

Vlaams Instituut voor de Zee



Interreg IIIa-project STARDUST Frans-Vlaams Deelprogramma nr. 1.3.1. Sous-programme franco-flamand n° 1.3.1. 2002-2004

Spatial and Temporal Assessment of high
Resolution Depth profiles Using novel
Sampling Technologies

FINAL REPORT - ANNEXES

Michel Wartel (USTL)
Willy Baeyens (VUB)
Jean-Claude Fischer (USTL)
Martine Leermakers (VUB)
Baghdad Ouddane (USTL)
Gabriel Billon (USTL)
Laurent Bodineau (USTL)
Cédric Gabelle (USTL)
Cédric Garnier (USTL)
Christine Grare (USTL)
Jean François Barthe (USTL)
Yue Gao (VUB)
Edward Vanden Berghe (VLIZ)
Ward Appeltans (VLIZ)
Kristin de Lichtervelde (VLIZ)
Jan Mees (VLIZ)



**VLIZ Special Publication 27
2005**

Met de steun van / Avec le soutien de



UROPESE GEMEENSCHAP / COMMUNAUTE EUROPEENNE
Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling
Fonds Européen pour le Développement Régional



Deze publicatie dient als volgt geciteerd te worden/ Cette publication doit être citée comme suit:

Wartel M., Baeyens W., Fischer J.-Cl., Leermakers M., Ouddane B., Billon G., Bodineau L., Gabelle C., Garnier C., Grare C., Barthe J. F., Gao Y., Vanden Berghe E., Appeltans W., de Lichtervelde K., Mees J. (2006). STARDUST - Final Report - Annexes. VLIZ Special Publication, 27. Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ): Oostende, Belgium. 92 pp.

Hebben tevens bijgedragen tot deze publicatie / Ont également contribué à ce travail:

Rudger Boskovic Institue Zagreb (Croatia) – *Nevenka Mikac; Ivanka Pizeta; Neda Vdovic*
Institute Stefan Josef (Slovenia) – *Sonia Lojen*
University of Brno (Czech Republic) – *Hana Docekalova; Pavel Divis*
University of Debrecen (Hungaria) – *Joszeff Speder*
University of Genua (Italy) – *Marca Santon; Adriano Agnese*
CEMO (The Netherlands) – *Filip Meysman*

Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ)
Flanders Marine Institute
Wandelaarkaai 7
B-8400 Oostende, Belgium
Tel. +32-(0)59-34 21 30
Fax +32-(0)59-34 21 31
E-mail: info@vliz.be
<http://www.vliz.be>

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt worden door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaandelijk schriftelijke toestemming van de uitgever.

ISSN 1377-0950

ANNEXE / BIJLAGE

ANNEXE / BIJLAGE

ANNEXE /BIJLAGE 1 : Spéciation du Fe à l'aide de la technique DET / <i>Speciatie van Fe met behulp van de DET techniek</i>	p. 3
ANNEXE/BIJLAGE 2 : Spéciation du mercure / <i>Speciatie van kwik</i>	p. 5
ANNEXE/BIJLAGE 3 : Méthodes DET et DGT et microélectrodes : <i>DET en DGT methodes en micro-elektroden.</i>	p. 7
ANNEXE/ BIJLAGE 4: La solidification du sédiment:/ <i>De verharding van het sediment.</i>	p. 16
ANNEXE / BIJLAGE 5 : Modélisation: <i>Modellisatie:</i>	p. 18
ANNEXE /BIJLAGE 6 : Etude prospective de l'état de contamination des eaux et sédiments de l'Escaut, l'Espierre, la Lys, la Deûle / <i>Propectieve studie omtrent de staat van vervuiling van water en sedimenten van de Schelde, de Espierre, de Leie, de Deule</i>	p. 19
ANNEXE/ BIJLAGE 7 : <i>Etudes effectuées sur les sites pilotes / Studies uitgevoerd op de pilootsites</i>	p. 32
ANNEXE/ BIJLAGE 8 : La spéciation du mercure dans les sédiments de la Deûle et du Rupel et sur les relations mercure – soufre / <i>Kwikspeciatie in de sedimenten van de Deule en de Rupel en de relatie tussen Hg en zwavel species</i>	p. 64
ANNEXE/ BIJLAGE 9 : Etude approfondie sur le site de Warneton / <i>Diepgaande studie van de site van Warneton</i>	p. 73
ANNEXE /BIJLAGE 10 : Articles de Presse / <i>Persberichhten</i>	p. 90

ANNEXE /BIJLAGE 1 : Spéciation du Fe à l'aide de la technique DET / Speciatie van Fe met behulp van de DET techniek

Publication en cours / Publicatie in voorbereiding :

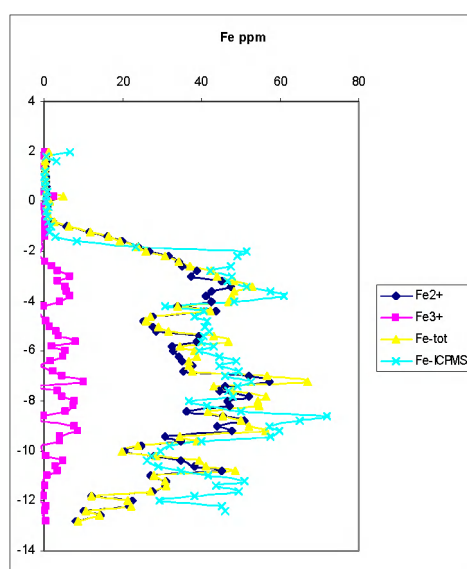
A simple method for the determination of high resolution profiles of Fe species in porewaters combining the DET technique with the ferrozine spectrophotometric method. M. Leermakers, Y. Gao, C. Gabelle, B. Ouddane, M. Wartel, W. Baeyens

A l'aide de la technique DET une nouvelle méthode a été développée afin d'obtenir de l'information sur la spéciation du Fe dans l'eau interstitielle. Au lieu d'extraire le métal contenu dans le gel agarose par une solution 1M HNO_3 le métal est extrait par une solution de ferrozine. La ferrozine forme un complexe coloré avec Fe^{2+} , quantifiable, par spectrophotométrie. Après détermination de Fe^{2+} un réducteur ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) est ajouté à la solution gélatineuse réduisant ainsi Fe^{3+} . La teneur totale de Fe est ensuite déterminée par spectrophotométrie. La teneur Fe^{3+} est déterminée par différence entre la teneur totale en fer et la teneur en Fe^{2+} . La figure 1.1 montre la spéciation de Fe dans l'eau interstitielle de Menin. La teneur en Fe a également été déterminée sur une carotte séparée en utilisant la technique classique DET jumelée à l'ICPMS. Ces résultats sont également repris dans la figure 1.1 et confirment les teneurs totales en Fe déterminées par la méthode ferrozine.

Les graphiques montrent que le Fe est principalement présent sous une forme réduite mais qu'il y a également une partie qui reste dans la solution sous forme de complexe oxydé.

Een nieuwe methode werd uitgewerkt om met behulp van de DET techniek informatie te verkrijgen over de speciatie van Fe in poriewater. In plaats van de agarose gel te extraheren in een 1M HNO_3 oplossing wordt de gel in een ferrozine oplossing geëxtraheerd. Ferrozine vormt een gekleurd complex met Fe^{2+} , waarna de concentratie aan Fe^{2+} spectrofotometrisch kan bepaald worden. Na de bepaling van Fe^{2+} wordt er een reductans ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) aan de geloplossing toegevoegd waarbij het Fe^{3+} gereduceerd wordt. Vervolgens wordt het totaal Fe spectrofotometrisch bepaald. Het Fe^{3+} gehalte wordt berekend als het verschil tussen het totaal Fe gehalte en het Fe^{2+} gehalte. In Figuur 1.1 wordt de speciatie van Fe in het poriewater van Menen weergegeven. Naast de bepaling van Fe met de ferrozine methode werd ook het Fe gehalte op een aparte kern met de klassieke DET methode gekoppeld aan ICPMS geanalyseerd. Deze resultaten zijn ook weergegeven in Figuur 1.1 en bevestigen de totale Fe metingen met de ferrozine methode.

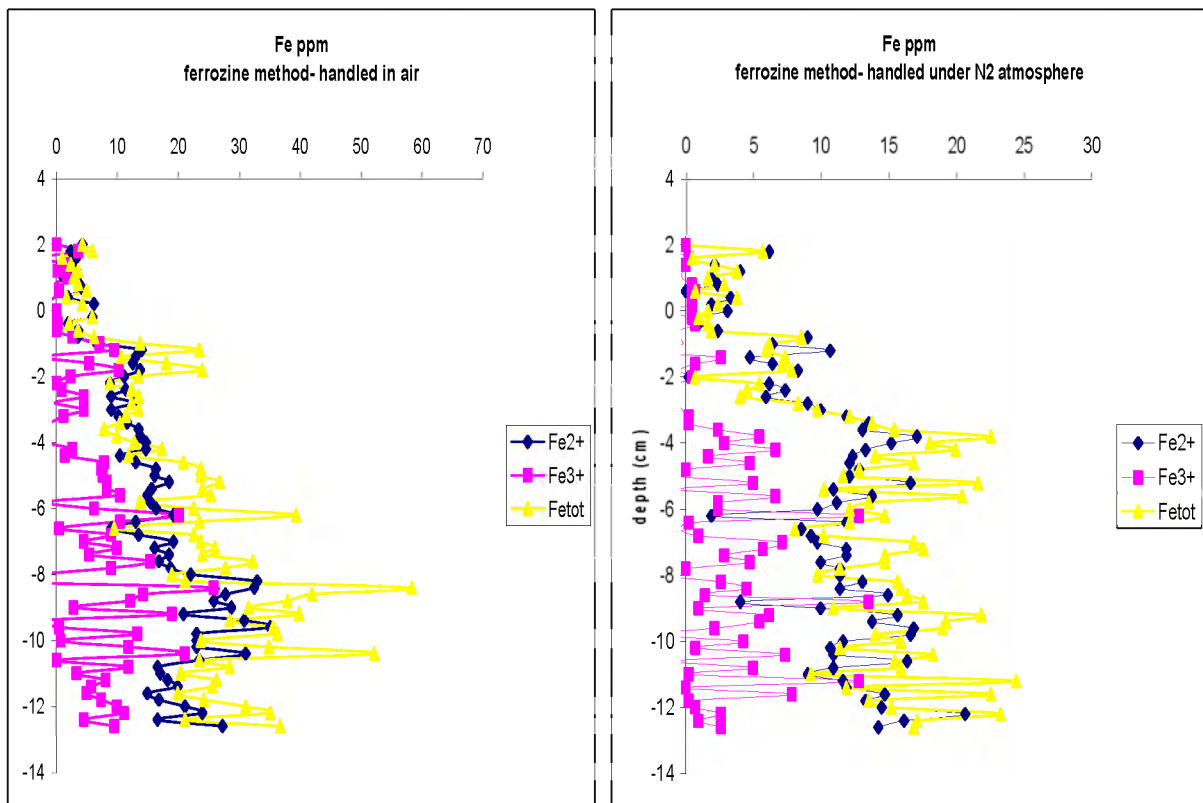
Uit de grafieken blijkt dat het Fe voornamelijk in gereduceerde vorm aanwezig is maar dat er ook een gedeelte als geoxideerd complex in oplossing blijft.



Figure/Figuur 1.1: Spéciation de Fe dans les sédiments par la méthode ferrozine /
Speciatie van Fe in sedimenten van Fe met de ferrozine methode

Afin d'examiner si la présence de Fe^{3+} est due à l'oxydation de Fe^{2+} à l'air pendant le traitement du gel, deux sondes mises en parallèle ont été utilisées pendant les échantillonnages de la station 130 (Oostende). Une première sonde a été traitée à l'air tandis que la deuxième a été traitée sous atmosphère d'azote en boîte à gants. Les résultats sont repris dans la figure 1.2. Une fraction de Fe total est retrouvée sous la forme de Fe^{3+} pour les deux essais, (sous atmosphère d'azote et à l'air).

Om na te gaan of de aanwezigheid van Fe^{3+} te wijten is aan de oxidatie van Fe^{2+} aan de lucht tijdens het behandelen van de gel werden er tijdens de staalnames van het station 130 (Oostende) 2 parallelle probes gebruikt voor de speciatie van Fe. Een eerste probe werd behandeld vrij aan de lucht; een tweede kern werd onder stikstof atmosfeer in een handschoensysteem behandeld. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 1.2. Voor beide behandelingswijzen, zowel deze onder stikstof atmosfeer als deze blootgesteld aan lucht, vindt men een fractie van het totaal Fe onder de vorm van Fe^{3+} terug.



Figure/Figuur 1.2: Spéciation du Fe par la méthode ferrozine dans des sédiments marins (station 130: Ostende) / Fe speciatie met de ferrozine methode in mariene sedimenten (station 130: Oostende)

ANNEXE/BIJLAGE 2 : Spéciation du mercure / *Speciatie van kwik*

Une des principales étapes du cycle biogéochimique du mercure dans l'environnement aquatique est la biométhylation qui conduit à la formation, à partir du mercure inorganique, d'espèces méthylées très toxiques. La biométhylation due aux microorganismes se développe surtout dans le compartiment sédimentaire où les conditions d'anoxies nécessaires sont le plus souvent présentes. Le **méthylmercure** (MeHg) formé au sein des sédiments est bioaccumulé par les organismes aquatiques et bioamplifié tout au long de la chaîne trophique. Il est donc indispensable de connaître la teneur des sédiments en méthylmercure.

*Eén van de belangrijkste processen in de biogeochemische cyclus van kwik in een aquatische omgeving is de biomethylatie die, vanuit niet-organisch kwik, leidt tot de vorming van de zeer toxische methylkwik vorm. De biomethylatie als gevolg van micro-organismen ontwikkelt zich voornamelijk in het sedimentaire compartiment waar een gebrekkige zuurstoftoevoer, noodzakelijke voorwaarde, het meeste voorkomt. Het **methylkwik**, gevormd in de sedimenten, bioaccumuleert in de aquatische organismen en biomagnificeert gedurende de ganse voedselketting. Het is dus noodzakelijk het gehalte methylkwik in de sedimenten te kennen.*

Lors d'une étude critique de la méthode de dosage du méthylmercure, il a été récemment montré dans nos laboratoires que le traitement du sédiment avant analyse (séchage, lyophilisation, analyse d'un sédiment humide, etc.) pouvait fortement influencer sur le résultat. Compte tenu du fait que la plupart des laboratoires travaillant sur le dosage du méthylmercure (MeHg) utilisent des techniques de prétraitement différentes, un **exercice d'intercalibration** a été mis en place. Les laboratoires participants ont été : le laboratoire de l'Université Libre de Bruxelles (lyophilisation du sédiment), le laboratoire de Lille (séchage du sédiment à température ambiante) et un laboratoire de l'Université de Ljubljana en Slovénie (analyse sur sédiment humide).

In onze laboratoria werd recent aangetoond, tijdens een kritische studie van de doseringsmethode van methylkwik, dat de behandeling vóór analyse van het sediment (droging, lyofilisatie, analyse van een nat sediment, etc.) het resultaat sterk kan beïnvloeden. Omdat de meeste laboratoria die werken op de dosering van methylkwik (MeHg) verschillende technieken van voorbehandeling gebruiken, werd er een vergelijkende studie opgezet. De laboratoria die hieraan meegewerkt hebben waren: het laboratorium van de Vrije Universiteit Brussel (lyofilisatie van het sediment), het laboratorium van Rijssel (drogen van het sediment bij omgevingstemperatuur) et een laboratorium van de Universiteit van Ljubljana (Slovenië) (analyse van een nat sediment).

Peu d'études ont été faites sur le Hg en utilisant la technique DGT. La faculté de Chimie de Brno University of Technology (Tchéquie) développe actuellement des méthodes pour la détermination du Hg par la technique DGT. Plusieurs gels ont été testés. Ayant constaté que dans un gel polyacrylamide il peut y avoir une accumulation de Hg, un gel agarose a été testé comme gel de diffusion et les coefficients de diffusion ont été déterminés. Les résines chélatante Chelex et Sferonthiol (résine à grain fin comportant des groupes thiols développée en Tchéquie) ont été utilisées. La résine Chelex ne fixe que les formes réactives du Hg alors que la résine Sferonthiol peut également fixer les formes organiques du mercure. Ces deux résines ont été testées dans les sédiments de Menin et sur les sédiments marins (station 130 : Ostende). Les analyses de Hg dans les gels ont été exécutées avec l'analyseur AMA (Advances Hg analyser). Le Hg dans l'eau interstitielle a également été déterminé par ICPMS après centrifugation. La Figure 5 reprend les profils obtenus dans les sédiments de Menin. Une bonne analogie a été trouvée entre les profils obtenus par centrifugation et résine spheronthiol. Une très petite fraction de Hg se révèle réactive.

In water kan Hg voorkomen onder verschillende vormen: als gasvormig Hg (Hg⁰), als vrij gehydrateerd ion of gecomplexeerd als anorganische liganden (het reactief Hg); gecomplexeerd aan organische liganden of als organokwik verbinding (methylkwik, dimethylkwik). Tot op heden zijn er nog maar heel weinig studies uitgevoerd op Hg met de DGT techniek. Aan de Faculteit Chemie van de Brno University of Technology, Tsjechië, is men methodes aan het ontwikkelen voor de bepaling van Hg met DGT. Hiervoor werden verschillende gels uitgetest. Na de vaststelling dat in de polyacrilamide gel ook accumulatie van Hg kan ontstaan werd er agarose gel als diffusieve gel uitgetest en de diffusiecoëfficiënten hiervoor bepaald. Voor het bindende hars werd zowel gebruik gemaakt van Chelex als van Sferonthiol (een fijnkorrelig hars ontwikkeld in Tsjechie met thiol groepen). Het Chelex hars bindt enkel de reactieve vormen van Hg terwijl Sferonthiol ook organische Hg-verbindingen kan

binden. Beide harsen werden uitgetest in de sedimenten van Menen alsook in mariene sedimenten (station 130, Oostende). Hg analyses in de gels werden uitgevoerd met AMA (Advanced Hg analyser). Hg in poriewater werd ook bepaald met ICPMS na centrifugatie. Figuur 5 geeft de profielen weer van Menen. Er werd een goede overeenkomst gevonden tussen de profielen bekomen door centrifugatie spheronthiol terwijl er slechts een kleine fractie als reactief Hg aanwezig is.

Ces résultats font l'objet d'une publication sous presse dans la revue Analytical and Bioanalytical Chemistry / Deze resultaten werden gepubliceerd tot de volgende publicatie in Analytical and Bioanalytical Chemistry (in press):

MERCURY DEPTH PROFILES IN RIVER AND MARINE SEDIMENTS BY DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE

P. Diviš^{a#}, M. Leermakers^b, H. Dočekalová^a, Y. Gao^b

^aInstitute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic. ^bLaboratory of Analytical and Environmental Chemistry, Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Brussels, Pleinlaan 2, B-1050 Brussels, Belgium.

ABSTRACT:

The diffusive gradients in thin films technique (DGT) was used to measure *in situ* depth profiles of mercury in river and marine sediments at spatial resolution 0.5 cm. The agarose gel was used as diffusive gel in the DGT probes. Two different selective resins, Chelex 100 with iminodiacetic groups and Spheron-Thiol with thiol groups incorporated in the polyacrylamide resin gel were tested. Different capture efficiencies of two adsorbents enable to estimate fractions of mercury bonded in different species in sediment pore water. Mercury concentration obtained by DGT with Spheron-Thiol resin presented very similar results as these obtained after centrifugation. This indicates that DGT with Spheron-Thiol resin concerns total dissolved mercury. The concentration of mercury measured by DGT with Chelex-100 resin was much lower (5-20 times) in the same sediment samples. Chelex-100 has not so high affinity to mercury as Spheron-Thiol and enables to assess the content of only labile mercury species, i.e. inorganic ions and weak complexes. The content of labile mercury species in the river sediment was approximately 20% of the total dissolved mercury in pore water, whereas in marine sediment only 7% of mercury was present as labile species.

Key words: *Diffusive gradients in thin films technique (DGT), mercury, sediment, pore water.*

ANNEXE/BIJLAGE 3 : Méthodes DET et DGT et microélectrodes : DET en DGT methodes en micro-elektroden.

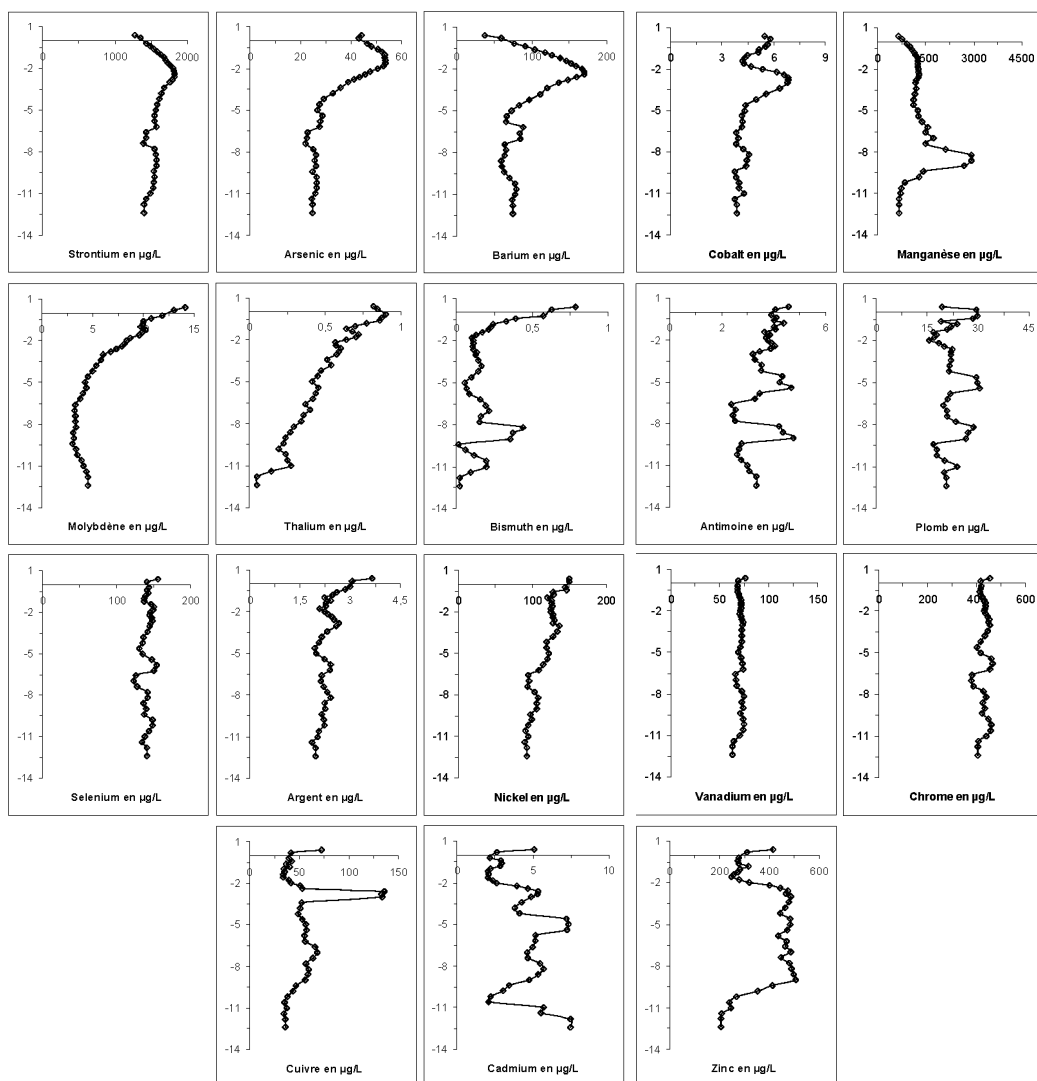
La technique DET (Diffusive Equilibration in Thin film), est une technique de diffusion sur gel récemment mise au point par Davison et al., 1991. Appliquée au compartiment sédimentaire, elle permet d'accéder directement à la concentration des espèces dans l'eau interstitielle. La sonde utilisée permet d'atteindre les profils de concentrations métalliques au voisinage de l'interface eau – sédiment avec une résolution millimétrique /

De DET techniek (Diffusive Equilibration in Thin film) is een diffusietechniek op gel die recent op punt gesteld werd door Davison et al., 1991. Toegepast op het sedimentaire compartiment, biedt ze de mogelijkheid om direct de concentratie van de chemische species in het poriewater te bepalen. De gebruikte sonde maakt het mogelijk de metaalconcentratieprofielen aan het water-sediment interface te bepalen met een millimetrische resolutie.

La technique DGT se distingue de la précédente par la présence de deux couches de gel dont l'une, placée à l'arrière, contient une résine sélective de métaux ou d'autres ions. Dans le cas des résines polaires (anioniques ou cationiques) seules les espèces labiles pourront être mesurées (Davison et Zhang, 1994). Cette technique permet d'accéder aux flux et aux concentrations par calcul. Ces deux méthodes ont été testées en parallèle par les deux laboratoires dans un premier temps sur des sédiments fluviaux reconstitués et sur des sédiments prélevés en mer du Nord. Nous donnons dans les figures 3.1, 3.2 et 3.3 des exemples de résultats obtenus /

De DGT techniek onderscheidt zich van de voorgaande door de aanwezigheid van twee lagen gel waarvan de ene, acheraan geplaatst, een hars bevat dat gevoelig is voor metalen en andere ionen. In het geval van polaire harsen (anionische of cationische) kunnen alleen de labiele soorten gemeten worden (Davison et Zhang, 1994). Deze techniek maakt het mogelijk om toegang te krijgen tot de flux en de concentraties d.m.v. calculatie.

Deze twee methoden werden in parallel getest door twee laboratoria in eerste instantie op hersamengestelde riviersedimenten en op sedimenten genomen uit de Noordzee. In figuren 3.1, 3.2 en 3.3 krijgt u voorbeelden van de behaalde resultaten.



Figure/ *Figuur* 3.1 Variation en fonction de la profondeur (en cm) des teneurs en Sr, As, Ba, Co, Mn, Mo, Ti, Bi, Sb, Se, Ag, Ni, V, Cr, Cu, Cd, et Zn (en µg/L) des eaux interstitielles d'un sédiment reconstitué obtenues par DET-ICPMS. / *Variatie in het gehalte aan Sr, As, Ba, Co, Mn, Mo, Ti, Bi, Sb, Se, Ag, Ni, V, Cr, Cu, Cd, en Zn (in µg/L) in functie van de diepte (in cm), in poriewater bekomen met DET-ICPMS, van een hersamengesteld sediment*

Dans la Figure 3.1 sont reportés les analyses de 18 métaux par ICP-MS à partir d'un gel DET déployé pendant 24 heures dans un sédiment reconstitué. Les profils révèlent des zones localisées de remobilisation (Co, Cu, Ba, Mn) à 3 cm de la surface. Les teneurs sont beaucoup plus élevées que celles rencontrées dans la colonne d'eau.

In Figuur 3.1 is de analyse van 18 metalen weergegeven, bekomen met ICP-MS en vertrekkende van een gel aangebracht in een hersamengesteld sediment. De profielen vertonen gelocaliseerde hermobilisatiezones (Co, Cu, Ba, Mn) op 3 cm van de oppervlakte. De waargenomen gehalten zijn hoger dan deze aangetroffen in de waterkolom

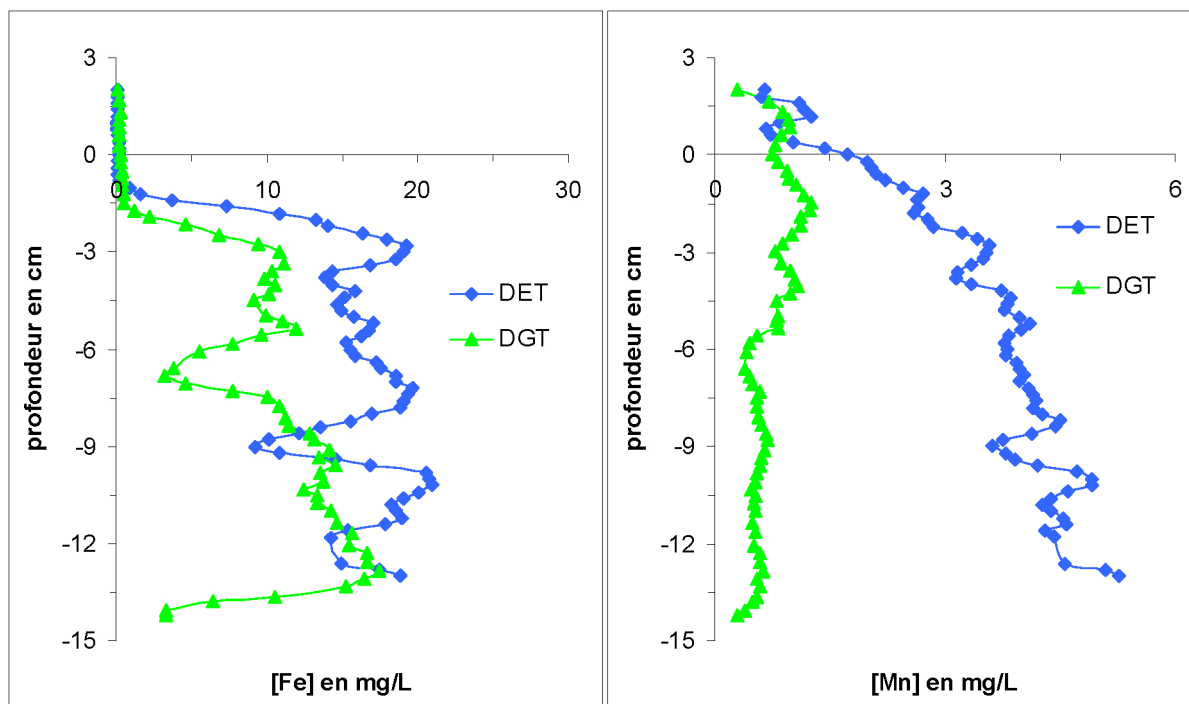


Figure / Figuur 3.2. Comparaison des teneurs en fer et manganèse dissous mesurées par les techniques DGT et DET en fonction de la profondeur d'un sédiment reconstitué.. Vergelijking van de gehalten aan opgelost ijzer en mangaan gemeten met de DGT en DET technieken in functie van de diepte van een hersamengesteld sediment.

Un exemple de comparaison des résultats obtenus par les méthodes DET (gel d'agarose) et DGT (gel de polyacrylamide) appliquées sur un sédiment fluvial reconstitué. Les calculs de flux de fer et manganèse sont effectués pour le DGT et traduits en terme de concentration pour pouvoir être comparés avec les résultats obtenus par la méthode DET (figure 3.2). La haute résolution des profils souligne l'importance de la bioturbation dans les sédiments. Ainsi la micro couche oxydante révélée à 7 cm de profondeur par le DGT se retrouve 2 cm plus bas dans le DET en raison d'une micro niche non horizontale.

Een vergelijkend voorbeeld van de resultaten verkregen via de methoden DET (agarose gel) en DGT (polyacrylamide gel) toegepast op een hersamengesteld riviersediment. De berekeningen van de ijzer- en mangaanflux werden uitgevoerd voor DGT en vertaald in functie van de concentratie om vergelijkingen met resultaten verkregen via de DET methode (fig. 3.2) mogelijk te maken. De hoge resolutie van de profielen onderstreept het belang van de bioturbatie in de sedimenten. Hierdoor blijkt de oxische microlaag die, bij de DGT methode, op 7 cm diepte aan het licht komt, zich bij de DET methode 2 cm lager te bevinden en dat omwille van een niet-horizontale micronis.

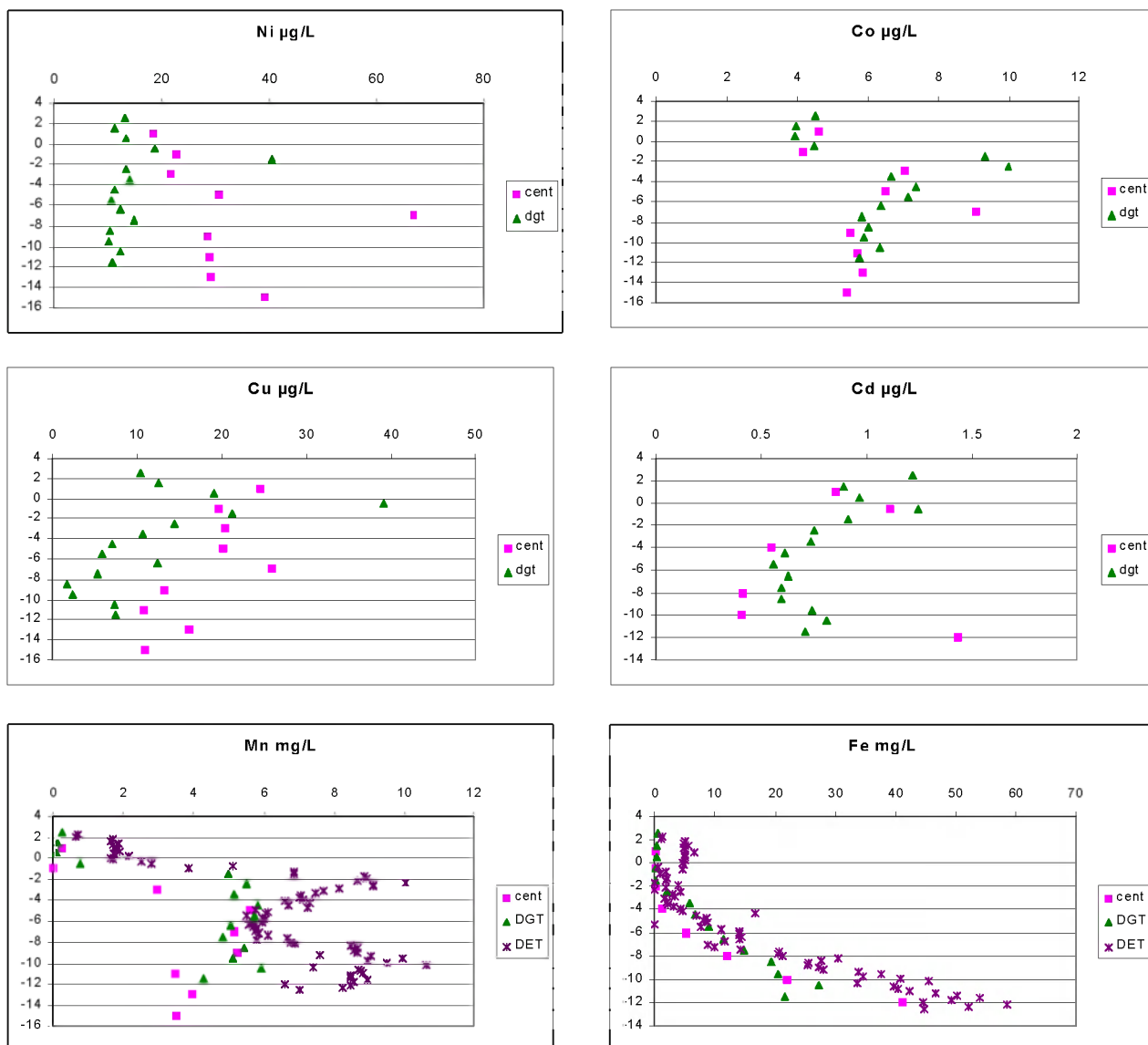
Si les profils du fer dissous sont voisins, ceux du manganèse sont différents. Ceci peut s'expliquer par la différence de nature des gels : les métaux labiles diffusent à travers les gels en polyacrylamide des DGT alors que toutes les formes métalliques s'équilibrent dans les gels en agarose des DET. La présence de complexes comme les substances humiques ou de colloïdes au sein du sédiment peut donc expliquer les différences de concentrations observées. Ainsi la forme labile du manganèse représente de 10 à 30% du métal total dans ce milieu. De plus, la consommation du manganèse libre par les DGT déplace l'équilibre entre les fractions labiles et complexées de ce métal. Le relargage de manganèse par les acides humiques pourrait expliquer les faibles variations de concentration observées par la méthode DGT.

De profielen van opgelost ijzer zijn gelijkaardig, maar deze van mangaan verschillen. Men zal zich herinneren dat alleen de labiele metalen doorheen de polyarylamidegels van de DET's diffunderen, maar daarentegen metalen onder alle vormen tot evenwicht komen in de agarosegels van de DET's. De aanwezigheid van complexen zoals humusstoffen of colloïden in het sediment kan dus de

verschillen in de genoteerde concentraties verklaren. Aldus vertegenwoordigt de labiele vorm van mangaan 10 tot 30% van het totaal aan metaal in dit kunstmatig milieu. Daarenboven verschuift het door de opname van ionair mangaan door de DGT's, het evenwicht tussen de labiele en de gecomplexeerde fracties van dit metaal. Het vrijmaken van ionair vrij mangaan door humuszuren zou een verklaring kunnen zijn voor het meten van constante fluxen door de DGT's.

La figure 3.3 présente les profils des concentrations des métaux Co, Ni, Cu, Cd, Fe et Mn, dans un échantillon de sédiment de la mer du Nord. Les profils d'eau ont été établis aussi bien par des méthodes classiques d'extraction des eaux interstitielles (centrifugation) que par les techniques haute résolution DGT et/ou DET. Les profils montrent une mobilisation des métaux traces au voisinage immédiat de l'interface sédiment /eau. Les concentrations en Co et Cd établies par DGT et centrifugation sont semblables alors que les concentrations en Cu et Ni obtenus par DGT sont inférieures à celles obtenues par centrifugation. Ceci est en faveur d'une complexation de ces métaux par des molécules organiques, ce qui limite la diffusion. Les concentrations en fer et en manganèse ont également été mesurées par la technique DET. Ces résultats révèlent que dans cet échantillon deux zones de mobilisation de Mn existent : une à une profondeur de 2 cm et l'autre à une profondeur de 10 cm. Dans le cas du fer les 3 méthodes donnent des résultats tout à fait comparables

Figuur 3.3 geeft de poriewaterprofielen weer van de sporenmetalen Co, Ni, Cu en Cd en de redoxelementen Fe en Mn in een sedimentstaal van de Noordzee (station 710 bij Zeebrugge). De poriewaterprofielen werden bekomen met zowel de klassieke poriewaterextractiemethode (centrifugatie) als de hoge resolutietechnieken DGT en DET. De profielen tonen een duidelijke mobilisatie van de sporenmetalen juist onder het sediment/ water oppervlak (op ongeveer 2 cm diepte). Voor Co en Cd zijn de concentraties bekomen door DGT en centrifugatie zeer gelijkaardig terwijl de concentraties aan Cu en Ni bekomen door DGT lager zijn dan deze bekomen door centrifugatie. Dit wijst op een complexatie van deze metalen aan organische moleculen waardoor de diffusie belemmerd wordt. Fe en Mn werden ook gemeten met de DET techniek. Deze techniek toont aan dat er in dit staal voor Mn twee zones van mobilisatie zijn: één op 2 cm diepte en één op 10 cm diepte. Fe toont een langzame toename van de concentraties tussen 4 en 16 cm diepte.



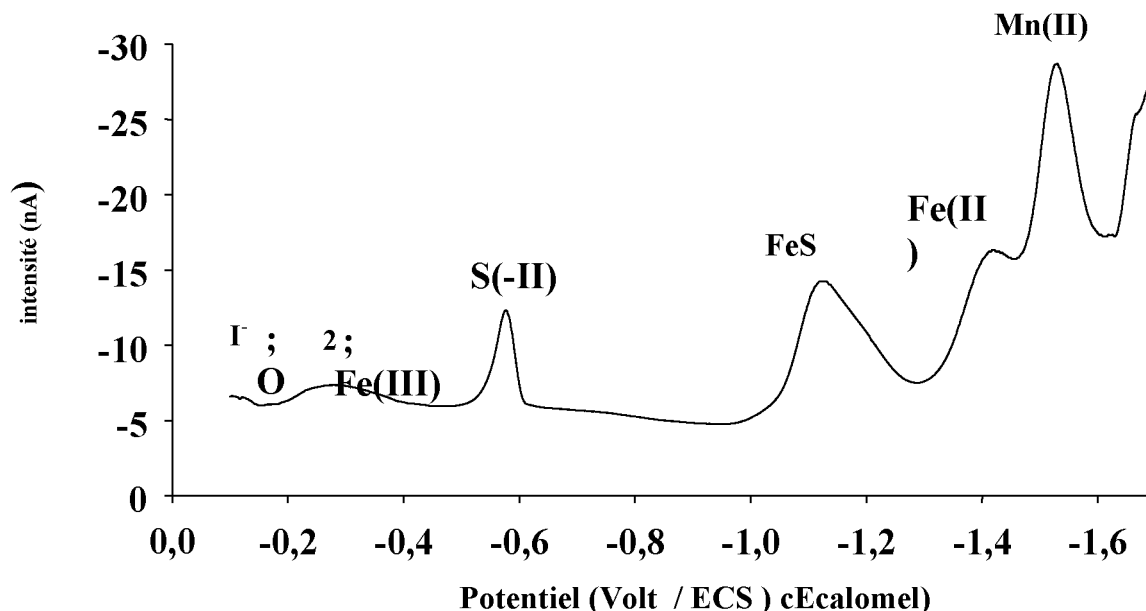
Figure/ Figuur 3.3. Profils de Co, Ni, Cu, Cd, Mn et Fe dans un sédiment de la mer du Nord.
. Poriewaterprofielen van Co, Ni, Cu, Cd, Mn en Fe in een sediment van de Noordzee

Méthodes électrochimiques : microélectrodes

Le développement de microélectrodes est un domaine de recherche qui devrait permettre à terme d'évaluer semi quantitativement la concentration de nombreux éléments de façon *in situ* dans les sédiments. A l'heure actuelle, seules des microélectrodes pour des mesures de pH, de potentiel et d'oxygène sont commercialisées. Nous avons, à ce sujet, testé et utilisé des microélectrodes pour des mesures de teneurs en oxygène dans des sédiments issus de la Lys (à Warneton) avec des résultats très probants et une résolution sub-millimétrique. / *De ontwikkeling van micro-elektroden is een onderzoeksdomein waar het op termijn moet mogelijk maken om de concentratie van een groot aantal elementen in situ in de sedimenten semi-kwantitatief te evalueren. Tegenwoordig, worden enkel de micro-elektroden voor pH metingen van potentiaal en zuurstof gecommercialiseerd. Wij hebben hieromtrent micro-elektroden gebruikt en uitgetest voor het meten van zuurstofgehalten in de sedimenten van de Leie (in Warneton) met veelbelovende resultaten en een sub-millimetrische resolutie.*

De plus, durant ce programme de recherche, nous avons développé des microélectrodes pour des mesures dans les eaux interstitielles de $S(-II)$, Mn^{2+} , et Fe^{2+} , en utilisant les surfaces électroactives suivantes : Au-Hg, Ag-Hg et Ir-Hg à partir des travaux de Luther et de Buffle. Il en ressort que, pour

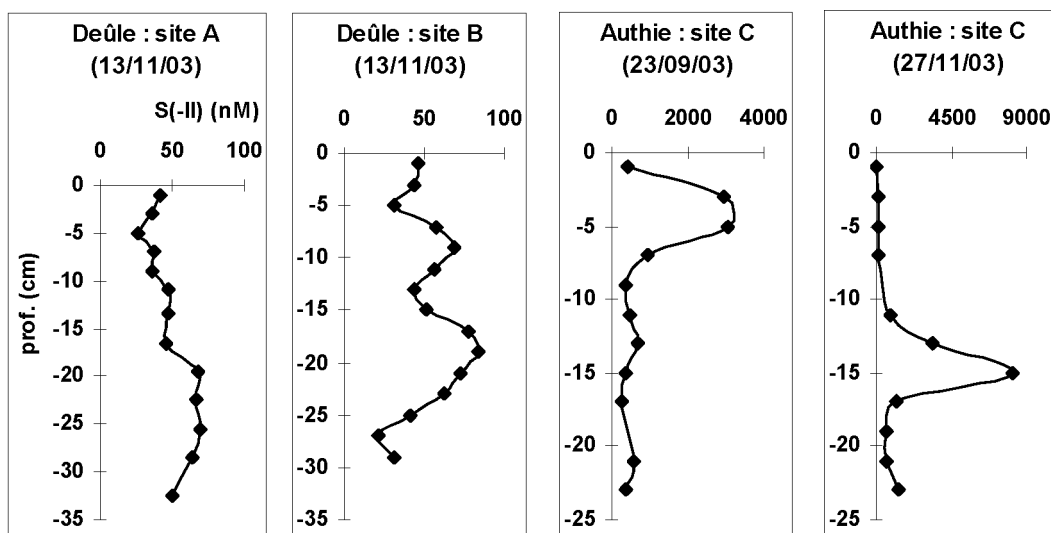
les mesures *in situ* dans les eaux interstitielles, le substrat Ag-Hg est le plus performant (figure 3.4). / Bovendien, tijdens dit onderzoeksprogramma, hebben wij een micro-elektrode ontwikkeld voor het uitvoeren van metingen in poriewater van S(-II), Mn^{2+} en Fe^{2+} gebruik makend van volgende elektro-actieve oppervlakten: Au-Hg, Ag-Hg en Ir-Hg vertrekkend van werken van Luther en Buffle. Daaruit blijkt dat voor *in situ* metingen in poriewater, het substrate Ag-Hg het meest performant is (figuur 3.4).



