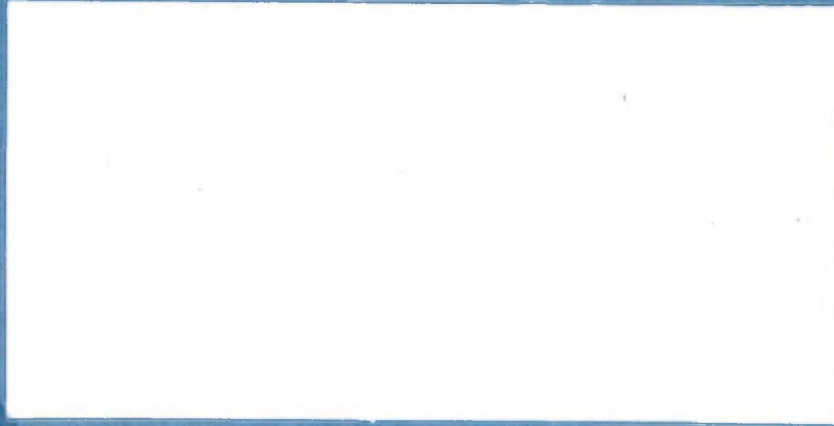


I Z W O
Instituut voor Zeewetenschappelijk Onderzoek (vzw)
Institute for Marine Scientific Research
Prinses Elisabethlaan 69
B - 8450 BREDENE BELGIUM
Tel. + 32-(0) 59 - 32 37 15 Fax. + 32-(0) 59 - 32 08 96



universiteit antwerpen

universitaire
instelling
antwerpen

Universiteitsplein 1 B-2610 Wilrijk



28-06-1989

30.06.89

Instituut voor Zeewetenschappelijk
onderzoek IZWO,
T.a.v. Mevr. JASPERS, Directeur

Prinses Elisabethlaan 69

8401 BREDENE

Geachte Mevrouw,

Betreft : Studie door de UIA (Prof. Van Grieken) met als titel
"Toestand betreffende de verontreiniging van mariene
en estuariene sedimenten door metalen van de zwarte
en grijze lijst". Eindrapport.

De groeiende belangstelling voor sedimenten als 'sink' en
'source' van pollutanten inspireerde tot een studie om de huidige
Belgische toestand in zout en brak water te kennen en te
evalueren. Deze studie werd door de BMM aan het team van Prof.
Van Grieken van de UIA toevertrouwd.

Wij hopen dat deze nieuwe gegevens en de ervan afgeleide
conclusies m.b.t. pollutentmobiliteit nuttig zullen worden
aangewend door de verantwoordelijken voor het water- en zeebodem-
beleid. Eventuele vragen of reacties op de inhoud van dit rapport
zouden wij graag van u vernemen.

Hoogachtend,

G. PICHOT
Hoofd BMM

Bijlage : 1 rapport.

142291

Toestand betreffende de verontreiniging
van mariene en estuariene sedimenten door
metalen van de zwarte en grijze lijst
Eindrapport Contract BH/87/25

Aan: Beheerseenheid van het Mathematisch Model van de Noordzee
en het Schelde-Estuarium, Ministerie van Volksgezondheid.

vanwege: V. Van Alsenoy
F. Arabjo
P. Bernard
R. Van Grieken

Departement Scheikunde,
Universitaire Instelling Antwerpen
Universiteitsplein 1
2610 Antwerpen-Wilrijk

00 -01- 1989

INHOUD

SUMMARY	1
1. ALGEMENE INLEIDING	3
2. BEMONSTERING EN ANALYSE METHODEN	3
2.1 Bemonstering	3
2.2 Overzicht van de analyses	3
3. CHEMISCHE EN GRANULOMETRISCHE KARAKTERISATIE.	9
3.1 Methodiek	9
3.1.1 Methodiek van de granulometrische distributie metingen	9
3.1.1.1 Inleiding	9
3.1.1.2 Droge zeving	13
3.1.1.3 Natte zeving	14
3.1.1.4 Coulter Counter meting	14
3.1.1.4.1 Principe van de Coulter Counter	15
3.1.1.4.2 Reproduceerbaarheid	16
3.1.1.4.3 Deflocculatie	19
3.1.2 Methodiek van de chemische analyses	19
3.1.2.1 Inleiding	19
3.1.2.2 Bepaling van het H ₂ O, CaCO ₃ en organisch C gehalte	19
3.1.2.3 Bepaling door XRF-analyse	19
3.1.2.3.1 Inleiding	19
3.1.2.3.2 Monstervoorbereiding	20
3.1.2.3.3 Accuraatheid en reproduceerbaarheid	20
3.1.2.4 Bepaling van de zware metalen Fe, Ni, Cu, Zn en Pb met AAS	22
3.1.2.4.1 Destructie methode	22
3.1.2.4.2 Invloed van de zeefprocedure	22
3.1.2.4.3 Vergelijking tussen de fracties <63 µm en <20 µm	22
3.1.2.5 Bepaling van Hg met CVAAS	24
3.1.2.5.1 Inleiding	24
3.1.2.5.2 Destructie methode	26

