sorteringsgraad geen statistisch significante verschillen zijn.



Figuur 3.5. Plot van gemiddelde korrelgrootte (boven) en lutumgehalte (onder) tegen de afstand tot de HWL, voor alle monsters van de 6 locaties. Trendlijnen alleen voor gelijk gekleurde meetpunten (3 = Groote Keeten; 5 = Bergen; 6 = Wassenaar).

- Suppletiezand met een verhoogd titaangehalte heeft op de locatie Wassenaar (kalkrijk suppletiezand) een significant fijnere korrelgrootte met meer lutum dan suppletiezand met normaal titaangehalte. In het Waddendistrict geldt voor kalkloos zand zonder suppletie dat een (sterk) verhoogd titaangehalte samengaat met een significant grovere korrelgrootte en minder lutum. Bijgevolg correleert de gemiddelde korrelgrootte zwak negatief met het titaangehalte op de locatie Wassenaar (kalkrijk suppletiezand), en zwak positief in het Waddendistrict t.a.v. kalkloos zand zonder suppletie (Fig.3.4).
- Van het gesuppleerde zand is dat bij de Westerdunen het grofste en dat bij Bergen / Schoorl het fijnste.
- De gemiddelde korrelgrootte (gewogen naar gewichtspercentage) is zwak negatief gecorreleerd met de afstand tot de hoogwaterlijn (X-HWL), alleen op de locaties Groote Keeten en Wassenaar. Elders is geen relatie aantoonbaar (Fig.3.5).
- Het lutumgehalte correleert daarentegen op vrijwel alle locaties positief met X-HWL (Fig.3.5).

Tabel 3.3. Statistische toetsing via de (aangepaste) Student t-test (tweezijdig), van de nulhypothese dat zandtype 1 niet significant verschilt qua korrelgroottekenmerken van zandtype 2, voor 13 verschillende situaties.

*Getal niet-cursief = populaties bij benadering normaal verdeeld en als zodanig beschouwd.
Getal cursief = populaties bij benadering log-normaal verdeeld en als zodanig beschouwd.
Geen kleur als $P \leq 0.05$, m.a.w. nulhypothese verworpen, verschil is >95% significant;
Wel kleur als $P > 0.05$, m.a.w. verschil is onvoldoende significant (groen 90-95%, oranje 50-90%, rood <50%). Rood zonder getal = populaties niet normaal verdeeld, ook niet na log-transformatie.*

Type 1	Type 2	Aspect	Mean	<2 um	<16	<32	<64	<210	P10	P50	P90	P60/10
W000	W001	Ti	0.010	0.015	0.022	0.025	0.024	0.000	0.000	0.002	0.114	0.015
W000	W002	Ti	0.018	0.025	0.003	0.003		0.000	0.001	0.005	0.310	0.004
W000	W200	Suppl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005
W010	W110	Rec dep	0.133	0.184	0.030	0.024	0.008	0.178	0.038	0.143	0.185	0.093
W010	W210	Suppl	0.000	0.000	0.001	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.022
W020	R020	Origin	0.065	0.450			0.094	0.038	0.004	0.091	0.095	0.011
W020	W120	Rec dep	0.149	0.627			0.260	0.224	0.094	0.128	0.174	0.311
W020	W220	Suppl	0.074	0.005	0.007	0.009	0.007	0.001	0.070	0.045	0.116	0.318
W020	W320	Suppl	0.599	0.027	0.019	0.019	0.020	0.233	0.011	0.370	0.634	0.000
W020	W420	Suppl	0.912	0.092	0.066	0.098	0.108	0.367	0.060	0.615	0.196	0.000
R020	R520	Suppl	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.897
R520	R521	Ti	0.000	0.002	0.010			0.000	0.000	0.000	0.000	0.794
R520	R522	Ti	0.278	0.401				0.337	0.343	0.283	0.262	0.560

4 Geochemie

4.1 Zandtypen en hun geochemische samenstelling

Presentatie meetresultaten

Alle analyseresultaten van de geochemische analyses zijn gelist in het databestand 'Geochemie kustzand Stuyfzand2010.XLS', downloadbaar van www.kwrwater.nl (zoek in 'publications', en daar in 'rapporten'). Een zeer compact overzicht van de meetresultaten staat in Tabel 4.1, waarin de gemiddelden en bijbehorende standaardafwijkingen van de hoofdelementen gelist zijn voor de 16 belangrijkste zandtypen (zie par.3.1). In Tabel 4.2 en 4.3 volgen voor dezelfde zandtypen de gemiddelden van resp. 20 spore-elementen (zonder standaardafwijking; zie hiervoor het databestand) en 20 afgeleide parameters, zoals specifieke bestanddelen (BOM, kalk, silicaten), somparameters (b.v. de som der Rare Earth Elements) en ratios (zoals C/N en Ca/Sr).

Zoals aangegeven in Tabel 3.1 kunnen navolgende situaties vergeleken worden:

1. met en zonder zandsuppletie, voor 5 verschillende kalk-klassen in het Waddendistrict, en voor kalkrijk zand uit het Rhenodunale district;
2. met en zonder recente overstuiving (zonder suppletie), voor 2 verschillende kalk-klassen (uitsluitend Waddendistrict);
3. met en zonder (sterk) verhoogd Ti-gehalte, voor zowel het kalkrijke Rhenodunale als kalkloze Waddendistrict; en
4. kalkrijk Rhenodunaal zand versus kalkrijk zand uit het Waddendistrict (zonder zandsuppletie).

Tabel 4.1. Overzicht van het gemiddelde gehalte aan hoofdelementen met bijbehorende standaardafwijking, voor de 16 belangrijkste zandtypen.

Type	n	C sd		Al sd		Na sd		K sd		Ca sd		Mg sd		Fe sd		Mn sd		P sd		Ti sd	
		%		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm	
W000	58	0.175	0.185	8082	2178	2447	869	4813	1185	833	307	355	143	1695	468	47	25	49	23	335	106
W001	23	0.149	0.181	6368	890	1426	361	3102	517	1308	406	395	101	3205	862	171	59	34	14	876	188
W002	11	0.227	0.492	7196	505	1363	112	2950	196	1660	257	505	70	5131	847	300	59	31	4	1553	418
W200	10	0.017	0.014	6921	804	2015	255	4353	465	1124	276	352	58	1784	283	33	14	56	6	253	94
W010	18	0.076	0.092	7264	1333	2147	517	4474	710	2108	411	380	115	1648	404	46	18	49	14	309	94
W110	16	0.019	0.011	7566	1670	2434	949	4689	899	2078	479	413	139	1548	223	36	10	48	7	262	54
W210	24	0.030	0.025	7819	1203	2365	512	4728	743	1916	508	450	80	2008	297	38	15	61	7	299	101
W020	6	0.072	0.059	8073	1493	2553	539	5155	1006	3587	904	442	80	1687	163	40	3	51	9	284	29
W120	10	0.041	0.052	8240	1222	2767	894	4990	715	4377	1703	555	107	2026	217	49	14	62	8	324	86
W220	3	0.044	0.041	8885	2057	2642	711	5462	1343	7027	4304	487	60	2520	167	44	10	89	19	283	61
W320	39	0.031	0.070	8297	864	2833	419	4674	571	5746	1693	677	128	2260	360	49	15	80	10	325	94
W420	41	0.074	0.057	10481	1035	3846	505	5751	729	8211	1897	934	136	2959	387	63	19	102	11	356	110
R020	17	0.092	0.111	12067	1123	4179	518	6961	399	14274	3529	864	131	2974	269	74	13	129	13	435	98
R520	30	0.040	0.029	11056	918	3706	787	6609	733	10485	4668	1030	162	4659	440	87	13	164	15	465	94
R521	17	0.058	0.059	11862	926	3838	517	6369	602	12268	3143	1162	200	5150	797	130	18	177	21	777	158
R522	3	0.146	0.186	12533	777	3577	529	5563	950	10480	2098	1487	558	7787	3578	261	92	232	76	1790	676

Tabel 4.2. Overzicht van het gemiddelde gehalte van 20 spore-elementen voor de 16 belangrijkste zandtypen.

Type	n	As	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Ni	Pb	Rb	Sn	Sr	Th	U	V	W	Zn	Zr
		ppm																			
W000	58	1.6	129	0.22	0.018	8.4	0.57	6.5	0.51	0.9	1.5	6.1	22.2	0.4	26.5	1.2	0.31	3.5	0.17	4.9	18.7
W001	23	1.5	93	0.19	0.032	14.1	0.67	17.3	0.35	1.5	1.3	6.8	14.5	0.5	22.8	1.9	0.43	4.9	0.21	8.8	42.1
W002	11	1.9	99	0.14	0.030	23.1	0.87	29.0	0.35	1.9	1.3	6.6	14.0	0.6	25.1	3.0	0.53	6.8	0.21	8.5	67.5
W200	10	2.2	120	0.21	0.005	8.0	0.79	5.0	0.50	0.7	1.6	5.1	19.7	0.3	24.4	1.2	0.32	3.6	0.13	5.2	15.7
W010	18	1.7	121	0.19	0.020	8.3	0.61	6.7	0.47	0.8	1.6	4.9	20.5	0.4	28.7	1.2	0.31	3.3	0.17	6.3	19.9
W110	16	1.7	125	0.20	0.014	7.5	0.63	5.0	0.48	0.6	1.5	3.9	21.5	0.3	29.4	1.1	0.30	3.2	0.15	5.4	17.6
W210	24	2.2	128	0.24	0.005	8.8	0.85	6.0	0.53	0.8	1.8	5.5	21.4	0.4	29.2	1.3	0.33	4.1	0.16	5.7	16.1
W020	6	2.0	135	0.23	0.010	8.2	0.66	6.3	0.53	0.9	1.8	5.1	23.5	0.4	35.5	1.1	0.29	3.6	0.18	4.7	16.2
W120	10	2.1	130	0.22	0.017	7.6	0.77	6.8	0.54	0.7	1.9	4.4	23.1	0.4	38.0	1.1	0.32	4.2	0.17	7.2	19.0
W220	3	3.3	154	0.25	0.003	9.1	1.02	6.5	0.49	1.0	1.8	6.6	24.3	0.4	52.7	1.4	0.36	4.9	0.15	6.8	16.5
W320	39	2.6	127	0.27	0.010	8.6	0.79	8.7	0.52	1.0	2.4	5.5	21.2	0.4	41.1	1.3	0.34	5.0	0.19	7.8	16.1
W420	41	3.4	146	0.32	0.012	9.1	1.02	11.1	0.63	1.1	3.2	6.0	26.4	0.5	54.5	1.4	0.35	6.4	0.22	8.1	15.7
R020	17	3.4	171	0.38	0.017	11.3	1.07	9.8	0.84	1.2	2.6	8.0	31.8	0.5	77.7	1.6	0.42	6.0	0.22	7.5	17.3
R520	30	5.9	168	0.35	0.015	11.9	1.73	13.0	0.86	1.3	3.7	9.2	30.3	0.7	64.3	1.8	0.46	10.8	0.28	17.4	20.8
R521	17	5.5	157	0.39	0.021	17.4	1.70	20.9	0.85	1.5	3.7	9.3	28.9	0.8	69.3	2.5	0.56	11.3	0.39	16.9	32.3
R522	3	6.9	139	0.36	0.050	38.3	2.25	49.0	0.81	2.6	4.6	13.8	26.4	1.3	67.9	5.1	1.01	16.9	0.74	25.9	83.5

Tabel 4.3. Overzicht van het gemiddelde voor afgeleide parameters, zoals specifieke bestanddelen (BOM, kalk, silicaten), somparameters (b.v. de som der Rare Earth Elements) en ratio's (zoals C/N en Ca/Sr), van de 16 belangrijkste zandtypen.

Type	n	CaCO3	BOM	Na-Sil	K-Sil	Ca-Sil	Mg-Sil	SiO2	Σlanth	ΣREE	Σchalc	Σsider	Σlitho	P-other	S-inorg	Sr-othr	C/N	Ca/Sr	Ca/Mg	Fe/Mn	K/Ba
		%								ppm											
W000	58	0.1	0.35	2.79	3.22	0.38	0.33	92.6	19.7	23.3	14.3	2.4	226	28.9	12.5	25.6	15.0	6.5	2.4	42.3	37.1
W001	23	0.0	0.30	1.63	1.98	0.79	0.36	94.3	32.8	40.1	19.2	2.5	232	17.1	14.0	22.3	13.3	14.5	3.3	19.2	33.9
W002	11	0.0	0.45	1.55	1.81	1.08	0.47	93.6	53.1	64.8	19.6	2.9	291	18.6	13.1	24.9	18.2	18.2	3.3	17.2	32.5
W200	10	0.1	0.03	2.30	2.90	0.48	0.33	93.4	18.7	21.9	13.9	2.7	207	51.5	42.8	22.6	3.9	9.4	3.2	60.9	36.1
W010	18	0.4	0.15	2.45	2.97	0.27	0.35	93.0	19.4	23.0	14.4	2.6	220	39.7	27.3	21.7	15.5	17.6	5.8	39.5	36.8
W110	16	0.4	0.04	2.78	3.10	0.25	0.38	92.6	17.7	20.9	12.5	2.5	220	42.9	51.5	22.2	5.6	16.6	5.2	45.3	37.3
W210	24	0.3	0.06	2.70	3.11	0.36	0.42	92.5	20.7	24.1	15.0	3.0	224	53.2	48.4	23.2	5.0	15.4	4.3	57.0	36.8
W020	6	0.8	0.14	2.91	3.42	0.09	0.41	91.8	19.4	22.7	13.5	2.8	238	41.5	22.4	20.9	11.3	26.6	8.1	42.4	38.1
W120	10	1.0	0.08	3.16	3.23	0.18	0.51	91.3	18.3	21.9	15.3	3.1	241	50.7	71.6	20.0	13.8	33.3	7.8	44.2	38.2
W220	3	1.1	0.09	3.01	3.61	1.80	0.45	89.6	21.6	25.3	18.6	3.3	279	77.2	51.0	33.5	9.8	46.3	14.7	59.7	35.6
W320	39	1.3	0.06	3.23	2.94	0.34	0.63	91.0	20.3	24.0	17.7	3.6	239	71.0	60.6	18.1	8.4	46.3	8.4	48.6	37.1
W420	41	2.0	0.15	4.39	3.56	0.17	0.86	88.3	21.7	26.0	19.4	4.7	282	81.4	44.2	19.1	10.5	56.9	8.7	49.8	39.5
R020	17	3.5	0.18	4.77	4.46	0.21	0.80	85.4	27.0	32.2	21.2	4.2	369	113.5	47.1	16.2	7.8	82.6	17.3	40.7	39.9
R520	30	2.6	0.08	4.23	4.11	0.22	0.95	86.9	28.3	33.6	34.8	6.2	335	150.8	76.5	18.7	6.1	61.7	10.0	53.9	39.4
R521	17	2.9	0.12	4.38	3.87	0.34	1.07	86.1	40.7	48.1	34.3	6.2	353	158.9	63.7	17.6	6.8	78.1	10.5	40.0	40.5
R522	3	2.2	0.29	4.08	3.11	0.98	1.37	86.2	86.7	101.0	50.5	8.2	433	193.5	51.9	28.7	11.0	77.9	7.4	29.2	39.8

4.2 Conclusies over geochemische verschillen

In Tabel 4.4 – 4.6 zijn de resultaten van statistische toetsing via de Student t-test (tweezijdig) gepresenteerd. Het betreft toetsing van de nulhypothese dat zandtype 1 niet significant verschilt qua geochemische samenstelling van zandtype 2. Dit is, analoog aan par.3.2, gedaan voor 13 zich onderscheidende situaties t.a.v. navolgende aspecten: (a) met suppletie versus zonder suppletie, (b) met recente overstuiving zonder suppletie versus zonder overstuiving, (c) met normaal, verhoogd en sterk verhoogd titaniumgehalte, en (d) met moedermateriaal uit het Wadden- en Rhenodunale district.

Uit het gepresenteerde materiaal in Tabellen 4.1–4.6 wordt het volgende geconcludeerd:

- In het Waddendistrict (Texel, Schoorl en Bergen aan Zee) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven duinzand,

doorgaans significant hogere gehalten aan kalk, P, S, As, Co en Ni, significant lagere gehalten aan organische stof en een significant lagere C/N-verhouding.

- In het Rhenodunale district (Wassenaar) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven duinzand, significant hogere gehalten aan Fe, Mn, Mg, P, S, As, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, Th, U, V, W en Zn, significant lagere gehalten aan Na- en K-silicaten, lagere gehalten aan organische stof (niet significant) en kalk (wel significant), en een lagere C/N-verhouding (niet significant).
- In noordelijke richting (van Wassenaar naar Texel) vertoont het suppletiezand een systematische afname in het gehalte aan kalk, Na- en Ca-silicaten, P, Ti met diverse geassocieerde natuurlijke zeldzame aarden, Fe met diverse geassocieerde natuurlijke zware metalen, Cd en Ni.
- De a priori indeling van zand in titaniumklassen blijkt zeer effectief in het scheiden van zand (wel en niet gesuppleerd) met aanzienlijke natuurlijke, aan Ti gerelateerde verschillen in gehalte aan vooral lanthaniden, Cr, Th, U, V en Zr.
- Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van het lokale duinzand zonder recente overstuiving, door een hoger gehalte aan Na-silicaat, (niet significant), anorganisch P (niet significant) en S (wel significant), een significant lager gehalte aan organische stof en Cu, en een niet-significant lager gehalte aan Pb.
- Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van gesuppleerd zand elders door een lager gehalte aan vooral Fe, P, Cu, Pb, V en lanthaniden. De verschillen zijn niet getoets op statistische significantie.
- Oorspronkelijk duinzand van het Rhenodunale type (zonder overstuiving met gesuppleerd zand) vertoont bij Wassenaar significant hogere gehalten aan kalk, Na-, K- en Ca-silicaten, Fe, Mn, P, Ti, en vrijwel alle spore-elementen, in vergelijking met duinzand van het Waddendistrict. De C/N-verhouding is daarentegen lager (maar niet significant).

Tabel 4.4. Statistische toetsing via de Student t-test (tweezijdig), van de nulhypothese dat zandtype 1 niet significant verschilt qua chemische samenstelling (hoofdelementen) van zandtype 2, voor 13 verschillende situaties.

Getal niet-cursief = populaties bij benadering normaal verdeeld en als zodanig beschouwd.

Getal cursief = populaties bij benadering log-normaal verdeeld en als zodanig beschouwd.

Geen kleur als $P \leq 0.05$, m.a.w. nulhypothese verworpen, verschil is >95% significant;

Wel kleur als $P > 0.05$, m.a.w. verschil is onvoldoende significant (groen 90-95%, oranje 50-90%, rood <50%). Rood zonder getal = populaties niet normaal verdeeld, ook niet na log-transformatie.

Type 1	Type 2	Aspect	C	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	P	Ti
W000	W001	Ti	0.583	0.000	0.000	0.000	0.000	0.160	0.000	0.000	0.001	0.000
W000	W002	Ti	0.562	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W000	W200	Suppl	0.000	0.004	0.003	0.039	0.007	0.934	0.424	0.077	0.068	0.025
W010	W110	Rec dep	0.001	0.567	0.292	0.449	0.846	0.467	0.371	0.059	0.704	0.078
W010	W210	Suppl	0.014	0.165	0.180	0.270	0.183	0.035	0.003	0.178	0.003	0.746
W020	R020	Origin	0.195	0.001	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W020	W120	Rec dep	0.061	0.811	0.561	0.734	0.247	0.042	0.005	0.075	0.024	0.194
W020	W220	Suppl	0.422	0.585	0.839	0.708	0.247	0.413	0.000	0.553	0.063	0.984
W020	W320	Suppl	0.000	0.734	0.271	0.300	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.038
W020	W420	Suppl	0.896	0.010	0.000	0.213	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
R020	R520	Suppl	0.757	0.004	0.017	0.038	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.317
R520	R521	Ti	0.189	0.006	0.492	0.234	0.126	0.028	0.029	0.000	0.035	0.000
R520	R522	Ti	0.848	0.012	0.785	0.191	0.998	0.292	0.269	0.082	0.261	0.077

Tabel 4.5. Statistische toetsing via de Student t-test (tweezijdig), van de nulhypothese dat zandtype 1 niet significant verschilt qua chemische samenstelling (spore-elementen + afgeleiden) van zandtype 2, voor 13 verschillende situaties. Verdere toelichting als in Tabel 4.4.

Type 1	Type 2	Aspect	As	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Ni	Pb	Rb	Sn	Sr	Th	U	V	W	Zn	Zr
W000	W001	Ti	0.175	0.000	0.061	0.007	0.000	0.033	0.000	0.000	0.000	0.148	0.395	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000
W000	W002	Ti	0.100	0.058	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.085	0.520	0.000	0.001	0.190	0.000	0.000	0.000	0.247	0.000	0.000
W000	W200	Suppl	0.000	0.082	0.345	0.000	0.457	0.000	0.054	0.670	0.001	0.576	0.008	0.026	0.050	0.077	0.803	0.487	0.591	0.003	0.319	0.016
W010	W110	Rec dep	0.990	0.526	0.717	0.360	0.209	0.672	0.004	0.513	0.002	0.626	0.033	0.489	0.100	0.706	0.283	0.801	0.465	0.052	0.111	0.109
W010	W210	Suppl	0.000	0.209	0.001	0.000	0.377	0.000	0.322	0.009	0.951	0.041	0.157	0.458	0.475	0.691	0.291	0.144	0.002	0.262	0.258	0.003
W020	R020	Origin	0.002	0.011	0.000	0.085	0.009	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.209
W020	W120	Rec dep	0.551	0.670	0.678	0.056	0.507	0.068	0.568	0.949	0.003	0.590	0.182	0.876	0.012	0.481	0.674	0.181	0.013	0.850	0.000	0.267
W020	W220	Suppl	0.064	0.501	0.431	0.054	0.317	0.004	0.895	0.647	0.885	0.805	0.261	0.861	0.307	0.308	0.008	0.002	0.002	0.081	0.016	0.758
W020	W320	Suppl	0.000	0.443	0.022	0.589	0.683	0.042	0.003	0.881	0.126	0.001	0.459	0.362	0.000	0.031	0.009	0.006	0.000	0.227	0.000	0.794
W020	W420	Suppl	0.000	0.319	0.000	0.552	0.381	0.000	0.000	0.093	0.038	0.000	0.126	0.266	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.006	0.000	0.431
R020	R520	Suppl	0.000	0.366	0.273	0.920	0.363	0.000	0.001	0.285	0.183	0.000	0.004	0.092	0.000	0.007	0.026	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
R520	R521	Ti	0.402	0.019	0.110	0.003	0.000	0.712	0.000	0.502	0.000	0.779	0.631	0.119	0.001	0.268	0.000	0.000	0.292	0.000	0.707	0.000
R520	R522	Ti	0.957	0.135	0.825	0.057	0.120		0.045	0.352	0.076	0.547	0.230	0.075	0.054	0.427	0.154	0.108	0.333	0.134	0.010	0.062

Type 1	Type 2	Aspect	CaCO3	BOM	Na-Sil	K-Sil	Ca-Sil	Mg-Sil	SiO2	Σlanth	ΣREE	Σchalc	Σsider	Σlitho	P-other	S-inorg	Sr-othr	C/N	Ca/Sr	Ca/Mg	Fe/Mn	K/Ba
W000	W001	Ti		0.583	0.000	0.000	0.000	0.160	0.000	0.000	0.000	0.005	0.694	0.516	0.000	0.340	0.004	0.206	0.000	0.000	0.000	0.001
W000	W002	Ti		0.562	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.022	0.011	0.007		0.492		0.000	0.000	0.000	0.051
W000	W200	Suppl	0.067	0.000	0.003	0.033	0.084	0.934	0.027	0.486	0.432	0.603	0.108	0.009	0.000		0.004	0.000	0.005	0.000	0.002	0.017
W010	W110	Rec dep	0.793	0.001	0.292	0.460	0.767	0.467	0.456	0.195	0.150	0.047	0.584	0.996	0.308	0.000	0.755		0.420	0.151	0.132	0.224
W010	W210	Suppl	0.078	0.015	0.180	0.359		0.035	0.173	0.389	0.493	0.483	0.004	0.562	0.000	0.000	0.225	0.004	0.110	0.001	0.000	0.898
W020	R020	Origin	0.000	0.247	0.000	0.013		0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.019		0.000	0.000	0.258	0.108
W020	W120	Rec dep	0.261	0.055	0.561	0.581	0.198	0.042	0.605	0.568	0.671	0.109	0.361	0.864	0.125	0.001	0.651		0.111	0.743	0.667	0.834
W020	W220	Suppl		0.422	0.839	0.733	0.186	0.413	0.310	0.234	0.183	0.070	0.146	0.345	0.120	0.069	0.205		0.344	0.330	0.192	0.136
W020	W320	Suppl	0.001	0.001	0.271	0.155		0.000	0.254	0.610	0.528	0.003	0.001	0.946	0.000	0.000	0.071		0.000	0.597	0.001	0.170
W020	W420	Suppl	0.000	0.896	0.000	0.646		0.000	0.002	0.282	0.119	0.001	0.000	0.023	0.000	0.009	0.228		0.000	0.194	0.000	0.017
R020	R520	Suppl	0.003	0.616	0.017	0.003		0.000	0.004	0.385	0.391	0.000	0.000	0.292	0.000	0.010	0.132	0.176	0.008	0.002	0.000	0.597
R520	R521	Ti	0.247	0.234	0.492	0.085		0.028	0.183	0.000	0.000	0.829	0.979	0.065	0.261	0.736	0.562	0.615	0.012	0.503	0.000	0.001
R520	R522	Ti	0.244	0.786	0.785	0.215		0.292	0.219	0.116	0.112	0.015	0.420	0.179	0.667	0.096	0.003	0.000	0.412	0.225	0.000	0.490

4.3 Geochemisch verloop langs de transecten

Kalkgehalten langs de transecten

De kalkgehalten van alle monsters zijn in elk transect geplot als functie van hun positie t.o.v. de maaiveldhoogte en de afstand tot de HWL (X-HWL), van noord naar zuid in resp. Fig.4.1 (raaien 1 en 2, Westerduinen), Fig.4.2 (raai 3 De Hors en raai 4 Groote Keeten), Fig.4.3 (raaien 5 en 6 Schoorl), Fig.4.4 (raaien 7-9, Bergen aan Zee) en Fig.4.5 (raaien 10 en 11, Wassenaar). Alleen Fig.4.2 (boven) wijkt af, omdat de horizontale as niet X-HWL is, maar de via luminescentie datering vastgestelde ouderdom van het landschap.