Figure/ Figuur 3.4. Analyse voltamétrique dans un sédiment de la baie de l'Authie (microélectrode Ag-Hg)./ Voltametrische analyse van een sediment in de baai van de Authie.

La voltampérométrie en redissolution cathodique permet d'estimer les concentrations en soufre réduit dans la phase liquide. Etant donné le manque actuel de sensibilité des microélectrodes, ainsi que leur stabilité limitée, il a été décidé d'extraire les eaux interstitielles par centrifugation après carottage et d'analyser les sulfures à l'aide de l'électrode classique à goutte de mercure. En effet, le rôle des sulfures dans le cycle des contaminants métalliques est essentiel et ce paramètre constitue un indicateur pour l'activité des bactéries sulfato-réductrices et la disponibilité des métaux présents à l'état de traces. Quatre profils sont donnés en exemple dans la figure 3.5.

De voltamperometrie in cathodische redissolutie laat toe de concentraties van gereduceerd zwavel in de vloeibare fase, te schatten. Gezien de onvoldoende gevoeligheid van de huidige elektroden, alsook hun beperkte stabiliteit, werd er beslist het poriewater d.m.v. centrifugatie uit de stalen te halen en de sulfiden te ontleden met behulp van de klassieke elektrode met kwikdruppel. De rol van de sulfiden in de cyclus van de metalen is inderdaad essentieel en deze parameter is dan ook een indicator voor de activiteit van de sulfide-reducerende bacteriën en de beschikbaarheid van metalen te vinden op spoorniveau.



Figure/Figuur 3.5: Profils de concentration (nM) du soufre réduit dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires prélevées dans l'estuaire de l'Authie et le canal de la Deûle. (site A) : point de prélèvement situé en face du hangar de l'usine Métaleurop ; Deûle (site B) : point de prélèvement situé en amont (environ 300 m) de l'usine Métaleurop ; Authie (site C) : point de prélèvement situé sur la vasière nord de l'estuaire de l'Authie (salinité : 20 psu).

Concentratieprofielen (nM) van gereduceerd zwavel in het poriewater van sedimentaire stalen genomen in het estuarium van de Authie en het kanaal van de Deule. Deule (site A): staalnamepunt ligt tegenover de opslagruimte van de fabriek Métaleurop ; Deule (site B): staalnamepunt ligt (ongeveer 300 m) stroomopwaarts van de fabriek Métaleurop ; Authie (site C) : staalnamepunt ligt in het noordelijke slik van het estuarium van de Authie (zoutgehalte: 20 psu)

Néanmoins, ces capteurs ne sont à ce jour pas très sensibles et leur surface tend à évoluer dans le temps en raison de la nature même de l'électrode (diffusion progressive de Hg dans Ag) et de la matrice sédimentaire (phénomènes d'abrasion et d'adsorption de composés organiques et de colloïdes). Ainsi, pour améliorer la détection limite, des électrodes de type fil ont été testées à la place des surfaces de type disque. Les résultats sont convaincants en solution mais pour le sédiment, une surface de type bande serait nécessaire d'être envisagés. D'autre part, pour protéger la surface électroactive, des dépôt de gel d'agarose ont été entrepris. Les premiers résultats sont encourageants mais se doivent d'être poursuivi avec d'autres gels d'épaisseurs plus fines que quelques centaines de μm .

Enfin, les premières intercalibrations sur Mn^{2+} avec des DET et des extractions classiques d'eau interstitielle (suivies par une analyse ICP-AES) permettent de valider partiellement les performances des microélectrodes même si les profils ne sont pas complètement identiques

Deze receptoren zijn op dit ogenblik echter nog niet erg gevoelig en hun oppervlakte zal op termijn nog evolueren omwille van de aard zelf van de elektrode (progressieve diffusie van Hg in Ag) en van de sedimentaire matrix (abrasiefenomenen en fenomenen van absorptie van organisische stoffen en colloïden). Daarom werden, ter verbetering van de detectielimiet, draadelektroden getest i.p.v. schijftypes. De resultaten zijn overtuigend als oplossing maar voor het sediment zal het nodig zijn om een oppervlak van het bandtype te overwegen. Anderzijds, om het elektroactieve oppervlak te beschermen, werd depositie van agarosegel getest. De resultaten zijn bemoedigend maar moeten vervolgd worden met gels met een dikte die fijner is dan enkele honderstend van μm .

Tenslotte, bieden de eerste intercalibraties op Mn^{2+} met DET en klassieke extracties van poriewater (gevolgd door een ICP-AES analyse) de mogelijkheid om de prestaties van de microelektroden, zelfs al zijn de profielen niet volledig identiek, gedeeltelijk te valideren.

Préalablement aux études sur les rivières transfrontalières une expérience de terrain préliminaire a été exécutée dans le Rupel. Le but de cette étude était de réaliser une expérience d'intercalibration entre les deux laboratoires sur des carottes réelles. Ce site a été choisi en raison de la facilité d'accès pour le prélèvement des sédiments, sédiments qui ont de plus des caractéristiques très proches de celles des sédiments étudiés dans ce programme. De cette étude résulte une publication « Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel River (Belgium) using DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) » acceptée pour publication dans la revue « Water, Air and Soil Pollution »

Voorafgaand aan de studies op de grensoverschrijdende rivieren werd er een preliminair veldexperiment op de Rupel uitgevoerd. Het doel van deze studie was het verrichten van een intercalibratieexperiment tussen de twee labos op reële stalen. De Rupel werd als site uitgekozen daar de sedimenten kwa karakteristieken sterk gelijken op deze van het studiegebied en de site als getijdeplaat gemakkelijk toegankelijk is. Uit deze studie volgde volgende publicatie "Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel River (Belgium) using DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques" "Water, Air and Soil Pollution", in press.

DETERMINATION OF HIGH RESOLUTION PORE WATER PROFILES OF TRACE METALS IN SEDIMENTS OF THE RUPEL RIVER (BELGIUM) USING DET (DIFFUSIVE EQUILIBRIUM IN THIN FILMS) AND DGT (DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS) TECHNIQUES

M. Leermakers¹, Y. Gao¹, C. Gabelle², S. Lojen³, M. Wartel², W. Baeyens¹

1. Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium

2. Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, ELICO (UMR CNRS 8013), Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât C8 (2ème étage), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

3. J. Stefan Institute, Department of Environmental Science, Ljubljana, Slovenia

Abstract

The techniques of diffusional equilibrium in thin films (DET) and diffusional gradients in thin films (DGT) were used to obtain high resolution pore water profiles of total dissolved and labile trace (mobilizable) metals in the sediments of the Rupel River, Belgium. DGT measures labile metal species in situ by immobilizing them on a resin gel after diffusion through a diffusive gel whereas for DET an equilibrium is established between the DET gel and the pore water. Concentrations of Pb and Zn obtained by DGT were in good agreement with the results obtained by centrifugation, and thus were well buffered by rapid equilibrium with the solid phase, whereas Fe, Mn and Cd were very tightly bound to the sediment phase and large differences were observed between the labile and the total metal concentrations. Cu, Zn, Co and Ni show intermediated behavior.

Good correlations were found between the profiles of As and Fe and Mn and Co for DET as well as DGT showing a close link between the geochemical behavior of these elements. Cu, Zn, Pb and Cd are also influenced by the reductive mobilization of Fe and Mn oxides but are also closely linked to the bacterial degradation of organic matter in the surface sediments as to the precipitation of metal sulfides in the deeper layers.

Keywords: trace metals, chemical speciation, DGT, DET, pore water, sediments

Mesures « in situ » de concentrations de contaminants par utilisation de microélectrodes/ 'In-situ' metingen van concentraties van contaminanten gebruik makend van microelectroden.

Les travaux de faisabilité de cette technique ont été menés en collaboration avec le Rudjer Boskovic Institut de Zagreb et ont donné lieu à une publication dans la revue **Electroanalysis** (voir ci-dessous) / De werken m.b.t. toepasbaarheid van deze techniek werden uitgevoerd in samenwerking met het Rudjer Boskovic Instituut in Zagreb en monden uit in een publicatie in het tijdschrift **Electroanalysis** (zie hieronder)

Solid Microelectrodes for In Situ Voltammetric Measurements

Ivanka Pižeta,^{a,*} Gabriel Billon,^b Jean-Claude Fischer,^b Michel Wartel^b

^a Center for Marine and Environmental Research, Ruder Bosković Institute, P. O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

* e-mail: pizeta@rudjer.irb.hr

^b Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Bât C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France – UMR CNRS 8013

Received: June 3, 2002

Final version: September 26, 2002

Abstract

Solid Au and Ag microelectrodes for both, model, and in situ voltammetric measurements, have been designed and tested. Amalgamation procedure and the parameters of measurement procedure are discussed. Differences between gold and silver electrodes were studied. Silver electrodes showed more stable behavior and were used prevalently for calibration and in situ measurements. Calibration of a 30- μm diameter Ag electrode for Mn(II), Fe(II), I(–I) and S(–II) showed good linearity with reasonable confidence intervals, necessary for quantification of the signals obtained in situ, with average sensitivity of 0.05, 0.01, 0.16 and 1.10 nA/($\mu\text{mol L}^{-1}$) and minimal detection limit of 3.5, 28, 0.3 and 0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Additional checking of the electrode sensitivity with the reduction peaks of oxygen is proposed.

Keywords: Microelectrode, In situ, Voltammetry, Mn(II), Fe(II), I(–I), S(–II)

ANNEXE/ BIJLAGE 4: La solidification du sédiment:/ De verharding van het sediment:

Dans un premier temps il était nécessaire de développer une méthode adéquate de préparation d'échantillons en forme stable et apte à l'analyse de haute résolution comme par exemple LA-ICPMS tout en gardant la stratification verticale. Deux techniques de traitement préalable ont été testées: "solidification" du sédiment en utilisant le polyéthylèneglycol (PEG) d'une part et "solidification" du sédiment dans une résine de polyester d'autre part.

La solidification du sédiment avec le PEG entraîne un échange diffus entre l'eau interstitielle et le PEG. Après cet échange l'échantillon est lyophilisé et le PEG forme des liaisons entre les grains de sédiment. Afin d'accélérer la diffusion la réaction est effectuée à 50°C. La méthode est très lente (3 à 6 semaines sont habituellement nécessaires pour un échange complet, durée qui dépend également de la porosité du sédiment). La concentration de PEG doit être optimisée pour chaque type de sédiment. En utilisant une concentration en PEG de 20% et un temps d'échange de 3 semaines, de bons résultats sont obtenus pour les sédiments sableux. Les sédiments vaseux restent partiellement poudreux et friables et de ce fait difficiles à traiter.

La deuxième méthode consiste en une solidification du sédiment par une résine de polyester. Cette résine n'étant pas compatible avec l'eau, cette méthode ne peut être exécutée que sur un sédiment lyophilisé ou sur un sédiment où l'eau interstitielle est remplacée par de l'acétone (cette méthode est comparable à l'échange diffus avec PEG). Nos tests ont été effectués sur des sédiments lyophilisés.

Les carottes sédimentaires ont été dédoublées: une partie a été utilisée pour la méthode d'analyse classique (digestion acide), tandis que l'autre partie était utilisée pour une imprégnation de polyester.

La résine polyester est délayée avec de l'acétone afin de faciliter la diffusion dans le sédiment. Pour les sédiments marins 10% d'acétone se sont avérés suffisants, les sédiments d'eau douce demandaient 20%. La concentration du produit d'endurcissement doit encore être optimisée. Pour les sédiments d'eau douce une plus faible concentration du produit d'endurcissement et un temps d'imprégnation sous vide plus long sont préférables pour la solidification complète du sédiment.

Des échantillons des matériaux de référence de sédiments ont été pré-traités de la même manière (NIST 1646, MESS-2, BCR 146).

Après une solidification complète, les échantillons ont été sectionnés en morceaux appropriés pour l'introduction dans la cellule de mesure de LA-ICPMS. L'utilisation des standards classiques (standard verre NIST 610) conduit à une surestimation des concentrations métalliques. De meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un sédiment "solidifié" par une résine de polyester comme matériel de référence. Les résultats obtenus par la méthode LA-ICPMS seront comparés à ceux obtenus par d'autres techniques alternatives tels que microdril-ICPMS et XRF.

In eerste instantie was het noodzakelijk om een adequate methode te ontwikkelen om de stalen voor te bereiden in een stabiele vorm geschikt voor analyse met hoge resolutie zoals bijvoorbeeld LA-ICPMS, terwijl de verticale stratificatie behouden blijft. Twee voorbehandelingstechnieken werden uitgetest: verharding van het sediment met polyethyleenglycol (PEG) enerzijds en anderzijds verharding van het sediment in een polyesterhars.

De verharding van het sediment met PEG omvat een diffusieve uitwisseling van poriewater met PEG. Na de uitwisseling wordt het staal gelyofiliseerd en zorgt de PEG voor hechte bindingen tussen de sedimentkorrels. Om de diffusie te versnellen wordt de reactie uitgevoerd bij 50°C. De methode is zeer traag. Gewoonlijk zijn er 3 tot 6 weken nodig voor een volledige uitwisseling afhankelijk van de porositeit van het sediment. Ook de concentratie aan PEG dient te worden geoptimaliseerd voor elk type sediment. Met een PEG concentratie van 20% en een uitwisselingstijd van 3 weken, werden enkel goede resultaten bekomen met zanderige sedimenten. Voor modderige sedimenten bleef het sediment gedeeltelijk poederig en bros en moeilijk verder te verwerken.

De tweede methode omvat het verharden van het sediment in een polyester hars. Daar het hars niet compatibel is met water dient de methode te worden uitgevoerd op gelyofiliseerd sediment of op een sediment waarbij het poriewater vervangen werd door aceton (de methode is vergelijkbaar met de diffusieve uitwisseling met PEG). Onze testen werden uitgevoerd op gelyofiliseerde sedimenten.

De sedimentboorkernen werden vertikaal in 2 gesplitst: één helft werd gebruikt voor de klassieke analysemethode (zuurdigestie), de tweede helft werd gebruikt voor polyester impregnatie.

Het polyesterhars wordt verdund met aceton om de diffusie in het sediment te vergemakkelijken. Voor mariene sedimenten bleek 10% aceton voldoende; voor zoetwater sedimenten 20%. De concentratie aan verharder moet ook geoptimaliseerd worden. Voor zoetwater sedimenten kan men

best een lagere concentratie aan verharder gebruiken en langere vacuumimpregnatietijden om het sediment volledig te verharden.

Naast de stalen werden ook referentiematerialen van sedimenten op de zelfde manier voorbehandeld (NIST 1646, MESS-2, BCR 146).

Na volledige verharding worden de stalen met een diamandslijpschijf in secties gesneden die geschikt zijn voor introductie in de meetcel van de LA-ICPMS.

Bij de analyse van de stalen met LA-ICPMS bleek dat de klassiek gebruikte referentiestandaarden voor de LA-ICPMS (glasstandaard NIST 610) resulteren in een duidelijke overschatting van de concentraties. Betere resultaten werden bekomen door het gebruik maken van een in polyester verhard sediment referentiemateriaal. Door vergelijking van de LA-ICPMS resultaten met alternatieve technieken zoals microdrill-ICPMS en XRF zullen we nagaan of de concentratieprofielen reëel zijn.

ANNEXE / BIJLAGE 5 : Modélisation: *Modellisatie*:

Dans le cadre du projet STARDUST, et sur la base des données de terrain accumulées avec différentes méthodes, il est envisagé d'effectuer des travaux de modélisation diagenétique. Dans cette optique, des contacts ont été pris avec F. Meysman (NIOO, Yerseke, Pays-Bas) qui travaille actuellement sur un modèle de diagenèse précoce (Meysman et al., In press).

Dans une première étape, le travail de modélisation sera appliqué uniquement en eau douce. Des paramètres de base seront utilisés afin d'ajuster au mieux les équations de transferts verticaux. Pour ce faire, il est envisagé de travailler sur les profils de porosité, de carbone organique, et sur les échanges de substances dissoutes relativement peu réactives afin d'ajuster certains paramètres qui ont une importance majeure sur les transferts de matière organique dans les sédiments superficiels. On peut citer par exemple la proportion des différentes fractions de matière organique (rapidement dégradable, lentement dégradable, réfractaire) avec pour chacune des compositions (rapport C/N) et des cinétiques de dégradation propres. Il en est de même pour l'influence de la bioturbation, pour laquelle la formulation sera adaptée. Ces paramètres et bien d'autres (taux d'accumulation, ...) seront ajustés pour reproduire les profils de carbone organique et de porosité dans les sédiments superficiels.

En plus d'une première étape nécessaire à la poursuite du travail de modélisation, ces estimations permettront d'ajuster les transferts physiques dans le modèle et éventuellement de mettre en évidence l'intérêt de quelques analyses supplémentaires. Par exemple, un nombre important de formulations nécessite une estimation de certains paramètres à une profondeur pour laquelle la variation est négligeable, et peut être assimilée à la limite de cette valeur lorsque la profondeur tend vers l'infini. Cette profondeur, variable d'un site à l'autre, est principalement gouvernée par l'oscillation des conditions rédox dans les sédiments, et les transferts verticaux de matière organique.

Par la suite, les différentes réactions d'oxydo-réduction, d'adsorption / désorption, ... seront prises en compte afin de parvenir à un ajustement aussi proche que possible des valeurs mesurées, en estimant que l'hypothèse de l'état stable est vérifiée. Ces travaux seront effectués sur la base de valeurs provenant d'une seule station, pour une date fixée.

In het kader van het STARDUST project, en op basis van de via diverse methoden op het terrein verzamelde gegevens, wordt er overwogen om diagenetisch modelisatiewerk uit te voeren. In deze optiek werden er contacten gelegd met F. Meysman (NIOO, Yerseke, Nederland) die momenteel werkt op zo'n vroeg diagenese model (Meysman en al., In press).

In een eerste fase zal dit modelisatiewerk enkel toegepast worden voor zoet water. De basisparameters zullen gebruikt worden voor het zo goed mogelijk op punt stellen van de verticale transportvergelijkingen. Om dit te bereiken wordt er overwogen om te werken op de profielen van porositeit en van organische koolstof, en op de uitwisseling van weinig reactieve opgeloste substanties om zodanig een aantal parameters die een belangrijke invloed hebben op het transport van organische stoffen in superficiële sedimenten op punt te stellen. Men kan hier als voorbeeld de fracties aan organische stoffen (snel afbreekbaar, traag afbreekbaar, refractair) vermelden met voor elk de samenstelling (verhouding C/N) en de eigen kinetische afbraak. Dit geldt eveneens voor de invloed van de bioturbatie waarvoor de formule aangepast zal worden. Deze parameters alsook anderen (accumulatiegehalte, ...) zullen op punt gesteld worden om de profielen van organisch koolstof en porositeit in de oppervlakesedimenten weer te geven.

Behalve dat dit een eerste stap is, noodzakelijk voor het verderzetten van het modelisatiewerk, zullen deze berekeningen het mogelijk maken om het conservatief, fysisch transport in het model bij te sturen en eventueel ook de noodzaak van bijkomende analyses aan het licht brengen. Bijvoorbeeld, een belangrijk aantal vergelijkingen vereist dat een schatting wordt gemaakt van een aantal parameters op een diepte waar de variatie ervan verwaarloosbaar is en mag geassimileerd worden met de limietwaarde op oneindige diepte. Deze diepte, verschillend tussen sites, is voornamelijk het gevolg van schommelingen in de redoxcondities van de sedimenten alsook van de verticale transfers van de organische stoffen.

Vervolgens zullen de verschillende redox, adsorptie/desorptie, ... reacties in aanmerking genomen worden om zo dicht mogelijk de gemeten waarden te benaderen, ervan uitgaande dat de stationaire toestandshypothese gerechtvaardigd is. Deze simulaties zullen uitgevoerd worden op basis van de metingen van één enkel station dat gedetailleerd zal beschreven worden.

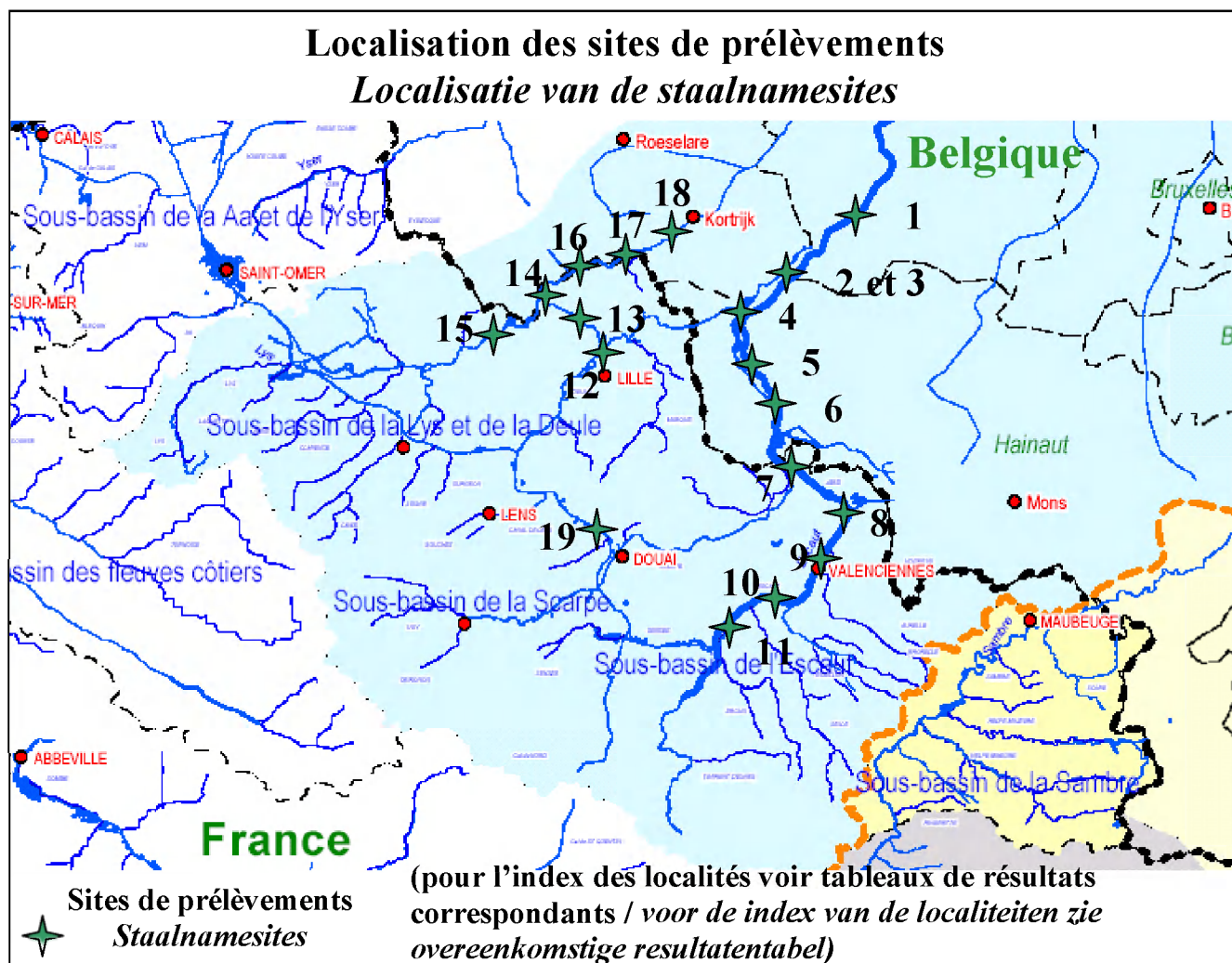
ANNEXE /BIJLAGE 6 :Etude prospective de l'état de contamination des eaux et sédiments de l'Escaut, l'Espierre, la Lys, la Deûle / *Propectieve studie omtrent de staat van vervuiling van water en sedimenten van de Schelde, de Espierre, de Leie, de Deule*

Les premiers travaux ont porté sur / *De eerste werken betroffen:*

- l'étude de la qualité des sédiments de l'Escaut, l'Espierre, la Lys, la Deûle
de studie van de kwaliteit van de sedimenten van de Schelde, de Espierre, de Leie, de Deule.

Les campagnes de prélèvements de sédiments et d'eaux se sont déroulées les 23 et 24 octobre 2003. Une équipe de 7 personnes, composée des membres de l'USTL et de la VUB, travaillant ensemble ou par petits groupes selon la nécessité du moment, a effectué des prélèvements de carottes sédimentaires dans 19 sites différents. Les sédiments ont été prélevés, près des berges ou au centre de la rivière à partir d'un pont, à l'aide d'une benne de type shipek. Etant donné qu'il était matériellement difficile (pas assez de slipways disponibles) de prélever dans un laps de temps relativement court un nombre suffisant de carottes, l'utilisation de bateau a été rejetée. Le but était effectivement de recueillir des carottes prélevées dans des sites très variés afin de pouvoir, après analyse, mieux préciser la localisation définitive des sites ateliers. La localisation des sites de prélèvement est donnée figure 6.1. ('Les sites de prélèvement ont été déterminés à l'avance après consultation de données venant de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et du VMM (Vlaamse Milieumaatschappij)). Les eaux sont analysées par ICP-MS et les sédiments par ICP-AES après séchage sous hotte à flux laminaire et digestion par un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique. Les résultats sont donnés dans les tableaux 6.1 et la figure 6.2 et comparés pour certains aux valeurs tirées du site internet de l'Agence de l'Eau Artois Picardie et de VMM.

De staalnamecampagnes van sedimenten en water hadden plaats op 23 en 24 oktober 2003. Een ploeg van 7 personen, samengesteld uit mensen van USTL en VUB, samenwerkend of opgesplitst in kleinere groepen al naargelang de noodzakelijkheid op het ogenblik zelf, hebben op 19 verschillende plaatsen sedimentstalen genomen. De stalen van sedimenten werden genomen dicht bij de berm of in het midden van de rivier vanop een brug, met behulp van een grijper van het type shipek. Aangezien het materieel zeer moeilijk was (onvoldoende slipways aanwezig) om binnen een korte tijdsspanne de nodige stalen te verzamelen, werd er geen boot gebruikt. De bedoeling was immers stalen te nemen op zeer gevarieerde sites zodat na analyse ervan, de definitieve staalnameplaatsen bepaald kunnen worden. De localisatie van de staalnamesites wordt gegeven in figuur 6.1. (Deze sites waren vooraf vastgelegd na consultatie van gegevens afkomstig van het Agence de l'Eau Artois-Picardie en van VMM (Vlaamse Milieumaatschappij)). Het water wordt geanalyseerd door ICP-MS en de sedimenten door ICP-AES na droging onder zuigkap met laminaire flux en digestie door een mengsel van salpeterzuur, zoutzuur en fluorwaterstof. De resultaten worden gegeven in tabellen 6.1 en 6.2 en voor sommigen vergeleken met waarden teruggevonden op de website van het Agence de l'Eau Artois Picardie en van de VMM.



Figure/Figuur 6.1 : Localisation des sites de prélèvements / Localisatie van de staalnamesites

point n° <i>punt nr</i>	Localité <i>Plaats</i>	Canal/ <i>Kanaal</i>	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/l)/ <i>opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom (µg/l)</i>									MES (mg/l)
			Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Mn	Fe	
1	Oudenarde	Escaut	0,06	0,74	11,57	5,02	0,86	0,43	0,86	147,5	88,6	19,7
2	Avelgem	Escaut	0,19	1,03	15,28	4,81	1,51	0,67	0,79	121,1	202,9	26,9
3	Avelgem	Escaut	0,03	1,05	15,27	4,71	0,83	1,00	0,77	123,0	148,1	27,4
4	Spiere-Helkijn	Espierre	0,02	0,61	9,79	3,81	0,71	0,56	0,70	94,0	265	11,0
5	Helkijn	Escaut	0,04	1,50	17,86	4,59	1,51	0,87	0,77	120,1	121	25,3
6	Antoing	Escaut	0,05	0,74	19,74	4,14	1,38	0,40	0,65	74,1	19,2	69,2
7	Mortagne du Nord	Escaut	0,07	0,90	19,65	4,07	1,11	0,18	0,60	79,0	24,1	21,3
8	Vieux-Condé	Escaut	0,02	0,53	10,67	3,69	0,98	0,49	0,53	74,2	21,4	29,2
9	Bruay s/ escaut	Escaut	0,02	1,80	11,65	3,77	0,94	0,50	0,56	47,3	25,4	40,1
10	Lourches	Escaut	0,02	0,74	13,24	2,86	0,72	0,40	0,36	24,0	7,6	22,0
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	0,03	0,78	9,11	2,46	0,78	0,29	0,36	20,0	8,4	6,8
12	Haubourdin	Deule	0,19	10,8	44,75	4,87	1,42	0,20	1,67	17,93	21,00	5,3
13	Quesnoy/Deule	Deule	0,02	4,96	21,86	10,76	2,13	0,30	0,61	72,90	36,70	6,7
14	Deulemont	Deule	0,03	2,55	43,29	8,92	1,47	0,22	1,31	73,00	48,20	18,3
15	Ploegstert	Lys	0,03	2,07	16,58	8,59	1,36	0,22	1,33	51,75	40,35	2,0
16	Warneton	Lys	0,04	2,39	27,15	7,53	1,23	0,24	1,62	56,55	35,55	18,6
17	Werwick	Lys	0,06	6,34	39,90	7,90	2,29	0,48	1,69	66,20	44,70	12,3
18	Menen	Lys	0,06	3,22	31,59	9,06	1,66	0,27	1,34	72,70	32,40	20,0

Tableau/Tabel 6.1 : Concentrations métalliques dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées
Metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren

point n° <i>punt nr</i>	Localité <i>Plaats</i>	Canal/ <i>Kanaal</i>	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/l)/ <i>opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom (µg/l)</i>									
			Be	V	Mo	Tl	As	Se	Al	Ag	Sn	
1	Oudenarde	Escaut	0,004	3,69	3,39	0,006	1,56	0,93	2,28	0,013	0,118	1,21
3	Avelgem	Escaut	0,008	3,48	3,48	0,001	1,71	0,62	2,48	0,012	0,116	2,21
4	Spiere-Helkijn	Espierre	0,007	3,18	3,47	0,002	1,40	0,31	2,49	0,008	0,123	0,78
5	Helkijn	Escaut	0,007	5,63	5,02	0,005	1,58	1,01	2,33	0,013	0,161	0,63
6	Antoing	Escaut	0,018	3,56	4,59	0,016	1,35	0,77	2,30	0,01	0,17	0,60
7	Mortagne du Nord	Escaut	0,008	3,43	4,05	0,012	1,38	1,10	4,14	0,008	0,173	0,52
8	Vieux-Condé	Escaut	0,005	4,02	4,80	0,01	1,31	1,02	4,82	0,01	0,133	0,66
9	Bruay s/ escaut	Escaut	0,006	1,70	1,73	0,005	1,12	0,83	1,90	0,006	0,137	0,60
10	Lourches	Escaut	0,007	1,22	1,78	0,017	0,82	0,71	2,58	0,011	0,164	0,32
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	0,009	0,81	2,06	0,012	0,66	0,55	2,10	0,008	0,214	0,24
12	Haubourdin	Deule	0,007	1,63	1,52	8,408	3,16	1,87	1,60	0,005	0,161	4,00
13	Quesnoy/Deule	Deule	0,014	2,40	2,62	2,933	3,40	2,99	2,67	0,019	0,216	3,93
14	Deulemont	Deule	0,012	2,26	2,27	3,848	3,50	2,16	2,90	0,018	0,273	3,68
15	Ploegstert	Lys	0,002	2,72	23,72	0,087	1,43	1,61	5,26	0,011	0,374	1,57
16	Warneton	Lys	0,01	2,92	10,21	2,579	3,13	2,57	2,05	0,012	0,322	3,03
			0,009	2,69	11,27	2,57	3,47	1,96	1,69	0,022	0,243	3,76
17	Werwick	Lys	0,006	3,16	9,04	2,033	3,60	1,82	3,92	0,016	0,208	3,77
18	Menen	Lys	0,004	3,69	3,39	0,006	1,56	0,93	2,28	0,013	0,118	1,21

Tableau/Tabel 6.1 (suite/vervolg) : Concentrations métalliques dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées
Metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren

point n° <i>punt nr</i>	Localité <i>Plaats</i>	Canal/ <i>Kanaal</i>	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/l)/ <i>opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom (µg/l)</i>									Hf
			Ba	W	Th	U	La	Ce	Nd	Ho	Yb	
1	Oudenarde	Escaut	35,4	0,205	0,033	1,27	0,007	0,02	0,018	0,004	0,009	0,019
3	Avelgem	Escaut	43,5	0,163	0,025	1,276	0,009	0,023	0,016	0,002	0,007	0,027
4	Spiere-Helkijn	Espierre	24,4	0,154	0,021	0,942	0,009	0,017	0,013	0,002	0,005	0,008
5	Helkijn	Escaut	37,3	0,2	0,015	1,439	0,011	0,023	0,016	0,002	0,006	0,009
6	Antoing	Escaut	36,0	0,2	0,015	1,4	0,012	0,026	0,018	0,003	0,006	0,009
7	Mortagne du Nord	Escaut	36,9	0,25	0,015	1,332	0,013	0,032	0,021	0,003	0,007	0,009
8	Vieux-Condé	Escaut	33,6	0,123	0,012	1,281	0,02	0,04	0,019	0,002	0,004	0,006
9	Bruay s/ escaut	Escaut	36,2	0,124	0,01	1,089	0,008	0,014	0,007	0,001	0,003	0,006
10	Lourches	Escaut	46,3	0,033	0,006	1,009	0,011	0,022	0,009	0,001	0,003	0,003
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	36,1	0,014	0,006	0,874	0,006	0,011	0,006	0,001	0,002	0,003
12	Haubourdin	Deule	25,2	0,503	0,011	1,04	0,005	0,029	0,05	0,009	0,017	0,007
13	Quesnoy/Deule	Deule	25,6	0,38	0,012	1,223	0,007	0,01	0,021	0,004	0,005	0,008
14	Deulemont	Deule	25,8	0,318	0,014	1,305	0,009	0,015	0,023	0,004	0,006	0,008
15	Ploegstert	Lys	32,9	0,298	0,012	0,988	0,018	0,043	0,015	0,001	0,004	0,007
16	Warneton	Lys	27,4	0,266	0,013	1,234	0,005	0,007	0,014	0,003	0,005	0,006
17	Werwick	Lys	29,8	0,281	0,007	1,197	0,022	0,038	0,028	0,003	0,007	0,006
18	Menen	Lys	28,6	0,455	0,005	1,242	0,012	0,021	0,019	0,003	0,006	0,007

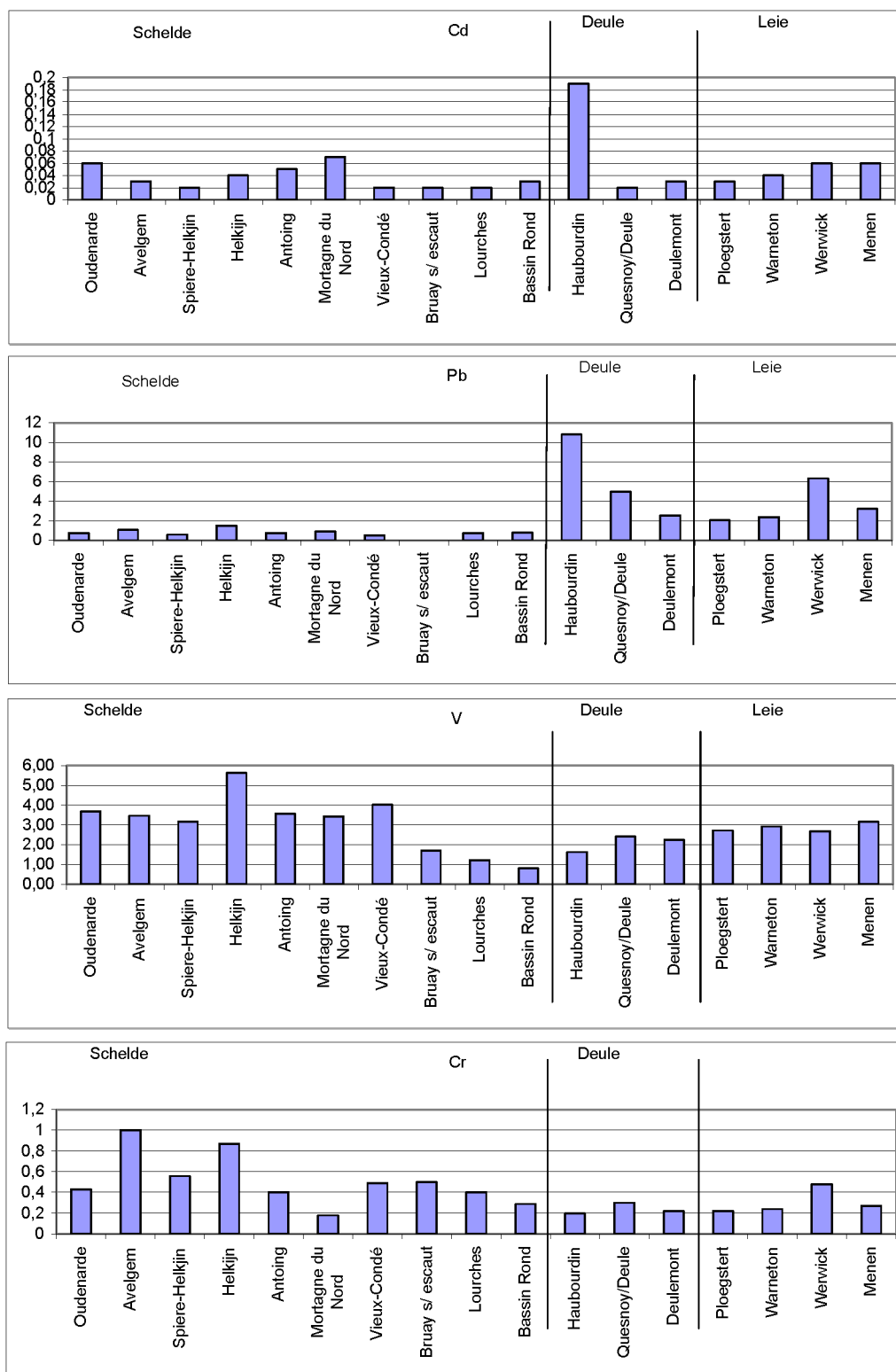
Tableau/Tabel 6.1 (suite/vervolg) : Concentrations métalliques dissous dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées
Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren

point n° <i>punt nr</i>	Localité <i>Plaats</i>	Canal/ <i>Kanaal</i>	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/l)/ <i>opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom (µg/l)</i>							
			Ca	K	Mg	Na	P	S	S	Sr
1	Oudenarde	Escaut	131,6	12,99	12,64	63,24	0,4081	34,43	6,351	0,6322
3	Avelgem	Escaut	137	14,8	13,78	68,73	0,5319	37,64	6,843	0,6644
4	Spiere-Helkijn	Espierre	104	9,736	10,09	40,06	0,2064	27,23	3,164	0,51
5	Helkijn	Escaut	138	11,9	12,43	51,71	0,3444	37,26	6,725	0,557
6	Antoing	Escaut	130,7	8,109	11,57	42,79	0,2878	28,83	6,277	0,4673
7	Mortagne du Nord	Escaut	133,3	7,839	11,49	41,31	0,2726	30,04	6,324	0,4741
8	Vieux-Condé	Escaut	139,3	8,031	11,27	40,6	0,2583	28,5	7,248	0,4439
9	Bruay s/ escaut	Escaut	134,7	6,235	9,282	26,51	0,1819	17,68	7,424	0,4146
10	Lourches	Escaut	125	4,636	8,391	25,61	0,1281	11,75	6,228	0,3893
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	128,3	4,586	7,479	21,23	0,1836	10,38	6,68	0,3369
12	Haubourdin	Deule	117,3	20,44	10,2	72,9	2,449	31,95	3,766	0,4308
13	Quesnoy/Deule	Deule	130,9	23,19	12,55	105,7	1,307	45,02	4,363	0,6464
14	Deulemont	Deule	139,2	22,45	13,46	104	1,712	47,85	4,924	0,7405
15	Ploegstert	Lys	138,8	15,3	9,61	127,1	1,024	38,42	4,541	0,4718
16	Warneton	Lys	137,2	22,26	13,24	125,9	1,667	48,09	5,134	0,6616
17	Werwick	Lys	133	22,3	13,3	133,2	1,532	50,03	5,271	0,6302
18	Menen	Lys	132,8	23,4	13,06	126,3	1,554	52,65	5,024	0,6403

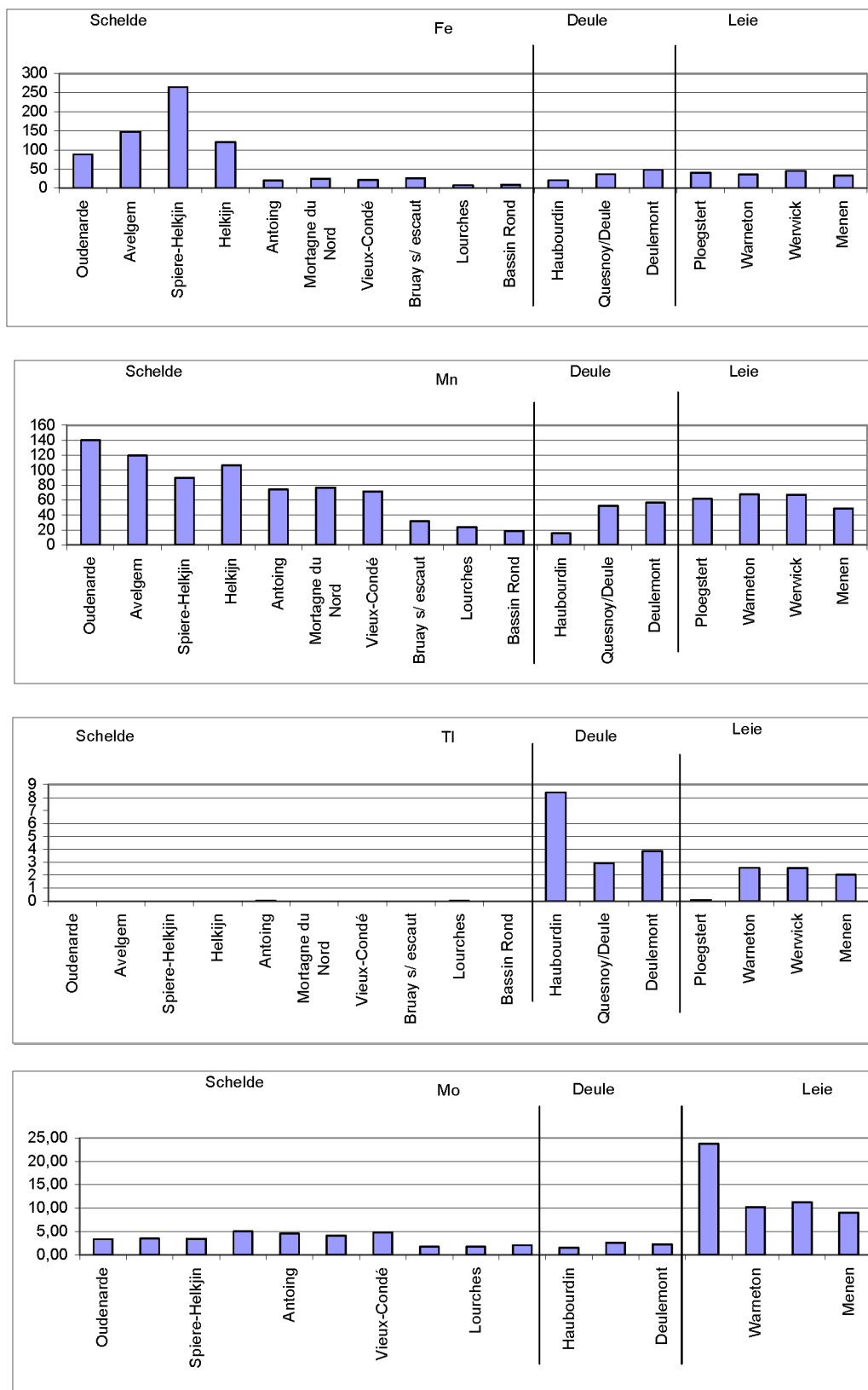
Tableau/Tabel 6.1 (suite/vervolg) : Concentrations des éléments majeurs dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées
concentraties van hoofdelementen in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren

point n° / punt nr	Localité/ plaats	Canal/ Kanaal	concentrations des principaux métaux dans le sédiment (mg/kg) / concentraties van de belangrijkste metalen in het sediment (mg/kg)											
			Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Hg	Fe (g/kg)	Ca (g/kg)	Al (g/kg)	% COT
1	Oudenaarde	Escaut	2,8	46,5	213,3	14,4	18,9	88,0	8,0	0,14	13,2	24,3	12,2	1,2
	Oudenaarde		21,5	139	932	38,8	66	657		1,31				10
	Avelgem		6,16	139	702	27,7	67,5	293		0,90				6,2
4	Spiere-Helkijn	Espierre	4,	138,2	768,2	36,0	115,4	190,9	13,0	/	24,4	28,0	15,4	5,9
5	Helkijn	Escaut	6,8	151,8	584,6	31,3	67,1	72,2	12,9	0,61	25,2	39,3	13,0	4,3
	Warcoing		6,87	202	845	40,8	126	160		1,64				10
6	Antoing	Escaut	3,3	152,4	357,5	18,3	41,2	50,5	9,0	0,21	13,8	27,9	11,8	2,1
7	Mortagne du Nord	Escaut	2,6	101,6	297,5	19,1	33,4	41,9	9,3	0,15	17,2	42,5	11,7	2,2
8	Vieux-Condé	Escaut	1,8	27,9	102,7	22,8	17,2	44,3	10,3	0,06	19,0	29,8	12,3	2,4
	Vieux Condé		0,1/0,8	10/62	38/270	6/14	4/41	15/37		0,05/0,2				
9	Bruay s/ escaut	Escaut	3,4	99,5	527,6	28,8	49,9	57,5	11,3	0,27	20,7	33,6	12,9	2,9
10	Lourches	Escaut	4,6	198,4	709,4	36,6	53,6	81,8	14,0	0,67	24,1	43,1	14,3	8,7
12	Haubourdin	Deule	148	520	1272	23,7	97,4	61,2	16,5	4	17,0	40,0	8,5	4,8
	Haubourdin		120/97	400/480	410/1100	17/12	58/57	35/33		2,8/2,9	17			
13	Quesnoy/Deule	Deule	1,5	10,9	47,0	17,9	7,6	59,6	9,3	/	16,6	3,1	9,6	0,1
14	Deulemont	Deule	21,0	216,9	1506,0	28,9	150,7	108,5	14,1	2,08	21,0	34,6	8,5	3,4
	Deulemont		23/59	290/500	1500/2400	23/20	120/160	94/120		2,9/3,4				
15	Ploegsteert	Lys	2,7	92,2	569,0	36,9	123,0	80,5	11,9	0,60	25,0	26,8	11,5	8,7
16	Warneton	Lys	13,4	133,0	710,0	32,1	76,5	81,2	11,9	1,11	22,1	22,6	9,2	3,5
	Warneton		9,5/1,1	120/210	700	25/37	63/29	52/30		1,2/0,25	21			
18	Menen	Lys	4,3	93,7	309,0	24,2	43,7	68,3	10,0	0,43	19,3	26,1	8,4	3,0
	REF VALUE		0,4	21	115	9	9	13		0,12				

