

ZWARE METALEN IN NOORDZEE- EN SCHELDE-SEDIMENTEN

V. VAN ALSENOY, P. BERNARD en
R. VAN GRIEKEN
Universitaire Instelling Antwerpen,
Departement Scheikunde

To map the pollution situation of sediments near the Belgian North Sea coast and in the Scheldt estuary, to compare the obtained results with older data, and to evaluate the evolution with time, sediments from 20 stations sampled at 4 different dates were analyzed for the grain-size distribution, elemental composition, carbonate- and organic carbon content. Through normalization to the abundance of the clay/silt fraction it was possible to determine some hot spots. Based on inter-element correlation, two different populations of sediments with different pollution level were identified.

Due to the intensive dredging in this area ($15 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{year}$ in the Scheldt river) and natural transport, changes in the distribution of

particulate/dissolved heavy metals can occur. Experiments were performed to estimate the distribution coefficients and the remobilisation rate of some heavy metals (Cd, Pb, Zn, Cu) when sediments are subjected to changes in the environmental conditions. Some of the most polluted sediments were equilibrated in solutions of different salinity and the desorption process was studied as a function of time. Cd is the element that desorbs most easily from the sediments; up to 10-15% of the total Cd content may remobilize. Cu on the contrary is the element which remains most in the sediment. The ease of mobilization of Zn and Pb is intermediate. Remobilization is most important at high salinity.

1. INLEIDING

De laatste jaren werden verschillende pogingen gedaan om de pollutiograad van sedimenten en baggermateriaal in de Noordzee en het Schelde-estuarium te onderzoeken (Wollast, 1976; Baeyens et al., 1982; Dehairs and Baeyens, 1986; Araújo et al., 1988; Temmerman, 1988). Vaak werden echter slechts een paar elementen belicht of werden cruciale elementen zoals Hg of Cd niet gemeten.

Het doel van deze studie was een gedetailleerd beeld te vormen over de actuele pollutiograad door zware metalen in de sedimenten, deze te vergelijken met oudere data en trends in functie van de tijd te bepalen. Hiervoor werden een tachtigtal sedimenten, uit het Belgisch continentaal plat, het Schelde-estuarium en enkele havens langs de Belgische kust aan granulometrische en chemische analyses onderworpen. Speciaal werden de metalen van de zwarte en grijze lijst onderzocht. Naast de mapping van een 14-tal elementen, waardoor de huidige toestand van de verontreiniging wordt vastgelegd, werd ook aandacht besteed aan de baggerproblematiek.

Jaarlijks worden zo'n 15 miljoen ton slib uit de Schelde gebaggerd en elders op land of in het aquatisch milieu geloosd. In de estua-

ria zelf worden zeer veranderlijke zoutconcentraties gevonden, waardoor de verontreinigde sedimenten, door natuurlijk en antropogeen transport, veranderingen in de omgevingsparameters ondergaan, waardoor de distributie van de metalen tussen de particulaire fase en de waterige fase sterk kan veranderen. Om dit proces in te schatten werden een 5-tal gepollueerde sedimenten in verdunningen van zuiver zeewater gebracht en de desorptie in functie van de tijd bestudeerd.

2. EXPERIMENTELE PROCEDURES

2.1. Bemonstering

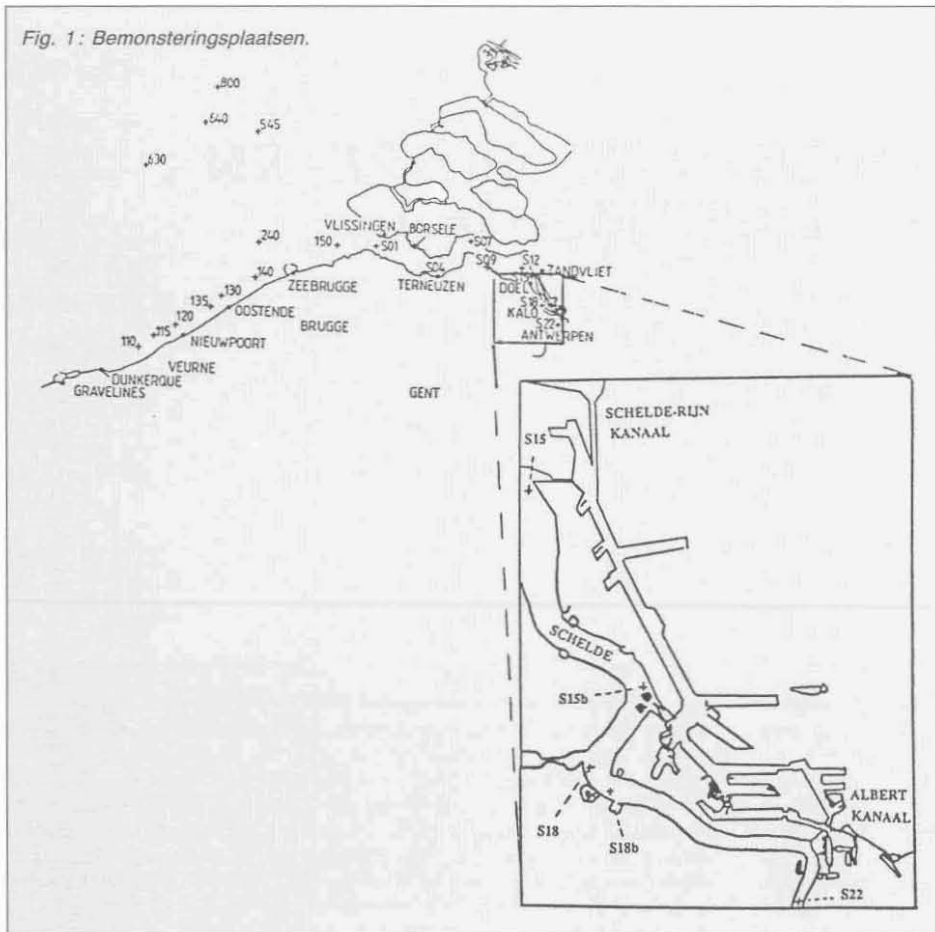
Gedurende 4 campagnes, van december 1987 tot juli 1988, werden met het onderzoekschip, R/V Belgica, tachtig sedimenten twintig suspensiemonsters genomen. Figuur 1 situeert de staalnamepunten in het bemonsteringsgebied.

De bemonstering per station en per campagne wordt gedetailleerd in tabel 1 weergegeven. Voor de meeste sedimentstalen werd een box-corer (B) gebruikt. Enkel substalen, uit het centraal gedeelte van de box-

Tabel 1. Bemonstering. B = boxcorer, VV = Van Veen happer, / = niet bemonsterd.

Station	dec. '87	febr. '88	maart '88	juli '88
115,120,130b	B	B	B	B
140	B	B	/	B
150	/	/	B	/
240	VV	/	/	/
545,630	/	B	/	B
702	/	/	/	B
640	VV	B	/	/
BSCHR	B	VV	B	B
BOOST	/	B	B	/
S01, S04, S07, S09, S12	B	B	B	B
S15, S15b, S18b, S22	B	B	B	B
S18	B	B	/	B

Fig. 1: Bemonsteringsplaatsen.



corer, werden gebruikt om contaminatie door de wanden van de box-corer te vermijden. De bovenste twee cm van het sediment werden geanalyseerd. Sommige stalen werden met een Van Veen bodemhapper (VV) genomen. Onmiddellijk na de staalname werden de sedimenten ingevroren.