In alle 11 transecten is niet alleen de huidige maaiveldpositie weergegeven maar tevens die van vóór de start van eerste zandsuppleties. Het verschil in maaiveldpositie is gebruikt om zones te markeren waar zandsuppleties over het relatief oude landschap heengestoven zijn, en waar erosie dan wel geen veranderingen zijn opgetreden.

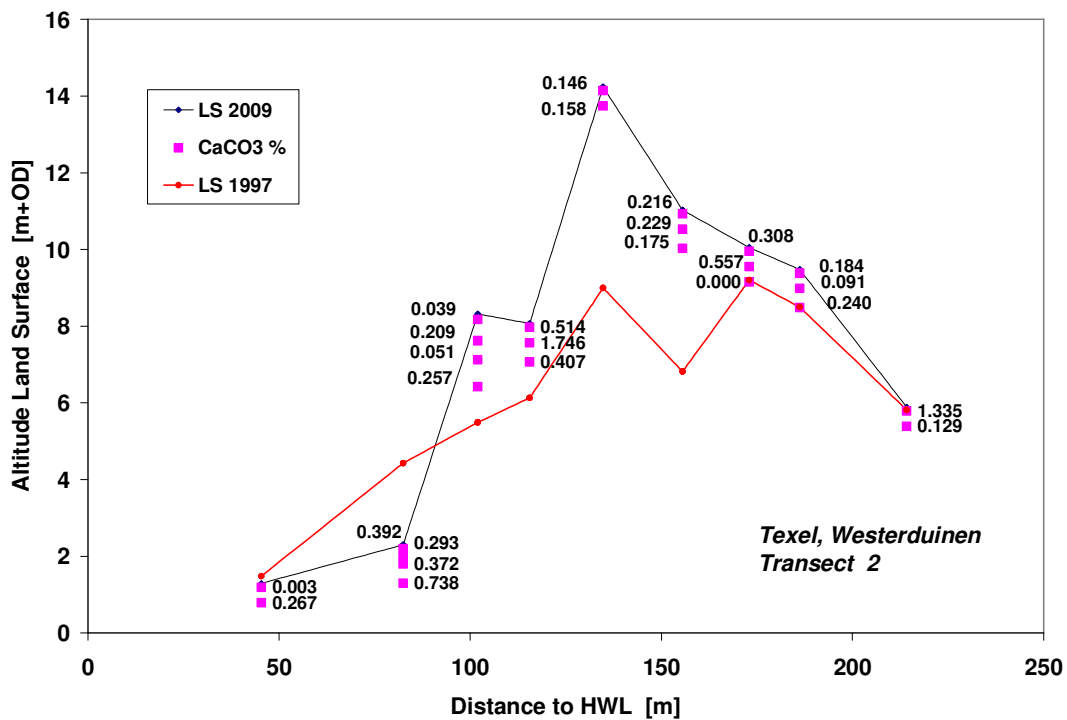
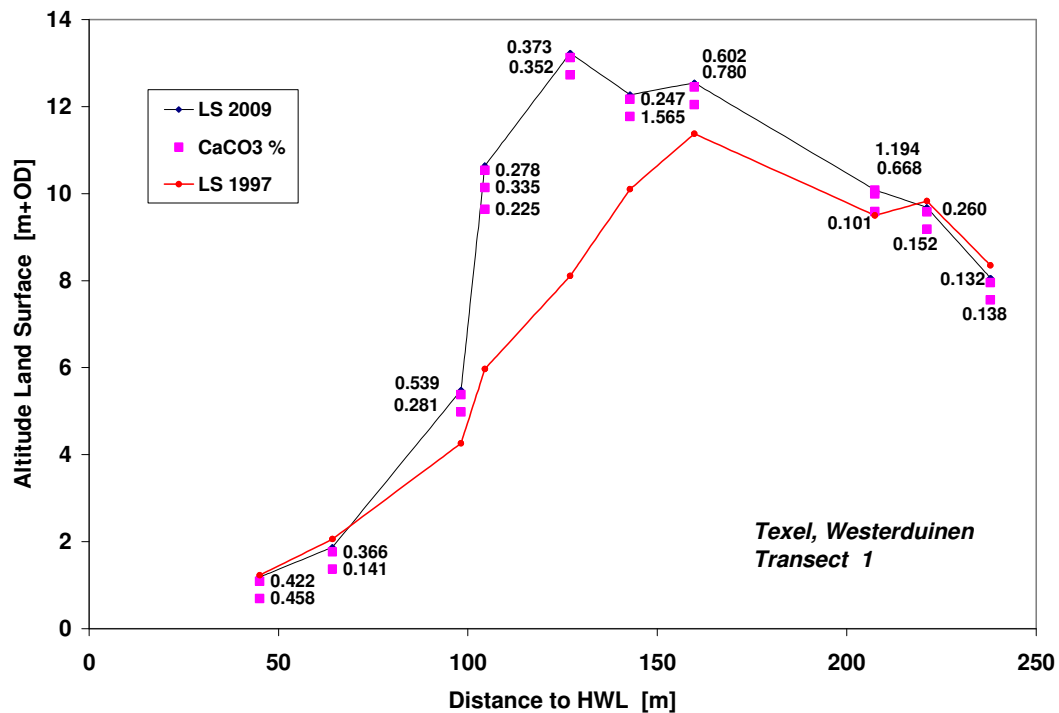
Enkele parameters als functie van X-HWL

In Fig.4.6-4.8 zijn de gemiddelde gehalten aan resp. kalk, BOM, Fe, S_{MIN} , P, Ti en Zn uitgezet tegen de afstand tot de HWL, voor de monsters van de 6 locaties.

Uit het gepresenteerde wordt het volgende geconcludeerd:

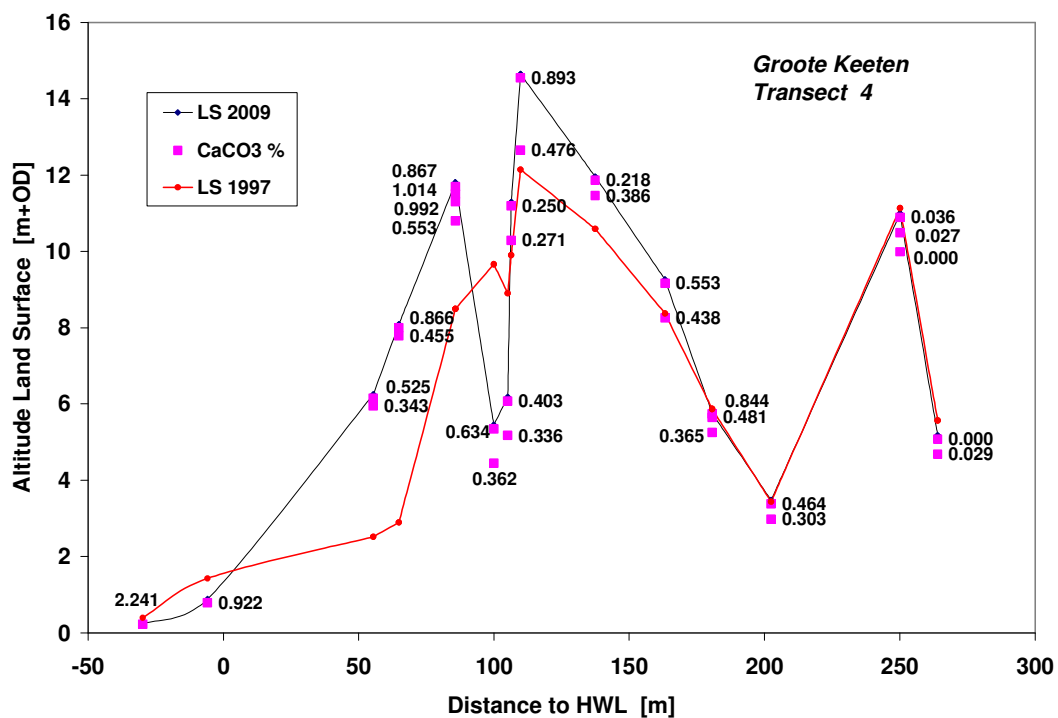
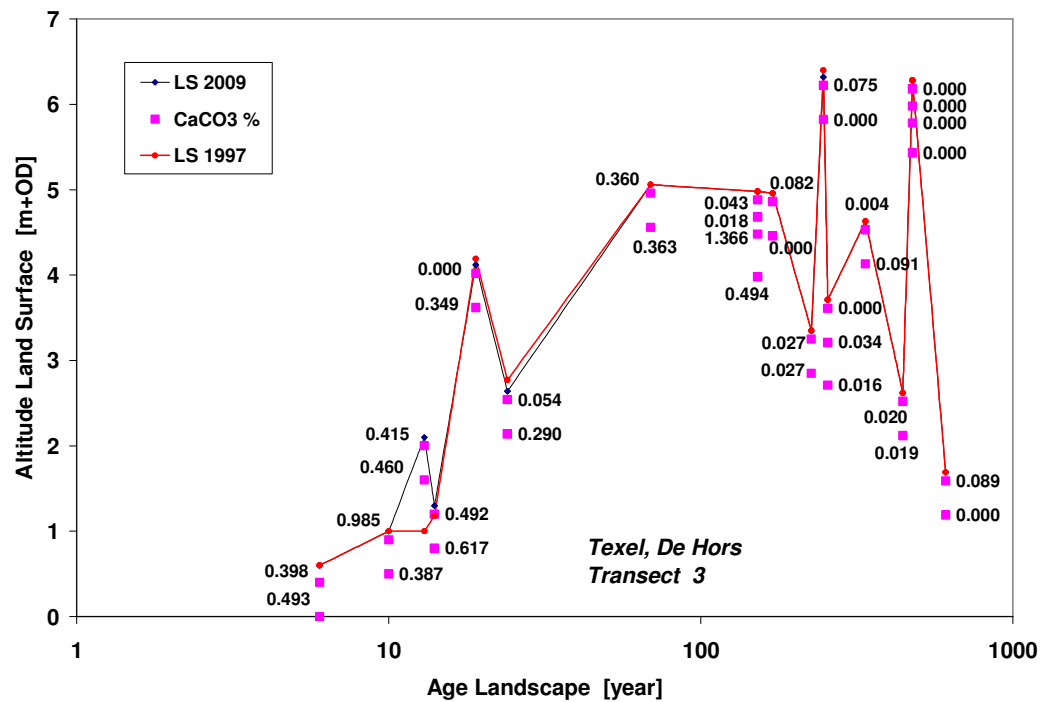
- Gesuppleerd zand laat overal een zeewaarts toenemend P-gehalte zien.
- Gesuppleerd zand in Wassenaar vertoont zeewaarts bovendien een duidelijke toename van Fe en Zn.
- Op alle locaties neemt anorganisch S zeewaarts exponentieel toe, als gevolg van toenemende bijdrage van indampend zeezout.
- Op vrijwel alle locaties neemt BOM landinwaarts toe, als gevolg van bodemvorming.
- Kalk vertoont in het Waddendistrict een duidelijke toename zeewaarts als gevolg van overstuiving met gesuppleerd zand in combinatie met een landinwaarts toenemende ouderdom van het landschap met voortschrijdende uitloging.

Relatief hoge gehalten aan Fe van het normaliter 'ijzerarme' witte duinzand te Schoorl houden verband met relatief hoge Ti gehalten.

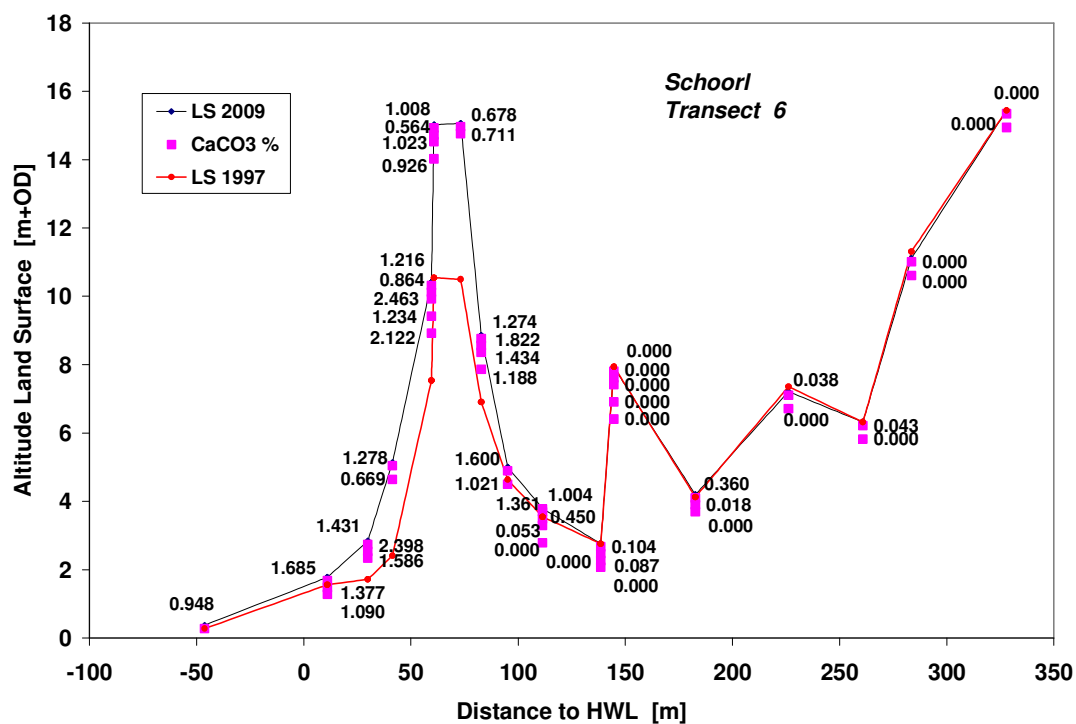
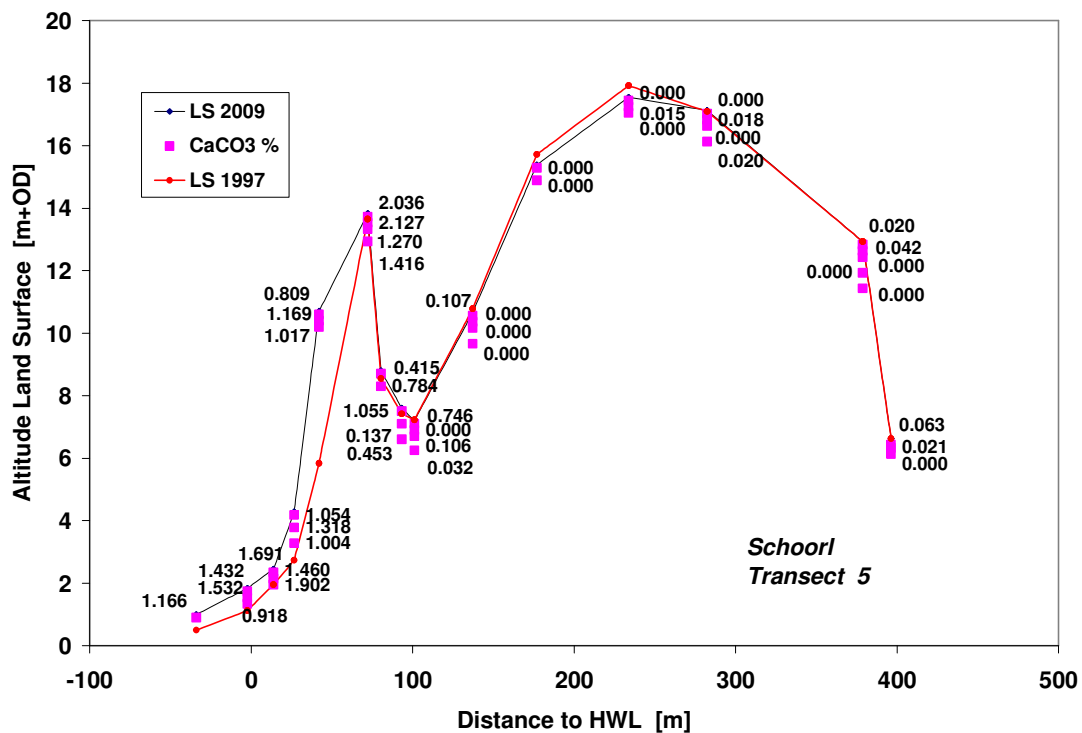


Figuur 4.1. Plot van kalkgehalten langs de transecten 1 en 2 in kalkarme duinen op Texel, Westerduinen.

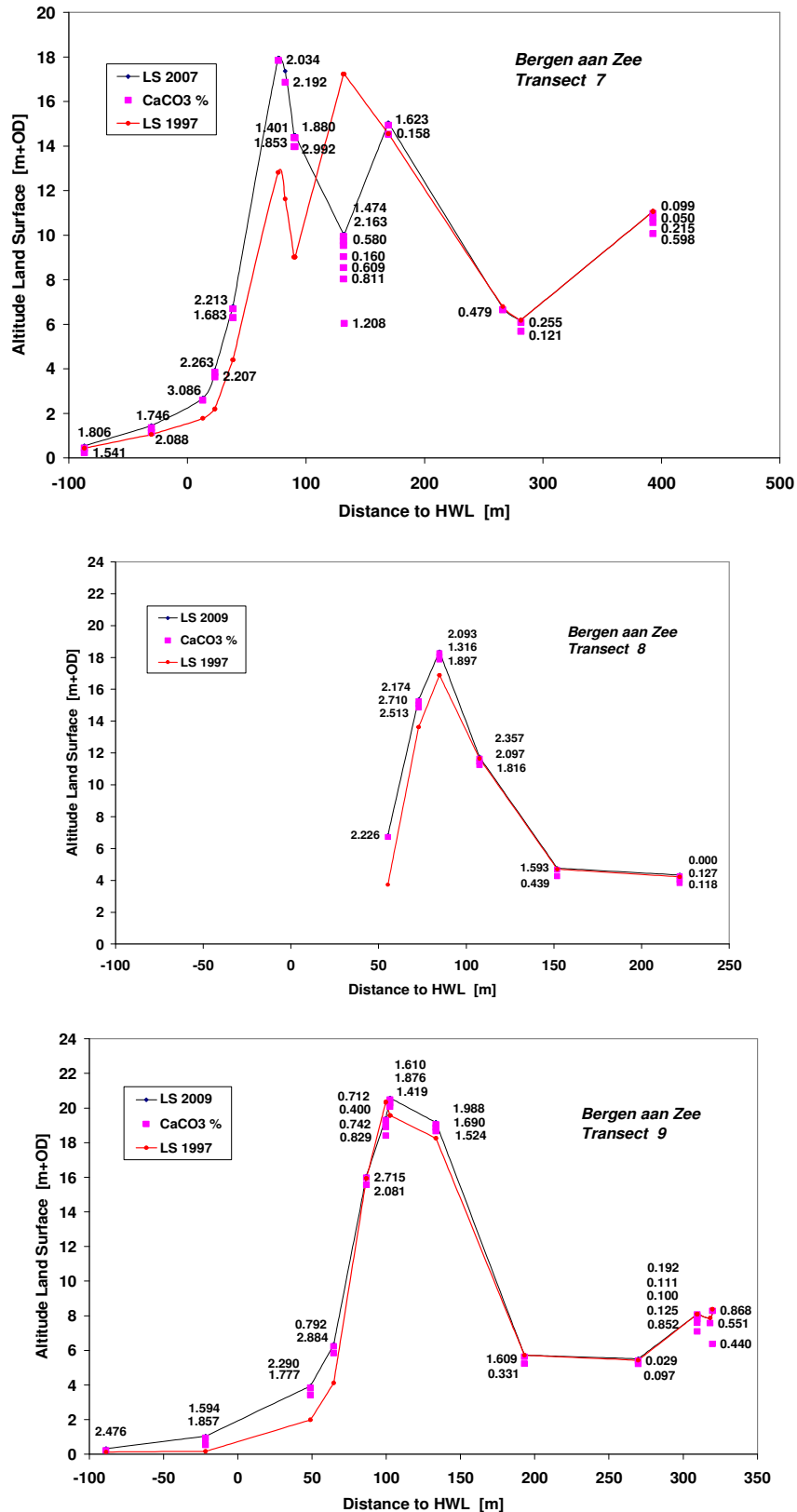
N.B: Kalkgehalte in transect 2 verrassend laag op strand (0.003) en verrassend hoog aan de achterkant (1.335).



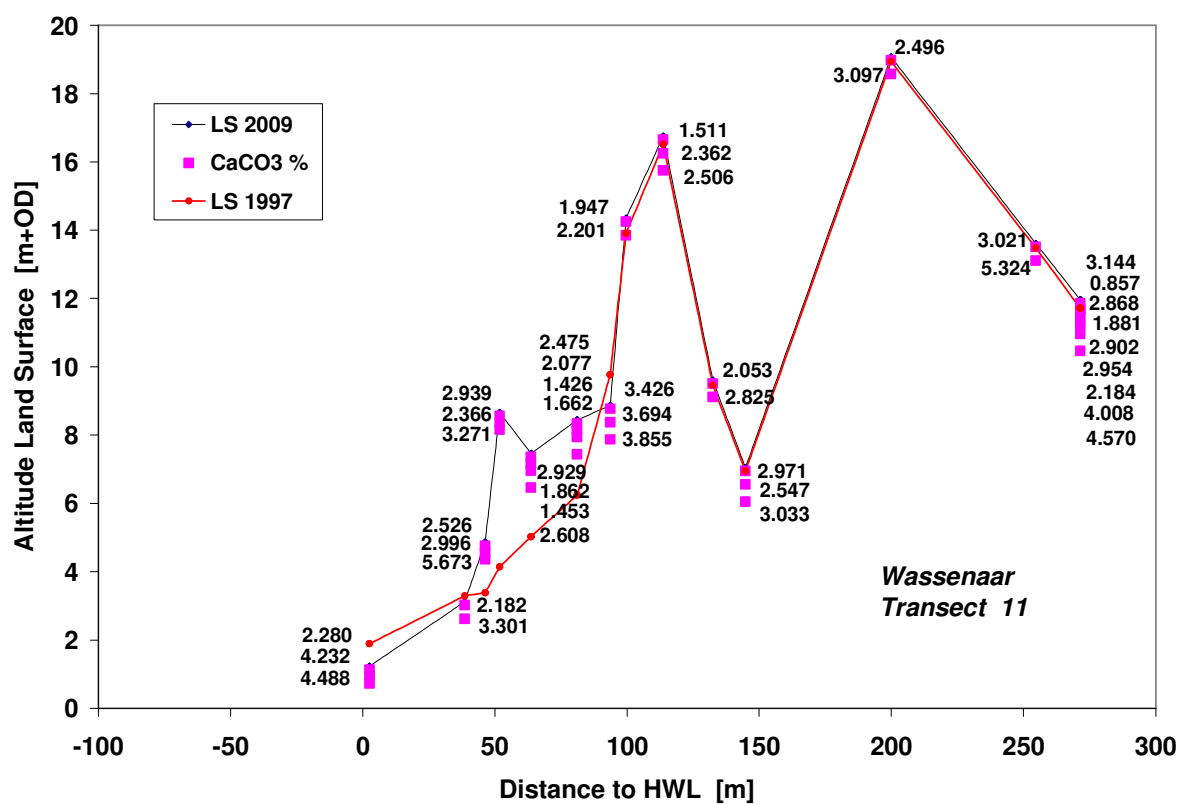
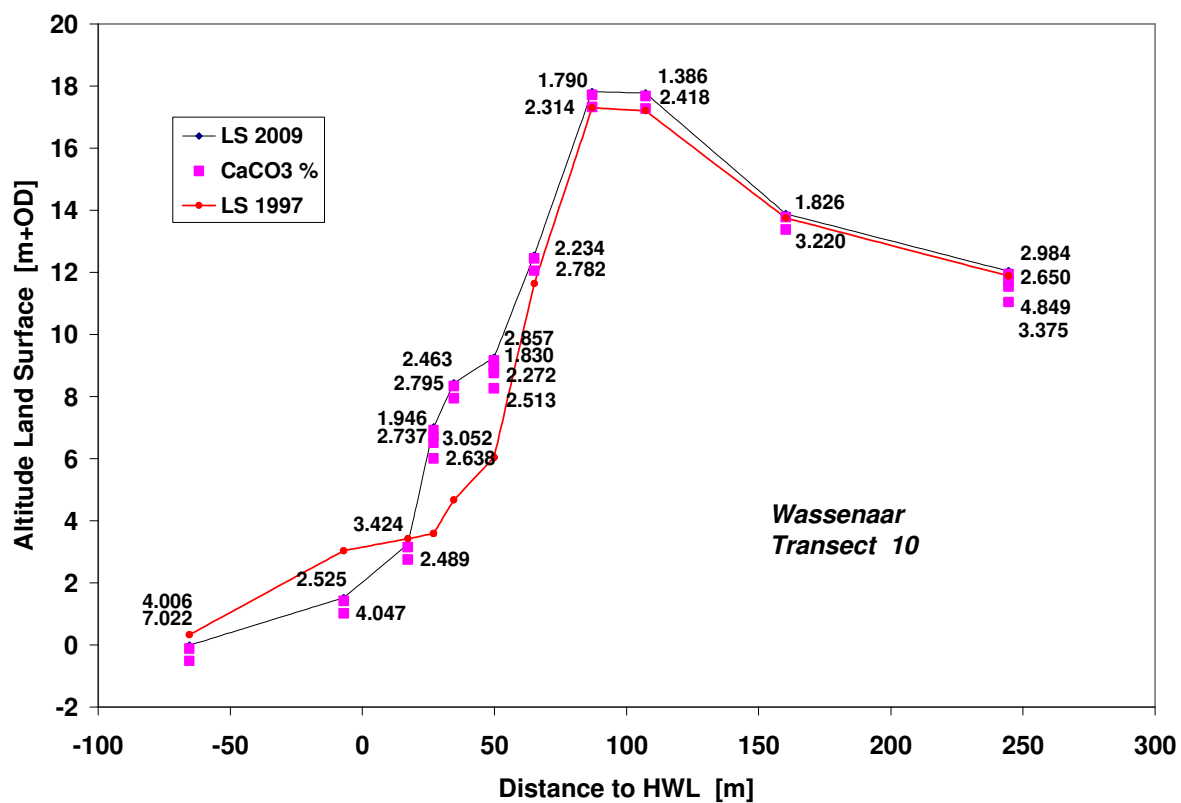
Figuur 4.2. Plot van kalkgehalten langs de transecten 3 en 4 in kalkarme duinen op resp. Texel (De Hors) en bij Groote Keeten.
 N.B.: Het kalkgehalte wijst erop dat de fijne overstuiving bij het op 2 na laatste punt nog een rol kan spelen en bij de laatste 2 meetpunten niet meer.