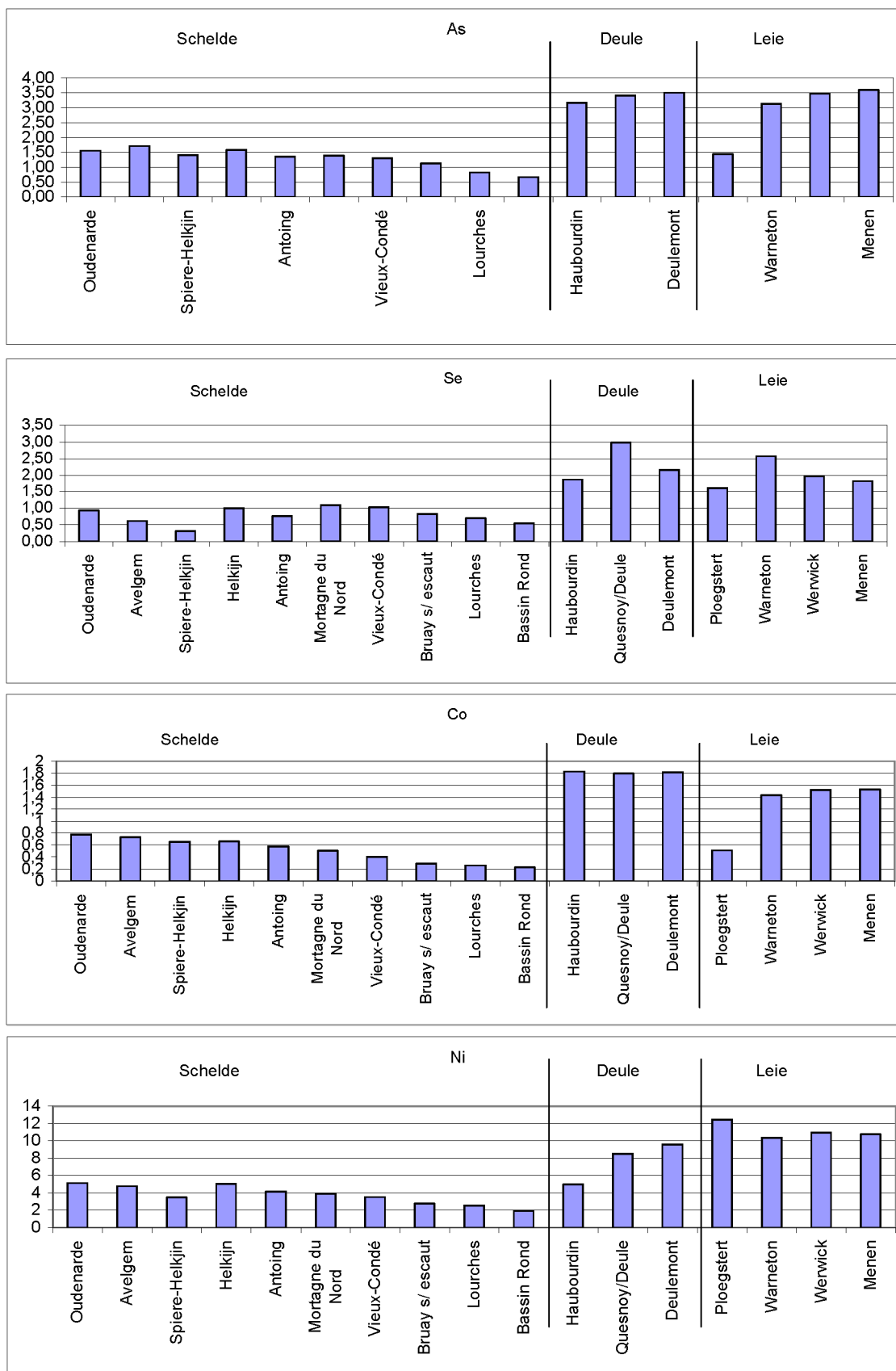
Tableau/Tabel 6.2 : concentrations métalliques observées dans les sédiments de surface prélevés dans les différentes rivières (COT : carbone organique total) Les résultats tirés du site de l'Agence de l'eau Artois Picardie (valeur 2003/valeur 2002) et de celui du VMM/AMINAL figurent en rouge dans ce tableau. En dessous du tableau se trouvent des valeurs de référence pour les sédiments non-contaminés dans les rivières flamandes (données VMM/AMINAL). / metaalconcentraties vastgesteld in de oppervlakesedimenten genomen uit verschillende rivieren (TOK : totaal organische koolstof). De resultaten afkomstig van de website van het Agence de l'eau Artois Picardie (waarde 2003/waarde 2002) en van VMM/AMINAL zijn opgenomen in het rood in de tabel. Onderaan de tabel staan referentiewaarden voor niet gecontamineerde sedimenten in Vlaamse rivieren (data VMM/AMINAL)



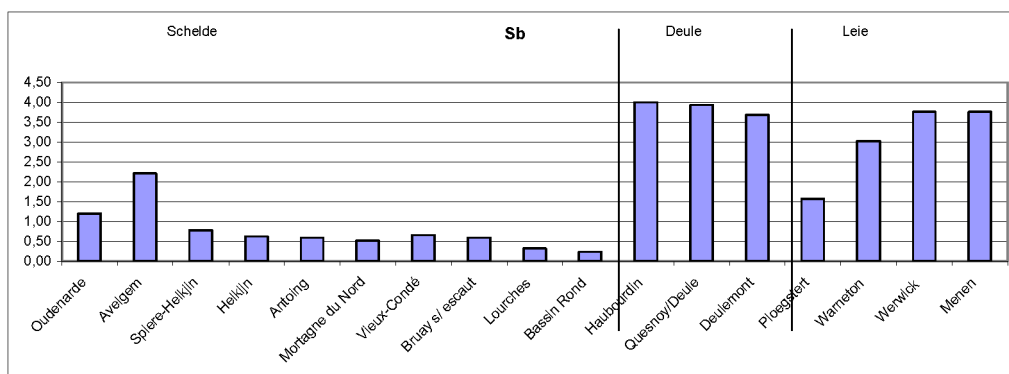
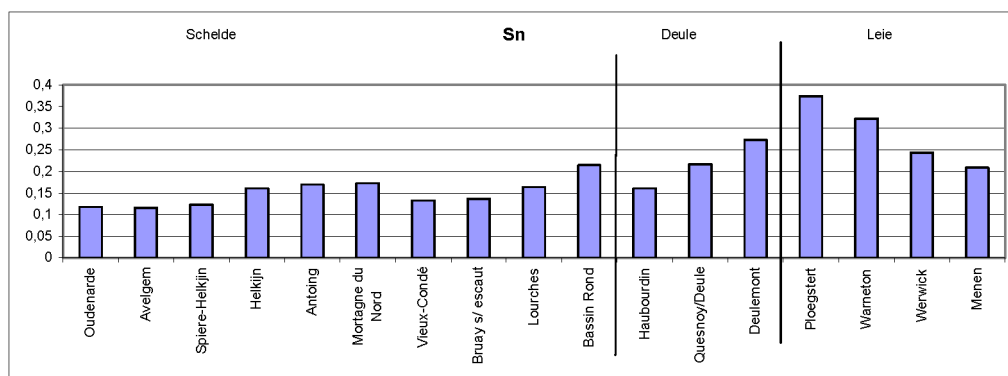
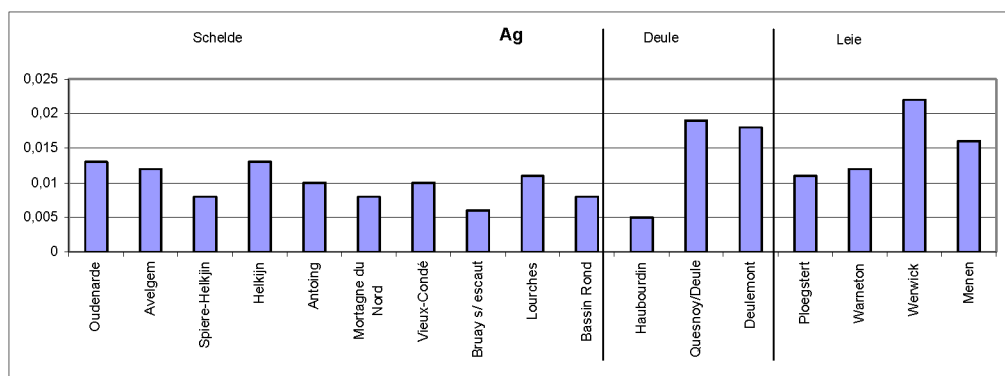
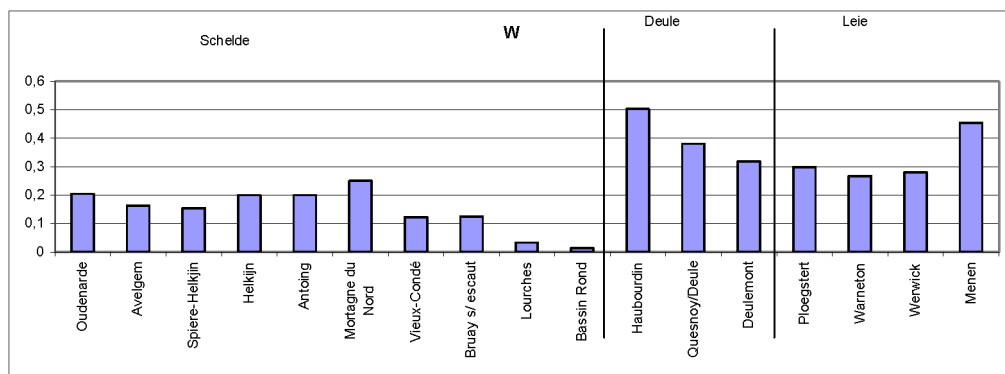
Figure/Figuur 6.2 : Concentrations métalliques dissoutes dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées / Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren



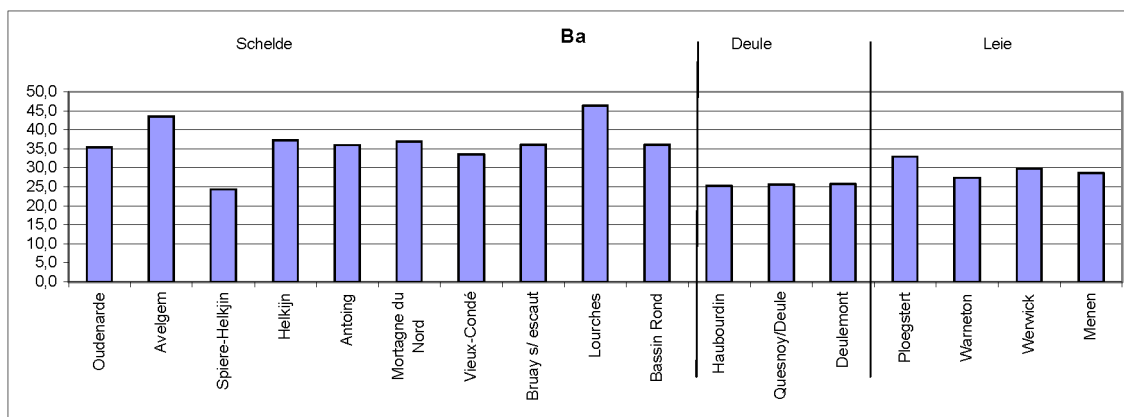
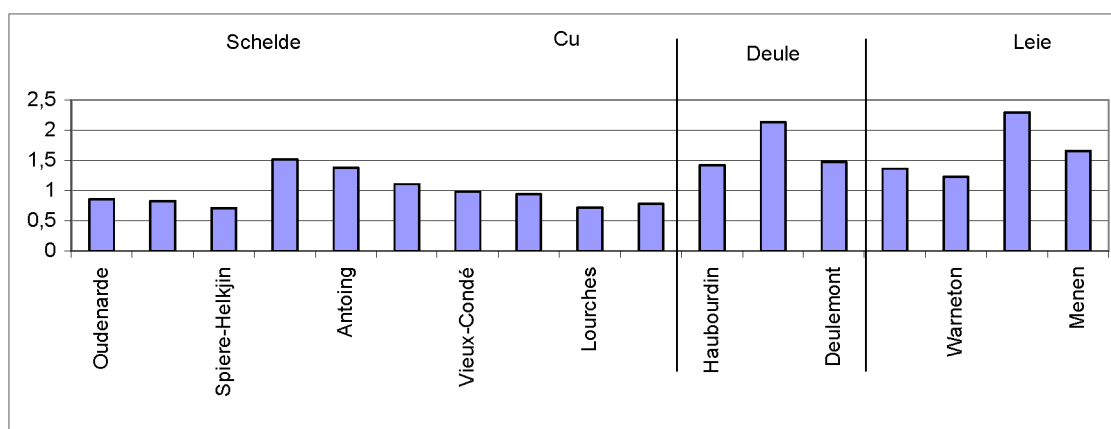
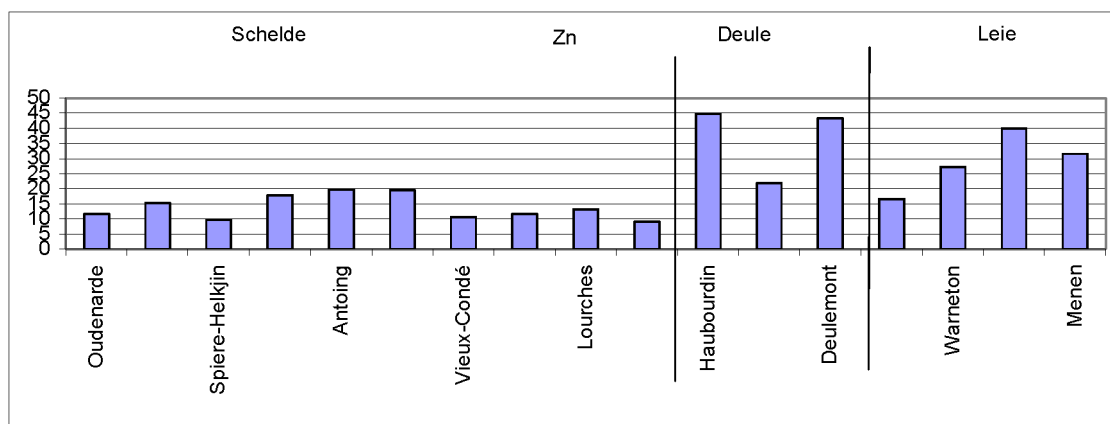
Figure/Figuur 6.2 (suite/vervolg): Concentrations métalliques dissoutes dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées / *Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren*



Figure/Figuur 6.2 (suite/vervolg): Concentrations métalliques dissoutes dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées / *Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren*



Figure/Figuur 6.2 (suite/vervolg): Concentrations métalliques dissoutes dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées, *Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren*



Figure/Figuur 6.2 (suite/vervolg): Concentrations métalliques dissoutes dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées, *Opgeloste metaalconcentraties in de waterkolom van verschillende bemonsterde rivieren*

Les concentrations métalliques dissoutes dans les eaux de surface des stations échantillonnées, variables selon les éléments, révèlent l'existence de différentes sources de polluants dans les bassins de l'Escaut, de la Lys et de la Deûle.

Des éléments tels que As, Se, Co, Sb et surtout TI ont une source importante dans le bassin de la Deûle. La station Ploegstert se trouvant sur la Lys en amont de l'embouchure de la Deûle, présente ainsi de faibles concentrations. Le molybdène provient principalement du bassin de la Lys alors que le Ni, Ag et W proviennent soit de la Deûle soit de la Lys. Pour tous les éléments repris ci-dessus les concentrations dans la Deûle et la Lys sont plus élevées que celles retrouvées dans l'Escaut.

Les éléments Cu, Ba, Cr, Pb, Sn ont des sources plus diffuses avec cependant des pointes de contamination très locales (exemple du Cd et Pb à Haubourdin). Les concentrations en Ba et V sont en général plus élevées dans l'Escaut que dans la Deûle ou la Lys. Les concentrations en Fe et Mn augmentent dans l'Escaut d'amont en aval en raison probablement d'une diminution progressive de la teneur en oxygène.

La comparaison avec les données bibliographiques est délicate en raison d'informations insuffisantes (dissous, particulaire, dissous + particulaire etc).

Les concentrations dans les sédiments (tableau 6.2) montrent l'importance des différents bassins comme sources de métaux. Dans la Deûle des concentrations très élevées de Hg, Zn, Cd et Pb sont observées. Les concentrations diminuent d'amont en aval dans la Deûle et la Lys. Pour l'Escaut on observe en général une augmentation des concentrations jusqu'à Helkijn. Le canal de Spiere est très fortement contaminé. Une comparaison avec les données du VMM/AMINAL et de l'Agence de l'eau Artois Picardie est reportée dans le tableau 6.2. Des valeurs de références pour des sédiments non-contaminés sont également reprises dans ce tableau.

De concentraties aan metalen in opgeloste fase in het oppervlaktewater van de bemonsterde stations is element afhankelijk en toont het belang aan van de verschillende bronnen van pollutanten in de stroombekkens van de Schelde, de Leie en de Deule.

Elementen zoals As, Se, Co, Sb en vooral TI hebben een belangrijke bron in het bekken van de Deule. Het station Ploegstert, dat op de Leie stroomopwaarts ligt van de monding van de Deule, vertoont dan ook lagere concentraties. Mo heeft een duidelijke bron in het bekken van de Leie terwijl voor Ni, Ag en W zowel de Deule als de Leie bronnen van deze metalen bevatten. Voor al de hogergenoemde elementen zijn de concentraties in de Deule en de Leie groter dan in de Schelde.

De elementen Cu, Ba, Cr, Cd, Pb, Sn hebben meer diffuse bronnen alsook lokale puntbronnen (zoals zeer hoge concentratie van Cd en Pb in Haubourdin). Ba en V concentraties zijn in het algemeen hoger in de Schelde dan in de Deule en de Leie. Fe en Mn concentraties stijgen stroomafwaarts in de Schelde, waarschijnlijk door een verlaging van het zuurstofgehalte in de Schelde.

Een vergelijking met monitoringsdata is moeilijk daar er meestal slechts totale metaalconcentraties worden weergegeven (opgelost en particulier) terwijl deze data enkel betrekking hebben op de opgeloste fase.

Concentraties in sedimenten (Tabel 6.2) tonen ook het belang van de verschillende bekkens aan als bron van deze metalen. In de Deule kunnen zeer hoge concentraties aan Hg, Zn, Cd en Pb worden waargenomen. Deze concentraties dalen stroomafwaarts in de Deule en verder in de Leie. Voor de Schelde vindt men in het algemeen een stijging van de concentraties stroomafwaarts tot in Helkijn. Het kanaal van de Spiere is ook zwaar gecontamineerd. Een vergelijking met monitoringsdata van VMM/AMINAL en l'Agence de l'eau Artois Picardie wordt weergegeven in Tabel 6.2. Daarnaast werden ook referentiewaarden voor niet gecontamineerde sedimenten in de tabel opgenomen.

ANNEXE/ BIJLAGE 7 : Etudes effectuées sur les sites pilotes / Studies uitgevoerd op de pilootsites

Description des sites pilotes / Omschrijving van de pilootsites

Sur la base des résultats obtenus lors des échantillonnages en octobre 2003 les sites suivants ont été choisis comme sites pilotes dans le bassin de l'Escaut :

Le Haut Escaut : Helkijn (station 5)
Bassin Rond (station 11)
La Deûle : Deulemont (station 14)
Metal Europe (station 19)
La Lys : Warneton (station 16)
Menin (station 18)

Le choix des sites a été arrêté au vu des concentrations observées, de l'accessibilité des sites, de la présence de sédiments fins et de la disponibilité de données. Pour la zone côtière la station 130 (Ostende) a été choisie. Le Tableau 7.1 reprend les sites d'échantillonnages retenus. /

Op basis van de resultaten bekomen bij de staalnames van oktober 2003 werden volgende sites gekozen als pilootsites in het stroombekken van de Schelde:

*Bovenschede: Helkijn (station 5)
Bassin Rond (station 11)
Deule: Deulemont (station 14)
Metal Europe (station 19)
Leie: Warneton (station 16)
Menen (station 18)*

De keuze van de sites werd bepaald door de waargenomen concentraties, de toegankelijkheid van de sites, de aanwezigheid van fijn sediment en de beschikbaarheid van monitoringsdata.

Voor de kustzone werd het station 130 (voor Oostende) geselecteerd. Tabel 7.1 geeft een overzicht van de uitgevoerde bemonsteringen.

Date/ Datum	Endroit Staalnameplaats	d'échantillonnage
15/03/04	Escaut/Schelde-Helkijn	
23/03/04	Escaut/Schelde-Bassin Rond	
06/04/04	Lys/Leie-Warneton	
20/04/04	Lys/Leie-Menin/Menen	
	Deûle/Deule-Deulemont	
	Deûle/Deule-Metal Europe	
25/05/04	Mer du Nord/Noordzee- Ostende/Oostende (station 130)	
17/06/04	Escaut/Schelde-Helkijn	

**Tableau/Tabel 7.1 : Prélèvements effectués sur les sites pilotes
Uitgevoerde bemonsteringen op de pilootsites**

La station Bassin Rond, station la plus en amont du Haut Escaut, se trouve près d'un petit port de plaisance et est réputée relativement peu polluée.

La station Helkijn, située sur le Haut Escaut près de l'écluse de Helkijn se trouve en aval du Canal de l'Espiere et en amont du Canal Courtrai-Bosuit.

Les Stations Warneton et Menin se trouvent sur la jonction des vieux méandres de la Lys et des parties canalisées.

La station de Deulemont est située sur la Deûle juste en amont de la confluence avec la Lys (en face du port de plaisance de la vieille écluse),

La station Metaleurop se trouve tout près de l'usine métallurgique Metaleurop et est un site pollué.

Het station Bassin Rond is het meest stroomopwaartse station van de Bovenschelde, gelegen bij een kleine jachthaven en relatief onverontreinigd. Het station Helkijn is gelegen op de Bovenschelde aan de sluis van Helkijn en ligt stroomafwaarts van het Kanaal van de Spiere en voor het Kanaal Kortrijk-Bosuit. De stations Warneton en Menen zijn gelegen op de verbinding van de oude meanders van de Leie met de gekanaliseerde gedeelten. Het station Deulemont is gelegen net voor de monding van de Deule met de Leie (tegenover de jachthaven oude sluis); het station Metaleurop ligt net aan het metallurgisch bedrijf Metaleurop en is een vrij gecontamineerde site.

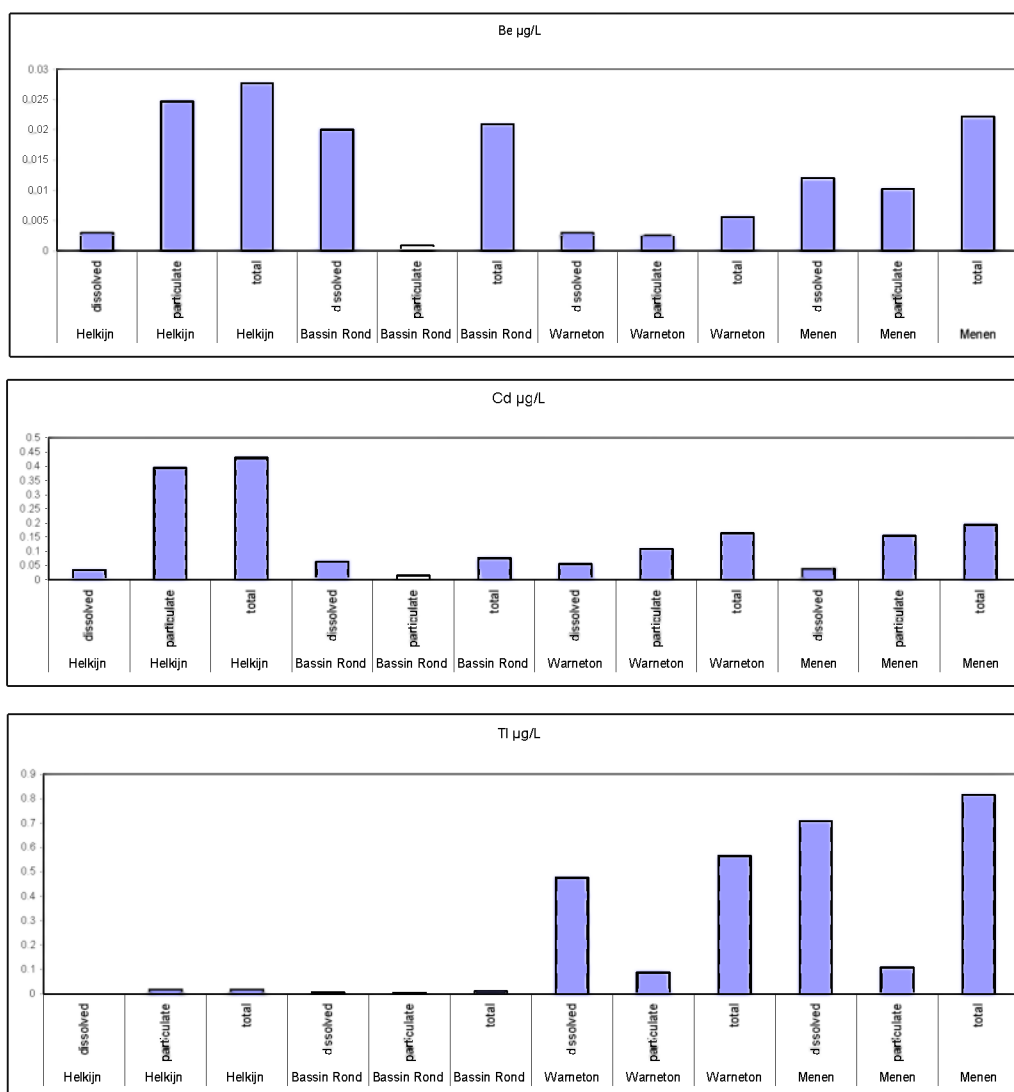
Métaux dissous et particuliers dans les eaux de surface / Opgeloste en particuliere metalen in het oppervlaktewater

Les concentrations de métaux dissous, particuliers et totaux (dissous + particuliers) dans les eaux de surface des sites échantillonnés sont reprises dans la figure 7.1.

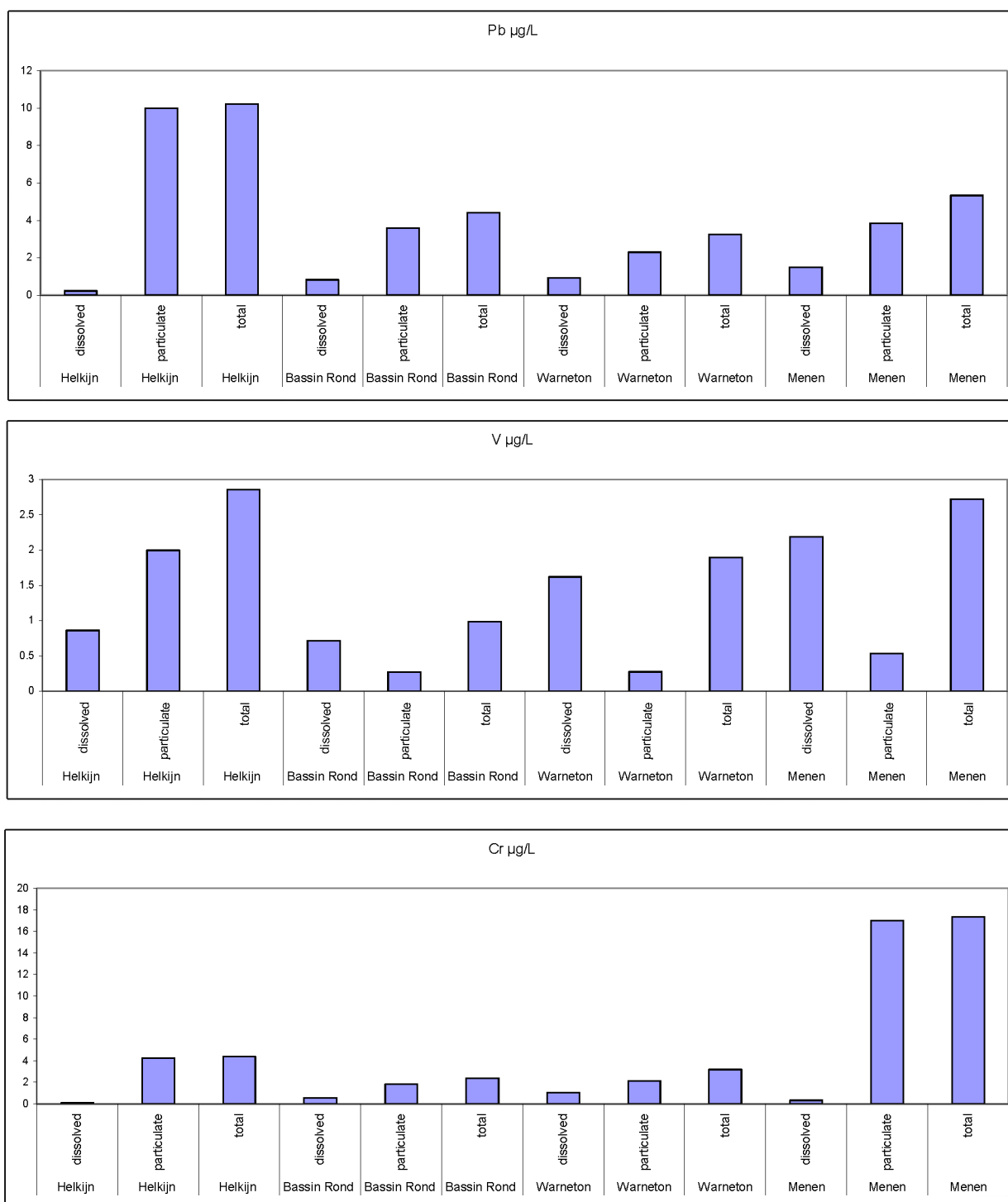
Pour un certain nombre d'éléments les teneurs dans les phases dissoute et particulaire sont importantes (Be, Cd, Cu, Zn, Mn). La distribution entre les deux phases dépend du lieu d'échantillonnage. Ainsi on observe un pourcentage supérieur de métaux liés au matériel de suspension à Helkijn et une plus grande fraction de métaux dans la phase dissoute au site de Bassin Rond. Plus particulièrement les métaux Fe, Pb et Cr sont liés au matériel en suspension tandis que Ti, V, Co, Ni, Mo, Sb et As se trouvent principalement dans la phase dissoute. Cette connaissance est importante pour le devenir de ces métaux. En effet les métaux dans la fraction dissoute peuvent être transportés plus loin en aval par comparaison aux métaux liés à la fraction particulaire qui peuvent sédimenter et être immobilisés pendant une période plus ou moins longue.

Opgeloste, particuliere en totale (opgelost + particulier) metaalconcentraties in het oppervlaktewater van de bemonsterde sites wordt weergegeven in Figuur 7.1.

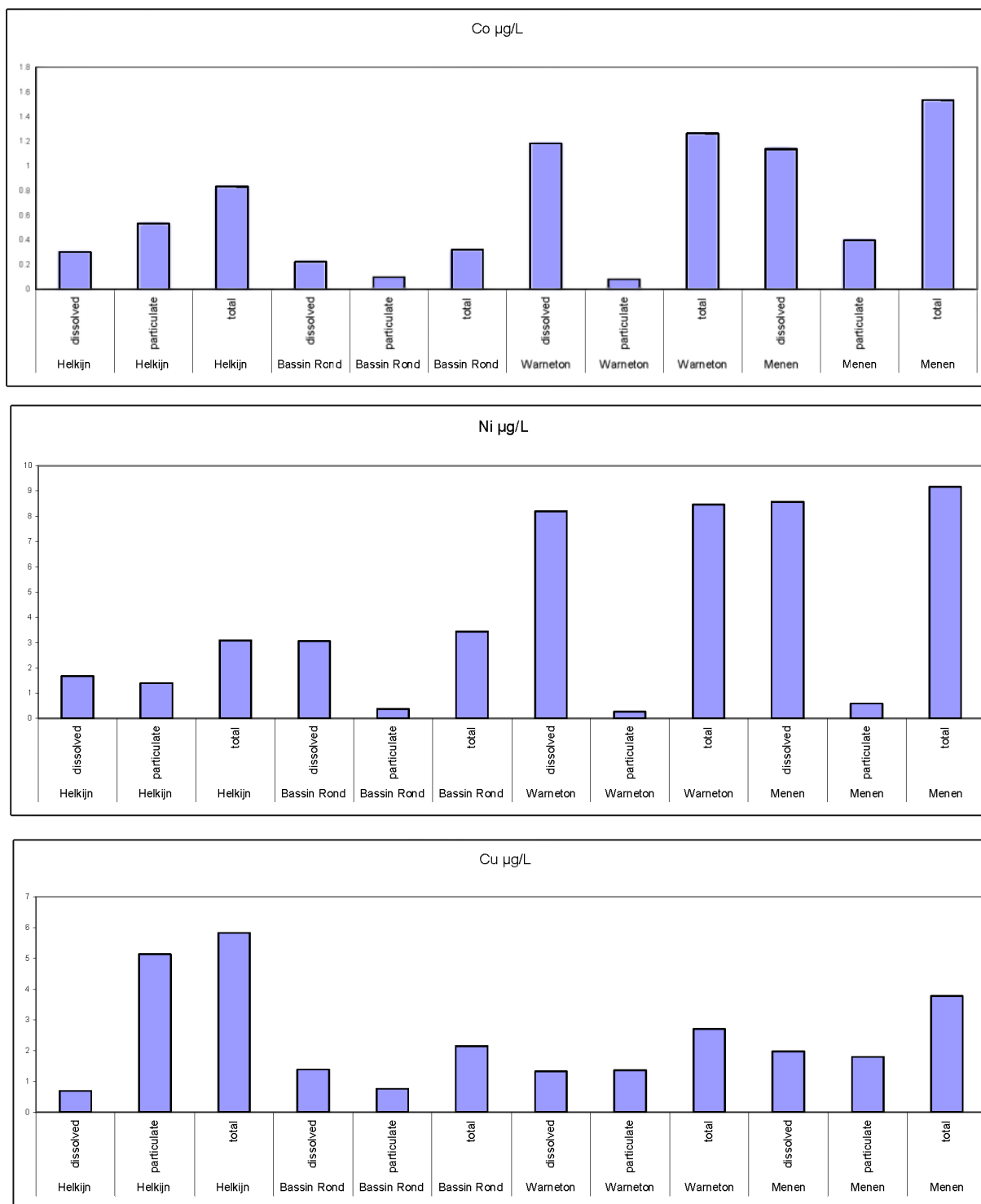
Voor een aantal elementen zijn zowel de opgeloste als particuliere fase belangrijk (Be, Cd, Cu, Zn, Mn). De distributie is afhankelijk van de staalnameplaats met een hoger percentage aan metalen gebonden aan het suspensiemateriaal in Helkijn en de grootste fractie aan opgeloste metalen in Bassin Rond. Fe, Pb en Cr zijn voornamelijk gebonden aan het suspensiemateriaal terwijl Ti, V, Co, Ni, Mo, Sb en As zich voornamelijk in de opgeloste fase bevinden. Dit heeft gevolgen voor de mobiliteit van de metalen aangezien de opgeloste fractie verder stroomafwaarts kan getransporteerd worden vergeleken met de particuliere fractie, die in de rivier kan bezinken, en gedurende korte of lange tijd op de bodem kan verblijven.



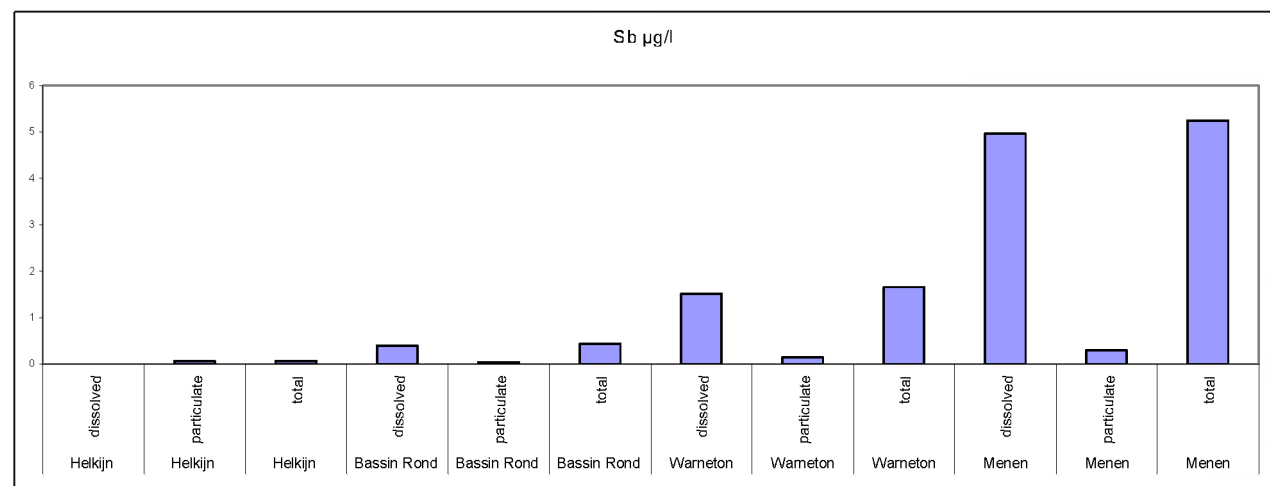
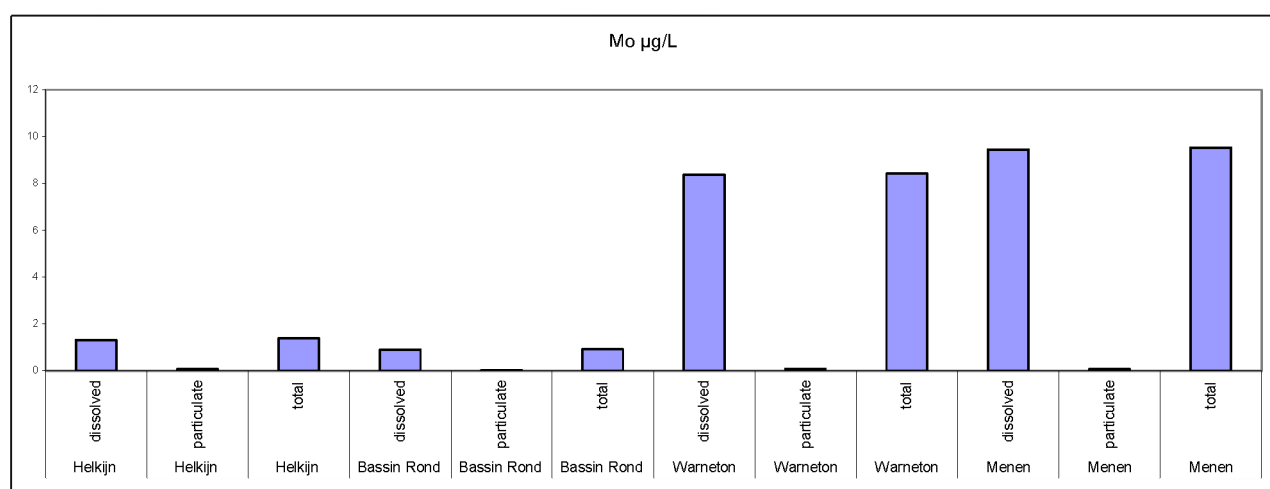
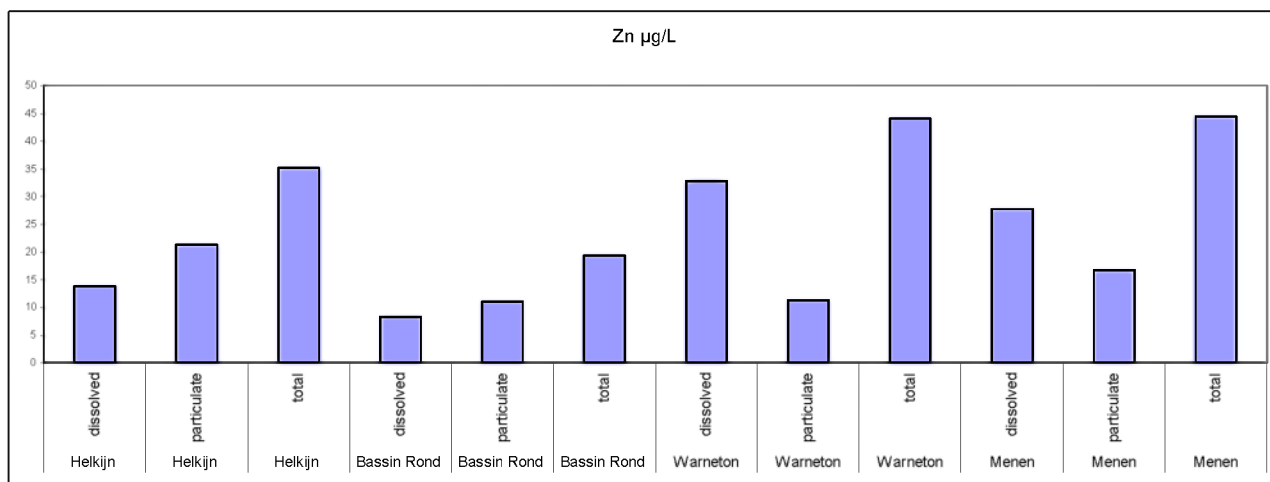
Figure/Figuur 7.1 : Distribution de métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface /
Distributie van opgeloste en particulaire metalen in oppervlaktewater