2.2. Analysemethoden

2.2.1. Bepaling van de Granulometrie

Om de abundantie van de fracties $< 63 \mu\text{m}$ en $< 20 \mu\text{m}$ te bepalen, werden de stalen nat gezeefd na een deflocculatie door koken met H_2O_2 en een korte ultrasone behandeling.

Voor enkele stalen werd de totale distributie opgesteld. Hiervoor werd voor de zandstalen een droge zieving en voor de slijbstalen een natte zieving na deflocculatie gebruikt. De fractie $< 63 \mu\text{m}$ werd met een Coulter Counter geanalyseerd.

2.2.2. Chemische Karakterisatie

1. Algemene Element-Samenstelling

(-) X-stralen Fluorescentie Spectrometrie

De 'bulk' en de geïsoleerde fracties $< 63 \mu\text{m}$ werden geanalyseerd met energiedispersieve X-stralen fluorescentie (EDXRF). Parallel werden atoom absorptie spectrometrie (AAS) metingen uitgevoerd, vermits in EDXRF voor enkele belangrijke elementen de concentraties nabij de detectielimiet lagen en wegens het feit dat door spectrale

overlap van Pb en As deze elementen niet accuraat bepaald kunnen worden. De monster voorbereiding en analytische proceduren werden uitgevoerd volgens Araújo et al. (1989). De EDXRF-spectra werden kwantitatief geëvalueerd via het niet-lineaire kleinste kwadraten programma AXIL. Correcties voor de belading en heterogeniteiten zijn gebaseerd op de verstrooiingspieken in het spectrum.

Tabel 2. Gemiddelde bulkconcentraties in de sedimenten, met standaard afwijking op het gemiddelde.

Element	Noordzee (*) n = 17	Noordzee kust n = 16	Schelde alle stalen n = 38	Schelde (**) n = 19	Havens n = 9
K (%)	0.58 ± 0.05	0.77 ± 0.05	0.80 ± 0.4	0.61 ± 0.05	1.20 ± 0.06
Ca (%)	3.9 ± 0.8	6.0 ± 0.7	3.0 ± 0.3	2.3 ± 0.5	9.8 ± 0.4
Ti (%)	0.043 ± 0.004	0.13 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.24 ± 0.01
V (ppm)	33 ± 4	46 ± 5	65 ± 6	48 ± 7	83 ± 6
Cr (ppm)	18 ± 2	45 ± 5	102 ± 22	57 ± 8	100 ± 6
Mn (ppm)	97 ± 12	265 ± 45	342 ± 51	223 ± 57	611 ± 58
Fe (%)	0.37 ± 0.07	0.93 ± 0.24	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.4	2.7 ± 0.2
Ni (ppm)	2.9 ± 1.1	6.8 ± 1.4	13 ± 14	8 ± 4	20 ± 2
Cu (ppm)	0.74 ± 0.15	3.4 ± 0.9	19 ± 30	4 ± 1	23 ± 7
Zn (ppm)	9 ± 3	50 ± 14	157 ± 145	46 ± 10	137 ± 21
Rb (ppm)	42 ± 5	52 ± 4	49 ± 3	38 ± 3	101 ± 6
Sr (ppm)	238 ± 41	296 ± 31	202 ± 19	161 ± 27	496 ± 17
Y (ppm)	13 ± 2	19 ± 2	23 ± 3	14 ± 1	32.8 ± 0.8
Zr (ppm)	122 ± 20	200 ± 30	460 ± 110	230 ± 50	-
Pb (ppm)	6 ± 1	14 ± 1	30 ± 32	12 ± 2	58 ± 6
Hg (ppb)	21 ± 11	140 ± 36	240 ± 68	46 ± 17	390 ± 30
Cd (ppb)	28 ± 9	225 ± 49	2000 ± 600	226 ± 64	900 ± 200

(*) stalen genomen ver van de kust.

(**) stalen in de hoge turbiditeits zone uitgezonderd.

(-) Atoom Absorptie Spectrometrie

De sedimenten werden gedestruerd in een teflon bom met HF , HNO_3 en HClO_4 . Fe en Zn concentraties werden gemeten met een lucht/acetyleen vlam, bij een golflengte en slit van respectievelijk 213.9 nm en 0.7 nm voor Zn, en 248.3 nm en 0.2 nm voor Fe, met een Perkin-Elmer PE-AAS-3030. Cu, Ni en Pb werden electro-thermisch bepaald met een Perkin-Elmer PE-HGA-500 eenheid en voor Cd werd een Perkin-Elmer PE-5100 Zeeman gebruikt. Hg werd bepaald via de cold vapor techniek na een amalgamatie stap.

2. Desorptie Experimenten

De sedimenten werden gedurende een bepaalde tijd in niet gepollueerd zee- of rivierwater geëquilibreerd. Het mengsel werd vervolgens gecentrifugeerd of gefiltreerd, waarna het supernatans of filtraat gemeten werd met anodische stripping voltammetrie (ASV) voor de elementen Zn, Cu, Cd en Pb. De electrolyse potentiaal werd ingesteld op 1.2 V. Heroplossing gebeurt door de potentiaal met 5 mV/s van -1.2 V tot +0.15 V te variëren. Medium druppelgrootte, trage roersnelheid en 0.2 s pulshalveringstijd werden gebruikt.

3. RESULTATEN EN BESPREKING

3.1. Granulometrie

De gemeten abundanties van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ en $< 20 \mu\text{m}$ variëren sterk in functie van tijd en locatie. In één van de bemonsteringsstations liep de abundantie van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ van 3 tot 96%, en deze van $< 20 \mu\text{m}$ van 3 tot 81%, waardoor gemiddelde waarden weinig zin hebben. Deze spreiding werd in bijna alle bemonsteringsplaatsen gevonden, behalve deze ver van de kust en twee Schelde stations (S07/S09). Verder viel op dat bijna 50% van alle stalen minder dan 5% materiaal $< 63 \mu\text{m}$ bevatten, en dat ongeveer 28% van de stalen uit meer dan

Tabel 3. Gemiddelde concentraties in de fractie < 63 µm in de sedimenten, met standaard afwijking op het gemiddelde.

element	Noordzee alle stalen n = 33	Noordzee (* n = 17	Noordzee kust n = 16	Havens n = 9	Schelde alle stalen n = 40	Schelde (* n = 20	Schelde (* n = 20
K (%)	1.15±0.05	1.12±0.08	1.19±0.03	1.41±0.05	1.50±0.07	1.5±0.1	1.4±0.8
Ca (%)	11.3±0.4	10.4±0.5	12.2±0.5	12.1±0.6	6.8±0.4	6.9±0.5	5.2±0.9
Ti (%)	0.24±0.01	0.26±0.01	0.22±0.02	0.30±0.01	0.28±0.01	0.27±0.01	0.29±0.02
V (ppm)	94±5	106±8	85±5	104±6	145±6	140±8	151±10
Cr (ppm)	104±6	107±9	99±7	106±4	217±11	207±18	227±12
Mn (ppm)	730±90	647±68	827±177	764±43	950±74	940±137	960±58
Fe (%)	3.0±0.8	3.3±0.3	3.1±0.2	3.2±0.1	6.4±0.4	6.3±0.6	6.5±0.6
Ni (ppm)	23±2	27±3	19±1	22±2	31±2	24±2	39±4
Cu (ppm)	13±4	13±1	12.0±0.7	16±1	50±6	24±3	77±8
Zn (ppm)	145±40	214±43	175±17	192±17	600±100	260±30	930±170
Rb (ppm)	91±3	94±5	87±4	107±4	103±4	107±6	100±5
Sr (ppm)	900±200	762±82	579±47	540±16	464±34	455±36	474±60
Y (ppm)	37±2	40±3	34±1	-	48±2	50±3	47±2
Zr (ppm)	311±45	350±80	263±48	164±9	656±136	766±253	353±72
Pb (ppm)	81±9	77±9	85±15	64±3	194±34	104±10	285±62

(*) stalen ver van de kust

(**) stalen genomen in de hoge turbiditeitszone uitgezonderd.