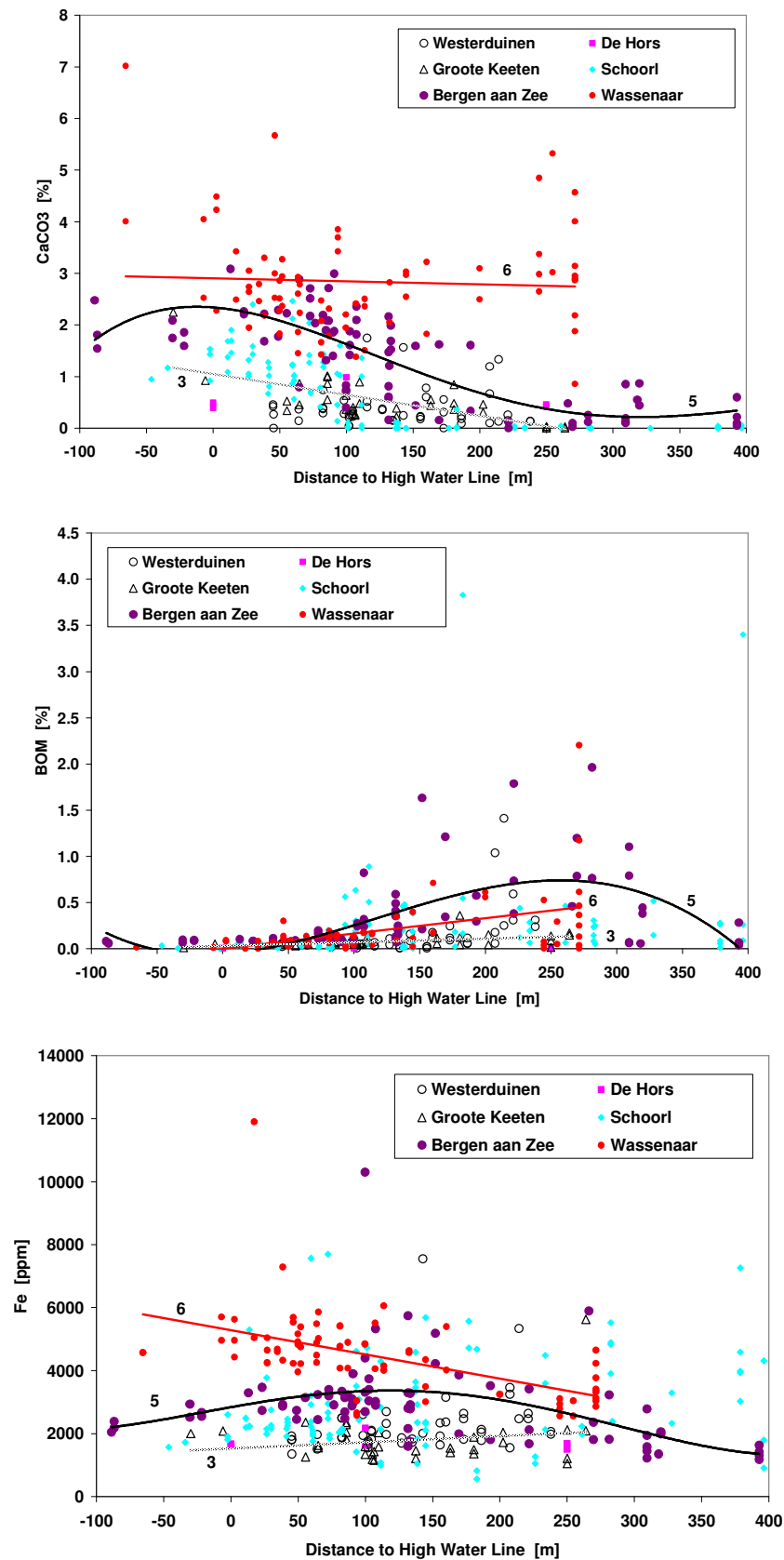
Figuur 4.3. Plot van kalkgehalten langs de transecten 5 en 6 in kalkarme duinen bij Schoorl.
 N.B.: Rol van fijne overstuiving met kalkhoudend zand lijkt al binnen 270 m uitgespeeld



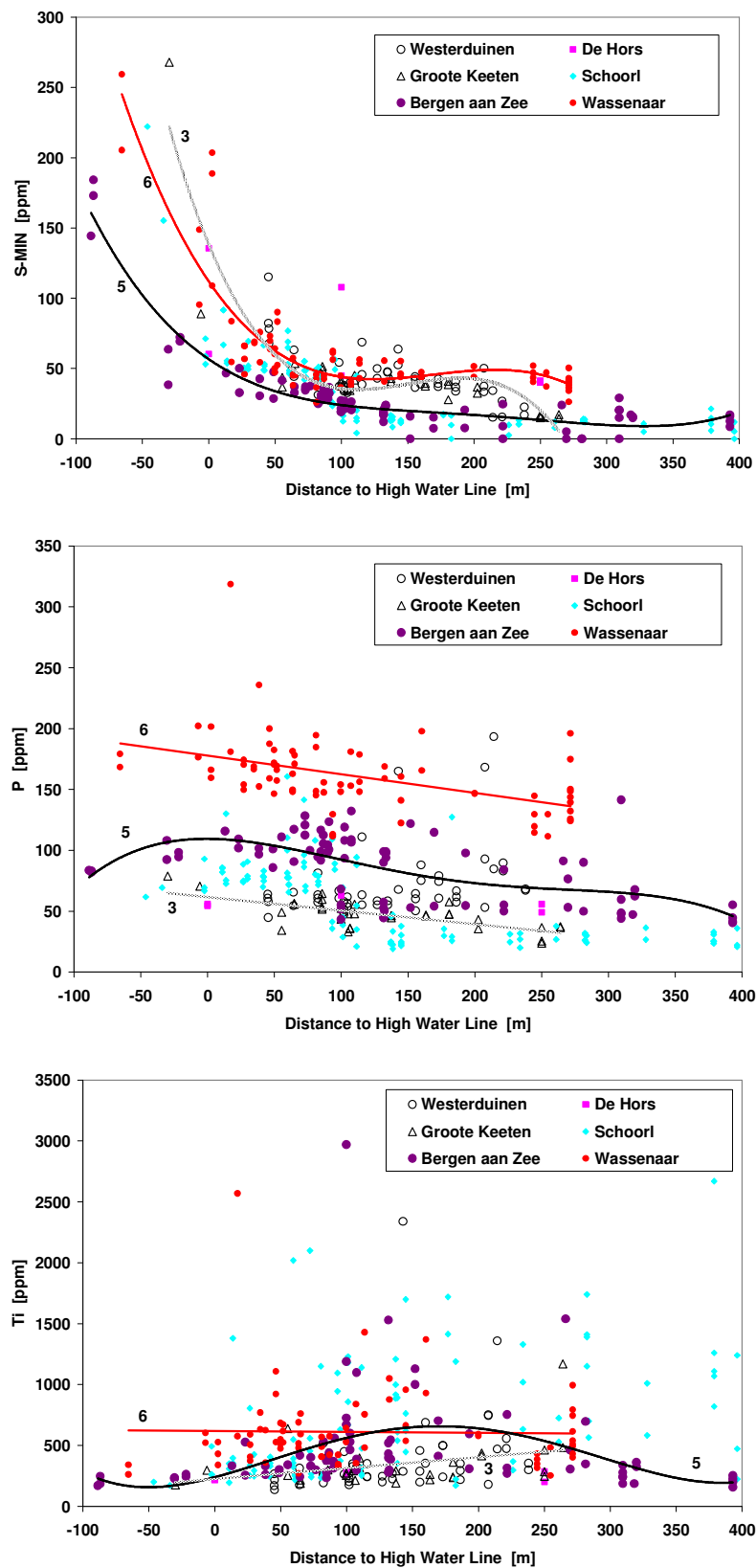
Figuur 4.4. Plot van kalkgehalten langs de transecten 7, 8 en 9 in kalkarme duinen bij Bergen aan Zee. N.B.: Rol van kalk loopt relatief ver door (300-400m), mogelijk vanwege hoge en steile zeereep en secundaire verstuiving vanuit de zeereep; wel complicaties tgv kalk-overgangszone.



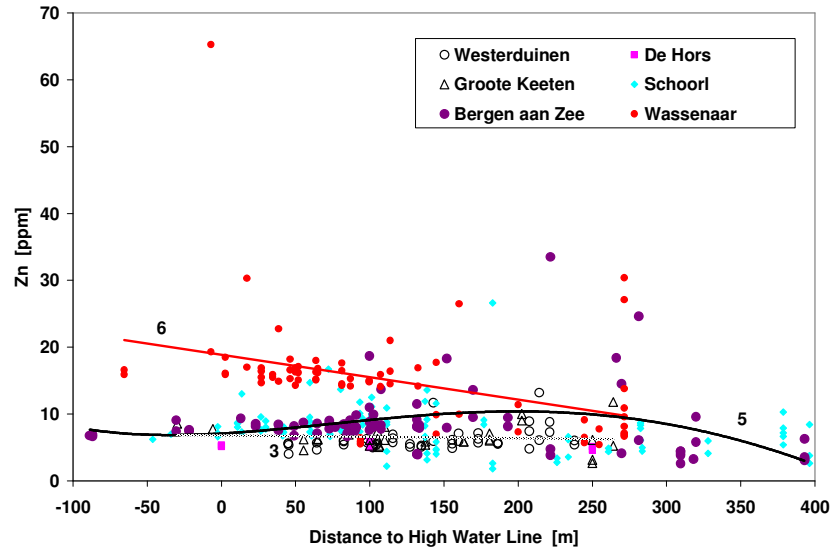
Figuur 4.5. Plot van kalkgehalten langs de transecten 10 en 11 in kalkrijke duinen bij Wassenaar. N.B.: Overstuiving met gesuppleerd zand heeft lager kalkgehalte.



Figuur 4.6. Plot van kalk, BOM en Fe tegen de afstand tot de HWL op de 6 locaties. Trendlijnen alleen voor gelijk gekleurde meetpunten (3 = Groote Keeten; 5 = Bergen; 6 = Wassenaar).



Figuur 4.7. Plot van anorganisch S, P-totaal en Ti tegen de afstand tot de HWL op de 6 locaties. Trendlijnen alleen voor gelijk gekleurde meetpunten (3 = Groote Keeten; 5 = Bergen; 6 = Wassenaar).



Figuur 4.8. Plot van Zn tegen de afstand tot de HWL op de 6 locaties. Trendlijnen alleen voor gelijk gekleurde meetpunten (3 = Groote Keeten; 5 = Bergen; 6 = Wassenaar).

4.4 Correlatiematrix

Pearson's lineaire correlatiematrix is weergegeven in 2 delen, in resp. Tabel 4.6 (hoofdc componenten en korrelgrootteverdeling) en 4.7 (spore-elementen).

Uit deze correlatiematrix laten zich 6 clusters destilleren met onderling grote lineaire afhankelijkheid (Fig.4.9). Het betreft associaties van elementen die voorkomen in resp. Al-silicaten, carbonaten (kalk), Ti-mineralen zoals TiO_2 (rutil, anataas of brookiet), $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ (ilmeniet), CaTiO_3 (perovskiet), en titaniet of sfeen ($\text{CaTiAlFe}^{3+}\text{SiO}_5\text{F}$) en geassocieerde mineralen, ferri(hydr)oxiden, organische stof en Mg-silicaten. Bepaalde elementen komen in meerdere clusters voor, zoals P in kalk, ferri(hydr)oxiden, organische stof en Mg-silicaten, en Fe in Ti-mineralen en ferri(hydr)oxiden. Het beeld in Fig.4.9 is geenszins compleet. Zo komt Fe beslist ook in Al-silicaten voor, Ca in Ca-silicaten en Ca + P in apatiet.

Van vooral titaniet, titaanaugiet, hornblende en magnetiet is bekend dat deze mineralen vrij veel lanthaniden bevatten.

Al-Silicaten											
Al	Na	K	Mg	Ba	Cs	Rb	Ti				
Carbonaten (kalk)											
Ca	Sr	Mg	P								
Ti-mineralen + associaties											
Ti	Fe	Mn	RE	Cr	Cu	Nb	Th	U	Zr		
Fe-(hydr)oxiden											
Fe	Al	P	As	Co	Ga	Li	Sn	V	Zn		
Organische stof											
C	N	P	S								
Mg-silicaten ?											
Mg	P	As	Co	Cs	Li	Ni	V	Sr	Ti		

Figuur 4.9. De belangrijkste clusters van onderling zeer sterk, lineair correlerende elementen, zoals afgeleid uit de correlatiematrix in Tabel 4.6 en 4.7. RE = Rare Earth Elements.

Tabel 4.6. Pearson lineaire correlatiematrix, deel 1: hoofdcomponenten en korrelgrootteverdeling.

	Dist	C	N	<2	<16	<32	P50	P90	Sort	Mean	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	S	P	Ti
Dist	1																				
C	0.20	1.00																			
N	0.09	0.89	1.00																		
<2	0.41	0.50	0.44	1.00																	
<16	0.38	0.52	0.48	0.96	1.00																
<32	0.37	0.52	0.48	0.93	1.00	1.00															
P50	-0.28	-0.29	-0.26	-0.60	-0.58	-0.57	1.00														
P90	-0.21	-0.25	-0.22	-0.50	-0.47	-0.47	0.95	1.00													
Sort	0.26	0.30	0.30	0.63	0.72	0.72	-0.10	0.05	1.00												
Mean	-0.27	-0.30	-0.27	-0.59	-0.58	-0.57	0.99	0.98	-0.08	1.00											
Al	-0.03	0.05	0.15	0.23	0.26	0.26	-0.39	-0.30	0.22	-0.37	1.00										
Na	-0.08	-0.02	0.06	0.13	0.17	0.17	-0.28	-0.20	0.17	-0.26	0.91	1.00									
K	-0.03	-0.05	0.04	0.14	0.17	0.17	-0.20	-0.08	0.25	-0.16	0.89	0.91	1.00								
Ca	-0.30	-0.11	-0.01	-0.12	-0.06	-0.06	0.00	0.08	-0.04	0.71	0.70	0.62	1.00								
Mg	-0.29	0.00	0.10	-0.03	0.02	0.03	-0.17	-0.15	0.04	-0.17	0.80	0.72	0.56	0.81	1.00						
Fe	-0.22	0.10	0.18	-0.03	0.01	0.02	-0.06	-0.05	0.08	-0.07	0.48	0.24	0.14	0.52	0.76	1.00					
Mn	-0.09	0.21	0.22	0.06	0.07	0.07	-0.16	-0.17	0.00	-0.17	0.08	-0.19	-0.31	0.13	0.34	0.81	1.00				
Si	0.24	0.04	-0.07	0.00	-0.05	-0.06	0.17	0.10	-0.14	0.15	-0.87	-0.81	-0.74	-0.96	-0.90	-0.62	-0.20	1.00			
S	-0.23	0.24	0.32	0.01	0.05	0.06	0.13	0.21	0.22	0.15	0.37	0.56	0.42	0.45	0.42	0.21	-0.02	-0.47	1.00		
P	-0.23	0.08	0.23	0.03	0.10	0.11	-0.06	-0.01	0.24	-0.06	0.80	0.71	0.67	0.81	0.89	0.68	0.17	-0.89	0.46	1.00	
Ti	-0.06	0.20	0.22	0.09	0.10	0.11	-0.19	-0.18	0.03	-0.20	0.11	-0.17	-0.29	0.14	0.38	0.81	0.97	-0.22	-0.02	0.22	1.00
As	-0.29	-0.10	0.00	-0.18	-0.13	-0.12	0.14	0.17	0.10	0.14	0.66	0.60	0.57	0.72	0.82	0.69	0.18	-0.79	0.39	0.88	0.20
B	-0.02	0.09	0.12	0.06	0.10	0.11	-0.14	-0.14	0.02	-0.14	0.07	0.02	-0.09	0.09	0.13	0.27	0.34	-0.11	0.00	0.08	0.34
Ba	-0.03	-0.04	0.05	0.10	0.13	0.13	-0.15	-0.05	0.22	-0.12	0.77	0.79	0.87	0.52	0.46	0.12	-0.27	-0.63	0.36	0.57	-0.25
Be	-0.11	-0.02	0.09	0.11	0.14	0.15	-0.26	-0.21	0.15	-0.25	0.83	0.79	0.75	0.68	0.74	0.39	-0.05	-0.78	0.31	0.76	-0.01
Bi	0.13	0.21	0.22	0.25	0.25	0.25	-0.14	-0.10	0.24	-0.14	0.35	0.28	0.27	0.20	0.26	0.15	-0.29	0.14	0.30	0.17	
Cd	0.09	0.66	0.67	0.37	0.41	0.42	-0.30	-0.27	0.22	-0.31	0.12	0.00	-0.04	-0.02	0.13	0.28	0.38	-0.07	0.23	0.14	0.37
Ce	-0.07	0.15	0.20	0.09	0.11	0.11	-0.17	-0.15	0.07	-0.17	0.26	-0.01	-0.12	0.26	0.52	0.83	0.85	-0.35	0.05	0.40	0.93
Co	-0.29	-0.03	0.09	-0.13	-0.07	-0.05	0.09	0.12	0.12	0.09	0.69	0.54	0.52	0.71	0.87	0.84	0.39	-0.80	0.37	0.89	0.41
Cr	-0.13	0.15	0.19	0.05	0.06	0.07	-0.16	-0.17	0.01	-0.17	0.23	-0.03	-0.16	0.27	0.54	0.87	0.91	-0.35	0.03	0.37	0.93
Cs	-0.13	-0.02	0.08	0.06	0.11	0.11	-0.12	-0.03	0.25	-0.10	0.87	0.85	0.93	0.70	0.67	0.35	-0.14	-0.81	0.43	0.80	-0.12
Cu	-0.16	0.41	0.46	0.20	0.22	0.22	-0.27	-0.26	0.14	-0.28	0.34	0.11	0.01	0.33	0.54	0.79	0.78	-0.43	0.19	0.47	0.80
Dy	-0.10	0.18	0.23	0.09	0.12	0.13	-0.20	-0.19	0.07	-0.21	0.31	0.02	-0.09	0.31	0.56	0.89	0.93	-0.41	0.07	0.42	0.96
Er	-0.08	0.19	0.22	0.08	0.10	0.10	-0.19	-0.18	0.03	-0.19	0.16	-0.13	-0.24	0.17	0.40	0.83	0.98	-0.25	-0.01	0.24	0.98
Eu	-0.24	0.11	0.22	0.09	0.15	0.15	-0.23	-0.17	0.16	-0.22	0.69	0.47	0.39	0.67	0.83	0.86	0.59	-0.77	0.29	0.80	0.67
Ga	-0.03	0.15	0.23	0.27	0.30	0.31	-0.42	-0.34	0.22	-0.41	0.93	0.75	0.69	0.65	0.83	0.70	0.40	-0.83	0.31	0.77	0.43
Gd	-0.12	0.13	0.21	0.09	0.12	0.13	-0.19	-0.16	0.11	-0.19	0.45	0.18	0.08	0.45	0.68	0.89	0.79	-0.55	0.15	0.60	0.87
Hf	-0.07	0.19	0.20	0.04	0.05	0.05	-0.10	-0.09	0.03	-0.10	0.00	-0.26	-0.34	0.04	0.24	0.73	0.92	-0.10	-0.02	0.12	0.92
Ho	-0.08	0.19	0.23	0.09	0.11	0.12	-0.20	-0.19	0.05	-0.21	0.23	-0.06	-0.18	0.23	0.47	0.86	0.96	-0.32	0.02	0.32	0.97
In	-0.06	0.24	0.26	0.24	0.27	0.28	-0.21	-0.15	0.24	-0.21	0.46	0.25	0.19	0.33	0.57	0.75	0.64	-0.46	0.19	0.51	0.67
La	-0.06	0.16	0.20	0.09	0.11	0.11	-0.17	-0.15	0.06	-0.17	0.24	-0.04	-0.15	0.24	0.50	0.82	0.86	-0.33	0.04	0.37	0.94
Li	-0.23	-0.11	0.02	-0.16	-0.10	-0.09	0.18	0.21	0.17	0.18	0.71	0.63	0.69	0.68	0.72	0.59	0.10	-0.77	0.38	0.83	0.10
Lu	-0.05	0.20	0.21	0.08	0.09	0.09	-0.17	-0.17	0.01	-0.18	0.05	-0.22	-0.33	0.07	0.29	0.77	0.99	-0.15	-0.05	0.12	0.96
Mo	0.09	0.35	0.32	0.28	0.32	0.33	-0.10	-0.07	0.37	-0.11	0.27	0.17	0.09	0.19	0.38	0.48	0.37	-0.28	0.24	0.38	0.39
Nb	-0.06	0.22	0.24	0.11	0.12	0.13	-0.19	-0.19	0.05	-0.20	0.16	-0.12	-0.23	0.18	0.41	0.82	0.95	-0.26	0.01	0.27	0.97
Nd	-0.08	0.15	0.20	0.09	0.11	0.12	-0.17	-0.15	0.09	-0.18	0.33	0.05	-0.06	0.32	0.57	0.85	0.83	-0.42	0.08	0.47	0.91
Ni	-0.26	0.00	0.10	-0.04	0.01	0.02	-0.08	-0.08	0.06	-0.09	0.79	0.72	0.63	0.74	0.94	0.67	0.18	-0.84	0.37	0.88	0.21
Pb	0.02	0.53	0.58	0.37	0.40	0.40	-0.23	-0.15	0.43	-0.23	0.54	0.41	0.43	0.36	0.47	0.49	0.28	-0.49	0.39	0.60	0.30
Pr	-0.07	0.15	0.20	0.09	0.11	0.12	-0.17	-0.15	0.08	-0.18	0.30	0.02	-0.09	0.28	0.54	0.84	0.84	-0.38	0.06	0.43	0.93
Rb	-0.02	-0.03	0.06	0.15	0.18	0.17	-0.21	-0.10	0.25	-0.18	0.89	0.90	0.99	0.61	0.57	0.17	-0.28	-0.74	0.41	0.67	-0.25
Rh	-0.22	-0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	-0.11	-0.07	0.07	-0.10	0.57	0.56	0.52	0.63	0.57	0.35	0.07	-0.65	0.37	0.55	0.09
Sb	-0.01	0.21	0.26	0.13	0.15	0.16	-0.15	-0.12	0.12	-0.15	0.29	0.18	0.16	0.21	0.29	0.34	0.25	-0.28	0.13	0.33	0.29
Sc	-0.07	0.20	0.22	0.11	0.12	0.13	-0.21	-0.21	0.03	-0.22	0.17	-0.11	-0.24	0.16	0.42	0.84	0.98	-0.26	-0.01	0.25	0.98
Sm	-0.10	0.13	0.20	0.09	0.12	0.13	-0.18	-0.15	0.11	-0.18	0.41	0.14	0.04	0.40	0.64	0.87	0.78	-0.50	0.12	0.56	0.88
Sn	-0.15	0.40	0.45	0.22	0.27	0.28	-0.24	-0.19	0.25	-0.24	0.56	0.35	0.27	0.48	0.71	0.83	0.64	-0.61	0.36	0.70	0.67
Sr	-0.23	-0.07	0.04	-0.03	0.03	0.03	-0.12	-0.03	0.15	-0.09	0.82	0.80	0.74	0.97	0.83	0.52	0.09	-0.98	0.48	0.84	0.11
Ta	0.02	0.20	0.23	0.23	0.26	0.26	-0.11	-0.08	0.38	-0.12	0.27	0.08	0.06	0.22	0.37	0.56	0.50	-0.30	0.10	0.39	0.53
Tb	-0.11	0.16	0.22	0.09	0.12	0.13	-0.20	-0.17	0.09	-0.20	0.39	0.11	0.00	0.38	0.63	0.90	0.86	-0.49	0.11	0.52	0.92
Th	-0.09	0.12	0.17	0.06	0.08	0.08	-0.13	-0.11	0.07	-0.13	0.30	0.03	-0.08	0.29	0.55	0.85	0.83	-0.39	0.08	0.44	0.91
Tl	-0.10	0.00	0.09	0.09	0.12	0.12	-0.18	-0.07	0.20	-0.14	0.81	0.81	0.89	0.61	0.56	0.23	-0.19	-0.72	0.43	0.68	-0.17
Tm	-0.07	0.20	0.22	0.08	0.09	0.10	-0.18	-0.18	0.02	-0.19	0.11	-0.17	-0.28	0.13	0.36	0.81	0.99	-0.21	-0.02	0.19	0.97
U	-0.13	0.12	0.20	0.05	0.09	0.10	-0.13	-0.10	0.12	-0.13	0.41	0.15	0.06	0.43	0.64	0.88	0.78	-0.52	0.17	0.58	0.84
V	-0.25	0.06	0.15	-0.05	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.12	-0.03	0.63	0.44	0.37	0.66	0.88	0.93	0.55	-0.76	0.31	0.87	0.58
W	-0.13	0.24	0.29	0.13	0.17	0.18	-0.20	-0.17	0.14	-0.20	0.46	0.26	0.16	0.44	0.67	0.78	0.60	-0.54	0.21	0.64	0.66
Y	-0.10	0.19	0.23	0.09	0.11	0.12	-0.19	-0.19	0.05	-0.20	0.23	-0.05	-0.17	0.24	0.48	0.87	0.97	-0.33	0.03	0.33	0.97
Yb	-0.05	0.19	0.21	0.08	0.09	0.10	-0.17	-0.17	0.02	-0.18	0.09	-0.19	-0.30	0.10	0.33	0					

Tabel 4.7. Pearson lineaire correlatiematrix, deel 2: spore-elementen.

