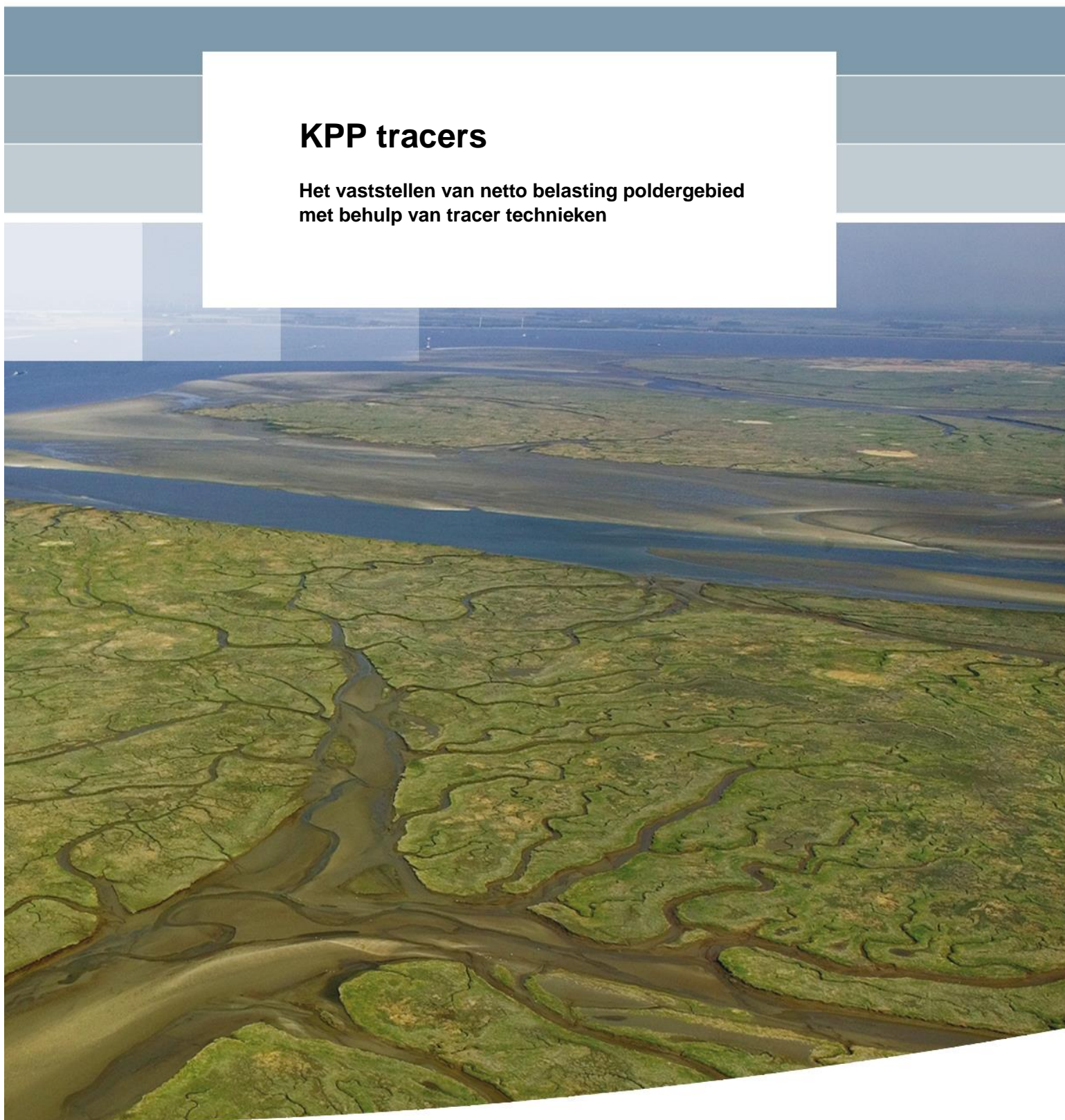


KPP tracers

**Het vaststellen van netto belasting poldergebied
met behulp van tracer technieken**



KPP tracers

Het vaststellen van netto belasting poldergebied met behulp van tracer technieken

Marc Verheul

1230038-003

Titel

KPP tracers

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Marcel Kotte	1230038-003	1230038-003-ZKS-0001	37

Trefwoorden

Zeldzame aardelementen, netto nutriëntenbelasting, tracing, Volkerak-Zoommeer, Westelijk Brabant.

Samenvatting

De doelstelling van het project was om vast te stellen of netto nutriënt belastingen van laaggelegen poldergebieden met behulp van tracers vast te stellen is. Daarvoor moest eerst een geschikt pilotgebied worden geselecteerd. Dit gebied is gevonden in Westelijk Brabant, tussen het Wilhelminakanaal en het Volkerak-Zoommeer. In dit gebied wordt gedurende de zomermaanden actief water uit het Wilhelminakanaal ingelaten dat via de Vliet en de Dintel het Volkerak-Zoommeer instroomt. Het principe van deze studie is erop gericht om het procentuele aandeel van ingelaten Wilhelminakanaalwater te bepalen bij de monding van de Vliet en de Dintel in het Volkerak-Zoommeer. Doel is dat de hier gemeten concentraties gecorrigeerd kunnen worden voor het ingelaten Wilhelminakanaalwater. Gedurende het project is er een secundair doel bijgekomen om de invloed van Maas-/ Rijnwater op de samenstelling van het water in het Volkerak-Zoommeer te bepalen

Hiervoor zijn op 11 locaties in het gebied met een wisselende frequentie watermonsters genomen en opgestuurd naar Deltares in Utrecht. Deze monsters zijn geanalyseerd op zeldzame aardelementen, waarmee ingelaten water onderscheiden kan worden van lokaal water. Daarnaast is het mogelijk om Rijnwater te onderscheiden van Maaswater. In juni zijn er verder nitraat isotopen gemeten om de nitraatbronnen vast te stellen in het gebied.

De zeldzame aardelementen laten duidelijk zien dat tot aan juni 2016 de invloed van ingelaten water beperkt (<20%) is, gedurende deze periode werd er ook niet actief ingelaten. Na begin juni tot 5 oktober 2016 neemt het aandeel ingelaten water toe tot percentages tussen de 60 en de ~100%. Dit is veel hoger dan aan de hand van de ingelaten volumes geschat werd. Een mogelijke oorzaak hiervoor kan zijn dat het ingelaten water niet goed mengt met het lokale water, waardoor het als een soort lens bovenop drijft. Deze hypothese wordt door het waterschap getoetst en is hier niet verder uitgewerkt.

Uit de berekeningen blijkt verder dat gedurende het gehele jaar het grootste gedeelte (vaak >80%) van de nutriënten gemeten in de mondingen afkomstig zijn uit het gebied zelf en niet van het ingelaten Wilhelminakanaalwater. Dit wordt ook bevestigd (in juni) door de nitraat isotoopmetingen.

Daarnaast kon worden vastgesteld dat het bemonsterde water op de monitoringslocatie Hollandsdiep afwisselend door Rijnwater, dan wel Maaswater gedomineerd werd. Dit zou moeten resulteren in grote (chemische) variatie in de verkregen reguliere waterkwaliteits-monitoringsdata op deze monitoringslocatie. Of dit ook het geval is in de MWTL-data is geen onderdeel van deze studie.

Daarnaast kon met behulp van de zeldzame aardelementen ook worden vastgesteld dat de zeldzame aardelementpatronen op de monitoringslocatie Steenberg in het Volkerak-Zoommeer (zonder antropogeen lanthaan) niet overeenkomen met Rijnwater (met antropogeen lanthaan).

Mogelijke verklaringen hiervoor zijn; 1. Preferente sedimentatie van antropogeen lanthaan houdende zwevendestoffracties, 2. Chemische interacties specifiek met het antropogene lanthaan, bijvoorbeeld door het vormen van lanthaanfosfaat wat vervolgens sedimenteerd, 3. Een beperkte invloed van Rijnwater op het Volkerak-Zoommeer, hiervoor zou een Maaswater

Titel
KPP tracers




Opdrachtgever
Marcel Kotte

Project
1230038-003

Kenmerk
1230038-003-ZKS-0001

Pagina's
37

gedomineerde stroming langs de Brabantse kust een potentiële verklaring kunnen zijn. Hierdoor zou in feite Maaswater via de Volkeraksluizen wordt ingelaten. Dit is de centrale vraag die beantwoordt moet worden in het vervolgproject in 2017.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	nov. 2016	Marc Verheul		Arjan Wijdeveld		Frank Hoozemans	

Status
definitief

Inhoud

1 Inleiding	3
2 Selectie onderzoeksgebied	5
2.1 Vanuit Rijkswaterstaat	5
2.2 Vanuit het project	5
2.3 Geselecteerde pilotgebied	5
2.4 Conclusies met betrekking tot pilotgebied	7
3 Methodes	9
3.1 Zeldzame aardelementen	9
3.1.1 Korte introductie in zeldzame aardelementen	9
3.2 Herkomst Nitraat	12
4 Resultaten/ Discussie	13
4.1 Informatie vanuit WS Brabantse Delta	13
4.2 Interpretatie zeldzame aardelementen	14
4.3 Experimenten om de achtergrond te reduceren	17
4.3.1 Eerste 120 dagen	21
4.3.2 tussen 120 dagen en 200 dagen	21
4.3.3 Na 200 dagen	22
4.4 Kwantificatie netto nutriënten belasting	23
4.5 Zeldzame aardelementen in de Rijkswateren.	24
4.6 Nitraat isotopen	26
4.7 Herkomst van nitraat	27
5 Conclusies	29
6 Appendix A introductie tracers.	31
7 Appendix B Achtergrond informatie over Zeldzame aardelementen (ZAE)	35
8 Appendix C Bemonsteringsprotocol zeldzame aardelementen	39

1 Inleiding

Nutriënten vormen voor Nederland een groot knelpunt bij het voldoen aan de waterkwaliteitsnormen die gelden voor de Kader Richtlijn Water (KRW) (van der Bolt et al., 2003, Kronvang et al., 2005). Om dit knelpunt aan te pakken, is het van belang goed op de hoogte te zijn van lokale bronnen. Daarnaast is de hydrologie in laag Nederland vaak extreem complex, waarbij gedurende de zomer maanden netto rivierwater in het lokale boezemgebied wordt ingelaten, terwijl dit in de winterperiode omgedraaid is. Dit maakt het niet triviaal om een netto systeembelasting van een poldergebied te kunnen opstellen. Het doel van deze studie is om met behulp van tracers de netto belasting van het poldersysteem nauwkeuriger te kunnen brengen. Zodat deze bronnen zo kosteneffectief mogelijk kunnen worden aangepakt.

Deltares heeft in opdracht van meerdere waterschappen de afgelopen jaren de verspreiding van het in gelaten rivierwater in lager gelegen boezemgebieden met tracers in kaart gebracht (o.a. Deltares rapporten 1202392-005-BGS-0004, 1208206-000-ZWS-0005, 1203785-001-BGS-004). Deze studies hebben er direct toe geleid dat het conceptuele model hoe inlaatwater zich door een polder heen verspreidt is aangepast en daardoor ook de waterkwaliteitsmonitoringslocaties van de desbetreffende waterschappen.

Hetgeen waarbij deze studie zicht onderscheidt ten opzichten van de hierboven genoemde studies is dat er op de pilotlocatie niet alleen intensief tracers in het polderwater gemonitord worden, maar hierop aansluitend het ingelaten rivierwater en het afwentelingswater vanuit de polder terug naar het rijkswater nadrukkelijk meegenomen wordt. Hierdoor is het mogelijk om de procentuele bijdrage van het ingelaten water in het afwentelingswater vast te stellen, in het geanalyseerde watermonster. Als het ware is het dan mogelijk om het uitgewentelde water naar het Rijkswater te corrigeren voor het ingelaten water, waardoor "netto" bijdrages van het tussenliggende gebied inzichtelijk worden. De doelstelling van dit project is om daadwerkelijk vast te stellen dat deze technieken hiervoor ingezet kunnen worden en dat deze resultaten daadwerkelijk hiervoor gebruikt kunnen worden.

Voor deze studie diende een samenwerking te worden aangegaan tussen Rijkswaterstaat en een waterschap. Aangezien vooraf de pilotlocatie, en daarmee de exacte vraagstelling, niet vast stond, was de exacte invulling welke tracertechnieken gebruikt konden worden niet op voorhand bekend. Hiervoor werden verschillende tracers en combinaties van deze tracertechnieken gebruikt (voor een overzicht van de potentiële tracers technieken zie appendix A).

Na vaststellen van het pilotgebied en de exacte onderzoeksvraag konden de exacte parameters en noodzakelijk monitoringsfrequentie worden vastgesteld. In eerste instantie werd gefocust op nutriënten, op termijn zou dit kunnen worden uitgebreid naar andere stofgroepen.

De werkzaamheden binnen het project zijn onder te verdelen in drie activiteiten:

- 1 Vaststellen pilotgebied en waterschap enthousiasmeren om deel te nemen in het project.
- 2 Afstemmen van plan van aanpak op het pilotgebied, i.s.m. Rijkswaterstaat en waterschap.
- 3 Uitvoeren van plan van aanpak en rapporteren.

2 Selectie onderzoeksgebied

De eerste inspanning binnen dit project was erop gericht om een geschikt pilotgebied te selecteren. Dit moest in overeenstemming met Rijkswaterstaat, waarna gericht contact opgenomen kon worden met de gebiedsbeheerder, een waterschap.

2.1 Vanuit Rijkswaterstaat

Vanuit Rijkswaterstaat werd de nadrukkelijke wens uitgesproken om in en rond het Volkerak-Zoommeer op zoek te gaan naar een Pilotgebied. Rond het Volkerak -Zoommeer spelen allerlei waterkwaliteitsvraagstukken, zoals o.a. blauwalgproblematiek. Een van de beoogde maatregelen ter bestrijding van blauwalgen in het Volkerak-Zoommeer is een zogenaamde winterdoorspoeling, waarbij dan gebruik gemaakt wordt van het verhoogde debiet in de Rijn gedurende de wintermaanden. Deze potentiële oplossing wordt echter gehinderd door de veronderstelde correlatie tussen debiet in de Rijn bij Lobith en de aanwezigheid van verontreinigingen in het Rijnwater. Met andere woorden; is de toevoer van Rijnwater hoog, dan is het gehalte van de aanwezige verontreinigingen ook hoog.

2.2 Vanuit het project

Vanuit het project is het essentieel om een gebied te selecteren waar gedurende de zomermaanden daadwerkelijk actief direct vanuit een grote Nederlandse rivier water wordt ingelaten. Dit gebeurt bij voorkeur op zo minimaal mogelijk locaties, zodat er sprake is van een puntbron. Daarnaast is het belangrijk om duidelijke afwentelingslocaties terug naar het Rijkswater te hebben. De pilotlocatie moet zo veel mogelijk zijn gevrijwaard van rioolwaterzuiveringsinstallaties die binnen het pilotgebied lozen. Voor het optimaal benutten van projectinspanning en om toegevoegde waarde beter te kunnen duiden moeten deze vragen ook spelen bij het regionaal organisatie onderdeel van Rijkswaterstaat en bij het deelnemende waterschap. Tot slot moet er natuurlijk interesse zijn vanuit de gebiedsbeheerder, aangezien het de voorkeur heeft om de bemonstering(en) gelijktijdig met de routinematige bemonstering plaats te laten vinden. Daarnaast bezit de gebiedsbeheerder natuurlijk over lokale gebieds- en systeemkennis die essentieel zijn bij het goed kunnen duiden van de verkregen inzichten.

