

Het fosforgehalte van slibafzettingen in Nederland, Duitsland en België

1. Inleiding

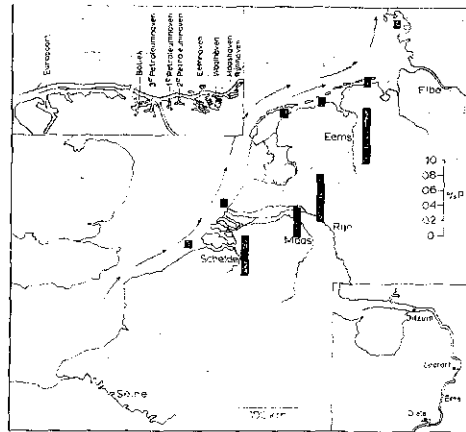
Fosfor is een natuurlijk bestanddeel van oppervlaktewater waar het zowel in opgeloste toestand als in vaste vorm, als onderdeel van het zwevende slib, voorkomt. De hoeveelheid fosfor die door een rivier wordt getransporteerd hangt in eerste instantie af van de aard van de gesteenten en de processen van verwerking en erosie in het achterland van de desbetreffende rivier. Momenteel moet echter in toenemende mate rekening worden gehouden met de invloed van de mens op de hoeveelheid



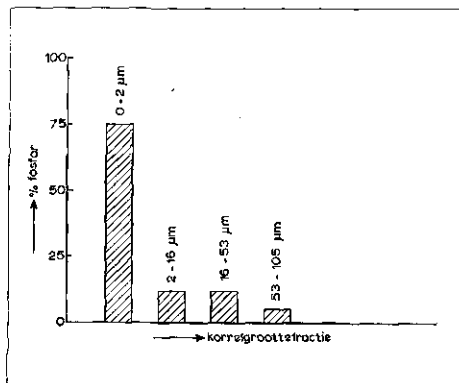
DR. W. SALOMONS
Waterloopkundig
Laboratorium
Delft



DR. H. A. SISSINGH
Instituut voor
Bodemvruchtbaarheid
Haren (Gr.)

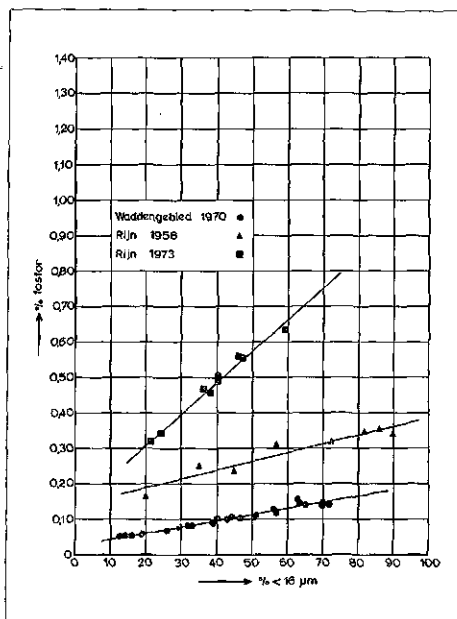


Afb. 1 - Het onderzochte gebied. De fosforgehalten hebben betrekking op monsters genomen tussen 1969 en 1974. Het achtergrondniveau in deze sedimenten bedraagt ongeveer 0,08 %.



Afb. 2 - De relatieve bijdragen van een aantal korrelgroottefracties aan het totale fosforgehalte van een slibmonster van de Eems.

Afb. 3 - De correlatie tussen het fosforgehalte en het % aan deeltjes kleiner dan 16 micron in een drietal gebieden.



fosfor die door een rivier wordt getransporteerd.

Een groot gedeelte van het jaarlijkse transport van fosfor door rivieren vindt plaats in de vaste vorm. Van de totale hoeveelheid fosfor die in 1973 door de Rijn Nederland werd binnen getransporteerd is ongeveer 40 % als orthofosfaat in oplossing aanwezig [1]. Voor de Maas lag dit percentage op 60.

