

GEOCHEMISCH ONDERZOEK IN DELTAGEBIEDEN

door

Dr. A. J. de Groot.

De rivieren transporteren vanuit het binnenland naar de zee immense hoeveelheden water. Met dit water worden vaste bestanddelen meegevoerd, die zich o.a. onderscheiden naar afmeting. Met afnemende diameter spreekt men van grint, zand en slib. De transporten van deze vaste stoffen geschieden in de tijd over grotere afstanden naarmate de afmetingen van de deeltjes kleiner zijn. In het verband van dit overzicht worden de fijnste van de genoemde bestanddelen behandeld: het slib. Hieronder wordt in het algemeen die fractie verstaan, die een korreldoorsnede heeft kleiner dan 20 micron. Dergelijke deeltjes kunnen zich ook nog met relatief zwakke rivier- en zeestromingen over grote afstanden verplaatsen. Afzetting van dit materiaal vindt eerst plaats wanneer het water in een toestand van betrekkelijke rust verkeert, b.v. daar waar de rivier zich sterk verbreedt, in havens en langs de kust in ondiepe gedeelten van de zee, in het bijzonder landaanwinningswerken in wadden-gebieden.

Wij zullen ons nu verdiepen in een aantal chemische eigenschappen van het slib, in het bijzonder de samenstelling aan metalen en de veranderingen die hierin optreden bij verplaatsing van het materiaal met de stroom in zeewaartse richting. Deze metalen zijn belangrijke componenten van het slib in verband met hun betekenis voor de plantevoeding op gronden die door het slib worden opgebouwd: buitendijkse cultuurgebieden en hieruit door bedijking ontstane polders. Een ander te behandelen aspect betreft de samenstelling aan carbonaten, die sterk kan variëren al naar gelang de herkomst van de afzettingen.

De geochemie van het slib in afhankelijkheid van de plaats van afzetting kan echter alleen doeltreffend worden bestudeerd indien de wegen die het materiaal volgt van rivieren naar mariene kustgebieden bekend zijn. Een omvangrijk onderzoek in het Westeuropese kustgebied verschafte een gedetailleerd inzicht in de diverse vraagstukken van herkomst en transport van slib (1, 2). Als inleiding tot meer algemeen geochemische beschouwingen zullen dan ook enkele resultaten over het onderzoek naar de verplaatsing van slib worden vermeld.

Naar een voordracht gehouden voor de Koninklijke Maatschappij voor Natuurkunde "Diligentia" te 's-Gravenhage op 1 december 1969.

Herkomst en transport van slib

Het slib dat door de zeestromingen langs de Westeuropese kustgebieden wordt meegevoerd is overwegend van de rivieren afkomstig. Het door de verschillende rivieren naar zee afgevoerde slib kan nu worden onderscheiden door belangrijke verschillen in de gehalten aan mangaan. Het wezenlijke van deze methode is dat Mn in slib nagenoeg geheel aanwezig is in de vorm van onoplosbare hogere oxyden, zolang de zuurstofspanning van het omringende water en de pH voldoende hoog zijn. De reduceerbaarheid van deze hogere oxyden in afhankelijkheid van de genoemde factoren wordt weergegeven door de volgende langs elektrochemische weg afgeleide vergelijking:

$$pMn^{2+} - 2 pH = 0,0 - 0,5pO_2,$$

waarin p telkens het symbool is voor de negatieve logaritme, Mn^{2+} de concentratie aan mangaanionen in de omringende oplossing en O_2 de zuurstofspanning in atmosferen. Aan de omstandigheden van voldoende O_2 en hoge pH (7-8) is onder fluviatiele en mariene omstandigheden voldaan, zolang de slibdeeltjes met het water in beweging zijn. Onder deze omstandigheden is de concentratie aan Mn^{2+} -ionen en daardoor verlies in deze vorm via uitwisseling met ionen van het water dan ook uitermate gering. Het Mn kan derhalve als geleidelement van het slib worden beschouwd, met behulp waarvan dit materiaal op zijn weg kan worden vervolgd.

In Fig. 1 zijn de verschillende transportwegen van slib van de Belgische kust tot aan de Duits-Deense grens weergegeven. Indien in dit verband het Mn-gehalte van het Theemsslib, dat qua verspreiding tot de Engelse kust beperkt blijft, als standaard wordt gekozen, bevat het via het Nauw van Calais aangevoerde materiaal (afzetting in Zeeland) 2 maal zoveel Mn. Het slib van de rivieren Schelde (afzetting in het oosten van de Westerschelde), Maas en Rijn bevat 4 maal de hoeveelheid van dat van de Theems. De hoogste Mn-gehalten worden tenslotte aange troffen in Eems- en Elbeafzettingen (de laatste verantwoordelijk voor sedimentatie langs de westkust van Sleeswijk-Holstein), resp. $5\frac{1}{2}$ en 7 maal die van de Theems.

In het hierna volgende zullen wij ons in het bijzonder bezig houden met de samenstelling van Rijn (Maas)- en Eemsslib en met de veranderingen die deze afzettingen ondergaan op hun weg van de rivier naar zee.