(***) stalen genomen in de hoge turbiditeitszone.

50% materiaal < 63 µm bestonden. De resultaten van de granulometrie werden verder gebruikt om het gehalte aan zware metalen in de sedimenten te normaliseren.

3.2. Chemische Karakterisatie

3.2.1. Concentratie in functie van de Locatie

De elementsamenstelling van de bulk en de fractie < 63 µm worden gegeven in tabel 2 en 3. De geanalyseerde bulk stalen kunnen in vier verschillende zones verdeeld worden met verschillende granulometrie en pollutiegraad. De stalen genomen ver van de kust bestaan allen uit grof zand met lage zware metaal concentratie. De kuststalen vormen een mengsel van zand en slib met een zware metaal concentratie 2 tot 8 maal hoger dan off-shore. Voor de zware metaal con-

centratie in de stalen genomen in de havens is deze verhouding ongeveer 10 tot 15. De Schelde is een zeer variabel systeem, wat inhoudt dat de concentraties in de sedimenten variëren in functie van de tijd en locatie. Dit wordt geïllustreerd door de hoge standaard deviatie in tabel 2. Hoofdzakelijk zijn er drie gebieden in de Schelde te identificeren (zie figuur 2). De stalen genomen in de monding (SO1-SO4), zand en slib stalen, geven gemiddelde concentraties die steeds hoger liggen dan de gemiddelde concentraties van de kust stalen. In de aanpalende zone (SO7-SO9) zijn de sedimenten vergelijkbaar met deze off-shore, zowel in granulometrie als in zware metaalconcentratie. Dichter bij de hoge turbiditeitszone, die zich situeert tussen de Belgisch-Nederlandse grens en Antwerpen, varieert de zware metaal-concentratie in de sedimenten zeer sterk in de tijd en plaats en kan 100-maal de

gemiddelde concentratie van de Scheldesedimenten bereiken. Deze maxima zijn echter tijdelijk.

Voor de concentraties in de fractie < 63 µm is het onderscheid tussen kust en zee niet significant. Het valt op dat de gemiddelde concentraties in sedimenten van de Noordzee lager liggen dan deze van de havens die dan weer lager liggen dan de Schelde concentraties. Voor de bulkfracties is de volgorde echter: Noordzee < Schelde < havens, omwille van de granulometrische kenmerken (zie later).

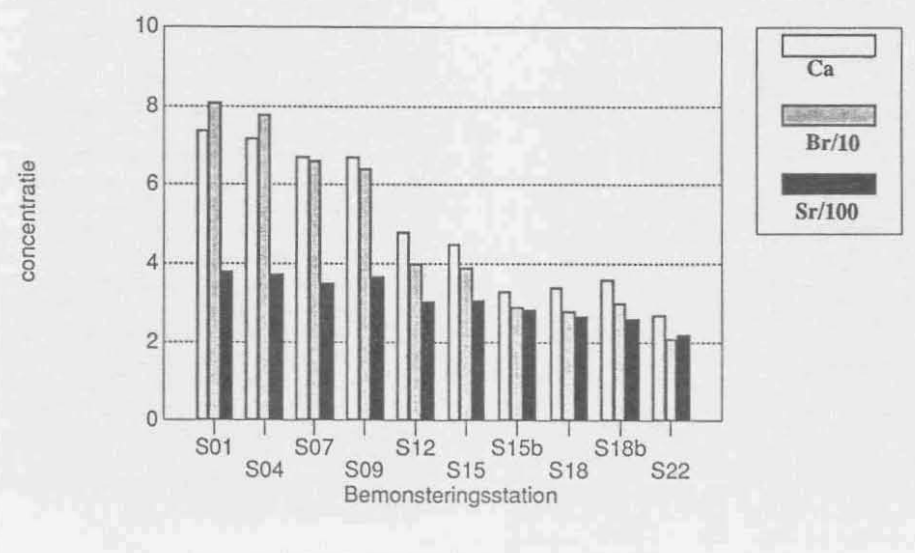
3.2.2. Concentraties in functie van de Tijd

De bekomen resultaten werden vergeleken met data verkregen met dezelfde techniek voor stalen van 1978-1984 en met data van andere laboratoria (zie tabel 4a, b, c.). De vergelijking is echter niet voor de hand liggend vermits de rapportering van de exacte locatie en de uitdrukking van de data zeer verschillend zijn van auteur tot auteur en niet steeds eenduidig. Wanneer echter gemiddelde waarden van grote gebieden worden vergeleken, kan gesuggereerd worden dat de gemiddelde concentraties in de sedimenten de laatste tien jaar niet verslecht zijn. Er kan misschien zelfs van een verbetering voor de kustzone gesproken worden. De variabiliteit in sommige van de bemonsteringsplaatsen toont aan dat er locale en tijdelijke maxima optreden, die gedeeltelijk door granulometrie en gedeeltelijk door verschillende pollutiegraad verklaard kunnen worden.

3.2.3. Vergelijking met achtergrondswaarden

Om de actuele pollutiegraad vast te stellen werd een vergelijking gemaakt met natuurlijke achtergrondswaarden (zie tabel 5). Deze waarden zijn afhankelijk van de samenstelling en de granulometrie van het sediment en ook van de sedimentatie- en omgevingsparameters. Hierdoor is het moeilijk representatieve achtergrondswaarden te

Fig. 2: Pb concentratie in de Schelde sedimenten. Voor de andere metalen werd een vergelijkbaar verloop gevonden.



Tabel 4a. Vergelijking van de verkregen data voor de Scheldesedimenten met waarden uit de literatuur. Gemid. = gemiddelde waarde met standaard deviatie.

Ref.	Datum	Plaats	Statistiek	Pb(ppm)	Ni(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Cr(ppm)	Cd(ppm)	Fe(%)	As(ppm)
(1)	1959	Saafingen Zuid Sloe Zwarte Polder Vlaamse Banken Saafingen Zwarte Polder Saafingen Doel-Antwerpen	gemid. gemid. gemid. gemid. gemid. gemid. gemid. bereik	126±11 103±2 95±6 62±7 96±10 55±1 68±2 122-290	26±2 28±1 26±1 16±2 25±2 38±3 20±1 36-62	71±8 44±1 35±2 21±2 51±3 18±1 46±2 81-270	520±44 299±7 260±15 167±16 350±14 161±4 229±9 480-950	175±10 135±3 115±5 75±8 174±5 103±3 124±3 208-380	6.5±0.6 1.08±0.05 0.62±0.03 0.59±0.06 7.2±0.8 0.82±0.02 4.2±0.2 —	— — — — — — — —	61±6 30±1 25±2 17±2 36±3 17±1 29±1 —
(2)	1974 74-78	Rupel-Antwerpen Rupel-Antwerpen	berekend op 50% < 16µm	230 270	66 61	165 180	1080 1015	380 290	26.4 35	— —	— —
(5)	1981	Hansweert Doel	— —	10 173	— —	2.8 112	23 789	— —	1.1 18.75	— —	— —
(7)	78-84	Vliss.-Hansweert Doel-Antwerpen	gemid. gemid.	14±2 114±8	— —	8±1 170±90	52±10 469±17	48±4 267±12	— —	0.88±0.06 —	7.6±0.6 58±3
(9)	1979	hele rivier	gemid. max. min.	87 350 7	10 42 1	26 250 0.6	844 12060 13	35 435 0.3	3.4 32 0	0.40 3.21 0.06	— — —
(10)	1984	S01-S09 S12	bereik bereik	< 18 35-60	1-9 9-20	< 12 12-26	< 55 140-270	2.5-7.5 2.5-15	0.3-1.3 2.7-7.0	— —	— —
(11)	1985	mond-Terneuzen Terneuzen-Bath Bath-Antwerpen	gemid. gemid. gemid.	8.87 8.93 48.26	5.54 6.62 13.15	5.07 2.85 31.83	27.73 27.64 168	18.4 20.4 39.2	0.34 0.78 6.5	— — —	— — —
(12)	87-88	hele rivier S01-S12 S15-S22	gemid. gemid. bereik	30±32 15±7 6-207	13±14 8±4 5-148	19±30 4±3 1-282	157±145 51±45 30-740	102±22 51±6 67-409	2.0±0.6 0.23±0.06 0.04-14	2.0±0.1 1.1±0.1 1.4-5.5	11±2 5.2±0.7 3-33