Het door de rivieren in suspensie getransporteerde slib wordt niet volledig naar zee vervoerd, een gedeelte sedimenteert in meren, op de oevers en in estuaria. Door de uitvoering van civiel-technische werken komt in toenemende mate rivierslib tot bezinking in havenbekkens en in kunstmatige zoetwaterbekkens als het IJsselmeer en het traject Hollands Diep-Haringvliet. Na de afzetting van het slib speelt dit enerzijds de rol van een groot reservoir aan fosfor voor het oppervlaktewater, daarnaast is het echter ook niet uitgesloten dat fosfor vanuit het oppervlaktewater aan het afgezette slib wordt toegevoegd.

Een voorbeeld van het eerste geval is de afgifte van fosfor vanuit het afgezette slib aan het poriënwater. Zo werden door ons fosfaatgehalten in poriënwater van mariene afzettingen vastgesteld die de gehalten in het oppervlaktewater gemiddeld met het 600-voudige overtreffen. Dit fosfaat kan door processen als diffusie, consolidatie en erosie aan het oppervlaktewater worden afgegeven.

Bij het tweede proces kunnen we denken aan toevoer van organisch-P aan het slib in de vorm van afgestorven organismen en aan adsorptie en precipitatieprocessen van in het oppervlaktewater opgeloste fosfor. Als een eerste aanloop voor het bestuderen van deze processen is door ons een uitgebreid onderzoek naar het gehalte aan totaal fosfor in slibafzettingen van een groot aantal rivieren en van mariene slibafzettingen in Nederland en Duitsland uitgevoerd (afb. 1). De toename van het fosforgehalte in de tijd kon bestudeerd worden aan de hand van archiefmateriaal waaronder slibmonsters verzameld in 1921.

In totaal werden meer dan 800 sedimentmonsters in dit onderzoek betrokken. Een uitvoerige mededeling van deze en andere onderzoekresultaten zal elders verschijnen [2]; in deze publikatie worden alleen de conclusies uit het onderzoek besproken die betrekking hebben op de regionale verspreiding en op de toename in de tijd.

2. Voorkomen van fosfor in slib

Binnen één sedimentatiegebied blijkt het fosforgehalte van slib sterk te variëren met de korrelgroottesamenstelling. In de zandige monsters zijn de gehalten laag terwijl de hoogste gehalten in de kleirijke monsters worden aangetroffen. Deze voorkeur van fosfor voor de fijnere bestanddelen van slib werd nader onderzocht door het voorkomen van fosfor in verschillende korrelgroottefracties te onderzoeken. In afb. 2 zijn als voorbeeld de relatieve bijdragen van de korrelgroottefracties 0 - 2 µm, 2 - 16 µm, 16 - 53 µm en 53 - 105 µm aan het totale fosforgehalte weergegeven voor slib van de rivier de Eems. In het onderzochte monster komt 75 % van de fosfor in de fractie 0 - 2 µm voor.

Het fosforgehalte van een sedimentmonster wordt grotendeels bepaald door de hoeveelheid fijnkorrelig materiaal, waarvoor wij als maat nemen het percentage aan deeltjes kleiner dan 16 micron van het kalk- en organische stof-vrije monster.

Wanneer het fosforgehalte van sedimentmonsters afkomstig van dezelfde lokatie wordt uitgezet tegen het % aan deeltjes kleiner dan 16 micron vinden we doorgaans lineaire betrekkingen (afb. 3). Om het fosforniveau van verschillende gebieden te kunnen vergelijken is in de tabellen steeds het gehalte bij 50 % kleiner dan 16 micron opgegeven. In dit verband kan nog worden opgemerkt dat slib gebaggerd uit de Rotterdamse haven een gemiddeld gehalte aan deeltjes kleiner dan 16 micron heeft van 45 ± 15 % [3].