2.3 Geselecteerde pilotgebied

Zoals hierboven beschreven staat werd er vanuit Rijkswaterstaat de sterke voorkeur uitgesproken om deze studie in de nabijheid van het Volkerak-Zoommeer plaats te laten vinden. Rond het Volkerak-Zoommeer zijn twee waterschappen direct betrokken, WS Scheldestromen en WS Brabantse Delta. Waarbij de voorkeur uitging naar een samenwerking met WS Brabantse Delta, aangezien er vanuit dit beheersgebied een groter debiet richting het Volkerak-Zoommeer stroomt. In februari 2016 is hierom contact gelegd met WS Brabantse Delta, waarna een afspraak ingepland kon worden met Jaap Oosthoek.

Tijdens dit gesprek zijn de vooraf beoogde projectdoelstellingen besproken, aan de hand van een presentatie. Daarna is bediscussieerd welke problematiek in het gebied speelt en is de projectopzet verder uitgekristalliseerd. Hieronder is de kaart van het pilotgebied weergegeven, waarop de bemonsteringslocaties zijn gemarkeerd (groene en rode bollen), en de waterstromingen zijn weergegeven (pijltjes).

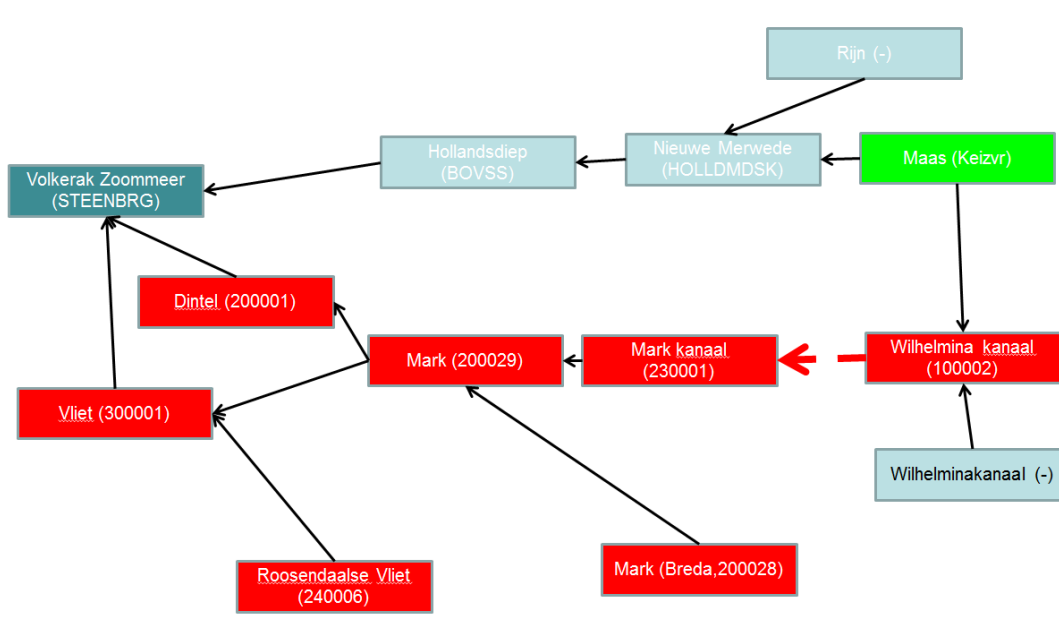


Figuur 1: Overzichtkaart pilotgebied, WS Brabantse Delta.

De primaire reden om het water via een inlaatduiker in de buurt van Oosterhout in te laten is het tegengaan van verdroging in het gebied, en ter voorkoming van stationair water in de Dintel, Mark en de Vliet gedurende de zomerperiode. Door dit te voorkomen in de rivieren wordt er geen / minder blauwalgen gevormd gedurende de zomerperiode. Daarnaast is het bekend wanneer de inlaatduiker open dan wel dicht staat en is ongeveer bekend wat het debiet is dat door de inlaatduiker het gebied in stroomt.

De aanwezige RWZI locaties in het gebied lozen met één uitzondering op rijkswater (Maas, danwel direct op de Westerschelde). De RWZI die wel binnen het onderzoeksgebied loost bevindt zich ten zuid-oosten van het werkelijke onderzoeksgebied. Dit is een kleine RWZI, waardoor deze beïnvloeding tijdens het gehele onderzoek als beperkt wordt verondersteld. Een eventuele beïnvloeding zal zichtbaar zijn op meetlocatie 200028 van het waterschap Brabantse Delta.

Daarnaast is het hydrologisch een vrij complex gebied, waarbij via de Amer wat bestaat uit een samenvloeiing van Maaswater en water afkomstig van het Wilhelminakanaal, water het gebied ingelaten wordt. Uiteindelijk stroomt dit ingelaten water via de Mark, Dintel en de Vliet eventueel verdunt met lokaal regen dan wel grondwater het Volkerak-Zoommeer in. Dit is in figuur 2 verder schematisch uitgewerkt, waarbij aangegeven is hoe de verschillende locaties onderling verbonden zijn.



Figuur 2: Schematische weergaven van het pilotgebied, met daarin aangegeven hoe de monsterlocaties verbonden zijn. De dikke onderbroken rode pijl geeft de locatie weer van de inlaatduiker Oosterhout, deze inlaat duiker heeft tussen begin juni 2016 en begin oktober 2016 opengestaan. 100002 is de inlaatlocaties, 200001 en 300001 zijn de afwentelingslocaties richting het Volkerak-Zoommeer.

WS Brabantse Delta heeft een uitgebreid waterkwaliteitsmonitoringsnetwerk, waar wij tijdens deze studie gebruik van konden maken. Voor de bemonstering maakt het waterschap gebruik van AQUON, die bereid waren om extra monsters te nemen voor deze studie.

2.4 Conclusies met betrekking tot pilotgebied

Het hierboven beschreven pilotgebied voldoet aan alle relevante voorwaarden. Daardoor is het een zeer interessant gebied voor deze studie. De afwezigheid van grootschalige RWZI's in het gebied, maken het mogelijk om hydrologische balansen op basis van alleen antropogene gadolinium concentratie uit te voeren. Hierdoor is een hoge monitoringsfrequentie mogelijk. Deze bemonstering kunnen we mee laten draaien met het routinematige monitoringsnetwerk van het waterschap, waardoor ook gebruik gemaakt kan worden van de analyses die daarop uitgevoerd worden.

Aangezien de focus van deze studie ligt op het duiden van de nutriëntconcentraties, en dat er vanuit het waterschap is aangegeven dat er aangenomen wordt dat de aanwezige nitraat door microbiële nitrificatie processen wordt bepaald, is ervoor gekozen om naast de gadoliniummetingen ook stikstof- en zuurstofisotopen in nitraat te meten. Hierdoor is het mogelijk om de bron van nitraat vast te stellen, en potentieel menging van verschillende nitraatbronnen te kwantificeren.

3 Methoden

De doelstelling van het project is om direct een netto belasting van een poldergebied met behulp van tracertechnieken vast te stellen. De reden waarom dit complex is, is omdat aan de ene kant water wordt ingelaten, ter bestrijding van verdroging, verzilting, etc., en aan de andere kant via gemalen het water weer terug de grotere rivieren opgelaten wordt. Dit afwentelingswater bestaat uit een gedeelte lokaalwater (grondwater / regenwater) en een gedeelte ingelaten water. Door de gebiedskeuze in Westelijk Brabant is het mogelijk om waterbronnen (lokaal ten opzichten van ingelaten water) te onderscheiden op basis van de zeldzame aardelementen.

Doordat in het afwentelingswater nauwkeurig is vast te stellen welk gedeelte van de totale waterstroom lokaal water is, en welk gedeelte ingelaten water is, is het mogelijk om afwentelingswater als het ware te corrigeren voor concentraties/vrachten uit het ingelaten water. Dit is mogelijk voor alle gemeten parameters in het wateruitvoeren. Na deze correctie blijft als het ware de netto belasting van het tussenliggende gebied over.

3.1 Zeldzame aardelementen

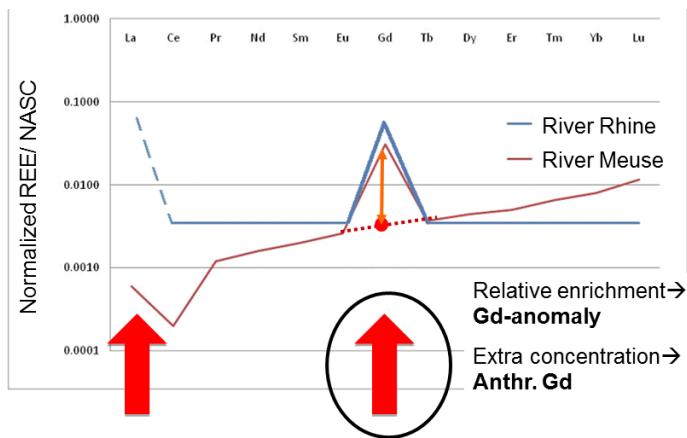
Hiervoor moet nauwkeurig worden vastgesteld waar het water vandaan komt. Zoals hieronder beschreven zijn zeldzame aardelementen. en dan vooral het antropogeen aangereikte element gadolinium. zeer geschikt.

3.1.1 Korte introductie in zeldzame aardelementen

Voor een uitgebreide achtergrondinformatie zie appendix B. De zeldzame aardelementen (lanthaan tot lutetium) komen van nature in lage tot zeer lage concentraties (tot Max 1ppb) voor in alle Nederlandse (maar ook buitenlandse) watertypes (regenwater, grondwater, rivierwater, etc.). Bijna (uitzondering Ce en Eu) alle zeldzame aardelementen hebben een vrijwel identiek geochemisch gedrag, waardoor als het ware aan de hand van de concentratie van de andere zeldzame aardelementen een natuurlijke concentratie kan worden verondersteld. Vanaf halverwege de jaren 80, van de 20^{ste} eeuw, worden in toenemende mate gadolinium (Gd) houdende complexen gebruikt tijdens hoge resolutie MRI-scan in de medische wereld. Deze Gd-houdende complexen zijn zo ontwikkeld dat ze binnen 6-12 uur het menselijk lichaam verlaten. Daarnaast zijn deze complexen niet gevoelig voor absorptie-desoptie of afbraakprocessen, en beweegt zich in feite op eenzelfde manier als water.

Vanaf midden jaren negentig is het mogelijk om deze "extra" gadolinium uit de MRI-complexen terug te meten als een verhoogde gadoliniumconcentratie ten opzichten van de verwachte natuurlijke concentratie.

Naast de extra oftewel antropogene gadolinium kan ook de rest van het zeldzame aardelementen patroon gebruikt worden om verschillende waterbronnen te onderscheiden. Vanaf 1998 is het bijvoorbeeld mogelijk om Rijnwater te onderscheiden van Maaswater / grondwater / regenwater op basis van een extra antropogene lanthaan concentratie, en vanaf het voorjaar 2011 ook een extra antropogene samariumconcentratie. Dit resulteert in de volgende (schematische) zeldzame aardelement patronen in de grote Nederlandse rivieren (zie onder).



Figuur 3: schematisch weergaven van de genormaliseerd zeldzame aardelement patronen in de Maas en de Rijn.

Waarbij de “extra” gadolinium duidelijk zichtbaar is. Daarnaast is Maaswater te onderscheiden van Rijnwater door de aanwezigheid van “extra” lanthaan en de afwezigheid van “minder” cerium. Voor meer achtergrond over de lanthaan- en de ceriumanomalie (Klaver, 2011).

Er zijn twee manieren waarop deze extra concentratie gadolinium / lanthaan uitgedrukt kunnen worden:

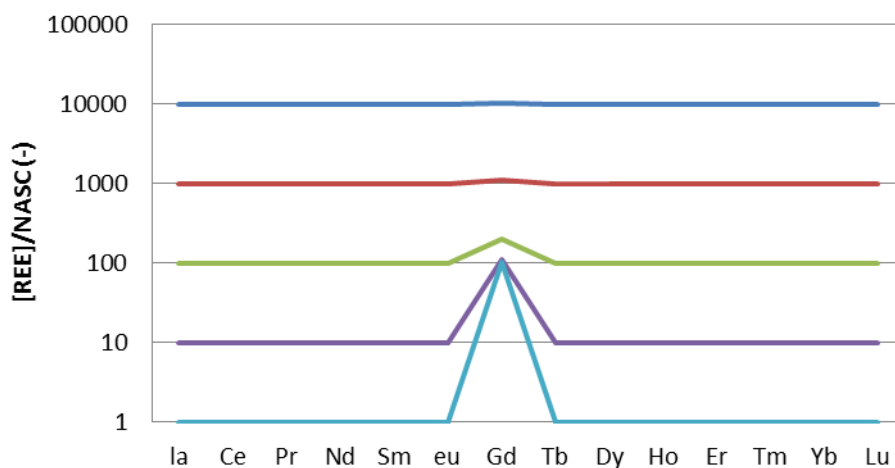
- 1 Gadoliniumanomalie (-), **relatieve** aanrijking van gemeten gadoliniumconcentratie ten opzichte van de berekende concentratie.
- 2 Antropogene gadolinium concentratie (ppt), absolute “extra” concentratie die aanwezig is in het water, deze waarde krijg je door de berekende gadoliniumconcentratie af te trekken van de gemeten gadoliniumconcentratie. De gerapporteerde eenheid is ppt.

De nauwkeurigheid waarmee de antropogene gadoliniumconcentratie bepaald kan worden is aan de ene kant afhankelijk van de antropogene gadoliniumconcentratie, maar ook door de achtergrondconcentratie van de overige zeldzame aardelementen.

De natuurlijke achtergrondconcentratie van de verschillende zeldzame aardelementen wordt bepaald door de aanwezigheid van colloïde (deeltjes die door de 0.45µm filter komen) en / of de pH van het water tijdens bemonstering. Bij een pH lager dan 5, desorberen de natuurlijke zeldzame aardelementen van klei en gaan in oplossing. Colloïdes leiden tot verhoogde achtergrond concentratie doordat colloïdes grotendeels bestaan uit klei deeltjes. Deze kleideeltjes zijn relatief aangereikt met zeldzame aardelementen (appendix B).

Figuur 4 geeft de invloed weer van het verhogen van de natuurlijke zeldzame aardelement concentraties, bij gelijkblijvende antropogene gadoliniumconcentraties.

invloed achtergrond



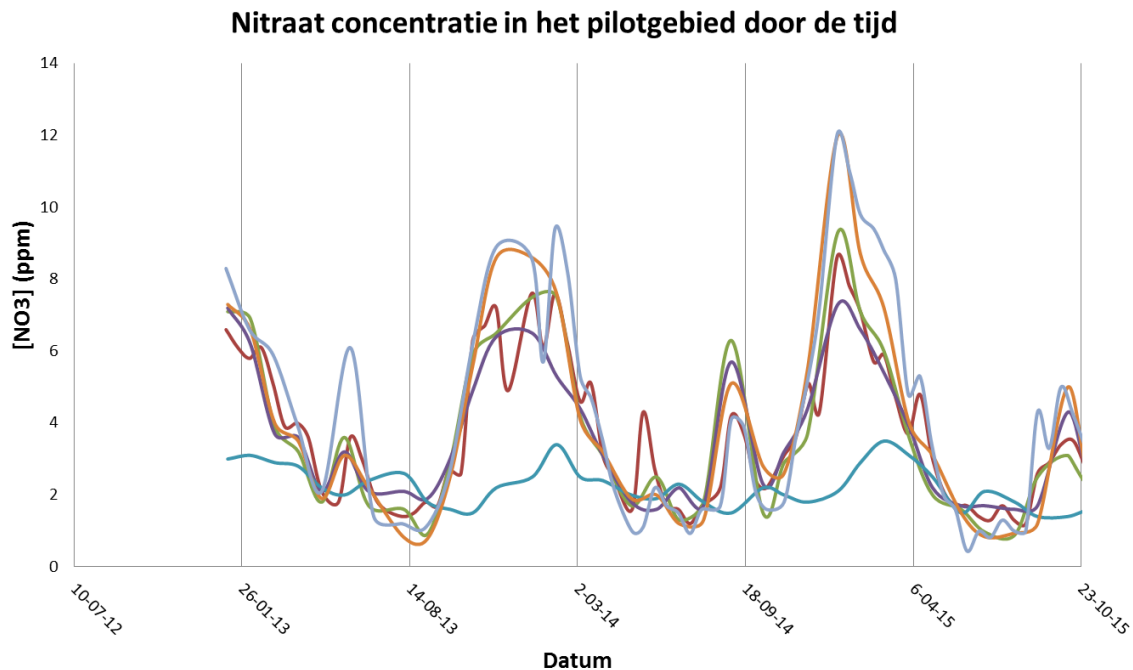
Figuur 4: Schematische visualisatie van de beïnvloeding van verhoogde achtergrond concentratie van zeldzame aardelementen.

