

Koper in de Nederlandse delta

Copper in Dutch Delta

A. J. DE GROOT en K. H. ZSCHUPPE

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.)

Samenvatting

De Rijn transporteert onder normale omstandigheden slib dat grote hoeveelheden koper bevat. Ook de Maassedimenten zijn rijk aan koper, hoewel de gehalten lager zijn dan die van het Rijnslib. In de laatste 10 jaren is de koperbelasting van beide rivieren nog toegenomen. De Eems bevat in vergelijking met de Rijn en de Maas weinig koper. Ook in de door de Schelde afgevoerde sedimenten zijn de gehalten niet hoog. Hier is de toenemende industrialisatie niet van invloed op het koperniveau.

Bij grote waterafvoeren van de rivieren bestaat het meegevoerde slib voor een groot gedeelte uit geërodeerd materiaal. Dit erosieslib, dat op de overstromde uiterwaarden tot afzetting kan komen, bevat minder koper dan het onder normale omstandigheden afgevoerde slib.

Vanaf het zoetwatergetijdengebied wordt een groot gedeelte van het koper ten gevolge van de optredende mobiliseringsprocessen van het slib losgekoppeld. Het Rijnslib bevat bij het bereiken van de Waddenzee nog slechts 10% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid koper. Men zou in dit verband kunnen spreken van een zelfreinigende werking van de rivier.

Door het wegvallen van de getijdenbeweging kan door het achterwege blijven van de mobiliseringsprocessen in het

Haringvlietbekken slib tot afzetting komen dat nog volledig in het bezit is van zijn grote koperrijkdom. In het IJsselmeer, waar al sinds 1932 sprake is van een toestand zoals die nu in het Haringvlietbekken is ontstaan, wordt slib aangetroffen waarvan het kopergehalte overeenkomt met dat van oorspronkelijk Rijnslib.

De kopergehalten van de buitendijkse cultuurgronden en jonge bedijkingen zijn een afspiegeling van de gehalten in het slib ter plaatse. De gehalten in de onderzochte gras- en tarwemonsters zijn op hun beurt weer een afspiegeling van de kopergehalten in de bodem.

Summary

This article reviews some sedimentological findings bearing on the four rivers which are of predominant significance to the Netherlands: the Rhine, Meuse, Scheldt and Ems. Focusing on copper, it discusses characteristics of silt deposits occurring throughout the country. Four tables and two graphs present detailed information which is inter alia subjected to correlative examination with regard to agricultural and industrial features.

Inleiding

De rivieren transporteren grote hoeveelheden water vanuit het binnenland naar zee. Met dit water worden vaste bestanddelen van verschillende afmetingen meegevoerd. De fijnste bestanddelen, het slib, worden zelfs bij betrekkelijk geringe stroomsnelheden nog over grote afstanden getransporteerd. Pas onder omstandigheden van betrekkelijke rust in het water vindt afzetting van dit gesuspendeerde materiaal plaats. Dergelijke omstandigheden doen zich o.a. voor daar waar de rivieren zich verbreden, in havens, op de landaanwinningsvelden langs de kust en plaatselijk in geulen op de schorren en kwelders.

Contaminatie van de rivieren met zware metalen, voor een groot gedeelte afkomstig van industriële afvalprodukten, heeft inmiddels zodanige vormen aangenomen, dat deze tot verontrusting aanleiding kunnen geven. Niettegenstaande de betrekkelijk geringe concentraties aan zwevende bestanddelen in het rivierwater (40-80 mg per liter) wordt het merendeel van de metalen gebonden aan het zwevende slib getransporteerd.

In dit artikel wordt aandacht besteed aan het voorkomen en het gedrag van koper in het slib van de voor de Nederlandse delta van belang zijnde rivieren Rijn, Maas, Schelde en Eems. Onder slib worden hier verstaan alle vaste bestanddelen met een diameter < 16 micron.

Herkomst en transport van slib

Het gedrag van aan het zwevende slib gebonden koper kan pas goed worden bestudeerd wanneer we geïnformeerd zijn over de weg die het slib met het water aflegt van de rivier naar de afzettingsgebieden. Vroeger onderzoek naar de herkomst en het transport van slib verschaftte ons inzichten in de wegen die het zwevende materiaal via de estuaria van de verschillende rivieren aflegt (De Groot, 1964).