Het Rijnmateriaal, vermengd met het qua hoeveelheid minder belangrijke Maasslib, verplaatst zich bij uitmonding via Haringvliet en Nieuwe Waterweg in de Noordzee slechts in geringe hoeveelheden in zuidelijke

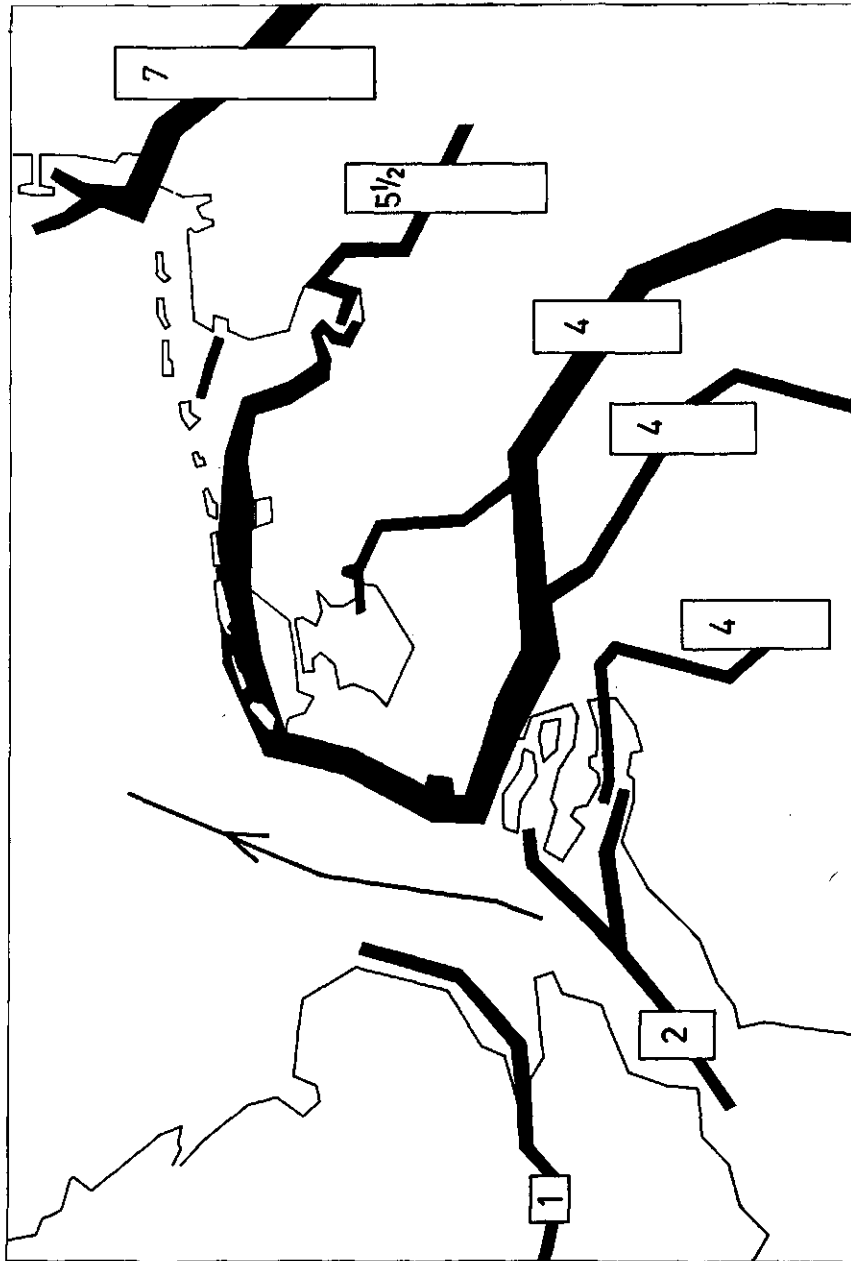


Fig. 1. Mangaangelalten en transportwegen van slib in West-Europa.

richting, zoals aan de hand van het mangaanonderzoek kon worden vastgesteld. De hoofdmassa beweegt zich in een vrij nauwe zone, ten dele bezinkend in havens, langs de Zuid- en Noordhollandse kust om daarna de westelijke Waddenzee te bereiken. Vervolgens verplaatst het zich in oostelijke richting over het wad, waarbij het ten dele op landaanwinningsgebieden langs de Friese en Groningse kust sedimenteert. Een deel van het Rijnmateriaal bereikt tenslotte de Dollard.

De Eems voert belangrijk minder slib af dan de Rijn, zodat de afzetting hiervan tot een gedeelte van de Dollard, in het bijzonder aan Duitse zijde, beperkt blijft. Toch is de invloed van de Eems ook nog in de oostelijke Nederlandse jonge Dollardpolders vast te stellen. Het hoge Mn-gehalte van de Eemsafzettingen vrijwaart hier de daarvoor gevoelige gewassen voor mangaangebrek.

Het onderzoek naar herkomst en transport van slib heeft niet alleen betekenis als grondslag voor verdere geochemische onderzoeken aan dit materiaal. De resultaten zijn tevens van geologisch belang in verband met de bijdrage van slib naast zand voor de nieuwvorming van land in de delta's van de grote rivieren, in het bijzonder ook voor de landaanwinningsingenieurs die deze nieuwvorming door bepaalde technieken kunstmatig in de hand werken. Verder is kennis van de wegen die het slib volgt van belang voor de civiel-ingenieurs, die dit materiaal als een hinderlijk substraat ondervinden als bezinkmateriaal in havens en de toegangswegen hiervan. Aan het eind van dit artikel wordt nog aandacht besteed aan moderne ontwikkelingen van slibtransportonderzoek ten behoeve van de civiele techniek.