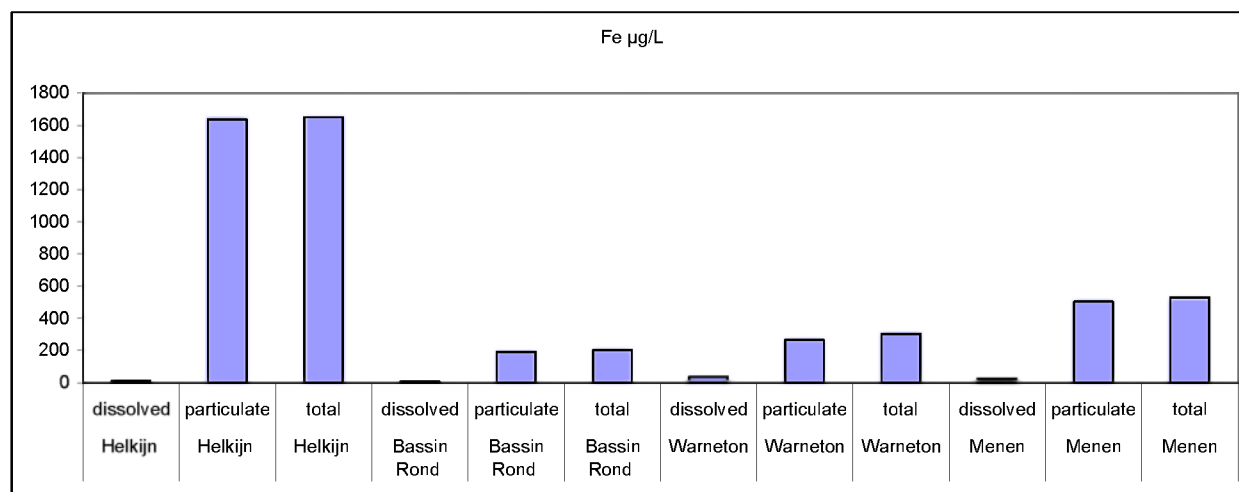
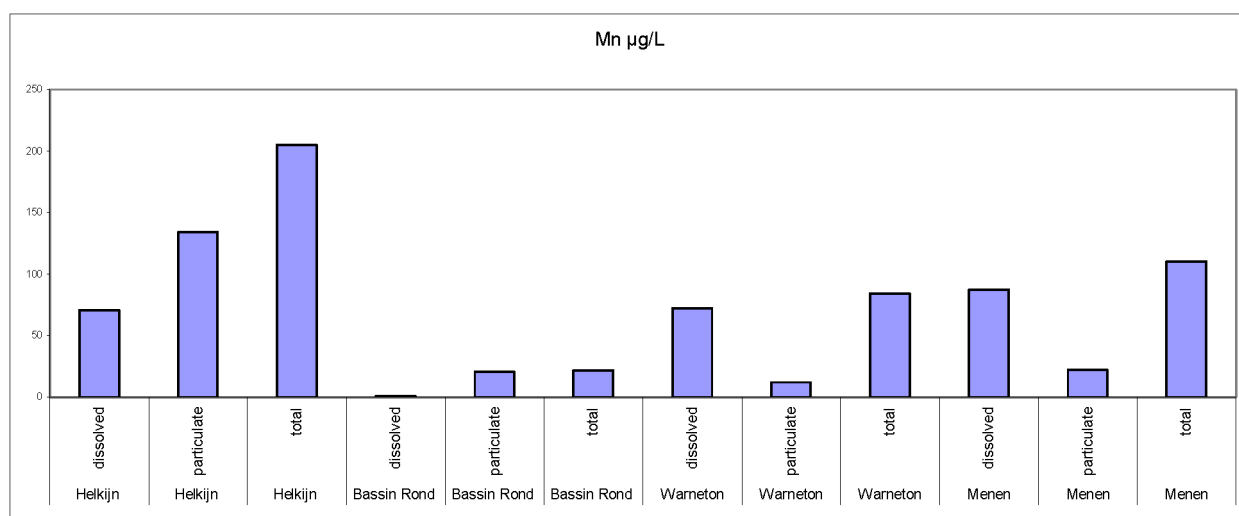
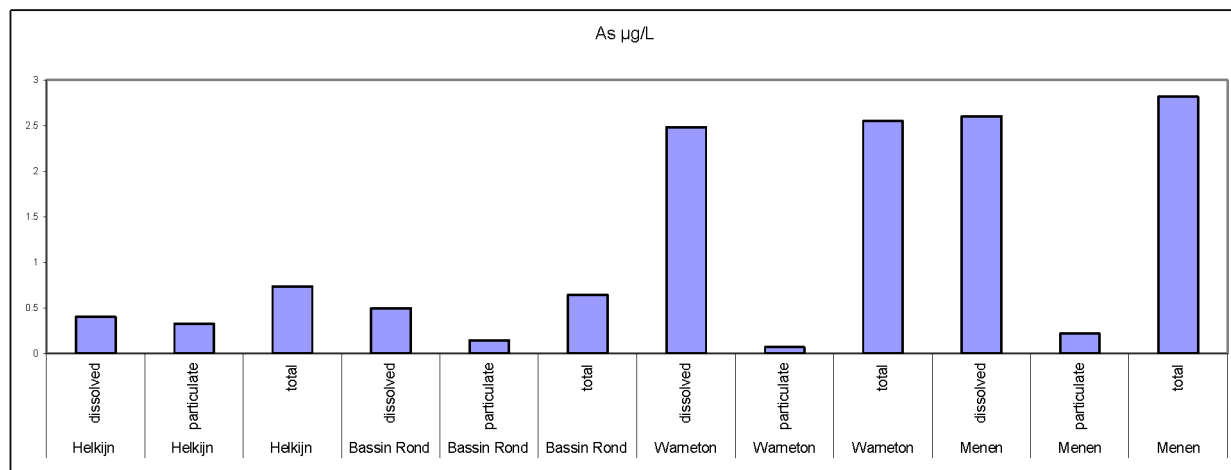
Figure/Figuur 7.1 : Distribution de métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface /
(suite/vervolg) *Distributie van opgeloste en particulaire metalen in oppervlaktewater*



Figure/Figuur 7.1 : Distribution de métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface /
(suite/vervolg) *Distributie van opgeloste en particulaire metalen in oppervlaktewater*



Figure/Figuur 7.1 : Distribution de métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface /
(suite/vervolg) *Distributie van opgeloste en particulaire metalen in oppervlaktewater*



Figure/Figuur 7.1 : Distribution de métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface /
(suite/vervolg) *Distributie van opgeloste en particulaire metalen in oppervlaktewater*

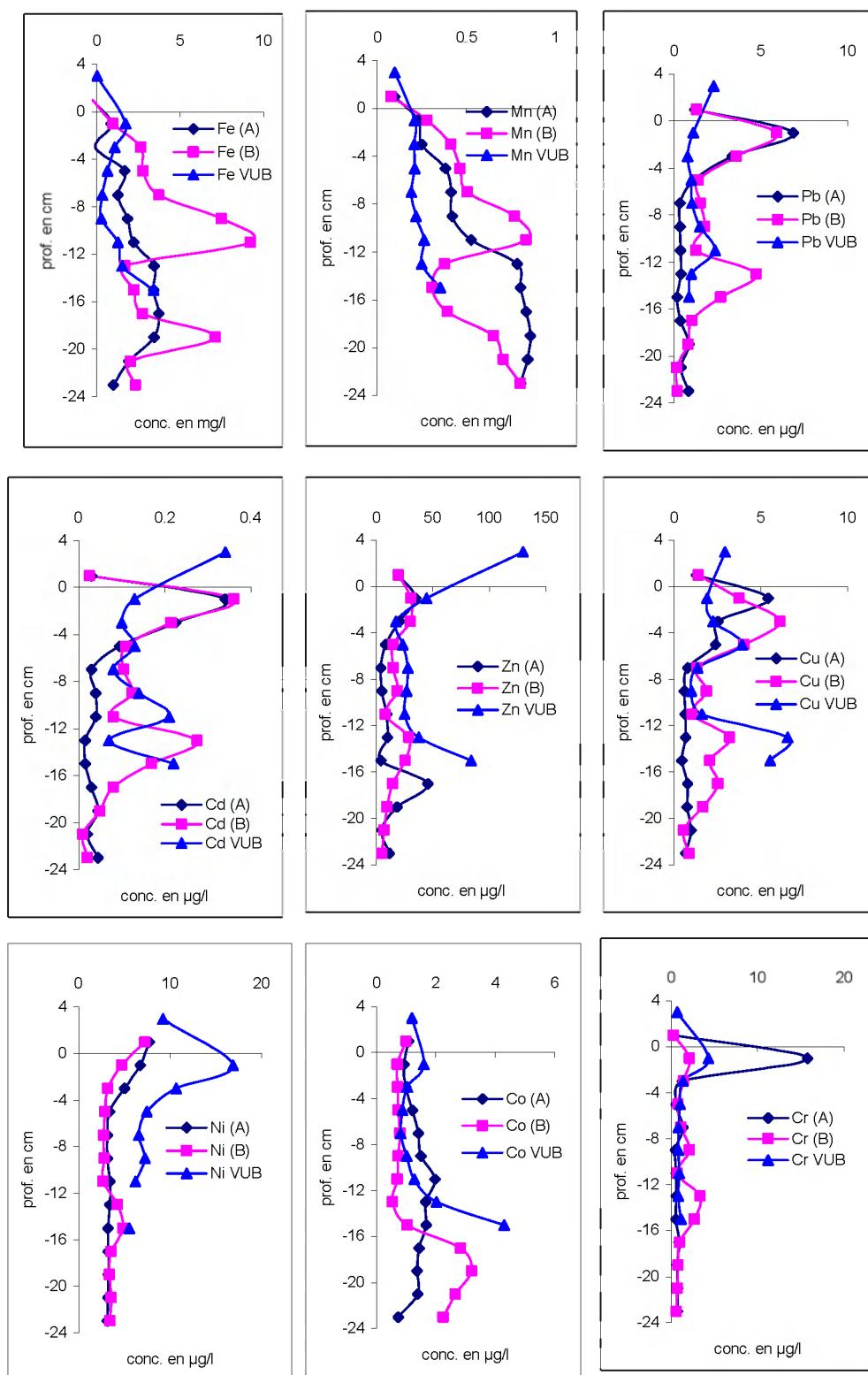
Profils d'eaux interstitielles de métaux en utilisant DGT et DET / *Poriewaterprofielen van metalen met DGT en DET*

Les prélèvements sur la Lys à Warneton ont été effectués conjointement par les équipes de l'USTL et de VUB. L'USTL a prélevé les sédiments depuis la rive en utilisant un carottier tandis que l'équipe de VUB a fait ses prélèvements à quelques mètres de distance de la berge par plongée. Trois carottes ont été prélevées pour la centrifugation (2 par USTL et 1 par VUB); 3 carottes destinées aux techniques DGT/DET (2 prélevées par VUB et 1 par USTL). Des prélèvements de carottes sédimentaires ont été également utilisés pour les mesures de potentiel et de teneurs en sels nutritifs.

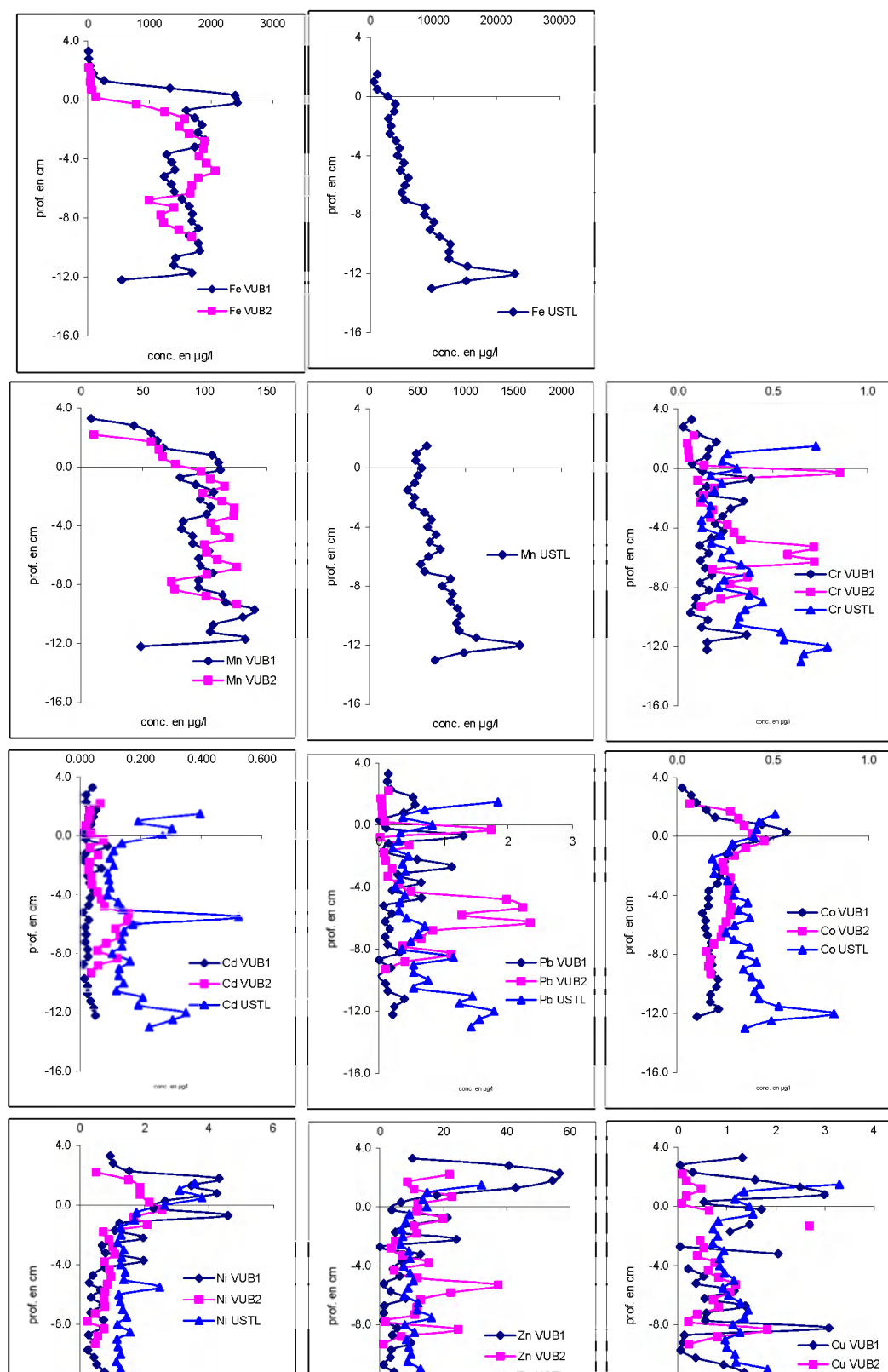
De Leie te Warneton werd gezamenlijk bemonsterd door USTL en VUB. Sedimenten werden door USTL bemonsterd met een corer van op de oever terwijl de VUB de sedimenten met duikers bemonsterde op een paar meter van de staalnamepunten van USTL. Er werden drie boorkernen voor centrifugatie genomen: 2 door USTL en 1 door VUB; drie kernen voor DGT/DET: 2 door VUB en 1 door USTL. Daarnaast werden er ook boorkernen voor redox en nutriënten genomen.

Les profils de concentrations des éléments analysés obtenus par les deux laboratoires dans les eaux interstitielles (profils obtenus par centrifugation (Fig 7.2)) montrent une bonne similarité. Toutefois, quelques divergences sur certaines carottes ont lieu, divergences que l'on peut attribuer à l'hétérogénéité du sédiment et à la faible résolution (sections de 2cm) lors du découpage de la carotte. Les profils DGT (Fig.7.3) et DET (Fig. 7.4) montrent une zone de remobilisation du Fe et du Mn à partir de la surface du sédiment jusqu'à environ 12 cm de profondeur et ceci en accord avec le profil rédox (Fig. 7.5). Parallèlement on observe aussi une mobilisation du Co, de l'As, du Tl, du V, du Ni et du Cr. Des concentrations élevées de Cd, Pb, Cu, Zn, Cr et Mo, à la surface du sédiment peuvent être le résultat d'une influence du matériel organique par un phénomène de bioturbation (une couche d'algues est visible juste au-dessus de la surface du sédiment) en raison de la forte concentration de vers dans la couche supérieure du sédiment.

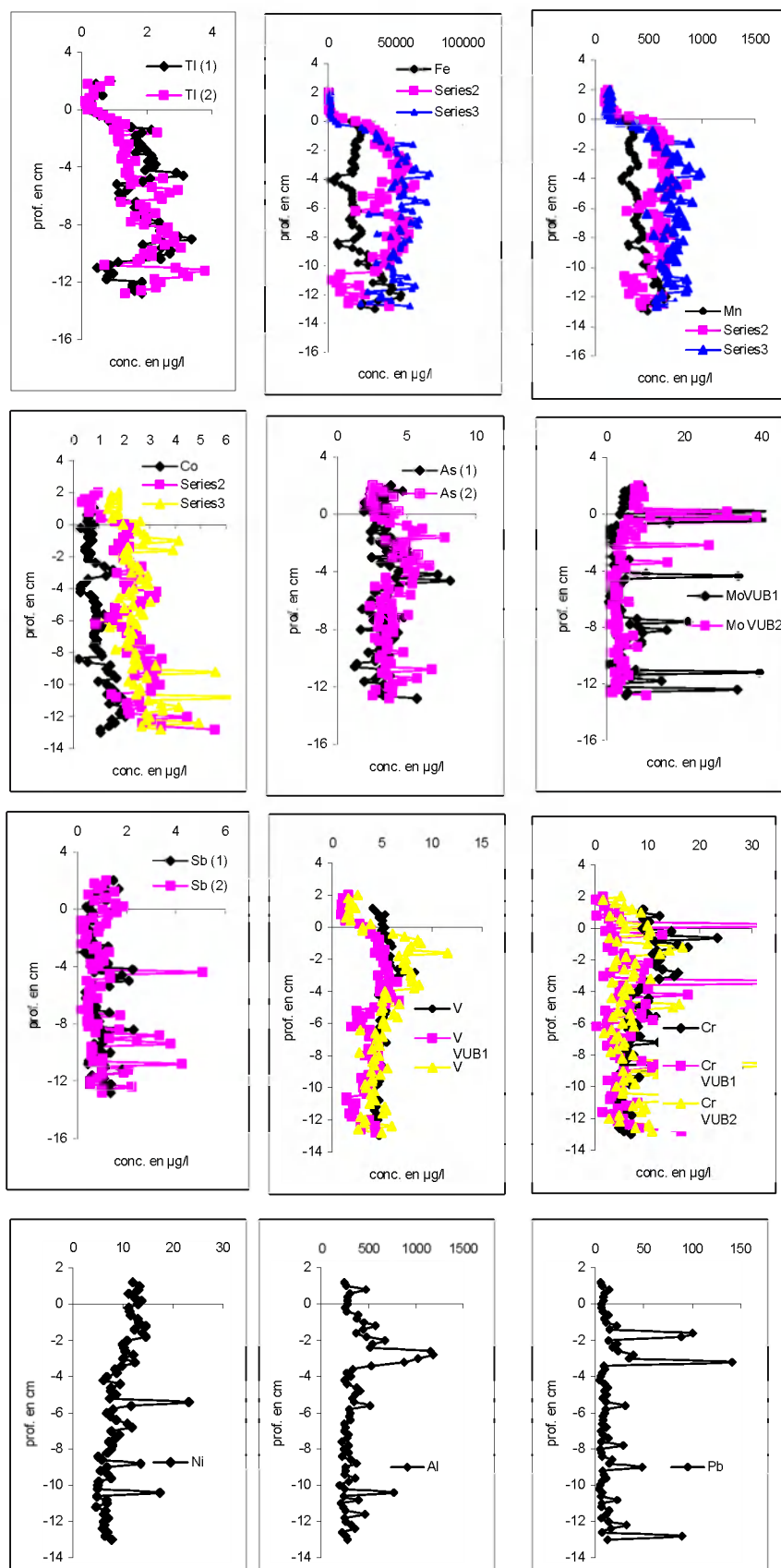
De poriewater profielen bekomen met centrifugatie (Fig 7.2) tonen een goede overeenkomst uit in de concentraties bekomen door de twee labos. De cores kunnen onderlinge verschillen vertonen door de heterogeniteit van het sediment en de lage resolutie (2 cm secties) bij het sectioneren van de core. De DGT profielen (Fig 7.3) en DET profielen (Fig 7.4) tonen een brede mobilisatie zone van Fe en Mn vanaf het sediment oppervlakte tot een diepte van 12 cm in overeenstemming met het redoxprofiel (Fig 7.5). Hiermee gekoppeld vinden we een mobilisatie van Co, As, Tl, V, Ni en Cr. Verhoogde concentraties aan Cd, Pb, Cu, Zn, Cr en Mo juist aan het sediment oppervlak kunnen het gevolg zijn van mobilisatie uit het organisch materiaal (boven het sediment was een groene algenlaag zichtbaar) en kunnen ook beïnvloed worden door bioturbatie door de hoge concentratie aan wormen aanwezig in de bovenste sedimentlaag.



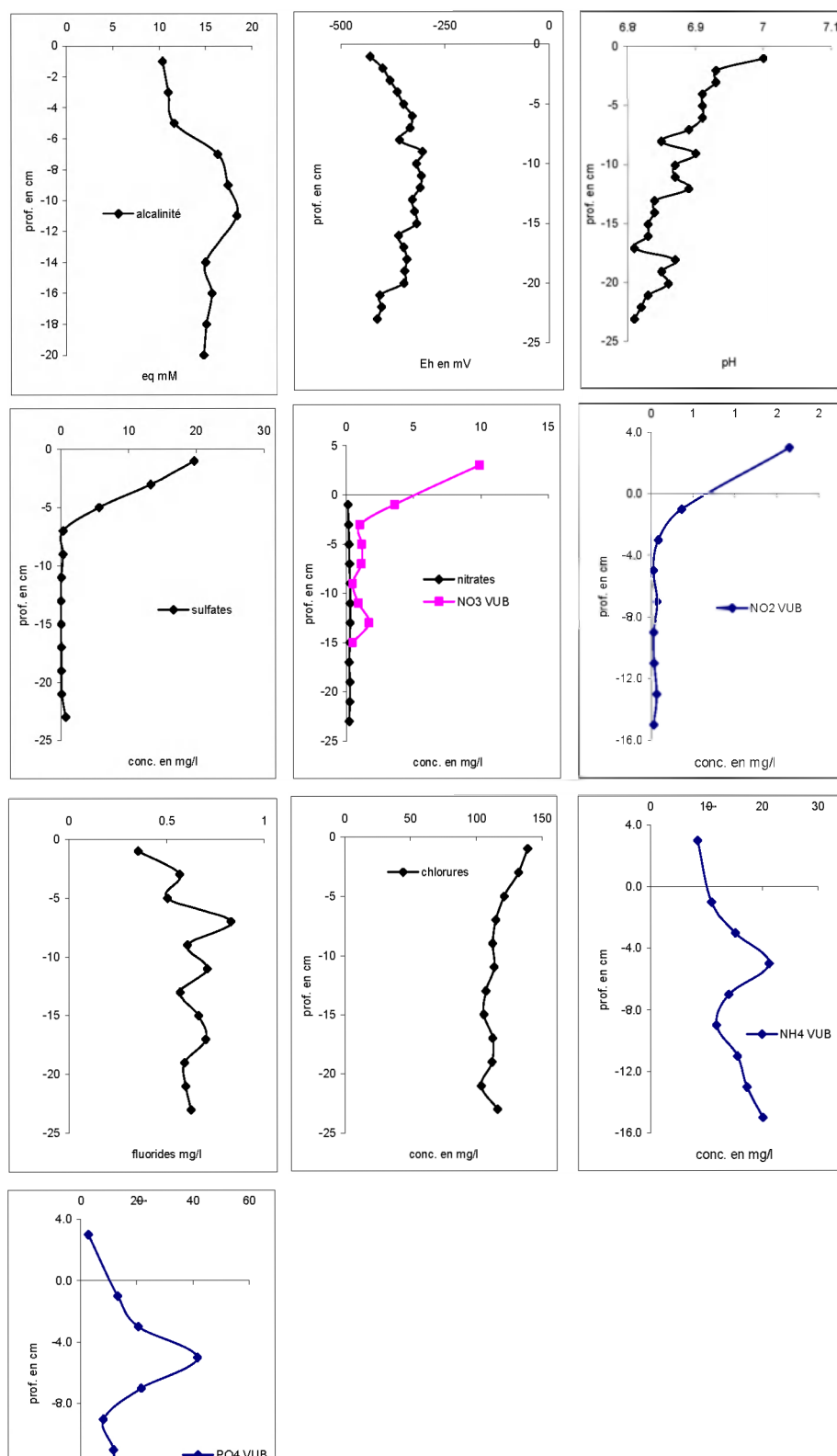
Figure/Figuur 7.2 : Profils de métaux (eaux interstitielles) dans les sédiments de la Lys à Warneton et obtenus par centrifugation / *Poriewaterprofielen van metalen in sedimenten van de Leie te Warneton bekomen door centrifugatie*



Figure/Figuur 7.3 : Profils de métaux (eaux interstitielles) dans les sédiments de la Lys à Warneton obtenus par la technique DGT / *Poriewaterprofielen van metalen in de sedimenten van de Leie te Warneton bekomen met de DGT techniek*



Figure/Figuur 7.4 : Profils de métaux (eaux interstitielles) dans les sédiments de la Lys à Warneton obtenus par la techniques DET / *Poriewaterprofielen van de sedimenten van de Leie te Warneton bekomen met de DET techniek*



Figure/Figuur 7.5 : Profils du pH, du potentiel rédox et de la concentration en sels nutritifs dans les eaux interstitielles de la Lys à Warneton / *PH, redox en nutrient concentraties in poriewater van de Leie te Warneton*

Les concentrations de métaux dans les sédiments sont intéressantes pour la compréhension des profils d'eaux interstitielles de la Lys à Menin. En effet les études précédentes ont montré que les eaux de surface ainsi que les sédiments de la Lys sont enrichis en éléments tels le Tl, le Mo et l'antimoine. Comme ces éléments ne peuvent avoir pour origine des sources diffuses, ils peuvent être utilisés comme traceurs de l'origine des sédiments. A Menin nous remarquons, dans les couches supérieures des sédiments (0-8 cm), une hausse progressive des concentrations de ces éléments (Fig. 7.6). Entre 8 et 12 cm ces concentrations sont comparables à celles observées dans les particules en suspension. On peut donc supposer que les 8 cm supérieurs de la carotte proviennent de la rive ou d'autres sources terrestres mélangées à du matériel en suspension, (la carotte a, en effet, été prélevée près de la rive en raison de la présence d'une trop grande quantité de gravier au milieu du chenal).

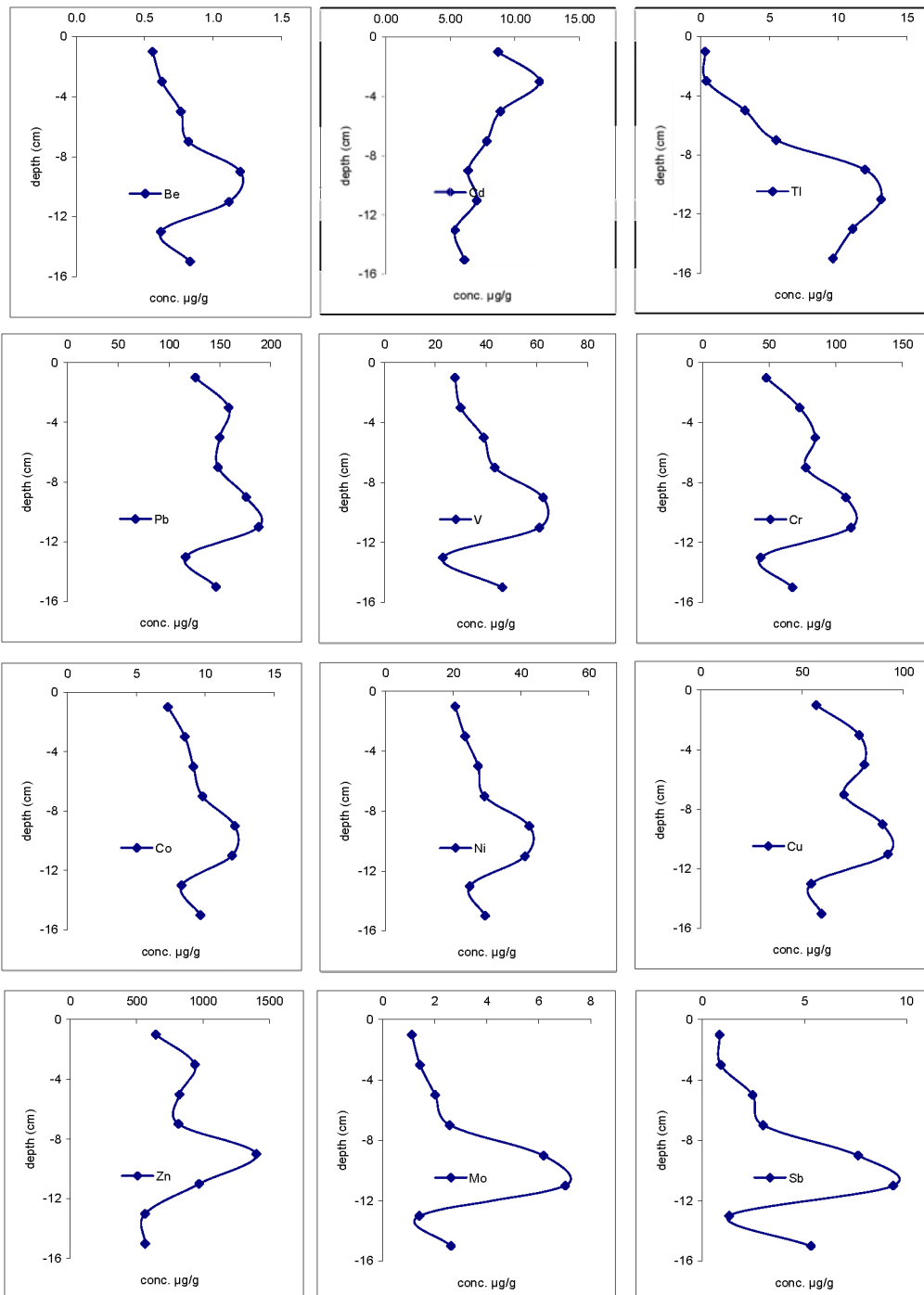
Om de poriewaterprofielen van de Leie te Menen te begrijpen moeten we de metaal concentraties in de sedimenten bekijken. Uit de vorige staalnames is gebleken dat het oppervlaktewater en de sedimenten van de Leie aangereikt zijn in elementen zoals Tl, Mo en Sb. Daar deze elementen weinig diffuse bronnen hebben kunnen ze dienen als tracer voor de oorsprong van de sedimenten. In de bovenste sedimentlagen van Menen (0-8cm) zien we een geleidelijke stijging van de concentraties van deze elementen (Fig 7.6). Tussen 8 en 12 cm zijn de concentraties vergelijkbaar met deze van het suspensiemateriaal. Dit laat vermoeden dat de bovenste 8 cm materiaal is dat afkomstig is van de oever of van andere terreestriële bronnen vermengd met suspensiemateriaal. Het staal werd immers redelijk dicht bij de oever genomen omdat er in het midden van de geul te veel grind aanwezig was.

L'augmentation des concentrations de métaux dans les sédiments avec la profondeur peut être à l'origine de l'augmentation des concentrations de métaux dans l'eau interstitielle (Fig. 7.7). Les hautes concentrations trouvées à la surface du sédiment peuvent être expliquées par les conditions rédox (Fig. 7.8) et par la bioturbation. Il y avait effectivement une grande quantité de vers présents dans le sédiment de surface, ce qui peut influencer les profils DGT (Fig 7.9) et DET (Fig 7.10) en raison de la durée élevée d'exposition (24 heures).

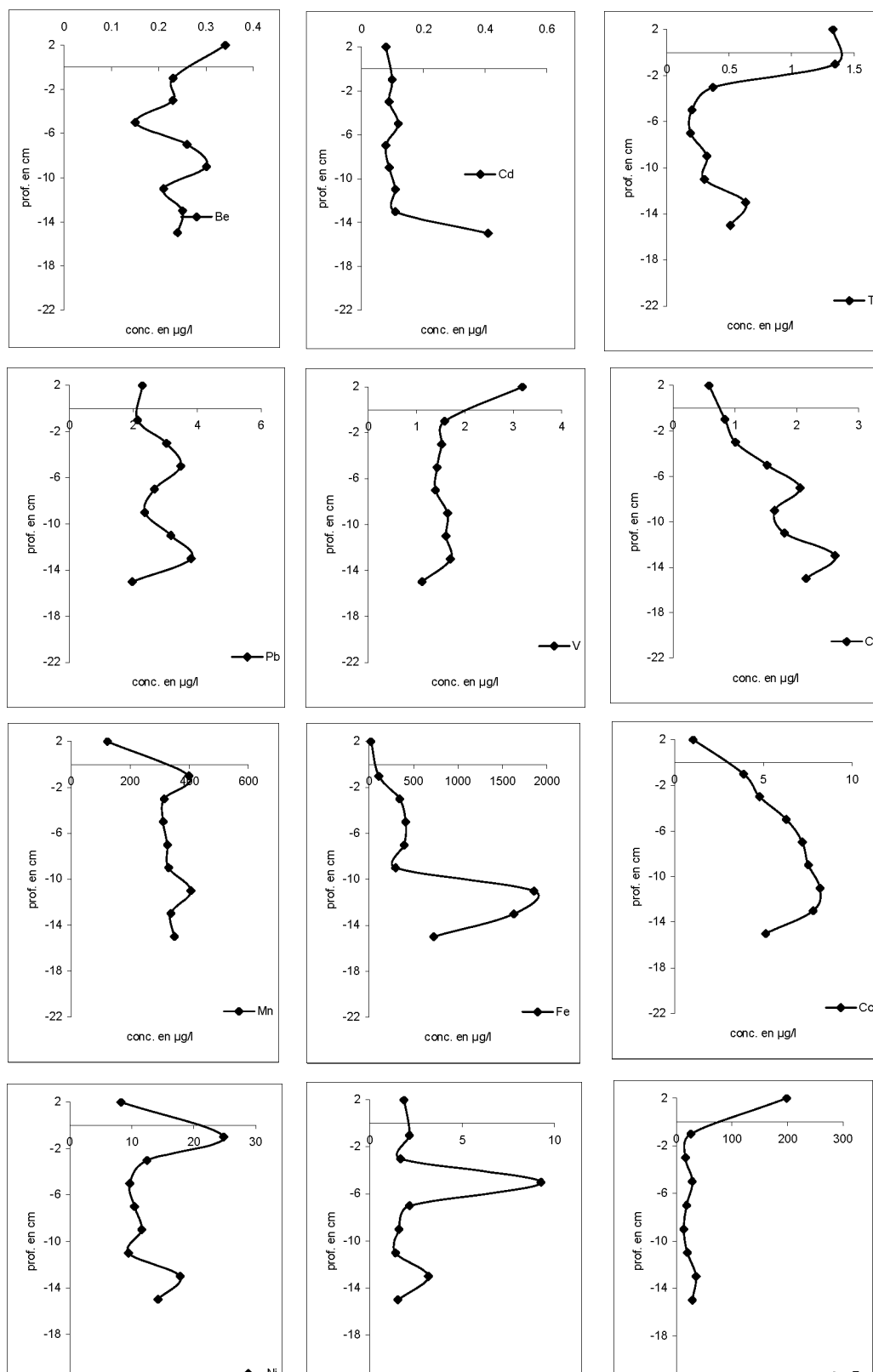
De stijging van de concentraties aan metalen in de sedimenten met de diepte verklaart ook de toename in metaalconcentraties in het poriewater (Fig 7.7). De hoge concentraties gevonden aan het sediment oppervlak kunnen verklaard worden door de redoxcondities (Fig.7.8) alsook door bioturbatie. In het oppervlaktensediment waren immers veel wormen aanwezig. Dit kan vooral de DGT (Fig 7.9) en DET (Fig 7.10) profielen beïnvloeden door de lange blootstellingstijd (24uur).

Les profils d'eaux interstitielles DET montrent les zones de mobilisations. Après une forte élévation des concentrations du Fe et du Mn à l'interface eau-sédiment, nous constatons également une augmentation entre 6 et 8 cm et à partir de 10cm. Une comparaison des profils de Mo et As dans l'eau interstitielle obtenue par centrifugation et par DET est donnée dans la Fig.7.11. Cette comparaison montre que les profils obtenus par centrifugation ne peuvent faire ressortir les petites variations dans les concentrations ou, comme dans le cas de As, ne peuvent reproduire correctement la position des maxima. Toutefois, ils sont utilisables pour la validation des profils DET.

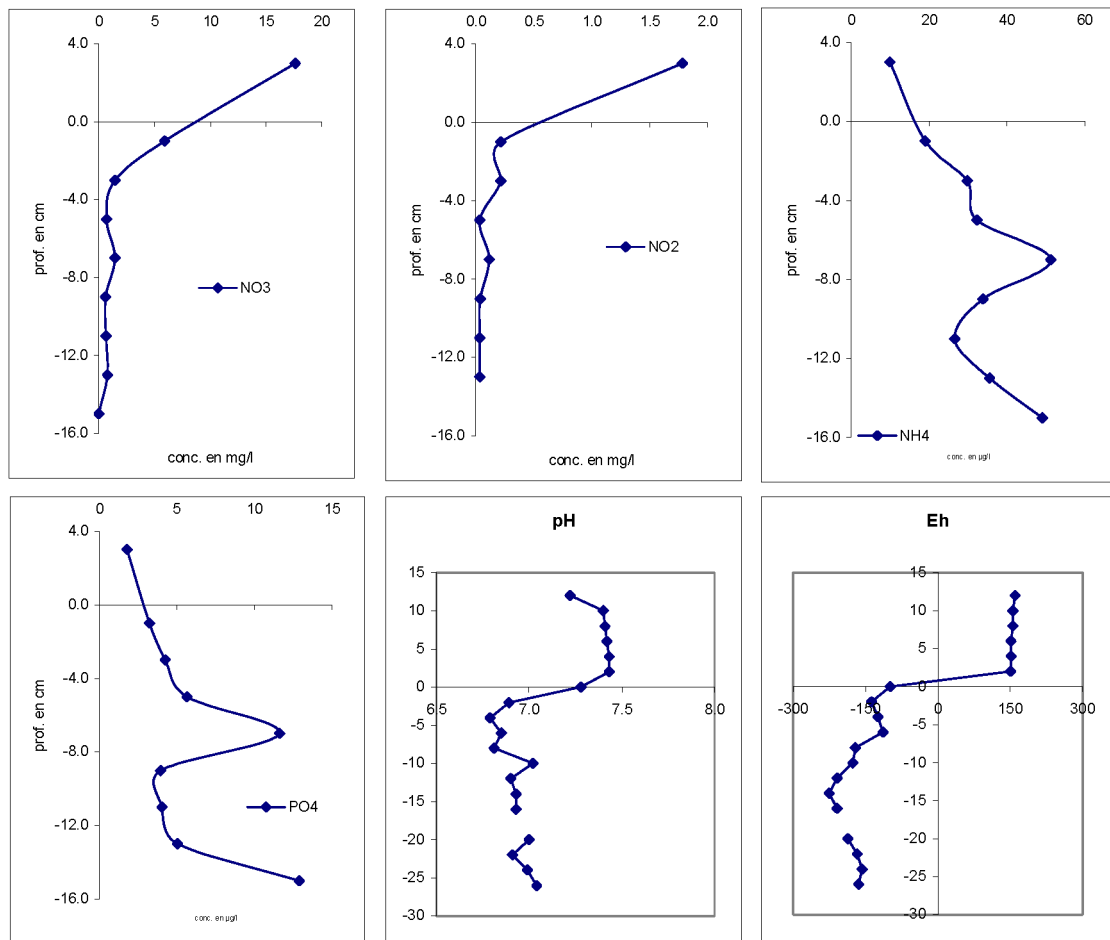
De DET poriewater profielen tonen de mobilisatiezones aan. Na een sterke stijging van de Fe en Mn concentraties vlak onder het sediment oppervlak zien we ook een stijging tussen 6 en 8 cm alsook een stijging vanaf 10cm. In Fig 7.11 wordt ter illustratie een vergelijking gemaakt tussen de profielen van Mo en As bekomen met centrifugatie en DET. Hieruit blijkt dat de profielen bekomen door centrifugatie de fijne variaties in concentraties niet kunnen weergeven of voor het geval van As de ligging van de maxima onnauwkeurig weergeven. Ze zijn wel bruikbaar als validatie voor de DET profielen.



