

## ZWARE METALEN IN RIVIERSEDIMENTEN

W. VAN DRIEL EN A.J. DE GROOT<sup>1)</sup>

De Rijn en de Maas voeren in ons land grote hoeveelheden sterk verontreinigd rivierwater aan. Van deze verontreinigingen worden onder meer de "zware metalen" voor een belangrijk deel in onopgeloste vorm getransporteerd, gebonden aan de fijnere slibdeeltjes. In dit kader wordt het probleem aan de orde gesteld welk deel van de zware-metaalbelasting van de rivier aan het ingrijpen van de mens moet worden toegeschreven, met andere woorden hoe de huidige zware-metaalbelasting van de rivier zich verhoudt tot het oorspronkelijke niveau. Deze beschouwing moet zich echter beperken tot de sedimenten, omdat van de zware metalen die in opgeloste vorm met het rivierwater worden aangevoerd geen oudere gegevens (vóór de vervuiling) beschikbaar zijn. Een niet onbelangrijk deel van de zware-metaalbelasting van het riviersysteem blijft dus buiten beschouwing.

### KORRELGROOTTESAMENSTELLING VAN SEDIMENTEN

Bij de interpretatie van zware-metaalgehalten van sedimenten moet rekening gehouden worden met de verschillen in gehalte van de verschillende korrelgroottefracties van het materiaal. De zware metalen zijn overwegend gebonden aan de fijnere fracties ( $<16 \mu\text{m}$ ). Bij bestudering van co-genetische afzettingen, d.w.z. materiaal van eenzelfde locatie en met een zelfde type sedimentatiemilieu, blijkt bij variaties in granulometrische samenstelling van de monsters een lineair verband te bestaan tussen de gehalten aan een bepaald metaal en de gehalten aan de fractie  $<16 \mu\text{m}$  (betrokken op  $\text{CaCO}_3$ -vrije, minerale bestanddelen) (de Groot 1963, 1964, 1973; de Groot et al 1971). Voor een aantal metalen is dit verband weergegeven in fig. 1. Ter karakterisering van het zware-metaalgehalte van rivierslib ( $<16 \mu\text{m}$ ) kan nu geëxtrapoleerd worden tot 100% van de fractie  $<16 \mu\text{m}$ . Door deze extrapolatie spelen de verschillen in granulometrische samenstelling van de afzonderlijke monsters geen rol meer, en kunnen sedimenten van één riviersysteem of van meerdere riviersystemen onderling met elkaar worden vergeleken. Bij oudere afzettingen, bijvoorbeeld uit het rivierkleigebied, is

het echter niet mogelijk series co-genetische monsters te verzamelen, en kan de extrapolatie niet worden toegepast. Men moet dan zijn toevlucht nemen tot het vergelijken van monsters met dezelfde granulometrische samenstelling, of de techniek van Müller et al. (1972) toepassen: Müller et al. isoleren per monster de fijnere fractie, i.c. de fractie  $<2 \mu\text{m}$ , en bepalen in die fractie de metaalgehalten.

Voor de interpretatie van gesteente-analysen is de granulometrische samenstelling niet van toepassing.

### RIVIERAFVOER

De zware-metaalsamenstelling van de sedimenten blijkt samen te hangen met de intensiteit van de rivierafvoer. De "geëxtrapoleerde" gehalten aan zware metalen van slib dat bij normale rivierafvoer wordt afgezet in het zoetwatergetijdengebied zijn belangrijk hoger dan die van slib dat bij grote rivieren op de uiterwaarden wordt gedeponerd. Klaarblijkelijk wordt het bij normale afvoer meegevoerde gecontamineerde slib bij grote rivierafvoer verdund met erosieproducten uit de bedding en uit het achterland. (de Groot 1973). Een andere factor die het beeld niet eenvoudiger maakt, is de waarneming dat de gehalten aan zware metalen van zwevend slib (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie  $<16 \mu\text{m}$ ) hoger zijn dan die van vergelijkbaar gesedimenteerd slib (de Groot 1973).

