

### III. Kwik in Rijn- en Eemssedimenten

J. J. M. DE GOEIJ, mej. C. ZEGERS  
Interuniversitair Reactor Instituut, Delft

A. J. DE GROOT  
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren

#### Mercury in the Sediments of the Rivers Rhine and Ems

#### Inleiding

Eén van de voornaamste problemen van de milieuverontreiniging in onze sterk geïndustrialiseerde gemeenschap is de produktie van resistente afvalprodukten. Een groot gedeelte van deze afvalprodukten wordt — gesorbeerd aan in het water zwevend slib — door rivieren afgevoerd en kan zich ophopen in fluviatiele en mariene ecosystemen. In dit overzicht wordt in het bijzonder het voorkomen en het gedrag van kwik in het gesuspendeerde materiaal van de sterk vervuilde Rijn vergeleken met de situatie in het estuarium van de nietvervuilde Eems.

Het gedrag van aan het zwevende slib gebonden kwik en andere zware metalen kan, afhankelijk van de lokatie, pas goed worden bestudeerd wanneer men voldoende is geïnformeerd over de weg die het slib volgt van de rivier via het zoetwatergebied naar de mariene afzettingsgebieden.

Onder slib worden hier verstaan alle vaste bestanddelen met een diameter  $< 16$  micron. Deze deeltjes kunnen zich met betrekkelijk zwakke rivier- en zeestromingen over grote afstanden verplaatsen. Afzetting vindt plaats daar waar de waterbewegingen gering zijn: op punten waar de rivier zich verbreedt, in havens en in ondiepe gedeelten langs de kust, zoals de landaanwinningsvakken in de waddegebieden.

Alle in dit artikel genoemde gehalten hebben betrekking op vers uit de waterwegen afgezet materiaal.

#### Herkomst en transport van slib

Het door de zeestromingen langs de westkust van Europa getransporteerde slib is voor het overgrote deel afkomstig uit de rivieren. Een vroeger verricht onderzoek naar de herkomst en het transport van slib verschaftte ons een duidelijk inzicht in de wegen die het zwevende materiaal via de estuaria van verschillende rivieren aflegt (de Groot, 1964).

In dit overzicht beperken we ons tot het gedrag van het slib van de Rijn en de Eems. Het Rijnmateriaal bereikt, vermengd met een geringe hoeveelheid Maassediment, via het Haringvliet en de Nieuwe Waterweg de zee, om vervolgens overwegend in een smalle zone langs de kust van Zuid- en Noord-Holland naar de westelijke Waddenzee getransporteerd te worden. Hier vervolgt het sediment zijn weg in oostelijke richting over het wad. Een deel van het Rijnmateriaal bereikt tenslotte de Dollard. De Eems voert aanmerkelijk minder materiaal af en de afzetting ervan blijft beperkt tot de benedenloop van de rivier en tot het zich op Duits territorium bevindende gedeelte van de Dollard.

#### Methoden van onderzoek

In verband met het feit dat de zware metalen overwegend aanwezig zijn in de deeltjes met de kleinste korrelgrootte, wordt in monsters van eenzelfde lokaliteit steeds een lineair verband tussen het kwikgehalte en de fractie  $< 16$  micron gevonden. De laatstgenoemde fractie wordt betrokken op de  $\text{CaCO}_3$ -vrije minerale bestanddelen. Overeenkomstige relaties werden reeds eerder bij andere metalen waargenomen, o.a. bij Mn, Co, Fe, Cu, Zn, Cr, As, La, Sc en Sm (de Groot, 1970).

Het lineaire verband maakt het mogelijk het kwikgehalte van een groep sedimenten van eenzelfde lokatie en eenzelfde type sedimentatiemilieu te karakteriseren door één waarde. De hiervoor — ook in dit overzicht — gehanteerde waarde verkrijgt men door het kwikgehalte naar 100% van de fractie  $< 16$  micron te extrapoleren.

De analyses van Hg in het bij 40 °C gedroogde slib werden verricht op het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft, onder gebruikmaking van de destructieve activeringsanalyse (de Groot, de Goeij en Zegers, 1971). Bij de gebruikte destructieve ontsluitingsmethode wordt geen onderscheid gemaakt tussen organisch en anorganisch kwik. De in dit artikel vermelde kwikgehalten zijn totale gehalten.