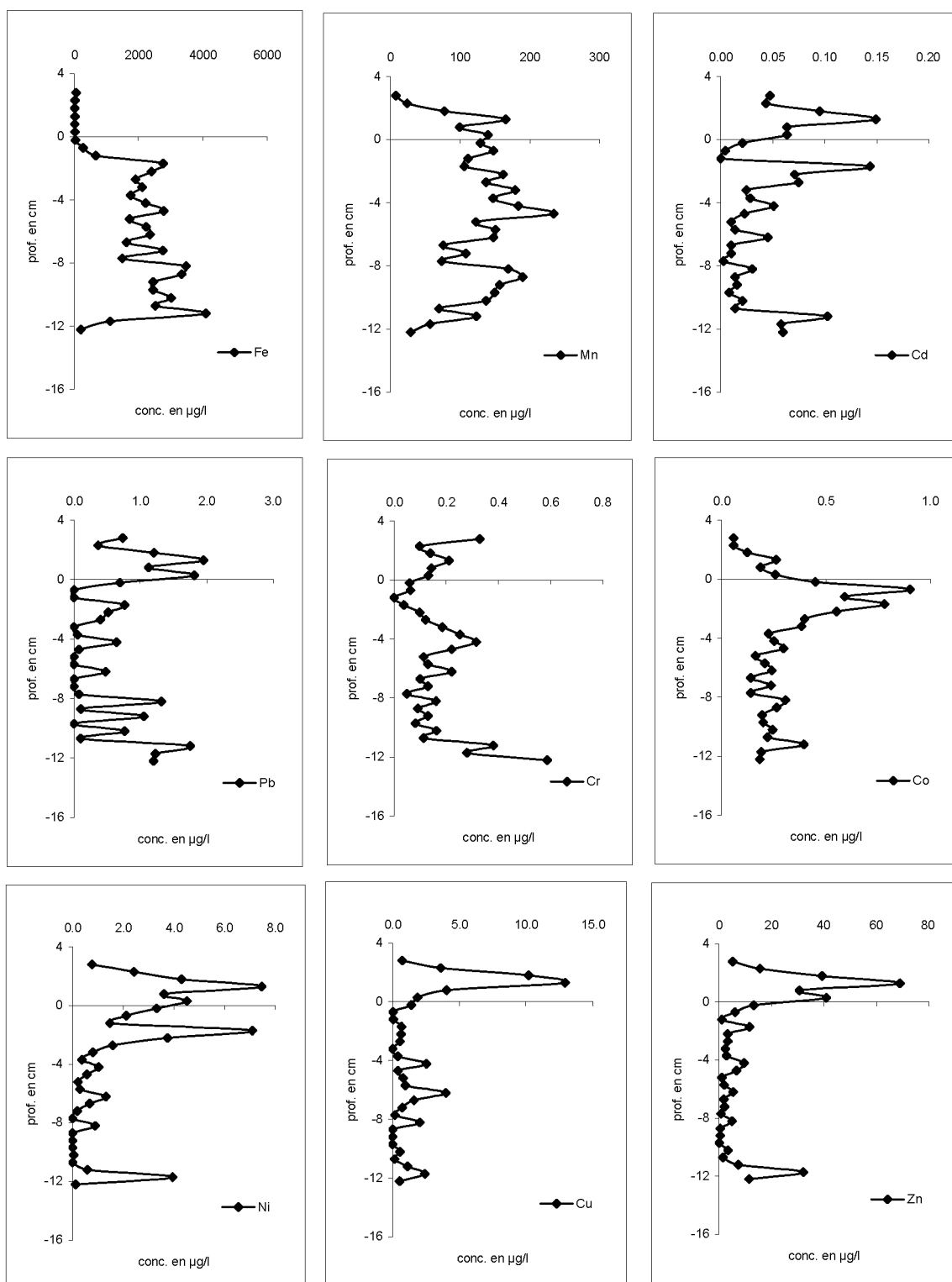
Figure/Figuur 7.6 : Concentrations de métaux dans la phase solide des sédiments de la Lys à Menin / Metaalconcentraties in de vaste fase in de sedimenten van de Leie te Menen



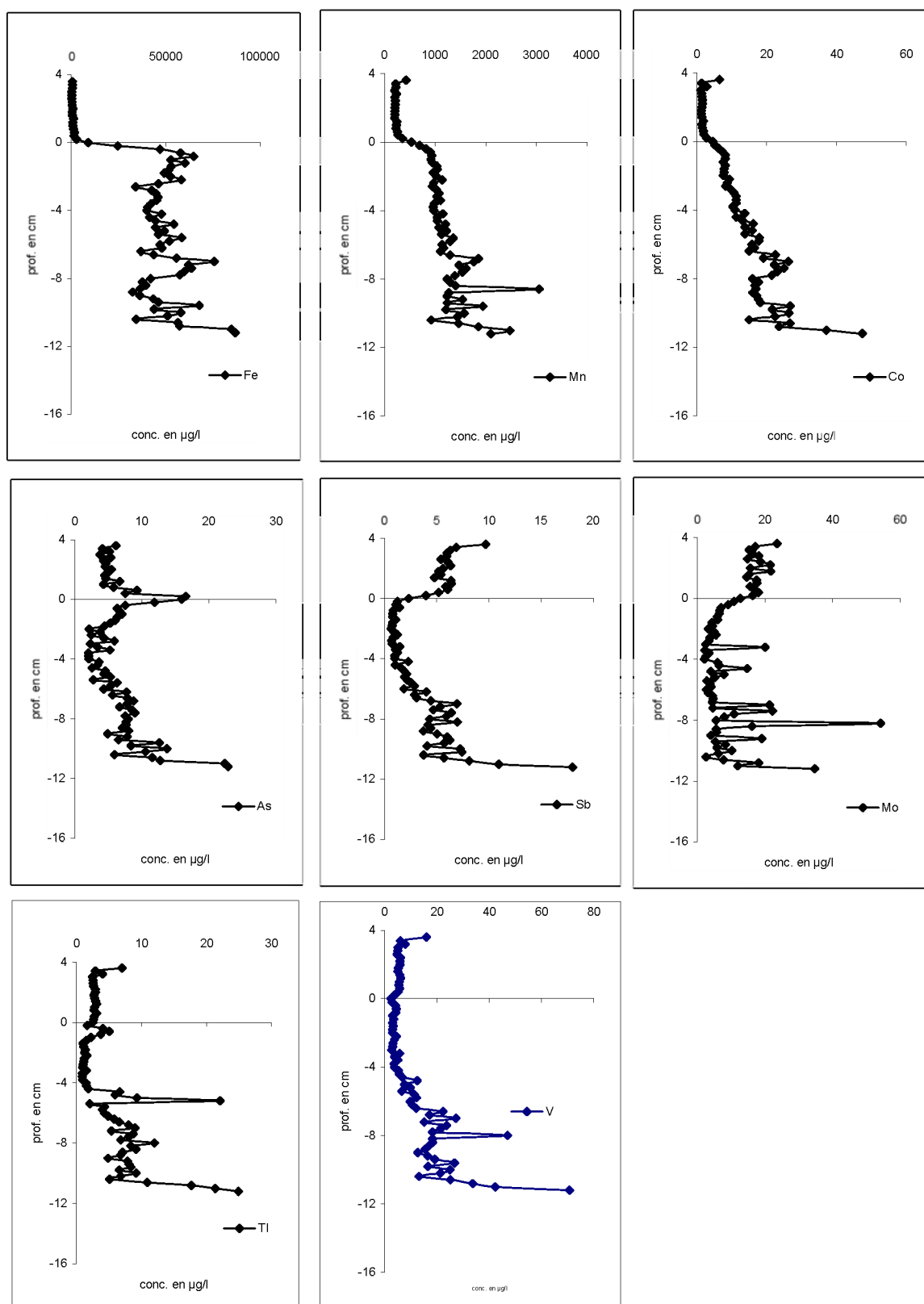
Figure/Figuur 7.7 : Profils d'eaux interstitielles à Menin (la Lys) obtenus par centrifugation
 / Poriewaterprofielen te Menen (Leie) bekomen door centrifugatie



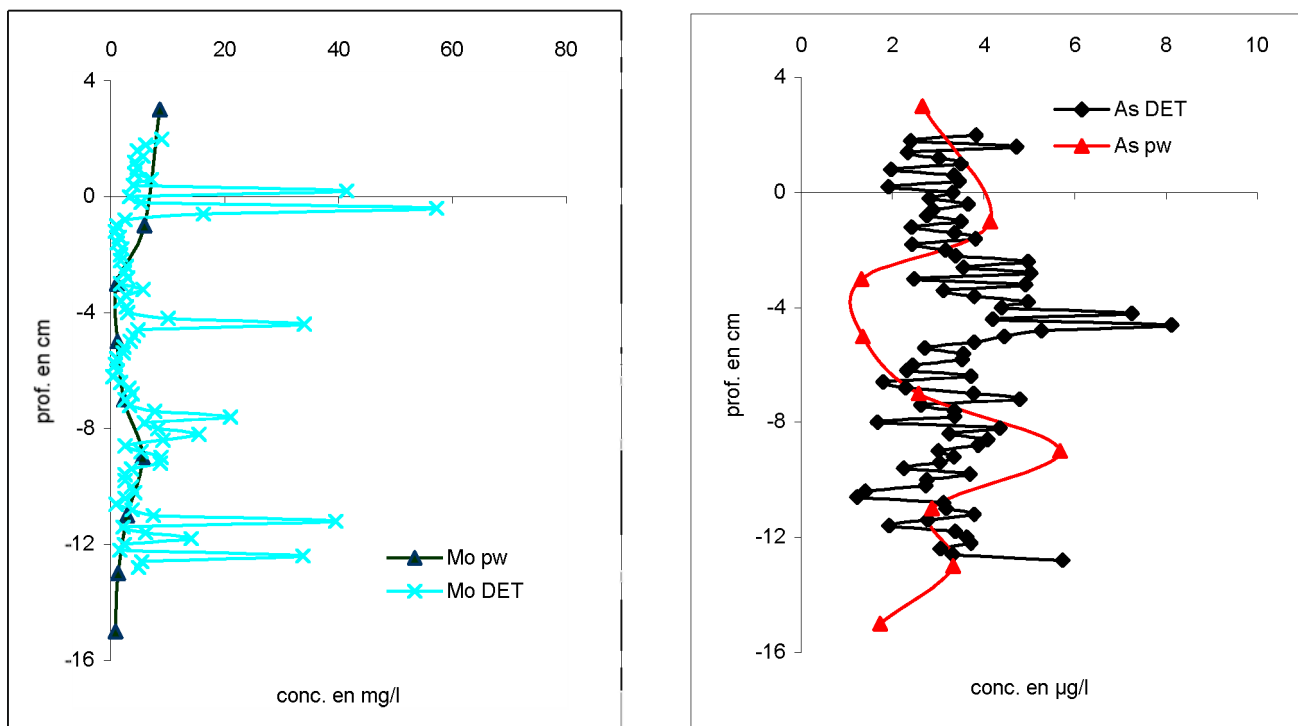
Figure/Figuur 7.8 : Profils d'Eh, pH et sels nutritifs à Menin (la Lys) / Eh, pH en nutrient profielen te Menen (Leie)



Figure/Figuur 7.9 : Profils d'eaux interstitielles à Menin (la Lys) obtenus par DGT /
Poriewater profielen te Menen (Leie) bekomen met DGT



Figure/Figuur 7.10 : Profils d'eaux interstitielles à Menin (la Lys) obtenus par DET /
Poriewaterprofielen te Menen (Leie) bekomen met DET



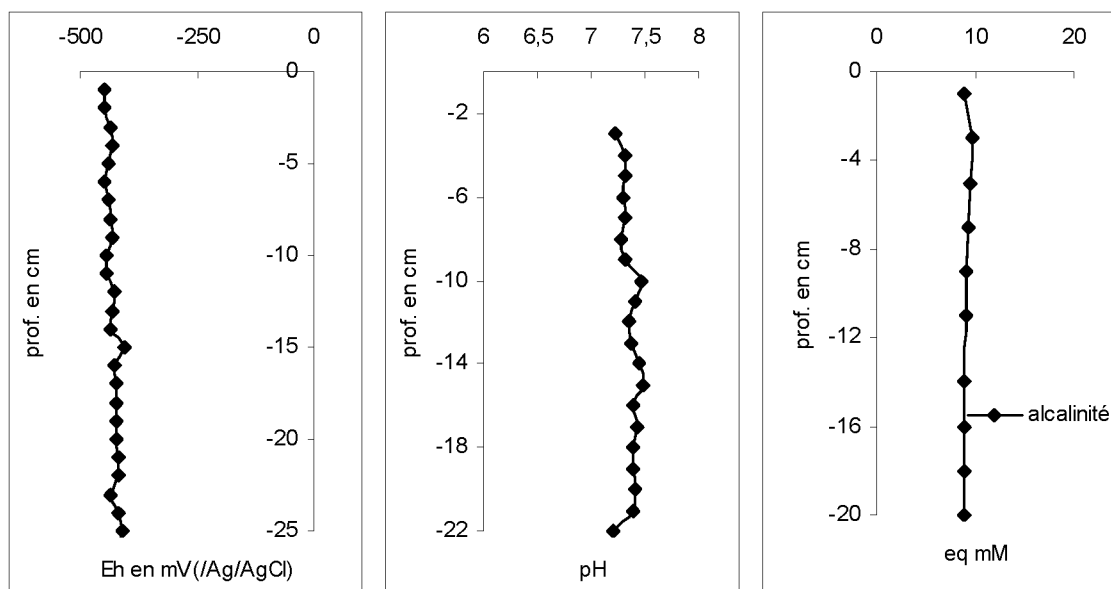
Figure/Figuur 7.11 : Comparaison entre profils de métaux dans l'eau interstitielle obtenus par DET et centrifugation / *Vergelijking tussen metaalprofielen in poriewater bekomen met DET en centrifugatie*

Lors de la campagne de prélèvement sur la Deûle réalisée le 15 avril 2004 au niveau du site de Deulemont, 3 carottes sédimentaires ont été prélevées près de la berge (à environ 1m) à l'aide d'un carottier comme sur les autres sites.

Tijdens de bemonsteringscampagne op de Deûle, 15 april 2004, werden er, ter hoogte van de site Deulemont, 3 sedimentcores genomen van op de oever (op ongeveer 1m) met behulp van een corer zoals gebruikt voor de andere sites.

Sur la première carotte ont été réalisées les mesures in situ du pH et du potentiel (fig.7.12). Les profils obtenus pour le potentiel nous indiquent que nous sommes ici en présence d'un milieu très réducteur dès la surface (-450 mV/Ag/AgCl dès le premier cm) comme cela est observé pour le site de Warneton. Quant au pH qui est de 7,4 dès les premiers centimètres, il varie relativement peu avec la profondeur. On observe d'ailleurs sensiblement le même profil pour l'alcalinité avec une valeur moyenne de l'ordre de 10 eq mmol/l.

In situ metingen van pH en van het potentieel (fig. 7.12) werden uitgevoerd op de eerste core. De verkregen profielen duiden erop dat we hier te maken hebben met een reductiemilieu vanaf de oppervlakte (-450 mV/Ag/AgCl vanaf de eerste cm) zoals dit ook het geval was voor de site van Warneton. Wat het pH gehalte betreft, 7,4 vanaf de eerste centimeters, constateren we dat dit relatief weinig verandert met de diepte. We constateren trouwens duidelijk een zelfde profiel voor de alkaliteit met een gemiddelde waarde in de orde van 10 eq mmol/l.



Figure/Figuur 7.12 : Evolution du potentiel redox, du pH et de l'alcalinité sur la Deûle en fonction de la profondeur / *Evolutie van het redoxpotentieel, van pH en de alkaliteit in de Deule in functie van de diepte*

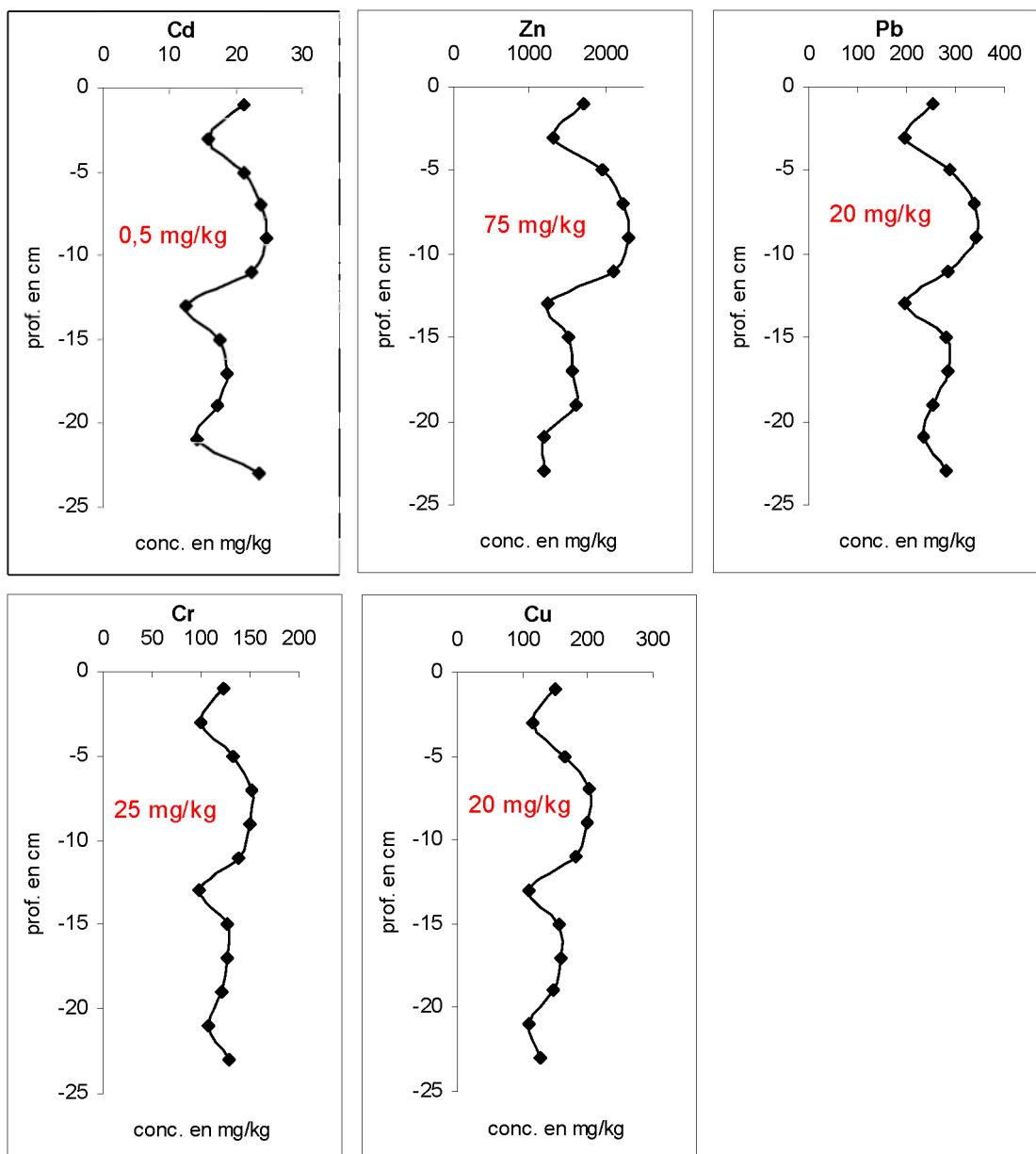
La deuxième carotte prélevée a été découpée tous les deux centimètres à l'abri de l'air afin de permettre l'analyse de la phase solide et de la phase liquide après extraction par centrifugation. Dans la phase solide, les teneurs totales en métaux ont été mesurées après attaques successives du sédiment par des solutions d'HF et d'eau régale. Ces valeurs, comparées aux valeurs de référence de l'Agence de l'Eau Artois Picardie, laissent apparaître une contamination en Pb, Cd, Zn, Cr et Cu (fig. 7.13).

Een tweede core werd versneden, in een luchtledige omgeving, in secties van 2 cm met als doel de vaste en de liquide fases te analyseren na extractie d.m.v. centrifugatie.

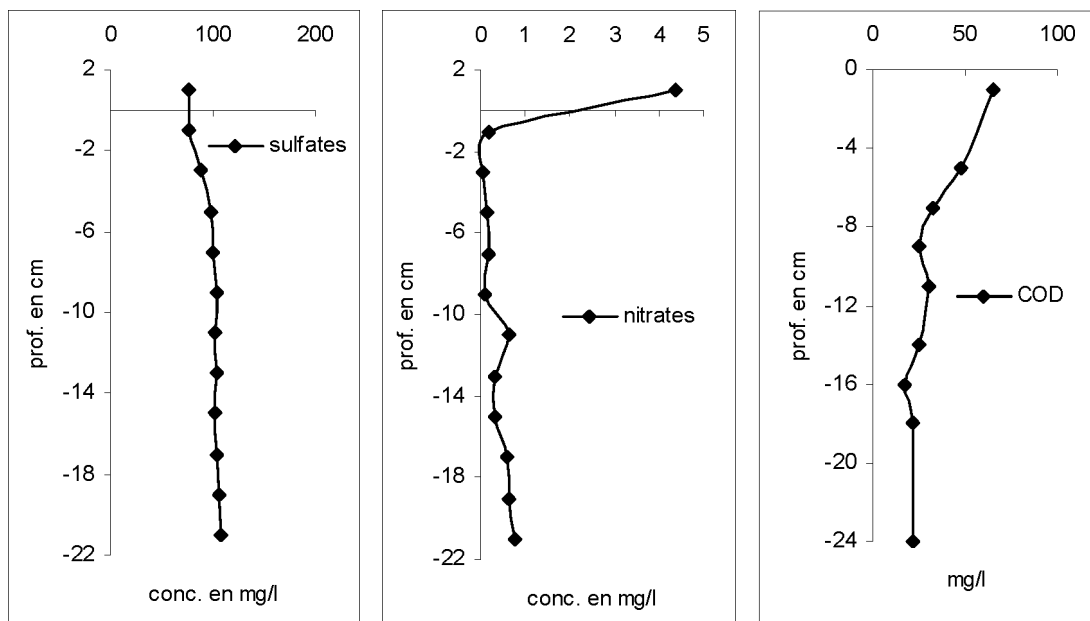
In de vaste fase werden de totaalgehalten van metalen gemeten na opeenvolgende inwerkingen van HF-oplossingen en koningswater. Deze waarden, in vergelijking met de referentiewaarden van het 'Agence de l'Eau Artois Picardie', tonen een vervuiling door Pb, Cd, Zn, Cr en Cu aan (fig. 7.13).

Dans l'eau interstitielle, on observe une diminution des concentrations en Carbone Organique Dissous (COD) avec la profondeur ainsi qu'une consommation importante des nitrates dès l'interface (fig. 7.14). Ces 2 phénomènes sont en accord avec les processus observés généralement lors de la diagenèse précoce. Par contre, pour les sulfates, on constate une très légère augmentation avec la profondeur (fig. 7.14). Les sulfates ne sont donc pas un facteur limitant.

In het poriewater stellen we een vermindering van de opgeloste organische koolstof met de diepte vast alsook een belangrijk nitraatverbruik vanaf het scheidingsoppervlak (fig. 7.14). Deze twee fenomenen komen overeen met het gebruikelijk geobserveerde proces bij een vroegtijdige diagenese. Daarentegen constateren voor de sulfaten een zeer kleine verhoging afhankelijk van de diepte (fig 7.14). Sulfaten zijn derhalve geen limiterende factor.



Figure/Figuur 7.13 : Evolution des teneurs totales en Cd, Zn, Pb, Cr et Cu dans la phase solide du sédiment en fonction de la profondeur. / *Evolutie van de totaalgehalten van Cd, Zn, Pb, Cr en Cu in de vaste fase van het sediment in functie van de diepte.*
 Les valeurs de référence de l'Agence de l'Eau Artois Picardie sont indiquées en rouge sur les différents graphes. / *De referentiegegevens van het 'Agence de l'Eau Artois Picardie' worden in het rood hernomen op de verschillende grafieken.*



Figure/Figuur 7.14 : Evolution des concentrations en nitrates, sulfates et carbone organique dissous en fonction de la profondeur. / Evolutie van de concentraties van nitraat, sulfaat en opgelost organisch koolstof in functie van de diepte

Si on s'intéresse maintenant aux métaux, on constate des teneurs en Fe très faibles par rapport aux valeurs mesurées sur les autres sites. Pour le Pb, le Cd, le Cu, le Zn et le Cr, les profils de concentration sont semblables. On constate généralement des teneurs élevées dès l'interface eau/sédiment et une diminution ensuite jusqu'à environ -10 cm. Une légère augmentation est de plus observée pour ces métaux vers 13/14 cm (fig. 7.15).

Als we ons nu richten op de metalen dan stellen we vast de Fe gehalten erg zwak zijn in verhouding tot de waarden gemeten op andere sites. Voor Pb, Cd, Cu, Zn en Cr liggen de concentratieprofielen in dezelfde buurt. In het algemeen genomen stellen we hoge waarden vast vanaf het water/sediment oppervlak en verder een vermindering tot ongeveer -10 cm. Een kleine verhoging wordt vastgesteld voor metalen rond 13/14 cm (fig. 7.15).

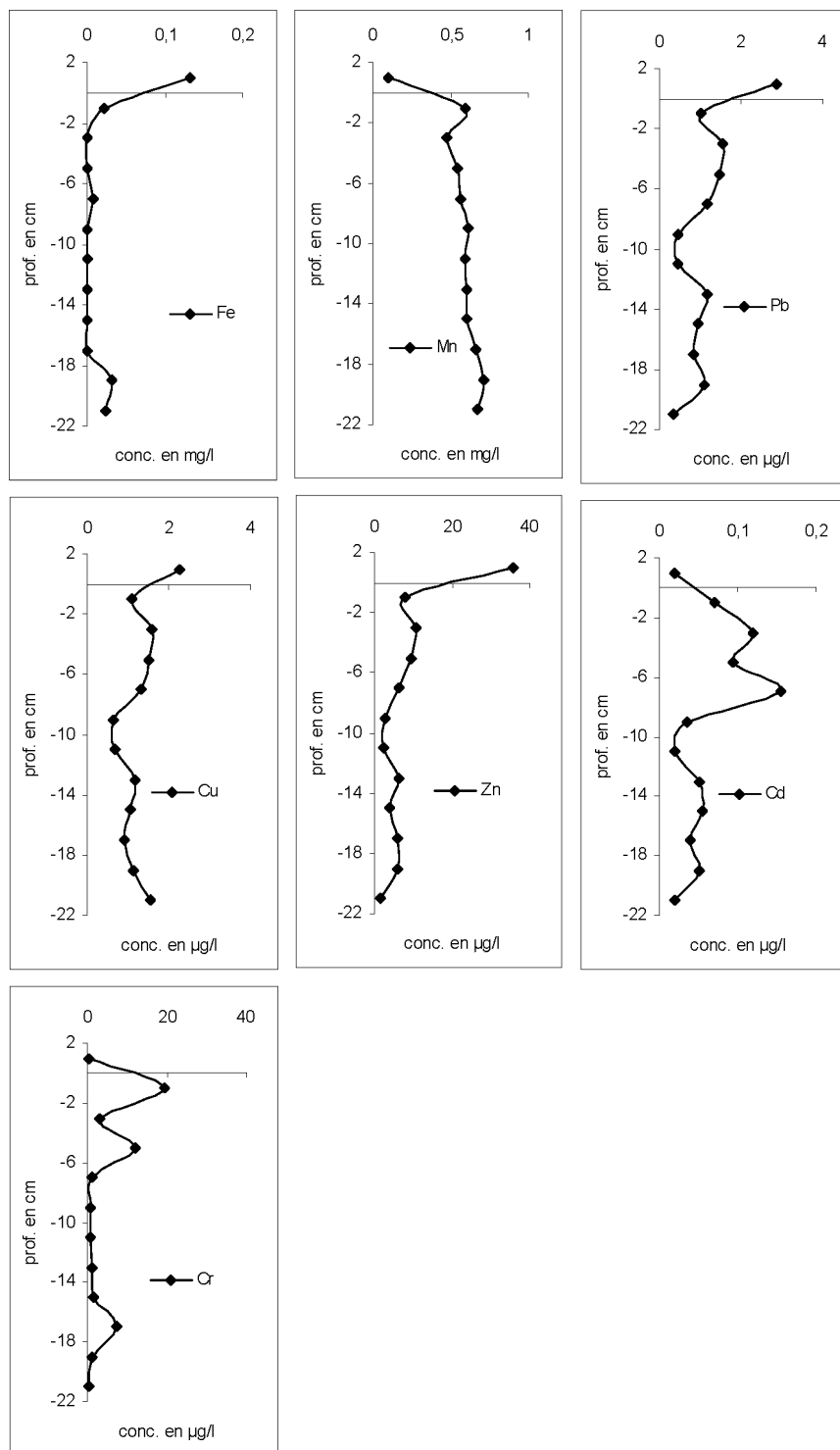
Enfin, la troisième carotte a été utilisée pour réaliser des profils de métaux à haute résolution spatiale grâce aux techniques de diffusion sur gel DET et DGT. De manière générale, les profils DET obtenus pour les métaux (Mn, Cu, Pb, Ni) sont en accord avec les profils obtenus par centrifugation même si l'on observe tout de même des concentrations légèrement supérieures avec la technique DET (fig. 7.16). Par contre, le profil DET du fer montre des concentrations plus élevées que celles mesurées par la technique de centrifugation. Ce phénomène, déjà observé sur les autres sites par les deux laboratoires, demandera à être étudié plus en détails à l'avenir.

De derde core, tenslotte, werd gebruikt om metaalprofielen met hoge ruimteresolutie te maken en dit dankzij de geldiffusietechnieken DET en DGT. Algemeen genomen zijn de verkregen DET profielen voor metalen (Mn, Cu, Pb, Ni) in overeenstemming met de profielen verkregen door centrifugatie zelfs al constateren we toch licht verhoogde concentraties met de DET techniek (fig. 7.16). Daarentegen toont het DET profiel van ijzer hogere concentraties dan deze bekomen via centrifugatie. Dit fenomeen wer, door beide laboratoria, reeds vastgesteld op andere sites en zal dan ook, in de toekomst, een meer gedetailleerde studie vergen.

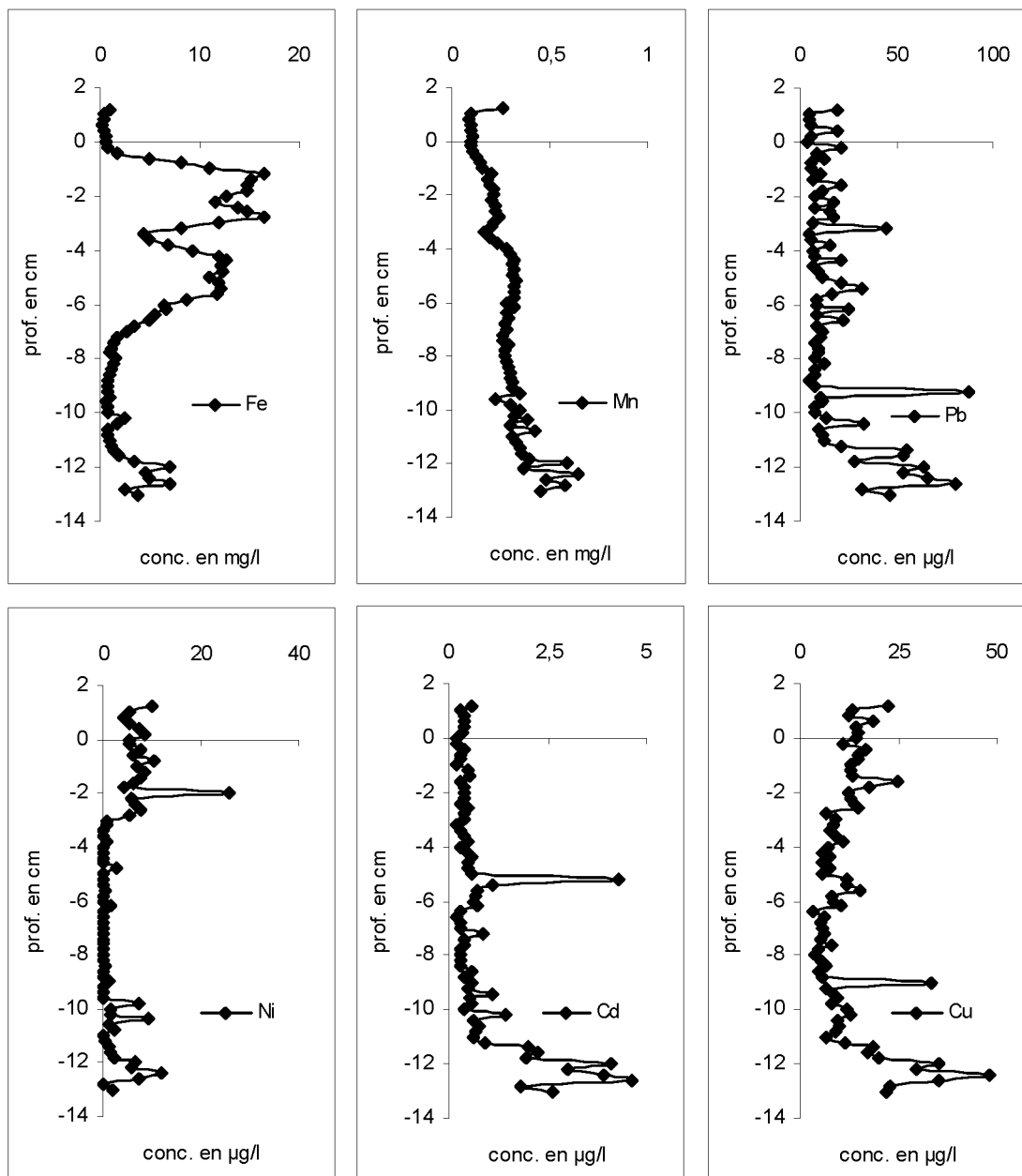
Quant aux profils DGT (fig. 7.17), on observe des teneurs plus faibles que pour les DET. Ceci est relativement cohérent dans la mesure où les DGT ne permettent d'accéder qu'à la fraction labile alors que les DET permettent d'accéder à la fraction totale dissoute. On observe généralement des variations similaires entre les profils DET et DGT pour les éléments Mn, Fe et Ni.

De DGT profielen (fig. 7.17) tonen lagere waarden dan deze gemeten met DET. Relatief genomen is dat coherent aangezien DGT niet toelaat tot de labiele fractie te komen terwijl via DET toegang is tot

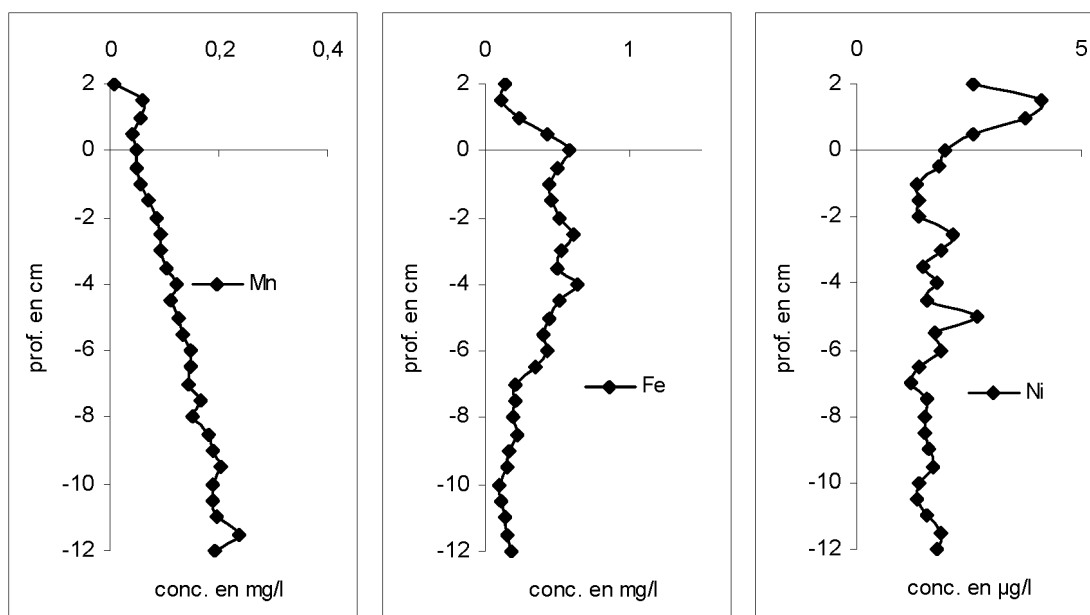
de volledige opgeloste fractie. In het algemeen bemerken we vergelijkbare variaties voor de elementen Mn, Fe en Ni tussen DET en DGT profielen.



Figure/Figuur 7.15 : Profils de concentration en métaux (Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Cd et Cr) dans les eaux interstitielles de la Deûle obtenus par la technique de centrifugation. / Concentratieprofielen van metalen (Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Cd en Cr) in poriewater van de Deule verkregen d.m.v. centrifugatie



Figure/Figuur 7.16 : Profils de concentrations en métaux (Fe, Mn, Pb, Ni, Cd, Cu) dans les eaux interstitielles de la Deûle obtenus par la technique DET (site de Deulemont) / Concentratieprofielen van metalen (Fe, Mn, Pb, Ni, Cd en Cu) in poriewater van de Deule verkregen d.m.v. DET



Figure/Figuur 7.17 : Profils de concentration en métaux (Mn, Fe, Ni) dans les eaux interstitielles de la Deûle obtenus par la technique DGT. / Concentratieprofielen van metalen (Mn, Fe, Ni) in poriewater van de Deule verkregen d.m.v. DGT

Evaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments en utilisant la technique d'extraction séquentielle / *Evaluatie van de mobiliteit van metalen in sediment aan de hand van de sequentiële extractietechniek*

La technique d'extraction séquentielle donne des informations sur les natures des phases lithogènes du sédiment auxquelles les métaux traces sont associés. Cette technique consiste à détruire à l'aide d'extractions successives les différentes phases lithogènes du sédiment libérant ainsi, les métaux (traces) associés. La mobilité des métaux associés au sédiment décroît avec les étapes d'extraction. L'avantage de cette technique, comparée aux analyses quantitatives, est une meilleure compréhension de la cinétique de rémobilité des métaux. On distingue 4 fractions : 1) la fraction échangeable et la fraction carbonatée 2) la fraction réductible (liée aux oxyhydroxydes Fe et Mn), 3) la fraction oxydable (liée au matériel organique et aux sulfures oxydables), 4) la fraction résiduelle (aluminosilicates et sulfures réfractaires).

La technique séquentielle d'extraction a été appliquée sur les carottes du Haut Escaut (Helkijn et Bassin-Rond) et de la Lys (Warneton et Menin). Pour chaque station la technique a été appliquée sur le sédiment de surface (0-2 cm), de la section moyenne (6-8 cm) et de la section la plus profonde (16-18 cm). Les résultats de ces extractions sont repris dans la figure 7.18.

Pour tous les métaux la teneur dans la fraction résiduelle est plus importante au site « Bassin-Rond ». Ce résultat était prévisible étant donné que les sédiments de Bassin-Rond sont les moins contaminés. (teneur proche de la composition minérale naturelle) A Helkijn et Warneton, le Cd est principalement lié à la fraction réductible (oxy-hydroxydes Fe et Mn). Par contre à Menin la fraction échangeable est la plus importante, ce qui signifie que le Cd est présent dans une forme plus mobile et plus facilement échangeable.

Le Thallium, élément ayant une importante source anthropique dans la Lys, est principalement lié à la fraction résiduelle dans les sédiments du Haut Escaut (Helkijn et Bassin-Rond) alors que dans la Lys (Menin et Warneton) cet élément est principalement lié à la fraction réductible et à la fraction échangeable (le Tl se trouve en fortes concentrations dans l'eau interstitielle).

Le Pb est lié à la fraction réductible, à la fraction oxydable (matériaux organiques et sulfures) et à la fraction résiduelle. Les fractions échangeables et carbonates sont très minimes.

Le V, le Cr et le Sb sont principalement liés à la fraction résiduelle (minérale). Pour le Cr la fraction oxydable peut également être importante. Dans les sédiments de surface de Menin (Menin 1) ces trois métaux sont relativement plus mobiles.

Le Mn est principalement lié aux fractions carbonate et échangeable (sous forme carbonates) excepté dans les sédiments de Menin où la fraction réductible est la plus importante. La fraction résiduelle est la plus importante pour le Fe, suivie par la fraction réductible et la fraction échangeable. Les distributions du Co, du Ni et de l'As sont analogues à celle du Fe. La mobilité des métaux est en grande partie influencée par les cycles du Fe et du Mn. L'adsorption et la coprécipitation sur les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et la redissolution des métaux dans les couches suboxiques des sédiments sont des processus importants qui influencent le comportement de ces métaux.

La fraction oxydable (matériaux organiques et sulfures) joue un rôle important pour ce qui concerne le Cu et le Mo. Cette fraction est également très importante pour le Zn mais comparé au Cu et au Mo, le Zn est nettement plus mobile. A l'exception des sédiments du Bassin-Rond, la fraction résiduelle de Zn est très petite. Les fractions échangeables et réductibles sont donc les plus importantes pour Zn.

Aan de hand van de sequentiële extractietechniek kan men bepalen aan welke lithogene fase van het sediment de sporenmetalen geassocieerd zijn. Deze techniek bestaat erin om, met behulp van opeenvolgende extracties, de verschillende lithogene fasen van het sediment te vernietigen, waardoor tegelijkertijd de hieraan geassocieerde (spore)metalen worden vrijgemaakt. De mobiliseerbaarheid van de aan het sediment geassocieerde metalen neemt toe met de opeenvolgende extractiestappen. Het voordeel van deze techniek in vergelijking met bulkanalyses is het feit dat ze een beter inzicht geven in de remobilisatiekinetiek van de metalen. Men onderscheidt 4 fracties: 1) de uitwisselbare en carbonaat fractie, 2) de reduceerbare fractie (gebonden aan Fe en Mn oxyhydroxydes), 3) de oxideerbare fractie (gebonden aan organisch materiaal en oxideerbare sulfides) en 4) de residuele fractie (aluminosilicaten en refractaire sulfides).

De sequentiële extractietechniek werd toegepast op fracties van de sedimentkernen van de Bovenschelde (Helkijn en Bassin Rond) en van de Leie (Warneton en Menen). Op ieder station werd de techniek toegepast op het oppervlakte sediment (0-2cm), de midden sectie (6-8 cm) en de diepste sectie (16-18 cm). De resultaten van deze extracties zijn weergegeven in Figuur 7.18.

Voor alle metalen is de residuele fractie de belangrijkste in Bassin Rond. Dit is te verwachten, aangezien de sedimenten in Bassin Rond veel minder gecontamineerd zijn en de sediment concentraties meer representatief zijn voor de natuurlijke minerale samenstelling van het sediment in vergelijking met de anthropogene concentraties in de andere stations.

In Helkijn en Warneton is Cd voornamelijk gebonden aan de reduceerbare fractie, dit zijn de Fe en Mn oxy-hydroxiden. In Menen, daarentegen, is de uitwisselbare fractie het belangrijkste. Dit betekent dat Cd in een meer mobiele vorm aanwezig is en gemakkelijker mobiliseerbaar is.

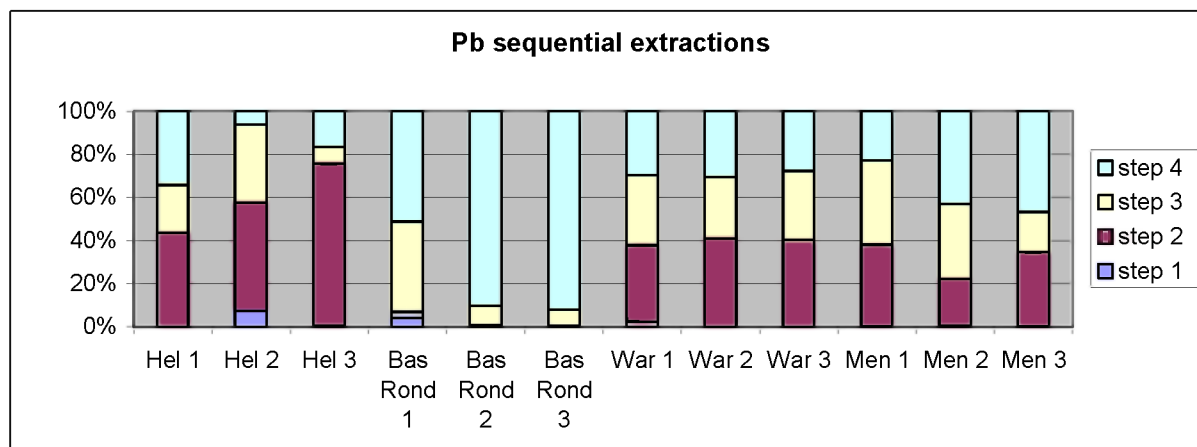
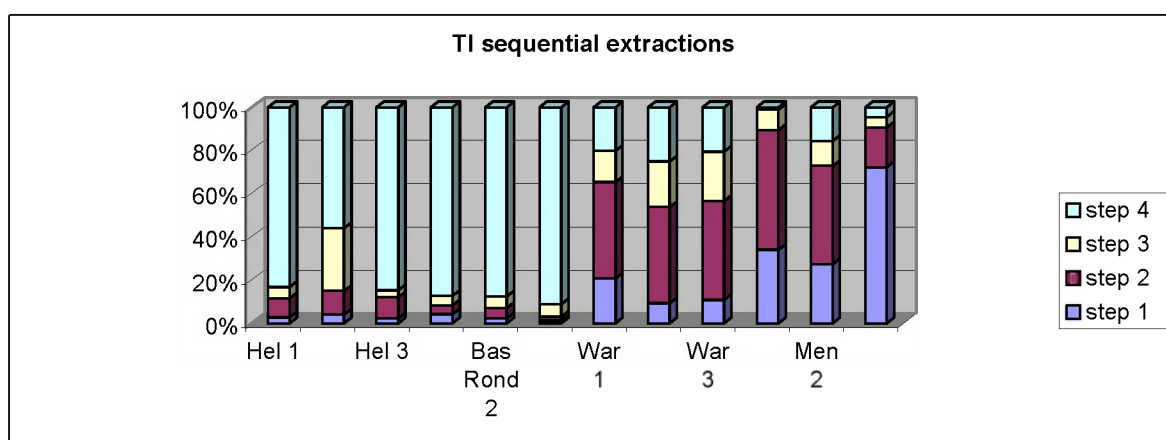
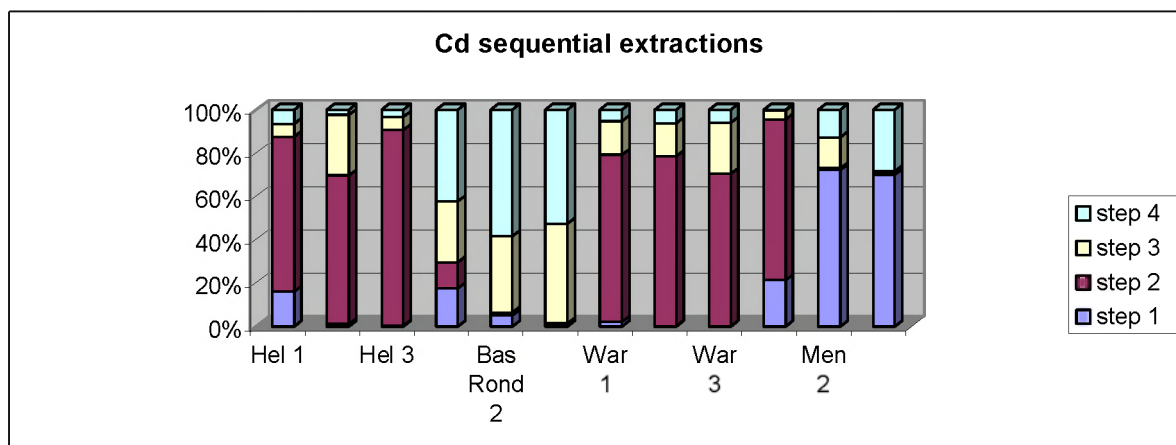
Thalium, een element dat een belangrijke anthropogene bron heeft in de Leie, is voornamelijk gebonden aan de residuele fractie in de sedimenten van de Bovenschelde (Helkijn en Bassin Rond) maar in de Leie (Menen en Warneton) is het element voornamelijk gebonden aan de reduceerbare alsook aan de uitwisselbare fractie (TI vertoont ook hoge concentraties in het poriewater).

Pb is gebonden aan de reduceerbare fractie, de oxideerbare fractie (organisch materiaal en sulfides) en de residuele fractie. De uitwisselbare en carbonaatfractie is zeer klein.