Bij het vergelijken van zware-metaalgehalten van recente en oude riviersedimenten is het dus van essentieel belang geïnformeerd te zijn over de korrelgroottesamenstelling, plaats, periode en omstandigheden van afzetting en van de herkomst van het riviermateriaal.

### VERGELIJKING VAN DE SAMENSTELLING VAN OUDE EN RECENTE SEDIMENTEN

Door de voltooiing van de bedijking van Rijn en Maas in de 14e eeuw zijn de rivierkleigebieden sindsdien grotendeels aan de invloed van rivierwater en -slib onttrokken. Dijkdoorbraken zijn de laatste eeuw nauwelijks voorgekomen, zodat het bodemmateriaal in grote lijnen representatief geacht kan

<sup>1)</sup> Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.)

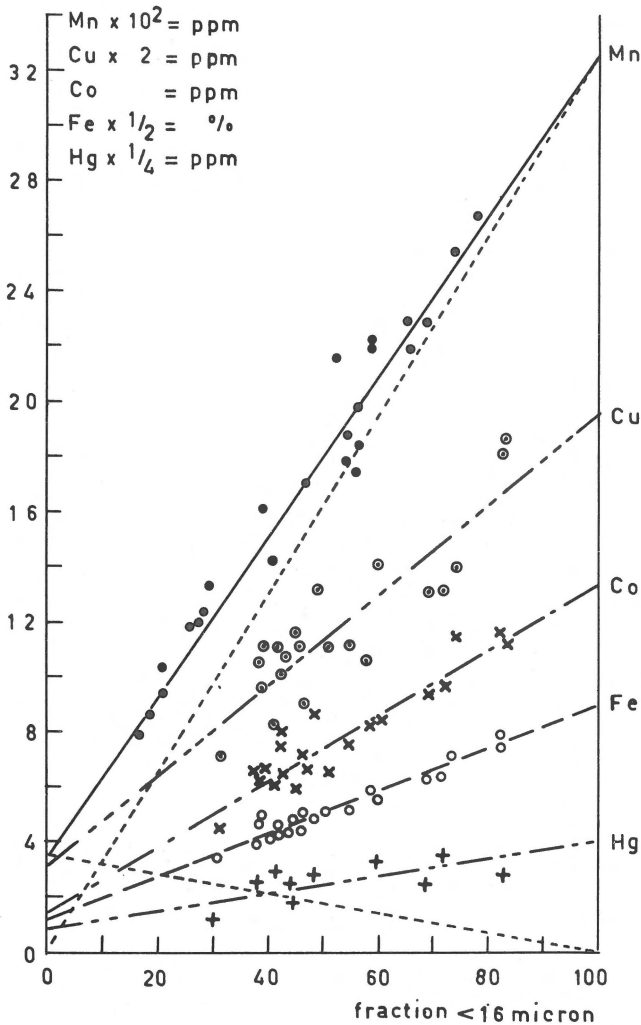


Fig. 1. Lineaire betrekkingen tussen de gehalten aan metalen en het percentage van de fractie <16 µm.

worden voor de sedimenten uit de periode van vóór de industriële revolutie. Uiteraard zijn deze oude sedimenten onderworpen aan bodemchemische processen en onttrekking door gewassen, waardoor de zware-metaalgehalten van de bovengrond verlaagd worden. Daarnaast zijn door neerslag en toevoegingen in de vorm van meststoffen en afvalproducten metalen toegevoerd. Berekend is dat gewasonttrekking in 500 jaar een verlaging van de bodemvoorraad kan geven van 0,2-10%. De positieve bijdrage van de neerslag is nog geringer. De bodemchemische processen kunnen onder bepaalde (natte) omstandigheden verliezen teweegbrengen in de bovengrond van 10-80%.