Methoden van onderzoek

Onder slib werden in het voorgaande die deeltjes verstaan, die een korrelgrootte hebben < 20 micron. Bij de verzameling van vers afgezet materiaal langs rivier- en zeeoeveren verkrijgt men echter sedimenten die in granulometrische samenstelling sterk variëren en in alle gevallen tevens deeltjes bevatten die grotere afmetingen hebben dan 20 micron. De chemische samenstelling van slib variëert nu sterk met de granulometrische opbouw en wel zodanig dat de gehalten aan metalen, carbonaten en organische stof hoger zijn naarmate het materiaal fijner van samenstelling is.

Bij bestudering van co-genetische afzettingen, d.w.z. materiaal van eenzelfde lokatie en eenzelfde type sedimentatiemilieu, bestaan nu bij variaties in granulometrische samenstelling lineaire verbanden tussen de gehalten aan een bepaald metaal en de gehalten aan de fractie < 16 micron. Voor een aantal metalen is dit in het geval van Eemsafzettingen weergegeven in Fig. 2. Onder de fractie < 16 micron wordt in dit ver-

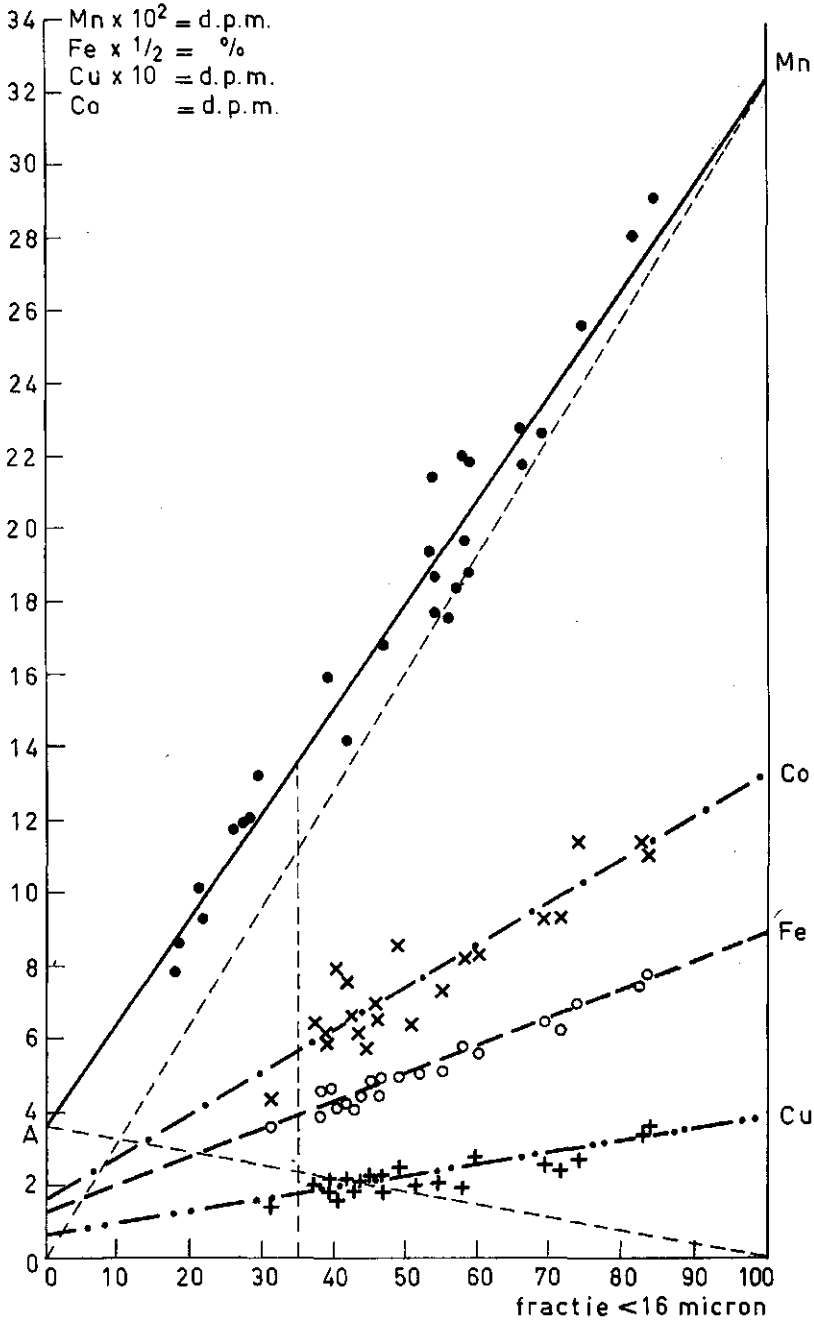


Fig. 2. Lineaire betrekkingen tussen de gehalten aan metalen en het percentage van de fractie <16 micron voor Emsafzettingen.

band verstaan het gehalte aan deze deeltjes na destructie van de organische stof en berekening als koolzure kalkvrije minerale bestanddelen.

Het gehalte aan een bepaald metaal in slib kan nu worden weergegeven door extrapolatie van het desbetreffende lineaire verband naar 100% van de fractie <16 micron. De aldus verkregen waarden worden in het vervolg van dit artikel dan ook gehanteerd.