## Kwikgehalten van Rijn- en Eemsafzettingen

De Rijn is het prototype van een rivier waarin in grote hoeveelheden industriële afvalprodukten en andere verontreinigingen worden geloosd. De Eems en zijn zijrivieren stromen daarentegen door schaars bevolkte streken met een geringe industrialisatiegraad. De belasting van het slib met zware metalen uit beide rivieren is weergegeven in tabel 1. Uit de tabel blijkt duidelijk dat behalve Hg ook de elementen Zn, Cr, Pb, Cu en As in extreem grote hoeveelheden in de Rijnsedimenten voorkomen. Alle gehalten hebben betrekking op vers afgezette sedimenten die in de periode 1958-1960 werden verzameld in voor Rijn en Eems representatieve afzettingsgebieden (resp. het gebied van de Dordtse Biesbosch en een gebied bij Diele ter hoogte van Papenburg aan de Eems).

Een tiental jaren later (1969-1970) zijn op verschillende plaatsen in het Rijnestuarium opnieuw een aantal sedimenten verzameld. Laatstgenoemde bemonsteringscampagne had een tweeledig doel. In de eerste plaats geven de nu gevonden gehalten ons een inzicht in de mate waarin de vervuiling van het Rijnslib in het afgelopen decennium is voortgeschreden. Bovendien maken de kort geleden verzamelde sedimenten het mogelijk eventuele veranderingen in de zware-metalenhuishouding van het slib na de afsluiting van het Haringvliet op de voet te volgen.

In fig. 1 zijn de kwikgehalten weergegeven van het verse Rijnslib zoals dat in resp. 1958 en 1969 in de Dordtse Biesbosch tot bezinking kwam. Het kwikniveau van 1958 dat reeds als hoog kan worden gekwalificeerd blijkt in de afgelopen 10 jaren nog duidelijk te zijn gestegen.

Al de tot nu toe genoemde gehalten hebben betrekking op sedimenten die onder omstandigheden van een normale waterafvoer met de rivier worden meegevoerd. Bij een vergroting van het waterdebiet treedt tengevolge van de hiermede gepaard gaande hogere stroomsnelheden erosie van bodem en oevers van de rivier op. In gevallen van zeer hoge waterstanden in de rivier overweegt in het gesuspenderde materiaal dit z.g. erosieslib.

Veelal bevat het erosieslib geringere hoeveelheden zware metalen dan het onder normale omstandigheden afgevoerde materiaal. Ook bij kwik is dit het geval. Het in 1970 na zeer hoge waterstanden op de uiterwaarden achtergebleven slib bevat hoeveelheden kwik die variëren van 4 tot 14 ppm, terwijl het gemiddelde gehalte 8 ppm bedraagt. Het in 1958 onder vergelijkbare omstandigheden op de uiterwaarden verzamelde slib bezat een gemiddeld gehalte van 7 ppm. Ook in het materiaal dat gedurende deze extreme waterstanden op de uiterwaarden wordt gedeponereerd is dus een toename van de kwikgehalten waarneembaar.

De vermelde kwikgehalten in het Rijnslib moeten als een vorm van milieuverontreiniging worden ge-

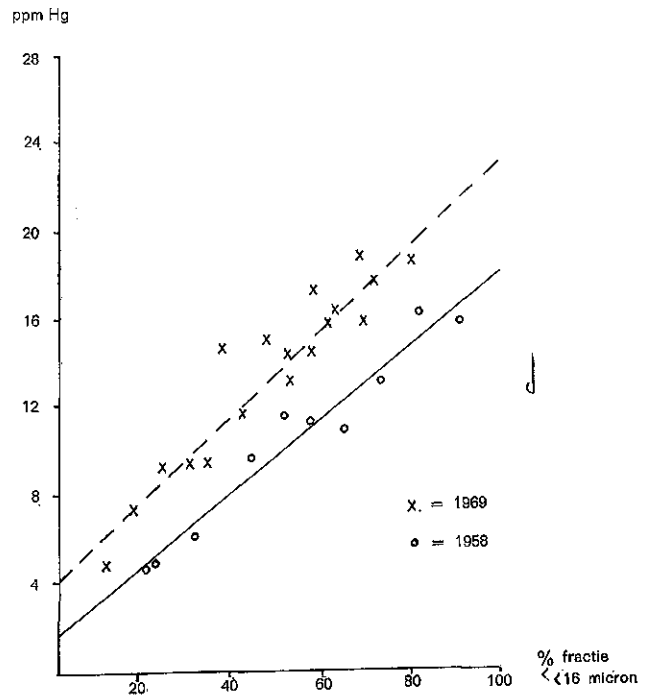


Fig. 1. Verband tussen het kwikgehalte en het percentage van de fractie < 16 micron van in 1958 en 1969 verzamelde Rijnsafzettingen in de Dordtse Biesbos.