De zware-metalaalconcentraties die wij nu aantreffen in oude rivierkleibovengronden zullen dus minimumgehalten zijn, die afhankelijk van het metaal oorspronkelijk aanzienlijk hoger waren.

In tabel 1 wordt het zware-metalaalgehalte van rivierklei vergeleken met vergelijkbare recente monsters uit de uiterwaarden.

Tabel I. Zware-metalaalgehalten van rivierklei (ppm)

|    | recent       | oud                                | referentie |            |
|----|--------------|------------------------------------|------------|------------|
|    | uiterwaarden | Betuwe<br>Land van Maas<br>en Waal | Müller     | Schuilting |
|    | 1)           | 2)                                 | 3)         | 4)         |
| Zn | 1600         | 140                                | 95         | 48         |
| Cu | 280          | 40                                 | 45         | 52         |
| Cr | 340          | 90                                 | 96         | 104        |
| Ni | 70           | 30                                 | 70         | 53         |
| Pb | 300          | 40                                 | 20         | 16         |
| Cd | 10           | 3                                  | 0,3        | 0,13       |
| Hg | 6            | 0,2                                | 0,4        | 0,17       |
| As | 55           | 15                                 | —          | 1,7        |
| Sb | 6            | 1                                  | —          | 0,25       |

1) 2): gehalten betrokken op gehele monster met ca. 50% <16 µm  
 3) 4): gehalten betrokken op gehele monster, korrelgrootte niet bekend

Tevens zijn vermeld de gemiddelde gehalten van de gesteenten uit het achterland van de Rijn, waaruit de natuurlijke erosieproducten van deze rivier kunnen zijn afgeleid. Het blijkt dat de gehalten in de rivierklei (50% <16 µm) op het zelfde niveau liggen als in de gesteenten uit het achterland (Müller et al 1972; Schuilting 1974). Verwacht moet worden dat de oorspronkelijke gehalten van de riviersedimenten van een aantal elementen belangrijk hoger zijn geweest, wat zou kunnen wijzen op een niet geheel juiste keuze van de gesteenten die bijdragen tot de sedimenten.

#### VERGELIJKING VAN DE SAMENSTELLING VAN RIJN- EN EEMSESEDIMENTEN

De Eems (B.R.D.) wordt beschouwd als een weinig of niet gecontamineerde rivier. Bij vergelijking van de zware-metalaal-samenstelling van sedimenten uit de zoetwatergetijdengebieden van Rijn en Eems (tabel 2) rijst de vraag of deze rivieren geochemisch wel voldoende vergelijkbaar zijn. De Rijn ontspringt in het hooggebergte, verantwoordelijk voor 10% van water en slib dat ons land bereikt, en wordt verder gevoerd door het midden- en laaggebergte in Duitsland en Frankrijk. De Eems daarentegen is een echte laaglandrivier en

Tabel II. Zware metaal-gehalten van Rijn- en Eems slib (ppm) (geëxtrapolleerd naar 100% van de fractie <16 µm)

|    | Rijn | Eems |
|----|------|------|
| Zn | 2900 | 1100 |
| Cu | 600  | 160  |
| Cr | 1200 | 180  |
| Ni | 100  | 80   |
| Pb | 800  | 100  |
| Cd | 40   | —    |
| Hg | 20   | 3    |
| As | 200  | 60   |
| Sb | 20   | —    |

stroomt door uitgestrekte veengebieden. Het verschil komt onder meer tot uiting in de hogere ijzer- en mangaangehalten van de Eems. Toch geeft de Eems een aanwijzing hoe laag de zwaremetaalgehalten van recente rivierafzettingen kunnen zijn. Op grond van de gegeven gehalten kan betwijfeld worden of de Eems inderdaad voor alle elementen als een niet-gecontamineerde rivier kan worden beschouwd. Uit waarnemingen van Müller et al. (1972) blijkt dat in de bovenloop van de Eems het kwikgehalte relatief hoog is, wat op een lokale vervuilingbron kan wijzen. De gehalten van de Eemssedimenten, die geëxtrapoleerd zijn naar 100% van de slibfractie, zijn ten dele belangrijk hoger dan de gehalten die Müller et al en Schuiling in het achterland van de Rijn aan nemen.