Een dergelijk lineair verband bestaat niet voor de gehalten aan carbonaten. De regressielijn die het verband aangeeft tussen de gehalten aan carbonaten en de gehalten aan de fractie <16 micron heeft veelal de vorm van een verzadigingskromme. Ter onderlinge vergelijking van afzettingen in dit verband wordt dan ook gebruik gemaakt van het percentage carbonaat, uitgedrukt als CaCO_3 , bij een gehalte van 50% aan de fractie <16 micron.

De analyse van metalen vond met behulp van verschillende technieken plaats. Zo konden Fe, Mn, Zn, Cu en Co spectrofotometrisch worden bepaald. In samenwerking met Prof. Houtman en medewerkers van het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft werd bij het geochemisch deltaonderzoek de activeringsanalyse toegepast, waardoor ook de elementen Cr, As (alleen in fluviatiele afzettingen), La, Sc en Sm in de beschouwingen konden worden betrokken. (3). Hierbij worden de afzettingen al naar gelang de te bepalen elementen 1 of 4 uren bestraald met een neutronen flux van $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, waarna de uitgezonden gamma spectra met een Ge(Li) detector verbonden met een 4000-kanaals analysator worden gemeten. Tenslotte zijn As in mariene afzettingen en Pb door middel van röntgenfluorescentie bepaald.

Metalen in Rijn- en Eemsafzettingen

In het Westeuropese kustgebied zullen wij nu twee riviersystemen nader in beschouwing nemen: De Rijn en de Eems.

De Rijn is, zoals bekend, het prototype van een rivier waarop industrieafval en andere verontreinigingen in grote hoeveelheden worden geloosd. De Eems met zijrivieren daarentegen stroomt door een dunbevolkt gebied, waarbinnen slechts weinig industrie aanwezig is. Afzettingen uit het zoete gedeelte van beide rivieren, voor de Rijn ter hoogte van de Biesbosch en voor de Eems bij Diele, werden nu op de samenstelling aan een aantal metalen onderzocht. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 1.

Uit deze tabel volgt dat het slib van de Rijn in vergelijking met de Eems, zeer hoge gehalten aan Zn, Cr, Pb, Cu en As bevat. Er zijn aanwijzingen dat ook de gehalten aan Hg hoog zijn, hetgeen momenteel nader wordt onderzocht. De vermelde hoge gehalten aan metalen in het Rijnslib moeten als een ernstige vorm van milieuverontreiniging worden

Tabel 1. Gehalten aan metalen, uitgedrukt in d.p.m., in afzettingen van Rijn en Eems (geëxtra-poleerd naar 100% van de fractie <16 micron).

	<i>Rijn</i>	<i>Eems</i>
Fe x 10 ⁻³	54	112
Mn	2600	3300
Zn	3900	700
Cr	760	180
Pb	850	100
Cu	470	150
As	310	60
La	80	80
Co	43	40
Sc	12	12
Sm	7	9

gezien, in het bijzonder wanneer we bedenken dat aan het zoete gedeelte van de Rijn en diens vertakkingen in Nederland ruim 18000 ha buitendijks cultuurland direct is blootgesteld, voornamelijk in de vorm van uiterwaarden. Dit buitendijkse land wordt in het winterseizoen regelmatig overstroomd en met het metalenrijke slib overdekt. De consequenties hiervan voor de grasvegetatie en voor het hier grazende vee is thans een onderwerp van onderzoek in samenwerking veterinaire deskundigen.

Over de betekenis van toxische hoeveelheden van twee van de genoemde elementen zij hier iets vermeld.

De hoge Zn-gehalten geven in jonge bedijkingen, in het bijzonder in Biesboschpolders, aanleiding tot mangaangebreeksverschijnselen bij verschillende gewassen. Hoewel deze gronden op zich over voldoende beschikbare Mn-verbindingen beschikken, wordt aan de wortels van de planten de opname van dit element door de grote overmaat Zn geremd (Zn-Mn-antagonisme), waardoor binnen de plant te hoge Zn/Mn-verhoudingen ontstaan. Verder zijn in deze jonge gronden de As-gehalten zodanig hoog dat bepaalde in E.E.G-verband vastgestelde normen voor de As-gehalten in voedingsmiddelen door verbouw op deze gronden niet gewaarborgd zijn. In dit verband zij vermeld het op verzoek van Duitsland ingevoerde maximale gehalte van 0,1 d.p.m. As in voor export bestemde aardappelen.

Het wekt overigens verbazing dat de „Internationale Commissie ter bescherming van de Rijn tegen verontreiniging” tot voor kort in haar onderzoeksprogramma naast bepalingen van zuurstof, chloride, sulfaat, Ca, Mg enz. (4) geen zware metalen heeft opgenomen. Pas sinds

1 januari 1969 worden op de bemonsteringsplaats Emmerik-Lobith in gefiltreerd water Pb, Cu, Zn en Ni bepaald. Aangezien deze elementen in een slib suspensie zeer sterk aan de vaste fase gebonden worden, is op deze wijze niet de ernst van de verontreiniging met zware metalen vast te stellen.

Mobilisering van metalen in het getijdengebied der delta's.