	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	In	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Rh	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr				
As	1.00																																																		
B	0.23	1.00																																																	
Ba	0.53	0.09	1.00																																																
Be	0.64	0.01	0.65	1.00																																															
Bi	0.22	0.05	0.20	0.25	1.00																																														
Cd	0.01	0.10	-0.05	0.02	0.25	1.00																																													
Ce	0.34	0.29	-0.12	0.15	0.23	0.31	1.00																																												
Co	0.92	0.11	0.44	0.64	0.29	0.15	0.53	1.00																																											
Cr	0.35	0.29	-0.15	0.11	0.21	0.33	0.92	0.55	1.00																																										
Cs	0.72	-0.03	0.80	0.76	0.31	0.01	0.03	0.69	0.01	1.00																																									
Cu	0.38	0.28	0.01	0.26	0.26	0.53	0.77	0.54	0.80	0.18	1.00																																								
Dy	0.37	0.32	-0.09	0.18	0.25	0.36	0.96	0.58	0.96	0.08	0.82	1.00																																							
Er	0.22	0.34	-0.21	0.02	0.19	0.37	0.91	0.45	0.95	-0.07	0.80	0.97	1.00																																						
Eu	0.68	0.24	0.33	0.57	0.32	0.26	0.80	0.81	0.75	0.54	0.73	0.81	0.67	1.00																																					
Ga	0.64	0.16	0.60	0.73	0.39	0.26	0.55	0.75	0.53	0.74	0.58	0.60	0.48	0.84	1.00																																				
Gd	0.51	0.28	0.06	0.34	0.28	0.31	0.96	0.69	0.90	0.24	0.78	0.95	0.86	0.91	0.69	1.00																																			
Hf	0.15	0.29	-0.28	-0.12	0.17	0.36	0.82	0.35	0.90	-0.18	0.72	0.88	0.92	0.54	0.31	0.75	1.00																																		
Ho	0.29	0.33	-0.16	0.09	0.22	0.37	0.93	0.51	0.96	0.00	0.82	0.99	0.99	0.74	0.54	0.91	0.91	1.00																																	
In	0.45	0.24	0.11	0.31	0.46	0.42	0.69	0.61	0.68	0.32	0.67	0.74	0.68	0.71	0.65	0.73	0.58	0.71	1.00																																
La	0.32	0.29	-0.14	0.12	0.22	0.31	1.00	0.51	0.92	0.00	0.77	0.96	0.91	0.78	0.53	0.96	0.83	0.94	0.69	1.00																															
Li	0.85	0.01	0.61	0.66	0.32	-0.03	0.24	0.87	0.26	0.83	0.32	0.29	0.16	0.63	0.67	0.42	0.08	0.22	0.40	0.21	1.00																														
Lu	0.12	0.33	-0.29	-0.08	0.16	0.36	0.85	0.35	0.91	-0.17	0.75	0.93	0.99	0.57	0.38	0.78	0.93	0.97	0.63	0.86	0.07	1.00																													
Mo	0.35	0.16	0.07	0.19	0.33	0.31	0.43	0.41	0.46	0.19	0.45	0.45	0.41	0.40	0.39	0.45	0.38	0.44	0.49	0.43	0.30	0.38	1.00																												
Nb	0.23	0.33	-0.21	0.03	0.19	0.38	0.91	0.45	0.95	-0.06	0.81	0.96	0.97	0.69	0.48	0.87	0.92	0.98	0.67	0.92	0.16	0.96	0.44	1.00																											
Nd	0.40	0.28	-0.06	0.21	0.25	0.31	1.00	0.59	0.92	0.10	0.78	0.96	0.89	0.84	0.60	0.98	0.79	0.92	0.71	0.99	0.30	0.82	0.44	0.90	1.00																										
Ni	0.85	0.04	0.53	0.75	0.23	0.10	0.37	0.88	0.41	0.72	0.43	0.41	0.25	0.73	0.78	0.56	0.11	0.32	0.47	0.35	0.78	0.14	0.39	0.26	0.44	1.00																									
Pb	0.47	0.08	0.39	0.45	0.46	0.57	0.33	0.54	0.33	0.54	0.67	0.38	0.31	0.56	0.60	0.43	0.26	0.35	0.57	0.32	0.51	0.24	0.42	0.33	0.37	0.47	1.00																								
Pr	0.36	0.29	-0.09	0.18	0.24	0.31	1.00	0.56	0.92	0.06	0.77	0.96	0.90	0.82	0.57	0.97	0.81	0.93	0.70	1.00	0.27	0.84	0.43	0.91	1.00	0.40	0.35	1.00																							
Rb	0.57	-0.09	0.86	0.75	0.27	-0.02	-0.09	0.53	-0.13	0.93	0.04	-0.06	-0.20	0.41	0.72	0.11	-0.30	-0.14	0.20	-0.12	0.71	-0.29	0.11	-0.19	-0.03	0.64	-0.06	1.00																							
Rh	0.47	-0.01	0.44	0.52	0.17	0.04	0.17	0.48	0.17	0.55	0.27	0.22	0.12	0.46	0.53	0.31	0.02	0.16	0.30	0.16	0.48	0.05	0.14	0.12	0.22	0.53	0.31	0.19	0.52	1.00																					
Sb	0.30	0.29	0.17	0.20	0.25	0.28	0.36	0.31	0.32	0.22	0.39	0.35	0.29	0.42	0.35	0.39	0.24	0.32	0.35	0.35	0.27	0.25	0.28	0.32	0.38	0.25	0.40	0.37	0.16	0.09	1.00																				
Sc	0.23	0.34	-0.21	0.03	0.19	0.37	0.91	0.45	0.95	-0.07	0.80	0.97	0.99	0.68	0.49	0.86	0.92	0.99	0.69	0.91	0.16	0.98	0.42	0.97	0.89	0.27	0.31	0.90	-0.20	0.12	0.29	1.00																			
Sm	0.47	0.27	0.02	0.30	0.27	0.30	0.96	0.65	0.90	0.19	0.77	0.94	0.85	0.89	0.66	0.99	0.76	0.90	0.72	0.97	0.37	0.77	0.44	0.87	0.99	0.51	0.41	0.99	0.06	0.27	0.39	0.86	1.00																		
Sn	0.59	0.20	0.22	0.44	0.38	0.57	0.72	0.75	0.73	0.44	0.84	0.77	0.68	0.83	0.74	0.80	0.60	0.73	0.78	0.71	0.53	0.61	0.54	0.71	0.75	0.64	0.79	0.74	0.29	0.37	0.43	0.69	0.78	1.00																	
Sr	0.74	0.08	0.63	0.75	0.26	0.02	0.25	0.73	0.24	0.79	0.33	0.30	0.15	0.69	0.75	0.45	0.00	0.22	0.38	0.23	0.73	0.04	0.22	0.15	0.32	0.78	0.43	0.28	0.73	0.65	0.24	0.15	0.40	0.51	1.00																
Ta	0.33	0.16	0.05	0.19	0.24	0.26	0.55	0.44	0.59	0.20	0.55	0.59	0.55	0.52	0.43	0.58	0.53	0.57	0.50	0.55	0.32	0.52	0.48	0.60	0.57	0.33	0.41	0.56	0.08	0.15	0.27	0.55	0.57	0.57	0.23	1.00															
Tb	0.45	0.30	-0.01	0.27	0.27	0.34	0.97	0.65	0.93	0.17	0.81	0.98	0.92	0.87	0.66	0.99	0.81	0.95	0.75	0.97	0.36	0.85	0.45	0.92	0.98	0.49	0.42	0.98	0.03	0.27	0.37	0.92	0.98	0.80	0.38	0.58	1.00														
Th	0.40	0.27	-0.07	0.19	0.25	0.28	0.99	0.58	0.92	0.08	0.75	0.95	0.89	0.81	0.57	0.97	0.81	0.92	0.70	0.99	0.30	0.83	0.44	0.90	0.99	0.42	0.33	0.99	-0.05	0.20	0.36	0.89	0.98	0.73	0.29	0.57	0.97	1.00													
Ti	0.59	-0.07	0.79	0.70	0.26	0.03	-0.04	0.55	-0.06	0.89	0.13	0.01	-0.13	0.45	0.68	0.16	-0.21	-0.07	0.22	-0.06	0.72	-0.21	0.12	-0.12	0.03	0.61	0.51	-0.01	0.91	0.55	0.19	-0.13	0.11	0.37	0.7																

4.5 Enkele X/Y-plots

Op basis van de correlatiematrix zijn enkele elementen geselecteerd voor X/Y-plots (Fig.4.10 – 4.15). Uit deze figuren volgen zeer goede positieve relaties ($R^2 = 0.6-0.98$) van organisch N met organisch C (Fig.4.10), van P en Sr met Ca (Fig.4.11), van Na, K, Ba, Cs en Rb met Al (Fig.4.12), van V en Sn met Fe (Fig.4.13), van Ba, Cs en Rb met K (Fig.4.13; beter dan met Al), van Mn, Th, Y, Nb en Er met Ti (Fig.4.14), en van Ni en P met Mg (Fig.4.15).

De gemiddelde C/N-verhouding volgens Fig.4.10 bedraagt 19 (gewichtsbasis), maar wordt sterk bepaald door de hoge C gehalten meer landinwaarts waar terrigeen organisch materiaal met hoge C/N-verhouding domineert.

De regressiecoëfficiënt van P met Ca bedraagt 0.0084 (Fig.4.11). Deze is beduidend hoger dan die bepaald in schelpkalk (0.0003; Stuyfzand, 1993), veel lager dan in apatiet (ca. 0.464) en lager dan de regressiecoëfficiënt van P met Mg (0.136; Fig.4.15). De hogere correlatiecoëfficiënt van P met Mg ($R^2 = 0.79$) dan met Ca ($R^2 = 0.65$) en Fe ($R^2 = 0.46$) suggereert dat een belangrijk deel van P silicaatgebonden is.

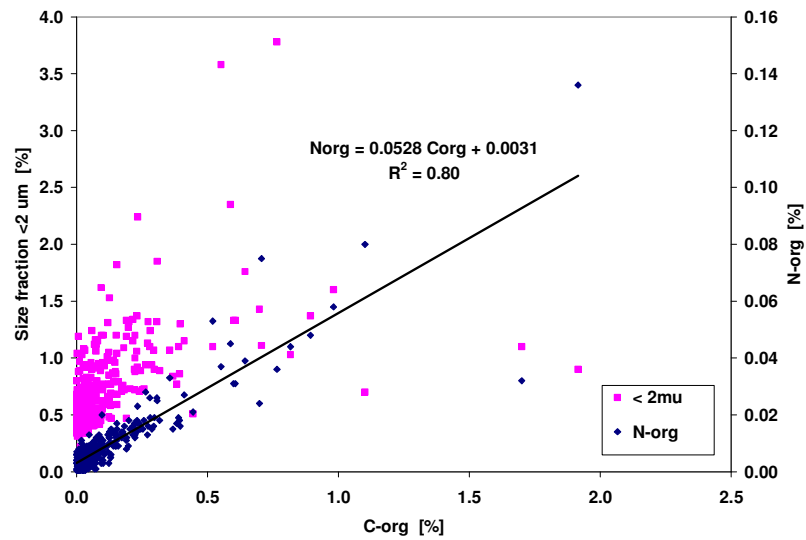
De zeer goede correlatie van Sr met Ca suggereert dat vrijwel alle Sr kalkgebonden is. De regressiecoëfficiënt van Sr met Ca bedraagt 0.004 welke vrijwel samenvalt met bepalingen aan schelpkalk (0.0044; Stuyfzand, 1993). De restterm in de regressievergelijking, 21.25, zal het gemiddelde aandeel van silicaatgebonden Sr omvatten.

De zeer goede correlaties van Na en K met Al (Fig.4.12) pleiten voor een belangrijke binding aan resp. albiet en kaliveldspaat. De lage regressiecoëfficiënten van Na met Al (0.42) in vergelijking met die van 0.85 voor albiet, en van K met Al (0.52) in vergelijking met die van 1.45 voor kaliveldspaat, houden vooral verband met het voorkomen van andere Al-silicaten. Daar komt bij dat K tevens een belangrijk bestanddeel is van kleimineraal illiet (waarin $K/Al = 0.38$).

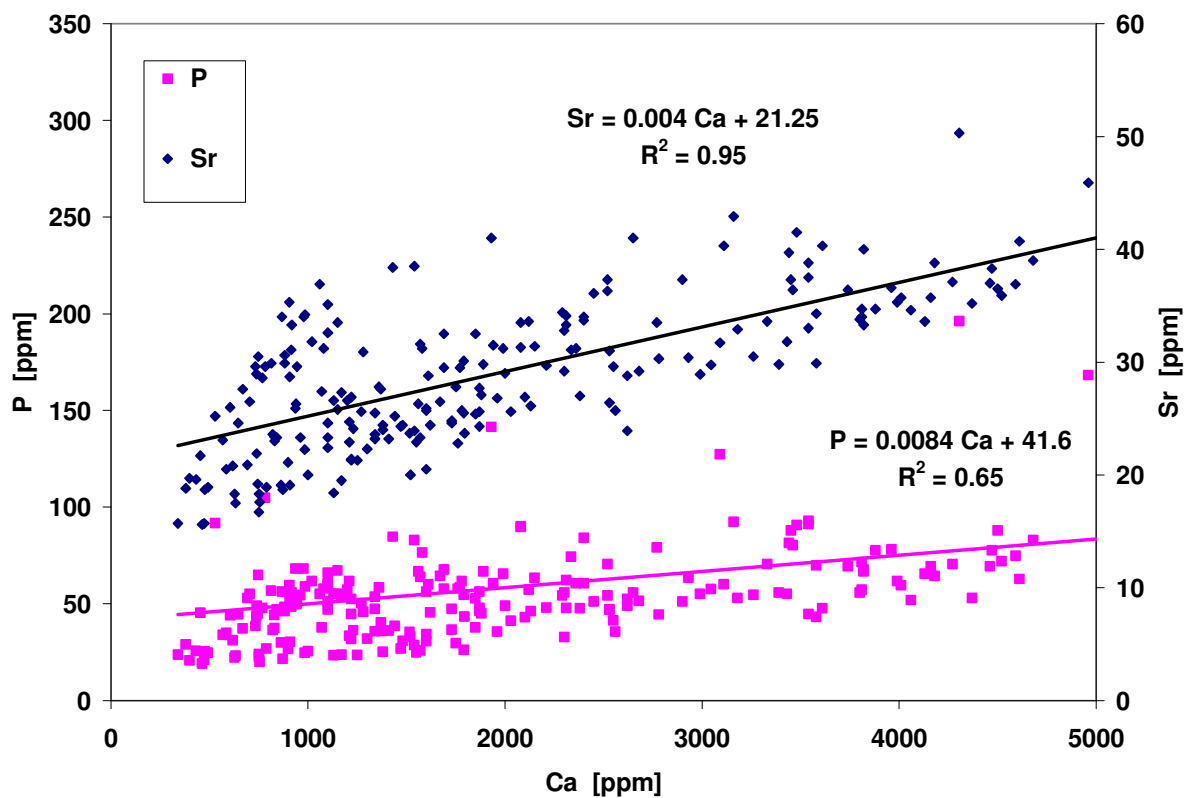
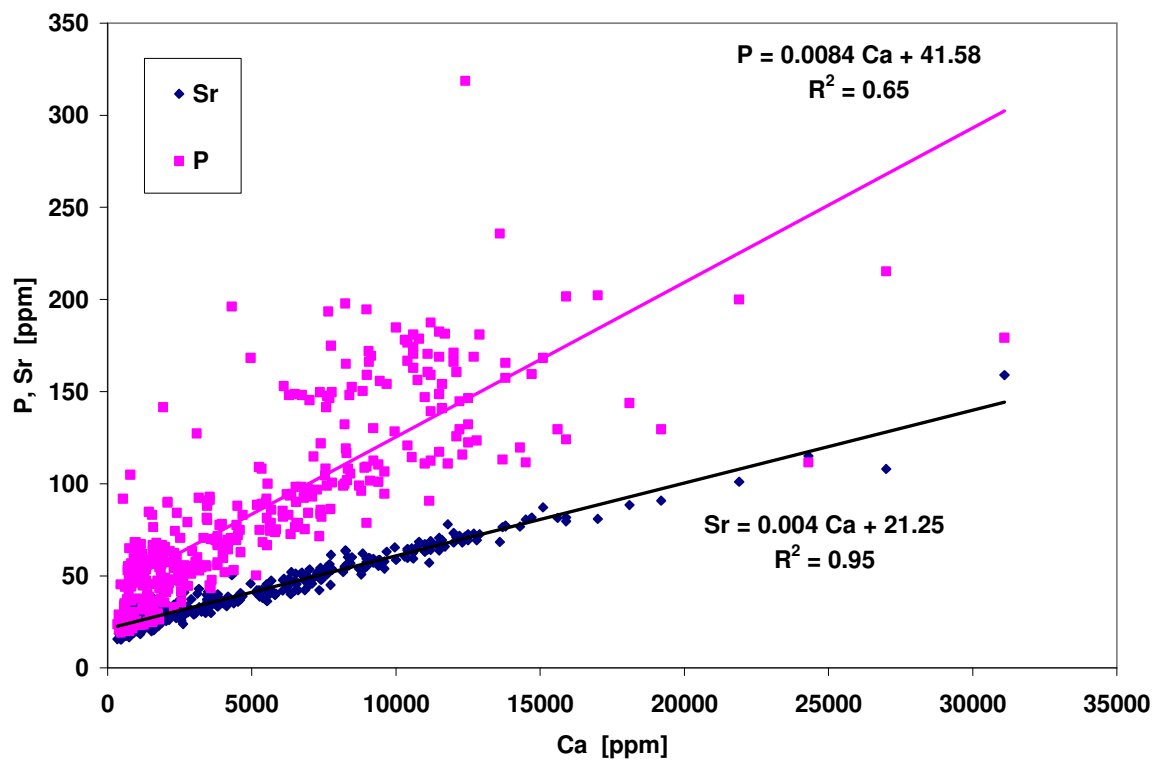
De zeer goede correlaties van Ba, Cs en Rb met K (Fig.4.13) suggereren dat deze elementen als spore-elementen in kaliveldspaat en illiet voorkomen (hetgeen overeenkomt met geochemische bepalingen; Stuyfzand, 1993).

De eveneens zeer goede correlaties van de meeste lanthaniden, Mn en Fe met Ti (Fig.4.14) maken het waarschijnlijk dat zij gezamenlijk deel uitmaken van hetzij ilmeniet, titaniet of biotiet. Ook biotiet bevat o.a. veel Fe, Mn, Ti en spore-elementen (Stuyfzand, 1993).