Het Rijnmateriaal bereikte tot voor kort, vermengd met geringere hoeveelheden Maassediment via het Haringvliet en via de Nieuwe Waterweg de zee om vervolgens in een betrekkelijk smalle zone

langs de kust naar de Waddenzee getransporteerd te worden. In de Waddenzee vervolgt het sediment zijn weg in oostelijke richting. Een deel van het Rijnmateriaal komt in de Dollard tot afzetting. De afzetting van Eemsmateriaal blijft beperkt tot de benedenloop van de rivier en het zuidoostelijke gedeelte van de Dollard.

Sedert de definitieve afsluiting van het Haringvliet in november 1970 wordt onder omstandigheden van normale oppervlaktewaterafvoer via deze Rijntak nog maar nauwelijks slib naar zee afgevoerd. Enerzijds komen hierdoor in het Haringvlietbekken grotere hoeveelheden slib tot afzetting, anderzijds wordt de aanslibbing in de havens van Europoort beperkt.

De afzetting van Scheldeslib blijft in hoofdzaak beperkt tot het oosten van de Westerschelde (Verdronken Land van Saafdinge). In westwaartse richting neemt de invloed van de Schelde gaandeweg af.

Methoden van onderzoek

Monsters van afgezet slib afkomstig van eenzelfde lokatie vertonen steeds een lineair verband tussen het kopergehalte en het gehalte aan de fractie < 16 micron. Laatstgenoemde fractie wordt betrokken op de CaCO₃-vrije minerale bestanddelen. Dezelfde relaties werden ook bij andere metalen waargenomen (De Groot, 1970).

Het lineaire verband maakt het mogelijk het kopergehalte van eenzelfde lokatie en eenzelfde type sedimentatiemilieu te karakteriseren door één waarde. Deze waarde verkrijgt men door het kopergehalte te extrapoleren naar 100% van de fractie < 16 micron.

De koperanalyses in het bij 40°C gedroogde slib zijn verricht na ontsluiting van het materiaal met heet geconcentreerd HNO₃, H₂SO₄ en HClO₄. In het verkregen extract werd het koper aanvankelijk spectrofotometrisch bepaald. Sinds enige tijd wordt de bepaling verricht langs de weg van de atomaire absorptie onder gebruikmaking van een Perkin-Elmer atoomabsorptiespectrofotometer (Balraadjising, 1972).

Kopergehalten van de rivierafzettingen

De naar 100% van de fractie < 16 micron geëxtrapoleerde kopergehalten in afzettingen van de rivieren Rijn, Maas, Schelde en Eems, die in de perioden 1958-1960 en 1969-1971 zijn verzameld, zijn weergegeven in tabel 1. De lozing van grote hoeveelheden afvalproducten en andere verontreinigingen op de Rijn weerspiegelt zich in de hoge kopergehalten van de sedimenten die door deze rivier worden afgevoerd. Het hoge kopergehalte uit de jaren 60 is in het laatste decennium zelfs nog met 10% toegenomen. De rivier de Eems, die door een vrij dun bevolkte landstreek met weinig indus-

Tabel 1. Kopergehalten, uitgedrukt in ppm, in afzettingen van Rijn, Maas, Schelde en Eems uit de perioden 1958-1960 en 1969-1971 (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron).

	1958-1960	1969-1971
Rijn	540	600
Maas	310	340
Schelde	150	140
Eems	150	160

trieën stroomt, voert sedimenten af waarvan de kopergehalten veel lager zijn dan van de Rijnsedimenten. Het koperniveau in de Maassedimenten houdt ongeveer het midden tussen dat van de Rijn en de Eems. Niettegenstaande de aanwezigheid van vrij veel industrieën in het stroomgebied van de Schelde bevatten de door deze rivier afgevoerde sedimenten kopergehalten die vergelijkbaar zijn met de in de Eemssedimenten gevonden waarden. De toenemende industrialisatie in het gebied rond Antwerpen is tot nu toe niet van invloed geweest op de kopergehalten van de Scheldesedimenten. De gehalten zijn de laatste jaren zelfs gedaald.