Zolang een rivier niet de invloed van de zee ondergaat, blijven de in het voorgaande behandelde metalen onverbrekkelijk aan het in het water zwevende slib verbonden. Vanaf het zoetwatergetijdengebied, voor de Rijn is dit o.a. de Biesbosch, wordt een aantal van de metalen meer of minder gemobiliseerd en gaan deze als metaalorganische verbindingen in het omringende water in oplossing. Voor de Rijn wordt dit gedemonstreerd in Fig. 3, waaruit blijkt dat de mobilisatie van de metalen zich

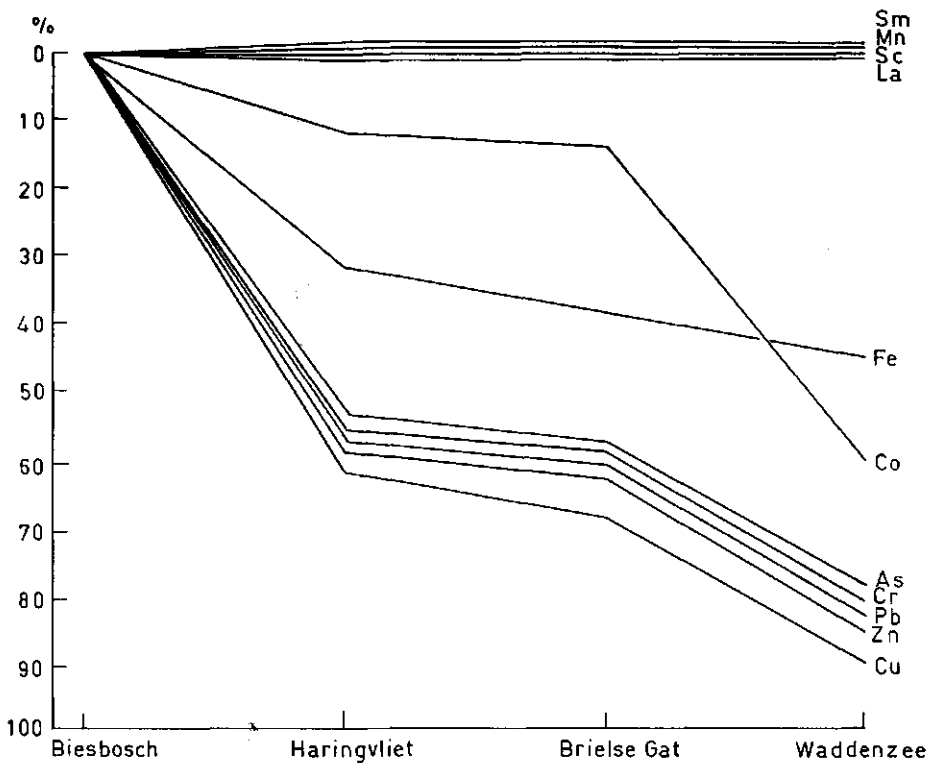


Fig. 3. Mobilisatie van metalen uit slib in de Rijndelta, uitgedrukt als percentages van de oorspronkelijke gehalten.

ook nog in het volmariene gebied voortzet en het laagste niveau wordt bereikt bij aankomst van het slib in de Waddenzee.

De oorzaak van deze mobilisatieprocessen is het gedrag van de aan slib gebonden organische stof in het benedenstroomse gedeelte van de delta. Vanaf het zoetwatergetijdengebied vindt n.l. een intensieve afbraak van organische stof plaats, in het bijzonder tot aan de monding van de rivier in zee. Op de betrekkelijk korte afstand van de Biesbosch naar het Haringvliet daalt het gehalte hiervan van 29 tot 22% (naar 100% van de fractie <16 micron geëxtrapoleerde waarden, zoals bij de metalen gebruikelijk is), van het Haringvliet naar Friesland vindt een verdere afname plaats tot 16%. De C/N-verhoudingen van de organische stof in deze 3 gebieden zijn resp. 21, 14 en 11.

Ontledingsprodukten van de organische stof vormen nu met metalen uit het slib oplosbare metaal-organische verbindingen, zoals in uitvoerig laboratoriumonderzoek kon worden aangetoond (5). De mate van mobilisatie is hierbij afhankelijk van de mate waarin de desbetreffende metalen in staat zijn stabiele oplosbare complexen te vormen. Complexen met hoge stabiliteitsconstanten vormen vooral Fe^{3+} , Cu^{2+} en Zn^{2+} -ionen. De metalen Sm, Mn, Sc en La zijn hiertoe niet in staat, waarmee tevens de bruikbaarheid van Mn als geleidelement voor slib-bewegingsstudies nog eens wordt onderstreept.

De mobilisatieprocessen in de Rijndelta hebben tot gevolg dat de in het normale stroomgebied van de rivier aanwezige buitensporige hoeveelheden aan Zn, Cr, Pb, Cu en As in slib in het Waddengebied tot meer normale waarden zijn gereduceerd. Men zou in dit verband van een zelfreiniging van de Rijn kunnen spreken. Overigens zijn deze processen dermate ingrijpend dat voor b.v. Cu de verliezen in het benedenstroomse gedeelte van de delta zo groot zijn, dat langs de Friese en Groningse waddenkust uit plantevoedingsoogpunt in bepaalde gevallen onvoldoende Cu aanwezig is (te geringe hoeveelheden Cu in het weidegras en onvoldoende Cu voor bepaalde tarwerassen in jonge bedijkingen).