3.1.2.5.3 Interferenties	26
3.2 Resultaten	30
3.2.1 Granulometrische bepalingen.	30
3.2.1.1 Droge zeving	30
3.2.1.2 Natte zeving	30
3.2.1.3 Coulter Counter meting	32
3.2.2 Chemische analyses	40
3.3 Bespreking	61
3.3.1 Granulometrie	61
3.3.2 Chemische karakterisatie	61
3.3.2.1 Concentraties in functie van de tijd	61
3.3.2.1.1 Bulk gegevens	61
3.3.2.1.1.1 Vergelijking van de onderlinge campagnes	61
3.3.2.1.1.2 Vergelijking met de literatuur	75
3.3.2.1.2 Fractie < 63 µm	75
3.3.2.2 Concentraties in functie van de geografische locatie	79
3.3.2.2.1 Bulk gegevens	79
3.3.2.2.2 Fractie < 63 µm	80
3.3.2.2.3 Suspensies	80
3.3.2.3 Vergelijking met achtergrondswaarden en EEG normen.	90
3.3.2.4 Concentraties vs granulometrie	92
3.3.2.5 Inter-element correlaties	103
3.3.2.5.1 Alle stalen	103
3.3.2.5.2 Hoge turbiditeits zone	117
4. DISTRIBUTIE COEFFICIENTEN EN HEROPLOSSINGSKINETIEK.	
4.1 Algemene inleiding	122
4.2 Methodiek	122
4.2.1 Algemeen overzicht	122
4.2.2 Gehalte bepaling	122
4.2.3 Heroplossing in functie van het volume	123
4.2.4 Heroplossing in functie van de tijd	125
4.2.5 Heroplossing in functie van de saliniteit	125
4.3 Resultaten en bespreking	126
4.3.1 Heroplossing in functie van het volume	126
4.3.2 Heroplossing in functie van de tijd	128

4.3.2.1 Vergelijking tussen zee- en rivier water	128
4.3.2.2 Inter-sediment vergelijking	135
4.3.2.3 Inter-element vergelijking	136
4.3.3 Heroplossing in functie van de saliniteit	136
4.3.4 Vergelijking met waarden uit de literatuur.	145
 5. SAMENVATTING EN BESLUIT.	 147

ADDENDUM. Chemische karakterisatie van Schelde stalen bemonsterd
gedurende een periode van 6 jaar van 1978 tot en met 1984

SUMMARY

During natural or anthropogenic transport from their sources to the oceans, water borne heavy metals are influenced by several processes. Sediments act as a reservoir for these metals, even though the metals can be remobilised by changes in environmental conditions. Annually millions of tons of sediments are dredged from the Scheldt estuary and the Belgian coastal waters and dumped elsewhere, on land or in the sea. The aim of this study is to establish the actual pollution level of the Scheldt river and the North Sea via comparison with natural background levels, to identify the so-called "hot spots" and to establish the evolution as a function of time. A second objective in this work consists of a study of the desorption processes of some heavy metals, Cu, Zn, Cd and Pb, when the environmental conditions are changed.

During four campaigns between December 1987 and July 1988, 80 sediment and 20 suspension samples were collected at 20 different stations along the Belgian coast, and in the Scheldt river. A few samples were taken in 4 harbour, situated along the Belgian coast. Most of the samples were collected with a box-corer, some of them with a Van Veen grab sampler.

Before the systematic granulometric determination of all the samples was started, different separation techniques were optimised, and their effect on the measured concentration of the separated fraction was studied. Dry sieving gives satisfactory results for sand samples, but when the samples consist mostly of clay and silt, dry sieving leads to poor separations. Wet sieving after defloccuation by H_2O_2 addition and/or ultrasonic treatment leads to efficient separation. It was noticed that the apparent concentration in the separated fractions $< 63 \mu m$ differs for different separation methods. It was found that within the size-fraction $< 63 \mu m$, the particles are not uniform in concentration and are disaggregated and recovered differently in the different separation methods, as a function of their size. This leads to a lower apparent concentration in the fraction $< 63 \mu m$ for methods with low separation efficiency. Wet sieving showed to dissolve some of the particulate heavy metals, especially when prolonged ultrasonic treatment was used. In view of these two phenomena, wet sieving after

defloccuation by H_2O_2 addition and short ultrasonic treatment, appears to give the most accurate results. All the samples have been separated using this method.