Alle genoemde kopergehalten hebben betrekking op sedimenten die onder omstandigheden van een normale waterafvoer met de rivier worden meegevoerd. De zwevende bestanddelen zijn dan voornamelijk afkomstig uit het brongebied van de rivier. Bij een grote waterafvoer treedt erosie van de bodem en van de oevers van de rivier op. De fysische en chemische eigenschappen van het dan afgevoerde erosieslib wijken duidelijk af van het onder normale omstandigheden afgevoerde z.g. oorspronkelijk slib. Tengevolge van de reeds ingetreden bodemgenetische processen op de rivierbodem blijft het materiaal na erosie zodanig geconglomereerd dat het opnieuw tot afzetting komt zodra de hoge stroomsnelheden enigszins afnemen. Vooral op de overstromde uiterwaarden doen zich dergelijke situaties van afnemende stroomsnelheden voor. Het materiaal dat na het droogvallen op de uiterwaarden achterblijft en waaruit deze in de loop der jaren zijn opgebouwd, bestaat dan ook voor een zeer groot gedeelte uit dit erosieslib.

Erosieslib bevat geringere hoeveelheden zware metalen dan het onder normale omstandigheden afgevoerde materiaal. Ook bij koper is dit het geval. In figuur 1 is het verband tussen het kopergehalte en het gehalte aan de fractie < 16 micron van de in 1970 in de Dordtse Biesbosch onder omstandigheden van normale waterafvoer afgezette Rijnsedimenten weergegeven in vergelijking met de gehalten in het slib dat in 1970 na extreem hoge waterstanden op de uiterwaarden langs de Rijn en de Waal was achtergebleven. Uit de figuur blijkt duidelijk dat de sedimenten waaruit de uiterwaarden worden opgebouwd veel lagere kopergehalten hebben dan het materiaal dat normaal door de rivier

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

Lokatie	water ‰ Cl	sedimenten			
		1958-1960		1969-1970	
		ppm Cu	% gemobiliseerd	ppm Cu	% gemobiliseerd
Biesbosch	0	540	0	600	0
Haringvliet	2	180	66	120	79
Brielse Gat	—	150	83	—	—
Noord Friesland	16	50	90	60	90
Noord Groningen ...	16	40	92	40	94

wordt meegevoerd. Ook bij de Maas treden deze verschillen in kopergehalten van oorspronkelijk slib en erosieslib op.

Mobilisering van koper in het getijdengebied van de delta's

Zolang in de rivier de invloed van de zee nog niet merkbaar is blijven de metalen aan het in het water zwevende slib gebonden. Vanaf het zoetwatergetijdengebied wordt echter een deel van de metalen gemobiliseerd en gaat als metaalorganische complexen in het omringende water in oplossing (De Groot, 1966; De Groot et al, 1968; De Groot et al, 1971).

Voor koper zijn de mobiliseringsprocessen die in het Rijnestuarium optreden weergegeven in tabel 2. Reeds op het traject Biesbosch-Haringvliet vindt een intensieve mobilisering van het koper plaats. Bij het verdere transport van het sediment van het Haringvliet naar de Waddenzee zet de daling van de kopergehalten zich nog voort. Er valt geen wezenlijk verschil te constateren in het gedrag van het koper in de 2 groepen monsters die met een tussenpoos van ongeveer 10 jaar zijn verzameld.

De in het bijzonder in het estuarium optredende intensieve ontleding van de aan het slib gebonden organische stof is, althans voor een deel, verantwoordelijk voor de mobiliseringsprocessen. Uit laboratoriumonderzoek is gebleken dat de ontledingsproducten van de organische stof met de me-

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

Lokatie	water ‰ Cl	sedimenten			
		1958-1960		1971	
		ppm Cu	% gemobiliseerd	ppm Cu	% gemobiliseerd
Diele	0	150	0	160	0
Leerort	<0,3	50	67	50	72
Ditzum	6	40	73	30	82
Duitse Dollard	>6	30	78	—	—

talen uit het slib metaalorganische verbindingen vormen. De mate van mobilisering van een metaal is afhankelijk van het vermogen van het metaal om stabiele oplosbare complexen te vormen. Door middel van papier-elektroforese kon worden aangetoond dat het vermogen van koper om complexen te vormen met de organische ontledingsproducten van de sedimenten groot is, omdat het in staat is zowel negatieve als positieve stabiele complexe ionen te vormen.

De mobiliseringsprocessen die in het getijdengebied van de Eems optreden zijn weergegeven in tabel 3. Niettegenstaande een veel lager niveau van het koper is de mobiliteit van dit element in het Eemsslib gelijk aan die in het Rijnslib. Terwijl het in de Rijn voornamelijk alifatische verbindingen zijn die verantwoordelijk zijn voor het mobiliseren van het metaal, bestaan de mobiliserende verbindingen in de Eems voor een groot gedeelte uit fenolen. Deze fenolen kunnen afkomstig zijn uit de veengebieden waardoor deze rivier stroomt.