De licht blauwe lijn laat een duidelijk aangereikte gadoliniumconcentratie zien, terwijl dit bij een gelijkblijvende antropogene gadoliniumconcentratie (wat het geval is, aangezien we te maken hebben met een absolute concentratie), bij de groene lijn al veel minder prominent is, en bij de rode lijn helemaal verdwenen.

De aanwezigheid van colloïdes in het water kan er relatief makkelijk voor zorgen dat de achtergrond concentratie aanzienlijk (10-50x) kan variëren. Zoals figuur 4 duidelijk weergeeft zal de onzekerheid in het bepalen van de antropogene gadolinium concentratie sterk toenemen als de achtergrondconcentraties sterk toe zullen nemen.

3.2 Herkomst Nitraat

Door het waterschap zijn de gemeten nitraatconcentraties op verschillende locaties in het pilotgebied van de afgelopen jaren beschikbaar gesteld (Figuur XX).



Figuur 5: Jaarlijkse variatie in de nitraatconcentratie binnen verschillende meetlocaties binnen het pilotgebied vanaf 2013 tot 2015. Data beschikbaar gesteld door WS Brabantse Delta.

De nitraatconcentraties laten een sterk cyclisch beeld zien, waarbij de nitraatconcentratie gedurende de wintermaanden hoog is en gedurende de zomermaanden laag. Deze cyclus is simpel te verklaren door de verhoogde biologische activiteit gedurende de zomermaanden waarbij nitraat wordt opgenomen. Desalniettemin is ervoor gekozen om de nitraatisotoopmetingen gedurende de zomermaanden (juni) uit te voeren, omdat er op dat moment verondersteld wordt dat er inlaatwater aanwezig is en verhoogde nitraatconcentraties eventueel tot overlast kunnen leiden. Omdat de verwachte concentratie tijdens de bemonstering in de zomer rond de 2 ppm ligt, is een volume van ~3L nodig om de isotoopmetingen te kunnen uitvoeren. Deze nitraatbemonstering is op alle locaties uitgevoerd.

Deze watermonsters zijn direct ingevroren en naar Hydroisotop (Schweitenkirchen, Duitsland) verscheept voor de analyses. Daar is vervolgens de nitraatconcentratie en de stikstof- en zuurstofisotoopratio van nitraat bepaald. Deze monsters zijn via de methode beschreven door Sigman, 2001 behandeld en vervolgens met een QMA 504 Isotope ratio mass spectrometer geanalyseerd. De nitraatconcentratie is bepaald conform DIN EN ISO 10304-1 (D20).

4 Resultaten/ Discussie

Na het succesvol selecteren van het pilotgebied zijn er afspraken gemaakt dat Rijkswaterstaat zorg draagt voor de bemonstering op de locaties Hollandsdiep, Bovensluis en Steenbergen (Volkerak-Zoommeer), Aqualab-zuid voor Keijzersveer en Aquon de lokaties zou bemonsteren die onder beheer staan van WS Brabantse Delta. De frequentie waarop de verschillende lokaties zullen worden bemonsterd is overeenkomstig met het bestaande monitoringsnetwerk. Qua logistiek is hiermee de belasting richting het monitoringsnetwerk tot het minimum beperkt. De bemonsteringsfrequentie verschilt hierdoor wel van 2-wekelijks tot maandelijks. In totaal zijn 85 monsters door de verschillende partijen aangeleverd en in het laboratorium van Deltares op zeldzame aardelementen geanalyseerd.

Alle concentratie bepalingen van de zeldzame aardelementen zijn gegeven in appendix C. De isotoopanalyseresultaten staan in paragraaf 4.2 weergegeven.

4.1 Informatie vanuit WS Brabantse Delta

In een gemiddeld jaar wordt vanaf begin mei (vrijwel) continue water via de inlaatduiker Oosterhout de rivier de Mark op gelaten. Vanwege hevige regenbuien in het voorjaar en de vroege zomer, met name in dit gedeelte van Nederland, is dit met betrekking tot de inlaatduiker Oosterhout een aselekt jaar. Hieronder staat weergegeven gedurende welke periode de inlaatduiker in het voorjaar open dan wel dicht stond.

De inlaatduiker Oosterhout laat water in uit het buitenpand Wilhelminakanaal (afkomstig uit Amer en Wilhelminakanaal). Deze duiker heeft opengestaan in de periode:

- 9 t/m 12 juni 2016
- 16 t/m 20 juni 2016
- 08 juli t/m 5 oktober 2016.

Beschouwing gehele jaar

In de periode 01/01/2016 t/m 25/07/2016 is er gemiddeld 19,5 m³/s in het Volkerak-Zoommeer ingestroomd via de Dintel en de Vliet.

In de periode 01/01/2016 t/m 25/07/2016 is er gemiddeld 0,86 m³/s het gebied ingelaten via de inlaatduiker Oosterhout.

Beschouwing juni en juli

In de periode 01/06//2016 t/m 25/07/2016 is er gemiddeld 18 m³/s in het Volkerak-Zoommeer gestroomd via de Dintel en de Vliet.

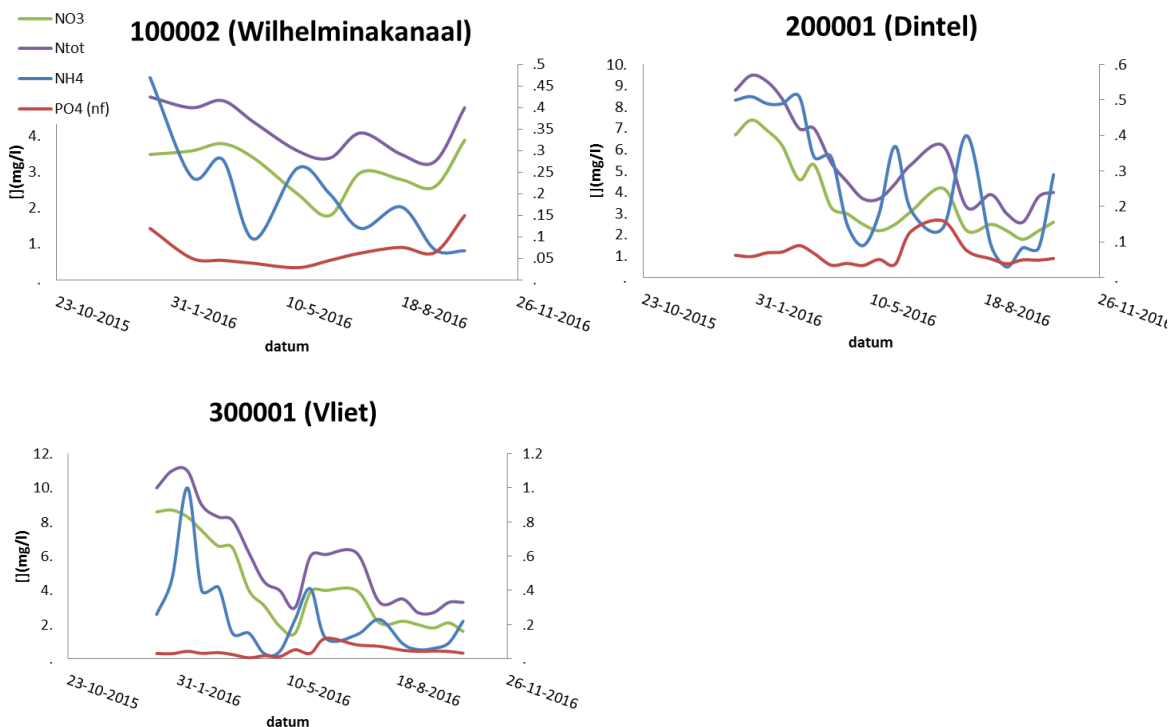
In de periode 01/01/2016 t/m 25/07/2016 is er gemiddeld 3,25 m³/s het gebied ingelaten via de inlaatduiker Oosterhout.

Verwachting vanuit WS Brabantse Delta:

Vanuit het waterschap werd verwacht dat in de totale periode vanaf 01/01/2016 t/m 25/7/2016 minder dan 5% van het water dat naar het Volkerak stroomt afkomstig is van Amer (en Wilhelminakanaal). Dat het aandeel van ingelaten water vanaf de periode 01/06/2016 t/m eind juli voor minder dan 18% van het water dat naar het Volkerak stroomt afkomstig is van Amer (en Wilhelminakanaal).

Het schema van open en dicht zetten van de inlaatduiker maakt het complexer om de data correct te interpreteren. De hypothese vanuit het waterschap over de herkomst van het water geeft ons de mogelijkheid om deze techniek te toetsen.

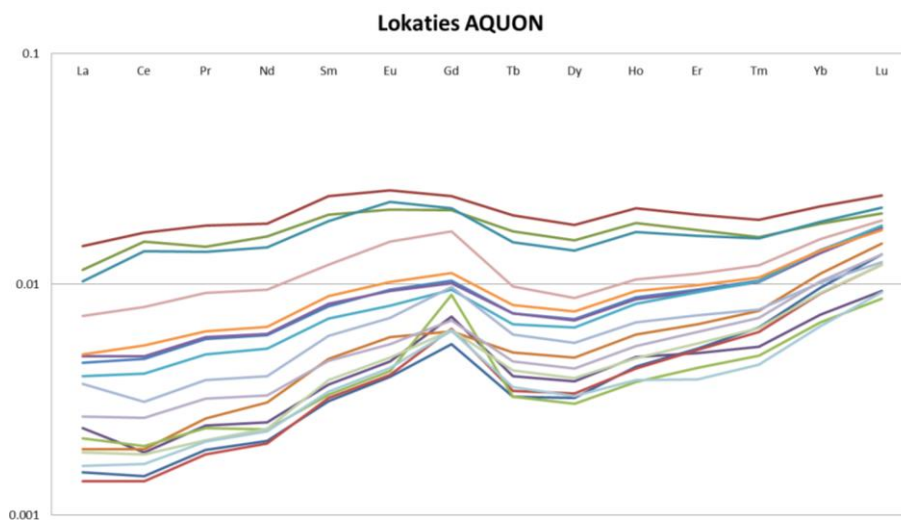
Zoals aangegeven is het mogelijk om deze balans in principe voor alle stoffen uit te voeren, maar ligt de focus bij deze studie op nutriënten. De concentraties van de verschillende nutriënten zijn in opdracht van waterschap Brabantse Delta door Aquon geanalyseerd. De nutriënt concentraties zoals door Aquon gemeten op de inlaat (100002) locatie en de beide uitlaten 200001, Dintel en 300001, Vliet staan hieronder weergegeven:



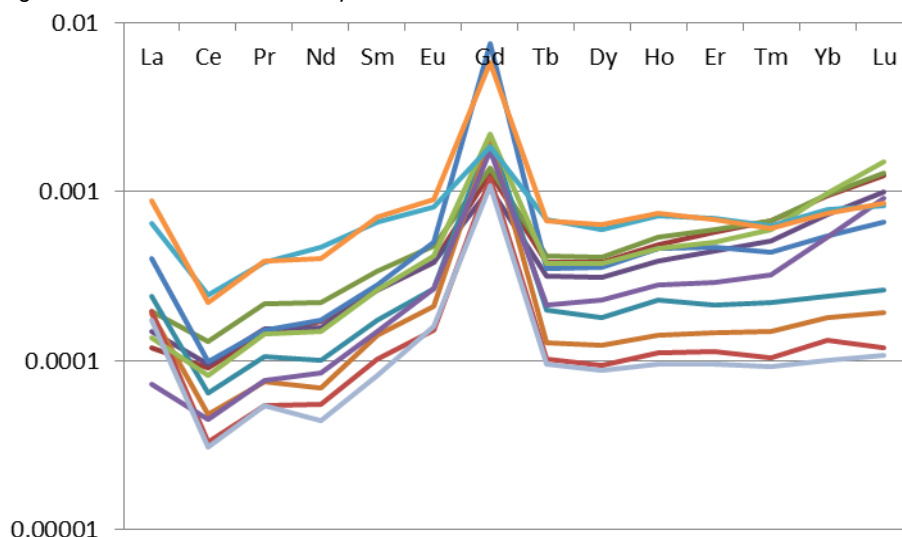
Figuur 6: Concentratie nutriënten zoals gemeten door Aquon in het pilotgebied, bij de inlaatlocatie (100002) en de afwentelingslocaties (200001 en 300001). De concentraties zijn weergegeven als mg/l N, dan wel mg/l P.

4.2 Interpretatie zeldzame aardelementen

Om visueel direct een goed beeld te krijgen of er antropogeen gadolinium dan wel lanthaan aanwezig is in het water, is het gebruikelijk om de gemeten concentratie te normaliseren op North American Shale Composition (NASC) (voor uitleg zie appendix B). Waarbij vlakke of hellende zeldzame aardelementpatronen ontstaan. De manier van weergeven is uniform door het gehele rapport, op de x-as staan de verschillende zeldzame aardelementen, op de y-as de genormaliseerde waarden. Dit zijn eenheidsloze waarden, aangezien de concentratie gedeeld wordt door een standaard NASC concentratie. In eerste instantie staan de resultaten gegroepeerd naar monsterleverancier. Locaties AQUON, geven zeldzame aardelement patronen weer in het boezengebied van WS Brabantse Delta.



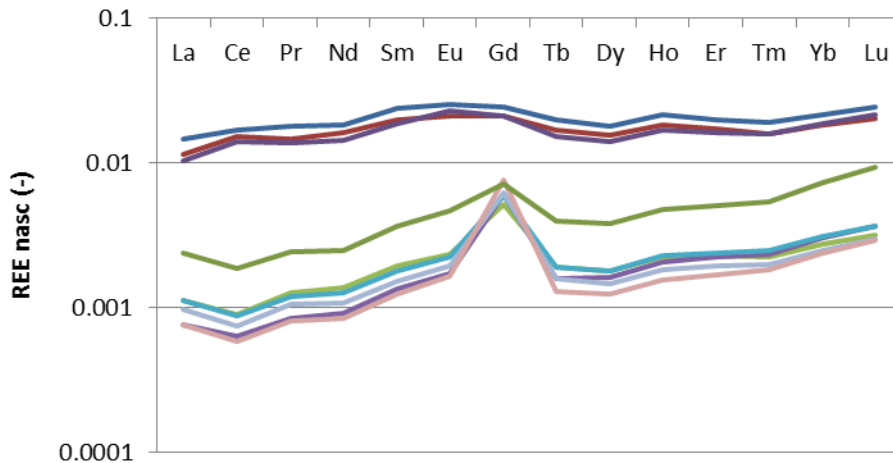
Figuur 7: Zeldzame aardelement patronen van de eerste meetserie.