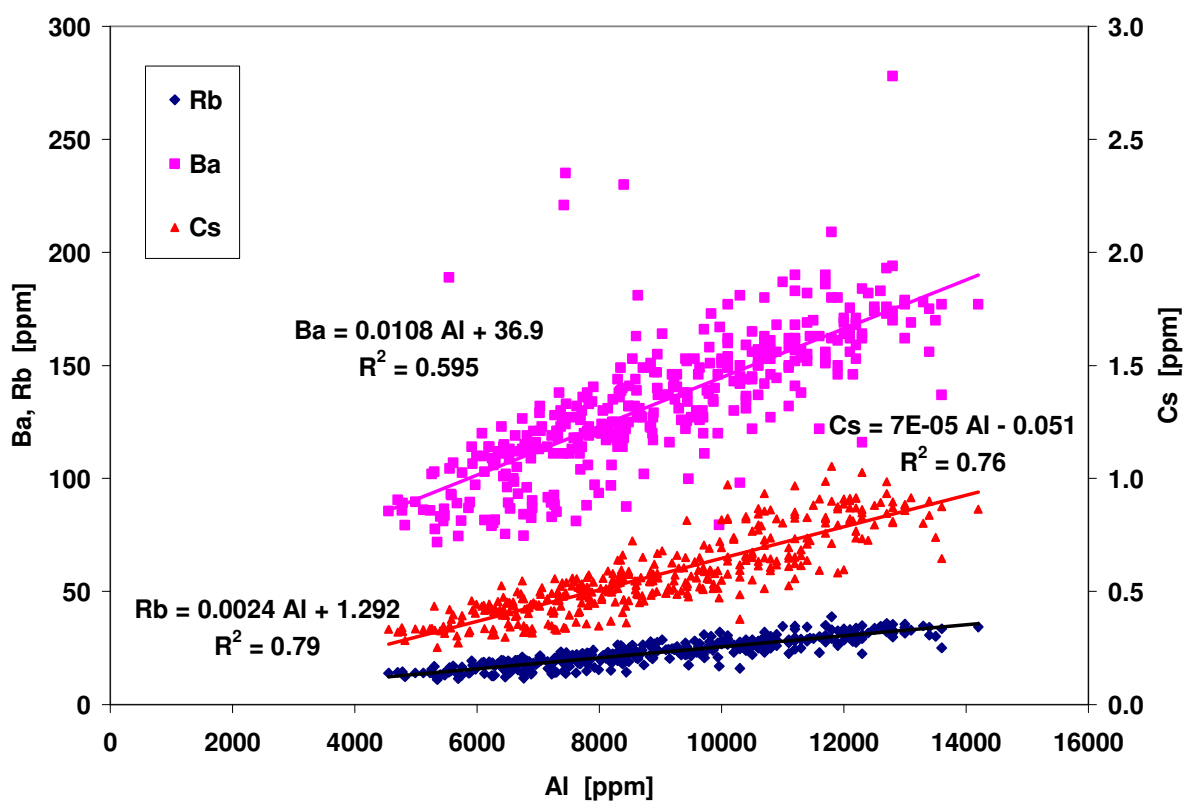
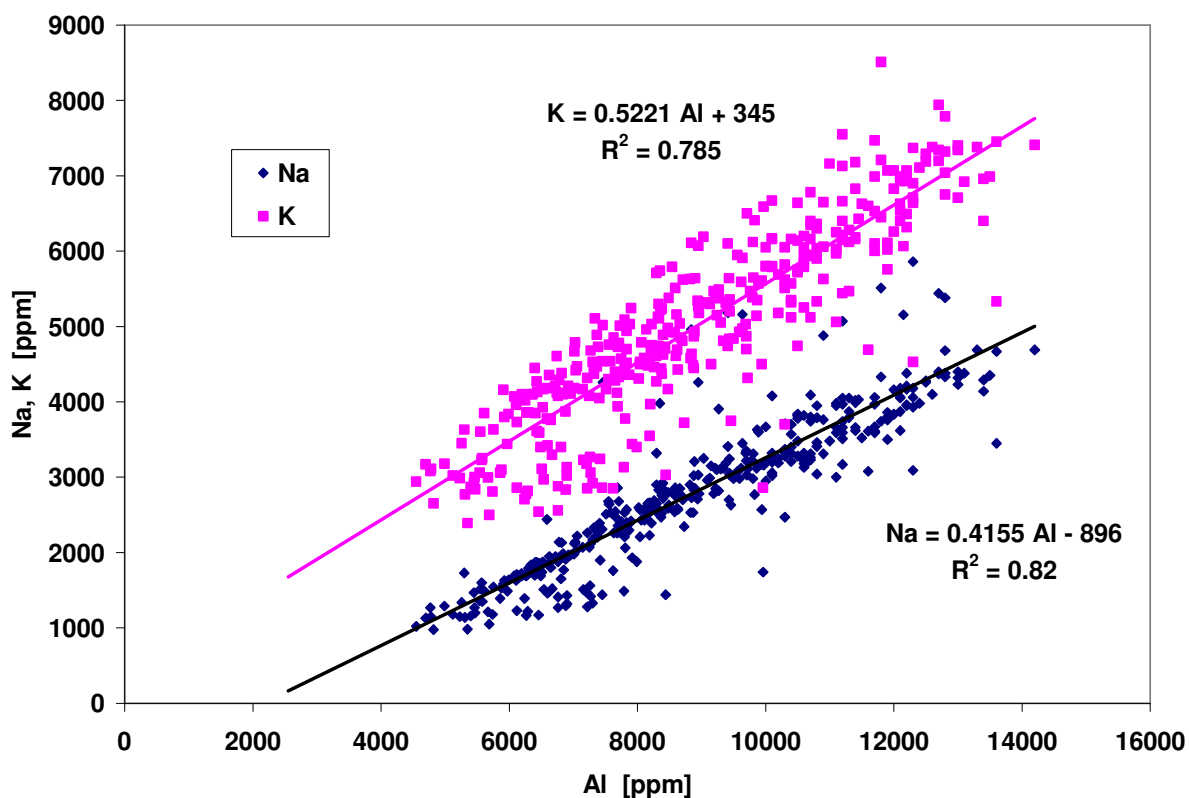
Bovengenoemde en andere relaties suggereren dat veel van genoemde elementen samen voorkomen als natuurlijk bodembestanddeel, en niet zozeer als bodemverontreiniging. Het beeld wijkt niet wezenlijk af van de clusters in Fig.4.9.



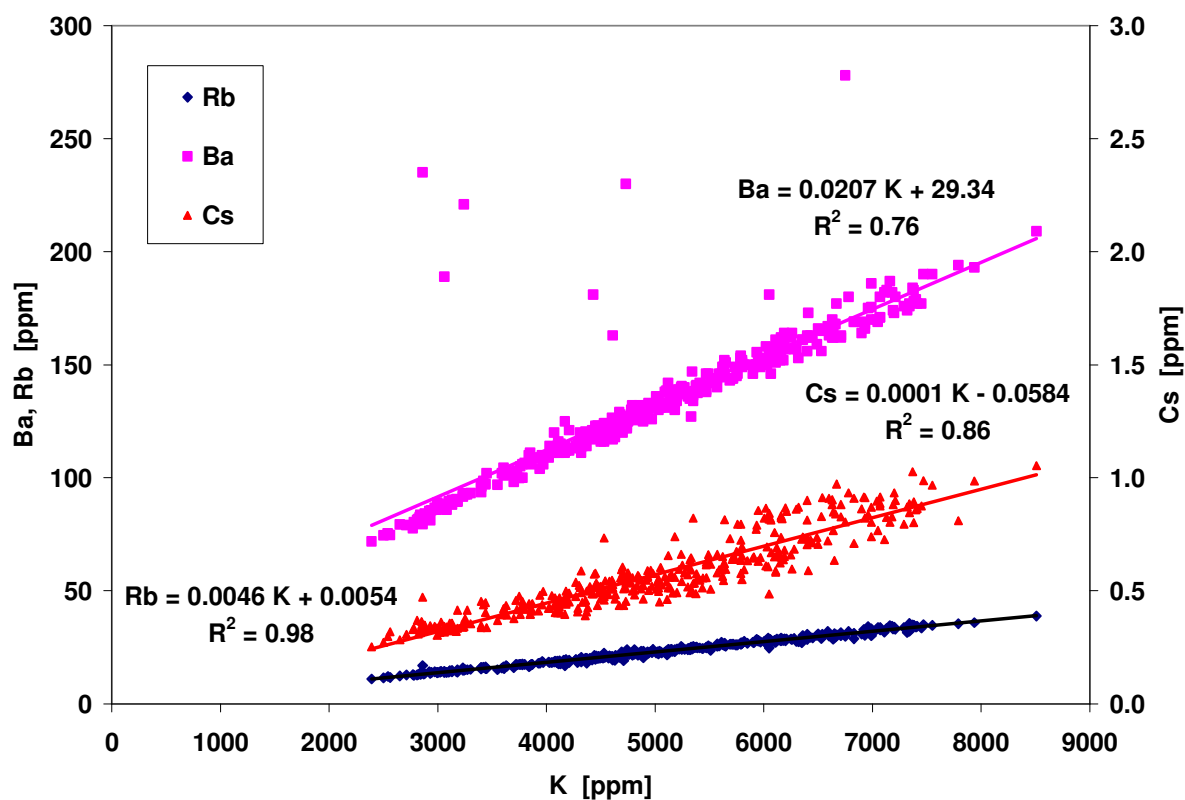
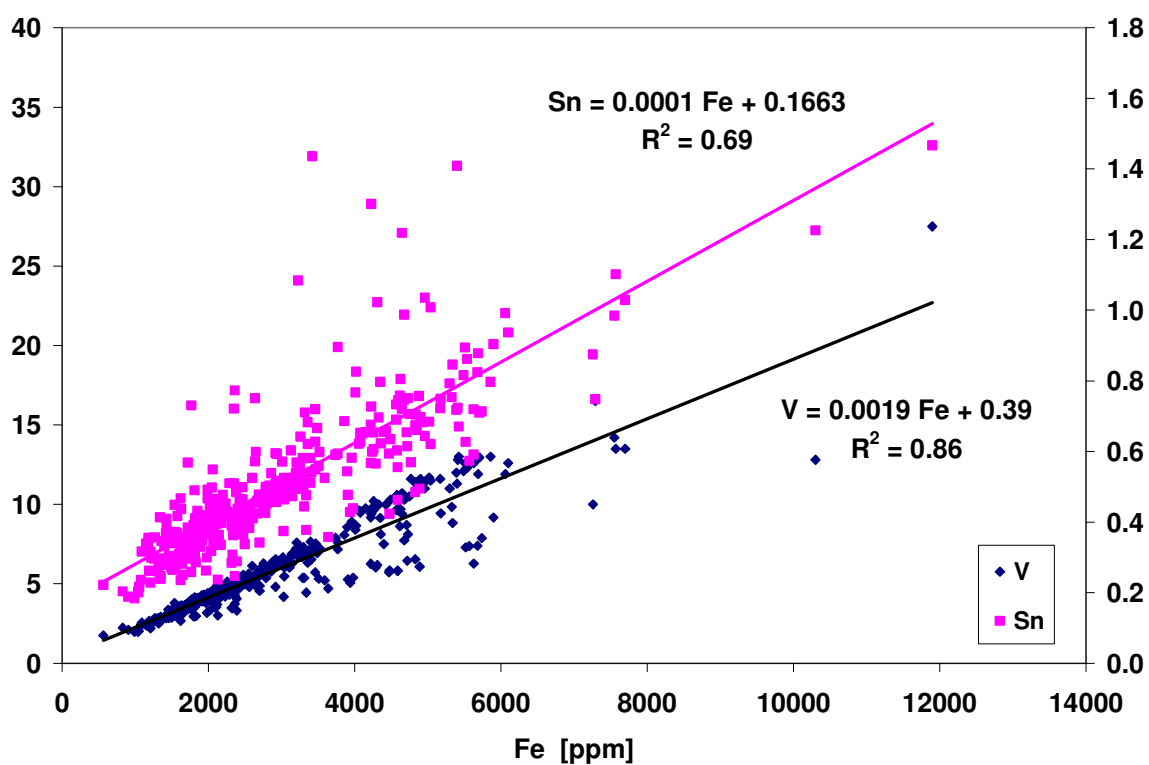
Figuur 4.10. Plot van Lutum en organisch stikstof tegen organisch koolstof (alle 366 monsters).



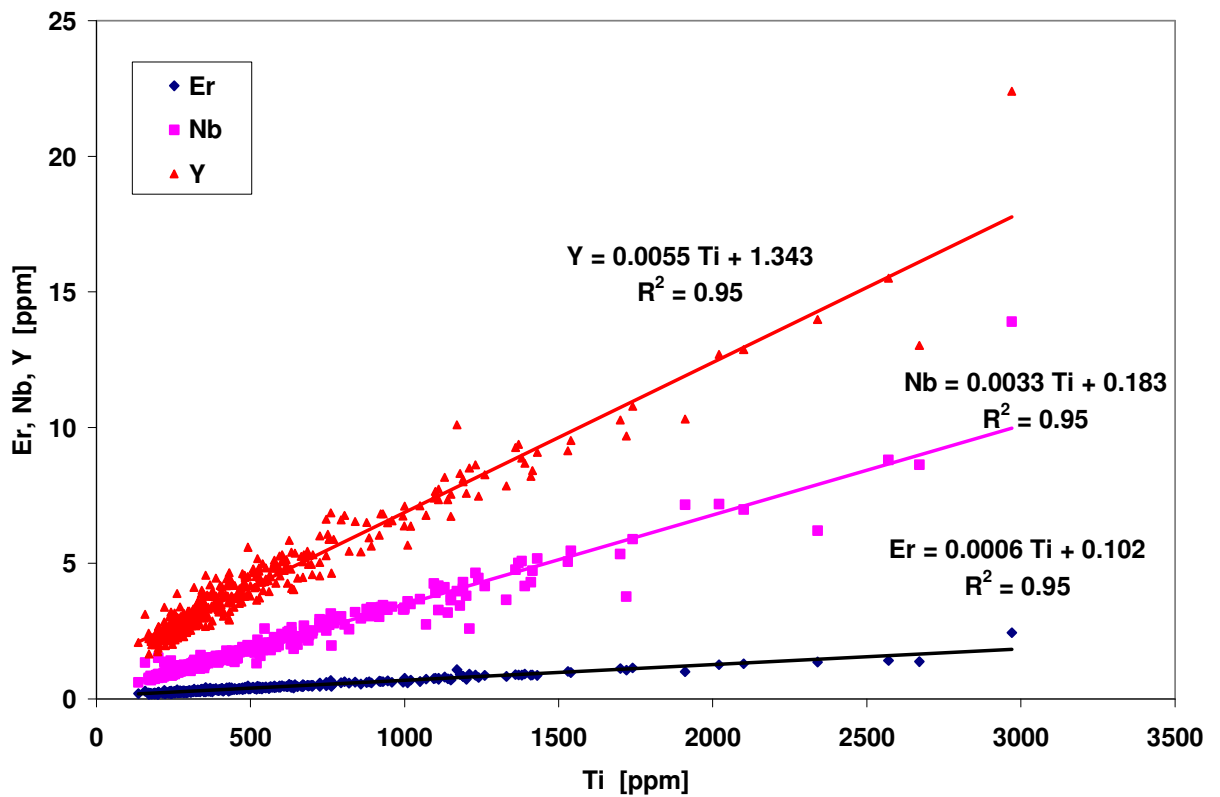
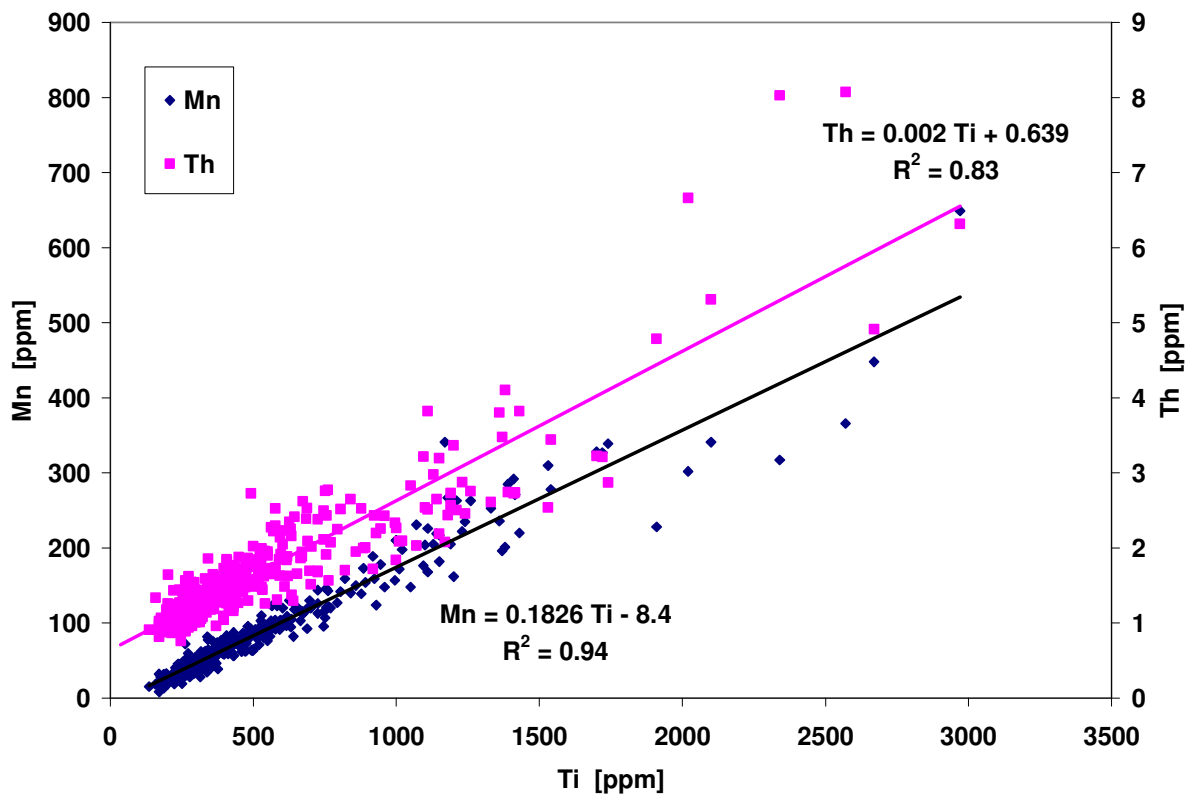
Figuur 4.11. Plot van totaal fosfor tegen totaal calcium. Boven = alle 366 monsters; Onder = uitvergoing van 0-0.5% Ca.



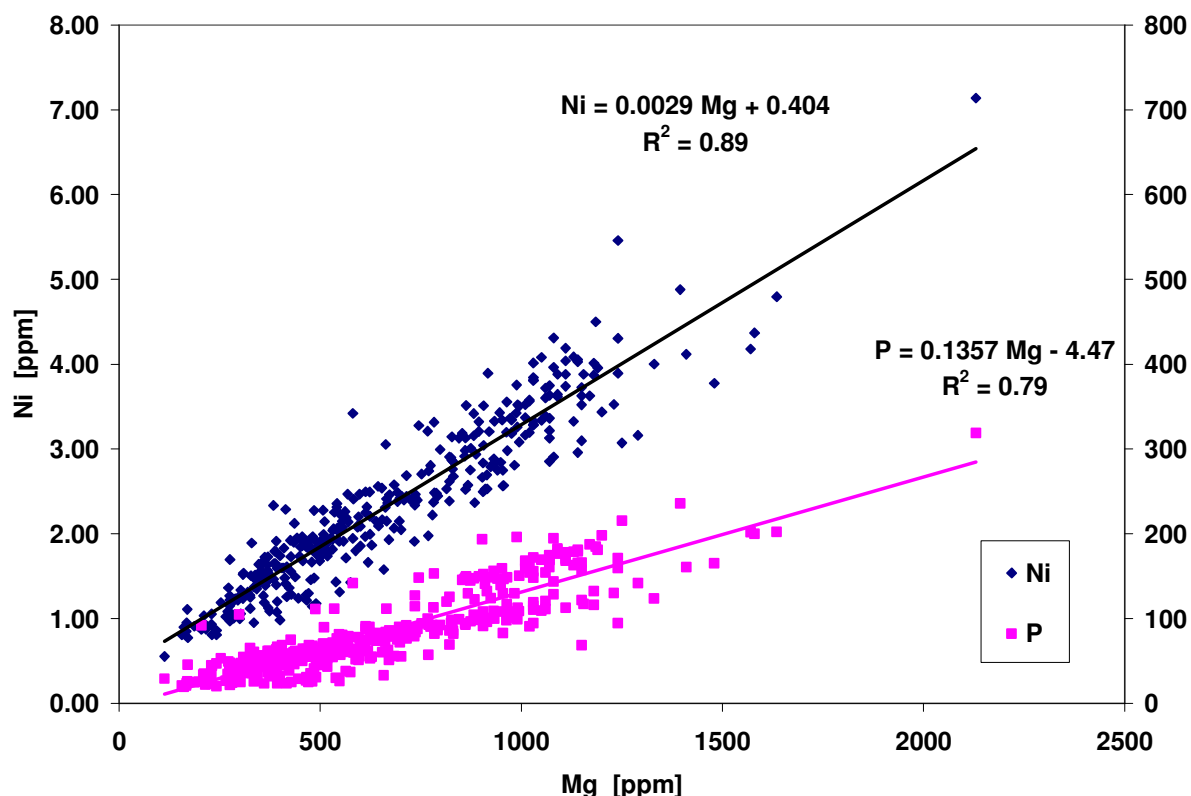
Figuur 4.12. Plot van totaal Na en K tegen totaal Al (boven), en van totaal Ba, Cs en Rb tegen totaal Al (onder). $N = 366$.



Figuur 4.13. Plot van totaal Sn en V tegen totaal Fe (boven), en van Ba, Cs, Rb tegen totaal K (onder). $N = 366$.



Figuur 4.14. Plot van totaal Na en K tegen totaal Al (boven), en van totaal Ba, Cs en Rb tegen totaal Al (onder). $N = 366$.



Figuur 4.15. Plot van totaal Ni en P tegen totaal Mg (alle 366 monsters).

4.6 Enkele bijzondere monsters

Een drietal monsters is genomen en geanalyseerd vanwege de bijzondere aard van de afzetting: monster 412U, een verkitten algaag (zandtype W120) vlak achter de zeereep van Groote Keeten (Fig.4.16); monster 911U, een ijzeroerbank (zandtype W000) in duinterrein achter de zeereep van Bergen aan Zee (Fig.4.17); en monster 1201U, bestaande uit grauwegekleurde facetten van een stuifkuilwand in de zeereep van Schouwen (zandtype R622), vermoedelijk ontstaan door impactie van algenschuim (Fig.4.18). Enkele analysesresultaten zijn in Tabel 4.8 bijeengezet.

Tabel 4.8. Samenstelling van 3 bijzondere zandmonsters. Blauw = maximum waarde.

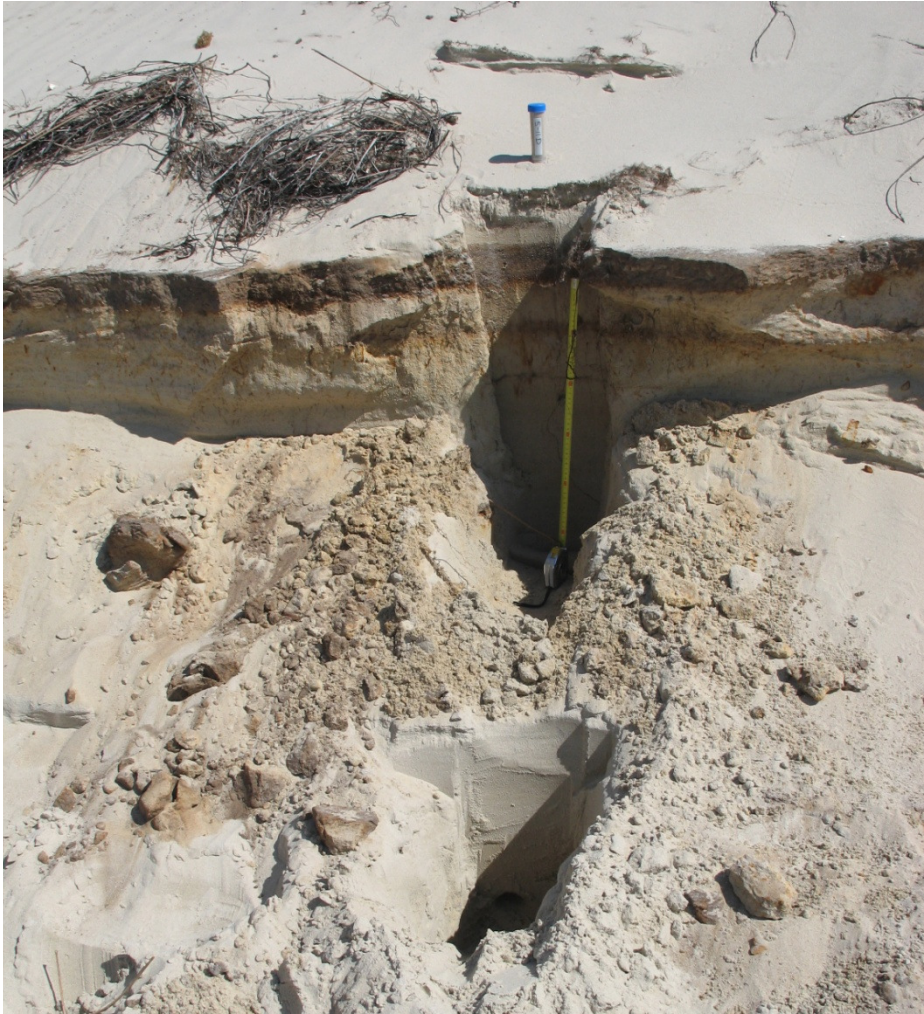
<2 = lutum fractie [%]; P50 = mediane korrelgrootte [μ m].

Monster	Omschrijving	Zand	C	C/N	CaCO ₃	<2	P50	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	S	P	Ti
Code		type	%	%	corr	sum 8	CALC	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
412U	verkitten algaag	W120	0.180	13.8	0.844	1.1	300	6840	1985	4100	3045	454	1890	56	48	58	363
911U	ijzeroer	W000	0.552	14.9	0.192	3.6	215	12400	3980	7110	1930	581	2780	35	90	142	338
1201U	algenschuim	R622	0.079	8.7	6.450	0.8	260	10800	3040	5330	27000	1250	6100	228	112	215	1910

Monster	Omschrijving	Zand	As	Ba	Be	Ce	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Sr	Th	U	V	Zn
Code		type	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
412U	verkitten algaag	W120	2	113	0.19	8.47	0.67	9.87	0.76	1.70	4.88	0.41	30	1.19	0.31	3.93	7.11
911U	ijzeroer	W000	3	182	0.35	10.35	0.72	8.59	1.19	3.42	6.46	0.43	41	1.42	0.39	5.68	4.07
1201U	algenschuim	R622	5	127	0.30	38.63	1.51	46.14	2.43	3.07	7.56	0.94	108	4.79	1.00	12.60	11.50



Figuur 4.16 Verkitte algaag op meetpunt 412U Groote Keeten. Zandtype is W120.



Figuur 4.17 Yzeroerbank op meetpunt 911U Bergen aan Zee. Zandtype is W000.



Figuur 4.18 Grauwgekleurde facetten van stuifkuilwand in zeereep Bergen aan Zee, vermoedelijk ontstaan door impactie van algenschuim. Vergelijkbaar monster op Schouwen is locatie 1201U, zandtype R622.

Uit Tabel 4.8 wordt het volgende afgeleid:

- De verkitte alglag vertoont ten opzichte van zandtype W120 alleen een licht verhoogd gehalte aan organische stof en Mn.
- De ijzeroerbank manifesteert zich ten opzichte van zandtype W000 vooral door een (licht) verhoogd gehalte aan lutum, organische stof, P, Fe, Al, Na, K, Ca, Mg en de meeste spore-elementen, en een iets lager Mn gehalte en fijnere korrelgrootte.
- De laag met vermoedelijke algenschuimimpactie vertoont ten opzichte van zandtype R522 alleen een duidelijk verhoogd gehalte aan kalk. Het sterk verhoogde titaniumgehalte past geheel binnen het normale beeld voor R522.