Over de mate waarmee de mobiliseringsprocessen in de Westerschelde optreden kan geen uitspraak worden gedaan. Vanaf het vlak bij Antwerpen gelegen Verdrongen Land van Saafingte naar de

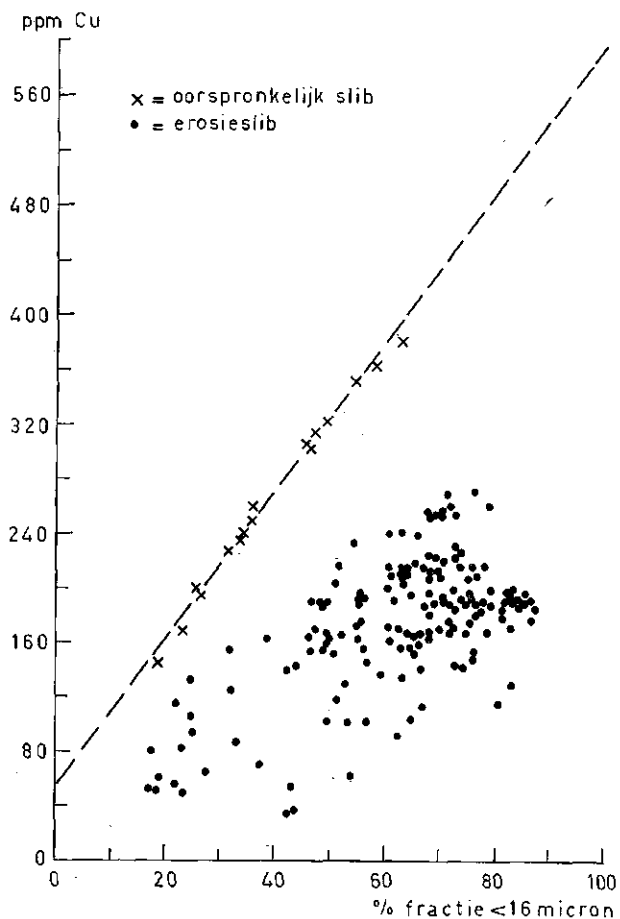


Fig. 1. Verband tussen het kopergehalte en het percentage van de fractie < 16 micron van in 1970 onder omstandigheden van normale waterafvoer en onder omstandigheden van abnormaal hoge waterafvoer afgezette sedimenten.

Zwarte Polder, ten westen van Breskens, zien we weliswaar een duidelijke daling van de kopergehalten van resp. 154 ppm naar 55 ppm in 1960 en van 135 ppm naar 27 ppm in 1971. Deze dalingen mogen echter niet zonder meer worden toegeschreven aan het optreden van mobiliseringsprocessen. De afzetting van Scheldeslib blijft nl. in hoofdzaak beperkt tot het oosten van de Westerschelde, westwaarts vermindert de invloed van de Schelde gaandeweg en vindt vermenging met vanuit zee binnendringend slib met lage kopergehalten plaats (De Groot, 1963).

Invloed van civieltechnische werken op het gedrag van koper in de sedimenten

Tot aan de definitieve afsluiting van het Haringvliet in november 1970 werd op het traject Biesbosch-Haringvliet ongeveer 70% van het koper van het Rijnslib losgekoppeld en met het naar zee stromende water afgevoerd (tabel 2). Aangezien de betekenis van de organische stof voor de mobilisatie gekoppeld is aan de getijdenbeweging kan men zich afvragen of door het achterwege blijven van deze processen na de afsluiting in het gehele Haringvliet slib tot bezinking zal komen dat sterk verontreinigd is met koper en andere zware metalen. Mede doordat ten gevolge van de geringere stroomsnelheden grotere hoeveelheden slib tot bezinking kunnen komen, zou aldus een sterke accu-

mulatie van koper in dit bekken kunnen plaats vinden. In samenwerking met de afdeling Milieuonderzoek van de Deltadienst van de Rijkswaterstaat wordt dit probleem thans onderzocht.