Figuur 8: Laat de zeldzame aardelement patronen van de monsters zien die genomen zijn door Rijkswaterstaat.

De achtergrond genormaliseerde waarden in de door Rijkswaterstaat bemonsterde locaties variëren van ~ 0.0005 tot ~ 0.00005 . Hierin zijn duidelijke aangereikte lanthaan en gadolinium waarden zichtbaar. De achtergrond concentraties in door AQUON aangeleverde monsters hebben genormaliseerde waarden tussen de ~ 0.05 en de ~ 0.002 . Deze zijn dus tot een factor 1000 hoger dan bij de door Rijkswaterstaat aangeleverde monsters (op de mogelijke oorzaak wordt nader ingegaan). Zoals in paragraaf 3.1 uitgelegd is kan dit tot grote onzekerheden leiden bij het bepalen van de herkomst van het water. Dit is geïllustreerd in figuur 9, waarbij de onderste patronen de situatie in Keijzersveer weergeven, terwijl de bovenste patronen data laat zien van de locatie 230001. Dit is de eerste locatie na de inlaatduiker Oosterhout. De antropogene gadoliniumconcentratie die aanwezig is bij Keijzersveer is niet betrouwbaar terug te meten op de locatie 23001. De antropogene concentratie is namelijk maximaal 5-10% van de totale gadoliniumconcentratie op de locatie 230001.

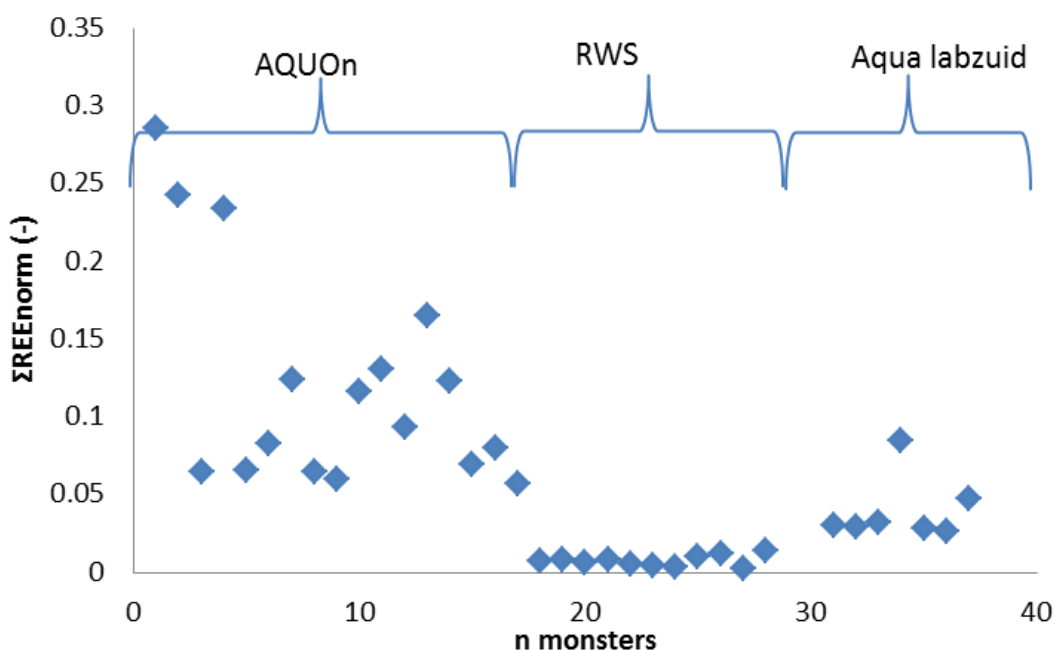
bemonstering juni



Figuur 9: Zeldzame aarde elementen patroon van Keizersveer (onderste) en de eerste locatie na de inlaat (bovenste).

Deze achtergrond concentraties maken het dus onmogelijk om een betrouwbare inschatting van de procentuele herkomst van het water te berekenen. Hiervoor moeten de achtergrondconcentraties sterk worden teruggebracht, zodat een eventuele aangereikte gadoliniumconcentratie betrouwbaar teruggemeten kan worden.

In figuur 10 staat de totale genormaliseerde zeldzame aardelementen som weergegeven voor de verschillende monsterleveranciers. Waarbij de resultaten van de door Rijkswaterstaat bemonsterde locaties het meest gewenst zijn, een lage natuurlijke achtergrond concentratie en een hoge relatieve gadolinium aanreiking. Dit resulteert in de laagste detectielimieten en de grootste zekerheid in het kwantificeren van de antropogene gadoliniumconcentratie.



Figuur 10: Totale genormaliseerde som van de zeldzame aardelementen.

Dit verschil tussen de verschillende monsterleveranciers zou meerdere oorzaken kunnen hebben:

- Verkeerde volgorde van filtreren en aanzuren
- Verschillen in bemonsterings-/ conserveringsprotocollen
- Eigenschappen van het bemonsterde waterlichaam.

De eerste potentiële oorzaak is nagevraagd en daarmee uitgesloten. Er zitten verschillen tussen vooral de conserveringsprotocollen.

- **Aquon,**
 - Filtreerd (0,45µm) en zuur direct aan
- **Rijkwaterstaat**
 - Invriezen van het monster
- **Aqualab Zuid**
 - Filtreerd (0,45µm) en zuur direct aan

Welke impact dit verschil in conservering heeft op de natuurlijke achtergrond concentraties is niet goed bekend.

De enigste twee eigenschap van het bemonsterde waterlichaam die als gevolg zou hebben zijn 1. Kwel van grondwater met een pH-waarde lager dan 4, 2. Verhoogde colloïde concentraties in het inlaatwater.

De eerste oorzaak zou voornamelijk bij laagwater een rol kunnen spelen, terwijl de tweede oorzaak waarschijnlijk een grotere rol speelt tijdens oppervlakte afstroming.

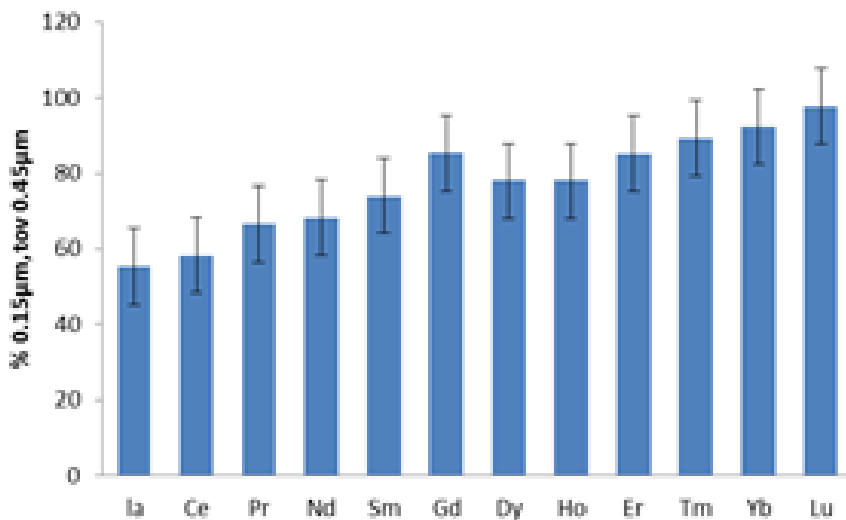
4.3 Experimenten om de achtergrond te reduceren

De achtergrondconcentratie van alle zeldzame aardelementen kan potentieel sterk worden teruggebracht, door gebruik te maken van de verschilde chemische eigenschappen van het MRI-complex en natuurlijke zeldzame aardelementen. Waarbij het MRI-complex in oplossing is en de natuurlijke zeldzame aardelementen vooral met colloïdes geassocieerd worden.

Aangezien het reduceren van de achtergrondconcentraties essentieel is voor de inzet van zeldzame aardelementen in dit project zijn de monsters die aangeleverd zijn vanuit AQUON naast de standaard opwerking ook extra gefiltreerd over een 0.15µm filter. In figuur 11 en 12 staat weergegeven welke kwaliteitsverbetering dit gaf.

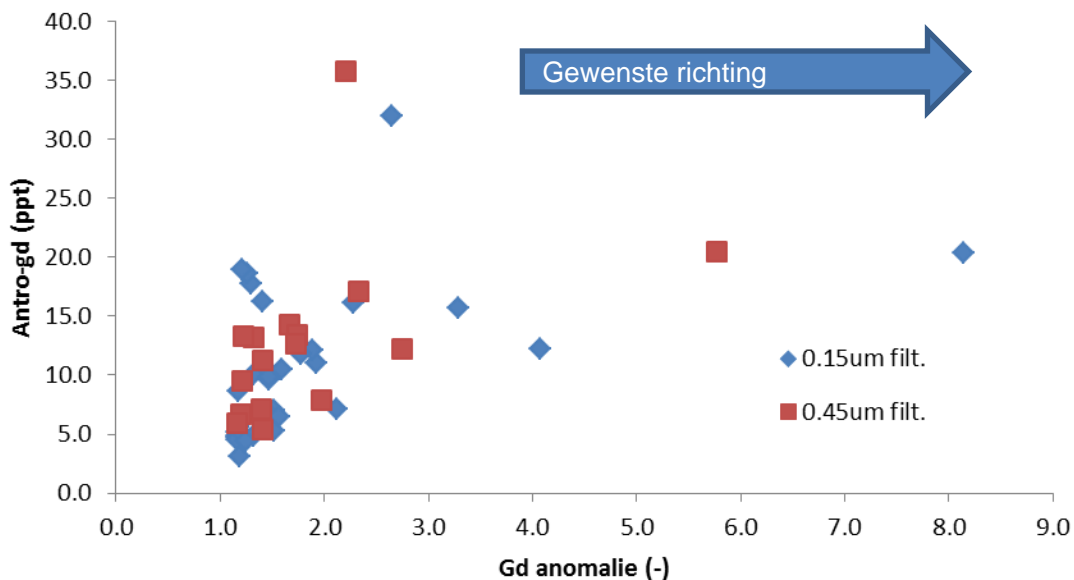
In augustus 2016 is er een HLO-student van de hogeschool Arnhem-Nijmegen begonnen met als specifieke opdracht om een analytische methode/ monstervoorbehandelingsprotocol op te de natuurlijke achtergrond concentratie van de zeldzame aardelementen terug te brengen.

Een gedeelte van de monsters genomen door AQUON tijdens dit project worden gebruikt bij deze experimenten.



Figuur 11: Procentuele opbrengst verschillende zeldzame aardelementen na filtratie door een 0.15µm filter, ten opzichten van een 0.45µm filter.

Zoals figuur 11 laat zien worden vooral de lichtere zeldzame aardelementen gereduceerd, gemiddeld genomen met 50%. Zoals verwacht kan worden blijft gadolinium relatief meer achter in het monster, aangezien de gadoliniumcomplex niet geassocieerd wordt met colloïdes. Een andere manier om dit visueel weer te geven is weergegeven in figuur 12.

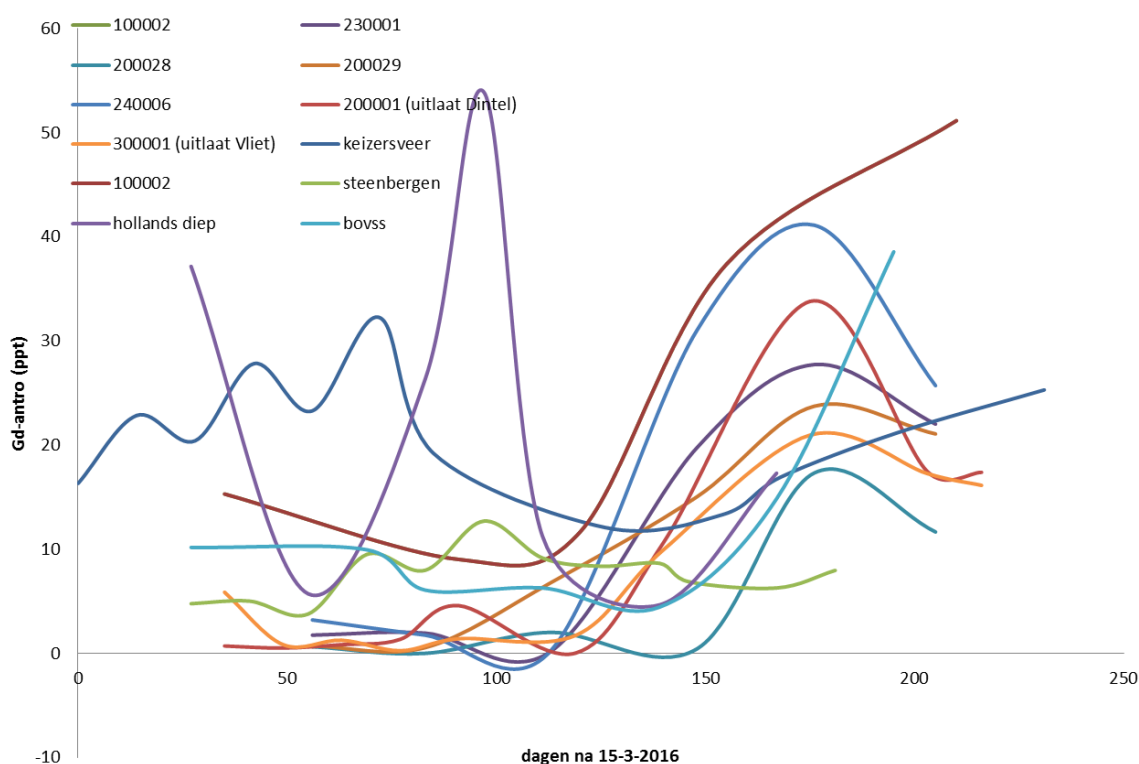


Figuur 12: Antropogene gadolinium concentratie uitgezet tegen de gadolinium anomalie in dezelfde monsters 0.45 µm en 0.15µm gefiltreerd.

Het filtreren van de watermonsters met een 0.15 µm filter zou geen verandering in de berekende antropogene gadolinium concentratie moeten hebben. De filtratie stap zou de achtergrond terug moeten brengen en daarmee de relatieve gadolinium anomalie moeten verhogen. De onzekerheid in de bepaling neemt significant af bij een lagere achtergrond, en daarmee een hogere gadolinium anomalie.

In het vervolg van het rapport is de data gebruikt, van de door AQUON aangeleverde monsters, die gefiltreerd zijn door een 0.15 µm filter. Dit is niet noodzakelijk voor de monsters die aangeleverd zijn door Aqualab Zuid en Rijkswaterstaat, aangezien de achtergrond concentraties van de overige zeldzame aardelementen hiervoor geen aanleiding gaven. Het verschil in filtergrote tussen de drie monsterleveranciers (Aquon, Rijkswaterstaat en Aqualab zuid) zou geen gevolgen moeten hebben voor het bepalen van de antropogene gadolinium concentratie.

In figuur 13 staan de berekende antropogene gadoliniumconcentraties weergegeven door de tijd op de verschillende locaties. Als t=0 is het eerste aangeleverde watermonster uit Keijzersveer genomen, dat op 15 maart 2016 bemonsterd is.



Figuur 13: Berekende antropogene gadoliniumconcentratie door de tijd op de verschillende locaties.