3. Het fosforgehalte van rivierslib

Onderzocht zijn slibafzettingen van de rivieren Rijn, Maas, Eems en Schelde. De resultaten van het onderzoek uitgevoerd in de periode 1971 - 1974 zijn weergegeven in tabel I. De gehalten aan fosfor (bij 50% < 16 micron) blijken te variëren tussen 0,40 en 0,75 %. Rivieren die door relatief dunbevolkte gebieden stromen als de Eems en die welke door dichtbevolkte gebieden met veel industrie stromen, hebben vrijwel hetzelfde fosforgehalte. Verschillen in bevolkingdichtheid en industriële activiteit komen daarentegen wel tot uitdrukking in de belasting met zware metalen (tabel I). De hoogste gehalten aan cadmium, lood, koper en zink vinden we in de Rijn en de laagste in het slib van de Eems.

Tussen 1958 en 1972 is het fosforgehalte van het slib van de Maas vrijwel verdubbeld. Zeer opvallend is de snelle toename van het fosforgehalte van de Eems over de periode 1965 tot 1971 waarin een verdubbeling optrad (afb. 4).

De toename van de fosforbelasting van het Rijnslib kon in detail worden bestudeerd aan de hand van archiefmateriaal verzameld in 1922, 1958 en in 1965. De eerste serie monsters heeft betrekking op een bemonstering uitgevoerd in de Zuid-Hollandsche Biesbosch in het kader van een geplande inpoldering [4]. Aangezien het hier een bemonstering van grienden betreft stemt het jaar van de bemonstering niet, zoals bij de slibafzettingen, overeen met de ouderdom van het sediment. Waarschijnlijk is dit materiaal representatief voor Rijnslib van rond de eeuwwisseling. In de tekst zal dit materiaal aangeduid worden als: Rijnslib van 1900.

Het fosforgehalte in het Rijnslib van 1900 bedraagt ongeveer 0,08 % (tabel II).

Dergelijke lage waarden zijn ook aangetroffen in oude uiterwaard sedimenten van de Elbe [5]. Dit niveau vinden we ook terug in slib van de Dollard bemonsterd in 1921 (tabel VI). Het lijkt dus niet onwaarschijnlijk dat een gehalte van rond de 0,08 % fosfor overeenkomt met het natuurlijke achtergrond niveau in deze sedimenten. Dit laatste wordt nog aannemelijker als we in aanmerking nemen dat het gemiddelde fosforgehalte van fossiele slibafzettingen (kleischalies) 0,07 % bedraagt [6]. De hierboven weergegeven redenering houdt in dat rond de eeuwwisseling de Rijn niet in sterke mate was belast met fosfor. In 1958 bedraagt het fosforgehalte het drievoudige van het gehalte in Rijnslib van 1900 en in 1972 bijna het achtvoudige.

Het is interessant om de gehalten aan fosfor en metalen in Rijnslib van 1900 te vergelijken met die in ongecontamineerde sedimenten. In tabel II zijn als gehalten van de ongecontamineerde sedimenten (achter-

grond niveau) opgenomen de gemiddelde samenstelling van kleischalies [6] en die van Waddenslib uit 1921. In het Rijnslib van 1900 liggen vooral de gehalten aan cadmium, zink en lood boven het achtergrondniveau. In dit verband kan nog worden opgemerkt dat de samenstelling van oude rivierklei-afzettingen van de Rijn grote overeenkomst vertoont met die van het Waddenslib in 1921 [7]. Het lijkt dan ook zeer waar-

TABEL I - De gehalten aan fosfor en enkele zware metalen in rivierslib (gehalten bij 50 % < 16 µm).

jaar	P (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Rijn 1972/73	0,63	320	450	27
Maas 1971/72	0,40	170	320	24
Schelde 1974	0,53	110	160	15
Eems 1971	0,75	80	80	3

TABEL II - De samenstelling van Rijnslib van 1900 vergeleken met die van ongecontamineerde sedimenten.

jaar	P (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Rijn 1900	0,08	446	44	160	2,0
Kleischalies	0,07	95	45	20	0,4
Dollard 1921	0,08	86	18	34	0,3