Een situatie zoals die eind 1970 in het Haringvliet werd gecreëerd bestaat reeds gedurende 40 jaar in het IJsselmeer: ongeveer 10% van het Rijnwater bereikt via de IJssel zonder een getijdengebied te passeren het IJsselmeer. Mede op aandrang van de Dienst der Zuiderzeewerken wordt momenteel een onderzoek ingesteld naar de gehalten aan zware metalen in de sedimenten op de bodem van het IJsselmeer. In februari 1972 werden de eerste 60 bodemmonsters verzameld in het Ketelmeer voor de monding van de IJssel. In figuur 2 is het verband tussen het kopergehalte en het gehalte aan de fractie < 16 micron in deze sedimenten weergegeven in vergelijking met de gemiddelde niveaus van Rijnsedimenten uit 1958 en 1970. Zowel in het uiterst dunne bovenlaagje als in de 5-10 cm dikke, enigszins geconsolideerde bovenlaag komen de kopergehalten vrijwel overeen met de gehalten in het Rijnslib, zoals dat in de Biesbosch tot afzetting kwam. Vooruitlopend op de resultaten van het onderzoek van bodemmateriaal van het gehele Ketelmeer en het aansluitende gedeelte van het IJsselmeer (een onderzoek dat inmiddels ter hand is genomen) kan worden gesteld dat de door de IJssel afgevoerde sedimenten, zoals die voor de Ketelmond tot afzetting komen, nog volledig in het bezit zijn van hun hoge gehalten aan koper.

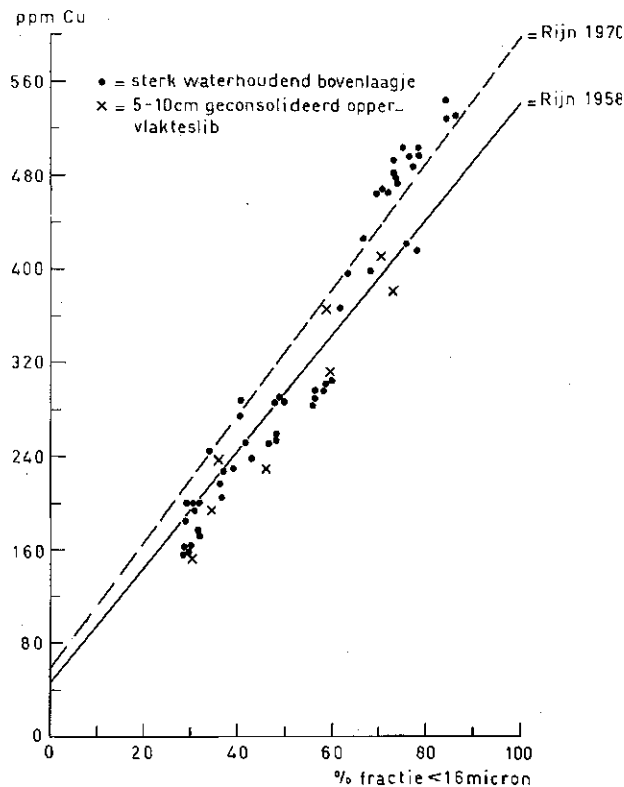


Fig. 2. Verband tussen het kopergehalte en het percentage van de fractie < 16 micron van sedimenten uit het Ketelmeer in vergelijking met de gemiddelde niveaus van Rijnsedimenten uit 1958 en 1970.

Kopergehalten van cultuurgronden

De mobiliseringsprocessen in de Rijndelta hebben tot gevolg dat de hoge kopergehalten, die in de door de Rijn aangevoerde sedimenten worden aangetroffen, in het Waddengebied tot meer normale waarden zijn gereduceerd. Deze regionale verschillen in het slib bepalen in belangrijke mate het koperniveau van de cultuurgronden, dat op zijn beurt een maat is voor de verzorging van de gewassen met koper.

In tabel 4 zijn de kopergehalten van een aantal vers afgezette sedimenten, buitendijkse cultuurgronden en jonge bedijkingen in de delta van de Rijn weergegeven. Bovendien zijn in deze tabel de gehalten in het gras en voorzover in deze gebieden tarwe werd aangetroffen, de gehalten in jonge tarweplantjes opgenomen. Onder buitendijkse cultuurgronden worden hier verstaan uiterwaarden, grienden, schorren en kwelders.

De bij de zeer hoge waterstanden op de uiterwaarden tot afzetting komende sedimenten vertonen een grote divergentie in de kopergehalten (tabel 4 en figuur 1). Deze divergentie resulteert in plaatselijke verschillen in de laag 0-5 cm van de uiterwaarden langs de rivier.