— geen data vermeld.
Referenties: zie tabel 4c.

vinden. De gemeten gemiddelde bulkconcentraties liggen meestal onder de achtergronds-bulkconcentraties. Dit wil echter niet zeggen dat het onderzochte gebied niet gepollueerd is, omdat relevante vergelijking niet mogelijk is omdat de granulometrische gegevens onbekend zijn. Wanneer de fractie < 63 µm vergeleken wordt, is de granulometrische afhankelijkheid reeds verminderd. Er kan dan vastgesteld worden dat de concentraties van de meeste elementen ver boven de achtergrondwaarden liggen. Alleen Cu en Ni vormen een uitzondering; dit werd ook door andere auteurs vastgesteld en aan een grotere remobiliseerbaarheid toegeschreven.

3.2.4. Normalisatie aan de hand van de Granulometrie

De concentratie is functie van de granulometrie van de stalen. Hoe groter de slibfractie, hoe hoger het zware metaal gehalte. Om dit effect te normaliseren wordt vaak enkel de fractie < 63 µm geanalyseerd. Wegens de analytische moeilijkheden met de soms zeer kleine en waarschijnlijk niet representatieve afgescheiden fractie, werd een andere methode toegepast. Er werden namelijk correlaties berekend tussen de abundantie van de slibfractie en de zware metaalconcentratie in de sedimenten (zie tabel 6). Deze correlaties zijn slecht wanneer alle stalen beschouwd worden, wat aantoonde dat andere factoren dan de granulometrie een significante rol spelen. Wanneer enkel de Noordzee en havenstalen beschouwd worden, zijn de correlaties beduidend beter en hoog genoeg om te besluiten dat vergelijkbare pollutiefactoren in het gehele gebied aanwezig zijn. Wanneer de concentraties in de Scheldestalen vergeleken worden met de verkregen regressielijnen (zie figuur 3b voor bvb Zn), kan een tweede meer gepollueerde populatie worden geïdentificeerd. Deze stalen zijn alle gelegen in nabijheid van de hoge turbiditeitszone aan het industriegebied rond Antwerpen.

3.2.5. Inter-element Correlaties

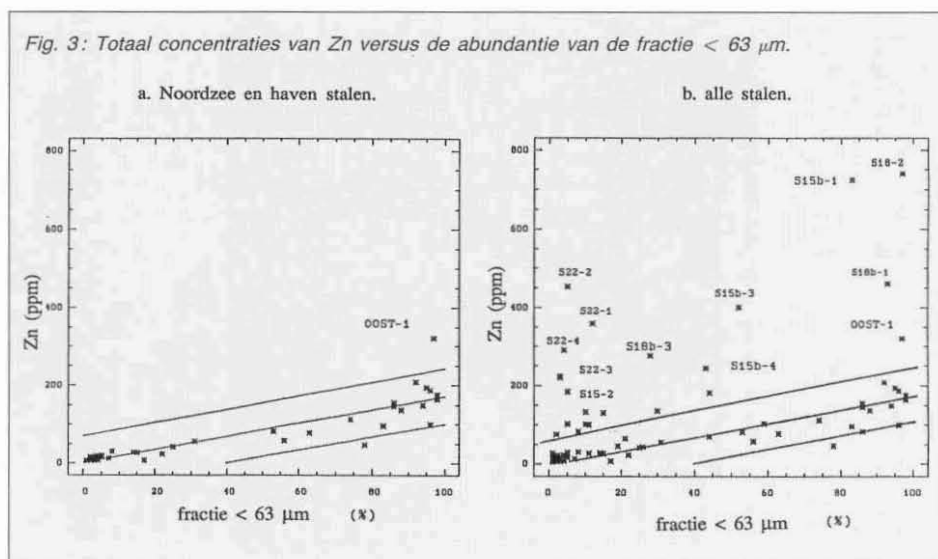
Inter-element correlaties werden eveneens berekend. Alweer zijn deze laag wanneer alle stalen beschouwd worden. Gebaseerd op deze correlaties kunnen de stalen in twee populaties verdeeld worden. De eerste populatie bestaat uit alle Noordzee stalen, de havenstalen en de meeste van de eerste vijf Schelde stalen. Voor deze monsters zijn de correlaties over alle elementen hoog vermits de bepalende factor de deeltjesgrootte is. Voor de tweede populatie, die bestaat uit alle Schelde-stalen stroomopwaarts van Doel, zijn de meeste correlaties echter vrij laag, uitgezonderd voor twee groepen. De eerste groep van significante correlaties bevat K, Ti, V, Cr en Mn en werden aan natuurlijke mineralogische eigenschappen van het sediment toegeschreven, vermits deze correlaties in alle fracties (zand en slib) en populaties voorkomen. De tweede groep bevat Fe, Ni, Cu, Zn, Pb en Cd en deze elementen zijn waarschijnlijk met de industriële activiteiten geassocieerd.

Tabel 4b. Vergelijking van de verkregen data voor de Noordzeesedimenten met waarden uit de literatuur. Gemid. = gemiddelde waarde met standaard deviatie.

Ref.	Datum	Plaats	Statistiek	Pb(ppm)	Mn(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Cr(ppm)	Cd(ppm)
(4)	72-73	zee	bereik	<10->30	<20-500	<5-15	<20-200	—	—
		kust	meest abundant	<10	50-100	<5	<20	—	—
(7)	78-84	kust	bereik	<10->30	50->500	<5->50	20->200	—	—
			meest abundant	20-25	>500	20-30	100-200	—	—
(8)	81-84	kust	gemid.	24±4	261±35	8.7±1.3	59±10	44±6	—
(6)	77-78	mond Schelde	< 63 µm	—	—	—	223	69	—
			>500 µm	—	—	—	52	27	—
		kust	< 63 µm	—	—	—	318	65	—
		hele gebied	>500 µm	—	—	—	27	12	—
(12)	87-88	zee	gemid.	6±1	97±47	0.74±0.52	9±3	18±7	0.03±0.01
		kust	gemid.	14±1	265±182	3.4±0.9	50±14	45±24	0.23±0.05
			bereik	52-102	—	16-27	127-220	95-134	0.5-1.2

Ref.	Datum	Plaats	Statistiek	Fe(%)	Ni(ppm)	Ti(%)	V(ppm)	Hg(ppb)	As(ppm)
(4)	72-73	zee	bereik	<0.5->2.5	—	—	—	—	—
		kust	meest abundant	0.5-1.0	—	—	—	—	—
(7)	78-84	kust	bereik	<0.5-2.5	—	—	—	—	—
			meest abundant	2.0-2.5	—	—	—	—	—
(8)	81-84	kust	gemid.	1.0±0.1	11±2	0.12±0.01	48.6	—	9.4±0.8
(6)	77-78	mond Schelde	< 63 µm	2.5	—	0.23	90	—	—
			>500 µm	0.97	—	0.13	47	—	—
		kust	< 63 µm	2.4	—	0.23	97	—	—
		hele gebied	>500 µm	0.45	—	0.06	28	—	—
(12)	87-88	zee	gemid.	0.37±0.7	2.9±1.1	0.043±0.004	33±4	21±11	4±2
		kust	gemid.	0.93±0.25	6.8±1.4	0.13±0.02	46±5	140±36	5±2
			bereik	—	—	—	—	135-545	20-24

— geen data vermeld.
Referenties: zie tabel 4c.