The abundance of the fractions $< 63 \mu m$ and $< 20 \mu m$ varies as a function of location and time. At one sampling station the fraction $< 63 \mu m$ ranged from 3 % up to 96 % for the four campaigns. This variability, more or less pronounced, was found in almost every sampling station except for the off-shore ones and two Scheldt stations, where a maximum of 3 % of material with grain size $< 63 \mu m$ was found. It was seen that for the North Sea as well as for the Scheldt, almost 50 % of all the samples contained less than 5 % of material $< 63 \mu m$. These results were used to normalize the heavy metal concentrations in the sediments.

For ten selected samples, the fraction $< 63 \mu m$ was counted with Coulter Counter, resulting in a quadratic function for all number-distributions. The mass distributions, however, showed significant variations for different locations.

The general element-composition of the bulk and the fraction $< 63 \mu m$ was determined using energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. However for some of the elements, due to spectral overlap or to low concentrations, parallel atomic absorption spectrometry measurements had to be included. The analysed bulk samples can be divided in four different zones with different types of sediments and pollution degree. The samples taken off-shore in the North Sea consist of coarse sand with low heavy metal concentration. Along the coastal zone, the analyzed sand and clay samples had an average heavy metal concentrations from 2 to 8 times higher than those collected off-shore. The samples taken in the harbours are clay samples with an average heavy metal concentration up to 10 times the concentration in the off-shore samples. The Scheldt is a very variable system, which implies that the concentration varies as a function of time and location. The samples taken in the mouth of the Scheldt, clay and sand samples, present average concentrations which are systematically higher than the average coastal sediment concentrations for almost all measured heavy metals. The adjacent zone has a pollution level comparable with the off-shore samples. Closer to the industrial zone, heavy metal concentrations become extremely

variable in time and location and can reach levels about 100-times higher than the mean concentrations of the whole river. However, it must be pointed out that these maxima are local and have an episodic nature.

The results have been compared with data obtained by the same technique for samples from 1978 to 1984, and with data reported by other laboratories for the last 15 years. However comparison is not straightforward, due to the lack of location specifications and of different statistic reporting by the authors. This does not allow any detailed comparison; yet, areas may be compared. Comparing average values of large areas may suggest that little changes in the average concentrations of the heavy metals in the sediments of the North Sea and the Scheldt estuary have occurred over the last 15 years. Probably the situation has not deteriorated, there may even be an improvement for the coastal zone. However the variability in some of the Scheldt and some of the North Sea samples shows the existence of local and episodic maxima, which can be partly explained by granulometric properties, and partly by different pollution levels.

To establish the degree of pollution, the obtained concentrations were compared with "background levels" defined by several authors. These background concentrations depend on the composition and the granulometry of the sediments, as well as on the different deposition and environmental conditions, which makes comparison rather difficult. When the comparison is done for the concentrations in the fraction $< 63 \mu\text{m}$, the granulometric variability dependence is reduced. One can draw the conclusion that the mean concentrations of all measured trace elements, except Cu and Ni, are higher than the ones in the so-called background levels. This "lower" concentration of Ni and Cu was also detected by other authors and may be related with a greater remobilisation.

The concentration of the heavy metals in sediments is a function of the grain-size distribution. The higher the clay/silt fraction, the higher the concentrations of heavy metals. To normalize this effect, it is common to analyze only the fraction $< 63 \mu\text{m}$. This procedure is not always straightforward since there are internal differences in this group of particles; often a very small and probably unrepresentative

amount is isolated, and different separation techniques influence the measured concentration. Therefore, correlations between the bulk concentrations and the abundance of the fraction $< 63 \mu\text{m}$ have been calculated instead. Considered over all data, the correlation is poor, which means that other factors than the grain size distribution play a significant role. When only the North Sea and harbour samples are considered, the correlations are significantly better, and high enough to conclude that similar pollution factors are present in the whole area. Comparison of the obtained concentrations for the Scheldt sediments with the obtained regression lines, leads to the identification of a second population of more polluted sediments, in which the grainsize cannot explain the heavy metal concentration. Almost all these samples are taken in the high turbidity zone around Antwerp, where industry and dumping of urban waste water have a high and direct impact on the pollution degree.