Tabel 1. Gehalten aan metalen, uitgedrukt in ppm, in afzettingen van Rijn en Eems (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron)

	Rijn	Eems
Fe x 10 <sup>-3</sup>	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
Hg	18	3
Sc	12	12
Sm	7	9

Tabel 2. *Kwikgehalten, uitgedrukt in ppm, in afzettingen uit het Rijnestuarium en de Waddenzee (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron)*

lokatie	1958 - 1960			1969 - 1970		
	sedimenten			sedimenten		
	water ‰ Cl	ppm Hg	% gemobili- seerd	water ‰ Cl	ppm Hg	% gemobili- seerd
Biesbosch	0	18,1	0	0	23,3	0
Haringvliet	2	5,6	69	2	—	—
Brielse Gat	—	4,8	73	—	—	—
Noorderleeg	16	1,6	91	16	2,7	89
Julianapolder	16	—	—	16	1,3	94
Uithuizerwadpolder	16	1,2	93	16	1,6	93

zien, vooral wanneer we bedenken dat aan het zoete gedeelte van de Rijn in Nederland ruim 18.000 ha buitendijks land is blootgesteld, voornamelijk in de vorm van uiterwaarden. Dit buitendijks land wordt in het winterseizoen regelmatig overstromd en met het kwikrijke slib overdekt.

#### Mobilisatie van kwik in het getijdengebied van de delta's

Zolang een rivier niet de invloed van de zee ondergaat blijven de metalen aan het in het water zwevende slib gebonden. Vanaf het zoetwatergetijdengebied — voor de Rijn was dit tot voor kort o.a. de Biesbosch — worden een aantal metalen meer of minder sterk gemobiliseerd en gaan als metaalorganische verbindingen in het omringende water in oplossing (de Groot, 1966, 1968, 1970, 1971). De mobilisatieprocessen zetten zich ook nog in het mariene gebied voort en het laagste niveau wordt bereikt in de Waddenzee.

In tabel 2 zijn de mobilisatieprocessen van kwik in de Rijndelta weergegeven. Het onderzoek is uitgevoerd in twee series monsters welke met een onderbreking van ongeveer 10 jaar zijn verzameld. In beide gevallen vindt er een belangrijke afname plaats tijdens de verplaatsing van het slib van het rivierestuarium naar de Waddenzee (Noorderleeg, Julianapolder en Uithuizerwadpolder). Reeds bij de overgang van het zoetwatergetijdengebied in de Biesbosch naar het Haringvliet treedt een intensieve mobilisatie van kwik op. Er is geen verschil in het gedrag van de twee groepen monsters van de verschillende bemonsteringsperioden.

De mobilisatieprocessen in de Rijndelta hebben tot gevolg dat de in het originele Rijnslib aanwezige buitensporig grote hoeveelheden kwik in het slib in het waddengebied tot veel lagere waarden zijn gereduceerd.

De oorzaak van deze mobilisatieprocessen is de intensieve ontleding van de aan het slib gebonden organische stof in het zoete gedeelte van de delta.

Tabel 3. *Kwikgehalten, uitgedrukt in ppm, in afzettingen uit het Eemsestuarium (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron)*

lokatie	1958 - 1960		
	sedimenten		
	water ‰ Cl	ppm Hg	% gemobili- seerd
Diele	0	3,3	0
Leerort	< 0,3	1,3	60
Ditzum	6	1,0	69
Duitse Dollard	> 6	1,4	58

Gaande van de Biesbosch via het Haringvliet naar de Waddenzee verandert de kwalitatieve samenstelling van de organische stof. De meest intensieve afbraak vindt in het bijzonder plaats op de korte afstand van de Biesbosch naar het Haringvliet, getuige ook de C/N-verhoudingen van de organische stof die in de Biesbosch, het Haringvliet en de Waddenzee resp. 21, 14 en 11 bedragen.

Uitgebreide onderzoeken in het laboratorium hebben aangetoond dat de ontledingsprodukten van de organische stof met de metalen uit het slib metaal-organische verbindingen vormen. De mate van mobilisatie is afhankelijk van de mate waarin het desbetreffende metaal in staat is stabiele oplosbare complexen te vormen.