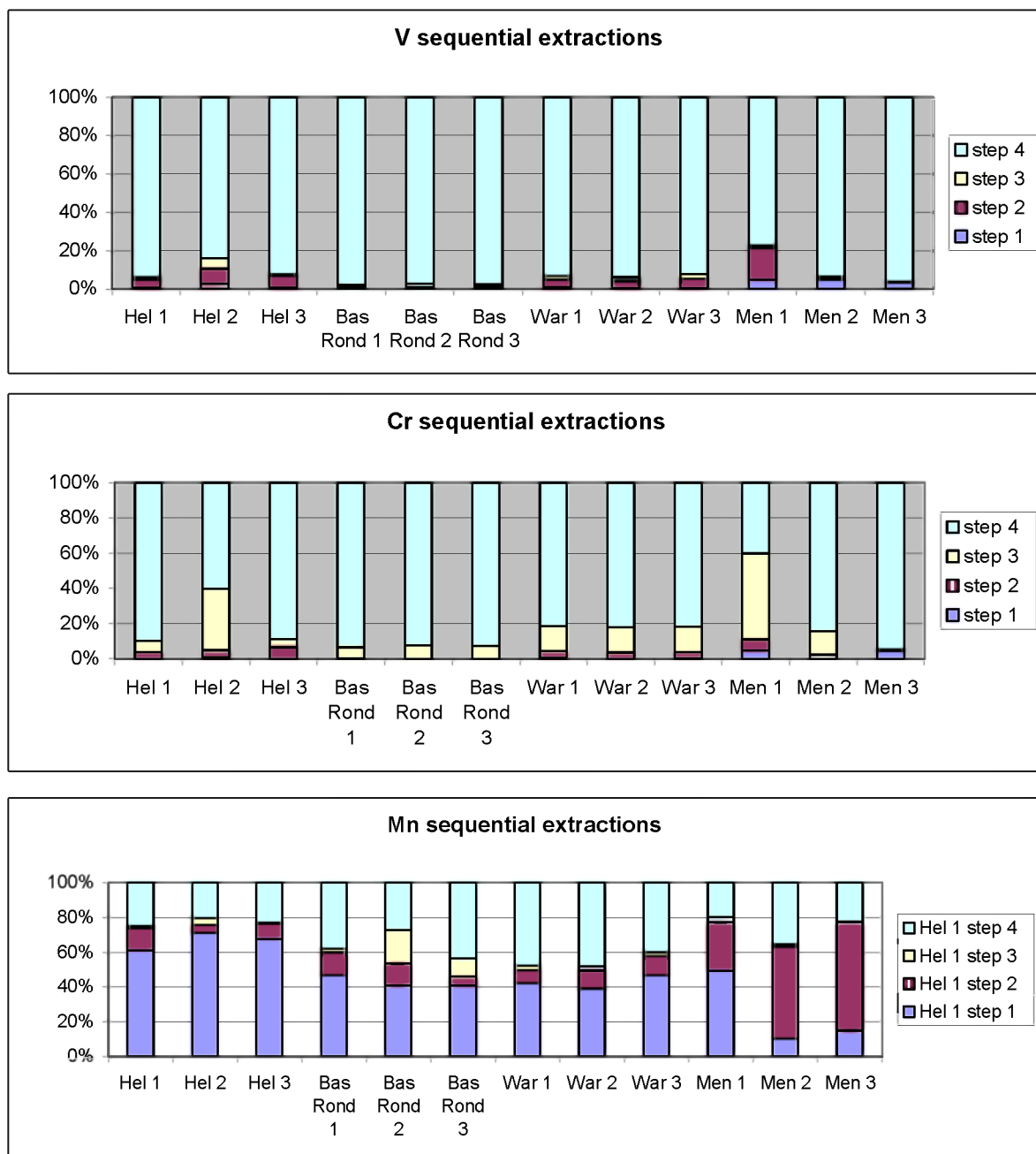
V, Cr en Sb zijn voornamelijk gebonden aan de residuele (minerale) fractie. Voor Cr kan de oxideerbare fractie ook belangrijk zijn. In de oppervlakte sedimenten van Menen (Menen 1) zijn deze drie metalen relatief meer mobiel.

Mn is voornamelijk gebonden aan de carbonaat en uitwisselbare fractie (als carbonaten). Alleen in de sedimenten van Menen is de reduceerbare fractie de belangrijkste. De residuele fractie is de meest belangrijke voor Fe, gevolgd door de reduceerbare fractie en de uitwisselbare fractie. De distributie van Co, Ni en As is zeer gelijkaardig aan die van Fe. De mobiliteit van deze metalen wordt grotendeels beïnvloed door de Fe en Mn cyclus. Adsorptie en coprecipitatie op Fe en Mn oxy-hydroxides en het heroplossen van deze metalen in suboxische sediment lagen zijn belangrijke processen die het gedrag van deze metalen beïnvloeden.

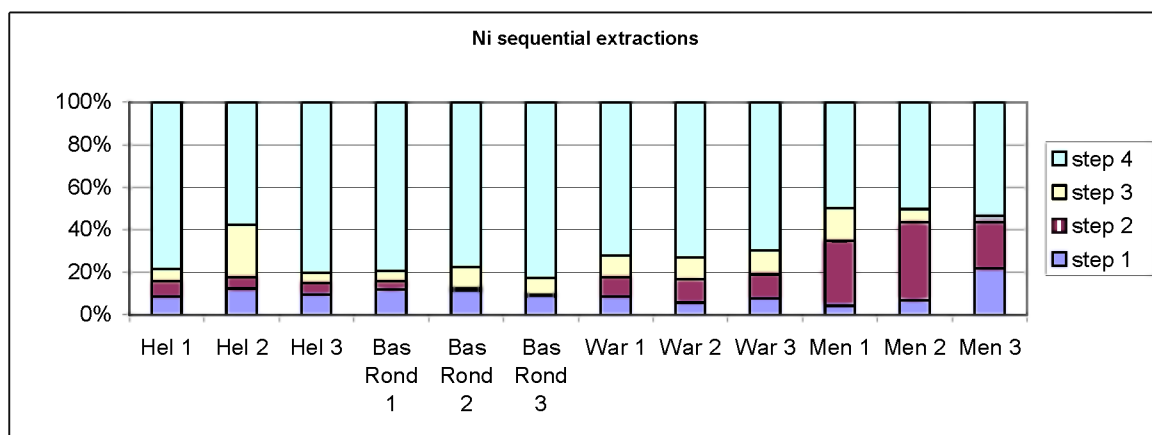
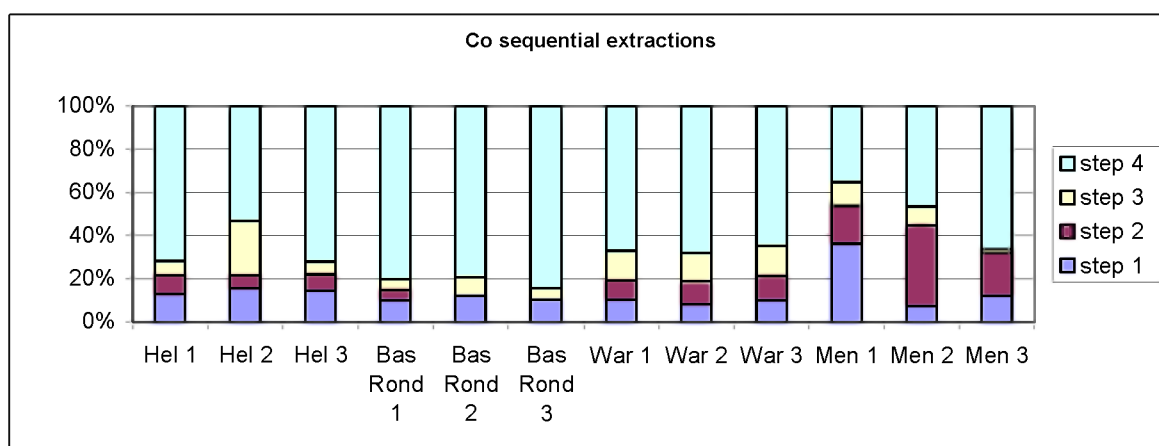
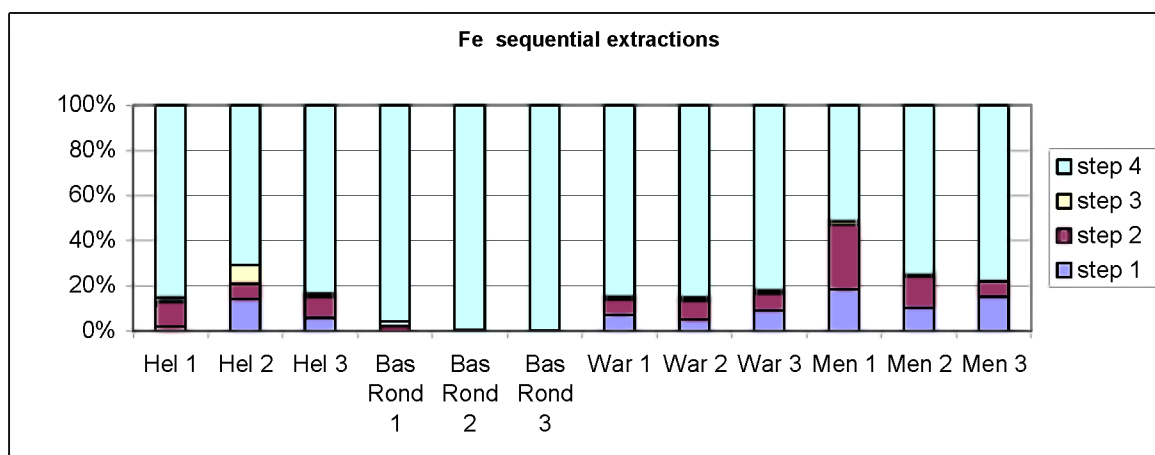
Voor Cu en Mo speelt de oxideerbare fractie (organisch materiaal en sulfides) een belangrijke rol. Deze fractie is ook zeer belangrijk voor Zn maar vergeleken met Cu en Mo is Zn veel meer mobiel. Op uitzondering van de sedimenten van Bassin Rond is de residuele fractie voor Zn heel klein, terwijl de uitwisselbare en de reduceerbare fracties de belangrijkste zijn voor Zn.



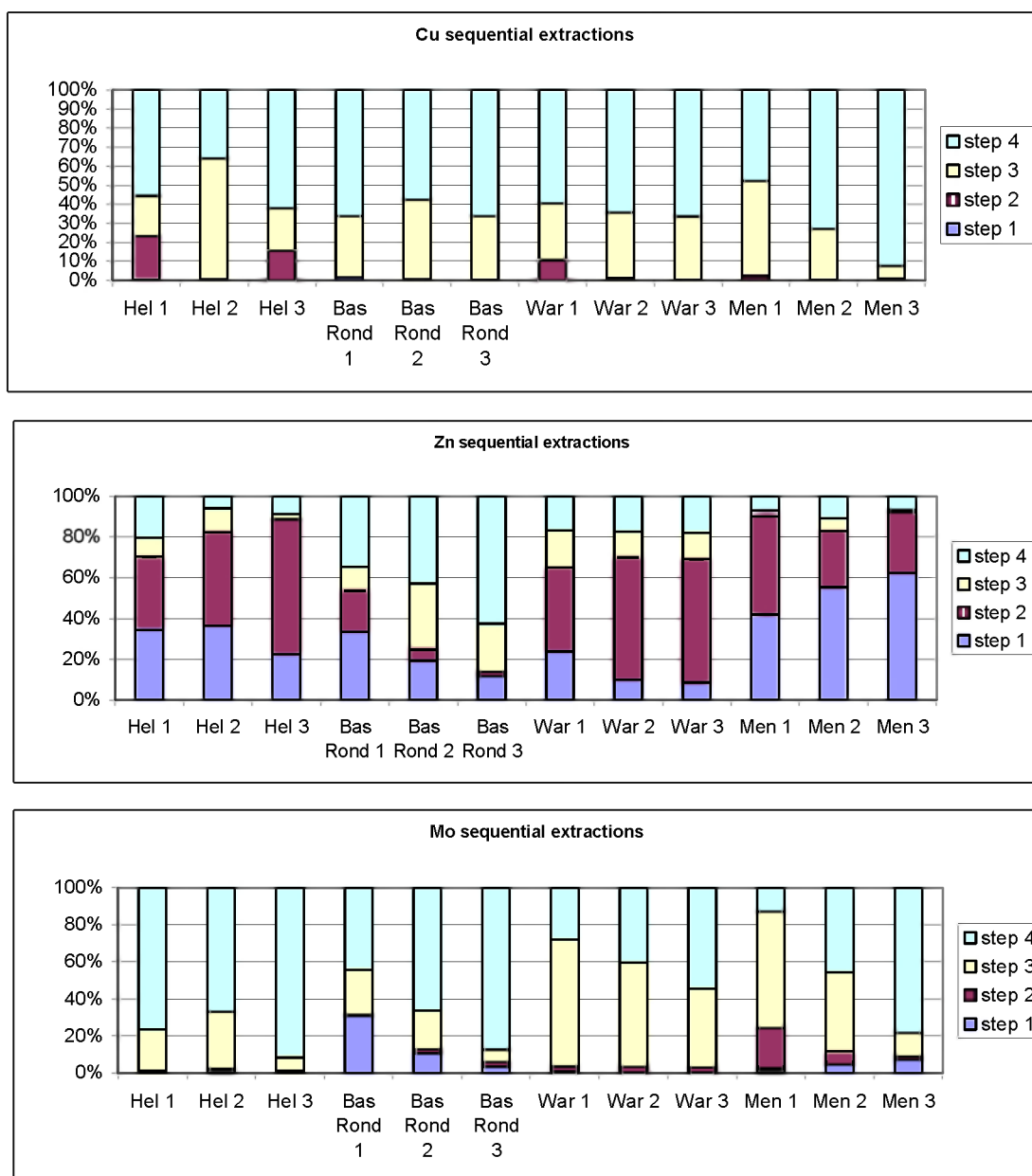
Figure/Figuur 7.18: Trace metal distributions in the different fractions of the sequential extraction technique (at each station 1= 0-2cm; 2= 6-8cm; 3= 16-18cm); step 1: dissolved and exchangeable fraction; step 2: reducible fraction; step 3: oxidizable fraction; step 4: residual fraction



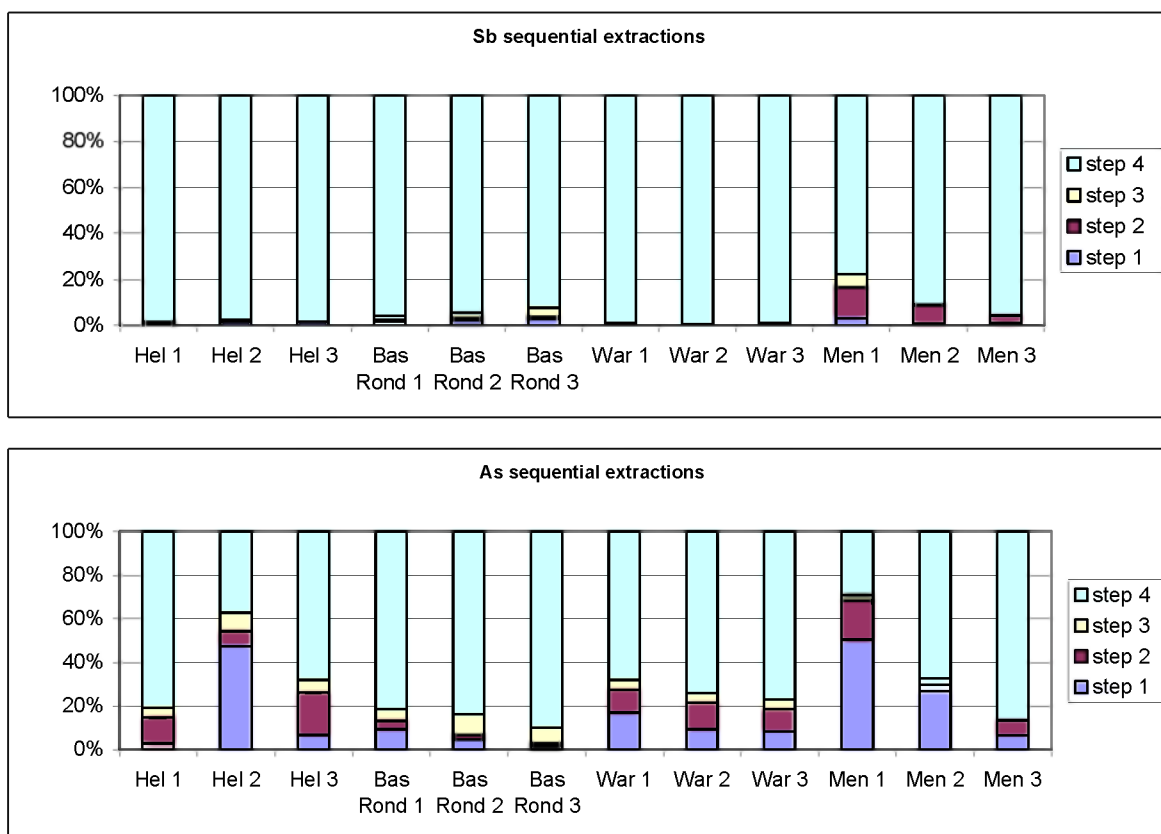
Figure/Figuur 7.18: Trace metal distributions in the different fractions of the sequential extraction technique (at each station 1= 0-2cm; 2= 6-8cm; 3= 16-18cm); step 1: dissolved and exchangeable fraction; step 2: reducible fraction; step 3: oxidizable fraction; step 4: residual fraction



Figure/Figuur 7.18 : Trace metal distributions in the different fractions of the sequential extraction technique (at each station 1= 0-2cm; 2= 6-8cm; 3= 16-18cm); step 1: dissolved and exchangeable fraction; step 2: reducible fraction; step 3: oxidizable fraction; step 4: residual fraction



Figure/Figuur 7.18 : Trace metal distributions in the different fractions of the sequential extraction technique (at each station 1= 0-2cm; 2= 6-8cm; 3= 16-18cm); step 1: dissolved and exchangeable fraction; step 2: reducible fraction; step 3: oxidizable fraction; step 4: residual fraction



Figure/Figuur 7.18 : Trace metal distributions in the different fractions of the sequential extraction technique (at each station 1= 0-2cm; 2= 6-8cm; 3= 16-18cm); step 1: dissolved and exchangeable fraction; step 2: reducible fraction; step 3: oxidizable fraction; step 4: residual fraction

ANNEXE/ BIJLAGE 8 : La spéciation du mercure dans les sédiments de la Deûle et du Rupel et sur les relations mercure – soufre / *Kwikspeciatie in de sedimenten van de Deule en de Rupel en de relatie tussen Hg en zwavel species*

1) La spéciation du mercure dans les sédiments du Rupel/ *Kwikspeciatie in de sedimenten van de Rupel*

Deux carottes sédimentaires ont été spécialement dédiées à l'étude de la spéciation du mercure. Ces deux dernières ont été traitées comme les carottes prélevées en Baie de Kastela (découpage sous air et sous azote, séchage sous air et sous azote, lyophilisation) afin de servir de sédiments de référence pour l'étude de l'influence du traitement de l'échantillon avant détermination de la teneur en méthylmercure (MeHg). Les teneurs en mercure total et en MeHg ont été déterminées. Lors du dosage du MeHg, quelques difficultés ont été rencontrées en raison de la présence de fortes concentrations en matière organique provenant de rejets urbains. Ces difficultés ont rendu discutable l'utilisation de tels sédiments comme « modèles » pour la mise au point d'une méthode de détermination du MeHg. Il sera préférable de trouver, pour la suite du travail, un site fluvial moins soumis aux rejets anthropiques.

Twee sedimentstalen werden speciaal gewijd aan de studie van kwikzilver species. Deze werden behandeld zoals de stalen genomen in de baai van Kastela (versneden onder lucht en onder stikstof, gedroogd bij lucht en bij stikstof, lyofilisatie) met als doel als referentiestaal te dienen bij de studie omtrent de invloed van de behandeling van het staal voor bepaling van het gehalte methyalkwik (MeHg). Het totale kwikgehalte alsook het gehalte van MeHg werden bepaald. Het bepalen van de MeHg waarde werd echter bemoeilijkt door belangrijke concentraties van organische materies komende van stedelijk afval. Door deze moeilijkheden werd het gebruik van deze sedimenten als "model" voor het op punt stellen van een methode voor de bepaling van MeHg in vraag gesteld. Het ware dus wenselijk, voor de vervolg van de studie, een rivier te vinden die minder onderhevig is aan anthropisch vuil.

Les concentrations en mercure total et en MeHg trouvées (Figure 8.1) sont typiques d'un sédiment contaminé par le mercure provenant de rejets industriels et urbains diffus. Les niveaux en mercure total sont comparables à ceux trouvés dans les sédiments de la Seine (D. Foucher). Par contre, les concentrations en MeHg sont plus élevées dans les sédiments de la rivière Rupel (jusqu'à 5.5 µg/kg) que dans ceux de la Seine (jusqu'à 1.5 µg/kg) conduisant ainsi à un plus haut pourcentage en MeHg (jusqu'à 1 % dans la Rupel, à comparer à la valeur 0.3 % en Seine). Ces fortes teneurs en MeHg laissent supposer que dans les sédiments de la Rupel, les conditions pour la méthylation du mercure sont plus favorables en raison peut être des fortes teneurs en matière organique qui exaltent l'activité bactérienne.

De totale concentraties die gevonden werden voor kwikzilver en MeHg (Figuur 8.1) zijn typisch voor een sediment bezoedeld met kwikzilver afkomstig van een verscheidenheid van industrieel en stedelijk afval. De gehalten van kwikzilver zijn vergelijkbaar met deze vastgesteld in sedimenten afkomstig uit de Seine (D. Foucher). Daarentegen liggen de MeHg concentraties veel hoger in de sedimenten afkomstig van de Rupel (tot 5.5 µg/kg) dan deze gevonden in de Seine (tot 1.5 µg/kg) wat uiteraard leidt tot een veel hoger percentage MeHg (tot 1% voor de Rupel te vergelijken met een waarden van 0.3% voor de Seine). Afgaande op deze hoge MeHg waarden zou men ervan uit kunnen gaan dat in de sedimenten van de Rupel de voorwaarden voor methylatie van kwikzilver veel gunstiger zijn en dit omwille van de sterke aanwezigheid van organische materies die de bacteriële activiteit aanwakkert.

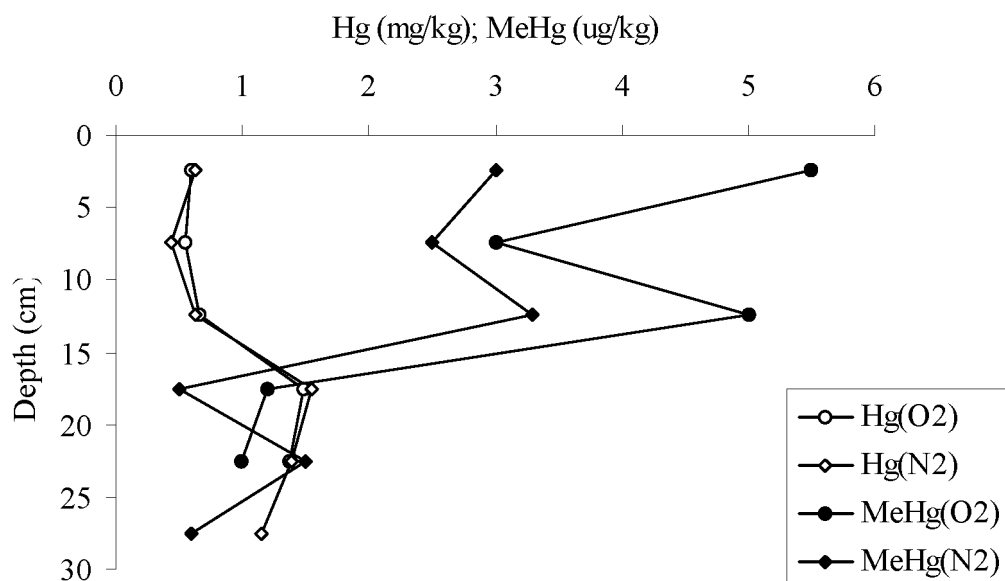


Figure / Figuur 8.1. Profils des concentrations (poids sec) en mercure total et en méthylmercure présentes dans les sédiments de la rivière Rupel (O2 – carotte sédimentaire découpée et séchée sous air à température ambiante; N2 – carotte découpée sous azote et séchée à température ambiante sous air). / *Profiel van de totale concentraties (drooggewicht) van kwikzilver en methylmercurium gevonden in de sedimenten van de Rupel (O2 – sediment versneden en gedroogd in omgevingstemperatuur; N2 – sediment verneden met stikstof en gedroogd in omgevingstemperatuur.*

L'allure des profils de concentration en MeHg en fonction de la profondeur sédimentaire indique que les processus de méthylation sont marqués dans les premiers 10 cm et diminuent fortement en dessous de 15 cm. La carotte sédimentaire réservée à l'étude de la spéciation du soufre étant plus courte que celle dédiée à l'étude de la spéciation du mercure, nous avons dû, malheureusement, limiter notre investigation aux 15 premiers centimètres. Les différentes formes du soufre étudiées ont été : AVS, CRS, FA-S (acide fulvique-soufre), HA-S (acide humique-soufre), sulfures dissous, et sulfates dissous. Les teneurs en MeHg sont bien corrélées aux valeurs des rapports AVS/CRS (Figure 8.2). Une telle corrélation a déjà été observée dans des sédiments estuariens et marins (thèse D. Foucher), ce qui laisse à penser que les conditions oxydo-réductrices pour lesquelles le rapport AVS/CRS est élevé sont également favorables à la méthylation du mercure. Cette corrélation, observée également en eau douce dans le cadre de notre étude, est en faveur d'une généralisation : la méthylation du mercure est directement reliée à la valeur du rapport AVS/CRS quelles que soient les caractéristiques du sédiment (marines, estuariennes ou fluviales). Les profils du MeHg sont également à rapprocher de ceux de HA-S, composés issus de la complexation de MeHg et des groupements thiols des acides fulviques. Il est généralement admis que la teneur en sulfures dissous dans les eaux interstitielles agit sur la méthylation du mercure. Un tel comportement est visible dans les sédiments de la Rupel : le maximum en sulfures dissous correspond au minimum en méthylmercure.

De omvang van de concentratieprofielen van MeHg in functie van de diepte van het sediment toont aan dat de methyleringsontwikkeling vooral terug te vinden is in de eerste 10 cm en vanaf 15 cm zeer snel vermindert. Het sedimentaire staal bestemd voor de studie van zwavel species is echter korter dan dat bestemd voor de studie van kwikzilver species, waardoor we, jammer genoeg, onze onderzoeken moesten beperken tot de eerste 15 cm. De verschillende vormen van zwavel die bestudeerd werden zijn: AVS, CRS, FA-S (acid fulvic sulphur), HA-S (acid humic sulphur), verdunde sulfiden en verdunde sulfaten. Er is een logisch verband tussen het MeHg gehalte en de waarden van de AVS/CRS verhoudingen (Figuur 8.2). Een dergelijk verband werd reeds waargenomen in estuarische en mariene sedimenten (thesis D. Foucher). Dit laat vermoeden dat de oxi-reducerende

condities, waarbij de AVS/CRS verhouding hoog ligt, eveneens gunstig zijn voor methylatie van kwikzilver. Dit logisch verband, dat wij, in het kader van onze studie, eveneens waarnamen in een zoet water omgeving, is een sterke voorspraak voor een veralgemening: de methylatie van kwikzilver is rechtstreeks gerelateerd aan de waarde van de AVS/CRS verhouding en dit onafhankelijk van de karakteristieken van het sediment (mariene, estuarisch of fluviaal). De MeHg profielen kunnen eveneens vergeleken worden met deze van HA-S, samenstellingen voortkomend uit de "complexation" van MeHg en thiols groeperingen van fulvic acids. Het is een algemeen gegeven dat het gehalte van verdunde sulfiden in poriewerk werkt op de methylatie van kwikzilver. Een dergelijk gedrag is zichtbaar in de sedimenten van de Rupel: een maximum van verdunde sulfiden komt overeen met een minimum aan methylkwik.

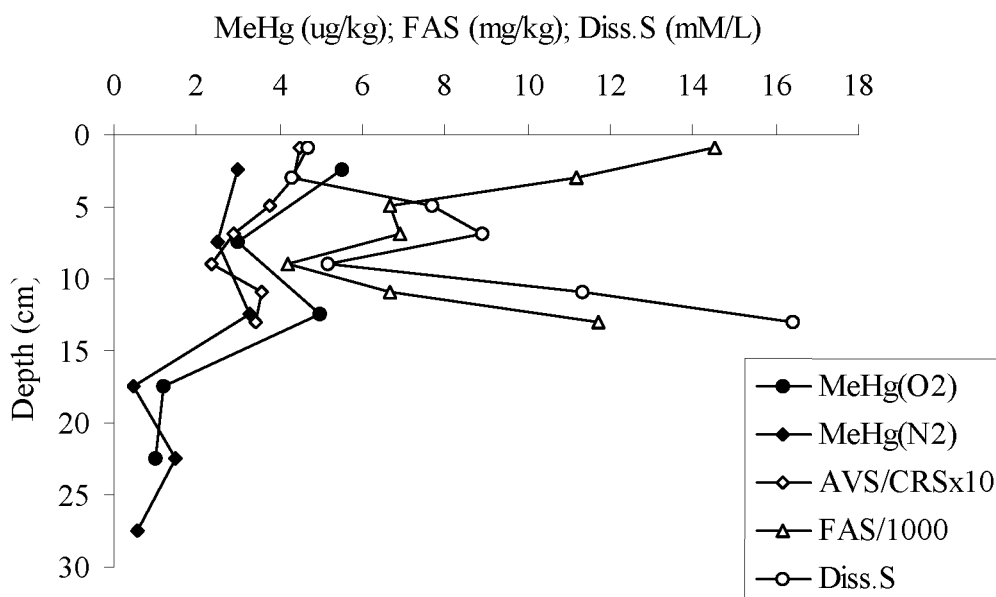


Figure / Figuur 8.2. Comparaison des profils de concentrations en méthylmercure et de quelques espèces du soufre (AVS/CRS : rapport acid volatile sulfides (AVS) et chromium reducible sulphur (CRS); FA-S : composés soufre-acide fulvique; Diss. S : sulfures dissous). / Vergelijking van de concentratieprofielen van methylmercurium en enkele soorten zwavel (AVS/CRS : verhouding acid volatile sulfides (AVS) en chromium reducible sulphur (CRS); FA-S : samenstelling van fulvische zuren; Diss.S: opgeloste sulfiden).

2) Spéciation du mercure dans les sédiments de la Deûle / Kwikspeciatie in de sedimenten van de Deule

Les ions mercuriques présents dans l'eau interstitielle où se développent souvent des conditions anoxiques peuvent précipiter en présence de sulfures sous forme de sulfure mercurique ou conduire par biométhylation à des espèces méthylées très toxiques tels le méthylmercure.. Ce dernier formé donc au sein du sédiment est bioaccumulé par les organismes aquatiques et bioamplifié tout au long de la chaîne trophique. Il est donc important de connaître les teneurs en méthylmercure et d'étudier les mécanismes de sa formation. Lors du semestre précédent une intercalibration avait été menée entre 3 laboratoires : le laboratoire de l'Université libre de Bruxelles (les sédiments prélevés avaient été lyophilisés) le laboratoire de l'USTL (le sédiment avait été séché à température ambiante) et le laboratoire de l'Université de Ljubjana (analyse du sédiment humide). Le traitement préalable de l'échantillon peut influencer sur les résultats analytiques surtout dans le cas de sédiments riches en sulfure.

L'étude a été étendue aux sédiments pauvres en sulfure prélevés dans le canal de la Deûle au voisinage de l'usine Metaleurope.(site de prélèvement 19 sur la carte représentée figure 6.1) Quinze

sédiments ont été prélevés dans le canal de la Deûle sur des sites (figure 8.3) uniformément répartis en amont et en aval de l'usine de Métaleurop à Noyelles Godault. Les points 6 et 7 encadrent l'usine.

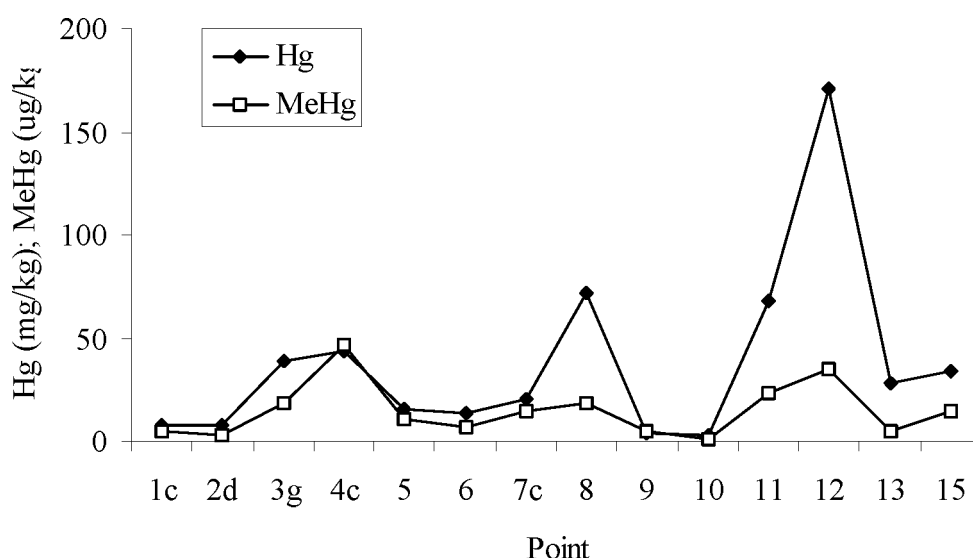
Le mercure et le méthylmercure (MeHg) ont été analysés sur les sédiments séchés à l'air placés dans une hotte à flux laminaire. La méthode d'analyse a déjà été décrite dans les rapports précédents. Deux sédiments ont été analysés sans séchage. Contrairement aux observations décrites dans le dernier rapport, le séchage a peu d'influence sur les résultats de l'analyse de cette espèce. L'étude précédente a montré que ces sédiments sont pauvres en sulfure, la transformation du méthylmercure en sulfure mercurique pendant le traitement de l'échantillon est donc faible.

Les concentrations en mercure rencontrées sur la Deûle sont très élevées atteignant des valeurs jusqu'à 10.000 fois supérieures aux valeurs naturelles (les teneurs naturelles du mercure 20-30 µg/kg dans les sédiments sont estimées à partir de sédiments profonds correspondant à l'aire préindustrielle). Elles sont nettement supérieures à celles rencontrées dans l'estuaire de la Seine (460 ± 140 µg/kg) et du même ordre de grandeur que celles rencontrées sur un site industriel reconnu très pollué la Baie de Kastela en Croatie (valeur maximale 230 mg/kg dans des sédiments prélevés au voisinage d'une usine de production de chlore et soude).

Kwikionen aanwezig in poriewater waarin zich dikwijls anoxische condities ontwikkelen, kunnen, in aanwezigheid van sulfiden in de vorm van kwiksulfide of door biomethylatie, de vorming van zeer toxische gemethyleerde soorten zoals methylkwik bespoedigen. Deze laatste gevormd in de schoot van het sediment is biogeaccumuleerd door aquatische organismen en biogemagnificeerd in de ganse voedselketen. Het is dus belangrijk het methylkwik-gehalte te kennen en de mechanismen die leiden dat de vorming ervan te bestuderen. Tijdens het vorige semester werd een intercalibratie tussen 3 laboratoria uitgevoerd: het laboratorium van de Vrije Universiteit Brussel (genomen sedimenten werden gelyofiliseerd), het laboratorium van de USTL (het sediment werd gedroogd bij omgevingstemperatuur) en het laboratorium van de Universiteit van Ljubljana (analyse van nat sediment). De voorbehandeling van het staal kan de analytische resultaten beïnvloeden zeker in het geval van sedimenten rijk aan sulfiden.

De studie werd uitgebreid naar sedimenten arm aan sulfiden genomen in het kanaal van de Deule in de buurt van de fabriek Metaleurop (staalnamesite 19 op de kaart van figuur 6.1). Vijftien sedimenten werden er genomen in het kanaal van de Deule op sites (figuur 8.3) eenvormig verdeeld stroomop- en stroomafwaarts van de Metaleurop fabriek in Noyelles Godault. Punten 6 en 7 omsluiten de fabriek. Kwik en methylmercure (MeHg) werden geanalyseerd op sedimenten gedroogd aan de omgevingslucht en geplaatst onder onder zuigkap met laminaire flux. Deze analysemethode werd reeds in vroegere rapporten beschreven. Twee sedimenten werden geanalyseerd zonder drogen. In tegenstelling tot de bevindingen vermeld in voorgaand rapport, heeft het drogen weinig invloed op de resultaten van de analyse van deze soort. Voorgaande studie heeft uitgewezen dat deze sedimenten arm zijn aan sulfiden waardoor de transformatie van methylkwik naar kwiksulfide gedurende de behandeling van het staal zwak is.

De kwikconcentraties gevonden in de Deule zijn erg hoog en bereiken waarden die tot 10.000 hoger zijn dan de natuurlijke waarden (de natuurlijke waarden van kwik worden geraamd op 20-30 µg/kg uitgaande van diepliggende sedimenten die overeenkomen met de pre-industriële periode). De waarden zijn aanzienlijk hoger dan deze gevonden in het estuarium van de Schelde (460 ± 140 µg/kg) en liggen in dezelfde orde van grootte als deze gevonden in de industriële site van de Baai van Kastela in Kroatië die erkend is als zeer vervuild (maximale waarde 230 mg/kg in sedimenten genomen in de omgeving van een fabriek die chloor en soda produceert).



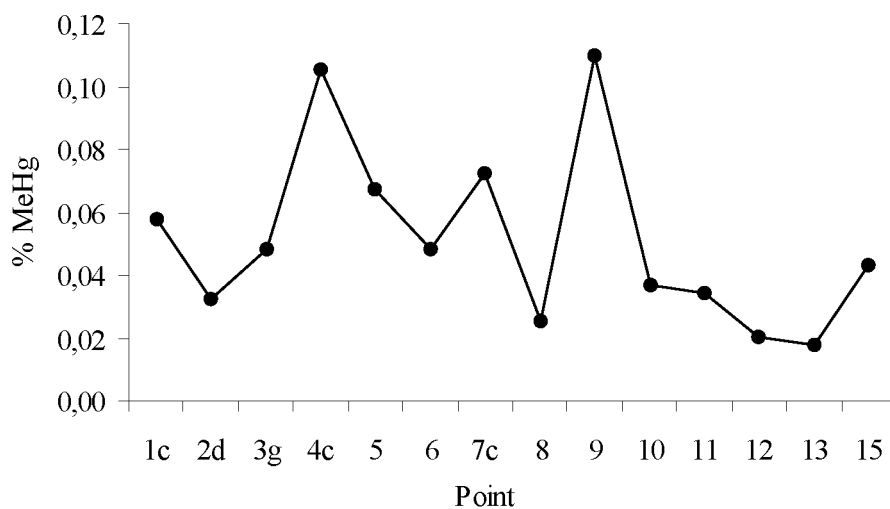
Figure/Figuur 8.3 : Concentration du mercure et du méthylmercure dans des sédiments de surface de la Deule
Concentratie van kwik en methylmercure in de oppervlakesedimenten van de Deule

Les concentrations en méthylmercure sont aussi très élevées (jusqu'à 50 µg/kg) comparées à celles de la Seine (2 µg/kg) et voisines de celles rencontrées dans la Baie de Kastela (jusqu'à 40 µg/kg). Le rapport MeHg/Hg total est faible (figure 8.4) comme il est généralement observé dans des sédiments très contaminés en mercure. Une étude récente sur la Seine et la baie de Kastela a montré que les teneurs en méthylmercure ne sont proportionnelles au concentration en mercure total que dans une gamme relativement étroite. Ce phénomène est également observé dans le Canal de la Deule (figures 8.5a et 8.5b).

Cependant, le faible pourcentage de méthylmercure ne doit pas masquer la forte contamination en ce composé des sédiments du canal de la Deule, source potentielle vis-à-vis des organismes aquatiques. i peuvent se comporter comme une source

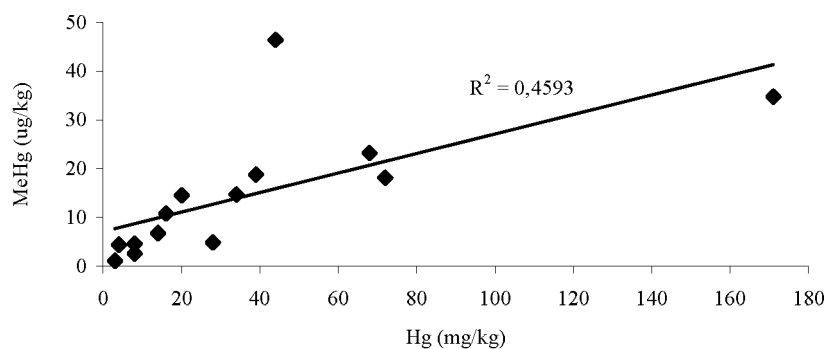
De concentraties methylkwik liggen eveneens zeer hoog (tot 50 µg/kg) in vergelijking met deze van de Seine (2 µg/kg) et in de buurt van deze gevonden in de Baai van Kastela (tot 40 µg/kg). De verhouding MeHg/Hg totaal is zwak (figuur 8.4) zoals meestals wordt waargenomen in sedimenten die erg vervuild zijn door kwik. Een recente studie op de Seine en in de Baai van Kastela wees uit dat de waarden van methylmercure niet proportioneel zijn aan de concentraties van totale kwikwaarden tenzij in een relatief klein gamma. Dit fenomeen wordt eveneens waargenomen in het Kanaal van de Deule (figuren 8.5a en 8.5b).

Het lage methylmercure percentage moet evenwel de zeer sterke vervuiling gevonden in de sedimenten van het Kanaal van de Deule niet maskeren, deze is immers een potentiële bron van methylkwik voor de aquatische organismen.

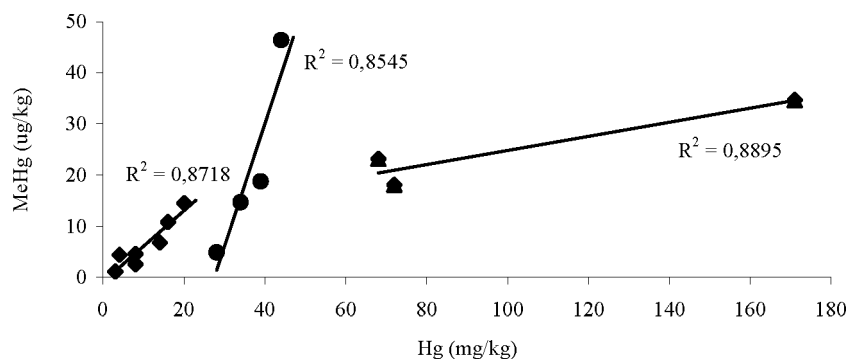


Figure/Figuur 8.4 : *Percentage de methylmercure dans des sediments de surface de la Deule*
Percentage methylmercure in de oppervlaktesedimenten van de Deule

a)



b)



Figure/Figuur 8.5 : *Relations entre methylmercure et mercure total dans des sediments de la Deule*
Relaties tussen methylmercure en totaal kwikgehalte in de sedimenten van de Deule

3) Influence du cycle du soufre sur la méthylation du mercure dans les sédiments aquatiques / *Invloed van de zwavelcyclus op de methylatie van kwik in aquatische sedimenten*

Les résultats de cette étude ont été publiés sous forme de Proceeding dans la revue **Materials and Geoenvironment** / *De resultaten van deze studie werden verwerkt in de publicatie* :

RELATIONSHIP BETWEEN MERCURY AND SOLID SULFIDES IN AQUATIC SEDIMENTS.

N. Mikac, D. Foucher, O. Clarisse, S. Niessen, S. Lojen, M. Logar, M. Horvat and M. Leermakers.
Proceedings in **Materials and Geoenvironment**, 51, Part 2, (2004), 1214-1214.

Le but de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes de méthylation du mercure, qui représente la forme la plus dangereuse de ce métal pour l'écosystème et pour l'homme. Bien que la production de méthylmercure soit possible dans les eaux de surface par déméthylation partielle du diméthylmercure, ce processus intervient essentiellement sous des conditions anoxiques, que ce soit dans les eaux du fond ou dans les sédiments. Même si les mécanismes de méthylation sont assez bien connus, il existe de nombreux facteurs influençant la formation de méthylmercure dans les sédiments (matière organique, conditions RedOx, cycles du fer et du manganèse, sulfures). L'influence des espèces du soufre n'a pas été très étudiée, bien que ce soit un facteur qui ait un impact important du point de vue de la disponibilité du mercure inorganique et des processus de production du méthylmercure. L'influence du cycle du soufre sur la méthylation du mercure dans les sédiments provenant de milieux représentant une large gamme de sédiments aquatiques a donc été étudiée en rassemblant les travaux réalisés par les équipes associées ou participant à ce programme en particulier l'étude du mercure dans des sédiments prélevés.

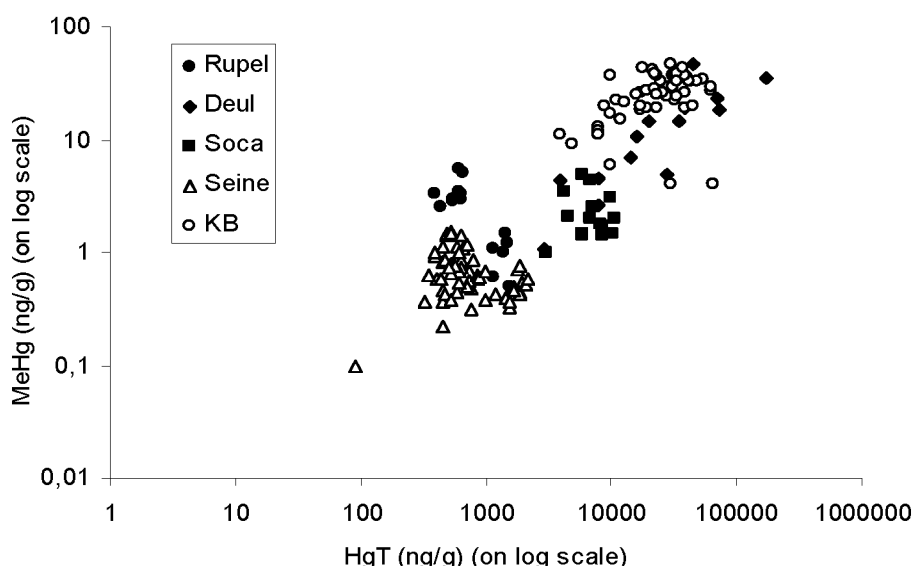
Het doel van dit werk is de mechanismen van kwikmethylatie, de voor het ecosysteem en de mens meest gevaarlijke vorm van dit metaal, beter te begrijpen. Alhoewel productie van methylkwik mogelijk is in oppervlaktewater d.m.v. gedeeltelijke demethylatie van het dimethylkwik, komt dit proces meestal voor bij anoxische condities, zowel in dieptewater als in sedimenten. Zelfs al zijn de mechanismen voor methylatie voldoende gekend, dan bestaan er nog een aantal factoren die de vorming van methylkwik in sedimenten (organische materie, RedOx condities, cycli van ijzer en mangaan, sulfiden) beïnvloeden. De invloed van zwaveldeeltjes werd niet erg bestudeerd alhoewel dit een factor is die een belangrijke impact heeft gezien vanuit het oogpunt van de beschikbaarheid van anorganisch kwik en het proces van de productie van methylkwik. De invloed van de zwavelcyclus op de methylatie van kwik in sedimenten komende vanuit milieus met een breed gamma aan aquatische sedimenten werd dan ook bestudeerd, hiervoor gebruik makend van werken uitgevoerd door geassocieerde equipes of in het bijzonder aan equipes die deelnemen in dit programma.