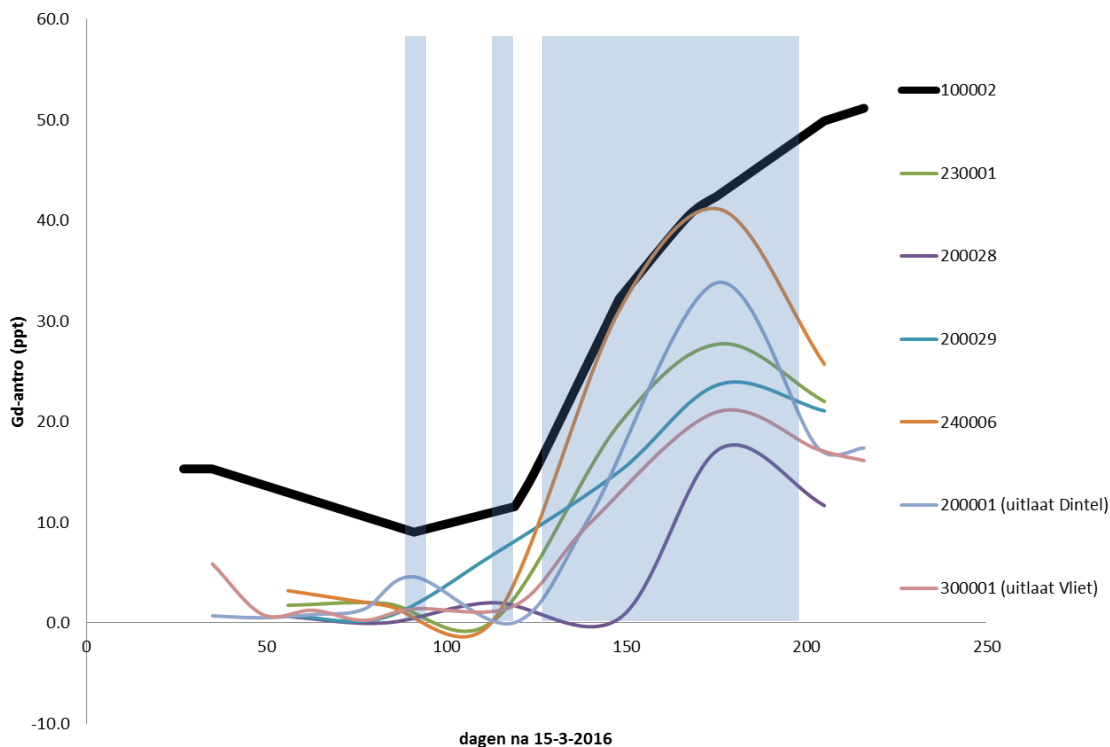
Waarbij de locatie Keijzersveer een antropogene gadoliniumconcentratie van 25 ± 5 laat zien, Hollandsdiep varieert tussen de 35 ppt en 5 ppt. De locatie Steenbergens heeft een vlak patroon van rond de $8 \text{ ppt} \pm 5 \text{ ppt}$. De locatie Bovensluis (BOVSS) laat net als de locatie Steenbergens een vlak patroon zie van rond de $8 \text{ ppt} \pm 5 \text{ ppt}$ al lijken de patronen gespiegeld te zijn.

De locaties in het pilotgebied laten tot ~110 dagen na 15 maart een antropogene gadoliniumconcentratie tussen de 0 en 3 ppt zien. Na 110-120 dagen neemt dit sterk toe tot maximaal 40 ppt antropogene gadolinium. De uitzondering op het hier bovenstaande is locatie 100002 (Wilhelminakanaal), die gedurende de gehele bemonsteringsperiode verhoogde antropogene gadolinium heeft. Deze locatie heeft een directe verbinding met de

Maas (nabij monitoringslocatie Keijzersveer), maar ontvangt ook water vanuit het Wilhelminakanaal.

De inlaatlocatie 100002 bestaat niet primair uit water direct afkomstig vanuit de Maas (Keijzersveer), maar ook significant beïnvloed te zijn door water dat afkomstig is uit het Wilhelminakanaal.

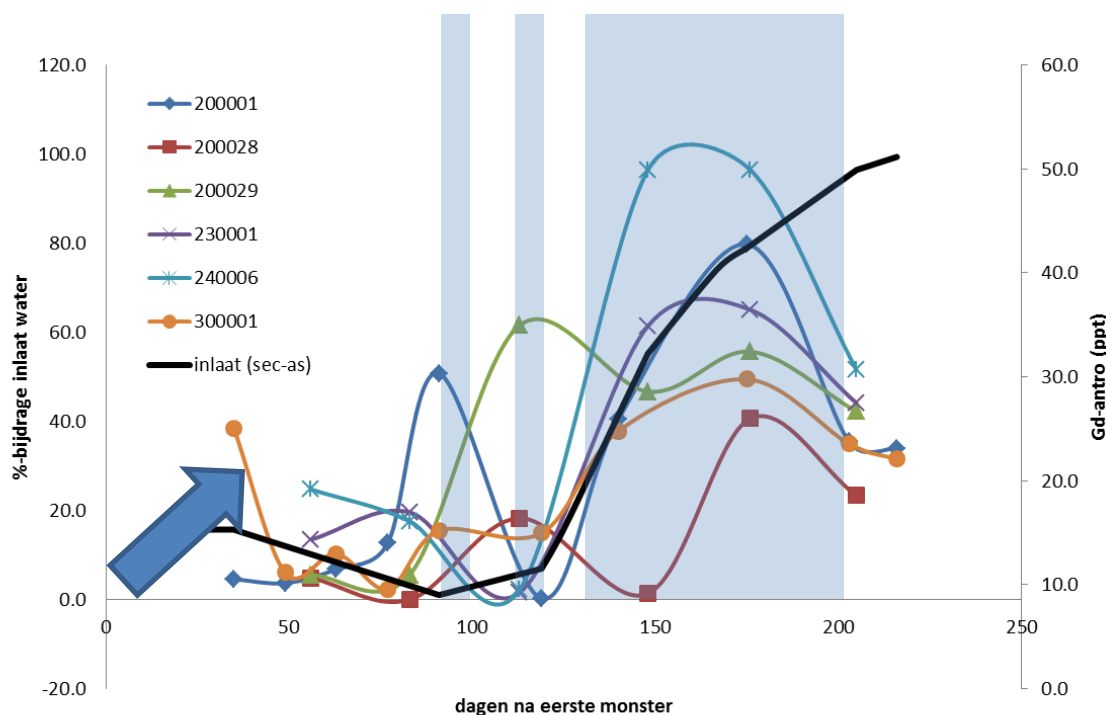
Hierdoor is het wel noodzakelijk om de resultaten van de locatie 100002 als inlaatwater te gebruiken. Hierbij is aangenomen dat de gemeten antropogene gadoliniumconcentratie lineair varieert tussen de gemeten waarden in de tijd. Dit resulteert in de hieronder dik zwart doorgetrokken lijn. De berekende antropogene gadoliniumconcentraties in de overige locaties in het beheersgebied van WS Brabantse Delta staan hieronder weergegeven in figuur 14.



Figuur 14: Berekende antropogene gadolinium concentratie op de verschillende locaties door de tijd. De blauw gearceerde tijdsvlakken geven aan wanneer de spui bij Oosterhout water inliet.

Zoals hiervoor ook duidelijk zichtbaar was is er een tweedeling zichtbaar, voor en na 120 dagen na de start van de testen.

Door de antropogene gadolinium concentratie in de inlaat in procenten uit te drukken is het mogelijk om de procentuele bijdrage uitgaande van de geëxtrapoleerde antropogene gadolinium concentratie in het ingelaten water weer te geven, figuur 15.



Figuur 15: Procentuele bijdrage van het ingelaten water op de verschillende locaties in het pilotgebied. De dikke zwarte lijn geeft de antropogene gadolinium concentratie in ppt weer.

4.3.1 Eerste 120 dagen

Uit figuur 15 kan worden opgemaakt dat de procentuele bijdrages van de locaties in de Mark, Dintel en de Vliet in periode tot 120 dagen alle een maximale bijdrage van 20% ingelaten water hebben. De uitzonderingen hierop zijn:

- 1 Locatie 300001 (monding Vliet) met 40% na 30 dagen,
- 2 Locatie 200001 (monding Dintel) met 50% na 90 dagen.
- 3 Locatie 200029 Dintel met 60% na 110 dagen

Een verklaring voor de twee locaties nabij de monding naar het Volkerak-Zoommeer met een verhoogde bijdrage van ingelaten water kan zijn dat er water vanuit het Volkerak-Zoommeer de Dintel dan wel Vliet ingestroomd is.

Een alternatieve verklaring voor de verhoogde berekende bijdrages na 90 en 110 dagen is de aanwezigheid van ingelaten water, op dat moment, aangezien tussen 90 en 110 dagen de inlaat duiker tot tweemaal toe kortstondig open heeft gestaan.

Daarnaast moeten we ook rekening houden met de lage antropogene gadolinium inlaatconcentraties tussen 80 en 120 dagen na de start van de bemonstering, van ongeveer 8-12 ppt. Dit vindt plaats bij een antropogene gadolinium concentratie van 8 ppt, 20 % overeenkomstig is met 1.6 ppt antropogene gadolinium. Om dit goed en betrouwbaar te kunnen kwantificeren moet de achtergrondconcentratie van de overige zeldzame aardelementen zo ver mogelijk teruggebracht worden.

4.3.2 tussen 120 dagen en 200 dagen

Na 120 dagen neemt de ingelaten antropogene gadoliniumconcentratie sterk toe, van 8 ppt naar 37 ppt. Hoe hoger de antropogene gadoliniumconcentratie hoe betrouwbaarder de bijdrage van het ingelaten water gekwantificeerd kan worden. De procentuele bijdrage van

het ingelaten water van het totale water varieert per locatie tussen de 60 en de 100%. De uitzondering op deze regel is de locatie 200028. Het water van de locaties wordt vanuit de rivier de Mark aangevoerd, via de grachten van Breda. Het ligt niet in de verwachting dat ingelaten water vanuit de inlaatduiker in Oosterhout een grote invloed heeft op deze monitoring locatie. De bemonstering na 180 dagen laat wel een significante stijging zien van ~0% naar ~60% bijdrage.

Potentiele verklaringen hiervoor zijn:

- 1 Beïnvloeding door de RWZI die in het pilotgebied zijn effluent op het oppervlaktewater loost.
- 2 Ingelaten water via de inlaatduiker wordt tegen de natuurlijke stroming in de Mark opgeleid

De overige bemonsterde locaties resulteren in percentages tussen de 60 en 100%. Deze zijn vele malen hoger dan de door het waterschap veronderstelde procentuele bijdrages van maximaal 20%.

Potentiele verklaringen:

- 1 De berekende procentuele bijdrages zijn berekend op de daadwerkelijk genomen watermonsters, terwijl de fluxberekening van het waterschap op kwantiteit, ingelaten ten opzichten van de uitstroom is gebaseerd.
- 2 De achtergrond concentraties van de zeldzame aardelementen zorgt voor dermate grote onnauwkeurigheden in de berekeningen van de verschillende bijdrages.

Alle monsters zijn meerdere keren geanalyseerd en laten een reproduceerbaarheid van 10-15% zien. Dit maakt het zeer onwaarschijnlijk dat de tweede potentiële verklaring de doorslag geeft. Daarnaast worden de verhoogde procentuele bijdrages (>50%) alleen gemeten als de ingelaten antropogene gadolinium concentraties hoog zijn en daarmee de grootste nauwkeurigheid hebben.

De meest voor de hand liggende verklaring is de eerste verklaring. Een mogelijke oorzaak is dat het mengen van het ingelaten water en het lokale water niet goed gebeurt, waardoor als het ware het ingelaten water als een lens bovenop het lokale water lijkt te drijven. Zover bekend is er geen indicatie dat er een thermisch of dichtheidsgradiënt gedurende het gehele jaar aanwezig is, tussen het ingelaten water en het lokale water. Een andere mogelijke verklaring is dat de kwel en verdamping in de zomerperiode afwijkt van de aangenomen waarden, waardoor de waterbalans verschuift naar minder aanvulling vanuit het gebied en meer invloed van inlaatwater. Dit zou Volgend jaar gezamenlijk met het waterschap in meer detail moeten worden uitgewerkt.

Als dit het geval is geeft dat grote implicaties voor het bepalen van de vrachtberekeningen vanuit de Dintel en de Vliet richting het Volkerak-Zoommeer.

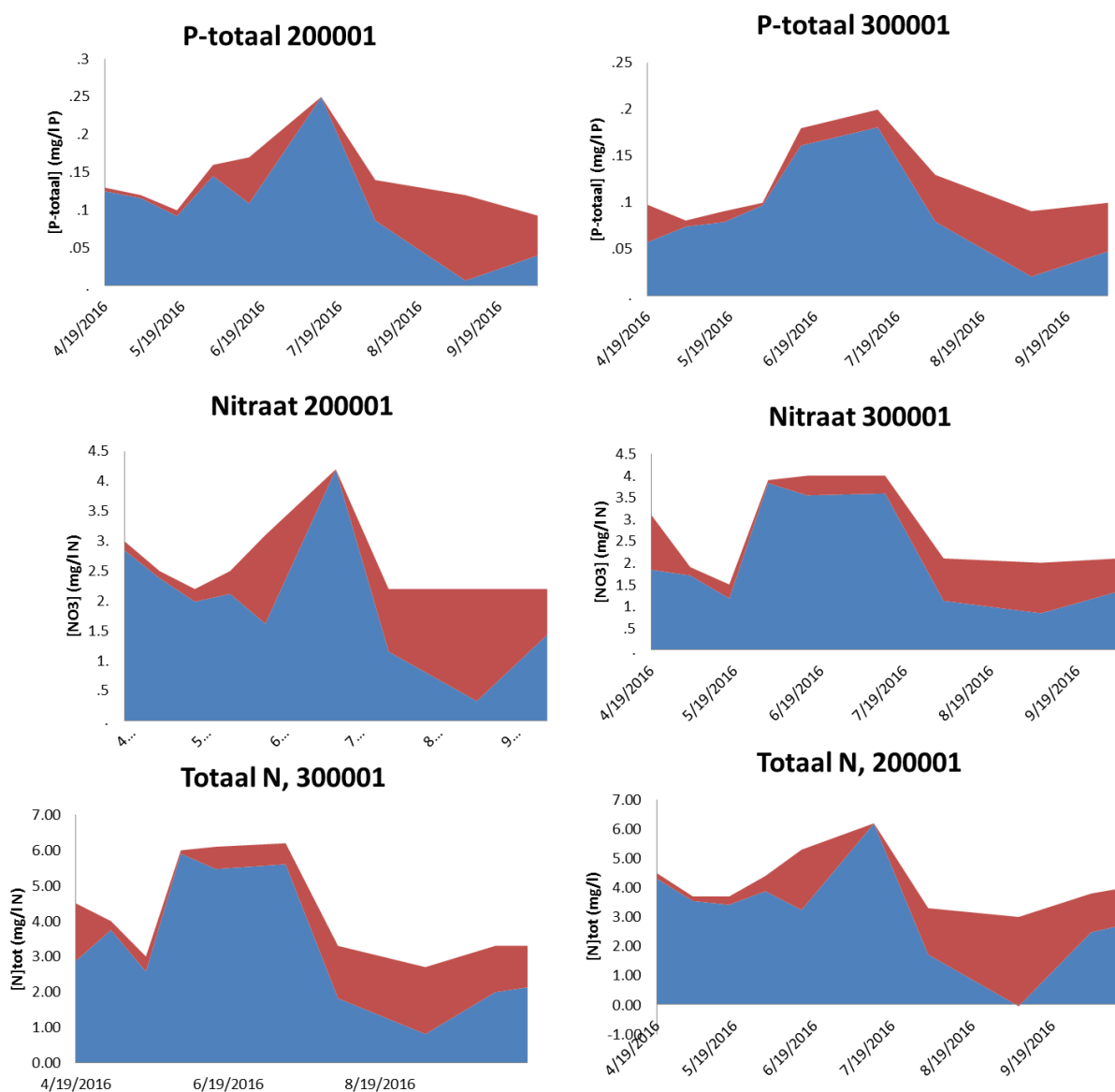
4.3.3 Na 200 dagen

Na het sluiten van de inlaatduiker bij Oosterhout zien we ook de procentuele bijdrages van het ingelaten water sterk afnemen. De procentuele bijdrages blijven echter wel significant hoger dan in de periode voorafgaand aan het actief inlaten via de inlaatduiker.