Inter-element correlation have been calculated. Considered over all samples, correlations are poor again, except for some relevant correlations as e.g. between Ca and Sr. Based on these correlations the samples can be divided into two populations. The first population consists of all the North Sea samples, the harbour samples and most of the five first Scheldt stations. For these samples very high correlations are found between all the measured elements, since the grain size is the determining factor. For the second population, the Scheldt stations from Doel on, generally low concentrations are found, except for two groups. The first one contains the elements K, Ti, V, Cr and Mn. These high correlations were found in all the groups of the data set and are defined as characteristic for the area. The second group of high correlations was found to contain the heavy metals Fe, Ni, Cu, Zn, Pb and Cd and they are probably associated with industrial activities.

Most of the elements in the suspension samples taken in the Scheldt, show a pronounced variation as a function of location, or in this case as a function of salinity or DO, since the salinity and DO increase systematically towards the mouth of the Scheldt. Metals as Cr, V, Fe, Cu, Ni, Zn and Pb increase systematically towards the high turbidity zone, or increase with decreasing salinity and DO. Other elements as Ca,

Br and Sr decrease in the same direction, because the influence of the seawater decreases. In some of the samples Mo has been detected.

For a few selected sediment samples, desorption was studied as a function of time and salinity, and distribution coefficients were calculated. Sediments were equilibrated with sea water, and after several time intervals, the mixtures were centrifugated and a few ml of the clear solution were measured for the heavy metals Cu, Zn, Cd and Pb using anodic stripping voltammetry.

One Scheldt sample was used to compare the kinetics of the desorption process in sea- and river water. The time required to attain equilibrium in sea water was found to be a few days. However in river water, this process takes only a few hours.

Five sediments were equilibrated in sea water, and desorption was measured over an interval ranging from 30 minutes to 7 days. Inter-sediment comparison shows that there are several differences between Scheldt sediments and harbour sediments. The K_d value for Cd and Zn decreases over the measured time interval until equilibrium is reached. This equilibrium is observed after a few days. For the harbour sediments, however, the K_d values are constant over the measured period, which means that equilibrium is reached within the first half hour of contact. The K_d value for Cd and Zn did not show major variations for different Scheldt sediments. The same observation was made for Zn. For the harbour sediments the K_d values are different.

Comparing the different elements one finds that Cd is the element which desorbs more easily from the sediment. Cu on the contrary is the element which remains most in the sediment. In most of the experiments, there was no desorbed Cu detected. The ease of mobilisation of Zn and Pb is intermediate between Cd and Cu. The difference between the two elements depends on the sample. Comparable "ease of release" sequences have been reported in the literature.

For three selected samples, the desorption as a function of salinity was studied. The K_d value decreases when the salinity increases. The material desorbed ranges from 10 % in saline media to 1 % or less in environments with very low salinity.

ALGEMENE INLEIDING

1. ALGEMENE INLEIDING

Heel wat vervuilende stoffen komen in het zeewater terecht, als gevolg van scheepvaart, dumping, afvloeiing vanop het land, langs rivieren en riolen, ontginningsactiviteiten op het continentaal plateau en de zeebodem, of nog door atmosferische neerslag.

Gedurende het transport in de rivieren naar oceanen worden de zware metalen onderworpen aan vele processen. In de estuaria beïnvloeden veranderingen in de chemische omgeving de distributie tussen de opgeloste en de geadsorbeerde deeltjesfasen. In dit gebied accumuleren zowel de natuurlijke als anthropogene sporenmetalen. Deze laatste vormen dus een extra bijdrage tot de hydrologische cyclus.

Sedimenten gedragen zich als een soort reservoir voor deze metalen, waarbij de kleinste deeltjesfractie de grootste procentuele bijdrage levert tot de hoeveelheid aan geadsorbeerde metalen. De metalen worden hierdoor echter niet uit de cyclus verwijderd. Zij kunnen door veranderingen in de omgeving terug worden gemobiliseerd.

Jaarlijks moeten er grote hoeveelheden sedimenten worden verwijderd uit de toeslibbende vaargeulen. Elders op het land of in de oceaan worden deze gedumpt. Op deze wijze komen de sporenmetalen terecht op plaatsen die ze nooit zouden bereiken op natuurlijke wijze. Het relatief belang van baggerspecie in de geochemische kringloop van zware metalen in het mariene milieu is totnogtoe onvoldoende onderzocht.