- dans l'estuaire de la Seine (France), milieu moyennement contaminé en mercure
in het estuarium van de Seine (Frankrijk), milieu met gemiddelde kwikbevuiling
- dans la Baie de Kastela (Croatie), milieu marin fortement contaminé par une pollution de type industriel
in de Baai van Kastela (Croatië), marien-milieu sterk bevuild door pollutie van industriële aard
- dans l'estuaire de la Soca (Slovénie), rivière fortement contaminée en mercure minéral (cinabre) provenant d'une mine de mercure fermée il y a 20 ans.
in het estuarium van de Soca (Slovenië), rivier sterk bevuild door mineraalkwik (cinabre) komende van een kwikmijn die ongeveer 20 jaar geleden gesloten werd
- dans la rivière Rupel (Belgique) milieu faiblement contaminé en mercure mais a très forte teneur en matière organique due aux rejets d'eaux usées domestiques,
in de Rupel (België), milieu zwak vervuild door kwik maar met een zeer sterke hoeveelheid organische materie afkomstig van de lozing van huishoudelijk afvalwater
- dans la rivière Deûle (France) milieu fortement contaminé en mercure d'origine industrielle.
in de Deule (Frankrijk) milieu sterk vervuild door kwik van industriële aard.

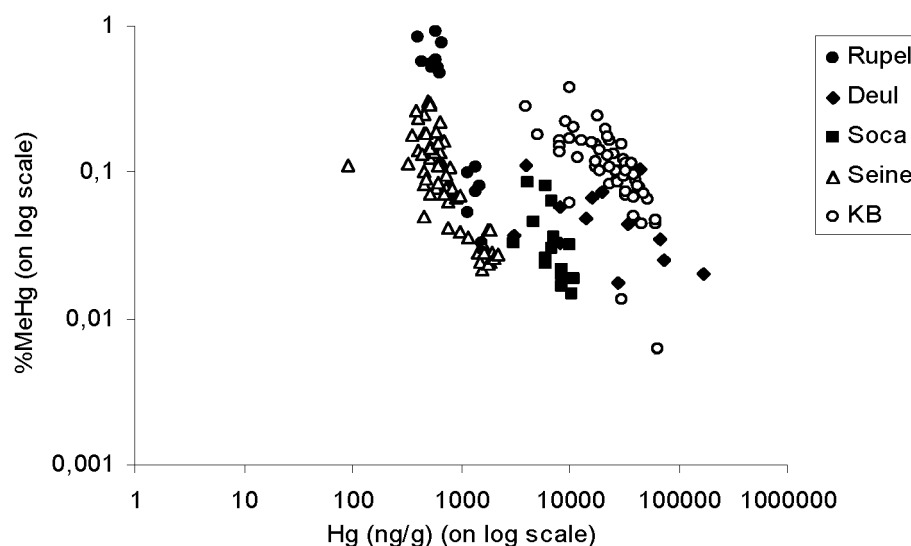
En compilant tous les résultats, un comportement général commun à tous ces sites malgré leur grande diversité peut être proposé. On remarque (figure 4) une forte corrélation entre les

concentrations en mercure total et en méthylmercure, ce qui laisse supposer que le niveau de mercure total régule en général le taux de méthylmercure dans les sédiments aquatiques. Cependant on observe une limitation du taux de méthylation aux fortes concentrations en mercure total, (figure 5)

Niettegenstaande een grote verscheidenheid in de sites kan, uit compilatie van de resultaten, toch een gemeenschappelijk algemeen gedrag afgeleid worden. Men stelt (figuur 4) een sterke correlatie vast tussen de concentraties van kwik en methyalkwik, wat laat veronderstellen dat het niveau van het totale kwikgehalte, in het algemeen genomen, het gehalte van methyalkwik in aquatische sedimenten regelt. Er wordt evenwel een beperking van het methylatie gehalte vastgesteld bij sterke concentraties van het totale kwikgehalte.



Figure/Figuur 4 : Concentration du méthylmercure en fonction du mercure total
Concentratie van methyalkwik in functie van het totale kwikgehalte.



Figure/Figuur 5 : Pourcentage de méthylmercure en fonction de la concentration en mercure total./
Percentage van methyalkwik in functie van de concentratie van het totale kwikgehalte

Les études antérieures ont montré une très bonne corrélation en fonction de la profondeur entre le méthylmercure et les espèces réduites du soufre (AVS - Acid Volatil Sulfides et CRS - Chromium reducible sulfur) dans les sédiments de la Seine et de la baie de Kastela. Quoiqu'il en soit, une telle corrélation entre AVS et mercure organique, n'a jamais été reportée jusqu'à maintenant dans la littérature. Les AVS sont des indicateurs de l'activité des bactéries sulfato-réductrices qui sont les principaux agents de la méthylation. Aussi une telle corrélation entre les deux espèces peut suggérer que la répartition du méthylmercure en fonction de la profondeur est directement contrôlée par sa production biotique *in situ* dans le sédiment. Une autre hypothèse, tout aussi probable, serait de considérer que la distribution de méthylmercure au sein du sédiment est simplement déterminée par sa complexation avec les sulfures.

L'établissement de la spéciation du soufre est cependant une tâche assez complexe : en plus des espèces inorganiques réduites (AVS et CRS) les formes organiques du soufre peuvent influencer de manière très importante sur la distribution du méthylmercure dans les sédiments. Ces études sont menées en collaboration avec l'Institut Josef Stephan Ljubljana (Slovénie) et le Rudjer Boskovic de Zagreb (Croatie). Les premiers résultats obtenus dans ce cadre, sur les sédiments de la rivière Rupel, ont montré qu'il existait non seulement une corrélation entre méthylmercure et soufre réduit (AVS et CRS), mais aussi entre méthylmercure et soufre lié aux acides fulviques.

Ces recherches montrent les liens étroits qui unissent les cycles biogéochimiques du mercure et du soufre dans les sédiments. C'est un domaine de recherche encore peu développé, surtout en ce qui concerne la phase solide sédimentaire. Il est donc important de continuer à étudier les relations existant entre ces deux cycles.

Vorige studies hebben een goede correlatie tussen methylkwik en gereduceerde zwaveldeeltjes (AVS – Acid Volatil Sulfides en CRS – Chromium reducible sulfur) in functie van de diepte in sedimenten van de Seine en de Baai van Kastela, aangetoond. Wat er ook van zijn, een dergelijke correlatie tussen AVS en organisch kwik, werd tot op heden nog nooit gerapporteerd in de literatuur. AVS zijn de indicatoren van de activiteit van sulfaat-reducerende bacteriën die de belangrijkste oorzaak is van methylatie. Ook kan een dergelijke correlatie tussen twee species veronderstellen dat de verdeling van methylkwik in functie van de diepte direct gecontroleerd wordt door de biotische productie in situ in het sediment. Een andere hypothese, evenzeer aanvaardbaar, bestaat erin dat de distributie van methylkwik in het sediment simpelweg bepaald wordt door de samenstelling met de sulfiden.

Het vaststellen van de zwavelspeciatie is evenwel een vrij complexe zaak : bovenop de gereduceerde anorganische soorten (AVS en CRS) kunnen de organische vormen van zwavel op een belangrijke manier de distributie van methylkwik in de sedimenten beïnvloeden. Deze studies worden uitgevoerd in samenwerking met het Instituut Josef Stephan Ljubljana (Slovenië) en Rudjes Boskovoc in Zagreb (Kroatië). De eerste in dit kader behaalde resultaten, op sedimenten van de rivier de Rupel, wijzen uit dat er niet alleen een correlatie bestaat tussen methylkwik en gereduceerd zwavel (AVS en CRS), maar ook tussen methylkwik en zwavel verbonden met fulvische zuren.

Deze onderzoeken tonen sterke banden die de biogeochemische cycli van kwik verbinden met het zwavel in de sedimenten. Dit is een nog weinig ontwikkeld onderzoeksdomein, vooral waar het betreft de vaste sedimentaire fase. Het is daarom ook belangrijk de bestaande relaties tussen deze twee cycli te blijven onderzoeken.

Annexe/ Bijlage 9 :Etude approfondie sur le site de Warneton /Diepgaande studie van de site van Warneton

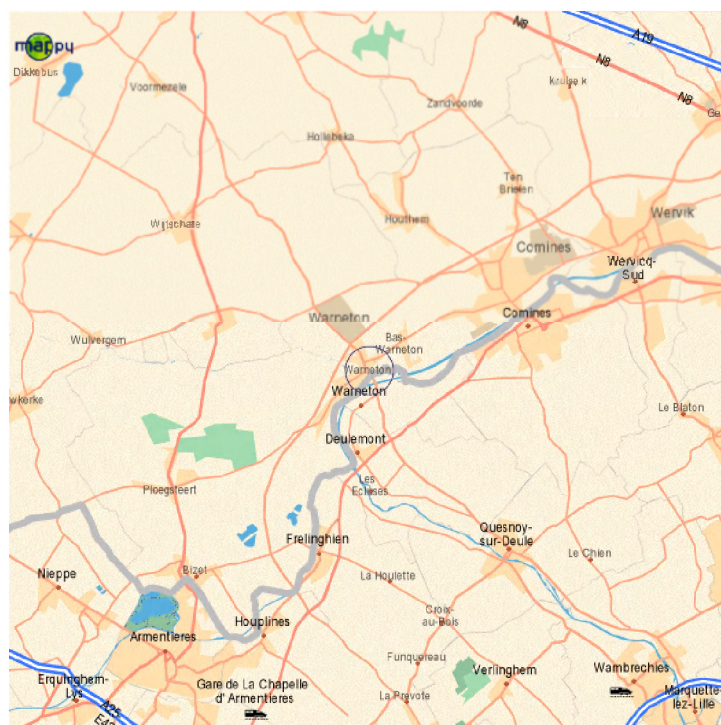
Campagne sur la Lys du 20/10/04 (Warneton, Belgique) / Campagne op de Leie van 20/10/04 (Warneton, België)

Description du site de Warneton / Beschrijving van de site in Warneton

Sur la base des résultats obtenus lors des dernières campagnes en avril 2004, le site de Warneton (Lys, Belgique) a été choisi comme site d'étude détaillée en vue notamment de l'élaboration d'un modèle / *Op basis van de resultaten verkregen tijdens de laatste campagnes van april 2004, werd de site van Warneton (Leie, België) uitgekozen voor een gedetailleerde studie met als doel o.a. het uitwerken van een model.*

Le choix de ce site a été arrêté au vu des concentrations observées, de l'accessibilité du site, de la présence de sédiments fins et de la disponibilité de données. Le faible trafic fluvial sur cette partie de la Lys permettant notamment le déploiement des gels DET et DGT in situ a également orienté ce choix. / *De keuze van de site werd bepaald door de reeds geobserveerde concentraties, de toegankelijkheid van de site, de aanwezigheid van fijne sedimenten en de beschikbaarheid van gegevens. Het geringe rivierverkeer op dit deel van de Leie, maakte het mogelijk om DET en DGT gels in situ te gebruiken wat een extra voordeel was in de keuze van deze site.*

Le site de Warneton se trouve sur la jonction des vieux méandres de la Lys et des parties canalisées (fig. 9.1). / *De site van Warneton bevindt zich op de kruising van oude meanders van de Leie en gecanaliseerde gedeelten (fig.9.1).*



Figure/Figuur 9.1 : localisation du site de prélèvement / localisatie van de bemonsteringssite

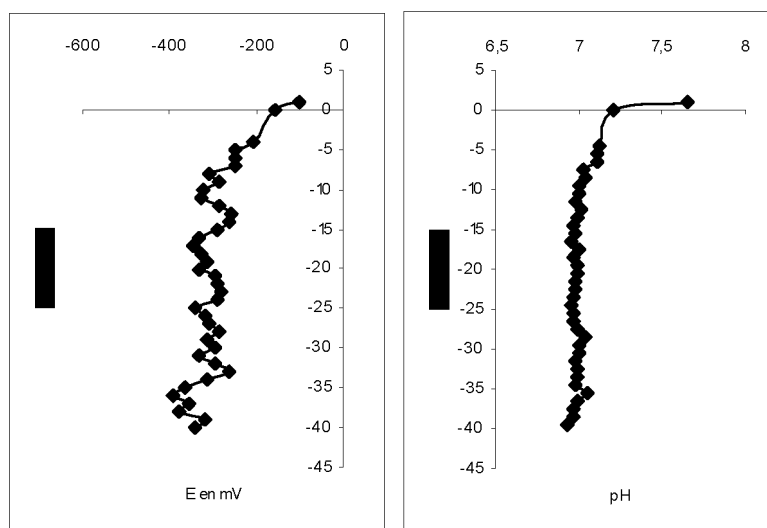
Méthode de prélèvement et d'échantillonnage / Bemonsteringsmethode en monsters

Les prélèvements sur la Lys à Warneton, effectués le 19 octobre 2004, ont été réalisés conjointement par les équipes de l'USTL et du VUB. Une carotte de sédiment a été prélevée depuis la berge à l'aide d'un carottier par l'USTL pour l'analyse classique de l'eau interstitielle par centrifugation alors que l'équipe du VUB a fait ses prélèvements à quelques mètres de distance de la berge par plongée. Pour l'analyse des sédiments par les techniques DET/DGT, deux carottes ont été prélevées par chaque équipe par plongée (prélèvements réalisés par le VUB). Pour comparer avec la mesure réalisée par carottage, des DET et DGT ont également été déployés in situ pour l'analyse des métaux et des sels nutritifs. Des prélèvements de carottes sédimentaires ont été également réalisés depuis la berge et par plongée pour les mesures du potentiel et du pH. / *De staalnamen van 19 oktober 2004 werden door gezamenlijke VUB-USTL equipes uitgevoerd. Een sedimentstaal werd vanaf de oever met behulp van een staalnameapparaat genomen door USTL voor de klassieke poriewater analyse d.m.v. centrifugatie (alkaliteit, metalen, organisch koolstof, nutriënten, ...) terwijl de VUB-ploeg enkele meters verderop d.m.v. duiken stalen heeft genomen. Voor de analyse van sedimenten d.m.v. de DET/DGT technieken, werden er twee stalen genomen per ploeg d.m.v. duiken (staalname werd verzekerd door VUB). Om de metingen per staal te kunnen vergelijken werden DET en DGT eveneens in situ toegepast voor de analyse van metalen en nutriënten. Er werden eveneens sedimentaire stalen genomen voor metingen van redoxpotentiaal en pH vanaf de oever en d.m.v. duiken.*

L'analyse de la phase solide (teneurs totales en métaux, sulfures particuliers) a été réalisée sur la carotte utilisée pour la centrifugation. / *De analyse van de vaste fase (totale gehalte aan metalen, organische koolstof en sulfides) werd eveneens uitgevoerd op een staal d.m.v. centrifugatie.*

Enfin, une carotte sédimentaire a également été prélevée pour réaliser plusieurs profils en oxygène dissous à l'interface eau/sédiment. / *Tenslotte werd er eveneens een sedimentair staal genomen om verschillende profielen van opgelost zuurstof aan het water/sediment oppervlak te verkrijgen.*

Potentiel d'oxydoréduction, pH et O₂ / redoxpotentiaal, pH en O₂

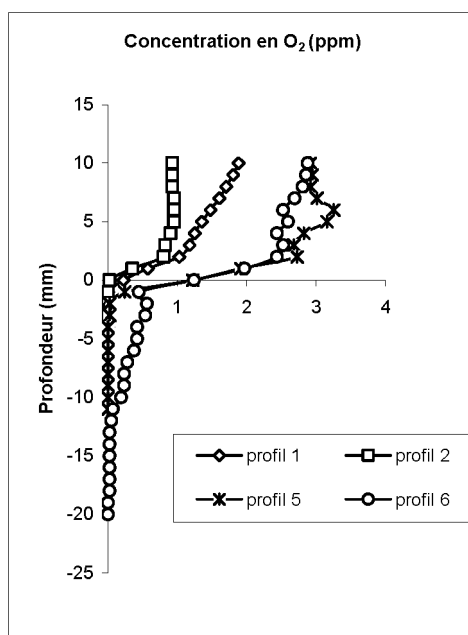


Figure/Figuur 9.2 : évolution du potentiel et du pH en fonction de la profondeur / *Evolutie van het potentieel en van het pH in functie van de diepte*

L'évolution du potentiel en fonction de la profondeur est présentée sur la figure 9.2. On observe un potentiel assez faible dès les premiers centimètres (-150 mV à -1 cm) qui met en évidence l'existence de conditions réductrices dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Ensuite, le potentiel continue à diminuer progressivement pour atteindre environ -300 mV à -7 cm avant de se stabiliser sur le reste de la carotte. Le sédiment présente donc des conditions réductrices assez marquées et cela dès la surface du sédiment. Cette évolution est révélatrice du déclenchement des activités diagénétiques. De plus, l'établissement rapide de telles conditions réductrices est favorable au développement de populations bactériennes comme les bactéries sulfato-réductrices responsables de la sulfato-réduction. / *De evolutie van het redoxpotentiaal in functie van de diepte wordt voorgesteld in figuur 3.1. Er is een tamelijk laag redoxpotentieel waarneembaar in de eerste centimeters (-150 mV op -1 cm) wat wijst op het bestaan van reducerende condities vanaf de eerste centimeters van de sedimentkolom. Vervolgens blijft het potentieel progressief dalen om ongeveer -300 mV op -7cm te bereiken vooraleer zich te stabiliseren in de rest van het staal. Het sediment vertoont derhalve zeer uitgesproken reducerende condities en dit vanaf de oppervlakte van het sediment. Deze evolutie is revelerend voor het ontketenen van diagenetische activiteiten. Bovendien is zulk een snelle opbouw van zo'n reducerende condities gunstig voor de ontwikkeling van de bacteriële populaties zoals sulfaatreducerende bacteriën verantwoordelijk voor de sulfaatreductie.*

L'évolution du pH en fonction de la profondeur est présentée également sur la figure 9.2. Le pH diminue rapidement de la surface du sédiment (pH=7.65) jusqu'à 9.5 cm de profondeur (pH=7). Ensuite il est relativement constant à partir de 8 cm de profondeur. Les activités diagénétiques provoquent des modifications dans le sédiment et peuvent être responsables des variations observées sur les premiers centimètres de la carotte. / *De evolutie van het pH in functie van de diepte is te vinden op figuur 9.2. Het pH vermindert snel vanaf de oppervlakte van het sediment (pH=7.65) tot een diepte van 9.5 cm (pH=7). Vervolgens blijft de waarde relatief constant vanaf 8 cm diepte. De diagenetische activiteiten veroorzaken wijzigingen in het sediment en kunnen verantwoordelijk zijn voor de geobserveerde variaties in de eerste centimeters van het staal.*

Les profils d'oxygène dissous en fonction de la profondeur sont également présentés sur la figure 9.3. Nous pouvons constater que l'eau surnageante est déjà très pauvre en oxygène (environ 1-3ppm à 1 cm au dessus de la surface sédimentaire). Une mesure en oxygène a également été réalisée sur une eau de surface prélevée dans le canal (2,1 ppm). La concentration trouvée est bien inférieure à un milieu naturel très oxygéné (~8-10 ppm). De plus, les mesures effectuées dans la colonne sédimentaire montrent que quelque soit l'endroit où l'on se trouve l'oxygène disparaît généralement au bout de 3 mm (figure 1). Ces profils indiquent cependant des différences liées à l'hétérogénéité du système étudié et à la taille de la sonde qui réalise des mesures très ponctuelles. Néanmoins, ils ont des variations similaires ce qui suggère une bonne représentativité de nos mesures. / *De opgeloste zuurstofprofielen in functie van de diepte worden eveneens hernomen in figuur 9.3. We stellen vast dat het bovenliggende water reeds zeer arm is aan zuurstof (ongeveer 1-3ppm aan 1 cm boven de sedimentaire oppervlakte). Metingen van zuurstof werden er eveneens gedaan op het oppervlaktewater bemonsterd in het kanaal (2,1 ppm). De gevonden concentratie ligt merkkelijk lager dan de natuurlijke zeer zuurstofrijke omgeving (~8-10 ppm). Bovendien de metingen uitgevoerd op de sedimentaire kolom tonen aan dat, welk ook plaats is waar men zich bevindt, de zuurstof over het algemeen genomen verdwijnt na 3 mm (figuur 1). Deze profielen tonen evenwel verschillen verbonden aan de heterogeniteit van het bestudeerde systeem en aan de grootte van de sonde die zeer punctuele metingen verricht. Niettegenstaande hebben ze gelijkaardige variaties wat een goede representativiteit van de metingen veronderstelt.*



Figure/Figuur 9.3 : profils millimétriques de concentration en oxygène dans une carotte prélevée sur le canal de la Lys le 19/10/2004. / *millimetrische profielen van zuurstofconcentratie in een staal genomen in het kanaal van de Leie op 19/10/2004*

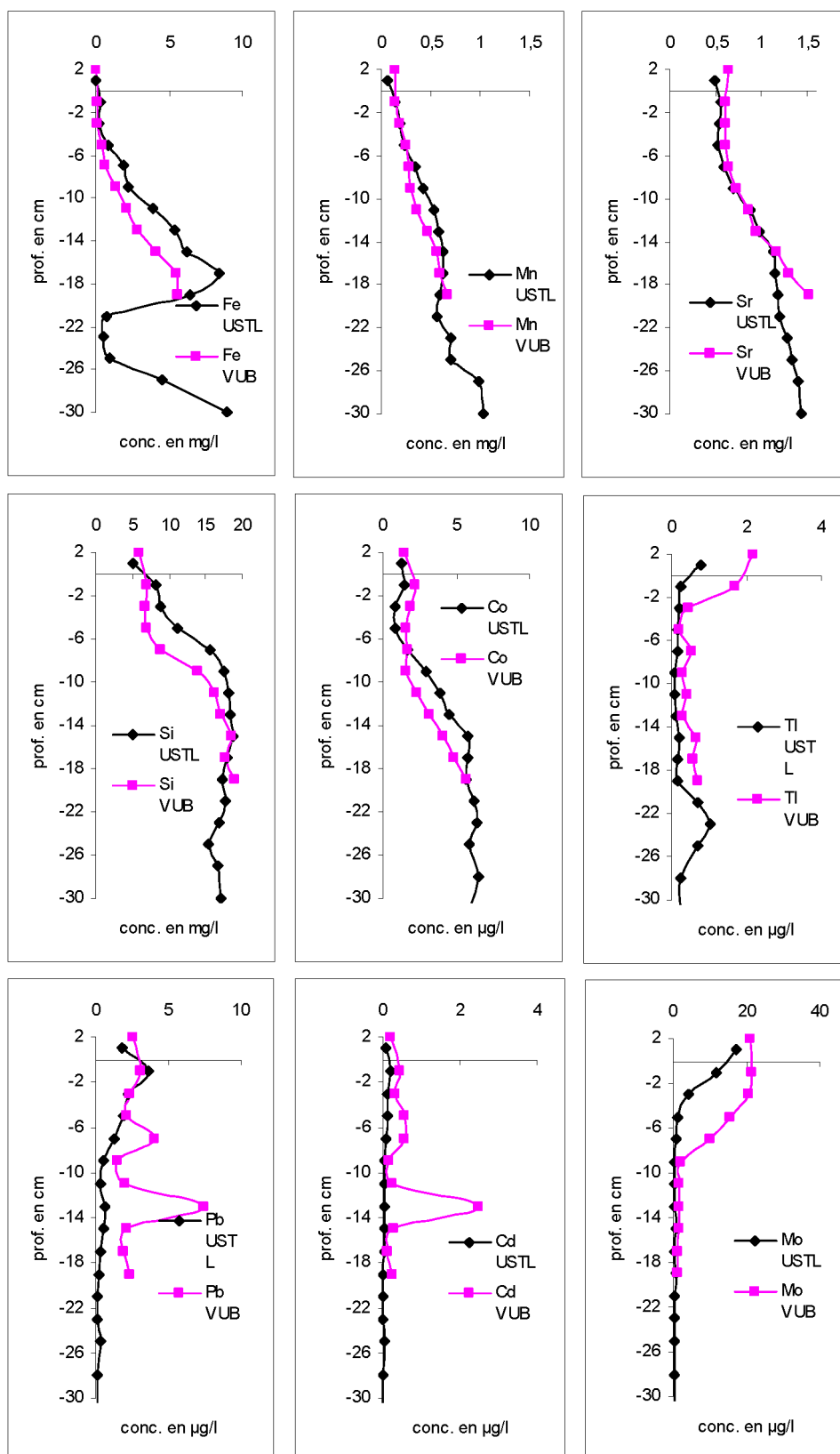
Profils des métaux et des sels nutritifs dans l'eau interstitielle obtenus par centrifugation / *Profielen van metalen en voedingszouten in poriewater verkregen door centrifugatie*

- Les métaux / *de metalen*

Les profils de quelques métaux majeurs et métaux traces obtenus par centrifugation par les équipes de l'USTL et du VUB sont présentés sur la figure 9.4. / *De profielen die VUB en USTL van enkele belangrijke metalen en spoormetalen verkregen door centrifugatie worden voorgesteld in figuur 9.41*

Ces profils de concentrations obtenus par les deux laboratoires montrent globalement une bonne similarité. Les profils obtenus par les 2 équipes correspondent assez bien dans l'ensemble, tant au niveau des concentrations que des variations. Il existe cependant quelques disparités sur quelques points et pour certains éléments, en particulier pour les éléments traces tels que le Zn ou le Pb, qui peuvent toutefois être expliquées par l'hétérogénéité du sédiment et la faible résolution lors de la découpe des carottes (sections de 2 cm). / *Deze concentratieprofielen verkregen door beide laboratoria tonen, globaal genomen, een goede overeenkomst. De profielen door beide groepen verkregen komen, in het geheel, goed overeen zowel op niveau van de concentraties als van de variaties. Er bestaan echter enkele verschillen op sommige punten en voor sommige elementen, voornamelijk voor spoorelementen zoals Zn of Pb. Deze kunnen evenwel uitgelegd worden door de heterogeniteit van het sediment en de zwakke resolutie bij het versnijden van de stalen (secties van 2 cm).*

Les profils du Fe et du Mn montrent une augmentation assez rapide des concentrations avec la profondeur ce qui traduit bien la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Pour le profil du fer sur la figure 9.4 (USTL), on observe toutefois un maximum vers -17 cm puis les concentrations diminuent assez fortement entre -20 et -25 cm, ce qui pourrait traduire une zone de précipitation du fer en profondeur avec les sulfures. / *De profielen van Fe en Mn tonen een vrij snelle verhoging van de concentraties t.o.v. de diepte wat duidelijk de vermindering van ijzeroxide en mangaan aantoond. Voor het ijzerprofiel in figuur 9.4 (USTL), neemt men echter een maximum waar rond -17cm waarna de concentraties vrij sterk dalen tussen -20 en -25cm, wat zou kunnen wijzen op een precipitatiezone in de diepte van ijzer met sulfides.*



Figure/ *Figuur* 9.4. : Profils de métaux dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique de centrifugation par les deux équipes (VUB et USTL). / *Metaalprofielen in poriewater van sedimenten uit de Leie verkregen d.m.v. centrifugatie en door de twee groepen (VUB en USTL)*

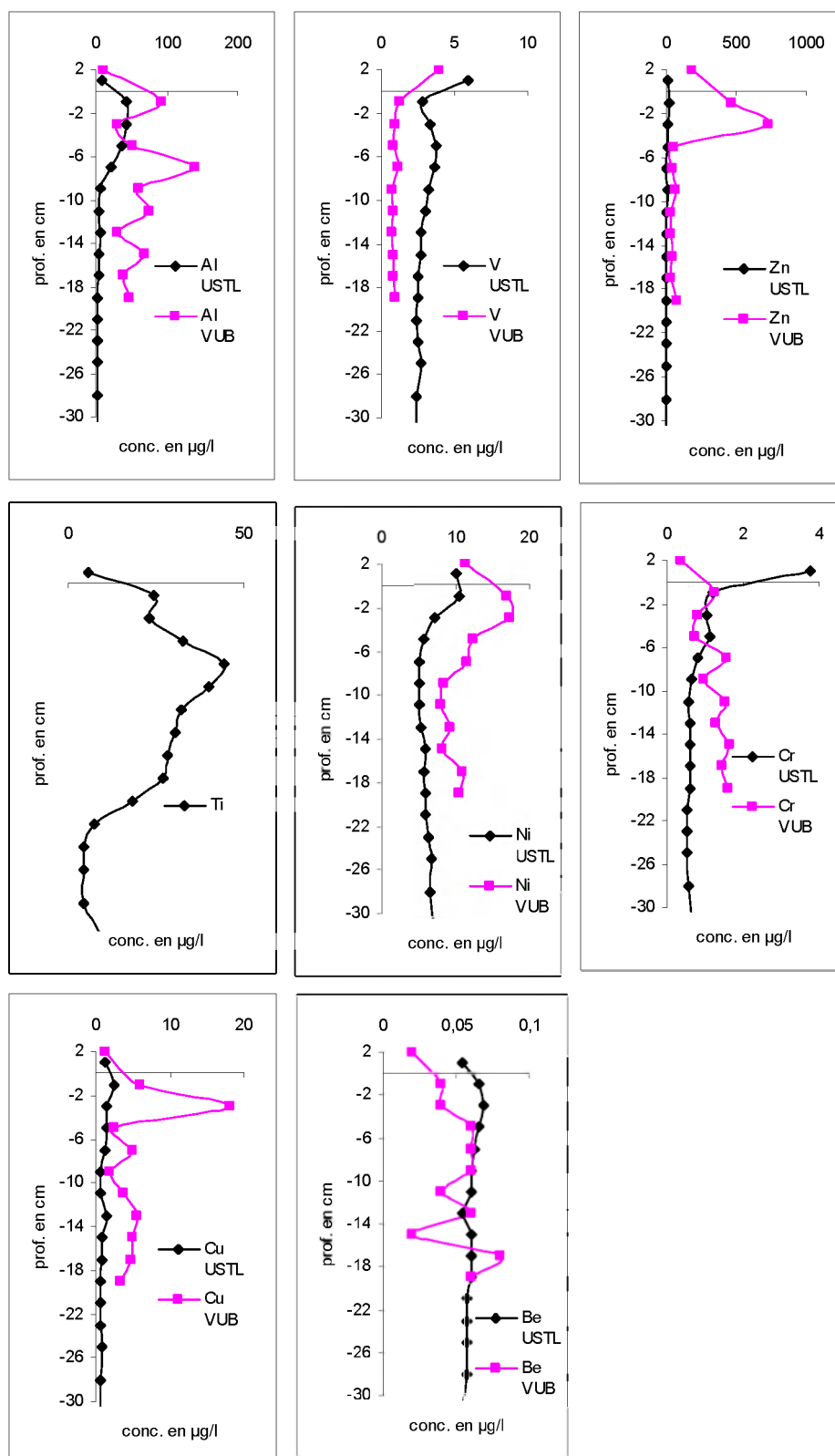


Figure / *Figuur 9.4.* : Profils de métaux dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique de centrifugation par les deux équipes (VUB et USTL). / *Metaalprofielen in poriewater van sedimenten van de Leie verkregen d.m.v. centrifugatie en door de twee groepen (VUB en USTL)*

Dans le cas du cobalt, on observe une augmentation progressive dans les premiers centimètres jusqu'à environ 20 cm de profondeur. Ce profil, qui présente une très bonne similitude avec le profil du Mn, peut nous laisser penser que le cobalt est généralement associé aux oxydes de manganèse et la réduction de ces derniers via l'oxydation de la matière organique entraîne la libération de Mn et Co dissous. Ce qui explique l'obtention des concentrations observées. / *In het geval van kobalt neemt men een progressieve toename waar in de eerste centimeters, tot ongeveer 20 cm diepte. Dit profiel, dat een goede gelijkenis vertoont met het Mn profiel, zou erop kunnen wijzen dat kobalt algemeen geassocieerd wordt met mangaanoxide en dat de vermindering van deze laatste door oxidatie van de organische materie het vrijkomen van Mn en opgelost Co met zich meebrengt. Wat de waargenomen concentraties zou kunnen verklaren.*

De même, le cadmium, le plomb, le zinc et l'aluminium ont des variations chimiques globalement assez similaires. En effet, pour ces quatre éléments, on observe un maximum immédiatement sous l'interface avant de voir les concentrations diminuer fortement avec la profondeur. On pourrait donc envisager ici une affinité particulière entre le Pb, le Cd, le Zn et certains composés constitués d'Al comme les argiles. / *Cadmium, lood, zink en aluminium hebben eveneens chemische variaties die globaal genomen vrij gelijkaardig zijn. Voor deze vier elementen nemen we effectief een maximum waar vlak onder het oppervlak alvorens de concentraties sterk te zien verminderen in functie van de diepte. We zouden hier dus een speciale affiniteit tussen Pb, Cd, Zn et andere samenstellingen gevormd door Al, zoals klei, kunnen overwegen*

Enfin, d'autres éléments comme le Mo et le Tl semblent être très présents dans les eaux de surface et dans les premiers cm de la colonne sédimentaire avant de diminuer assez fortement avec la profondeur. / *Tot slot lijken andere elementen zoals Mo en Tl zeer duidelijk aanwezig in de oppervlaktewateren en in de eerste cm van de sedimentaire kolom vooraleer vrij sterk af te nemen in functie van de diepte.*

- Les sels nutritifs / *De nutrienten*

Les sels nutritifs ont également été analysés dans les eaux interstitielles extraites. / *De nutrienten werden eveneens geanalyseerd in het poriewater*

On observe des teneurs en nitrates de l'ordre de 2 mg/l dans les eaux sus-jacentes puis on constate une diminution très rapide dès les premiers centimètres de sédiment (fig 9.5) ce qui traduit bien que les ions nitrates, originaires de la colonne d'eau, sont dégradés très rapidement, dans le compartiment sédimentaire en tant qu'oxydant de la matière organique. / *Nitraatwaarden in de grootorde van 2 mg/l in de bovenliggende wateren werden waargenomen en vervolgens wordt een zeer snelle vermindering vanaf de eerste centimeters van het sediment waargenomen (fig. 9.5) wat goed weergeeft dat de nitraationen, afkomstig van de waterkolom, zeer snel dalen in het sedimentaire compartiment als gevolg van de oxidatie van de organische materie.*

Lors de la diagenèse précoce, les sulfates représentent un des derniers oxydants de la matière organique. Ainsi, les bactéries sulfato-réductrices réduisent les sulfates en sulfures qui représentent une très grande affinité pour de nombreux métaux traces et contrôlent ainsi la mobilité de ces contaminants (Billon, 2001). / *Tijdens de vroege diagenese, zijn de sulfaten één van de laatste oxidanten van de organische materie. Hierdoor verminderen de sulfaat-reducerende bacteriën de sulfidesulfaten die een zeer grote affiniteit vertonen met een groot aantal van de spoormetalen et hierdoor de mobiliteit van deze vervuilers controleren (Billon, 2001).*

Les teneurs en sulfates des eaux interstitielles de la rivière Lys chutent fortement entre la surface du sédiment et -8 cm, passant de 100 mg/l à moins de 10 mg/l. La concentration en sulfates reste ensuite assez faible (inférieur à 10 mg/l) jusqu'aux derniers centimètres. Les sulfates sont presque totalement réduits en sulfures à partir de 7 cm de fond. (fig 9.5). On observe donc bien une réduction des sulfates en sulfures avec la profondeur. Cette réduction intervient d'ailleurs très rapidement et à peine quelques centimètres sous l'interface eau/sédiment. / *De sulfaatgehalten van poriewater in de Leie vallen sterk terug tussen het sedimentoppervlak en -8cm, gaande van 100 mg/l tot minder dan 10 mg/l. De sulfaatconcentraties blijven vervolgens tamelijk laag (lager dan 10 mg/l) tot de laatste centimeters. De sulfaten zijn bijna geheel herleid tot sulfide vanaf 7 cm diepte (fig. 9.5). We stellen dus een duidelijk omzetting van sulfaten in sulfiden vast in functie van de diepte. Deze omzetting komt trouwens zeer snel op amper enkele centimeters onder het water/sediment interface.*

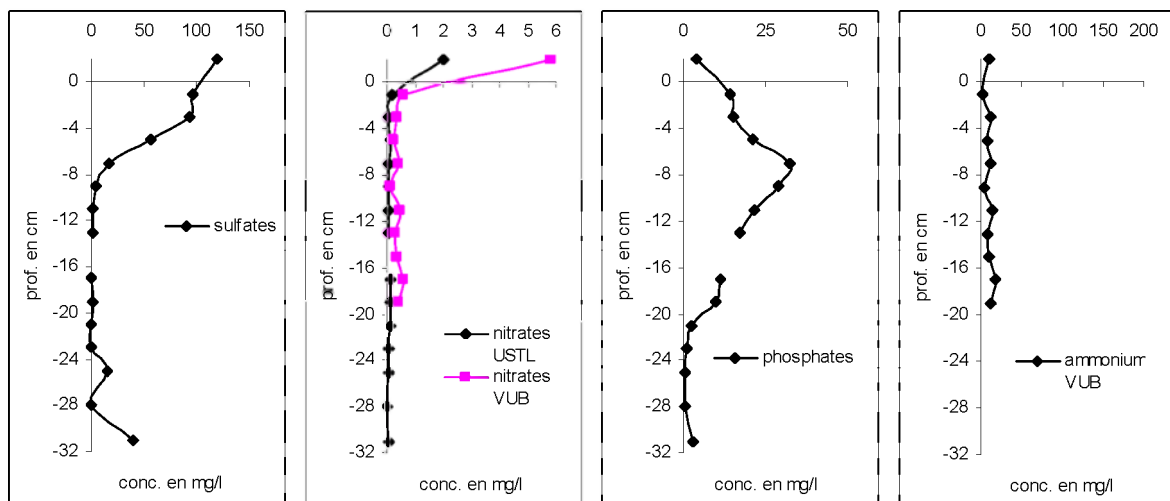


Figure / *Figuur 9.5* : Evolution des teneurs en sels nutritifs (sulfates, nitrates, ammonium et phosphates) en fonction de la profondeur (centrifugation) / *Evolutie van de waarden van de voedingszouten (sulfaten, nitraten, ammonium en fosfaten) in functie van de diepte (centrifugatie)*

L'évolution des teneurs en phosphates, qui est présentée sur la figure 4.3, montre une augmentation assez importante des concentrations dans les premiers cm pour atteindre un maximum de 30 mg/l à environ -8 cm. Ensuite, les teneurs diminuent fortement pour être presque nulles à partir de 25 cm. Cette zone de remobilisation des phosphates vers -7 cm semble correspondre avec la zone de remobilisation du Fe et du Mn déjà observée et semblerait indiquer une association entre les phosphates et les oxydes de fer et de manganèse. Enfin, le profil du titane présente une très bonne similitude avec le profil du phosphate. Cette corrélation peut nous laisser penser que le titane pourrait être associé aux phosphates ou du moins aux oxydes de fer et que la réduction de ces derniers lors de la diagenèse précoce entraîne alors la libération de phosphates et de titane dans les eaux interstitielles. / *De evolutie van de fosfaatwaarden, voorgesteld in figuur 4.3, toont een tamelijk belangrijke verhoging van de concentraties in de eerste centimeters aan om een maximum van 30 mg/l te bereiken op ongeveer -8 cm. Vervolgens dalen deze waarden ster om bijna nul te zijn vanaf 25 cm. Deze remobilisatiezone van fosfaten rond ongeveer -7 cm lijkt overeen te komen met de remobilisatiezone van Fe en Mn die reeds geobserveerd werd en lijkt te wijzen op een verbinding tussen fosfaten en ijzer- en mangaanoxiden. Tenslotte, vertoont het titaanprofiel een sterke gelijkenis met het fosfaatprofiel. Deze correlatie doet ons denken dat titaan zou kunnen geassocieerd worden met fosfaten of tenminste met ijzeroxiden en dat de vermindering van deze laatste bij de vroegtijdige diagenese het vrijkomen in het poriewater van fosfaten en titaan met zich meebrengt.*

De même, les profils en ammonium (fig. 9.5) montre assez peu de variations de cette espèce avec la profondeur. Les teneurs sont de l'ordre de 10 mg/l dans les eaux de surface pour atteindre un maximum de 17 mg/l à 17 cm de profondeur. / *Zo ook vertonen ammoniumprofielen (fig. 9.5) vrij weinig variaties van dit soort in verhouding tot de diepte. De waarden liggen in de orde van grootte van 10 mg/l in oppervlaktewater om een maximum te bereiken van 17 mg/l op 17cm diepte.*

Profils dans les eaux interstitielles en utilisant les DET et DGT / *Poriewaterprofielen gebruik makend van DET en DGT*

Les DET et DGT ont été déployés dans les carottes prélevées à quelques mètres de la berge par les deux équipes afin de pouvoir réaliser une comparaison entre laboratoires. Le déploiement a été réalisé à la température du laboratoire (environ 20°C) pendant 24h. D'autres part, des DET et DGT ont également été déployés sur le terrain par les deux équipes pendant une durée de 24h à 12°C. Ces 2 résultats feront d'ailleurs l'objet d'une comparaison dans ce paragraphe. / *DET en DGT werden toegepast op stalen genomen, door beide ploegen, op enkele meter van de oever dit om een*

vergelijking tussen te twee laboratoria te kunnen maken. De toepassing werd uitgevoerd bij laboratoriumtemperatuur (ongeveer 20°C) en gedurende 24u. Verder werden DET en DGT ook toegepast op het terrein, door de twee ploegen, eveneens gedurende 24u en bij een temperatuur van 12°C. Beide resultaten zijn het voorwerp van een vergelijking in deze paragraaf.