Het in het voorgaande behandelde over het metalen- en organische stofregiem van de Rijn heeft betrekking op materiaal dat in het laatst van de vijftiger jaren in de delta van deze rivier werd verzameld. In de laatste jaren is echter het organische stofregiem van de Rijn door verdergaande verontreiniging drastisch gewijzigd. De vroeger geconstateerde daling van de C/N-verhouding van de organische stof in slib van Biesbosch naar Haringvliet van 21 naar 14 heeft nu plaats gemaakt voor een constante verhouding van 17 à 18. Deze verhoging van het stikstofgehalte houdt o.a. mogelijk verband met de gedurende de laatste jaren gestegen hoeveelheden ammoniak en nitraat in het Rijnwater. Wij kunnen op dit ogenblik nog niet overzien in hoeverre door het veranderde

organische stofregiem een vermindering in de mobilisatie van zware metalen is ingetreden. Dit onderzoek heeft momenteel grote prioriteit, mede gelet op een mogelijke belasting van het benedenstroomse deel van de delta (waddenzee) met te grote hoeveelheden van deze elementen.

Voor de Eems zijn de processen die zich afspelen van het zoetwatergetijdengebied van de rivier tot in het mondingsgebied in de Dollard uit een oogpunt van het beweeglijk worden der metalen geheel met de Rijn vergelijkbaar, afgezien van het feit dat in het Eemsslib geen overmaat aan bepaalde elementen voorkomt. Een verschil is echter de aard van de ontledingsprodukten van de organische stof die voor de mobilisatie van de metalen verantwoordelijk zijn. Voor de Rijn zijn dit overwegend alifatische verbindingen, terwijl deze in de Eems voor een groter deel uit fenolen bestaan. Het voorkomen van fenolen hangt samen met het stromen van de Eems door veengebieden.

Metalen in slib van tropische rivieren

In aansluiting op de in de gematige klimaatzone gelegen delta's van Rijn en Eems zullen wij nu iets nader ingaan op twee tropische deltasystemen: de Chao Phya in Thailand en de Amazone in Zuid Amerika.

De slibverplaatsing in de Chao Phya delta werd door ons aan de hand van Mn-onderzoek uitvoerig bestudeerd in verband met havenbelangen van de aan de Chao Phya gelegen stad Bangkok (6). De rivier is verder van betekenis voor de bevoeiing van de grote Centrale Rijstvlakte van Thailand.

De Amazone transporteert per jaar 10^9 ton slib naar zee, d.i. 500 maal de hoeveelheid die door de Rijn wordt afgevoerd. Dit materiaal wordt bij de monding opgenomen door de Guyanastroom en in noordelijke richting langs de kust vervoerd, waarbij het meer westwaarts de drie Guyanalanden passeert. Ook deze weg van slib kon door Mn-onderzoek worden bevestigd (7). De jonge holocene kustvlakte van Suriname is uit dit Amazone-materiaal opgebouwd; de Surinaamse rivieren zelf brengen nl. niet of nauwelijks slib naar zee.

Het gedrag van slib van tropische deltasystemen verschilt nu in 2 opzichten met dat van rivieren in het gematigde klimaat. In de eerste plaats zijn de gehalten aan metalen, in het bijzonder die welke als sporenelementen (Fe, Mn, Zn, Cu, Co) landbouwkundig van betekenis zijn, in de tropische afzettingen belangrijk lager. Voor de beide tropische rivieren is dit in Tabel 2 in vergelijking met Eemsslib weergegeven.

Opvallend is het zeer lage Zn-gehalte in de Chao Phya-afzettingen. In verband met de verbouw van rijst in de Centrale Rijstvlakte heeft dit

Tabel 2. Gehalten aan metalen, uitgedrukt in d.p.m., in afzettingen van Eems, Chao Phya en Amazone (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie <16 micron).

	<i>Eems</i>	<i>Chao Phya</i>	<i>Amazone</i>
Fe x 10 ⁻³	112	40	44
Mn	3300	1800	1100
Zn	700	30	130
Cr	180	100	—
Pb	100	30	—
Cu	150	50	30
As	60	50	—
La	80	90	—
Co	40	20	20
Sc	12	19	—
Sm	9	8	—

onze aandacht. Verder springen de lage Zn- en Cu-gehalten van het Amazone-materiaal in het oog. Deze lage gehalten manifesteren zich ook in de Surinaamse kustvlakte en het uit dit materiaal opgebouwde 8000 ha grote Wageningen rijst-project. De binnen dit project verbouwde citrusgewassen lijden aan ernstige Zn-tekorten, terwijl onlangs bij de verbouw van rijst in dit gebied ook een tekort aan Cu werd geconstateerd.

Een tweede belangrijk verschil met delta's uit de koudere zône is het gedrag van de metalen in het slib op de weg van het zoetwatergetijdengebied van de rivier naar zee. De mobilisatie van de metalen blijft hier nl. volledig achterwege, zodat het metalenbestand van het slib gedurende de gehele af te leggen weg hetzelfde blijft. De oorzaak hiervan is dat het organische stofniveau van slib in tropische rivieren reeds in het zoete gedeelte laag is en zich ook niet meer wijzigt tot in het mariene gebied. Door het achterwege blijven van de ontleding van organische verbindingen kan dan ook geen mobilisatie van metalen plaats vinden.

Herkomst en transport van carbonaten

Carbonaten, voornamelijk CaCO₃ doch ook MgCO₃, vormen belangrijke componenten van slib in het Westeuropese kustgebied. In het voorgaande werd vastgesteld dat bij de beweging van slib van de rivieren via hun estuaria naar de mariene afzettingsgebieden de gehalten aan diverse metalen als gevolg van mobilisatieprocessen afnemen. Bij bestudering van de carbonaatgehalten is evenwel van een geheel ander verdelingspatroon sprake bij vergelijking van mariene en fluviatiele afzettingen.