4.7 Organische microverontreinigingen

De resultaten van analyse op PAK, vluchtige aromaten (BTX-groep), vluchtige chlooralifaten en EOX zijn in Tabel 4.9 gelist. In geen van de 30 monsters van verschillend zandtype zijn deze verbindingen aangetoond.

Tabel 4.9. De 30 monsters geanalyseerd op organische microverontreinigingen, met het voor alle monsters geldende analyseresultaat (gehalten < OAG).

Sample	Diepte	Zandtype	Parameter	Eenheid	Gehalte
Code	cm - MV				
101C	50	W210	Polycyclische Aromatisch Koolwaterstoffen (PAK):		
202C	50	W210	naftaleen	mg/kg ds	< 0.05
205A	10	W200	fenanthreen	mg/kg ds	< 0.05
207C	50	W210	anthraceen	mg/kg ds	< 0.05
303C	50	W110	fluorantheen	mg/kg ds	< 0.05
310A	10	W000	benz(a)anthraceen	mg/kg ds	< 0.05
316A	10	W000	chryseen	mg/kg ds	< 0.05
406A	10	W020	benzo(k)fluorantheen	mg/kg ds	< 0.05
501A	10	W320	benzo(a)pyreen	mg/kg ds	< 0.05
505A	10	W320	benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	< 0.05
506C	50	W320	indeno(1,2,3cd)pyreen	mg/kg ds	< 0.05
514B	30	W001	som PAK (n=10)	mg/kg ds	0.35
604C	50	W320	Vluchtige aromaten:		
606B	30	W310	benzeen	mg/kg ds	< 0.01
701A	10	W420	tolueen	mg/kg ds	< 0.01
710A	10	W420	ethylbenzeen	mg/kg ds	< 0.01
710C	50	W012	xyleen (som o+m=p)	mg/kg ds	< 0.01
710D	100	W000	naftaleen	mg/kg ds	* *
710F	200	W020	som aromaten (BTEX)	mg/kg ds	0.03
714C	50	W000	Vluchtige chlooralifaten:		
902A	10	W420	dichloormethaan	mg/kg ds	< 0.05
906C	50	W421	1,1-dichloorethaan	mg/kg ds	< 0.05
907B	30	W421	1,2-dichloorethaan	mg/kg ds	< 0.05
1002A	10	R520	1,2-dichlooretheen (trans)	mg/kg ds	< 0.05
1004C	50	R520	1,2-dichlooretheen (cis)	mg/kg ds	< 0.05
1005C	50	R521	1,2-dichloorpropaan	mg/kg ds	< 0.05
1006B	30	R520	trichloormethaan	mg/kg ds	< 0.05
1011B	30	R020	tetrachloormethaan	mg/kg ds	< 0.05
1103B	30	R520	1,1,1-trichloorethaan	mg/kg ds	< 0.05
1114E	50	R021	1,1,2-trichloorethaan	mg/kg ds	< 0.05
			trichlooretheen	mg/kg ds	< 0.05
			tetrachlooretheen	mg/kg ds	< 0.05
			som c+t dichlooretheen	mg/kg ds	0.07
			Extr. Organo Halogenen (EOX)	mg/kg ds	< 0.1

4.8 Toetsing op bodemnormen

Toetsing van alle monsters op de parameters genoemd in het Besluit Bodemkwaliteit 2008 levert voor alle monsters geen enkele overschrijding op van de genoemde achtergrondgehalten.

5 Discussie

5.1 Vergelijking korrelgrootteverdeling strand- en duinzand met en zonder suppleties, met eerder onderzoek

De oorspronkelijke situatie

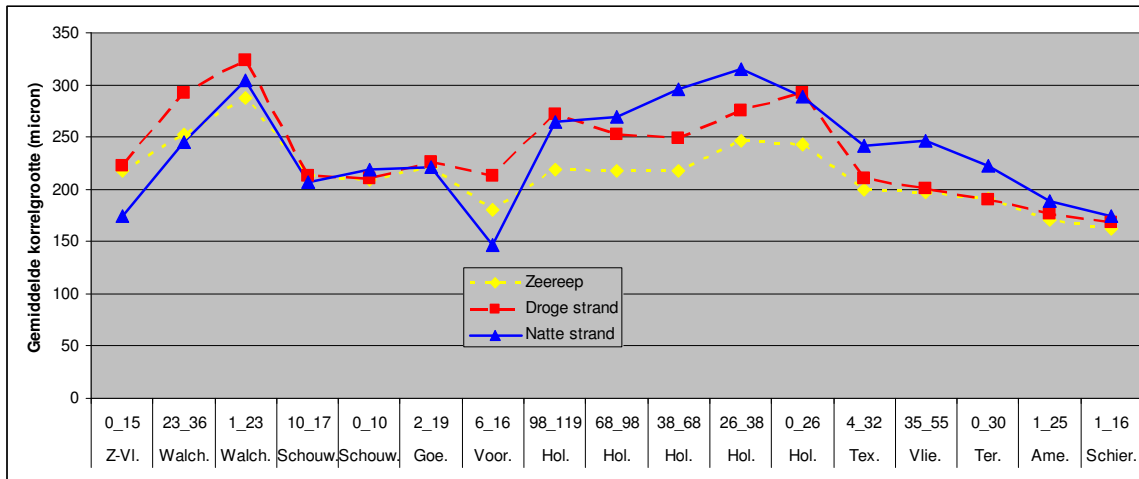
De korrelgroottebepalingen die gedaan zijn aan monsters genomen tussen augustus-oktober 1982 (dus voorafgaand aan de periode waarin suppleties normaal werden) laten duidelijke verschillen zien langs de kust en tussen het natte strand (tussen laagwater- en hoogwaterlijn), het droge strand (tussen hoogwaterlijn en duinvoet) en de zeereep (Fig.5.1; Hoozemans & van Vessem, 1989). Duidelijk blijkt dat de korrelgrootten van het droge en natte strand nauw aan elkaar gekoppeld zijn, wat aangeeft dat de korrelgrootte vooral een kustdwarse zonering kent en niet zozeer een kustparallelle zonering. Dit lijkt te worden bevestigd door de korrelgroottebepalingen aan monsters genomen in 1961-1962 door Eisma (1968; Fig.5.2), waaruit hetzelfde patroon tevoorschijn komt als uit de monsters van 1982, hetgeen duidt op weinig kustparallel transport. Eisma (1968) concludeert dan ook dat kustzanden overwegend kustdwars worden getransporteerd, terwijl het kustparallelle transport langs het strand gering is. Vermoedelijk is dit vooral een effect van transport door de brekende golven op het natte (storm)strand, met aansluitend eolisch transport. Meer offshore is er wel sprake van kustparallel transport. De zanden noordelijk van IJmuiden zijn vooral oudere Holocene zanden, terwijl de zanden zuidelijk ervan vooral bestaan uit recentere zanden die naar de kust zijn gebracht (Eisma, 1968).

Toch lijkt er, gezien de geleidelijke korrelgrootteafname vanaf km paal 26-38 naar het noorden ook een sortering op korrelgrootte langs het strand op te treden in oostwaartse richting. In hoeverre dat langs deze grotendeels golfgedomineerde kusten (dit in tegenstelling tot de Zeeuwse kust welke deels golf- deels getijgedomineerd is; Hoozemans & van Vessem, 1989) een effect is van golfgedreven transport is onduidelijk, maar lijkt waarschijnlijk. Een andere verklaring zou de terugwijking van de kust kunnen zijn die toentertijd speelde vanaf km-paal 26-38 en meer noordwaarts (Hoozemans & van Vessem, 1989), en in het verleden zelfs tot en met Scheveningen (ca. km paal 100). Hierdoor zou een groter aandeel aan door de zee geërodeerd eolisch sediment onderdeel van het kustzand kunnen zijn; de duur van de kustdwarse selectie en heropname zijn dan bepalend voor de korrelgrootte. Vooralsnog blijft de verklaring onduidelijk.

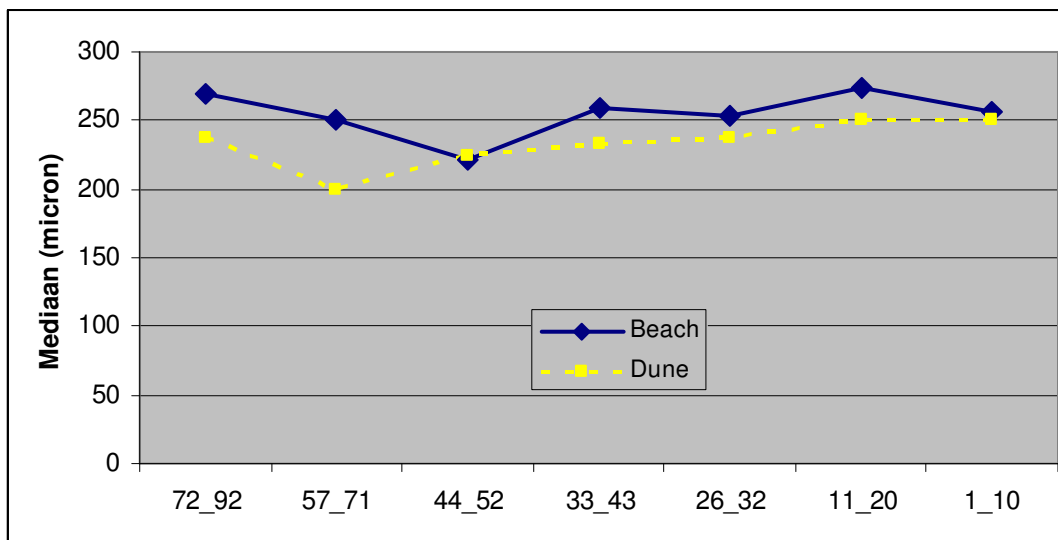
In meer detail valt tevens op dat de korrelgroottes van Holland en verder noordwaarts lager zijn in de zeereep dan op het droge strand, die weer lager zijn dan die op het natte strand. Dit valt te verklaren als selectie door eolisch transport. Waarom dit afwijkt in het Zeeuwse is onbekend, maar is mogelijk te verklaren door sterke beïnvloeding door de Deltawerken of het meer getijgedomineerde karakter van deze kust.

De situatie in de duinen zonder suppleties

De analyseresultaten van dit onderzoek wijken voor het Rhenodunale en Wadden zand zonder suppleties af van die uit eerder onderzoek (Tabel 5.1): het zand is iets grover en het Rhenodunale District bevat iets minder lutum. Dit houdt verband met het feit dat dit onderzoek de zeereepzone op de korrel heeft, terwijl de oudere gegevens uit Lit.2 gemiddeld betrekking hebben op verder landinwaarts genomen duinzandmonsters.



Figuur 5.1. Overzicht van de gemiddelde korrelgrootte langs de Nederlandse kust van zuid naar noord, op basis van monsters genomen in 1982. Km-palen van elke sector zijn aangegeven (uit: Hoozemans & van Vessem, 1989).

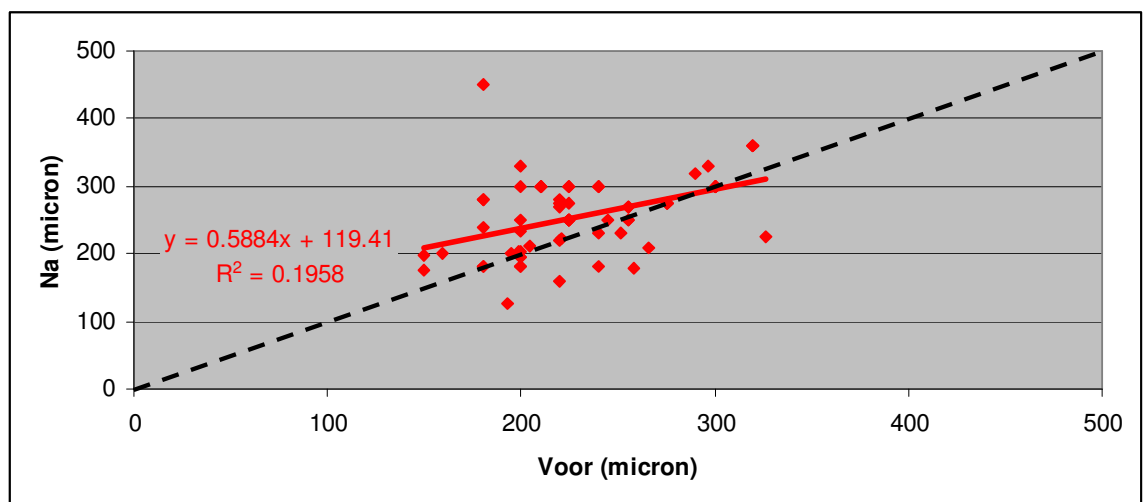


Figuur 5.2. Mediane korrelgrootte langs de Hollandse kust van zuid naar noord op basis van monsters genomen in 1961/62. Km-palen van elke sector zijn aangegeven (naar Eisma, 1968).

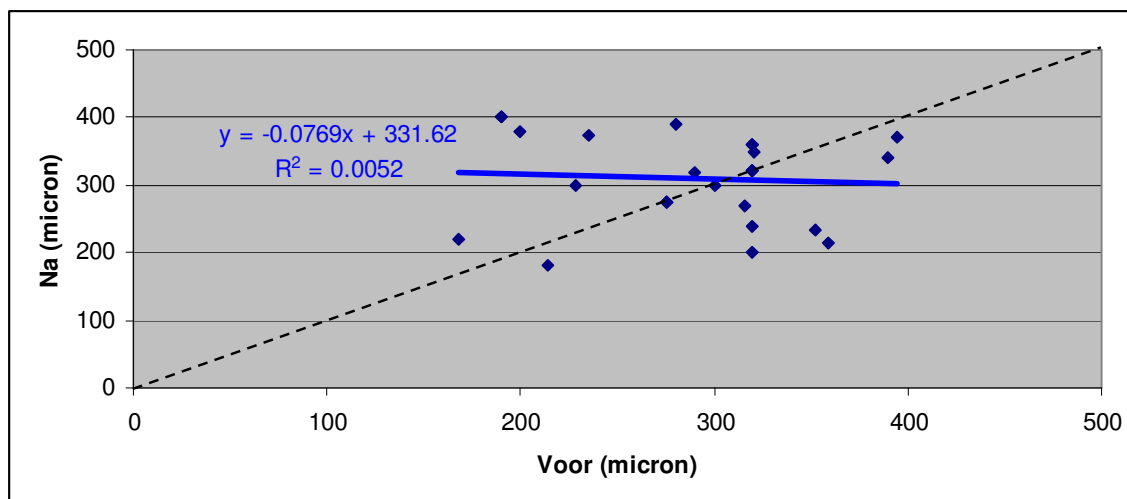
De situatie met suppleties

Op grond van het bovenstaande mag verwacht worden dat de invloed van suppleties verschillend zal uitpakken indien het offshore of strandsuppleties betreft. In het eerste geval zal zand meer kustparallel worden verplaatst naarmate de suppletie meer offshore ligt. In het geval van een

strandsuppletie mag verwacht worden dat het zand deels loodrecht op de kust wordt vervoerd en deels in de duinen terecht zal komen. Over het algemeen zal getracht worden om zo dicht mogelijk in de buurt van de suppletieplek zand te winnen. Oorspronkelijk probeerde men voor strandsuppleties zand op te brengen dat iets grover was dan het aanwezige strandzand. In de afgelopen jaren is meer en meer gestreefd naar dezelfde korrelgrootte, terwijl men recentelijk zelfs streeft naar iets fijner zand dat ook kan verwaaien (mond. toelichting RWS Noordzee). Uit de spaarzame gegevens die beschikbaar zijn blijkt dat er na 2000 ruwweg met dezelfde korrelgrootte wordt gesuppleerd op de stranden. In de periode 1990-2000 werd met iets grover zand gesuppleerd, daarvoor gemiddeld met iets fijner zand. Wat de fijnste mediane korrelgrootte van de genomen monsters betreft, is het suppletiezand gemiddeld (N=66) grover dan het oorspronkelijk aanwezige strandzand (zij het met grote onzekerheden; Fig.5.3). Dit effect neemt af naarmate de korrelgrootte van het oorspronkelijke zand toeneemt. Voor de grofste monsters lijken deze effecten ook enigszins aanwezig te zijn (N=27; Fig.5.4). Nadere analyse van de fijnkorreligste monsters laat zien dat deze effecten vrijwel geheel worden veroorzaakt door de suppleties in het Waddendistrict; in het Rheno-dunale district is de strandsuppletiekorrelgrootte gemiddeld gelijk aan de oorspronkelijke korrelgrootte op het strand (met grote afwijkingen rond de lijn $x=y$). Gezien de sterke correlatie tussen de korrelgroottes van het natte en droge strand met die van de zeereep mag verwacht worden dat de geconstateerde gemiddelde toename in korrelgrootte, tenminste in het Waddendistrict mogelijk een meetbaar effect heeft in de zeereep. De waarnemingen van tabel 5.1 zijn daarmee niet in tegenspraak maar concentreren zich op ongesuppleerde zeereep-gebieden. In hoofdstuk 3 bleek echter al dat inderdaad lokaal vergroving van het zand in de zeereep kan optreden als gevolg van suppleties.



Figuur 5.3. Mediane korrelgrootte van het fijnstkorrelige zandmonster voor de suppletie vergeleken met die van na de suppletie. Rode getrokken lijn is lineaire fit door data (met formule en R^2); gebroken lijn is lijn $x=y$.



Figuur 5.4. Mediane korrelgrootte van het grofstkorrelige zandmonster voor de suppletie vergeleken met die van na de suppletie. Blauwe getrokken lijn is lineaire fit door data (met formule en R^2); gebroken lijn is lijn $x=y$.

Verder is er lokaal onderzoek gedaan bij Egmond langs de Hollandse kust (de Vries, 2009). Daarbij is gekeken naar de effecten van veelvuldige suppleties op korrelgrootte en hellingshoek van het natte strand. Het bleek dat de korrelgrootte sterk afhankelijk lijkt te zijn van het bemonsteringsseizoen (grover in winter dan in zomer). Daarnaast bleek dat er na 1990, het jaar waarin het suppletiebeleid krachtig ingezet wordt, een vergroving op lijkt te zijn getreden in de korrelgrootte. Onduidelijk is echter of dit inderdaad veroorzaakt wordt door grovere suppleties. De hellingshoek op het strand van Egmond bleek tussen 1960 en 1990 vrij stabiel (ca. 1:42) te zijn gebleven, en enigszins vlakker geworden na 1990 (ca 1:53). Dit is in tegenstelling tot de theorie van Brown & McLachlan (1990). Het lijkt voor de hand te liggen dat dit in belangrijke mate direct wordt veroorzaakt door de suppleties zelf. Immers, deze hebben tot doel om de kust zeewaarts te verleggen. Men kan tevens verwachten dat daarmee de hellingshoek van het natte strand vervlakt, omdat een deel van het suppletiezand wordt neergelegd tussen HW en LW lijn. Vooralsnog is dit een hypothese, maar het zou wel eens van de belangrijkste morfo-ecologische effecten van suppleties kunnen vormen voor het natte en droge strand. Doordat een breder strand ook leidt tot vergroting van het eolisch transport, en door het kustdwarse transport in de strand- en duinzone, zou dit ook een sterke invloed kunnen uitoefenen op duinvorming en geochemische karakteristieken van de duinen. Aanbevolen wordt om een Jarkus-analyse uit te voeren vanaf 1965 en deze te vergelijken met suppletievolumes en -frequenties en duinvolumeontwikkelingen.

5.2 Vergelijking geochemie duinzand zonder suppleties met eerder onderzoek

De in dit onderzoek waargenomen samenstelling van duinzand zonder suppletie, in zowel het Rhenodunale als Waddendistrict, kan in Tabel 5.1. vergeleken worden met eerdere waarnemingen vermeld in diverse publicaties. Tussen literatuurbron 1, 2 en 3 bestaat een belangrijk verschil: in bron 1 overwegen mineralogische observaties, in bronnen 2 en 3 chemische analyses. In bronnen 2 en 3 zijn de gehalten aan de onderscheiden

silicaatmineralen berekend uit XRF-metingen, conform de in par. 2.6.4-2.6.7 gegeven methoden.

Uit Tabel 5.1 wordt het volgende geconcludeerd:

- De analyseresultaten van dit onderzoek wijken voor Rhenodunaal zand op de volgende punten systematisch af van die uit eerder onderzoek (Lit.1 en/of Lit.2): een lager gehalte aan albiet, anorthiet, kaliveldspaat, zware mineralen en enkele spore-elementen (niet in Tabel 5.1 opgenomen; met name Cr, Cu, Nb, Ni, V, Y en Zr), en bijgevolg een hoger kwartsgehalte. Dit zou verklaard kunnen worden door (a) relatief lage gehalten bij Wassenaar als representant van het Rhenodunale zand, (b) een hoger rendement met XRF-analyse in vergelijking met HF / HNO₃-extractie (wordt tegengesproken door de goede vergelijking met de XRF-resultaten van Lit.3; zie volgende punt), of (c) een grotere precisie met laatstgenoemde. Hoewel de discrepanties niet groot zijn en zich voor een deel binnen de marges van natuurlijke variaties bevinden, is vergelijkend onderzoek tussen XRF en HF-ICP-MS analyse nuttig om enkele verschillen te verhelderen.
- De analyseresultaten van dit onderzoek sluiten voor Rhenodunaal zand, in tegenstelling tot bovenstaande, goed aan bij die van Lit.3 ten aanzien van albiet, kaliveldspaat en zware mineralen.
- De analyseresultaten van dit onderzoek stemmen voor Rhenodunaal zand op de volgende punten voldoende overeen met die uit eerder onderzoek (Lit.1-3): TiO₂, kalk en organische stof.

Tabel 5.1. Vergelijking van de berekende samenstelling van duinzand zonder suppleties in het Rhenodunale en Waddendistrict volgens dit onderzoek, met de berekende samenstelling op basis van literatuurgegevens. Gehalten in % d.g.

Lit.1 = modale samenstelling volgens Stuyfzand (1993), gebaseerd op diverse bronnen, waaronder Van der Sleen (1912), Bijhouwer (1926), Eisma (1968), Klijn (1981) en Rozema et al. (1985).

Lit.2 = gemiddelde samenstelling op basis van data in Stuyfzand et al. (1991), Stuyfzand & Lüers (1992, 1997, 2000), Stuyfzand & van der Jagt (1997) en Stuyfzand (2003).

Lit.3 = gemiddelde samenstelling duinzand Voorne op basis van data in Van Haperen (2009).

Lit.4 = gemiddelde transecten 1-5 in Denemarken, alleen fractie 63-250 µm (Saye & Pye 2006).

Hier Rhenodunaal = Wassenaar, zandtype R020; Hier Waddendistrict = Bergen aan Zee, Schoorl, Groote Keeten en Texel, zandtype W000 + W010.

Minerale fase	Rhenodunaal				Waddendistrict		
	Lit.1	Lit.2	Lit.3	Hier	Lit.1	Lit.4	Hier
aantal monsters	?	3-18	9	17	?	5	76
Gem. Korrelgrootte		262		288		272	319
P60/P10		1.77	1.61	1.79			1.76
<2 µm		1.29		0.90			0.96
Kwarts	80	81.5		85.4	91	90.5	92.8
Plagioklaas	7.5	7.9		5.8	1		3.0
albiet		6.0	4.2	4.8		3.26	2.6
anorthiet		1.9		0.21		<1.58	0.33
K-veldspaat	6.5	6.6	3.6	4.5	6	2.2	3.1
Mg-silicaat		0.81	0.15	0.80		0.08	0.34
Kalk	4.5	3.0	4.7	3.5	0.2		0.25
TiO ₂		0.060	0.091	0.073		0.35	0.054
Σ zware mineralen	0.3	2.6	1.5	1.0	2.0	6.95	1.2
Kleimineralen	<0.3	1.0		0.7			0.8
Fe(OH)3-huidjes	0.34				0.05		
Organische stof	0.2	0.16		0.18			0.2

- De analyseresultaten van dit onderzoek wijken voor zand van het Waddendistrict op de volgende punten systematisch af van die uit eerder onderzoek (Lit.1): een lager gehalte aan kaliveldspaat en zware mineralen, maar hoger gehalte aan plagioklaas en kwarts. De lagere gehalten rijmen met de bevindingen voor het Rhenodunale zand, de hogere gehalten aan plagioklaas spreken deze tegen. Ook deze discrepanties nopen tot nader onderzoek van het verschil.
- De analyseresultaten van dit onderzoek stemmen voor zand van het Waddendistrict ten aanzien van kalk goed overeen met die uit eerder onderzoek.
- De analyseresultaten van dit onderzoek sluiten voor zand van het Waddendistrict ten aanzien van de silicaatmineralen beter aan bij die uit onderzoek in Denemarken (Lit.3) dan uit Lit.1. In Denemarken (zeereep) zijn de gehalten aan zware mineralen (o.a. bestaande uit Ti, Zr en Fe) echter aanzienlijk hoger.