- DET et DGT dans les carottes / DET en DGT in de stalen

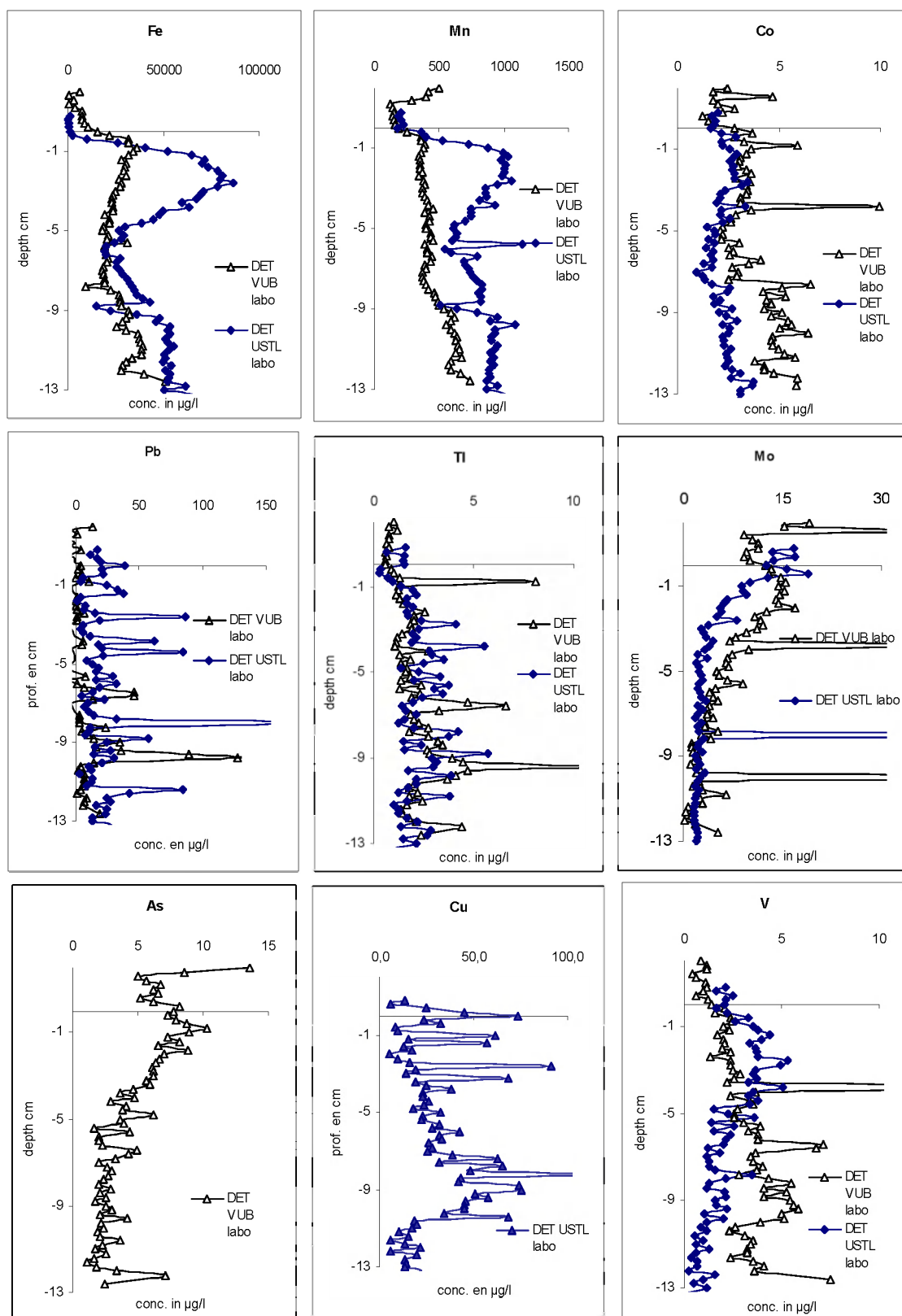
Intéressons nous tout d'abord aux profils DET et DGT des métaux. Comme pour les profils obtenus par centrifugation, les profils DET et DGT (fig. 9.6) montrent une assez bonne similarité entre les deux équipes en particulier pour tous les éléments traces tels que le Co, le Pb. On observe des différences un peu plus importantes cependant pour le Fe et le Mn mais ces différences restent ponctuelles et limitées aux 2/3 premiers cm. Et comme pour la centrifugation, l'hétérogénéité du sédiment peut expliquer ces différences d'autant plus que la surface est encore davantage réduite avec les peepers de gels. / *Eerst en vooral aandacht voor de DET en DGT profielen van metalen. Zoals ook voor de profielen verkregen door centrifugatie, vertonen de DET en DGT profielen (fig. 9.6) van beide laboratoria een goede overeenkomst voornamelijk voor spoorelementen zoals Co, Pb. Maar er worden iets belangrijkere verschillen waargenomen voor Fe en Mn. De verschillen blijven gericht en beperkt tot 2/3 eerste cm. En, zoals voor centrifugatie, kan de heterogeniteit van het sediment deze verschillen verklaren vooral omdat de oppervlakte door de peepers van de gels nog kleiner is.*

De même, la comparaison des profils DET (fig. 9.6) et des profils de centrifugation montre une assez bonne concordance entre les résultats obtenus par ces deux techniques. On observe en effet les mêmes ordres de grandeur pour la majorité des éléments. Il subsiste cependant un problème pour le Fe où les concentrations obtenues par DET reste 10 fois plus élevées que celles obtenues par centrifugation. Ce phénomène, déjà observé sur les campagnes précédentes, reste à être étudié de manière plus approfondie. / *Zo vertoont de vergelijking van DET profielen (fig. 9.6) en centrifugatieprofielen een vrij goede overeenkomst tussen de resultaten verkregen door beide technieken. Eenzelfde orde van grootte wordt voor een merendeel van de elementen vastgesteld. Er blijft echter een probleem voor Fe waar de concentraties verkregen door DET 10 keer groter blijven dan deze verkregen door centrifugatie. Dit fenomeen, in vorige campagnes ook al waargenomen, moet op een grondige manier nog bestudeerd worden.*

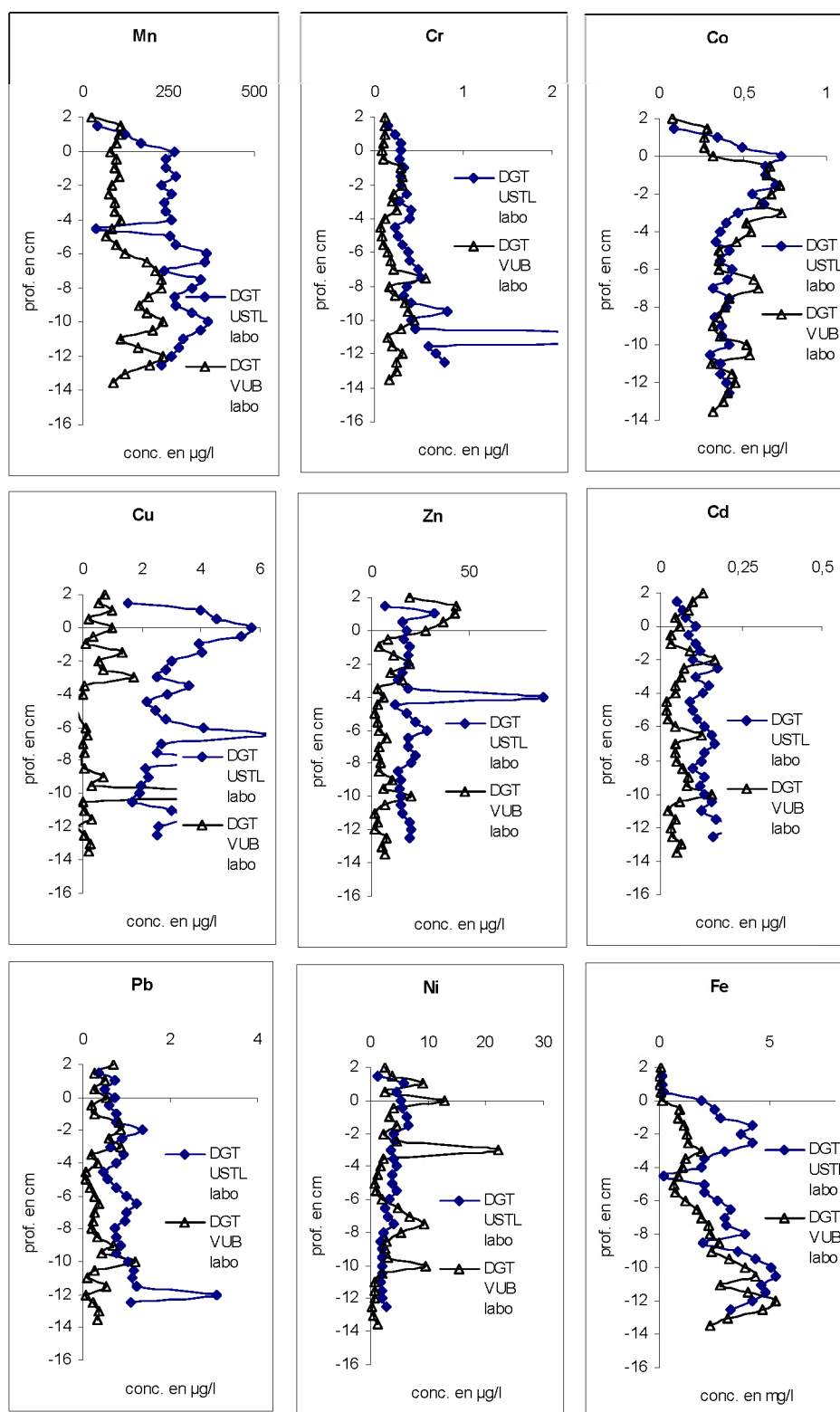
Les profils DET (fig. 9.6) montrent une zone de remobilisation du Fe et du Mn sous la surface du sédiment qui est bien en accord avec le profil redox. / *De DET profielen (fig. 9.6) tonen een remobilisatiezone van Fe en Mn onder het sedimentoppervlak aan die overeenkomt met het redoxprofiel.*

Parallèlement, pour les autres métaux, on observe des variations intéressantes en particulier pour le Mo et l'As où l'on observe les teneurs les plus élevées dans les premiers cm avant une diminution progressive avec la profondeur. Le cas du Cu est également intéressant, il laisse apparaître globalement une zone de remobilisation entre 8 et 10 cm de profondeur. Les concentrations passent ainsi de 10 µg/l dans les premiers cm à près de 50 µg/l à -10 cm avant de diminuer de nouveau pour revenir à 10 µg/l à -12 cm. / *Gelijktijdig, voor de andere metalen, neemt men interessante variaties waar met name voor Mo en As waar grotere waarden in de eerste cm waarneemt alvorens er een progressieve vermindering is afhankelijk van de diepte. Het Cu-geval is eveneens interessant omdat hierin een globale remobilisatiezone voorkomt tussen 8 en 10 cm diepte. De concentraties gaan dan van 10 µg/l in de eerste cm naar bijna 50 µg/l bij -10 cm alvorens opnieuw af te nemen om terug 10 µg/l te zijn bij -12 cm.*

En ce qui concerne les profils DGT (fig. 9.7), la zone de remobilisation observée précédemment juste sous la surface pour le Fe et le Mn semble cette fois nettement moins marquée. D'autres part, les profils du Cu et du Co laissent apparaître cette fois des teneurs plus élevées juste sous l'interface eau-sédiment. / *Bij de DGT profielen (fig. 9.7), blijkt de vroeger, juist onder het oppervlak waargenomen, remobilisatiezone voor Fe en Mn dit keer minder uitgesproken. Aan de andere kant, vertonen de Cu en Co profielen dit keer hogere waarden juist onder het water/sediment oppervlak.*

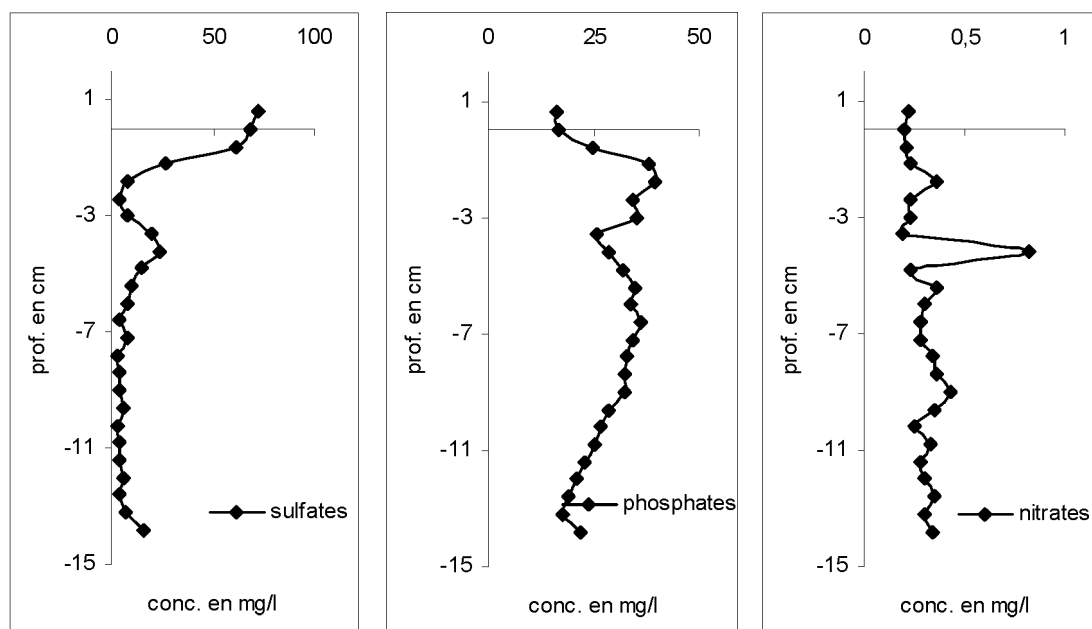


Figure/Figuur 9.6 : Profils de métaux dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par carottage avec la technique DET / metaalprofielen in poriewater van sedimenten van de Leie verkregen door staalname en via DET techniek



Figure/Figuur 9.7 : profils de métaux dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par carottage avec la technique DGT / metaalprofielen van poriewater van sedimenten van de Leie verkregen door staalname en via DGT techniek.

Lors de cette campagne, une sonde DET a également été déployée dans une carotte pour l'analyse des sels nutritifs dans les eaux interstitielles grâce au couplage avec une chromatographie ionique qui permet une analyse multi élémentaire avec un volume assez faible (< 0.5 ml). Les profils sont présentés sur la figure 9.8. / Tijdens deze campagne werd er eveneens een DET-sonde toegepast op een staal voor de analyse van nutriënten in poriewater dankzij de koppeling met ionchromatografie ion die een multi-elementaire analyse met een klein volume (< 0.5 ml) mogelijk maakt. De profielen worden voorgesteld in figuur 9.8.



Figure/Figuur 9.8 : Profils de nitrates, sulfates et phosphates obtenus par la technique DET / profielen van nitraten, sulfaten en fosfaten verkregen via DET techniek

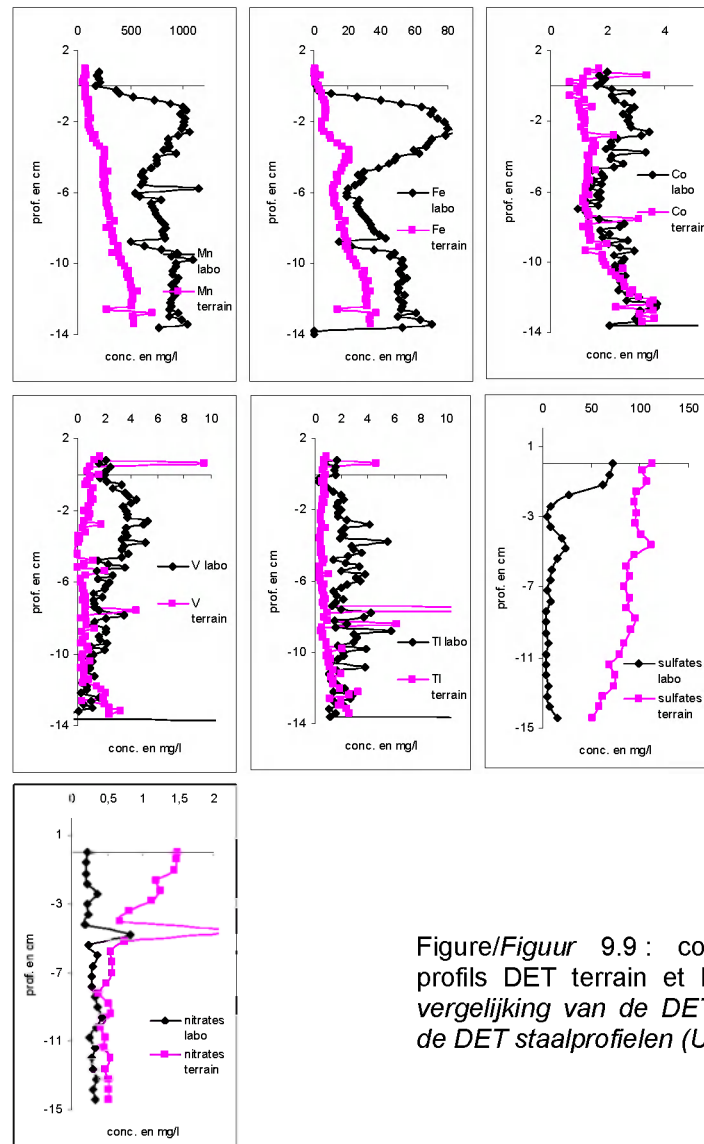
La réalisation de profils de sels nutritifs grâce à la technique DET s'avère relativement intéressante en particulier par le caractère haute résolution de cette technique qui permet d'affiner les mécanismes diagénétiques (zone de réduction des sulfates et des nitrates). Comme pour les métaux, on constate une bonne comparaison entre les profils obtenus par les différentes techniques au niveau des variations. / De realisatie van profielen van nutriënten d.m.v. DET blijkt relatief interessant voornamelijk omwille van het hoge resolutie karakter van deze techniek waardoor diagenetische mechanismen (zone van reductie van sulfaten en nitraten) verfijnt kan worden. Zoals voor de metalen stellen we een goede verhouding vast tussen de profielen verkregen door de verschillende technieken op niveau van de variaties.

- DET et DGT in situ : comparaison avec les profils obtenus par carottage / DET en DGT in situ : vergelijking tussen per staal verkregen profielen

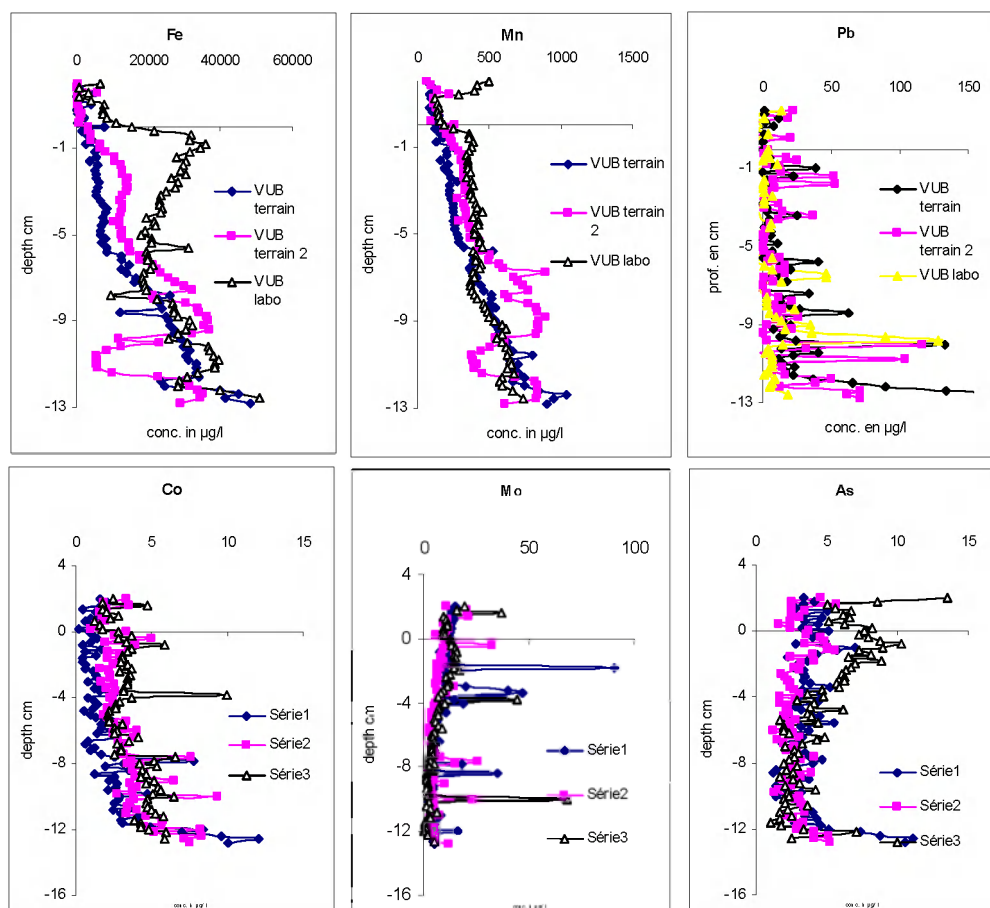
La comparaison entre les profils DET du Fe, du Mn et des sulfates obtenus par carottage et ceux réalisés in situ est présentée sur la figure 9.9 / De vergelijking tussen DET profielen van Fe, Mn en sulfaten verkregen per staal en deze gerealiseerd in situ worden voorgesteld in figuur 9.9

On observe une différence assez importante entre le DET terrain et le DET carotte notamment pour le Fe où les valeurs obtenues par carottage sont 2 à 4 fois plus élevées que celles obtenues par les DET carottes. Le même phénomène est observé pour le Mn. Par contre, cette différence est beaucoup plus faibles pour les autres métaux traces tels que le Co, le Pb, le Cd. D'autres part, concernant les profils de sulfates et de nitrates, on observe le phénomène inverse à savoir que les concentrations obtenues sur les carottes sont 2 à 3 fois plus faibles que les concentrations in situ. Toutes ces observations montrent que les principales espèces affectées sont les espèces intervenant dans l'oxydation de la matière organique lors de la diagenèse précoce. / Een vrij belangrijk verschil

tussen DET terrein en DET staal, met name voor Fe waar de verkregen waarden per staal 2 tot 4 keer hoger liggen dan deze verkregen bij de DET stalen, wordt vastgesteld. Ditzelfde fenomeen wordt eveneens vastgesteld voor Mn. Daarentegen is dit verschil veel zwakker voor andere spoormetalen zoals Co, Pb en Cd. Bovendien wordt bij sulfaat- en nitraatprofielen een tegenovergesteld fenomeen vastgesteld nl. dat de verkregen concentraties per staal 2 tot 3 keer zwakker zijn dan de concentraties in situ. Al deze observaties tonen aan dat de voornaamste aangetaste soorten deze zijn die tussenkomen in de oxidatie van de organische materie bij de vroege diagenese.



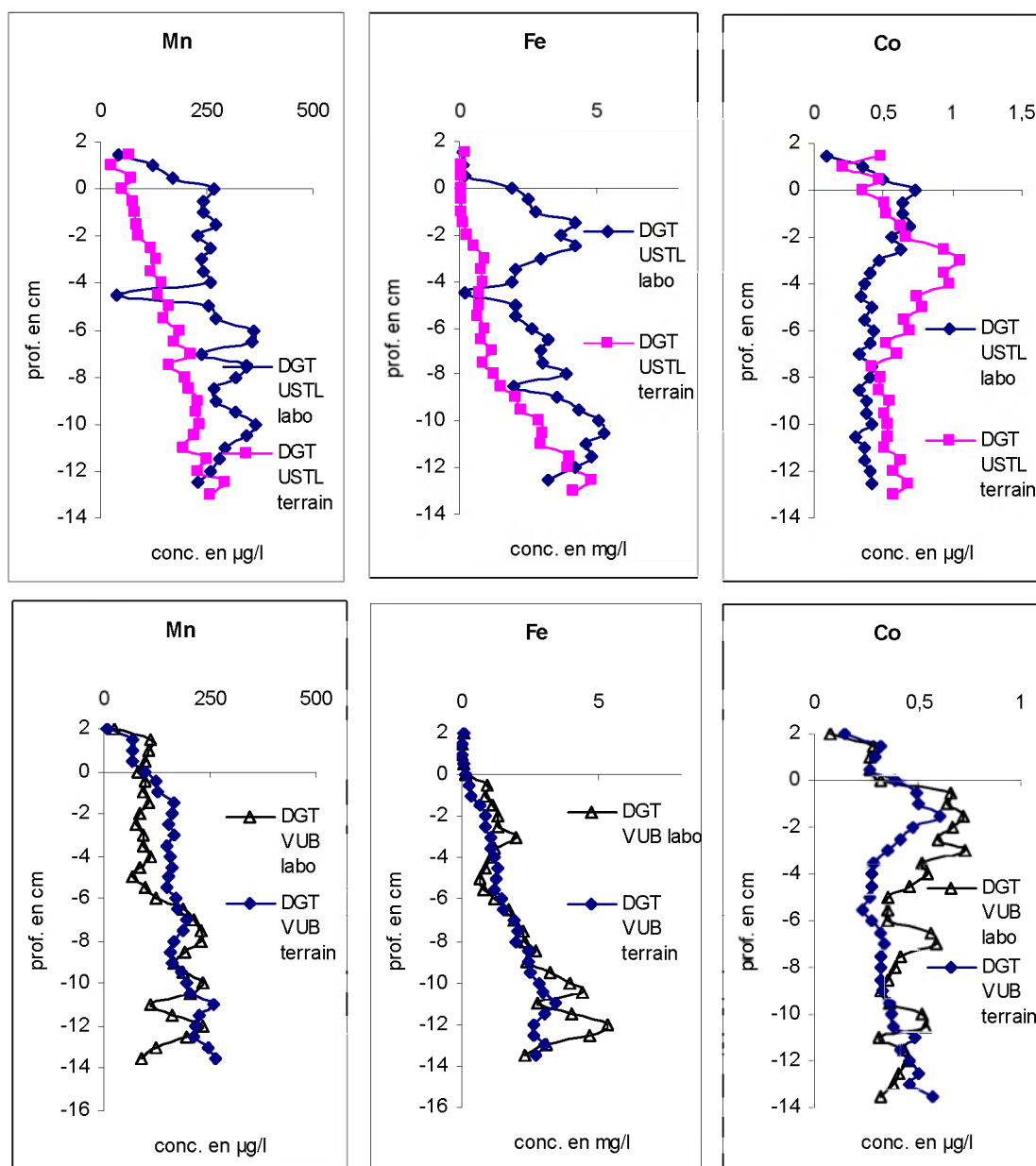
Figure/Figuur 9.9 : comparaison entre les profils DET terrain et DET carotte (USTL) / vergelijking van de DET terrein profielen met de DET staalprofielen (USTL)



Figure/Figuur 9.9 : comparaison entre les profils DET terrain et DET carotte (VUB) / *Vergelijking tussen DET terrein profielen met DET staalprofielen (VUB)*

De même, la comparaison entre les profils DGT est présentée sur la figure 9.10 mais ne laisse pas apparaître de différence significative entre les sondes déployées au labo et in situ contrairement à ce qui a été observé pour les DET. / *Zo ook toont de vergelijking van de DGT profielen, voorgesteld in figuur 9.10, geen significant verschil zien tussen de gebruikte sondes in het labo en in situ en dit in tegenstelling tot wat vastgesteld wordt bij DET.*

Il apparaît donc que dans le laboratoire, les processus diagénétiques soient très sensiblement accélérés et augmentés, bien que cela ne semble pas affecter les DGT. Cela est probablement dû à l'effet de la température, qui est le principal facteur différenciant les deux DET, et qui augmenterait l'activité bactérienne rendant ainsi les processus d'oxydation de la matière organique plus importants. Ce phénomène, qui démontrerait l'importance de l'analyse in situ des gels, reste à confirmer par des études complémentaires. / *Hieruit blijkt dat in het laboratorium de diagenetische processen heel gevoelig versneld en verhoogd worden alhoewel dit geen invloed op DGT schijnt te hebben. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het effect van de temperatuur, de belangrijkste afwijkende factor in de twee DET's en die de bacteriële activiteit zou verhogen waardoor de oxidatieprocessen van de organische materie veel belangrijker worden. Dit fenomeen, dat de belangrijkheid van in situ analyses met gels aantoont, moet nog bevestigd worden met bijkomende studies.*

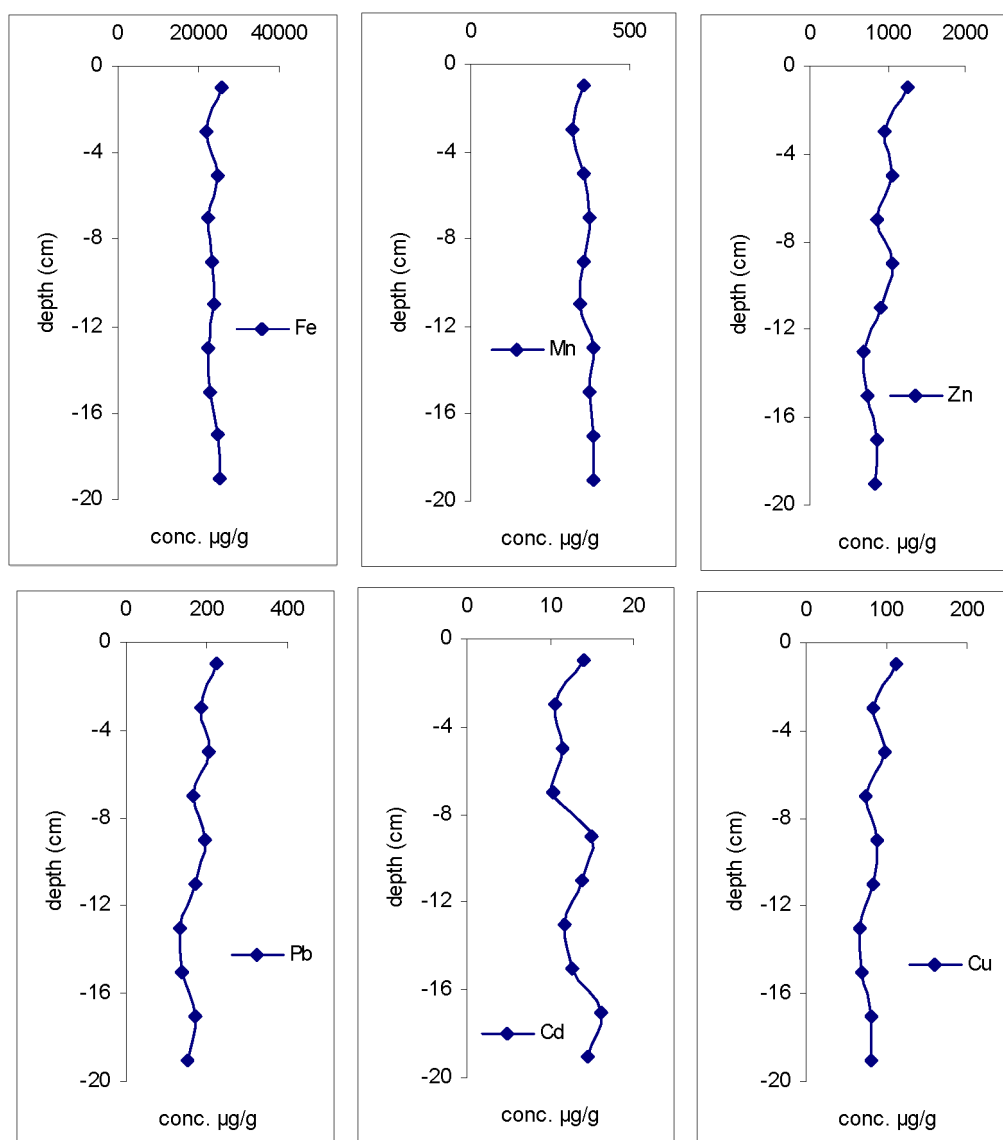


Figure/Figuur 9.10 : comparaison des profils DGT terrain et carotte (USTL et VUB) / vergelijking van DGT terrein profielen met stalen (USTL en VUB)

Etude de la phase solide du sédiment / Studie van de vaste fase van het sediment

-Profils de métaux dans la phase solide / Metaalprofielen in de vaste fase

Les concentrations de métaux dans le sédiment sont présentées sur la figure 9.11 / Metaalconcentraties in het sediment worden weergegeven in figuur 6.1.



Figure/Figuur 9.11 : Teneurs en métaux dans la phase solide du sédiment en fonction de la profondeur / waarden van metalen in de vaste fase van het sediment in functie van de diepte

- Spéciation des sulfures particuliers : AVS et CRS / Speciatie van sulfide deeltjes : AVS en CRS

L'évolution des AVS et des CRS en fonction de la profondeur est présentée sur la figure 9.12 / De evolutie van AVS en CRS in functie van de diepte wordt weergegeven in figuur 9.12

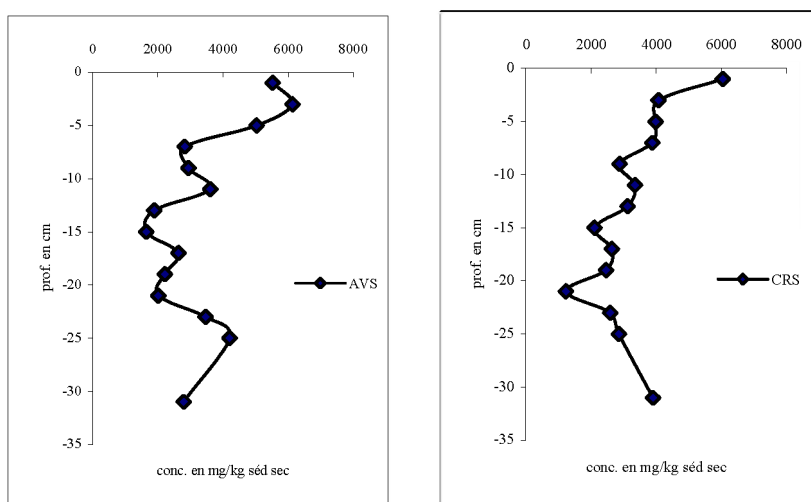


Figure / Figuur 9.12. : Évolution des teneurs en AVS et CRS dans les sédiments de la Lys / Evolutie van de waarden van AVS en CRS in de sedimenten van de Leie

Dans la phase solide, nous observons des concentrations en AVS et en CRS qui diminuent avec la profondeur et ce jusqu'à 20 centimètres de profondeur. Ces concentrations augmentent ensuite légèrement avec la profondeur. Ainsi les concentrations en sulfures mesurées dans les sédiments (6000 mg/l en surface) indiquent qu'il existe une forte production de sulfures réduits dans les 25-30 premiers centimètres de la carotte sédimentaire, ce qui est bien en accord avec la consommation de SO_4^{2-} observée précédemment. On note que les teneurs les plus élevées se situent au niveau de la surface. / In de vaste fase constateren we concentraties van AVS en CRS, die afnemen met de diepte en dit tot 20 centimeter diepte. Deze concentraties verhogen vervolgens lichtjes in functie van de diepte. Zo tonen de in het sediment gemeten sulfide concentraties (6000 mg/l aan de oppervlakte) aan dat er een sterke productie van gereduceerde sulfide in de 25-30 eerste centimeters van het sedimentaire staal wat overeenkomt met het verbruik van SO_4^{2-} dat reeds vroeger vastgesteld werd. Noteren we ook dat de hoogste waarden opgemeten worden aan de oppervlakte.

La production des CRS en surface est liée très probablement aux réoxydations partielles qui vont oxyder une partie des AVS. Au contraire, à des profondeurs plus importantes, les valeurs très négatives du potentiel d'oxydo-réduction vont rendre les AVS plus stable et la transformation AVS en CRS se fera plus difficilement. / De productie van CRS aan de oppervlakte is zeer waarschijnlijk verbonden aan gedeeltelijke reoxidaties die een deel van AVS oxideren. Daarentegen bij belangrijke diepten gaan de zeer negatieve waarden van het oxido-reducerend potentieel de AVS stabiel maken en de omvorming van AVS naar CRS wordt moeilijker.

ANNEXE /BIJLAGE 10 : Articles de Presse / Persberichten

belga BELGA PRESS RELEASES

Zoeken **Start**

Persberichten

Vandaag
Deze week
Deze maand
Video
Audio

Schrijf u in

Klik hier voor het ontvangen van persberichten

Verzend uw bericht

Klik hier voor het verzenden van persberichten

Talen

Nederlands

Belga Homepage

Link naar Belga Homepage

Tekst

Tijdstip: 14:32
Datum: May 31, 2005
Bron: VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE (VLIZ)

Onze onderwaterbodems: verzegelde bewaarkast of tijdbom?

Persbericht
Oostende, 31 mei 2005

Onze onderwaterbodems: verzegelde bewaarkast of tijdbom?

Op vrijdag 3 juni 2005 maken Vlaamse en Noord-Franse onderzoekers - n.a.v. een infossessie - hun nieuwste bevindingen bekend over de vervuiling van de onderwaterbodems in onze rivieren in de grensstreek met Noord-Frankrijk (Bovenschede en Leie) en de risico's voor de volksgezondheid die hiermee kunnen gepaard gaan.

Er zwemt opnieuw vis in heel wat rivieren. Ook lijken de zwartste kleuren en kwalijkste geuren aan de waterkant intussen achter de rug. Maar is dit wel het volledige plaatje? Zijn onze rivieren wel aan de beterschap zoals men doorgaans beweert? Hoe is het bijvoorbeeld gesteld met de historische vervuiling van de onderwaterbodems? Zitten de contaminanten definitief vast in de bodem of kunnen ze terug in de waterkolom verzeild geraken en aldus een 'tijdbom' vormen voor mens en milieu? Op al deze vragen zullen Franse en Vlaamse onderzoekers, n.a.v. deze infossessie, brachten een antwoord te geven en hun recentste onderzoeksresultaten voorstellen.

Een stand van zaken en een samenvatting van de onderzoeksresultaten zijn ook te vinden in het abstractenboek. Te verkrijgen tijdens de infossessie of op aanvraag via onderstaand adres.

Plaats
Cultureel Centrum "De Steiger", Waalvest 1 te 8930 Menen

Programma

Dagvoorzitter: Prof. W. Baeyens, VUB

09.30 uur
Ontvangst en inschrijving
10.00 uur
Vervelcoming door de heer G. Bossuyt, burgemeester van Menen
10.15 uur
Prof. Michel Wartel, USTL - Voorstelling van het grensoverschrijdende INTERREG III project
10.30 uur

Mr. Jean Pryglie, Agence de l'Eau Artois Picardie - Kwaliteit van de rivieren in het Artois Picardie bekken (Frans)

10.55 uur

Ir. Ward De Cooman, VMM - Chemische en biologische water- en waterbodemkwaliteit van de Schelde en de Leie (Vlaanderen)

11.20 uur

Prof. W. Baeyens, VUB - Gevaar voor de gezondheid

11.40 uur

Gabriel Billon & Cédric Gabelle, USTL - Applicatie van nieuwe technologieën in de studie van de mobiliteit van polluenten in waterbodems (Frans)

12.15 uur

Koffiepauze en posterpresentaties

12.35 uur

Dr. Martine Leermakers, VUB - Waterbodemkwaliteit en mobiliteit van polluenten van de Bovenschede en Leie in de grensoverschrijdende zone

13.10 uur

Dr. Edward Vanden Berghe, VLIZ - Geïntegreerd geveensbeheer, databanken en website

13.30 uur

Prof. Jean-Claude Fischer, USTL - Voorstelling fase II (Frans)

13.40 uur

Conclusies en vragen

14.00 uur

Broodjeslunch

Perscontact:

Willy Baeyens, Professor Vakgroep Scheikunde; Laboratorium

Analytische en Milieuchemie Vrije Universiteit Brussel

Tel: +32-0(2)-629.36.02

Email: wbaeyens@vub.ac.be

Verdere info op: <http://www.vliz.be/Nl/intro.htm>

Er tikt een tijdbom onder de rivier

Onze waterlopen worden steeds meer vervuilde, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

Julien Dece

Die waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.



De Schelde aan de grens met Nederland. Onder deze rivier en de Rijn stroomt het grootste deel van de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.



De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

De waterzuivering moet er voor zorgen dat het water schoon is. Het is een proces dat duist is, maar dat wordt steeds meer onzichtbaar door de vervuiling die onder het water schuilgaat. Het is een ernstige bedreiging van de waterzuivering, de chemische toestand, die nu massaal en ernstig verslechtert. Wetenschappers spreken over een 'tijdbom'. De waterzuivering van Brussel en Rijnland hebben technieken ontwikkeld om te voorkomen wanneer de vervuiling aan de oppervlakte komt.

Milieu 37

STOFING

Schoner water vervuult

Hoe schoner het water, hoe makkelijker verontreinigende stoffen uit het sediment vrijkomen en de weerkerende vis vergifigen.

WIM DAEMS

De tijden waarin allerlei fabrieken onze rivieren sterk vervuilde lieten achter ons en er zweemt opnieuw vis in heel wat rivieren. Niettemin is er nog flink wat historische vervuiling aanwezig in de onderwaterbodem. Niet minder dan driekwart van het sediment en specie in de bodems van de Vlaamse waterlopen is flink vervuuld met minerale olie, kwik en/of PAK's, blijkt uit onderzoek van de Vlaamse Milieu-maatschappij (VMM).

Ward De Cooman van de VMM schat dat er 23,6 miljoen ton sediment en specie in de bodems van de Vlaamse rivieren zit, waarvan 10,6 miljoen ton van slechte en 7,5 miljoen ton van heel slechte kwaliteit. Elk jaar bemonstert de VMM 150 meetplaatsen en in 2004 waren voor het eerst alle zeshonderd meetplaatsen aan de beurt gekomen.

"Meer dan 65 procent van de waterbodem blijkt verontreinigd tot sterk verontreinigd met minerale olie, de helft met kwik en meer dan 40 procent met PAK's", vertelde De Cooman begin juni op een door het Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ) georganiseerde informatiesessie in Menen. "Slechts 1 procent - het Netebeekken met name - is van goede kwaliteit, 88 procent van redelijke, 16 procent slecht en 45 procent heel slecht. Tot 90 procent van de meetpunten in het Scheldebeekken vertoont een te hoog gehalte aan minerale olie en meer dan de helft - met het grootste aandeel op de Benedenschelde - kan als een ernstige bedreiging voor het ecosysteem gelden."

Om uit te vinden in hoeverre de contaminanten definitief vastzitten in de bodem als in een soort verzorgde bewaarkast of juist een tijdbom vormen met stoffen die terug in de waterkolom kunnen komen, ontwikkelen Noord-Franse en Vlaamse onderzoekers gezamenlijk nieuwe analysetechnieken in een door het Europees Fonds voor regionale ontwikkeling gefinancierd samenwerkingsverband. In het project STARDUST (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technology) werken milieuchemici van de Universiteit des Sciences et Technologies de Lille en Vrije Universiteit Brussel samen met het VLIZ in Oostende.

MINDER ARTEFACTEN

De mobiliteit van sporenmetalen in verontreinigde riviersedimenten wijzen de onderzoekers te achterhalen door diffusiegradiënten van species door een gelag te bepalen. Niet alleen het metalgehalte in het poriewater van de sedimenten, maar ook de flux van de metalen aan het water-sedimentoppervlak is zo te bestuderen. Door hun in-situ-karakteristiek de nieuwe technieken de water-sedimentinterface zo min mogelijk. Behandelingstappen als het transport, onder stikstof versnijden en centrifugeren van monsters wijzen weg, zodat er minder artefacten zijn dan met de gangbare methode van poriewateranalyse. De concentratie- en fluxprofielen hebben een millimetrisch hoge resolutie, zodat mechanismen in de water-sedimentinterface in detail te volgen zijn.

Voor in situ-metingen van metalen zijn micro-elektroden momenteel het enige analytische hulpmiddel. Voor Mn, Cd, Zn, Cu, Pb en Hg haalden de onderzoekers bevredigende resultaten met nieuw ontwikkelde micro-elektroden van niet-gesamalgemeerd goud. Nu wordt met gels geëxperimenteerd om het oppervlak van de micro-elektroden te beschermen tegen een vervuilde laag, onder andere door de aanwezigheid van organische materie in een natuurlijke omgeving.

In het Vlaams-Franse project werden op de Benedenschelde, de Leie, de Deule en de Spiere zes plaatsen met verschillende graden van verontreiniging uitgeleend om met de nieuwe technologieën gegevens te verzamelen. In een volgende fase willen de onderzoekers hun methoden verfijnen en tot organische verontreinigingen zoals PAK's, PCB's en dioxines uitbreiden. Dat moet uiteindelijk resulteren in modellen van de flux van verontreinigende stoffen op het raakvlak tussen water en sediment. Hiermee is de impact van de terugkeer van zuurstof en turbulentie leven, baggeren, overgieten en andere ontwikkelingen in te schatten om zo de tijdbom, die de historische vervuiling mogelijk is, in bedwang te houden.

De helft van de Vlaamse onderwaterbodem is verontreinigd met kwik.

Vervuiling Schelde en Leie komt uit Frankrijk

MENEN — De bodem van de Leie en de Schelde zijn sterker verontreinigd dan die van andere waterlopen in Vlaanderen. Dat blijkt uit metingen van de Vlaamse Milieu-maatschappij (VMM). Een deel van de vuiligheid komt uit Frankrijk.

65 procent van de waterbodems in Vlaanderen is vervuild met minerale olie, de helft met kwik en meer dan veertig procent met poly-aromatische koolwaterstoffen (pak).

De Schelde en Leie lijden het zwaarst onder de vervuiling, de bekken van Maas en Nete zijn er het best aan toe.

Volgens Ward De Cooman, die voor de VMM de metingen leidde, is de zware verontreiniging de som van de gevolgen van industriële, agrarische en huishoudelijke activiteiten. Veel van die historische vervuiling is simpelweg in de bodem blijven steken.

De VMM registreert de kwaliteit van de beddingen sinds maart 2000

met een waterbodemmeetnet. Jaarlijks worden 150 meetplaatsen bemonsterd en onderzocht. In West-Vlaanderen komt de IJzer iets beter uit het onderzoek dan de Leie en Schelde. Veel van dat vuil komt uit Frankrijk, zegt De Cooman, die pleit voor een grensoverschrijdende aanpak, te financieren met geld uit het budget van onder andere Interreg. Volgens de eerste berekeningen moet in Vlaanderen 23 miljoen ton verontreinigde bodem geruimd worden. (bvc)

vtbnieuws.net



11:02:10

home

contact

help

zoek

vide

nieuws

snelnieuws

binneerland

buitenland

economie

A.Muze

wetenschap

magazine

weer

Flanderninfo

Flandersnews

Flandreinfo

Tijdbom tikt in bodem van rivieren

Onze rivieren worden stilaan properder door de waterzuivering maar dat wordt weer tenietgedaan door de vervuiling die in de bodem zit. Doordat er meer zuurstof in het water komt, zal de chemische vervuiling die nu nog vastzit in de bodem, vrijkomen in het water.

65% van de rivierbodems is vervuild met zware metalen, minerale oliën, pcb's, dioxine, pesticiden en stikstof en fosfaat uit meststoffen.

Wetenschappers van de universiteit van Rijssel en de VUB hebben in de Leie en de Schelde gemeten welke stoffen waar zitten en ontwerpen nu een systeem om te voorspellen wanneer ze zullen vrijkomen in het water.

top terug

stuur naar een vriend

sporza