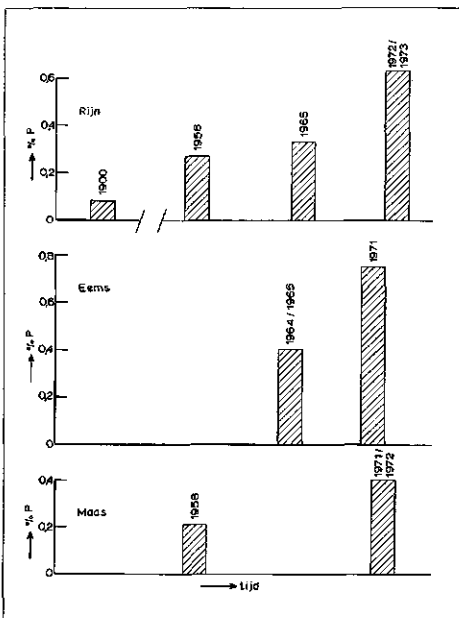
TABEL III - Enkele bronnen van slib voor de zuidelijke Noordzee.

	Toevoer in 10 ⁶ ton per jaar
Rijn (Waal) ¹	3,20
Maas ¹	0,70
Door Engels Kanaal ²	5,10
Schelde ²	0,40
Eems ²	0,14

¹ Volgens ref. 15.

² Volgens ref. 9.

Afb. 4 - De gehalten aan fosfor in rivierslib.



schijnlijk dat bij het begin van de 20e eeuw reeds sprake was van een belasting van de Rijn met enkele zware metalen; echter nog niet met fosfor.

4. Het fosforgehalte van estuariumslib

In een estuarium komt slib tot afzetting dat afkomstig is van de rivier en slib dat vanuit zee het estuarium naar binnen worden getransporteerd. Het fosforgehalte van estuariumslib wordt dus onder meer bepaald door de mengverhouding van rivier- en zeeslib en door het fosforgehalte in deze twee slibsoorten. Naast dit fysische proces van vermenging moet rekening worden gehouden met chemische processen als desorptie van aan rivierslib gebonden fosfor onder invloed van zeewater.

Van de door ons onderzochte estuaria zijn de resultaten van het Rotterdamse havengebied en van het Eems estuarium vermeld in tabel IV. In beide gevallen vinden we een afname van de gehalten in zeewaartse richting.

Als voorbeeld van de processen die in een estuarium kunnen optreden nemen we het Eems-estuarium (afb.1). De Eems is een naar verhouding kleine rivier met een gemiddelde waterafvoer van 100 m³/sec [8] en een slibafvoer die geschat wordt op 0,14 x 10⁶ ton per jaar [9]. Het fosforgehalte van het rivierslib bij Diele bedraagt 0,75 %, ter hoogte van Leerort zijn de gehalten reeds gedaald tot 0,22 %, terwijl bij Ditzum de gehalten vrijwel overeenkomen met die van het Nederlandse Waddengebied. Het chloridegehalte van het estuariumwater bedraagt bij Leerort ongeveer 0,5 ‰ en bij Ditzum 6 ‰. De sterkste afname van het fosforgehalte van het estuariumslib treedt dus op bij de zoet-zout grens in het estuarium.

Bij onderzoek naar de herkomst van slib met behulp van natuurlijke tracers werd gevonden dat, tengevolge van de getijdewerking, een landwaarts gericht transport van (zee)slib in een estuarium optreedt [10, 11]. In het Eems-estuarium werd dan ook een afnemend gehalte aan rivierslib in zeewaartse richting vastgesteld. Zo bedraagt het percentage rivierslib ter hoogte van Leerort ongeveer 10 %, terwijl bij Ditzum vrijwel uitsluitend marien slib werd aangetroffen. Deze afname van de hoeveelheid rivierslib in het Eems-estuarium loopt dus parallel met een daling in de fosforgehalten. Indien er geen desorptie van fosfor uit rivierslib optreedt, kunnen we ook het fosforgehalte van rivier- en zeeslib als een natuurlijke tracer gebruiken. Het percentage rivierslib in het estuarium wordt dan gegeven door:

$$\% \text{ rivierslib} = \frac{P(\text{estuar.slib}) - P(\text{zeeslib})}{P(\text{rivierslib}) - P(\text{zeeslib})} \times 100$$