De mobilisatieprocessen in het getijdengebied van de Eems zijn vermeld in tabel 3. Afgezien van het feit dat kwik niet in grote hoeveelheden in het Eemsslib voorkomt, gedraagt het metaal zich — uit een oogpunt van beweeglijk worden — als in Rijnslib. Een verschil is echter de aard van de ontledingsprodukten van de organische stof die voor het mobiliseren van het metaal verantwoordelijk zijn. In de Rijn zijn dit overwegend alifatische verbindingen, terwijl de mobiliserende verbindingen in de Eems voor een groot gedeelte uit fenolen bestaan. De fenolen in de Eems zijn afkomstig van veengebieden waardoorheen deze rivier stroomt.

#### Discussie over de mobilisering van kwik

Kwik vormt complexen met hoge stabiliteitsconstanten. In de reeks van Irving en Williams (1948), waarin de relatieve stabiliteiten der metaalcomplexen worden weergegeven, komt kwik na driewaardig ijzer - Fe(III) > Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II). Speciaal met een ligand dat N of S atomen als elektronendonors bevat vormt kwik stabiele oplosbare complexen. Daarnaast is de mogelijkheid tot complexvorming bij kwik groter dan bij andere metalen, omdat kwik niet uitsluitend stabiele complexe ionen met een negatieve

lading vormt, maar ook complexe ionen met een positieve lading. Bovendien kan de chlorideconcentratie van het water van invloed zijn op de mobiliteit van kwik in de sedimenten. Chloride-ionen kunnen nl. met kwik stabiele anorganische complexen vormen ( $\text{HgCl}_2$  en  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ). Uit het voorgaande blijkt dat de chemische voorwaarden voor het mobiliseren van kwik uitermate gunstig zijn. Tengevolge van een intensieve mobilisatie zijn de aan het zwevende Rijnslib gebonden grote hoeveelheden kwik tot een veel lager niveau gereduceerd wanneer het in de Waddenzee tot bezinking komt.

Gunstige omstandigheden voor de mobilisatie van kwik vinden we op plaatsen met een intensieve ontleding van de organische stof, d.w.z. in het zoetwatergetijdengebied en in de open zee waar het chloridegehalte van het water hoog is. Van het Rijnwater komt echter ongeveer 10% in het IJsselmeer terecht zonder dat hierbij een getijdengebied

wordt gepasseerd. Het met dit water meegevoerde slib verdwijnt niet naar zee, maar komt voornamelijk in het zuidelijke deel van het IJsselmeer tot afzetting. Door het ontbreken van gunstige mobilisatievoorwaarden zet zich in het IJsselmeer Rijnslib af waarvan de Hg-gehalten hoger zouden kunnen zijn dan in de Waddenzee.

Een met het IJsselmeer vergelijkbare situatie is tegen het eind van 1970 ontstaan na de definitieve afsluiting van het Haringvliet in het kader van het Deltaplan.

In de nabije toekomst zal door ons ruime aandacht worden besteed aan het gedrag van de zware metalen in het in deze beide gebieden tot bezinking komende slib. Met onze huidige kennis valt het gedrag van kwik en andere zware metalen onder de genoemde omstandigheden moeilijk te voorspellen, een afname van de mobiliteit is echter waarschijnlijk.

#### Literatuur

Groot, A. J. de: Origin and transport of mud in coastal waters from the Western Scheldt to the Danish frontier. In: *Developments in Sedimentology*, Amsterdam (1964) 93-103.

Groot, A. J. de: Mobility of trace elements in deltas. *Trans. Comm. II and IV, Int. Soc. Soil Sci.*, Aberdeen (1966) 267-279.

Groot, A. J. de, Zschuppe, K. H., Bruin, M. de, Houtman, J. P. W., Singgih, P. Amin: Activation analysis applied to sediments from various river deltas.

The 1968 Int. Conf. Modern trends in activation analysis. Gaithersburg (USA) (1968) 62-71.

Groot, A. J. de: Geochemisch onderzoek in deltagebieden. *Natuurkundige Voordrachten*, Nieuwe Reeks, Diligentia, 's-Gravenhage, 48 (1970) 61-75.

Groot, A. J. de, Goeij, J. J. M., Zegers, C.: Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geologie en Mijnbouw*, in druk (1971).

Irving, H., Williams, R.: Order of stability of metal complexes. *Nature* 162 (1948) 746-747.