3.2.6. Concentraties in Suspensiestalen

De meeste van de elementen in de suspensiestalen van de Schelde vertonen een systematische verandering in functie van locatie, of in dit geval van saliniteit en DO, vermits deze stijgen naar de monding toe. Metalen als Cr, V, Fe, Cu, Ni, Zn en Pb stijgen systematisch naar Antwerpen toe (zie figuur 4). Andere elementen als Ca, Br en Sr dalen naar Antwerpen toe (zie figuur 5) omdat de invloed van het mariene milieu, waar het Ca(Sr)CO₃ (calciet/aragoniet) aanwezig is, daalt. In sommige stalen werd Mo gedetecteerd.

3.3. Desorptie Experimenten

Wanneer, door antropogeen of natuurlijk transport, suspensies en sedimenten onderworpen worden aan veranderingen in de omgevingsparameters, kan de distributie

Tabel 4c. Vergelijking van de verkregen data voor de haven sedimenten met waarden uit de literatuur. Gemid. = gemiddelde waarde met standaard deviatie.

Ref.	Datum	Plaats	Statistiek	Pb(ppm)	Ni(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Cr(ppm)	Cd(ppm)	Fe(%)
(1)	1974	Vlissingen	gemid.	70±4	26±2	35±3	186±9	107±6	0.8±0.1	—
		Sloehaven	gemid.	73±3	27±3	30±3	201±24	106±5	1.5±0.3	—
		Handelshaven van Breskens	gemid.	48±12	17±3	23±5	138±30	87±10	0.9±0.2	—
		Veerhaven van Breskens	gemid.	56±3	21±1	28±2	160±1	90±2	0.93±0.07	—
(3)	75-79	Antwerpen	gemid.	13	—	5.0	344	16	3.0	1.6
			P ₅₀	3	—	0.9	194	1.1	0.7	1.9
			P ₉₅	71	—	21.4	1315	65	15.4	2.4
(12)	87-88	Nieuwpoort	gemid.	44±16	16±6	32±21	115±34	108±5	0.42±0.02	2.10±0.85
		Oostende	gemid.	90±1	22±6	40±28	228±92	93±24	1.7±0.7	2.61±0.55
		Zeebrugge	gemid.	69±6	21±1	15±1	170±24	87±20	0.80±0.10	2.86±0.22
		Blankenberge	gemid.	58±5	21±2	12±3	176±7	111±6	0.69±0.12	2.97±0.07

— geen data vermeld.

- (1) Anoniem, 1975. (7) Aratijo et al., 1988.
 (2) Salomons and Eysink, 1981. (8) D'Hondt and Baeteman, 1987.
 (3) Senten and Charlier, 1984. (9) Buekens and Dhaese, 1980.
 (4) Wollast, 1976. (10) Reynders, 1985.
 (5) Baeyens et al., 1982. (11) Temmerman, 1988.
 (6) Anoniem, 1983. (12) Dit werk.

Tabel 5. Vergelijking van de verkregen data met achtergrondswaarden gebruikt door verschillende auteurs.

Referentie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(11)
Plaats	gemid. sedim.	Thermaikos Golf	Saronikos Golf	San Pedro Baai	Napels Baai	Hudson rivier	fossiel sedim.	Golf Venetië	Rijn Wesser	Tongestein standaard	Noordzee	Noordzee
Fractie	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	< 63 µm	Bulk		< 63 µm	Bulk
		min max		min max	min max						min max gemid.	min. max gemid.
Cr (ppm)	72	1 43	80	10 30	— —	—	45	18	47 52	90	56 161 103	7 114 18 45
Fe (%)	4.1	— —	1.0	1.2 1.5	— —	—	—	1.3	— —	—	1.8 6.2 3	0.25 2.9 0.37 0.94
Ni (ppm)	52	2.9 114	—	20 50	20 80	30	46	28	— —	68	11 65 20	1 22 2.9 6.8
Cu (ppm)	33	0.5 16	—	— —	9 40	—	30	17	51 90	45	6 24 20	0.3 16 0.74 3.4
Zn (ppm)	95	1.1 30	—	— —	— —	—	115	60	115 147	95	69 595 145	4.5 208 9 50
Pb (ppm)	19	5.3 —	—	30 50	5 25	—	30	38	30 40	20	30 287 65	2 71 6 14
Cd (ppb)	0.17	— —	—	1 1.5	— —	2	0.3	< 0.5	0.3 0.6	0.3	— — —	0.005 0.7 0.03 0.2
Hg (ppb)	0.19	— —	0.5	0.03 0.05	— —	—	0.2	—	1.1 1.1	0.4	— — —	0.005 0.8 0.02 0.14

- (1) Salomons and Förstner, 1984
 (2) Chester and Voutsinou, 1981
 (3) Grimanis et al., 1977
 (4) Lu and Chen., 1977
 (5) Griggs and Johnson, 1978
 (6) Bower et al., 1978
 (7) Förstner and Wittmann, 1981
 (8) Donazzolo et al., 1981
 (9) Förstner and Miller, 1974

- (10) Turekian and Wedepohl, 1961
 (11) Dit werk.

a = off-shore
 b = kust

Fig. 4: Zn en Pb concentraties in de suspensies van de Schelde.