Neemt men voor rivierslib de waarde bij Diele van 0,75 % P en voor marienslib de gemiddelde waarde voor de Waddenzee van 0,12 % P, dan bedraagt het percentage rivierslib bij Leerort ongeveer 15 %. De percentages rivierslib, resp. 10 en 15 %, gevonden volgens deze twee van elkaar onafhankelijke methoden stemmen goed overeen. Deze overeenstemming geeft tevens aan dat een proces als desorptie niet in sterke mate optreedt. Tevens werd door ons bij een bemonstering van het estuariumwater van de Eems tussen Diele en Leerort, waar de sterkste daling van de fosforgehalten van het slib optreedt, geen significante verhoging in het fosfaatgehalte van het water gevonden.

Gezien de bovenstaande resultaten lijkt het zeer aannemelijk dat in het Eemsestuarium een vermenging van rivier- met zeeslib verantwoordelijk is voor de daling van de fosforgehalten in zeewaartse richting.

5. Het fosforgehalte van zeeslib

De bronnen voor het slib dat langs de Nederlandse kust wordt afgezet zijn de diverse rivieren en een noordelijk gerichte zeestroom die materiaal vanuit het zuiden aanvoert. Daarnaast vindt erosie en resedimentatie van bestaande afzettingen plaats. Het belangrijkste sedimentatiegebied langs de Nederlandse kust is het Waddengebied. De totale slibafvoer van de Rijn en de Maas bedraagt ongeveer 4×10^6 ton/jaar, terwijl door het Nauw van Calais ongeveer 5×10^6 ton/jaar wordt getransporteerd. De rivieren Eems en Schelde transporteren naar verhouding weinig slib (tabel III). Bij de interpretatie van de slibafvoer door de rivieren dient men er rekening mee te houden dat niet al dit slib in de Noordzee terecht komt maar gedeeltelijk in estuaria, afgesloten bekkens als Hollands-Diep en Haringvliet en in havens bezinkt. Naast de bovengenoemde bronnen van slib en het hieraan gebonden fosfor dient rekening te worden gehouden met lokale lozingen van fosforhoudend afvalwater en resten van afgestorven plankton dat 1 % fosfor kan bevatten. Uit onderzoekingen naar de herkomst van organisch materiaal in afgezet slib is gebleken dat deze laatste bijdrage lokaal sterk kan variëren [12]. Door gebruik te maken van natuurlijke verschillen in samenstelling tussen diverse componenten in zeeslib en in rivierslib kon worden vastgesteld dat slib van de Rijn en de Maas voor ongeveer 10 tot 20 % bijdraagt aan het slib dat in het Nederlandse Waddengebied tot afzetting komt [10, 11]. Het zuidelijk deltagebied staat daarentegen vrijwel niet onder de invloed van deze twee rivieren. Sedimentmonsters van het zuidelijk delta-

TABEL IV - De gehalten aan fosfor in estuarium-sedimenten. Voor de lokaties zie afb. 1.

	P (%)
<i>Eemsestuarium 1971</i>	
Diele	0,75
Leerort	0,22
Ditzum	0,14
<i>Rotterdam 1972</i>	
Rijn-, Maas-, Waalhaven	0,38
2e Petroleumhaven	0,32
Botlek	0,29
Europoort	0,11

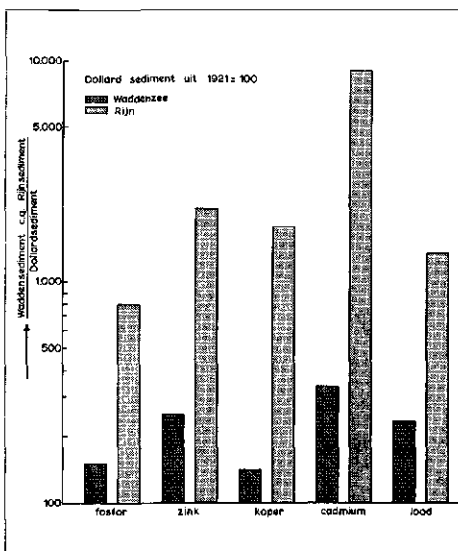
TABEL V - De gehalten aan fosfor in zeeslib.