4.4 Kwantificatie netto nutriënten belasting

De uitkomsten van paragraaf 4.3 geven een procentuele ingelaten water bijdrages bij de uitstroomlocaties weer. Door deze procentuele bijdrage te vermenigvuldigen met de concentraties in het daadwerkelijk ingelaten water en deze af te trekken van de gemeten concentraties bij de uitstroomlocaties ontstaat de netto belasting.

Dit resulteert in de volgende concentratie verdelingen:



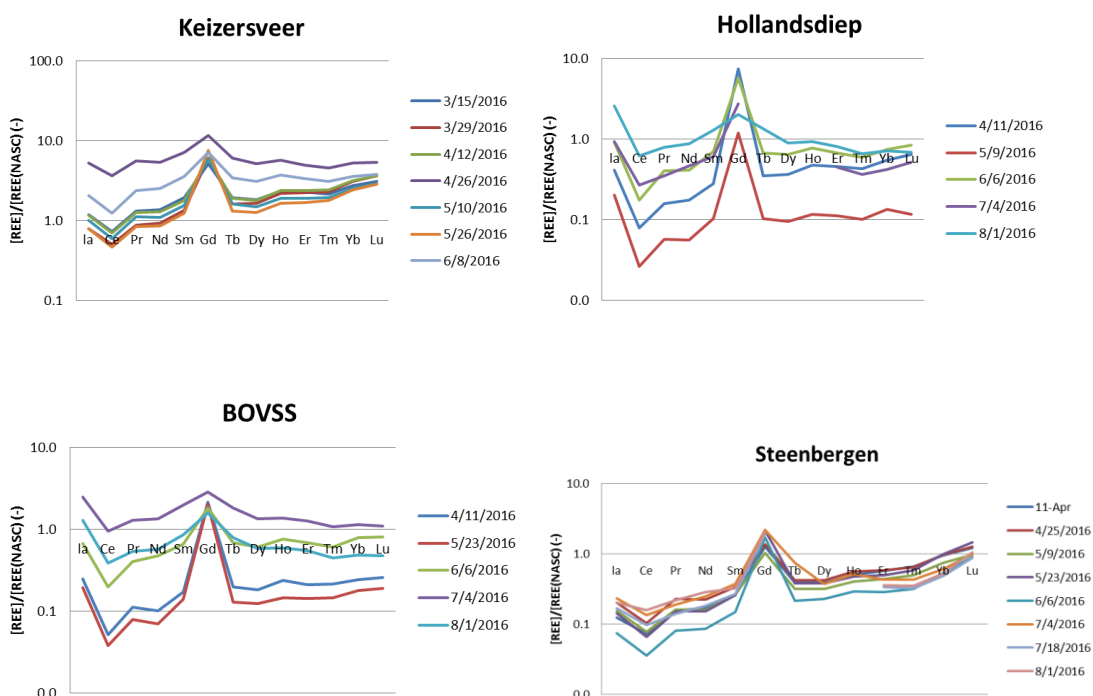
Figuur 16: Rood geeft de theoretische bijdrage aan de verschillende nutriënten van het ingelaten water bij mondingen in het Volkerak-Zoommeer weer het blauwe gedeelte geeft de lokale bijdrage weer.

De bijdrage van het ingelaten water lijkt tot half juli beperkt te zijn, in de periode augustus tot september is het grootste gedeelte van de totaal P, totaal N en nitraatconcentratie bij de afwentelingslocaties Vliet en Dintel direct afkomstig vanaf de inlaat spui Oosterhout. Voor

totaal N fungeert het totale gebied gedurende korte tijd zelfs als bufferingsgebied, waarbij het gebied als geheel een negatieve bijdrage in de totaal N belasting is. Over de gehele periode genomen, fungeert het gebied als een nutriëntbron.

4.5 Zeldzame aardelementen in de Rijkswateren.

Zoals hierboven beschreven staat is het ingelaten water bij de inlaatduiker in Oosterhout, niet gelijk aan het Maaswater dat gemonitord wordt bij Keijzersveer. Dit maakt het niet direct noodzakelijk om deze twee datasets aan elkaar te koppelen. In figuur 17 worden de zeldzame aardelement patronen van de verschillende locaties weergegeven.

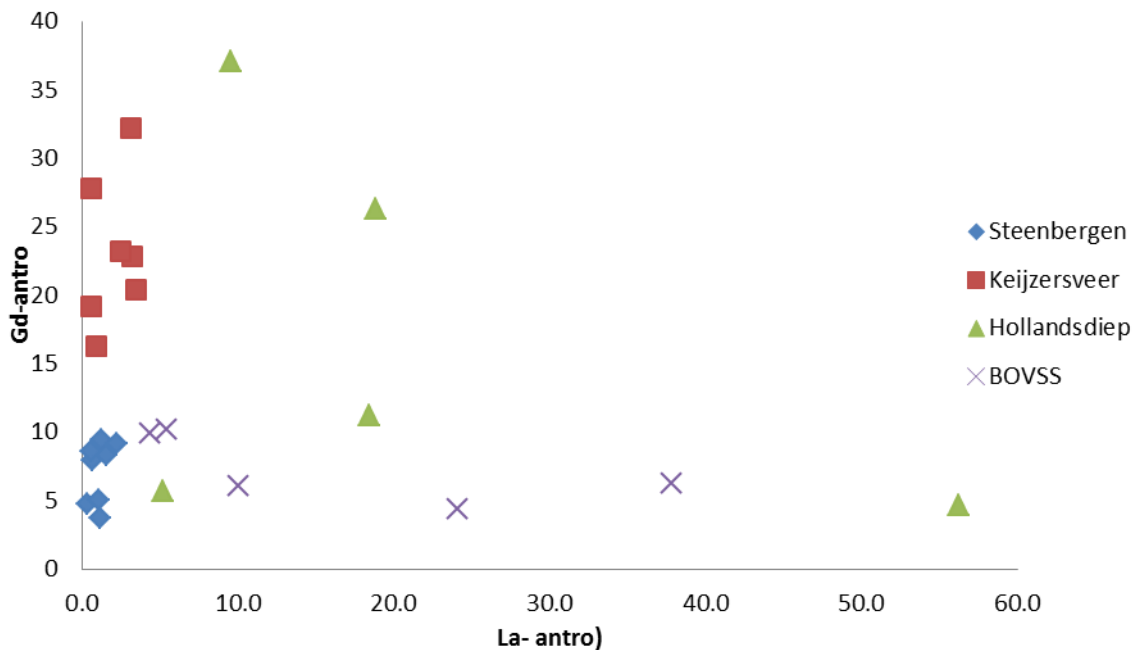


Figuur 17: Zeldzame aardelement patronen locaties bemonsterd door Rijkswaterstaat.

Zoals paragraaf 3.1.1 is uitgelegd is er in het Rijnwater naast een antropogene gadolinium concentratie ook een antropogene lanthaan concentratie aanwezig, deze is duidelijk zichtbaar op de locatie Hollandsdiep en BOVSS (Bovensluis), maar afwezig (zoals verwacht) in Keijzersveer, maar OOK afwezig op de locatie Steenberg. Terwijl duidelijk wordt verondersteld dat de locatie Steenberg wordt beïnvloed door Rijnwater.

Door gebruikt te maken van de twee eigenschappen van het zeldzame aardelementen patroon, antropogene gadolinium concentratie en de antropogene lanthaan concentratie, is het mogelijk om Rijnwater te onderscheiden van Maaswater (figuur 18)

waterbronnen RWS



Figuur18: Antropogene gadolinium concentratie uitgezet tegen de antropogene lanthaan concentratie in de verschillende monsters. Antropogeen lanthaan is alleen aanwezig in water dat is beïnvloed door Rijnwater, water dat door Rijnwater is beïnvloed geeft dus een verhoogde antropogene lanthaan concentratie .

Waarbij duidelijk opgemaakt kan worden dat het bemonsterde water op de locatie de Hollandsdiep afwisselend onder invloed staat van water afkomstig uit de Rijn of water afkomstig uit de Maas. Bij de locatie BOVSS is dit niet het geval en lijkt er gedurende alle bemonsteringen Rijnwater bemonsterd te zijn. Zoals ook hierin duidelijk gemaakt wordt is op de locatie Steenberg geen antropogene lanthaan concentratie aangetroffen.

Potentiele verklaringen hiervoor zijn:

- Monitoringslocatie Steenberg staat niet direct onder invloed van water afkomstig uit de Rijn.
- Lanthaan associeert zich met zwevendstof, zoals aangetoond in Klaver et al, 2011 neemt de antropogene lanthaan concentratie ook af in een laag energetisch milieu, zoals het IJsselmeer (locatie Andijk), het percipiteert neer.
- Lanthaan geabsorbeerd aan het zwevendstof reageert en percipiteert in het Volkerak-Zoommeer.

Verklaring 1.

De resultaten van de locatie Hollandsdiep geven aan dat het mengen van Maaswater en Rijnwater in het gebied niet altijd volledig is. Is het mogelijk dat er een Maaswater stroom langs de Brabantsekust naar de Volkeraksluizen trek die vervolgens het Volkerak-Zoommeer wordt ingelaten. Dit zou sterk afwijken van de gangbare inzichten, maar zou wel een goede verklaring kunnen zijn waarom concentraties PAK's en PCB's in het Vokerak-Zoommeer in het verleden geen correlatie hadden met de Rijnwaterconcentraties. Specifiek dit onderdeel wordt volgend jaar verder uitgediept.

Verklaring 2.

Dit zou betekenen dat alle aan zwevenstof gelieerde verontreinigingen meer zouden moeten sedimenteren, waardoor deze verontreinigingen in het gebied niet tot problemen zou moeten leiden.

Verklaring 3

Een van de toepassingen van lanthaancarbonaat is het “afvangen” van fosfaat, door middel van het vormen van lanthaanfosfaat wat niet langer biologisch beschikbaar is en sedimenteerd. Het is niet goed bekend hoe (in welke vorm) het antropogene lanthaan aanwezig is in het Rijnwater, maar als lanthaancarbonaat specifiek gevormd wordt en neerslaat voor Steenberg is het wel heel vreemd dat dit alleen in dit gebied optreedt en daar tot een significante reductie in de antropogene lanthaanconcentratie leidt.

Op dit moment lijkt verklaring 1 het meest plausibel, al gaat dit wel in tegen de heersende opvattingen hoe de hydrologie in het gebied in elkaar zit. Voordat een verdergaande uitspraak mogelijk is is het wenselijk om hier in meer detail naar te kijken. Het vervolg onderzoek in 2017 zal in meer detail kijken naar de hydrologie in het Volkerak-Zoommeer. Hiervoor zullen 2 meetcampagnes in het gebied worden uitgevoerd. Daarnaast zal er een tweede tracing techniek worden ingezet om deze uitspraken te valideren.

4.6 Nitraat isotopen

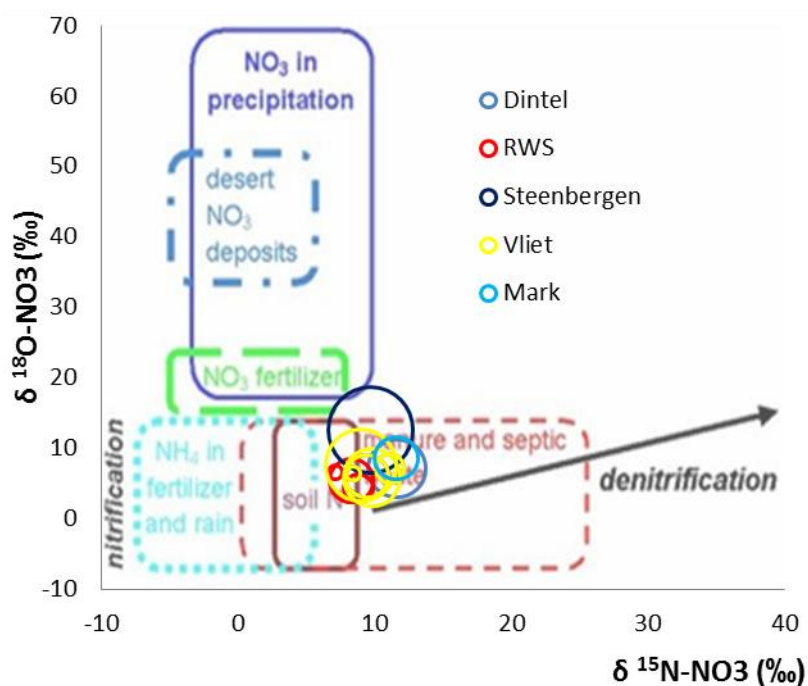
Gedurende de zomermaanden zijn op alle bemonsteringslocaties een extra monster van 3L genomen. Deze watermonsters zijn direct ingevroren en naar Hydroisotop (Schweitenkirchen, Duitsland) verscheept voor de analyses. Daar is vervolgens de nitraat concentratie en de stikstof- en zuurstofisotoopratio van nitraat bepaald. In tabel 1 staan de door Hydroisotop gerapporteerde analysesresultaten.

Lab. no.	Sample name	Sampling date	Nitrate (NO ₃ ⁻) mg/l	Nitrogen-15 (δ ¹⁵ N-NO ₃) ‰	Oxygen-18 (δ ¹⁸ O-NO ₃) ‰
288753	Steenbergen	/	13	9.7	12.7
288754	Hollandsdiep	/	9.6	8.8	4.4
288755	BOSV	/	11	8.3	5.4
288756	Keizersveer	/	12	7.1	6.6
288757	100002	/	13	8.4	6.5
288758	200001	/	12	11.6	7.2
288759	300001	/	17	9.0	7.7
288760	200029	/	17	9.4	6.1
288761	200028	/	17	11.6	8.6
288762	240006	/	21	9.8	5.9
288763	230001	/	4.8	11.1	7.2

4.7 Herkomst van nitraat

Door middel van het meten van de drie onafhankelijke grootheden, nitraatconcentratie, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, is het mogelijk om de nitraatbron vast te stellen, denitrificatie aan te tonen, en eventueel menging van verschillende nitraatbronnen in te schatten. (voor meer uitleg zie appendix B)

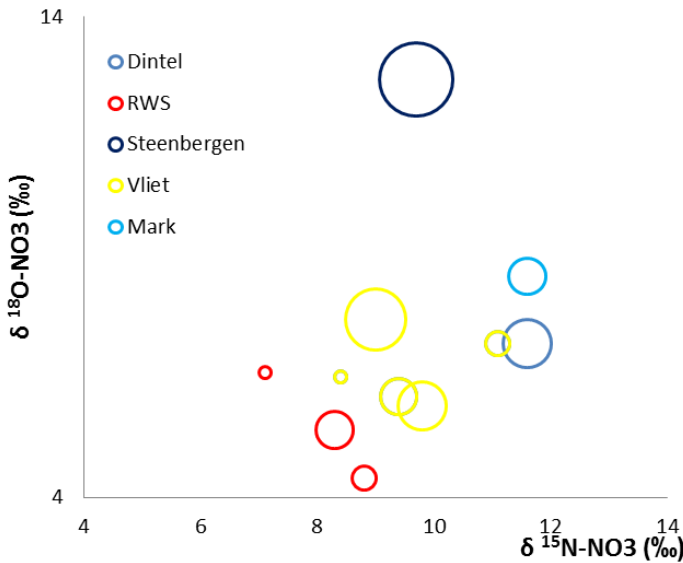
Uit figuur 19 waarin de nitraat isotoopratios worden weergegeven kan worden geconcludeerd dat het nitraat in juni voornamelijk afkomstig is van bodem dan wel mest.