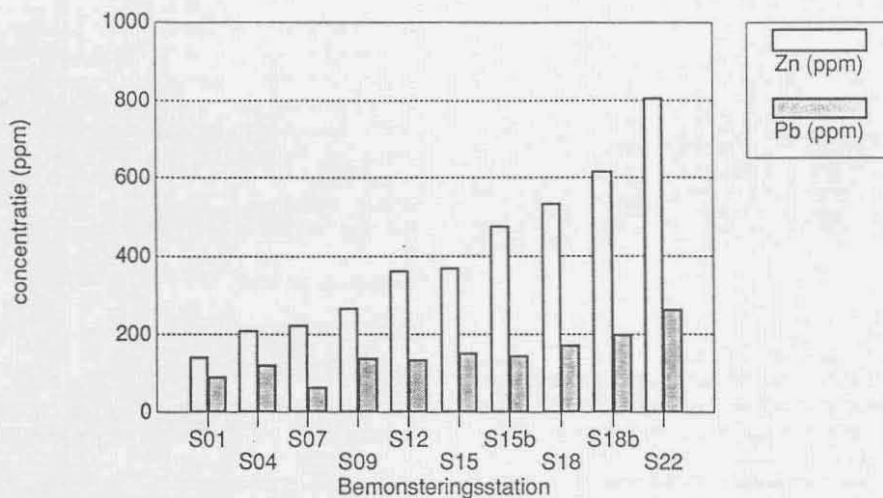
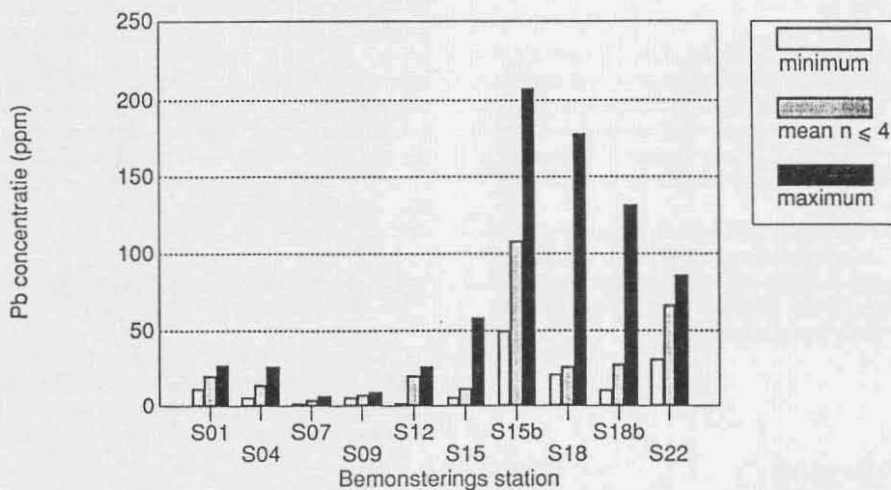


Fig. 5: Ca, Br en Sr concentraties in suspensies van de Schelde. Ca concentraties in %, Br en Sr concentraties in ppm.

Schelde 1987-1988



Tabel 6. Correlaties tussen de bulk metaalconcentraties en de abundantie van de fractie < 63 µm.

Element	Correlatiecoëfficiënten		
	Alle stalen	Noord-zee + havens	Schelde
Fe	0.46	0.91	0.53
Ni	0.53	0.85	0.71
Cu	0.41	0.87	0.66
Zn	0.50	0.90	0.65
Pb	0.56	0.87	0.65
Hg	0.54	0.89	0.59
Cd	0.34	0.78	0.72

Tabel 7. K_d waarden (L/g) in functie van de equilibratietijd (h).

-- = niet bepaald < > = gemiddelde bij evenwicht
/ = niet gedetecteerd SD = standaard afwijking op gemiddelde

Tijd	Zeewater				Rivierwater			
	Kd-Cu	Kd-Zn	Kd-Pb	Kd-Cd	Kd-Cu	Kd-Zn	Kd-Pb	Kd-Cd
0.25	/	15.0	30.7	1.16	/	10.4	13.2	9.9
0.50	/	17.3	23.8	0.76	/	12.1	8.2	--
0.75	/	22.8	34.2	0.79	/	--	5.8(*)	7.6
1	/	14.3	12.9	0.72	/	14.6	6.0	4.4
2	/	13.0	9.6	0.63	/	7.3(*)	4.6	--
3	/	13.6	11.0	0.64	/	7.6	6.5	3.5(*)
4	/	--	7.5	0.64	/	--	6.0	3.2
6	/	--	--	--	/	--	4.9	2.8
8	/	4.6(*)	10.0	0.72	/	8.1	4.8	--
24	/	3.7	6.2(*)	0.60	/	--	4.8	--
48	/	3.7	6.0	0.37(*)	/	7.0	4.1	2.8
72	/	3.3	5.6	0.40	/	7.0	5.6	3.5
96	/	5.2	5.6	0.35	/	--	5.6	3.4
144	22.5	4.4	6.0	0.36	/	--	5.7	3.1
168	19.3	4.3	--	0.37	/	--	--	--
< > ± SD	/	4.2 ± 0.2	5.9 ± 0.1	0.37 ± 0.01	/	7.4 ± 0.2	5.4 ± 0.2	3.2 ± 0.1

Tabel 8. K_d waarden bij evenwicht voor drie verschillende havenstalen.

	OOST1	ZB3	NP3
Kd-Zn	5.3 ± 0.3	10.2 ± 0.7	12.3 ± 0.8
Kd-Cd	0.46 ± 0.03	0.83 ± 0.07	1.47 ± 0.09
Kd-Pb	1.4 ± 0.14	3.1 ± 0.3	2.7 ± 0.4

van de sporenmetalen tussen de particulare fase en de waterige fase sterk veranderen. Processen als adsorptie of desorptie worden meestal door een distributiecoëfficiënt K_d beschreven.

$$K_d = \frac{\text{particulare metaalconcentratie } (\mu\text{g/g})}{\text{opgeloste metaalconcentratie } (\mu\text{g/l})}$$

3.3.1. Desorptie in Functie van de Tijd

1. Vergelijking tussen Zee- en Rivierwater

Tabel 7 geeft de K_d waarden voor Cu, Zn, Pb en Cd in functie van de equilibratietijd, voor één Schelde sediment. Ook het moment van evenwichtinstelling (*) en de gemiddelde K_d bij evenwicht met standaard deviatie op het gemiddelde zijn weergegeven. De spreiding op de gemiddelde waarde overschrijft zelden 5%, wat aanvaardbaar is vermits zeer lage concentraties werden gemeten. Het valt op dat evenwicht in rivierwater sneller bereikt wordt dan in zeewater. Cd heeft bijvoorbeeld 2 dagen nodig om evenwicht te bereiken in zeewater, terwijl dit in rivierwater slechts enkele uren duurt. Cu blijkt extreem traag te mobiliseren in vergelijking met de andere elementen.

2. Vergelijking tussen de Verschillende Sedimenten

Tabel 2 Sedimenten van twee verschillende oorsprongen werden geëquilibreerd in zeewater. De Schelde sedimenten bleken zich verschillend te gedragen vergeleken met de havensedimenten, en dit voor elk element:

Tabel 9. Desorptie in functie van de saliniteit bij evenwicht. Resultaten worden gegeven als (1) K_d (L/g), en (2) % gedesorbeerd materiaal.

Saliniteit	(1)				(2)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	--	0.35	--	22.4	--	--	--	0.17
27.54	2.62	0.50	4.95	28.7	1.4	7.5	0.75	0.13
21.06	3.68	0.65	4.97	32.0	0.9	5.3	0.69	0.11
13.95	--	0.88	5.45	/	--	3.9	0.63	/
6.94	5.33	1.44	6.70	/	0.7	2.5	0.54	/
0.25	9.66	2.69	9.05	/	0.2	1.2	0.27	/

(-) Zn en Cd:

Schelde sedimenten.

- K_d daalt in functie van de tijd tot een evenwicht bereikt is.
 - enkele dagen zijn nodig om evenwicht te bereiken.
 - K_d 's bij evenwicht zijn vergelijkbaar voor de twee bestudeerde sedimenten:
- K_d -Cd = 0.37 ± 0.01 voor staal S15b
 = 0.35 ± 0.03 voor staal S18b
- K_d -Zn = 4.2 ± 0.2 voor staal S15b
 = 3.4 ± 0.2 voor staal S18b

Haven sedimenten.

- K_d is constant over het bestudeerde tijdsinterval.
- evenwichtinstelling gebeurt binnen het half uur.
- K_d zijn verschillend voor verschillende sedimenten (zie tabel 8).