### CONCLUSIE

De zware-metaalgehalten van de recente Rijnsedimenten zijn aanzienlijk hoger dan die van de oudere rivierafzettingen in Betuwe en Land van Maas en Waal, en dan die van de recente Eemssedimenten. Het is duidelijk dat deze verhoging veroorzaakt is door de activiteiten van de menselijke samenleving. Het zware-metaalniveau in de oudere riviersedimenten komt overeen met het door Müller et al en Schuiling berekende referentieniveau voor de Rijn. Omdat het weinig aannemelijk is dat het zware-metaalniveau in de oudere afzettingen sinds de bedijking ongewijzigd is gebleven, moet aan deze overeenkomst niet te veel waarde worden gehecht.

### CONSEQUENTIES VOOR DE AGRARISCHE BIOSFEER

Een actueel probleem is of het hoge zware-metaalniveau van de recente riviersedimenten een bedreiging vormt voor de gezondheid van gewas en dier in de 40.000 ha uiterwaarden in ons land. Uitvoerig onderzoek heeft uitgewezen dat de zware-metaalgehalten van riet, gras en andere gewassen sterk verhoogd zijn. Ten opzichte van overeenkomstige gewassen in de uiterwaarden van de Eems zijn vooral de Zn-, Cu-, Cd-, Hg-, As- en Sb-gehalten sterk verhoogd; de Ni-, Pb- en Cr-ge-

halten worden minder beïnvloed. Bij de opname van metalen uit het bodemmilieu speelt de beschikbaarheid voor de plant een belangrijke rol.

De dieren die in de uiterwaarden grazen, nemen behalve gras ook de zwaar gecontamineerde gronddeeltjes op. Voor schapen is het hoge kopergehalte in het dieet fataal: zij sterven aan chronische kopervergiftiging. Runderen zijn minder gevoelig voor de toegenomen zware-metaalbelasting. Bij analyse van enkele organen van runderen uit de uiterwaarden van de Rijn is gebleken dat de ophoping van de onderzochte negen metalen in deze organen de natuurlijke spreiding niet te boven gaat. Voor de volksgezondheid is dus, op grond van deze voorlopige waarnemingen, geen risico te verwachten van een verhoogd zware-metaalniveau in het voedsel dat uit de uiterwaarden afkomstig is. Inmiddels wordt, in samenwerking met de afdeling Toxicologie van de Landbouwhogeschool te Wageningen en het Interuniversitair Reactorinstituut te Delft, getracht deze conclusie door het analyseren van meer en beter materiaal nader te bevestigen.

### LITERATUUR

- Groot, A.J. de (1963) – Mangaantoestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese. Versl. Landbk. Onderz. 69.7., 164 blz.
- Groot, A.J. de (1964) – Orogen and transport of mud in coastal waters from the Western Scheldt to the Danish frontier. In: L.M.J.U. van Straaten (Ed.). *Deltaic and Shallow Marine Deposits*. 91-103 (Elsevier, Amsterdam)
- Groot, A.J. de, Goey, J.J.M. de, and Zegers, C. (1971) – Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geol. Mijnbouw* 50, 393-398
- Groot, A.J. de (1973) – Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas, with special reference to the Rhine and Ems rivers. In: *North Sea Science* (MIT Press), 308-325.
- Müller, G., Banat, K., Forstner, U. (1972) – Schwermetalle in Sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland. *Die Naturwissenschaften* 59 (12) 525-528.
- Schuiling, R.D., (1974) – De natuurlijke erosie als basisniveau voor het transport van elementen. *Chemisch Weekblad* 70(08)MM2-M3.