	jaar	P (%)
Vlaamse Banken	1960	0,08
Vlissingen/Breskens	1974	0,10
Friesland	1970	0,12
Groningen	1970	0,12
Ost-Friesland	1969	0,13
Rømo-dam	1969	0,11
Friesland	1958	0,11
Groningen	1957	0,09

TABEL VI - De toename in de gehalten aan fosfor en enkele zware metalen in het Waddengebied. Voor de jaren 1970 en 1958 is het gemiddelde van Groningen en Friesland genomen.

jaar	P (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Waddengebied 1970	0,12	215	25	80	1,0
Waddengebied 1958	0,10	205	30	70	1,0
Dollard 1921	0,08	86	18	34	0,3

Afb. 5 - De relatieve gehalten aan fosfor en enkele zware metalen in de Rijn en het Waddengebied omstreeks 1970. Als vergelijkingsbasis zijn genomen de gehalten in Dollard sedimenten van 1921 die op 100 zijn gesteld. N.B. de schaal is logaritmisches.



gebied zijn in 1960 verzameld ter hoogte van de Belgische kust (Vlaamse Banken). In 1974 werd dit gebied iets noordelijker bemonsterd en wel in de mond van de Westerschelde ter hoogte van Vlissingen en Breskens. Het fosforgehalte van het sediment dat in 1960 op hetzelfde niveau lag als in de Dollard in 1921 (0,08 %) is in 1974 gestegen tot 0,10 %.

In het Waddengebied zijn monsters verzameld bij Noorderleeg (Friesland), in het Uithuizerwad (Groningen), langs de kust van Ost-Friesland en bij de Rømo-dam in Sleeswijk-Holstein.

Teneinde het achtergrondniveau van fosfor in mariene sedimenten vast te stellen is uitvoerig aandacht besteed aan monsters genomen in de Dollard in 1921 [13]. Deze monsters, aanwezig in het monsterarchief van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, zijn door ons opnieuw op fosfor geanalyseerd.

Het fosforgehalte van de Dollardsedimenten in 1921 ligt, net als van de Rijnsedimenten van 1900, op ongeveer 0,08 %.

In 1960 bedraagt het fosforgehalte van slibmonsters verzameld ter hoogte van Friesland en Groningen gemiddeld 0,10 % (tabel V). In 1970 zijn de gehalten verder gestegen tot gemiddeld 0,12 %. Langs de kust van Ost-Friesland ligt het fosforgehalte in 1969 op ongeveer hetzelfde niveau als in het Nederlandse Waddengebied. Ook langs de kust van Sleeswijk-Holstein worden dergelijke waarden aangetroffen (afb. 1). De lagere gehalten in het zuidelijk deltagebied vergeleken met het Nederlandse Waddengebied worden waarschijnlijk veroorzaakt door de afwezigheid van een grote rivier als de Rijn. Vergeleken met de Rijn is de toename aan fosfor in het Waddengebied minder spectaculair. Deze, naar verhouding, geringere verhoging wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de vermenging van Rijnslib, tijdens het transport langs de Nederlandse kust en in de Waddenzee, met fosfor-arm slib. Door deze vermenging vinden we de zeer hoge fosforgehalten van het Rijnslib en waarschijnlijk ook die van de zware metalen slechts in verzwakte vorm terug in het afgezette sediment van het Waddengebied (afb. 5). Bij een uitvoerig onderzoek naar voorkomen en gedrag van fosfor in het Waddengebied zijn in 1950 fosforgehalten van het zwevende slib vastgesteld van 0,08 % en in 1970 van 0,16 % [14]. De toename in het gehalte ligt in dezelfde orde van grootte als die in het afgezette slib.

De hoge gehalten in 1970 van het zwevende slib vergeleken met het afgezette slib worden hoogst waarschijnlijk veroorzaakt door de bijdrage van plankton. Door de snelle mineralisatie vinden we deze bijdrage slechts ten dele terug in het afgezette slib.