Figuur 19: Analyseresultaten nitraat isotopen van alle monsters, de verschillende kleuren geven de verschillende stromingen weer, waarbij de grote van de bollen de volgorde van de stroming representeert.

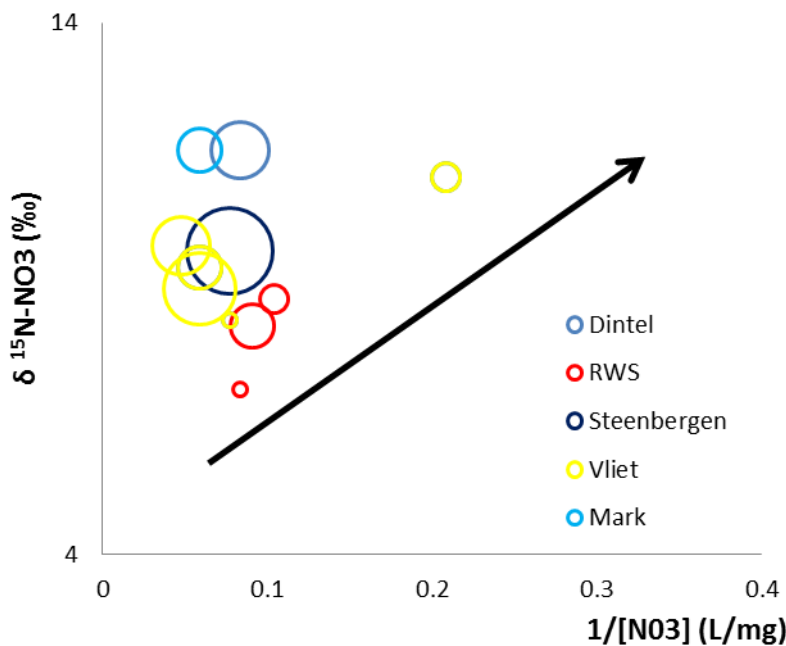
Figuur 20 zoomt in op het gedeelte van de grafiek waar de analyseresultaten terecht komen. Waarbij direct opvalt dat de verschillende stromingen gegroepeerd zijn, Maas-Rijnwater vanuit RWS links onder, de Vliet en de Dintel schuiven meer naar rechts. Dit zou suggereren dat het nitraat beïnvloed is door denitrificatie processen. De locatie Steenbergen heeft echter een sterk afwijkende isotoopsamenstelling die niet verklaard kan worden door een menging van Vliet-Dintel water en vanaf het Rijkswater. Dit is op twee manieren te verklaren:

- 1 De nitraatconcentratie in het Volkerak-Zoommeer wordt sterk beïnvloed door een niet meegenomen nitraatbron.
- 2 De representiviteit van de eenmalige bemonstering in het gebied geeft een vertekend beeld.



Figuur 20: Analyseresultaten isotoopratijs van het nitraat, ingezoomd op de resultaten, de grote van de bollen geven de volgorde van de monsters weer in de stromingsrichting.

In figuur 21 staat de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ uitgezet tegen de $1/[\text{NO}_3]$ concentratie, op deze manier zou een positieve lineaire correlatie moeten ontstaan indien de nitraatconcentratie daadwerkelijk bepaald wordt door een puntbron die daarna onderhevig is aan denitrificatie processen. Figuur 21 laat duidelijk zien dat dit niet het geval is, maar dat er spraken is van een nitraatbron in het gebied zelf. Dit is overeenkomstig met onze bevindingen over de herkomst van het nitraat aan de hand van de waterbalansen in juni 2016.



Figuur 21 De $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ uitgezet tegen de $1/[\text{NO}_3]$ concentratie, waarbij de pijl de verwachte correlatie aangeeft bij denitrificatie.

5 Conclusies

Het is gelukt om een geschikt pilotgebied te selecteren en alle daarbij betrokken partijen te interesseren om te participeren in dit project.

Hierdoor was het mogelijk om met zeldzame aardelementen waterbalansen op te stellen. De opgestelde waterbalansen gaven logische procentuele verdeling van het ingelaten water uit het Wilhelminakanaal door het jaar ten opzichte van lokaal water. De bepaalde bijdrages waren echter significant hoger (60% - 100%) dan wat door Waterschap Brabantse Delta werd geschat (20%). Een kanttekening is dat met de hier gehanteerde methode de bijdrage van ingelaten water wordt vastgesteld in een specifiek watermonster, wat wellicht significant kan afwijken van de totale volumestroom.

Met deze techniek is het gelukt om netto nutriëntenbalansen vast te stellen van het gebied. De nauwkeurigheid van deze techniek zou echter verder getoetst moeten worden. Uit de nutriëntenbalans blijkt ...

Daarnaast laten zeldzame aardelementen duidelijk zien dat op de monitoringslocatie Steenberg in het Volkerak-Zoommeer dat water afkomstig van de Rijn niet domineert in het gebied. Dit werd wel verwacht. Dit doet de vraag oprijzen waarom de zeldzame aardelement samenstelling op deze monitoringslocatie afwijkt. Dit zal in 2017 in meer detail worden opgepakt.

6 Appendix A introductie tracers.

6.1 Aanleiding

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) maakt het noodzakelijk om inzicht te hebben in de relatie tussen waterkwaliteit, de herkomst van probleemstoffen en bodemgebruik, zodat er een goede inschatting gemaakt kan worden van de effectiviteit van maatregelen. Daarbij is het van belang om onderscheid te kunnen maken tussen natuurlijke achtergrondconcentraties en de antropogene bijdrage van stoffen. Er is een directe relatie tussen de herkomst van de probleemstoffen, de haalbaarheid van vastgesteld waterkwaliteitsdoelen en de optimalisatie van maatregelen en vervolgens met de daarmee samenhangende kosten. Voor Rijkswaterstaat is het daarom van groot belang inzicht te hebben in de bijdrage van stoffen vanuit het buitenland en de regionale wateren naar het hoofdwatersysteem, en in lokale bronnen van probleemstoffen, waartoe ook de waterbodem gerekend kan worden. Hierbij kan de inzet van tracers van grote toegevoegde waarde zijn. Met de inzet van tracers kunnen de routes (en vrachten) van probleemstoffen gevolgd worden vanuit de bronnen naar en door watersystemen.

Op 19 augustus hebben RWS en Deltares een introductiegesprek gehad over de inzet van tracers bij waterkwaliteitsproblemen. Tijdens deze bijeenkomst heeft Deltares een inleidende presentatie gegeven waarin de mogelijke inzet van tracers bij het opsporen van bronnen en routes van stoffen is toegelicht. Aan RWS is vervolgens gevraagd om aan te geven of zij waterkwaliteitsproblemen signaleert waarbij de inzet van tracers meerwaarde kan bieden. De vijf mogelijke onderwerpen die naar voren zijn gekomen, worden in deze memo besproken. Om zo goed mogelijk in te spelen op vragen en kennishiaten die naar voren komen in andere KPP-programma's, heeft binnen Deltares afstemming plaatsgevonden met Joost van den Roovaart (KRW-verkenner), Erwin Roex (Emissie Registratie) en Leonard Osté (emissies vanuit de waterbodem/achtergrondconcentraties). Daarnaast zijn de mogelijkheden voor toepassing van tracers besproken met Tineke Troost (interesse in bronherkenning op de Noordzee), Sibren Loos (kansen voor verificatie van digitale tracers, inzicht in processen, onderbouwing van schattingen van processen zoals denitrificatie), Harry Veld (bronherkenning van organische verontreinigingen) en Bas van der Zaan (kansen t.a.v. het traceren van blauwalgen).

6.2 Introductie tracers

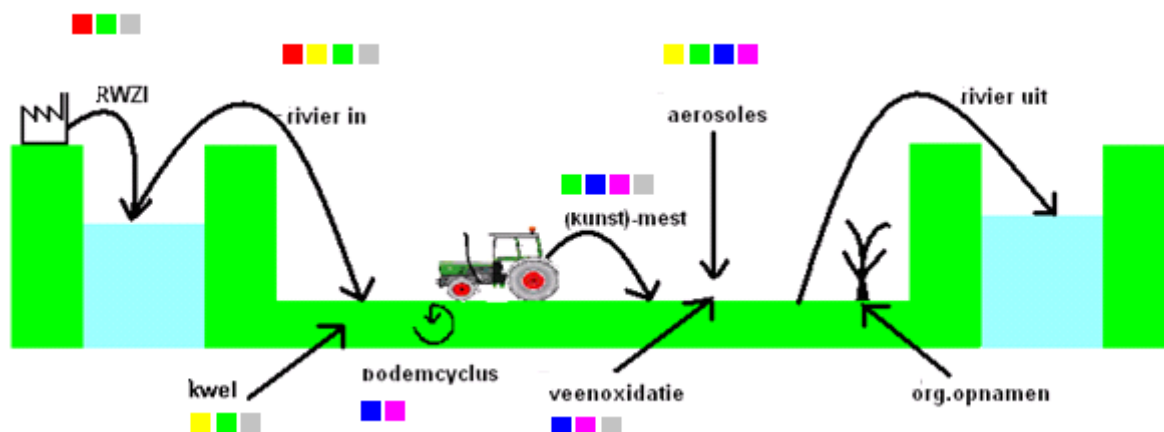
Met tracers worden parameters bedoeld die (bij voorkeur eenvoudig) gemeten kunnen worden en die inzicht geven in de relevante processen en/of routes van water en van in het water aanwezige stoffen. In de natuur zijn veel tracers aanwezig; sommige eenvoudig, zoals temperatuur of geleidbaarheid, andere op basis van complexere technieken zoals zeldzame aardelementen of stabiele isotopen. Tracers kunnen gebruikt worden om watermassa's en bronnen te onderscheiden en op basis hiervan de procentuele bijdrages (aan de waterkwaliteit of -kwantiteit) te berekenen (o.a. Deltares rapport 1202392-005-BGS-0004 en 1208206-000-ZWS-0005). Maar het is ook mogelijk om de herkomst van bijvoorbeeld nutriënten vast te stellen (Deltares rapport 1203785-000), in het bijzonder door de verhouding van verschillende stabiele isotopen te meten. Door het specifieke, en in sommige gevallen extreem complexe gedrag van de probleemstoffen, zijn deze tracertechnieken vaak de enige manier om direct inzicht te krijgen in de relevante processen. Door de herkomst van stoffen met verschillende tracers te bepalen, kan een grote mate van zekerheid in de vrachten en in potentie inzicht in de relevante processen verkregen worden.

Voor een aantal stoffen, met name nutriënten, kunnen de bronnen niet alleen op basis van de concentraties in verschillende te kwantificeren watermassa's worden herleid, maar ook op basis van de isotoopsamenstelling. Sulfaat en nitraat bevatten ieder twee elementen die meerdere stabiele isotopen kennen, en analyse van beide isotoopratio's biedt daarmee de mogelijkheid om meerdere bronnen te herkennen of processen te achterhalen. De analyse van boorisotopen levert maar één parameter op, maar doordat boor zich in een watersysteem vergelijkbaar gedraagt als nitraat of chloride, en doordat boor deels uit dezelfde bron (RWZI's) afkomstig is als gadolinium, kan door een slimme combinatie van tracers ook in complexere systemen inzicht worden verkregen. De analyse van de zuurstofisotopen van fosfaat is in vergelijking daarmee lastiger, omdat alleen zuurstof en niet fosfor meerdere stabiele isotopen kent en er niet direct een stof met vergelijkbaar gedrag is.

Op basis van één tracer kan een watermassa in principe naar twee bronnen worden herleid, mits een tracer wordt geselecteerd die een duidelijk onderscheidbaar signaal oplevert voor de beide wateren. Door meerdere tracers parallel toe te passen, kunnen meerdere bronnen worden onderscheiden. Bij dit type onderzoek is het essentieel om de onderzoeksvragen zo helder mogelijk te krijgen, zodat de keuze van de tracertechnieken, de bemonsteringsfrequentie en de bemonsteringslocaties daarop kan worden afgestemd.

6.3 Overzicht tracertechnieken

In Figuur 1 staat schematisch aangegeven welke bronnen of processen met welke tracertechniek potentieel te onderscheiden zijn. Dit overzicht is opgesteld voor een poldersysteem en is zeker niet volledig, maar geeft een algemeen beeld wat er met verschillende tracertechnieken mogelijk is. De stabiele isotooptechnieken zijn niet alleen gevoelig voor bronnen, maar geven ook een beeld van de redoxstatus.



Figuur 1: Overzicht van welke "bronnen" onderscheiden kunnen worden met de verschillende tracers. Rood = Zeldzame aardelementen, Geel= $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, groen= $\delta^{11}\text{B}$, blauw= $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ & $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, paars= $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ & $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$, Grijs = $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$

Sulfaat isotopen (P)

Zowel zwavel (^{32}S en ^{34}S) als zuurstof (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O) hebben meerdere in de natuur voorkomende stabiele isotopen. Met zwavel- en zuurstofisotopen van sulfaat en de sulfaatconcentratie kunnen uitspraken worden gedaan over de oorsprong van het sulfaat. Kunstmest, bodem en sulfaat dat is vrijgekomen door het oxideren van pyriet leveren onderscheidbare signalen op. Daarnaast veroorzaakt de reductie van sulfaat een verandering in de isotoopratio op. Voor het uitvoeren van deze analyses werken wij samen met de Universiteit Utrecht, die samen met Deltares in het GML gehuisvest zijn.

Nitrat isotopen (L)

Zowel stikstof (^{14}N en ^{15}N) als zuurstof (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O) hebben meerdere in de natuur voorkomende stabiele isotopen. Door beide isotoopratio's en de nitraatconcentratie te meten is het mogelijk om meerdere bronnen te onderscheiden. Nitraat isotopen worden toegepast om de bron van nitraat vast te stellen en om aan te tonen of denitrificatie, reductie van nitraat naar uiteindelijk N_2 optreedt. Voor het uitvoeren van deze analyses werken wij samen met de Universiteit Utrecht.

$\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ & $\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ (L)

Zowel waterstof (^2H en ^1H) als zuurstof (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O) hebben meerdere in de natuur voorkomende stabiele isotopen. Door beide isotoopratio's te meten is het mogelijk om meerdere bronnen te onderscheiden en verdamping van het water te kwantificeren. De $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio in grondwater dat direct infiltreert in de bodem en uitsluitend beïnvloed is door verdamping/ transpiratie van planten heeft een ratio die een standaard lijn (de 'global meteoric water line' - GMWL) volgt. Voor het uitvoeren van deze analyses werken wij samen met de Universiteit Utrecht.

δB^{11} - isotopen (■)

Boor heeft van nature twee stabiele isotopen (B^{10} en B^{11}). Door de introductie van gebiedsvreemd boor met een andere isotoopratio (bijvoorbeeld in de vorm van wasmiddelen of (kunst-)meststoffen), kunnen B-isotopen als tracer worden gebruikt. Boor is inert en volledig opgelost in het water, zodat het als tracer voor watermassa's kan dienen. Deze tracer is onder andere ingezet om te bepalen hoeveel lekkage vanuit het Julianakanaal naar naastgelegen vennen optreedt.