Door onderzoek in samenwerking met Dr. G. Brümmer van de Universiteit te Kiel (Duitsland) kwam duidelijk naar voren dat in de mariene afzettingen langs het Westeuropese kustgebied over de gehele lijn belangrijk hogere carbonaatgehalten voorkomen dan uit een aanvoer van de rivieren verklaard kan worden (vgl. Fig. 4).

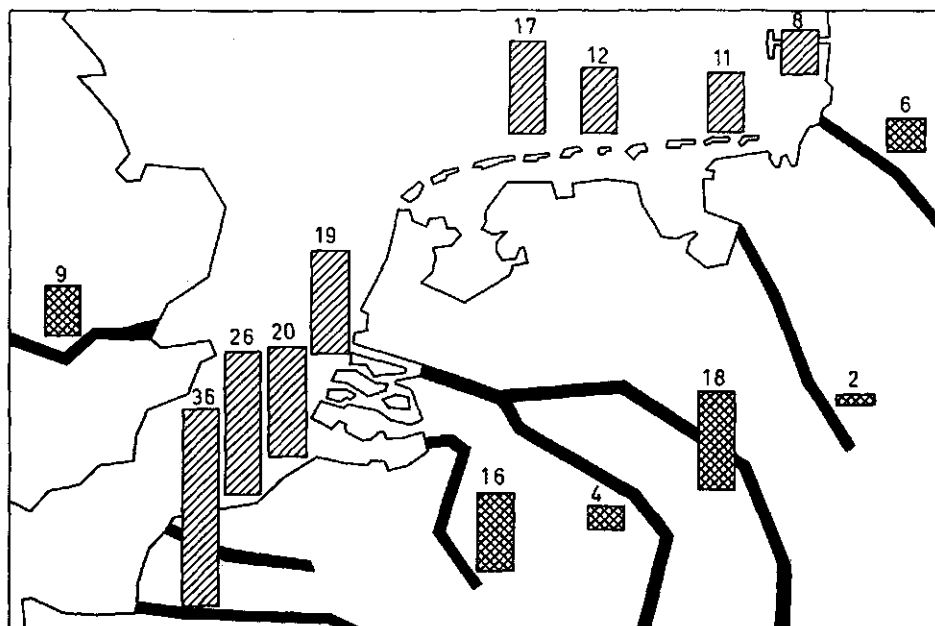


Fig. 4. Percentages carbonaat, uitgedrukt als CaCO_3 , van recente Westeuropese holocene afzettingen.

De hoogste carbonaatgehalten (gem. 36%, berekend als CaCO_3) worden aangetroffen in de mondingsgebieden van de Somme en de Seine. Deze gehalten zijn begrijpelijk in het licht van de geologische opbouw van de herkomstgebieden van deze rivieren: de bovenloop van de Seine stroomt door kalkrijke afzettingen uit het Tertiair, de benedenloop door Krijtformaties, terwijl de Somme vrijwel uitsluitend door carbonaatrijke formaties uit het Krijt stroomt. De hoge carbonaatgehalten zullen echter mede bepaald worden door erosie van de krijtrotsen aan weerszijden en op de bodem van de Kanaalkust.

De carbonaatgehalten van het slib nemen geleidelijk af, gaande van de Kanaalkust via het Nauw van Calais, Zuidwest-Nederland, de Nederlandse en Duitse Waddenzee naar de Westkust van Sleeswijk-Holstein. In verband met het door ons geanalyseerde herkomst- en transportpatroon van slib is het moeilijk denkbaar dat in noordwaartse richting van een

geleidelijk afnemende invloed van het carbonaatrijke materiaal van de Kanaalkust sprake zou zijn. Alleen de grote carbonaatrijkdom van het Zeeuwse afzettingsgebied is hiermee te verklaren. Verder noordwaarts zal van een mariene nieuwvorming van carbonaten sprake moeten zijn, een aanvoer van de Noordzee is niet denkbaar.

De bijdrage van de overige rivieren tot de kalkrijkdom van de kustafzettingen betreffen carbonaatrijk materiaal van Schelde en Rijn (resp. 16 en 18% CaCO_3) en het kalkarmere slib van Maas, Eems en Elbe (resp. 4, 2 en 6% CaCO_3).

In samenwerking met Drs. W. Salomons van de Groningse Universiteit is thans onderzoek in voorbereiding om met behulp van de methoden van de isotopengeochemie meer inzicht te verkrijgen over herkomst, transport en nieuwvorming van carbonaten. Recente carbonaatvormingen kunnen worden onderscheiden door ^{14}C -metingen. Over herkomst en verplaatsing is verder veel af te leiden uit $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - en $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -verhoudingen in de carbonaatfracties. De isotoopsamenstelling van een carbonaat wordt nl. bepaald door het milieu waarin het wordt gevormd: water en het hierin opgeloste bicarbonaat. Door verschillende processen ontstaan er verschillen in de isotoopsamenstelling van zee- en rivierwater, waardoor er ook verschillen optreden in deze samenstelling van zee- en rivierkalk.