Het is noodzakelijk een duidelijk beeld te verkrijgen van de huidige verontreinigingsgraad door zware metalen in sedimenten van het Belgische kontinentaal plat, het Schelde estuarium, en de Noordzee. In eerste instantie is hiervoor een uitgebreide kwantitatieve analyse vereist.

Het geheel van deze analyses, samen met de resultaten van voorgaande onderzoeken, moet onder andere toelaten de huidige verontreiniging te vergelijken met "natuurlijke" achtergrondswaarden in niet-verontreinigde sedimenten, probleemgebieden aan te duiden, een evolutie waar te nemen in functie van de tijd, na te gaan of emissiebeperkende wettelijke maatregelen een meetbaar effect hebben en leiden tot een daling van de verontreinigingsgraad, alsook het voorspellen van de eventuele heroplossing van zware metalen bij strenge sanering. In zo'n geval zal het gecontamineerde sediment een pollutiebron voor de omgeving zijn.

BEMONSTERING EN ANALYSE METHODEN.

2. BEMONSTERING EN ANALYSE METHODEN

2.1 Bemonstering

De bemonstering vond plaats in de Schelde, de Noordzee en vier binnenhavens langs de Belgische kust: Zeebrugge (ZB), Blankenberge (BL), Oostende (OOST) en Nieuwpoort (NP). Er werden 85 sedimentstalen bemonsterd verspreid over 4 survey-campagnes met het onderzoeksschip "Belgica". Voor elke campagne werden 20 punten gepland, maar wegens weersomstandigheden of defecten aan materiaal, was bemonstering van sommige punten niet mogelijk. Tabel 1 geeft de gehele bemonstering weer. De stalen werden, afgezien van enkele uitzonderingen, bemonsterd met een boxcorer (B). In de binnenhavens werd een Van Veen bodemhapper (VV) gebruikt. Figuur 1 situeert de staalname-punten in het bemonsteringsgebied van Schelde en Noordzee. Figuur 2 situeert de staalname punten in de hoge turbiditeitszone rond Antwerpen.

De 19 suspensiestalen werden allemaal bemonsterd gedurende de campagne van juli 1988.

De saliniteit (S) en het opgelost zuurstof gehalte (DO) van het oppervlakte water werd ter plaatse gemeten. De waarden worden gegeven in tabel 2.

In het volgende zullen de stalen bemonsterd in december 1987 met (1) aangeduidt worden, deze bemonsterd in februari 1988 met (2), deze bemonsterd in maart 1988 met (3) en ten laatste de monsters genomen in juli 1988 met (4).

2.2 Overzicht van de analyses.

De algemene karakterisatie van de sedimenten omvatte verschillende analyses. In de sediment stalen werd het water- en het CaCO_3 - gehalte bepaald, alsook het organisch koolstof gehalte. De element compositie werd bepaald gebruik makend van analyse technieken als Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS) en Energie Dispersieve X-Stralen Fluorescentie (EDXRF). Voor de AAS analyses werden technieken als vlam-, oven-, en Cold Vapour aangewend. Deze technieken werden in eerste instantie geoptimaliseerd voor sediment en baggerspecie stalen. Voor alle stalen werd de fracties kleiner dan 63 en 20 μm bepaald door natte zeping. In additie werd voor enkele geselecteerde stalen de gehele deeltjes-grootte-distributie opgesteld tot 1 μm . In figuur 3 wordt een

algemeen overzicht gegeven in de vorm van een flowchart.

Tabel 1 .Bemonsteringsoverzicht voor de vier campagnes. Voor de ligging van de verschillende stations wordt naar figuur 1 verwezen.

STAAL	(1) dec 87	(2) feb 88	(3) maart 88	(4) juli 88	Binnenhavens maart 88	
115	B	B	B	B S		
120	B	B	B	B S		
130	B	B	B	B S	ZB2	VV
140	B	B	/	B S	ZB3	VV
150	/	/	B	/ /	BL0	VV
240	VV	/	/	/ /	BL1	VV
545	/	B	/	B S	BL2	VV
630	/	B	/	B S	OOST1	VV
640	VV	B	/	/ /	OOST2	VV
702	/	/	/	B S	NP1	VV
800	VV	B	B	/ /	NP2	VV
BSCHR	B	VV	B	B S		
BOOST	/	B	B	/ /		
S01	B	B	B	B S		
S04	B	B	B	B S		
S07	B	B	B	B S		
S09	B	B	B	B S		
S12	B	B	B	B S		
S15	B	B	B	B S		
S15b	B	B	B	B S		
S18	B	B	/	B S		
S18b	B	B	B	B S		
S22	B	B	B	B S		
E	/	/	/	/ S		