In de sedimenten van de Dollard in 1921 zijn door ons ook de gehalten aan enkele zware metalen bepaald zodat de toename in de fosforgehalten tussen 1921 en 1970 kan worden gerelateerd aan die van de metalen. Uit tabel VI blijkt dat de onderzochte contaminanten de gehalten aan fosfor en koper het minst zijn toegenomen, de sterkste toename vinden we voor cadmium en zink. De verschillen tussen 1960 en 1970 zijn voor de zware metalen vrij gering.

Literatuur

1. Rijncommissie Waterleidingbedrijven, verslag 1973.
2. Salomons, W., and Sissingh, H. A. (1976). *Phosphorus in recent argillaceous sediments from Western Europe*. In voorbereiding.
3. Willet, J. R. (1974). *Eigenschappen, behandeling en toepassing van opgespoten havenslib*. Mededelingen van de KNHM nr. 39.
4. Maschaupt, J. G. en Hissink, D. J. (1924). *Gesteldheid van den bodem in den Zuid-Hollandschen Biesbosch*. Versl. Landbouwk. Onderz. XXIX, 110-136.
5. Schachtschabel, P., Haar, R., and Köster, W., (1958). *Chemische Untersuchungen an Marschen*. 1. Böden des Niederelbegebietes. Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkde. 83, 103-123.
6. Turekian, K. K., and Wedepohl, K. H. (1961). *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*. Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175-192.
7. Driel, W. van (1976). Persoonlijke mededeling.
8. Dorrestein, R., (1960). *Einige klimatologische und hydrologische Daten für das Ems-Estuarium*. In: *Das Ems-Estuarium (Nordsee)*. Editors: J. H. van Voorthuyzen and Ph. H. Kuenen. Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen. 19, 39-42.
9. McGave, I. N., (1973). *Mud in the North Sea*. In: *North Sea Science* (Editor: E. D. Goldberg) 75-99.
10. Salomons, W., Hofman, P., Boelens, R., and Mook, W. G. (1975). *The oxygen isotopic composition of the fraction less than 2 microns (clay fraction) in recent sediments from Western Europe*. Mar. Geol. 18, M23-M28.
11. Salomons, W., (1975). *Chemical and isotopic composition of carbonates in recent sediments and soils from Western Europe*. J. Sediment. Petrol. 45, 440-449.
12. Salomons, W., and Mook, W. G., (1976). *The organic matter content and its isotopic composition in recent argillaceous sediments from Western Europe*. In voorbereiding.
13. Maschaupt, J. G., (1923). *Verslag van een onderzoek naar de gesteldheid van den bodem in den Dollard met het oog op inpoldering*. Bijdragen tot de kennis van de Provincie Groningen en omgelegen streken. Nieuwe reeks, Tweede druk.
14. Jonge, V. N. de, and Postma, H., (1974). *Phosphorus compounds in the Dutch Wadden Sea*. Neth. J. of Sea Research 8, 139-153.
15. Terwindt, J. H. J., (1967). *Mud transport in the Dutch Delta area and along the adjacent coast line*. Neth. J. of Sea Research. 3, 505-531.

Summary

The phosphorus content of recent argillaceous sediments in the Netherlands, Germany and Belgium

The phosphorus contents of recent argillaceous sediments from the rivers Rhine, Meuse, Ems and Scheldt, from the estuaries of the Rhine and the Ems and from near shore sediments were determined. The base line-level for phosphorus, determined by analyzing sediment samples taken in 1921, is about 0.08% P. The phosphorus content of fluvial sediments taken between 1970 and 1975 varies between 0.40 (Meuse) and 0.75% (Ems). In the estuaries a decrease in the phosphorus content of the sediments takes place in the seaward direction. This decrease is caused by mixing of marine sediments (with low phosphorus contents) with fluvial sediments in the estuary. Phosphorus contents of coastal sediments vary between 0.10 and 0.13%. The increase in the phosphorus contents of sediments from the river Rhine between 1900 and 1973 is about 8-fold. The increases for heavy metals like copper, lead and cadmium are 8-, 3- and 14-fold respectively. In marine sediments from the Wadden Sea area increases in phosphorus, copper, lead and cadmium levels between 1921 and 1970 are 50%, 60%, 130% and 300%, respectively.