(-) Pb:

over het algemeen kunnen voor Pb dezelfde conclusies getrokken worden als voor Zn en Cd. Voor één van de stalen stijgt K_d -Pb echter in functie van de tijd. Dit is waarschijnlijk te wijten aan een verlaging van het DO van de oplossing tijdens de equilibratie tijd, waardoor onoplosbare sulfiden gevormd kunnen worden.

(-) Cu:

Schelde sedimenten.

Cu onderscheidt zich van de meeste andere elementen door slechts na enkele dagen meetbare concentraties in oplossing te geven. Tijden langer dan een week zijn nodig om evenwicht te bereiken.

Haven sedimenten.

In het bestudeerde tijdsinterval lagen de concentraties van Cu zeer dicht of beneden de detectielimiet, waardoor besloten moet worden dat desorptie in dit geval zeer traag verloopt of zelf verwaarloosbaar is.

Algemeen kan aangenomen worden dat remobilisatie uit de sedimenten geen eenvoudig of enkelvoudig proces is. Waarschijnlijk spelen verschillende mechanismen een rol (bv. ionenuitwisseling, reductie en oxidatie processen, desorptie-adsorptie evenwichten enz.)

Afhankelijk van de aard van het sediment en de omgevingsparameters zullen bepaalde processen de bovenhand krijgen, waardoor verschillende soorten evenwichtinstellingen verkregen worden.

3. Vergelijking tussen de Elementen onderling

Uit de experimenten bleek dat Cd van de vijf bestudeerde elementen het gemakkelijkste oplost; Zn en Pb volgen. Cu is uitgesproken het element dat het moeilijkste uit de onderzochte sedimenten remobiliseert. In de literatuur zijn vergelijkbare 'ease of release' sequenties vermeld voor het remobilisatie proces, bvb. door:

Van Der Wijden et al. (1977): Cd > Zn > Cu.

Dong et al. (1985): Cd > Pb > Cu.

3.2.2. Heroplossing in functie van de Saliniteit.

In tabel 9 wordt één voorbeeld gegeven van de resultaten van de desorptie experimenten in functie van de saliniteit. De equilibratietijd werd zo gekozen dat evenwicht werd ingesteld alvorens de metingen aan te vatten. Andere sedimenten gaven zeer vergelijkbare resultaten.

Figuur 6 en 7 illustreren deze waarden. De distributiecoëfficiënt daalt voor alle bestudeerde elementen en sedimenten in functie van de saliniteit. Dit houdt in dat het % gedesorbeerd materiaal stijgt met stijgende saliniteit. In eerste benadering werd een lineair verband gevonden. Het gedesorbeerd percentage Cd is voor de drie bestudeerde elementen zeer vergelijkbaar en ligt tussen 1 tot 12% afhankelijk van de saliniteit. Algemeen liggen de waarden voor Cu, Zn en Pb veel lager en overschrijden zelden 2%. In één staal werden ook voor Zn waarden tot 10% genoteerd.

3.3.3. Berekening van de hoeveelheid vrijgekomen zware metalen.

De voorgaande resultaten kunnen gecombineerd worden om de hoeveelheid aan zware metalen te schatten die kunnen vrijkomen bij dumping in zout water. Voor deze bere-

Fig. 6: K_d -Cd na evenwichts instelling in functie van de saliniteit, met het 95% confidentie interval (-).

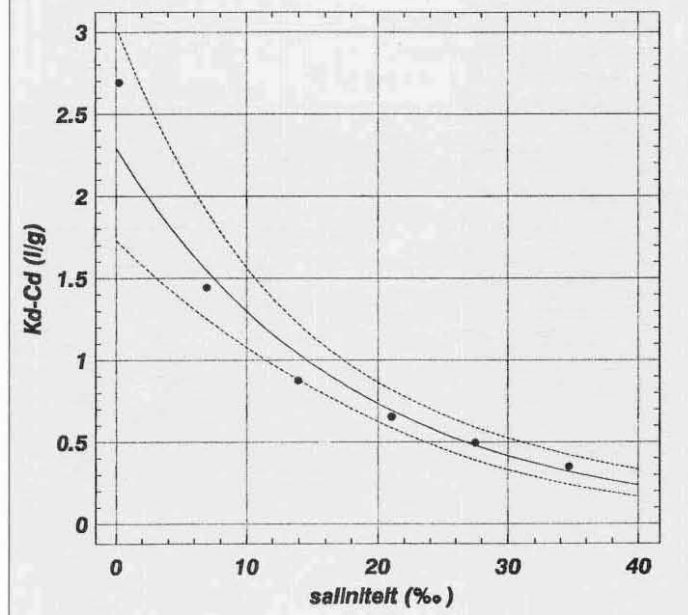
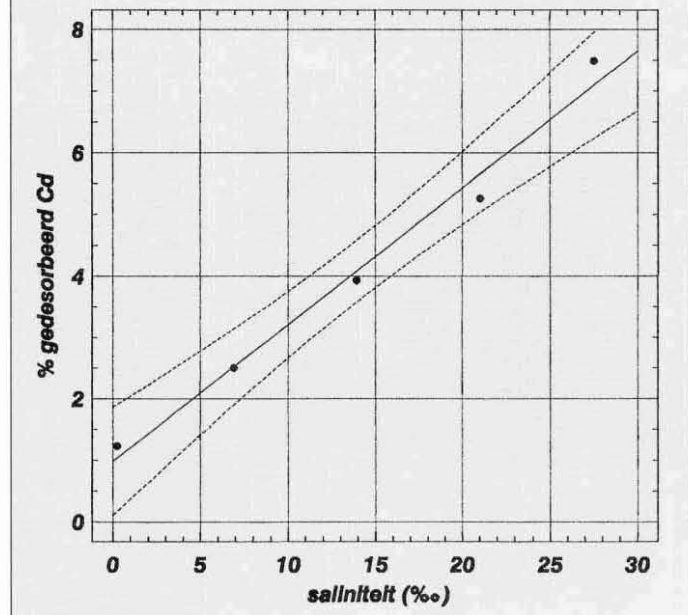


Fig. 7: % gedesorbeerd Cd (na evenwichts instelling) in functie van de saliniteit, met het 95% confidentie interval (-).



keningen moet men echter verschillende parameters nauwkeurig kennen:

- de concentratie aan zware metalen in de baggerspecie
- de hoeveelheid geloosd materiaal
- de zoutconcentratie van de dumpplaats
- de aard van de baggerspecie.

Wil men zich toch wagen aan het berekenen van hoeveelheden vrijkomend materiaal steunend op enkele concentratiemetingen en enkele K_d waarden, dan moet men rekening houden met een zeer grote spreiding en een beperkte accuraatheid. Zo kan er volgens de voorgaande metingen berekend worden dat voor 1 miljoen ton gedumpte baggerspecie van één specifiek Scheldestation (S18), in zeewater met een saliniteit van 27-35 promille, een hoeveelheid Cd kan vrijkomen van 70 tot 1150 kg. Dit bereik houdt enkel rekening met de variabiliteit van de totaal concentratie aan Cd en aan de saliniteit. Voor baggerspecie van verschillende plaatsen is dit verschil nog veel groter. Voor de hele Schelde kon een bereik van 0.4-1400 kg Cd per miljoen ton geloosd baggerspecie worden berekend, rekening houdend met de bovenstaande saliniteitsinvloeden en concentratieverschillen.

Wil men getallen met grotere accuraatheid bekomen, dan is het absoluut noodzakelijk een gewogen gemiddelde te berekenen per baggerplaats, per losingsplaats en per type baggerspecie (= verschillende K_d 's).