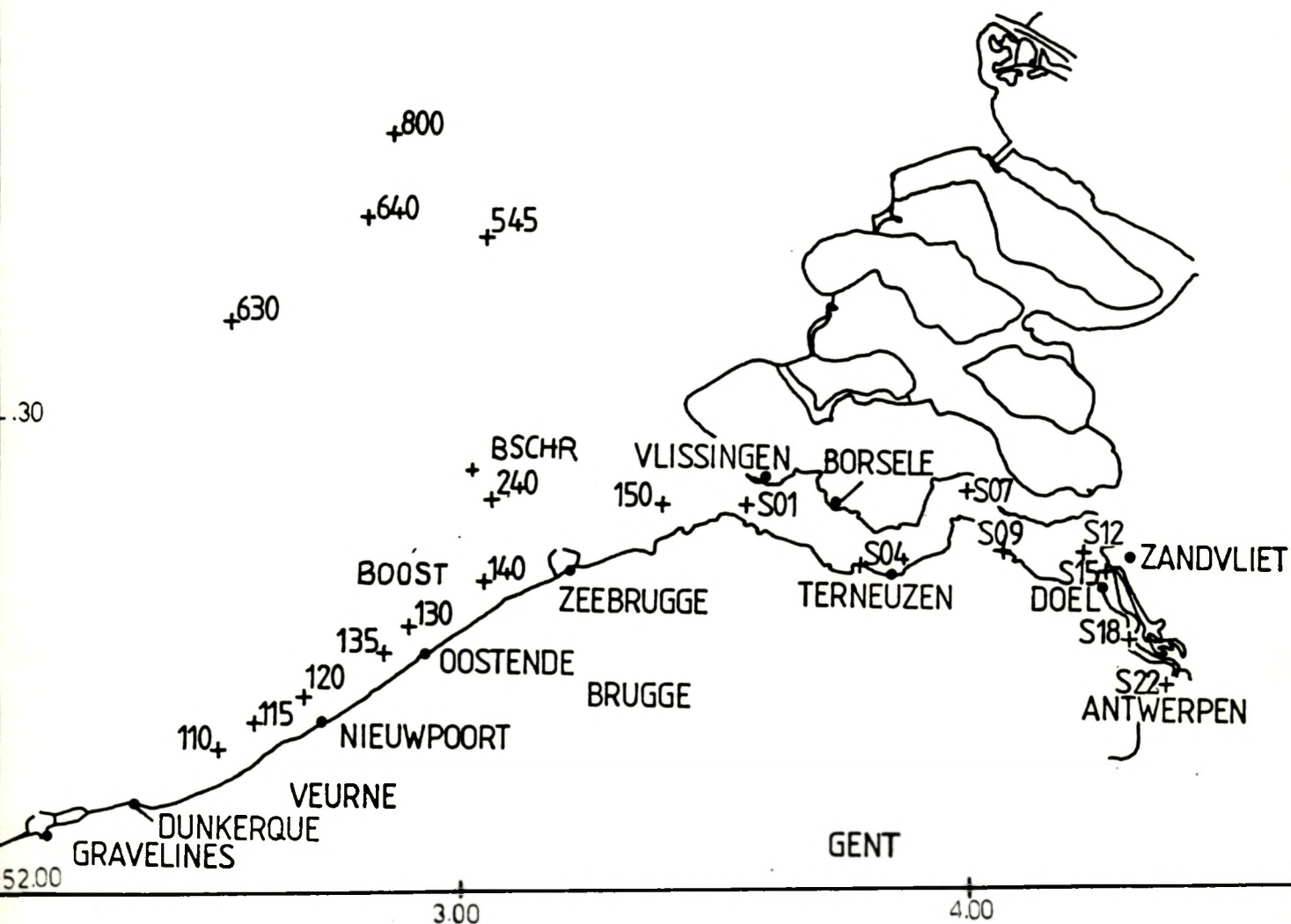
B = boxcorer

VV = Van Veen bodemhapper

S = suspensie

Figuur 1. Bemonsteringsplaatsen voor de algemene karakterisatie van sedimentstalen.