Zeldzame aardelementen (REE - Rare Earth Elements), Gd-, La- en Sm-anomalie (■)

Zeldzame aardelementen hebben als eigenschap dat ze van nature in vaste ratio's ten opzichte van elkaar voorkomen. Sinds halverwege de jaren 80 wordt een gadoliniumcomplex (een van de zeldzame aardelementen) als MRI-contrastvloeistof toegepast in de medische wereld. Deze MRI-contrastvloeistoffen komen via het riool in de RWZI terecht, waar het niet of nauwelijks wordt verwijderd. Deze additionele gadoliniumconcentratie kan onderscheiden worden van de natuurlijke achtergrond en wordt de gadoliniumanomalie genoemd. Een gadolinium anomalie geeft dus informatie over beïnvloeding van RWZI's en kan als basis dienen om onderscheid te maken tussen inlaatwater en gebiedseigen water (grond- en/of regenwater. Deze analyses zijn onder andere ingezet om na te gaan in hoeverre inlaatwater de haarvaten van een watersysteem bereikt, en om te bepalen hoeveel inlaatwater ten tijde van de bemonstering van een meetnet op de betreffende monsterpunten aanwezig was.

Tevens is specifiek in Rijnwater een lanthaan en samarium anomalie aanwezig. In tegenstelling tot de gadolinium anomalie zijn deze anomalieën aanwezig in het zwevend stof.

$\delta^{18}O$ - PO_4 isotopen (■)

Het aan fosfor gebonden zuurstof is stabiel en kan gebruikt worden om verschillende fosfaatbronnen te onderscheiden. Door het complexe gedrag van fosfaat in het natuursysteem is dit de enige directe manier om inzicht te krijgen in fosfaatbronnen. Voor het uitvoeren van deze analyses werken wij samen met de ETH-Zurich.

6.4 Samenvattende opmerkingen

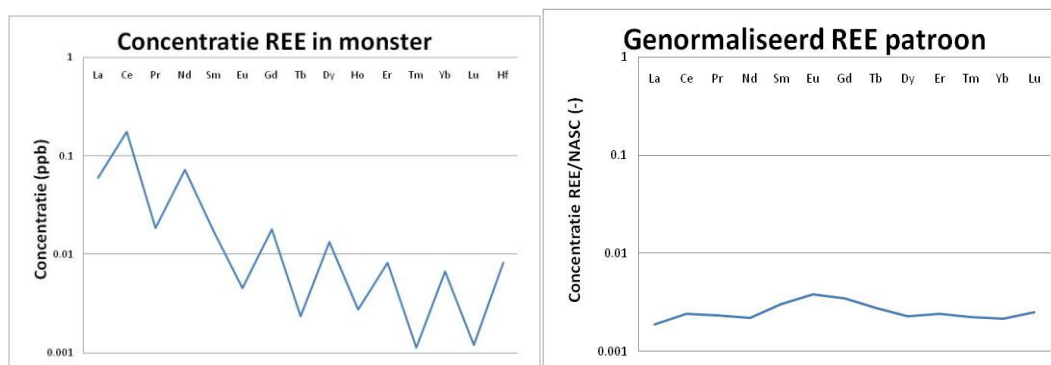
De opgestelde kennisvragen bieden veel aanknopingspunten voor tracertechnieken. Ten aanzien van de bronherkenning van nutriënten gaat het met name om de ratio's van de stabiele isotopen van nitraat, sulfaat en fosfaat die kenmerkend zijn voor verschillende bronnen. Zeldzame aardelementen zijn al meermalen toegepast voor het traceren van watermassa's. Door de aanwezigheid van een La- en Sm-anomalie in het zwevend stof van de Rijn, kunnen we ook van de zeldzame aardelementen gebruikmaken bij het bestuderen van het gedrag van zwevend stof. Hierdoor kunnen de fluxen van andere zwevend stof of waterbodembodem geassocieerde verontreinigingen gekwantificeerd worden. Kortom, de mogelijkheden zijn legio, en op basis van een heldere vraagstelling en met gebruikmaking van de data die beschikbaar zijn bij RWS en de waterschappen, zal per casus een selectie van geschikte tracers moeten worden gemaakt.

7 Appendix B Achtergrond informatie over Zeldzame aardelementen (ZAE)

Zeldzame aarde elementen (ZAE) of Rare Earth elements (REE)

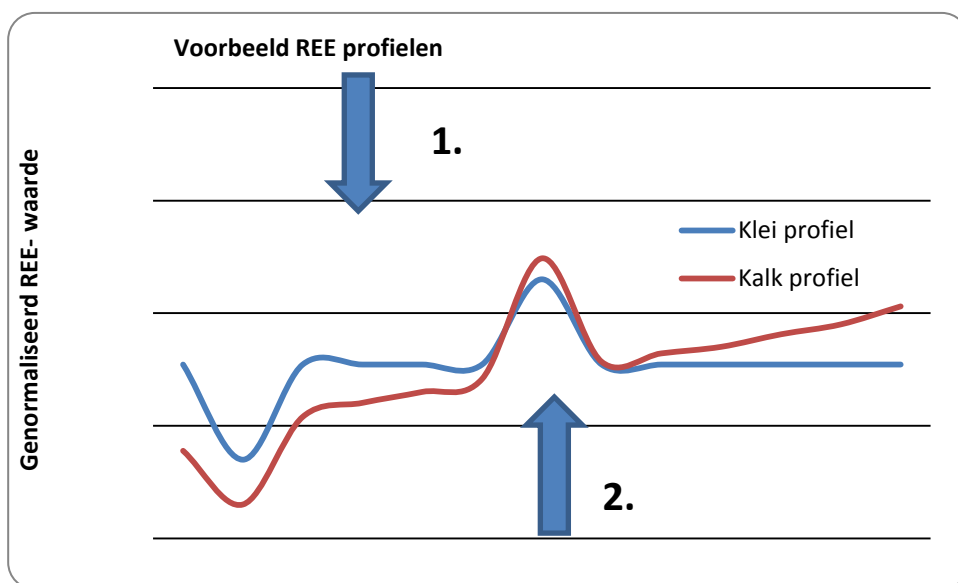
Literatuur en pilot studies van Deltares en de Franse Geologische Dienst (BRGM) in de Dommel en de Maas lieten zien dat de zeldzame aardelementen (ZAE) de potentie hebben om verschillende watermassa's te onderscheiden. De ZAE groep is een verzameling van de 15 lanthaniden (lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) en lutetium (Lu)) aangevuld met scandium en yttrium, die als groep zeer specifiek geochemisch gedrag laten zien. Met de uitzondering van cerium, dat meerde oxidatietoestanden kent, zijn alle ZAE driewaardig in oppervlaktewater (tweewaardig europium (Eu (II)) komt alleen in hydrothermaal water voor). Als gevolg van het progressief vullen van de f-electronen schil, is er een graduele afname van de ionstraal van lanthanum tot lutetium (de zogenaamde lanthanide contractie). Dit zorgt voor de kleine maar systematische verandering in de chemische eigenschappen in de ZAE (III) serie van de lichtste ZAE (La) tot de zwaarste ZAE (Lu).

De belangrijkste eigenschap is het toenemende complexatie gedrag met liganden van La tot Lu; bij lage pH worden de ZAE gemobiliseerd. De mate van mobilisatie en vervolgens het gedrag in de waterfase hangt af van een aantal factoren: de kinetiek van het oplossen van mineralen, oppervlakte (de)sorptie processen (bijv. ijzer(hydr)oxide deeltjes), ion complexatie (bijv. aan organisch materiaal), de pH van het water en colloïdaal transport. Met stijgende pH-waarden neemt de adsorptie van de zware ZAE (ZZAE) sterker toe dan die van lichte ZAE (LZAE). Dit betekent dat samenstelling van de ZAE in water dat is gefiltreerd over een 0,45 µm filter gecontroleerd wordt door oppervlakte reacties en de aanwezigheid van colloïdale deeltjes. Om deze fractionering inzichtelijk te maken worden de gemeten concentraties in een monster genormaliseerd door de gemeten concentratie te delen door de waarden van een referentiemonster. Door deze normalisatie wordt een eventuele verrijking van de ZZAE zichtbaar. (zie Figuur 1).



Figuur 1. Illustratie van de invloed van normalisatie. De grafiek aan de linkerkant geeft de geanalyseerde concentraties van de verschillende zeldzame aardelementen weer. Het profiel vertoont een zaagtand patroon, waardoor verrijking of verarming van een specifiek element slecht naar voren komt. De grafiek aan de rechterkant geeft het "genormaliseerde" zeldzame aarde patroon weer. Eventuele afwijkingen van individuele elementen zijn hierin direct zichtbaar.

Zeldzame aardelementen als proxy Een genormaliseerd zeldzame aarden patroon (Figuur 2) heeft meerdere eigenschappen die onderscheidend kunnen zijn; tijdens deze studie zal alleen gebruik gemaakt worden van de aanrijking van gadolinium. In potentie zijn alle eigenschappen geschikt om verschillende waterbronnen of chemische processen te onderscheiden.



Figuur 2. Theoretisch zeldzame aarde patroon ter illustratie van 'verrijking' en 'verarming' voor een klei- en een kalk-beïnvloed monster. De pijlen geven elementen aan die minder (verarmt) dan wel meer (verrijkt) voor kunnen komen ten opzichte van de andere zeldzame aarden: 1. cerium (Ce) kan preferent gebonden worden aan ijzerhydroxide, dit is een natuurlijk proces. 2. gadolinium (Gd) wordt door antropogene oorzaken verhoogd in het milieu aangetroffen. Deze karakteristieke eigenschappen van het zeldzame aarde profiel kunnen gebruikt worden om verschillende bronnen te onderscheiden.

Indicatoren van zeldzame aarde profielen Verrijking van de zwaardere ZAE (ytterbium en lutetium) ten opzichte van de lichtere ZAE (lanthanum, praseodymium) veroorzaakt een helling in het zeldzame aarde patroon. Voor een klei-beïnvloed monster is het genormaliseerde patroon horizontaal doordat het referentiemonster ook klei-beïnvloed is. Een kalk-beïnvloed monster daarentegen laat een verrijking zien van de zwaardere ZAE ten opzichte van de lichtere elementen. De helling van het profiel kan als karakteristiek worden gebruikt om verschillende watermassa's te onderscheiden. De bronverhouding wordt dan als volgt berekend:

$$\frac{ZZAE}{LZAE} = \frac{(Yb_m + Lu_m)}{(La_m + Pr_m)}$$

ZZAE = zware zeldzame aarde elementen

LZAE = lichte zeldzame aarde elementen

Yb_n = genormaliseerde waarde van ytterbium in het monster

Lu_n = genormaliseerde waarde van lutetium in het monster

La_n = genormaliseerde waarde van lanthanium in het monster
 Pr_n = genormaliseerde waarde van praseodymium in het monster

Een anomalie is een verlaging (negatieve) of verhoging (positieve) van de genormaliseerde waarde ten opzichte van de, op basis van de andere zeldzame aarden, verwachte waarde. De cerium anomalie (pijl 1, figuur 2), wordt veroorzaakt doordat bij de redox-overgang van zuurstofhoudend water (oxisch) naar zuurstofloos (anaerobe) water ijzerhydroxiden gevormd worden. In geoxideerd water wordt een deel van het cerium geadsorbeerd aan de gevormde ijzeroxide/hydroxide; dit resulteert in een verlaagde ceriumconcentratie ten opzichte van de andere ZAE en daarmee in een negatieve cerium anomalie. De cerium anomalie in de gemeten monsters geeft naast informatie over zuurstofloosheid ook een mogelijkheid om verschillende watermassa's te onderscheiden. De berekening van de cerium anomalie is als volgt:

$$Ce_{ano} = \frac{2 Ce_m}{(La_m + Pr_m)}$$

Ce_{ano} = de berekende cerium anomalie
 Ce_n = genormaliseerde waarde van cerium in het monster
 La_n = genormaliseerde waarde van lanthanium in het monster
 Pr_n = genormaliseerde waarde van praseodymium in het monster

De gadolinium anomalie (pijl 2, figuur 2) heeft een menselijke oorzaak. Sinds halverwege de jaren 80 van de vorige eeuw worden er regelmatig MRI-scans (Magnetic Resonance Imaging) in de ziekenhuizen uitgevoerd. Om de resolutie van deze scans te verbeteren wordt een gadoliniumhoudend complex in de bloedbaan van de patiënt gebracht. De Gd-complexen hebben dusdanige eigenschappen dat ze chemisch inert en goed wateroplosbaar zijn, zodat de uitscheiding door de patiënt efficiënt verloopt. Echter, door deze eigenschappen passeert gadolinium de RWZI's vrijwel volledig. De achtergrondconcentratie van gadolinium in het oppervlaktewater in Nederland (en grote delen van de rest van de wereld) is dermate laag dat deze verhoging, hoe gering ook, terug te meten is. Met de term 'gadolinium anomalie' wordt de verhoogde gadoliniumconcentratie ten opzichte van de overige ZAE bedoeld. De gadolinium anomalie is dus een maat voor sterk water beïnvloed is door menselijk handelen. De gadolinium anomalie zou ook gebruikt kunnen worden als indicator voor slecht verwijderbare medicijnresten. In zowel de grote (Maas en Rijn) als de minder grote rivieren (Geul in Zuid Limburg, Dommel in Brabant) is de gadolinium anomalie al aangetoond. De gadolinium anomalie wordt als volgt berekend:

$$b = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2}$$

$$Gd_{ano} = \frac{\sum(x - Gd_m)}{(1/3 Sm_m + 2/3 Tb_m)}$$

Gd_{ano} = de berekende gadolinium anomalie
 Gd_n = genormaliseerde waarde van gadolinium in het monster
 Sm_n = genormaliseerde waarde van samarium in het monster
 Tb_n = genormaliseerde waarde van terbium in het monster

Door het combineren van verschillende indicatoren van het zeldzame aarde profiel kan er, mochten er meer dan twee waterbronnen zijn, toch onderzocht worden wat de bijdrages zijn van de individuele bronnen.

8 Appendix C Bemonsteringsprotocol zeldzame aardelementen

Veldhandleiding bemonstering voor zeldzame aarde elementen

1. Controleer of alles aanwezig is:

- 1) Spuit (20 of 50 ml)
- 2) 125 ml HDPE flesje
- 3) 0,45 µm nylon filter
- 4) Geconcentreerd HNO₃ (suprapuur/plasmapuur)
- 5) Pipet om zuur te pipetteren
- 6) Pipetpunten

Deltares levert de flesjes, de filters en het salpeterzuur aan.

2. Vul de spuit met water

3. Plaats het filter op de spuit

4. Haal het water door het filter, gooi de eerste 2 à 3 ml weg. Vul daarna de HDPE fles, de gewenste hoeveelheid monster is 125 ml. Mocht het niet lukken om voldoende monster te verkrijgen omdat het filter verstopt raakt, vervang dan het filter (gooi dan weer de eerste 2 à 3 ml weg). De minimale hoeveelheid is 60ml, de maximale hoeveelheid filters die gebruikt mag worden is 4 stuks.

5. Zuur de monsters aan door toevoeging van 1% geconcentreerd HNO₃ (1.25 ml voor een volledig gevuld flesje, een aangepaste hoeveelheid voor kleinere volumina).

6. Stuur de monsters naar:

Deltares
t.a.v. Marc Verheul
Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht

Openingstijden: 7:00 - 20:00

Mochten er vragen/problemen zijn, neem dan gerust contact op met:

Marc Verheul
marc.verheul@deltares.nl
088-335 7150