5.3 Potentiële ecologische effecten

De afwijkende korrelgrootteverdeling en afwijkende geochemische samenstelling van suppletiezand kunnen de volgende ecologische effecten sorteren:

1. Eutrofiëring bij mobilisatie van fosfor, dat in gesuppleerde zand verhoogde gehalten vertoont. Mogelijk ook eutrofiëring dankzij snellere oxidatie van mariene organische stof met lagere C/N-verhouding.
2. Verhoogde opname door biota van zware metalen zoals As, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, Th, U, V, W en Zn.
3. Verdroging door verminderd vochtbindend vermogen c.q. verhoogd doorlaatvermogen van suppletiezand dat iets grover is en minder lutum bevat.

Inschatting van potentiële effecten 1 en 2 vergt het uitvoeren van uitloogtests van gesuppleerd en niet-gesuppleerd zand met enerzijds zuur oxisch regenwater en anderzijds kalkrijk anoxisch grondwater, om te zien of gesuppleerd zand in genoemde milieus meer of minder nutriënten en zware metalen afgeeft.

5.4 Opties voor verbetering zandsuppleties ?

De indruk bestaat dat er op zorgvuldige wijze zand gesuppleerd wordt, waarbij reeds gestreefd wordt naar aansluiting van de zandsamenstelling bij het van nature ter plaatse aanwezige zand. In het Waddendistrict is dit waarschijnlijk nog voor verbetering vatbaar.

Toch zijn er wellicht mogelijkheden om de suppleties verder te optimaliseren om de natuur beter te bedienen. Die mogelijkheden vergen evenwel onderzoek om onderstaande vragen te beantwoorden:

- Is een betere matching mogelijk van de korrelgrootteverdeling (met name in het Waddendistrict) en geochemische samenstelling van suppletiezand met oorspronkelijk strand- en duinzand?
- Wat verdient de voorkeur: een zeer groot suppletievolume in één keer of een kleiner volume met hogere frequentie?
- In hoeverre betekent het streven naar voldoende zand in het basiskustlijnprofiel middels suppleties dat het strand een lagere hellingshoek krijgt dan van nature verwacht mag worden?
- In hoeverre beïnvloedt voorgaande punt het eolisch zandtransport naar de zeereep?
- Welke invloed heeft een lagere hellingshoek op de ecologie van het strand en aangrenzende duinen?
- Leidt een vooroeversuppletie tot minder geochemische effecten op de duinen in de zeereep, en zo ja in welke mate?
- Zou niet elke suppletie op de vooroever dienen te geschieden en directe strandsuppletie verboden moeten worden ?
- Is het niet beter voor de natuur om de suppleties alleen te doen plaatsvinden na de zomer, juist voor de start van het stormseizoen ?
- Verdient het op diverse locaties de voorkeur om zandsuppleties te laten voorafgaan door het kerven van de zeereep ?

6 Effecten van suppleties op de geomorfologische en geochemische ontwikkeling van duinen: Samenvatting en synthese

Onderstaande 'samenvatting en synthese' stoelt op navolgende rapporten:

- Arens, S.M., S.P. van Puijvelde & C. Brière, 2010. Effecten van suppleties op duinontwikkeling; geomorfologie. Rapportage fase 2. Arens Bureau voor Strand- en Duinonderzoek en Deltares RAP2010.03 in opdracht van Directie Kennis, LNV, 141 pp + bijlagen
- Stuyfzand, P.J., S.M. Arens en A.P. Oost 2010. Geochemische effecten van zandsuppleties langs Hollands kust. KWR-rapport KWR 2010.048, 78p.

Aanleiding en achtergronden

Beïnvloeden suppleties de natuurwaarden van de duinen? Voor Rijkswaterstaat, als verantwoordelijke voor het kustonderhoud, is het van belang te onderzoeken wat de effecten van suppleties op andere functies zijn. Voor LNV, als verantwoordelijke voor het Natura2000 beleid, is enerzijds van belang of eventuele negatieve effecten van suppleties een bedreiging vormen voor instandhoudingsdoelstellingen, anderzijds of eventuele positieve effecten van suppleties juist een bijdrage leveren aan de instandhouding van habitats. Inzicht in de effecten maakt het in principe mogelijk om de mate en wijze van suppleren zo aan te passen dat negatieve effecten worden geminimaliseerd en positieve worden gemaximaliseerd.

Onderzoek naar de effecten op duinen heeft zich in eerste instantie gericht op de geomorfologie. Dit onderzoek is door zowel Rijkswaterstaat als LNV (via OBN) gefinancierd en deels begeleid door het Deskundigenteam Duin & Kustlandschap van OBN. Vanuit LNV is het onderzoek uitgebreid met een geochemische component, waarbij de aandacht vooral uit is gegaan naar de kwaliteit van het suppletiezand in vergelijking met die van het natuurlijke duinzand, en wat er van het suppletiezand in de duinen terug te vinden is. In de voltooide, eerste fase van het suppletieonderzoek is derhalve onderzoek gedaan naar eventuele geomorfologische en geochemische effecten, die uiteindelijk belangrijke abiotische randvoorwaarden vormen voor de ecologische ontwikkeling.

Kortweg draaide het onderzoek om de volgende drie hoofdvragen:

- Komt er meer zand in de duinen?
- Zo ja, verandert de overstuiving van de zeereep?
- Zo ja, verandert de kwaliteit van het zand?

De volgende fase van het onderzoek zal zich richten op de vraag:

- Wat betekent dit allemaal voor de ecologie?

Het lijkt overduidelijk dat de aard van de zeereep langs de Nederlandse kust veranderd is. Op veel plaatsen zijn inmiddels embryonale duinen ontstaan (een belangrijk habitatype, 2110) en de steile afslagkliffen, in de

jaren 1970-1980 zo kenmerkend voor grote delen van de kust, zijn bijna niet meer terug te vinden. Is er inderdaad sprake van een trendbreuk in de aanzanding van de zeereep? Valt deze samen met uitgevoerde suppleties? Is het geen gevolg van een veel milder stormklimaat sinds 1990? Verandert het zand zelf ook? Veranderingen in aanzanding en overstuiving hebben behalve op het ontstaan van embryonale duinen ook consequenties voor de vorming en ontwikkeling van witte duinen (habitatype 2120) en grijze duinen (habitatype 2130).

Wat gebeurt er met het zand? Ontwikkelt de zeereep op plaatsen met dynamisch kustbeheer zich wezenlijk anders dan op plaatsen zonder? Zijn er regionale verschillen? Veranderen de oppervlaktes en kwaliteit van de relevante habitatypes?

Wanneer door suppleren de kwaliteit van het zand op het strand verandert, bijvoorbeeld doordat de korrelgrootteverdeling verandert, of de mineraalinhoud van het zand, dan kan een verandering in de overstuiving ervoor zorgen dat dit kwalitatief andere zand ook in de duinen terecht komt. Hoe langer de overstuivingsgradient is, hoe verder deze invloed kan reiken. Wanneer direct op het strand gesuppleerd wordt, zal dit effect veel groter zijn. Dan wordt immers direct het kwalitatief andere zand binnen het eolische systeem aangebracht. Bij vooroeversuppleties zal het effect minder duidelijk, mogelijk zelfs afwezig zijn. Eerdere studies hebben uitgewezen dat door een vooroeversuppletie het zand op het strand niet wezenlijk verandert (tot nu toe).

Veranderingen in aanzanding en overstuiving

Het is nog niet voor 100% bewezen dat de aanzanding door suppleren veranderd is, maar indirect is het wel zeer aannemelijk dat er gemiddeld een toename van de aanzanding is. Voor een aantal studielocaties kan worden aangetoond dat de trend van aanzanding sinds suppleren aanmerkelijk is toegenomen (Tabel I). Er zijn echter ook locaties waar de trend verandert voordat gestart is met suppleren, of waar de trend verandert terwijl helemaal niet is gesuppleerd. Dit zou echter goed samen kunnen hangen met suppleties op andere locaties. Over de ruimtelijke verspreiding van suppletiezand is nog weinig bekend.

De combinatie met dynamisch zeereepbeheer zorgt in een groot deel van de onderzochte studielocaties voor een extra toename van dynamiek (Tabel I). Hierdoor komt een herverdeling van zand binnen de zeereep zelf op gang, wat de doorstuiving verder landwaarts bevordert. Dit betekent een verdere verbetering van de abiotische randvoorwaarden. Alleen bij Langeveld, Coepelduynen, Wassenaar en Voorne speelt dit niet, en evenmin in delen van gebieden op Ameland, Texel, Goeree, Schouwen en Walcheren. Hier wordt het meeste zand aan de voorzijde van de zeereep ingevangen. Herstel van een lange overstuivingsgradiënt, met daarmee mogelijkheden voor verder landwaarts gelegen habitats wordt daarmee in feite geblokkeerd.

Veranderingen in zandbudget

In veel gebieden is ergens tussen 1990 en 2000 een omslag waar te nemen, waarbij erosie overgaat in aanzanding, of waar de mate van aanzanding sterk toeneemt (Tabel I). Alleen in Schoorl begint de verandering eerder, tussen 1986 en 1988. Op Voorne en Goeree, waar suppleren veel eerder is gestart (resp. 1973 en 1969), speelt de aanzanding over de gehele beschouwde periode al een rol. Er zijn meer gebieden waar de aanzanding al vanaf het begin speelt, geen verandering in de trend van aanzanding is, en waar een suppletie-effect niet waarschijnlijk is (in ieder geval geen effect van suppleties ter plaatse). Het gaat om Ameland west (hier is wel een veranderende trend door de specifieke zandhaakontwikkeling), Ameland oost (oostkant),

Terschelling west (zandplaatverheling), Groote Keeten km 8-10, en Walcheren km 11-12.

Verschillende andere gebieden vertonen eveneens een gestage aanzanding en zijn wel gesuppleerd. Het is hier echter de vraag of aangroei en suppleties direct aan elkaar gerelateerd zijn, aangezien de trend geen verandering toont, ook niet op het moment van suppleren. Het betreft de gebieden Terschelling midden, Groote Keeten km 10-11, Langeveld (eenmalig gesuppleerd in 2002), Coepelduynen (gesuppleerd in 2006, maar sterker aanzandend sinds 1997), Schouwen km 10-11.

Dan zijn er diverse locaties waar het wel zeer aannemelijk is dat een verandering in aanzanding het gevolg is van suppleren en waar trendbreuken samenvallen met het begin van suppleren. De meest overtuigende locaties zijn Texel noord en midden en in mindere mate Bergen-Egmond, Wassenaar, Voorne, Goeree, Schouwen en Walcheren. Voor het middendeel van Schouwen geldt dat dit het enige gebied is waar een structureel negatieve trend door suppleren minder negatief is geworden.

In de meeste gebieden is de overstuiving van de zeereep top en achterkant sterk of sterker geworden. Bij Langeveld, Wassenaar en Voorne speelt overstuiving vooral aan de voorkant van de zeereep, bij Ameland west, Texel noord, Coepelduynen en Walcheren vangt ook de zeereep top meer zand in. Voor Ameland oost, Terschelling midden en west, Texel midden, Groote Keeten, Schoorl, Bergen-Egmond, Castricum, Heemskerk, Goeree en Schouwen geldt ook dat de doorstuiving naar achteren toe is genomen. Terschelling midden en west, Groote Keeten, Bergen-Egmond, de kerven bij Heemskerk en Castricum en Schouwen zijn daarbij de locaties waarbij de doorstuiving naar achteren het meest extreem is, en de overstuivingsgradiënt het langste is en het verst landwaarts doorwerkt. Bij Bergen-Egmond, de kerven bij Castricum en Heemskerk en op Schouwen speelt afslag daarbij een rol.

In sommige gebieden is er sprake van een grote ruimtelijke variatie in de volumeontwikkeling (Terschelling midden, Schoorl, Bergen-Egmond, Castricum, Heemskerk, Schouwen), en moet deze per individuele raai worden beschouwd, in andere is de variatie minder en kan de ontwikkeling per km-vak worden gemiddeld (Groote Keeten, Wassenaar, Langeveld).

In vrijwel alle raaien lijkt sprake van een periodieke fluctuatie in de volumeontwikkeling; deze fluctuatie lijkt vaak minder te worden wanneer gesuppleerd wordt. In sommige gebieden is de temporele variatie groot, (Ameland west, Terschelling midden, Texel midden, Schoorl, Bergen-Egmond, Castricum, Heemskerk, Wassenaar, Goeree, Schouwen), in andere is de fluctuatie minder. Nader onderzocht zou moeten worden hoe deze periodiciteit is gerelateerd aan het bankengedrag, passeren van zandgolven of enige andere periodieke ontwikkeling op de onderwateroever.

Veranderingen in morfologie en overstuiving

Voor vrijwel alle gebieden geldt dat het totaal aan dynamische vormen (de som van embryonale duinen en erosieve vormen) in de tweede opname (2007 voor de meeste gebieden, 2008 voor Terschelling west) aanmerkelijk in oppervlak is toegenomen in vergelijking tot de eerste opname (1996 voor de meeste gebieden, 2000 voor Terschelling midden, Castricum en Wassenaar, 2003 voor Terschelling west). Voor alle gebieden met uitzondering van Schouwen is het oppervlak embryonaal duin toegenomen (Tabel I). Alleen voor Voorne en Walcheren geldt een afname van dynamische, erosieve vormen. Voor Langeveld en Wassenaar is het oppervlak aan erosieve vormen minimaal. Voor Coepelduynen is het oppervlak relatief groot omdat hier een groot deel van de binnenduinen mee is gekarteerd. Wanneer de dynamische structuren samen worden genomen geldt zonder uitzondering dat het

oppervlak aan dynamische vormen in alle proefgebieden aanmerkelijk is toegenomen.

Het oppervlak aan embryonaal duin is tussen 1996 en 2007 enorm gegroeid. De grootste oppervlakken zijn te vinden op Ameland west, Terschelling en Groote Keeten, de kleinste langs de rest van de Noord-Hollandse kust en op Schouwen. De geringe oppervlakken bij Heemskerk en Schouwen hangen samen met de afslag daar. Voor de Hollandse kust is het grote areaal bij Groote Keeten een bijzonderheid. Er is geen verband met zandbudget (behalve dat het zandbudget positief moet zijn, in gebieden met afslag ontstaan geen embryonale duinen). Wel blijkt dat de gebieden die weinig of niet gesuppleerd zijn de grootste oppervlakken aan embryonale duinen herbergen. Op zich is dit logisch, omdat in gebieden waar autonome aangroei overheerst embryonale duinen sterker ontwikkeld zullen zijn. Ook wanneer alleen de gesuppleerde gebieden worden beschouwd, is er geen verband tussen zandbudget en oppervlak embryonale duinen per km kust.

De gebieden met de grootste oppervlakken aan erosieve vormen zijn Terschelling (met Terschelling midden als onbetwiste koploper, maar dit is onder invloed van ingrepen), de Noord-Hollandse locaties en Schouwen. Terschelling en Groote Keeten zijn gebieden waar een groot oppervlak aan erosieve structuren samengaat met een groot oppervlak aan embryonale duinen én een grote aanstuiving. De Zuid-Hollandse proefgebieden, met uitzondering van Goeree, herbergen de kleinste oppervlakken aan erosieve structuren.

Texel midden, en in mindere mate Texel noord, herbergen een groot aantal erosieve vormen, die evenwel een beperkt oppervlak beslaan. Dit kan erop duiden dat hier de overgang naar een meer dynamische zeereep recentelijk op gang is gekomen.

Ook voor het voorkomen van erosieve vormen geldt dat er geen verband is met het zandbudget. Weliswaar ontstaan in de gebieden met afslag veel erosieve structuren, maar a) zijn de gebieden met afslag niet tegelijk die met de laagste zandbudgetten (een achteruitgaande zeereep kan tegelijkertijd hoger worden en meer zand bevatten), en b) hebben de gebieden met de grootste oppervlakken juist een sterk positief budget. Het grote oppervlak op Terschelling hangt samen met ingrepen, en moet in dit opzicht buiten beschouwing worden gelaten. Er is een zwakke correlatie tussen het voorkomen van erosieve structuren en het oppervlak aan embryonale duinen, behalve voor gebieden met een sterke aanstuiving en extreme dynamiek (Terschelling, Groote Keeten).

Tabel I. Overzicht van zandsuppleties langs de Nederlandse kust, responstype van de zeereep en de morfologische veranderingen.

gebied	respons type	Suppleties m3/m			Zandbudget m3/m/j		embryonaal duin ha/km		erosieve vormen ha/km		doorstui-ving	relatie suppleties
		strand	vooroever	overig	vóór 1990-1995	na 1990-1995	1996	2007	1996	2007		
Ameland 17-20	4	156	335	13	7.4	9.7	0	1.2	0.16	0.28	matig	+/-
Ameland 3-5	4	132	129		5.5	10.7	0.26	1.8	0.34	0.42	matig	0
Terschelling 15-20	5		269		12.3	8.1		2.49		7.4	veel	+
Terschelling 2-6	5				24.3	29.8	1.77	1.86	1.52	2.02	veel	0
Texel 18-24	3	1137	969		0.6	21.5	0	0.48	0.09	0.27	beperkt	++
Texel 11-15	4	642	689		-3.6	24.7	0	0.8	0.17	0.24	matig	++
Groote Keeten	5	205	248		23.3	19.3	1.09	1.87	0.57	1.08	veel	?
Schoorl	4-5	432	393		0.6	5.5	0.15	0.4	0.19	0.74	matig-veel	0
Bergen-Egmond	5	98	477		-6	9.7	0	0.33	0.85	1.17	veel	+
Castricum	3-4	150			-0.4	3.8	0.17	0.45	0.06	0.29	matig	0
Heemskerk	4-5	268			-2.8	7.4	0	0.03	0.21	0.8	matig-veel	+/-
Langeveld	3		429		5.5	8.1	0.14	1.02	0	0.02	beperkt	0
Coepelduynen	2		245	7	4.2	8.8	0.67	0.84			geen	+/-
Wassenaar	2	364	625		2.4	13.1	0.95	1.27	0.02	0.02	geen	++
Voorne	2	500		1137	10.3	7	0.56	1.35	0.02	0	geen	++
Goeree	2 en 4-5	2090		421	8.9	8.6	0	1.01	0.06	0.26	matig	++
Schouwen	3-5	989			-7.9	1.5	0.3	0.24	0.18	0.57	matig-veel	+
Walcheren	2-4	504	125	51	7.8	17.8	0.18	1.45	0.38	0.22	beperkt	+

Geel gemarkeerd: periode met meeste suppleties. ++ = overduidelijk; + = duidelijk; +/- = onduidelijk; 0 = geen enkele.

Responstypen van de zeereep

Op grond van het gedrag van het zand binnen de zeereep zijn 5 responstypen onderscheiden, waarvan de ruimtelijke verdeling langs de Nederlandse kust is aangegeven in Tabel A.. De overstuivingsgradiënt wordt van type 1 naar type 5 steeds uitgestrekter. Type 5 is wat dat betreft de ideale situatie, met een zeer uitgestrekte gradiënt, die tot ver landwaarts door kan lopen, en een open zeereep die als doorgeefluik voor dynamiek fungeert.

Type 1: Er is nauwelijks of geen dynamiek in de zeereep. Er is geen sprake van doorstuiving of ontwikkeling van embryonale duinen. Enige lichte vorm van aanstuiving bij de duinvoet is mogelijk. Potentie voor ontwikkeling van alle habitattypen is negatief.

Type 2: Er is met name sprake van dynamiek vóór de zeereep, door de ontwikkeling van embryonale duinen. Doordat de embryonale duinen het grootste deel van de dynamiek wegvangen is er geen dynamiek in de zeereep zelf. De doorstuiving is verwaarloosbaar. Potentie voor de ontwikkeling van habitattype 2110 is goed, bij doorgroeien van de embryonale duinen ontstaat habitattype 2120, witte duinen. Potentie voor onderhoud van grijze duinen achter de zeereep is matig tot slecht. Witte duinen op de zeereep zouden zich door een afname van de dynamiek kunnen ontwikkelen tot grijze duinen.

Type 3: Er is sprake van een matige tot forse dynamiek die leidt tot aanstuiving aan de voorzijde en ophoging van de top. De zeereep breidt daardoor uit. Embryonale duinen kunnen al dan niet voorkomen. De doorstuiving van de voorzijde over de top naar de achterzijde is verwaarloosbaar. Habitattype 2120 is goed ontwikkeld, 2110 is wel of niet aanwezig. De potentie voor onderhoud van grijze duinen is beperkt.

Type 4: Net als bij type 3 is er sprake van een matige tot forse dynamiek, maar nu strekt deze zich ook uit tot achter de zeereep. De potentie voor onderhoud van grijze duinen is dan ook matig tot goed. Habitattype 2120 is goed ontwikkeld, 2110 is wel of niet aanwezig.

Type 5: Het laatste type kent de grootste dynamiek door extreme aanstuiving of secundaire verstuiving, of een combinatie van beide. Afhankelijk van de mate van aanstuiving, of de rol die afslag speelt bij de mobilisatie van zand, zijn embryonale duinen wel of niet aanwezig. Door de ontwikkeling van kerven (parabolisering) en stuifkuilen is de doorstuiving naar achteren toe veel groter dan in de andere typen. Er is een grote potentie voor onderhoud van grijze duinen.

Geochemische effecten

Langs de Hollandse kust is, waar suppleties plaatsvonden, suppletiezand duidelijk herkenbaar (zie onder) en tot 120-230 m landwaarts van de HWL afgezet met dikten van 0.1 – 5 m. Het geochemische onderscheid tussen suppletiezand en 'natuurlijk' zand (uit het presuppletietijdperk) is in het Waddendistrict eenvoudiger dan in het Rhenodunale district.

In het Waddendistrict (Texel, Schoorl en Bergen aan Zee) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven 'natuurlijk' duinzand, doorgaans significant hogere gehalten aan kalk, P, S, As, Co en Ni, significant lagere gehalten aan organische stof en een significant lagere C/N-verhouding. De beste tracer van suppletiezand is het hogere kalkgehalte.

In het Rhenodunale district (Wassenaar) vertoont suppletiezand dat over de zeereep heen gestoven is, ten opzichte van niet overstoven 'natuurlijk' duinzand, significant hogere gehalten aan Fe, Mn, Mg, P, S, As, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, Th, U, V, W en Zn, significant lagere gehalten aan Na- en K-silicaten, lagere gehalten aan organische stof (niet significant) en aan kalk (wel

significant), en een lagere C/N-verhouding (niet significant). De beste tracer van suppletiezand is de combinatie van een hoger gehalte aan Fe, P, Co, V en Zn met een lager kalkgehalte.

In noordelijke richting (van Wassenaar naar Texel) vertoont het suppletiezand een systematische afname in het gehalte aan kalk, Na- en Ca-silicaten, P, Ti met diverse geassocieerde natuurlijke zeldzame aarden, Fe, As, Cd, Co, Ni, V en Zn.

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van gesuppleerd zand elders in het Waddendistrict, door een lager gehalte aan vooral Fe, P, Cu, Pb, V en lanthaniden. De verschillen zijn niet getoetst op statistische significantie.

Vigerende bodemkwaliteitsnormen zijn nergens overschreden dus ook niet in gesuppleerd zand; alle toetsbare gehalten bevinden zich onder de achtergrondwaarde. Organische microverontreinigingen (PAK, vluchtige chlooraromaten, BTEX-verbindingen en EOX) waren in wel en niet gesuppleerd strand- en duinzand (bemonsterd vanaf 0.1 m-MV en dieper) niet aantoonbaar.

Overige belangwekkende geochemische waarnemingen

Oorspronkelijk duinzand van het Rhenodunale type (zonder overstuiving met gesuppleerd zand) vertoont bij Wassenaar significant hogere gehalten aan kalk, Na-, K- en Ca-silicaten, Fe, Mn, P, Ti, en vrijwel alle spore-elementen, in vergelijking met duinzand van het Waddendistrict. De C/N-verhouding is daarentegen lager (maar niet significant). Genoemde verschillen zijn grotendeels in lijn met eerdere waarnemingen, maar nu voor een veel groter aantal elementen vastgelegd.

De a priori indeling van zand in titaniumklassen blijkt zeer effectief in het scheiden van zand (wel en niet gesuppleerd) met aanzienlijke natuurlijke, aan Ti gerelateerde verschillen in gehalte aan vooral Mn, lanthaniden (+ Sc en Y), Cr, Th, U, V en Zr.

Na, Mg en S (als SO₄) vertonen dicht bij de Hoog Water Lijn (HWL) zeer significante bijdrages van indrogend zeezout (max. resp. ca. 40, 20 en 60 %).

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) wijkt af van het lokale duinzand zonder recente overstuiving, door een hoger gehalte aan Na-silicaat (niet significant), anorganisch P (niet significant) en S (wel significant), een significant lager gehalte aan organische stof en Cu, en een niet-significant lager gehalte aan Pb.