De kopergehalten van het gras in de buitendijkse gebieden vertonen een geleidelijke daling in de

Tabel 4. Naar 100% van de fractie <16 micron geëxtrapoleerde Cu-gehalten van sedimenten en de gemiddelde Cu-gehalten van gras en tarwe in de Rijndelta.

Lokatie	Vers afgezette sedimenten	Buitendijkse cultuurgrond		Jonge bedijkingen		
		sedimenten	gras	sedimenten	gras	tarwe
	ppm Cu	ppm Cu	ppm Cu	ppm Cu	ppm Cu	ppm Cu
Uiterwaarden	140-340	200-350	12-20	—	—	—
Biesbosch	540	390	34	70	15	18
Hollands Diep	—	—	22	—	—	—
Haringvliet	180	—	17	—	—	—
Brielse Gat	150	—	13	—	—	—
Noord Friesland	50	50	11	40	12	—
Noord Groningen	40	40	12	40	10	9
Oostelijk Flevoland	—	—	—	30	10	9

richting van de Waddenzee, hetgeen aansluit bij de waarnemingen in de sedimenten. De relatief grote spreiding in de gehalten in het gras van de uiterwaarden is een afspiegeling van de sterk wisselende gehalten in de sedimenten. Ook in de bedijkte stadia valt zowel bij gras als bij tarwe een duidelijke afname waar te nemen in de richting van het benedenstroomse gedeelte van de delta.

Over het algemeen wordt aangenomen dat 7 ppm koper in het gras voldoende is om een goede kopervoorziening van het vee te garanderen. Ofschoon de gemiddelde waarden boven deze grens liggen is het zeer wel mogelijk dat, vooral in het benedenstroomse deel van de delta, op de duur de kopervoorziening van het gras zonder een koperbemesting niet meer gegarandeerd zal zijn. De kopergehalten in het gras van de uiterwaarden zijn daarentegen plaatselijk hoog en, met name voor schapen, te hoog.

Het is niet goed mogelijk om voor tarwe een duidelijke kritische grens aan te geven (Smilde en Henkens, 1967). Het is bekend, dat plantjes die goed van koper zijn voorzien, afhankelijk van het ras, 4-10 ppm van dit metaal bevatten. In het benedenstroomse deel van de delta (Groningen) ligt bij tarwe het gemiddelde kopergehalte beneden de bovenste grenswaarde van 10 ppm, zodat het wenselijk lijkt in deze gebieden aandacht te schenken aan de kopervoorziening van de gewassen. Speciale aandacht verdient de in 1956 bedijkte polder Oostelijk Flevoland. In dit belangrijke landbouwgebied, waarvan de bodem voornamelijk is opgebouwd uit Rijnsedimenten, die via de Noordzee naar de voormalige Zuiderzee werden getransporteerd, hebben de kopergehalten reeds nu een marginale of submarginale waarde bereikt.

Niettegenstaande de grote koperrijkdom van het Rijnslib zijn de mobiliseringsprocessen dermate ingrijpend dat voor koper de verliezen in het benedenstroomse gedeelte van de delta zo groot zijn, dat langs de Friese en Groningse waddenkust, evenals in Oostelijk Flevoland, uit plantenvoedingsoogpunt in bepaalde gevallen onvoldoende koper in de bodem aanwezig is.

Literatuur

- Balraadjsing, B. D.: Bepaling van totaal koper in grond met behulp van atoomabsorptie.
Intern Rapport, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.), 1972.
- Groot, A. J. de: Mangaantoeestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten.
Versl. landbouwk. Onderz., 69. 7 (1963) 1-164.
- 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.
Transactions Commissions II and IV, International Society of Soil Science, Aberdeen (1966), 267-279.
- Groot, A. J. de: Geochemisch onderzoek in deltagebieden.
Natuurkundige Voordrachten, Nieuwe Reeks, Diligentia, 's-Gravenhage, 48 (1970) 61-75.
- Groot, A. J. de, Zschuppe, K. H., Bruin, M. de, Houtman, J. P. W., and Amin Singgih, P.: Activation analysis applied to sediments from various river deltas.
The 1968 International Conference on Modern trends in Activation Analysis, Gaithersburg (USA) (1968) 62-71.
- Groot, A. J. de, Goeij, J. J. M. de, and Zegers, C.: Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems.
Geologie en Mijnbouw, 50 (1971) 393-398.
- Smilde, K. W., and Henkens, Ch. H.: Sensitivity to copper deficiency of different cereals and strains of cereals.
Neth. J. Agric. Sci., 15 (1967) 249-258.