3.3.4. Vergelijking met literatuurgegevens.

Vergelijking van bepaalde literatuurgegevens voor K_d (Dong et al., 1985; Li et al., 1984a, b; Van Put A., 1986; Van Der Wijden et al., 1977) toont dat de meeste K_d waarden van vergelijkbare experimenten allen van dezelfde grootte-orde zijn. Worden de waarden echter vergeleken met de waarden gevonden door Baeyens et al. (1988), dan noteert men zeer grote verschillen. De verklaring hiervoor ligt waarschijnlijk in twee feiten:

- suspensies werden gebruikt in plaats van sedimenten
 - de suspensies en het water werden onmiddellijk van elkaar gescheiden en de fracties vervolgens geanalyseerd op Cd, Pb, Cu en Zn om de K_d te berekenen.
- In de benadering van Baeyens et al. (1988) worden dynamische K_d -waarden bekomen, omdat men geen zekerheid heeft dat inderdaad een evenwichtinstelling van het metaal tussen suspensie en oplossing werd bereikt sinds de laatste zware metaalhoudende lozing van de bemonsteringsplaats. Indien een voldoende aantal representatieve stalen kunnen worden onderzocht en de losingsplaatsen en debieten constant verondersteld worden dan kan deze benadering een pragmatische verdelingscoëfficiënt voor gemiddelde waarden opleveren. De K_d waarden van Baeyens et al. (1988) geven een ogenblikkelijk beeld van de reële distributie van het zware metaal tussen suspensie en waterfase. Deze waarden beschrijven de som van de processen, die de distributie van de zware metalen tussen suspensie en waterfase beïnvloeden. De K_d waarden in dit werk beschrijven slechts één proces en laten toe de heroplossing van zware metalen

uit baggermateriaal te schatten voor lozingen in verschillende aquatische milieus. Beide benaderingen dragen op verschillende wijze bij tot een beter inzicht over de verdeling van zware metalen in het Schelde-estuarium.

DANKWOORD

Deze studie werd uitgevoerd in opdracht van het Belgisch Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu, Beheerseenheid Mathematisch Model van de Noordzee en het Schelde-estuarium, onder contract BH/87/25.

V. VAN ALSENOY
P. BERNARD
R. VAN GRIEKEN
U.I.A. Scheikunde
Universiteitsplein 1
2610 Wilrijk-Antwerpen

REFERENTIES

Anoniem, 1975. Voorkomen en gedrag van zware metalen in slib uit de Schelde. Verslag onderzoek van het Waterloopkundig Laboratorium Delft, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.

Anoniem, 1983. Metalen in boorkernen en oppervlakte sedimenten van de Noordzee. In verslag onderzoek, Waterloopkundig Laboratorium Delft.

ARAÚJO, F., BERNARD, P. and VAN GRIEKEN, R., 1988. Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coastal North Sea and Scheldt Estuary. - *Mar. Poll. Bull.* 19, 269-273.

ARAÚJO, F., VAN ESPEN, P. and VAN GRIEKEN, R., 1989. Sample thickness and multi-element analysis determination in X-ray fluorescence spectrometry with a filtered continuum excitation. - *X-Ray Spectr.*, submitted.

BAEYENS, W., WARTEL, S., DEHAIRS, F., DECADT, G., BOGAERT, M., GILLAIN, G. and DEDEURWAERDER, H., 1982. The river Scheldt as a transport route for heavy metals in the sea. In *Actions de Recherche Concentrées* (I. Elskens and A. Distèche, eds.), *Progr. Polit. Scient. Bruxelles*, vol 2, part 4, 87-108.

BAEYENS, W., MONTENY, F., LEERMAKERS, M., LANSSENS, P. and VANDENHOUDT, A., 1988. Studie van de verontreiniging van baggerslib in de Schelde. Syntheserapport. Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu.

BOWER, P., SIMPSON, H., WILLIAMS, S. and LI, Y., 1978. Heavy metals in the sediments of Foundry Cove, Cold Spring, New York, *Envir. Sci. & Tech.* 12, 6, 683-687.

BUEKENS, A.G. and DHAESE, A., 1980. Technische problemen bij het bergen van baggerslib. *Becewa*, 4, 7-18.

CHESTER, R. and VOUTSINO, F., 1981. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. - *Mar. Poll. Bull.*, 12, 3, 84-91.

DEHAIRS, F. and BAEYENS, W., 1986. Biogeochemical regulation of stable pollutant transfer in open sea and coastal environments (Heavy metals and organochlorine residues), Final report of contract ENV-766-B (1984-1986).

D'HONDT, P. and BAETEMAN, M., 1987. Evaluatie van de toestand van de Noordzee. Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu. Beheerseenheid Mathematisch Model van de Noordzee.

DONAZZOLO, R., MERLIN, O., VITTURI, L., ORIO, A., POVONI, B., PERIN, G. and RABITTI, S., 1981. Heavy metal contamination in the surface sediments from the Gulf of Venice, Italy. - *Mar. Poll. Bull.* 12, 417-425.

DONG, A., SIMSIMON, G. and CHESTERS, G., 1985. Release of phosphorus and metals from soils and sediments during dispersion. - *Soil Science*, 97-99.

FÖRSTNER, U. and MILLER, G., 1974. Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

FÖRSTNER, U. and WITTMAN, G., 1981. Metal pollution in the Adriatic Environment. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

GRIGGS, G. and JOHNSON, S., 1978. Bottom sediment contamination in the Bay of Naples, Italy. - *Mar. Poll. Bull.*, 9, 208-214.

GRIMANIS, A., VASSILAKI-GRIMANIS, M., GRIBBS, G., 1977. Pollution studies of trace elements in sediments from the upper Sarinikos Gulf, Greece. - *Journ. Radioanal. Chem.*, 34, 761-773.

LI, Y.H., BURKHARDT, L. and TERAOKA, H., 1984a. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1884-1897.

LI, Y.H., BURKHARDT, L., BUCHHOLTZ, M., O'HARA, P. and SANTSCHE, P., 1984b. Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2011-2019.

LU, J. and CHEN, K., 1977. Migration of trace elements in interfaces of seawater and polluted surficial sediments. - *Envir. Sci. & Techn.*, 11, 2, 174-182.

REYNDERS, J., 1985. Het bodemkundig milieu van de intergetijdgebied van de Schelde. Studie rapport nr. 1

SALOMONS, W. and EYSINK, W., 1981. Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment*, 5, 429-450.

SALOMONS, W. and FÖRSTNER, U., 1984. Metals in the Hydrocycle, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo.

SENTEN, J. and CHARLIER, R., 1984. Composition of waters and sediments in the Antwerp Harbour. - *Environm. Geol.*, 5, 3, 159-165.

TEMMERMAN, I., 1988. De kwaliteit van het Scheldesediment. - *Water* 43, 200-204.

TUREKIAN, K. and WEDEPOHL, K., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. - *Bull. Geol. Soc. Am.* 72, 175-192.

VAN DER WIJDEN, C., ARNOLDUS, M. and MEURS, C., 1977. Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary. - *Neth. Journ. of Sea Res.* 11, 130-145.

VAN PUT A., 1986. Distributie van Cd tussen suspensie en waterige fase in de Schelde. - Licentiaatsthesis, Universitaire Instelling Antwerpen.

WOLLAST, R., 1976. Propriétés physico-chimiques des sédiments et des suspensions de la mer du Nord, in *Project Mer* (J.G.J. Nihoul et F. Gullentops, eds.), *Progr. Nat. Rech. et Develop.*, vol 4, 139-159.