De mate van doorstuiving volgens de geochemie

De geochemische resultaten laten zien dat de mate van doorstuiving zoals volgend uit de geomorfologische klassificatie van zeereep-responstypen gedeeltelijk overeenkomt met de mate van doorstuiving zoals afgeleid uit de geochemische resultaten. Voor responstypen 4 (Texel, Schoorl) en 5 (Groote Keeten, Bergen Egmond) is de doorstuiving inderdaad goed zichtbaar, maar de verschillen tussen responstype 4 en 5 zijn minder duidelijk. Voor responstype 3 (Wassenaar) zou de doorstuiving beperkt tot niets moeten zijn, maar blijkt deze geochemisch toch wel op te treden zij het in mindere mate (minder ver en minder dik) dan bij responstypen 4 en 5. Dit pleit ervoor om ook ondieper dan 0.1 m -MV te gaan bemonsteren om de landwaartse doorstuivingsgrens langs geochemische weg beter vast te stellen.

Gevolgen voor de korrelgrootteverdeling

Gesuppleerd zand (op strand en over zeereep gestoven) is overal grover dan 'natuurlijk' duinzand zonder overstuiving met gesuppleerd zand (gemiddelde en mediaan). Dit verschil is op de locaties Westerduinen en Wassenaar significant, op de locaties Schoorl en Bergen aan Zee niet. Dit heeft waarschijnlijk geen gevolgen voor de verstuijbaarheid en geomorfologische

ontwikkeling, mogelijk enig effect op de fysische bodemeigenschappen en ecologie.

Gesuppleerd zand bevat overal significant minder lutum ($<2\text{ }\mu\text{m}$) en slib ($<16\text{ }\mu\text{m}$). Ook de fracties <32 en <64 zijn significant kleiner, terwijl percentiel P10 significant groter is. Een lager gehalte aan lutum maakt de verstuijbaarheid groter.

De sorteringsgraad (waarvoor P60/P10 of P90/P10 maatgevend) van gesuppleerd zand is in het Waddendistrict significant iets beter dan niet-gesuppleerd zand (lagere waarde), bij Wassenaar is het verschil statistisch niet aantoonbaar. Dit effect is waarschijnlijk niet relevant voor geomorfologie en ecologie.

Van het gesuppleerde zand is dat bij de Westerduinen het grofste en dat bij Bergen / Schoorl het fijnste. De variatie past binnen de natuurlijke variatie in korrelgrootte langs de Nederlandse kust.

Overige waarnemingen aan de korrelgrootteverdeling

Oorspronkelijk duinzand (zonder overstuiving met gesuppleerd zand) is bij Wassenaar (Rhenodunaal type) iets fijner dan in het Waddendistrict. Dit verschil is statistisch significant.

Recent overstoven zand zonder suppletie (De Hors en Groote Keeten) is weliswaar iets grover en minder lutumrijk dan niet recent overstoven zand, maar de verschillen zijn statistisch niet significant.

Suppletiezand met een verhoogd titaangehalte heeft op de locatie Wassenaar (kalkrijk suppletiezand) een significant fijnere korrelgrootte met meer lutum dan suppletiezand met normaal titaangehalte. In het Waddendistrict geldt voor kalkloos zand zonder suppletie dat een (sterk) verhoogd titaangehalte samengaat met een significant grovere korrelgrootte en minder lutum.

De gemiddelde korrelgrootte (gewogen naar gewichtspercentage) is zwak negatief gecorreleerd met de afstand tot de hoogwaterlijn (X-HWL), alleen op de locaties Groote Keeten en Wassenaar. Dit betekent dat er tijdens het transport landwaarts een selectie op korrelgrootte plaatsvindt, doordat de fijne korrels verder worden geblazen dan de grove. Elders is geen relatie aantoonbaar. Het lutumgehalte correleert daarentegen op vrijwel alle locaties positief met X-HWL.

Kalkgehalte en overstuiving

De geochemische analyse geeft een goede aanvulling op de geomorfologische analyse van overstuiving. De fijne overstuiving is moeilijk of niet te detecteren met de bestaande hoogtemetingen, maar wel op basis van kalkgehalten (Waddendistrict) en mogelijk ook op basis van de combinatie van het gehalte aan Fe, P, Co, V, Zn en kalk (Rhenodunale district). Wanneer het vermoeden van depositie bestaat, maar dit op grond van de jarkusgegevens niet te kwantificeren is, blijkt op grond van het kalkgehalte wel of er sprake is van overstuiving. In zones waar het vermoeden van overstuiving bestaat blijkt het kalkgehalte nabij het oppervlak hoger dan het kalkgehalte van het onderliggende, oudere sediment. Dit gaat vooral op in de kalkarme duinen. Op grond van de kalkgehalten krijgen we daarmee een indicatie van de zone waar overstuiving een rol speelt. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat de ondiepst bemonsterde laag zich altijd op circa 10 cm bevond, zodat het echte landoppervlak buiten schot is gebleven. De echte toplaag is vaak lastig te bemonsteren door aanwezigheid van organische stof of dichte wortellagen.

Op grond van het kalkgehalte van de ondiepste monsters wordt het volgende duidelijk:

- In de Westerduinen op Texel speelt overstuiving over de gehele zeereep. De achterliggende zone is niet bemonsterd.

- Bij Groote Keeten speelt overstuiving tot aan de achterkant van de zeereep een rol. Ook op een tweede rug achter de zeereep is aan een verhoogd kalkgehalte aan het oppervlak nog een invloed merkbaar. Aan de landwaartse kant daarvan lijkt de rol van overstuiving uitgespeeld. In totaal bestrijkt de overstuivingszone hier, inclusief de zeereep, ongeveer 200 m. Dit lijkt weinig, gezien het feit dat deze zeereep vrij "open" is, gekerfd, met stuifkuilen, en een hoge mate van dynamiek. De zeereep is echter ook aangroeiend, loopt vanaf het strand flauw op, en door deze vorm van reliëf zal het "sproei"effect, waarbij zand tegen de zeereep op gestuwd wordt en daardoor hoog in de lucht komt, beperkt zijn.
- Bij Schoorl neemt het kalkgehalte achter de zeereep zeer snel af. De achterliggende, hogere duinen zijn vrijwel geheel ontkalkt. Aan de hand van het kalkgehalte aan het oppervlak, lijkt de rol van overstuiving met kalkhoudend zand al binnen 270 m uitgespeeld. Ook hier dus een vrij beperkte zone, wat waarschijnlijk samenhangt met een vrij gesloten zeereep met dichte, vitale helmbegroeiing en beperkte secundaire verstuiving.
- Bij Bergen-Egmond hebben we te maken met een veel hogere zeereep, met veel secundaire verstuiving, een steile voorkant, en daardoor, zoals verwacht een verdere doorvoer van kalkhoudend zand. De overstuiving lijkt hier een zone van 300 m te bestrijken.
- Bij Wassenaar is het overstuivende zand juist kalkarmer dan het zeer kalkrijke, onderliggende zand. Het is lastig het kalkgehalte hier als een proxy voor de overstuiving te gebruiken. Het is hier echter ook minder relevant. Overstuiving met kalkhoudend zand is in de kalkarme duinen een belangrijke ecologische gradiënt, in het kalkrijke duin blijkbaar niet. Hier is dus vooral de mate van overstuiving met betrekking tot bedekking van planten van belang, en deze is goed af te leiden uit de Jarkusgegevens.

Vervolg

Om meer inzicht in de fijne overstuiving te krijgen moet deze in een vervolgtraject in het veld worden gemeten en bemonsterd.

Het is op grond van de huidige gegevens nog niet goed mogelijk de responstypen en geomorfologische variatie in de zeereep geochemisch te onderscheiden, omdat vooralsnog vooral vergelijkbare gebieden zijn bemonsterd, namelijk waar zo groot mogelijke effecten verwacht werden. Daarom moeten in een vervolgtraject ook transecten in andere zeereeptypen worden bemonsterd, waarna het mogelijk zal zijn de verschillende typen ook geochemisch te karakteriseren. Belangrijk punt is de bemonstering van een aantal transecten waar de zeereep "op slot" zit, omdat dan kan worden aangetoond of de overstuiving over en achter de zeereep hier wel of geen rol speelt en of de grijze duinen al dan niet "in gevaar" zijn.

Het is op grond van de huidige gegevens ook nog niet mogelijk een statistische betrouwbare uitspraak te doen over de effecten van verschillen in suppletiehistorie op de geochemie. Daartoe is de steekproef van transecten te beperkt; er is te veel variatie in suppletiehistorie. In een vervolgonderzoek zou daarom een uitgebreidere selectie aan suppletietypen en -historie moeten worden bemonsterd.

7 Literatuur

- Arens, S.M., P.J. Stuyfzand, C. Brière, en A.P. Oost 2008. OBN-onderzoek Vooronderzoek suppleties: effecten op dynamiek en geochemie; projectplan. Rapport KWR 08.056, 29p.
- Arens, S.M., S.P. van Puijvelde & C. Brière, 2010. Effecten van suppleties op duinontwikkeling; geomorfologie. Rapportage fase 2. Arens Bureau voor Strand- en Duinonderzoek en Deltares RAP2010.03 in opdracht van Directie Kennis, LNV.
- Ballarini, M., Wallinga, J., Murray, A.S., van Heteren, S., Oost, A.P., Bos, A.J.J., van Eijk, C.W.E., 2003. Optical dating of young coastal dunes on a decadal time scale. *Quaternary Science Reviews* 22, 1011–1017.
- Breeuwsma, A. 1987. De mineralogische samenstelling van de Nederlandse zand- en kleigronden. Ch.7 in *Bodemkunde van Nederland, deel 1 Algemene methoden*, W.P. Locher en H. de Bakker (eds), Stichting Bodemkartering, Min. Landbouw en Visserij, Malmberg Den Bosch, 95-99.
- Breeuwsma, A., J.H.M. Wösten, J.J. Vleeshouwer, A.M. van Slobbe and J. Bouma 1986. Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 186-190.
- Brown, A.C. & McLachlan, A. 1990. *Ecology of Sandy Shores*. 1990.
- Bijhouwer, J.T.P 1926. *Geobotanische Studie van de Berger Duinen*. Ph.D. Thesis, 202 p.
- De Vries, R. 2009. Korrelgrootte karakteristiek van het strand; effecten van suppleties op het sediment en profiel van het strand. *Afstudeerscriptie Van Hall Larenstein*, 32p.
- Eisma, D. 1968. Composition, origin and distribution of Dutch coastal sands between Hoek van Holland and the island of Vlieland. *PhD Thesis Univ. Groningen*, tevens in *Neth. J. Sea Research* 4, 123-267.
- Hoozemans, F.M.J. & P. van Vessem, 1989. *Kustverdediging na 1990. Technisch rapport 2. Toestand kust 1990. Kusttypering en morfometrische kenmerken*.
- Kooiman, A., A. Grootjans, M. van Til & E. van der Spek 2004. Aantasting in droge en natte duinen: dezelfde oorzaken, verschillende gevolgen? In: *Duurzaam natuurherstel voor behoud van biodiversiteit; 15 jaar herstelmaatregelen in het kader van het overlevingsplan bos en natuur*. Rapport EC-LNV 2004/305, Expertisecentrum LNV, Ede, 171-187.
- Klijn, J.A. 1981. Coastal dunes of the Netherlands : Geomorphology and soils. Ph. D. Thesis LU Wageningen, Pudoc, 188 p.
- Konert, M. & J. Vandenberghe 1997. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 44, 523-535.
- Perdue E.M., and Koprivnjak J.F. 2007. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73, 65-72.

- Rozema, J., P. Laan, R. Broekman, W.H.O. Ernst & C.A.J. Appelo 1985. On the lime transition and decalcification in the coastal dunes of the province of north Holland and the island of Schiermonnikoog". *Acta Bot. Neerl.* 34, 393-411.
- Saye, S.E. and Pye K. 2006. Variations in chemical composition and particle size of dune sediments along the west coast of Jutland, Denmark. *Sedim. Geol.* 183, 217-242.
- Scheffer, F. and P. Schachtschabel 2002. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15th Aufl. Elsevier, Amsterdam, 607 p.
- Slings, Q.L. 1997 Landschapsecologische effecten van strandsuppleties in het aangrenzende duingebied. Interne notitie NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland.
- Stuyfzand, P.J. 1985. Hydrochemie en hydrologie van het duingebied tussen Egmond en Wijk aan Zee; kaartblad 19C. KIWA- rapport SWE-85.012 ,205 p.
- Stuyfzand, P.J. 1987. Hydrochemie en hydrologie van duinen en aangrenzende polders tussen Zandvoort en Wijk aan Zee (kaartbladen 24F en 25A). KIWA SWE-86.016, 203 p.
- Stuyfzand, P.J. 1988. Hydrochemie en hydrologie van duinen en aangrenzende polders tussen Noordwijk en Zandvoort aan Zee (kaartbladen 24H en 25C). KIWA-rapport SWE 87.007, 343 p.
- Stuyfzand, P.J. 1989. Hydrochemie en hydrologie van duinen en aangrenzende polders tussen Egmond aan Zee en Petten (kaartbladen 19A,B en 14C,D). KIWA-rapport SWE 87.001, 239p.
- Stuyfzand, P.J. 1993. Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands. Ph.D Thesis Vrije Univ. Amsterdam, published by KIWA, ISBN 90-74741-01-0, 366 p.
- Stuyfzand, P.J. 1998. Decalcification and acidification of coastal dune sands in the Netherlands. *Water-Rock Interaction, Proc. 9th Intern. Symp. on WRI, Taupo New Zealand*, G.B. Arehart & J.R. Hulston (eds), Balkema, 79-82.
- Stuyfzand, P.J. 2003. Duurzaamheid van duininfiltratie in geochemisch perspectief. Kiwa-rapport KWR 03-096, 167p.
- Stuyfzand, P.J. 2006. GEOCHEMCAL 5.4, a geochemical calculator and database, set in EXCEL spreadsheet. KWR Watercycle Research Institute.
- Stuyfzand, P.J. 2008. Hydrogeologische en geo(hydro)chemische aspecten van duinboog- en washoverherstel. Sectie 6.2 en Bijlage 3 in De Leeuw & Grootjans (eds), 'Ecologische effecten van duinboog- en washoverherstel', Uitgave Rijksuniv Groningen, p.71-75, 128-130.
- Stuyfzand, P.J. & W. Koerselman 1995. Natuurherstel in infiltratiegebieden; naar een strategie voor geëutrofiëerde duinen. *Landschap* 12, 13-28.
- Stuyfzand, P.J., M. Kortleve, T.N. Olsthoorn & H. Rolf 2005. Hoe duurzaam is duininfiltratie, geochemisch gesproken? *H2O* 2005-17, 35-38.
- Stuyfzand, P.J. & F. Lüers 1992. Bodemverzuring en herstel van kalkrijke kwel in de Luchterduinen ten westen van Hillegom. KIWA-rapport SWE 92.027, 42p.
- Stuyfzand, P.J. & F. Lüers 1995. Ophoping en uitspoeling van stoffen in de Boerendel (infiltratiegebied Katwijk): evaluatie na 6 jaar. Kiwa-rapport SWE-95.002, 114p.
- Stuyfzand, P.J. & F. Lüers 1997. Databoek voor milieugevaarlijke stoffen in 4 natuurterreinen met kunstmatige infiltratie. Kiwa-rapport SWI 97.187, 143p.

- Stuyfzand, P.J. & F. Lüers 2000. Balans van milieugevaarlijke stoffen in natuurterreinen met en zonder kunstmatige infiltratie. Kiwa-Meded. 126, 241p.
- Stuyfzand, P.J., F. Lüers & E. Nijssen 1991. Ophoping en uitspoeling van nutriënten door kunstmatige infiltratie in het Boerendelgebied; een eerste verkenning. KIWA-rapport SWE-91.032, 80p.
- Stuyfzand, P.J. & H. van der Jagt 1997. Chemische samenstelling van 34 grondmonsters uit de Duinwaterwinplaats van Gemeentewaterleidingen. Kiwa-rapport KOA 97.226.
- Van den Burg, A.B. (ed) 2009. Preadvies duin- en kustlandschap. Rapport DK 2009/dk113-O, Ministerie LNV, Dir. Kennis, 171p.
- Van der Sleen, W.G.N. 1912. Bijdrage tot de kennis der chemische samenstelling van het duinwater in verband met de geomineralogische gesteldheid van den bodem. Ph.D.Thesis Univ. Amsterdam, Uitg. De Erven Loosjes Haarlem, 157p.
- Van Haperen, A.M.M. 2009. Een wereld van verschil; landschap en plantengroei van de duinen op de Zeeuwse en Zuid-Hollandse Eilanden. PhD. Thesis WUR, KNNV Uitgeverij Zeist, Netherlands, 276p.
- Van Heteren, S., Oost, A.P., Van der Spek, A.J.F. and Elias E.P.L. 2006. Island-terminus evolution related to changing ebb-tidal-delta configuration: Texel, The Netherlands. Marine Geology 235, 19-33.
- Wedepohl, K.H. (ed) 1978. Handbook of geochemistry. Springer Verlag Berlin, 5 Volumes.

Bijlage 1 Historie van zandsuppleties op de 6 onderzoekslocaties

RSP = Rijks Strand Paal; Suppleties in m³ per strandsegment ter hoogte van RSP.

Texel

RSP	1993	1994	1997	2000	2003	2005	2006	2007
11.080		272	342	189	489			511
11.280		272	342	189	489			511
11.430		272	342	189	489			511
11.480		272		189	489			511
11.680		272		189				511
11.900		272		189				511
12.100	372	272						511
12.300	372							511
12.490	372							511
12.690	372							511
12.890	372							511
12.980	372			203				511
13.120	372			203				511
13.320	372			203				511
13.500	372			203				511
13.520	372			203		769		
13.720	372			203		769		
13.920	372			203		769		
14.000	372			203		769	333	
14.100	372			203		769	333	
14.300	372			203		769	333	
14.500	372			203		769	333	
14.700	372			203		769	333	
14.900	372			203		769	333	

Bij Texel de Hors is nooit gesuppleerd

geel is strandsuppletie

blauw is vooroeversuppletie

Groote Keeten

RSP	1986	1996	1999	2003	2006	2009
8.08						433
8.27						433
8.48						433
8.69						433
8.89						433
9.08						433
9.13				41		433
9.28				41		433
9.43				41		433
9.48						433
9.68						433
9.84						433
10		217	36	429	229	
10.16		217	36	429	229	
10.31	428	217	36	429	229	
10.47	428	217	36	429	229	
10.62	428	217	36	429	229	
10.78	428	217	36	429	229	
10.93	428	217	36	429	229	

geel is strandsuppletie
blauw is vooroeversuppletie

Schoorl

RSP	1992	1997	1998	2001	2002	2005	2008
28.000	120	135			564		393
28.160	120	135			564		393
28.320	120	135		304	564		393
28.470	120	135		304	564		393
28.640	120	135		304	564		393
28.820	120	135		304	564		393
29.000	120	135		304	564		393
29.230	120	135		304	564		393
29.450	120	135		304	564		393
29.650	120	135		304	564		
29.870	120	135		304	564		
30.000	120	135		304	564		
30.250	120	133					
30.500	120						
30.750	120	133					
31.000	120	133	144				
31.250	120		144				
31.500	120		144			319	

geel is strandsuppletie
blauw is vooroeversuppletie
rood is doorgraving Kerf Schoorl in december 1997

Bergen-Egmond

RSP	1997	1999	2000	2004	2005
34.000			497		319
34.250			497		319
34.500	126				319
34.750	126				319
35.000	126				319
35.250	126				319
35.500	126				319
35.750	126				319
36.000					319
36.250	123			402	
36.500	123			402	
36.750	123			402	
36.900	123	400		402	
37.000	123	400		402	

geel is strandsuppletie

blauw is vooroeversuppletie

Wassenaar

RSP	1994	1996	1997	2002	2006
92.000		200		500	125
92.250		200		500	125
92.500		200		500	125
92.750		200		500	125
93.000		200		500	125
93.250		200		500	125
93.500		200		500	125
93.750				500	125
94.000			221	500	125
94.250	350		221	500	125
94.500	350		221	500	125
94.750	350		221	500	125
95.000	350		221	500	125
95.250	350		221	500	125
95.500	350		221	500	125
95.750	350		221	500	125
96.000	350		221	500	125

geel is strandsuppletie

blauw is vooroeversuppletie

Bijlage 2 Specificatie analysemethoden

Analytical procedures Grain size, TGA and CN

1. Grain size analysis

Grain size analysis of the fraction <2mm (after treatment with HCl and H₂O₂ to remove cementing materials), by a FRITSCH GmbH Laser Particle Sizer A22. Clay and silt fractions were converted to the traditional grain size analysis with pipette and sieves, by the approach of Konert & VandenBerghe (1997).

2. Thermogravimetric analysis (TGA)

The TGA-601 from Leco Corporation is used for thermogravimetric analysis from 25 to 1000 °C. It measures weight loss as a function of temperature in a controlled environment. The analyzer consist of a multiple sample furnace underlain by a balance, which are connected to a computer for furnace control and data management, and allows up to 19 samples to be analyzed simultaneously. The sample amount may vary up to 5 grams. To avoid a too thick layer of sample powder in the crucible, which can possibly impede heat conduction, we routinely use one teaspoon (1-2 grams) of sample. Samples are prepared with a simple homogenization step by grinding in a mortar following an initial overnight drying in an oven at 60°C.

A programmable method can contain up to six weight loss steps. The percent weight loss in each sample for each step can be calculated, printed and stored. Temperature, temperature ramp rate and atmospheric composition in the furnace (air, oxygen, nitrogen, or carbon dioxide) are selectable for each step. The first step until 105 °C is always the drying step. The advantage of this method is that all calculations are done with an oven dried initial weight! Calculation can be done after each step but is also possible from the plot data out of a continuous loss of ignition curve from 105 to 1000 °C, afterwards. Classical LOI is analyzed by conventional muffle furnaces. To avoid discussion over comparison with the classical method of LOI, we use the loss-on-ignition obtained at 550 °C with constant weight of 0.5% in the TGA using an atmosphere of air to make comparisons possible.

3. Pyrolysis C+N

Total organic C and total N by pyrolysis and gas detection. After acid washing to remove inorganic carbon and subsequent pyrolysis, C and N were measured on a LEKO analyser.

TOC is measured with a Thermo Finnigan Flash EA 1112 CHNS analyzer. The method is based on flash combustion and gaschromatography with detection of the exposed gasses N₂, CO₂, H₂O and SO₂. Carbonates are removed by a pretreatment of HCl 10% after the method of Nieuwenhuize et al, (1994).

Analytical procedures Total Elemental composition

4. Sample dissolution.

Powdered samples are processed in a class 1000 cleanroom and the reagents used in this study are double Teflon distilled (DTD). The milliQ water is derived from a Millipore apparatus, and has a resistance of >18 MOhm. Pipet tips are precleaned for trace metal analysis by soaking for 24 hours in 6 a 7 N DTD HCl, followed by a triple rinse with MilliQ water. Savilex PFA sample beakers (27 ml) are cleaned by subsequently soaking for 4 hours in 6 N analytical grade HCl and 4 hours in 7 N analytical grade HNO₃ followed by a triple rinse with MilliQ water. Subsequently, the beakers were cleaned for 24 hours with concentrated DTD HNO₃, followed by a triple MilliQwater rinse. Tips and beakers were dried down by air before use.

Powdered samples (100 mg) are dissolved in a mixture of 1 ml DTD HNO₃ (concentrated) and 4 ml of DTD HF (40%) in cleaned 27 ml Savilex PFA beakers. The beakers were closed, left for more than 12 hours on a 130 °C hotplate and were subsequently evaporated to dryness. The residue was twice treated with 1 ml HNO₃ and evaporated to dryness. The final solution was made by adding 20 ml 5% DTD HNO₃ with gentle heating to dissolve all the material.

5. ICP-MS.

The instrument used in this study is a Thermo-Electron XSeries II ICP-MS. The procedure followed here is adapted from Eggins et al. (1997). Samples are precisely diluted by weighing to approximately 1:5000. The instrument was calibrated with a blank and BHVO-2 international standard. Drift corrections were made by measuring every 4 samples a drift correction standard. Elemental interferences are corrected by determining the correction factors prior to every analytical run of 18 samples. USGS international standards BCR-2 and MAG-1 were used as quality control standards. Data reduction was done in a propriety Microsoft Excel Visual Basic for Application macro, taking into account drift, elemental interferences, blank corrections and counting statistics.

6. ICP-OES.

The instrument used in this study is a Varian 720-ES ICP-OES. The procedure is adapted from Varian application note 38, which follows US EPA guidelines. Samples are precisely diluted by weighing to approximately 1:250. The instrument was calibrated with custom made multi-element standards derived from single-element-standards as well as some commercially available mixtures (CPI). BHVO-2, BCR-2 and MAG-1 were used as Quality Control standards. Results were calculated by Varians ICP Expert II data-acquisition software with internal standard correction. Data reduction took place in a propriety Microsoft Excel sheet.

References.

- Eggins et al. (1997) A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326.
- Konert, M. & J. Vandenberghe 1997. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 44, 523-535.
- Nieuwenhuize J., Maas Y.E.M., Middelburg J.J. 1994. [Rapid analysis of organic-carbon and nitrogen in particulate materials](#). *Marine Chemistry* 45 (3): 217-224.