Moderne ontwikkeling in het onderzoek naar de verplaatsing van slib

In het voorgaande werd iets medegedeeld over het gebruik van Mn als natuurlijk geleidelement van slib om transporten van dit materiaal in groot-regionaal verband te onderzoeken. Daarnaast bestaat echter de behoefte om slib op kortere trajecten te kunnen vervolgen, in het bijzonder ook wanneer slechts van één slibsoort sprake is. De Mn-methode is hiervoor doorgaans minder geschikt. De civiele techniek is vooral geïnteresseerd in aanslibbing van havens en de toevoerwegen hiervan, veelal gelegen in estuaria, doch ook wel langs slibrijke kusten. Men is in dit verband aangewezen op het merken van slib met een stof die hierin van nature niet of in zeer geringe mate voorkomt. Het gebruik van radioactieve merktechnieken, die vele voordelen hebben, is uit veiligheidsoverwegingen in bewoonde streken bezwaarlijk. In samenwerking met het Waterloopkundig Laboratorium en het Interuniversitair Reactor Instituut, beide te Delft, werden dan ook enkele methoden ontwikkeld waarbij niet-radioactieve merkelementen worden gebruikt met toepassing van activeringsanalyse als detectiemethode (8). Hierover wordt als sluitstuk van dit artikel nog iets medegedeeld.

Aan het slib van de te onderzoeken rivier of zeearm wordt het merkelement gefixeerd. Het gemerkte materiaal wordt in de stroom ge-

bracht, waarna het zich onder de natuurlijke omstandigheden verspreidt. Na bepaalde tijden worden op bepaalde plaatsen, uiteraard afhankelijk van het lokale slibbewegingsprobleem, monsters genomen. Hierin wordt het merkelement, dat inmiddels door vermenging van gemerkt en natuurlijk materiaal sterk is verdund, door activeringsanalyse bepaald. Op deze wijze kan een gedetailleerd inzicht in het slibverplaatsingsprobleem worden verkregen.

De selectie en succesvolle toepassing van activeerbare elementen worden nu door de volgende omstandigheden bepaald:

1. Het element moet niet of slechts in geringe hoeveelheden in het natuurlijke slib voorkomen.
2. Het moet in behoorlijke gewichtshoeveelheden aan het slib gebonden kunnen worden, zonder dat in het natuurlijke milieu desorptie van het element optreedt.
3. Het natuurlijke bezinkgedrag van het slib mag door de merkprocedure niet wezenlijk veranderd worden.
4. Het element moet activeringsanalytisch goed detecteerbaar zijn.
5. Het merkelement moet in het raam van de belangen van het onderzoek aanvaardbaar in prijs zijn.

De gezamenlijke eisen beperken in hoge mate de selectie van elementen. Voor onze doelen toepasbaar zijn Co en Ta (tantaal), waarbij Ta de voorkeur verdient.

Het element Co heeft als nadeel dat het van nature in slib toch nog in beduidende concentraties aanwezig is (in Rijnslib afhankelijk van de korrelgrootte 20-40 d.p.m.), waardoor de toelaatbare verdunning in het natuurlijke milieu beperkt is. Verder kan het niet aan iedere slibsoort gebonden worden.

Het Ta is in natuurlijk slib niet of slechts in zeer geringe mate aanwezig en kan aan ieder materiaal gekoppeld worden. De detectiegrens voor de activeringsanalyse ligt laag (± 1 d.p.m.), waardoor dit element ondanks de vrij hoge prijs voor het gestelde doel goed bruikbaar is. Zowel Co als Ta kunnen tot meerdere gewichtsprocenten aan slib gebonden worden, zonder dat de sedimentatie-eigenschappen van dit materiaal te zeer veranderen.

Met deze summiere weergave van het overigens zeer uitgebreide onderzoek over de ontwikkeling van merktechnieken voor slib moge hier worden volstaan. Een praktische uitvoering zal in eerste instantie plaatsvinden in het kader van Nederlandse havenbelangen. Overigens is de methode bruikbaar voor ieder probleem inzake grond- of slibverplaatsing.

Literatuur

1. Groot, A. J. de 1963. Mangaantoeestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten. *Versl. landbouwk. Onderz.* 69, 7, 1-164.
2. Groot, A. J. de 1964. Origin and transport of mud in coastal waters from the Western Scheldt to the Danish frontier. *Developments in Sedimentology (Amsterdam)* 1, 93-103.
3. Groot, A. J. de, K. H. Zschuppe, M. de Bruin, J. P. W. Houtman en P. Amin Singih 1968. Activation analysis applied to sediments from various river deltas. The 1968 Int. Conf. *Modern Trends in Activation Analysis, Gaithersburg (U.S.A.), Oct. 7-11.*
4. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung (Koblenz). 1961-1965. Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers V 1965, 1966, 1967 en 1968 Tätigkeitsberichte.
5. Groot, A. J. de 1966. Mobility of trace elements in deltas. *Trans. Comm. II and IV, Int. Soc. Soil Sci. (Aberdeen)*, 267-279.
6. Groot, A. J. de 1965. In: *Siltation Bangkok Port Channel. NEDECO (The Hague)* 2, 344-356.
7. Groot, A. J. de 1966. Mud transport studies using manganese as an accompanying element under temperate and tropical climatic conditions. *Proc. Dacca Symp. (UNESCO) Sci. Probl. Humid trop. Zone Deltas*, 65-71.
8. Groot, A. J. de, E. Allersma, M. de Bruin en J. P. W. Houtman 1970. The use of cobalt and tantalum as activable tracers for sediment transportation studies. *Proc. IAEA Symp. Use of isotopes in Hydrology (Vienna) March 9-13, ter perse.*