52.00



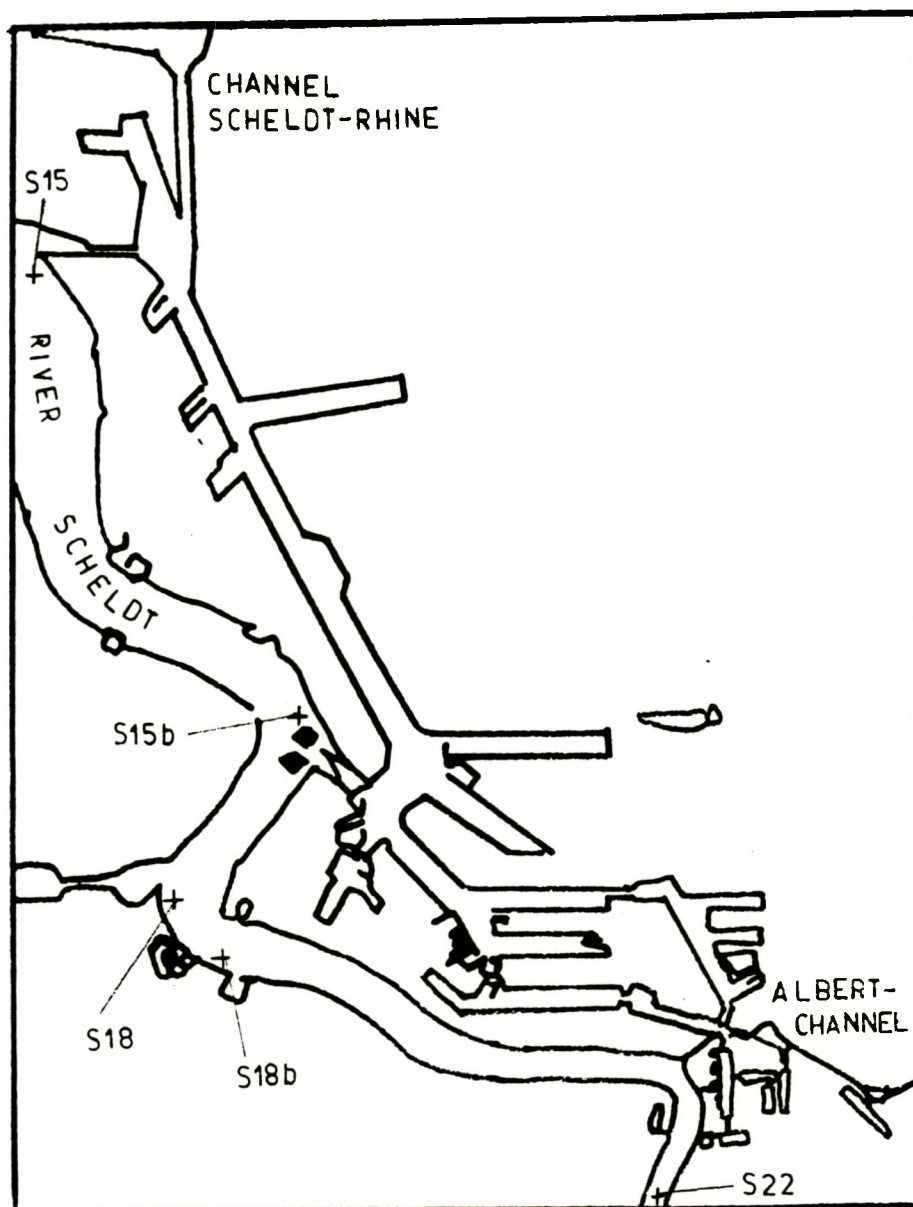
30

52.00

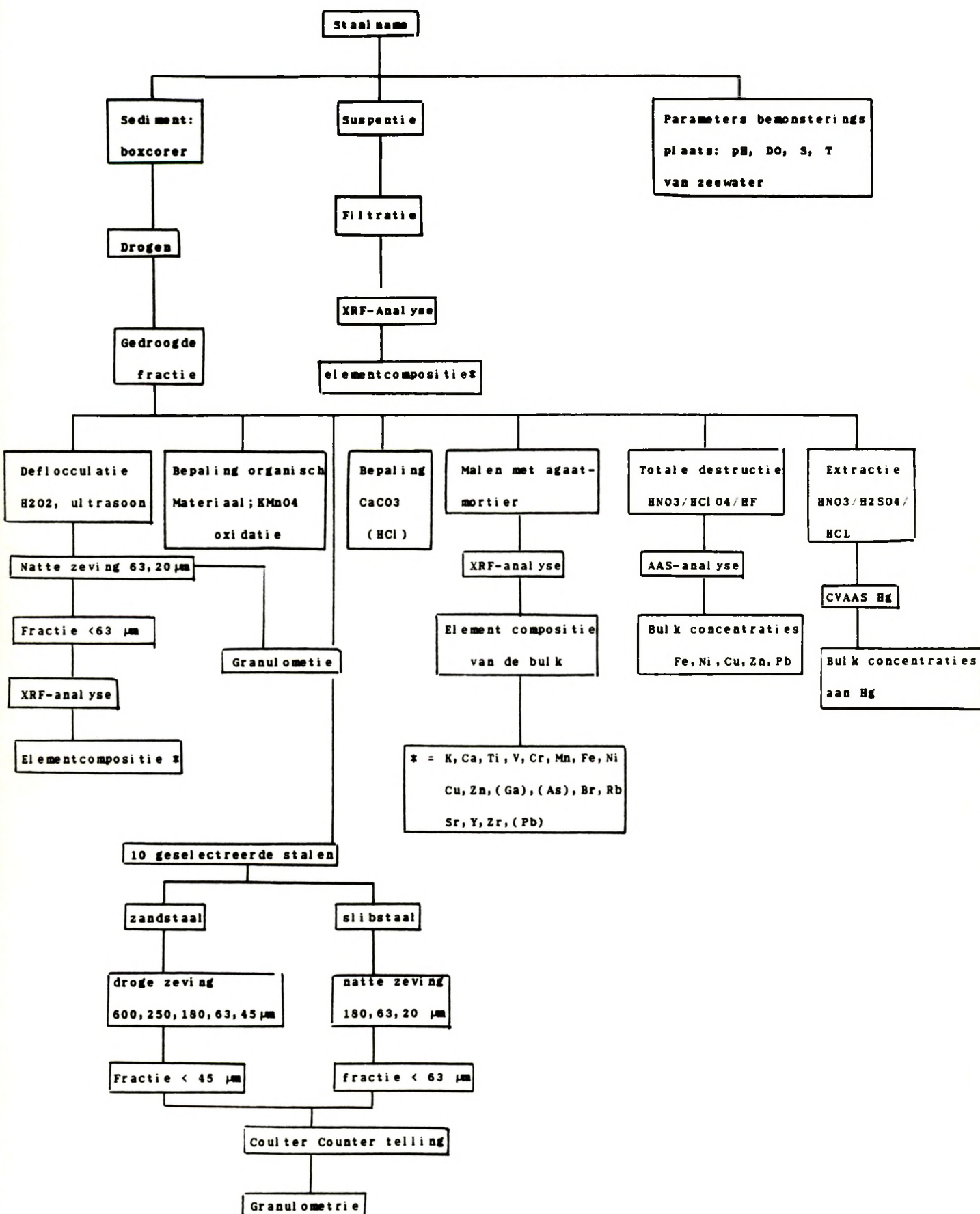
3.00

4.00

Figuur 2. Staalname punten in de hoge turbiditeits zone rond Antwerpen.



Figuur 3. Flowchart met een overzicht van de uitgevoerde analyses.



GRANULOMETRISCHE EN CHEMISCHE KARAKTERISATIE

3.1 METHODIEK

3.1.1 Methodiek van de granulometrische distributie.

3.1.1.1 Inleiding.

Vijftien geselecteerde stalen werden gevriesdroogd en vervolgens gezeefd. Voor zandstalen werd droge zeving verkozen met metaalzeven van 600, 250, 180, 63 en 45 μm . Voor slibstalen was droogzeven onmogelijk wegens de sterke samenklontering en daarom werd voor deze stalen geopteerd voor een natte zeving op 180, 63 en 20 μm na deflocculatie. De fractie $< 45 \mu\text{m}$ voor zandstalen en $< 63 \mu\text{m}$ voor slibstalen werd telkens geteld met een Coulter Counter, wat een aantal-distributie in functie van de diameter oplevert. Uitgaande van de veronderstelling dat de getelde partikels sferisch zijn werd een massaverdeling verkregen. Figuur 4 toont een flowchart van de uitgevoerde behandelingen. Figuur 5 situeert de slibstalen en zandstalen in het bemonsteringsgebied.

3.1.1.2 Droge zeving.

Alvorens de stalen te behandelen werd de reproduceerbaarheid van de zeven getest op vijf submonsters van een zandstaal, bemonsterd ter hoogte van de Bocht van Bath. Metaalzeven met poriën van 600, 250, 180, 63 en 45 μm werden 1 tot 2 uur geschud met een automatisch trilapparaat bij de maximale trilsnelheid. Tabel 3 geeft de waarden van elke individuele zeving en het gemiddelde met de standaard afwijking op het gemiddelde. De waarden in tabel 3 zijn meer dan aanvaardbaar, zodat alle zandstalen op deze manier behandeld worden.

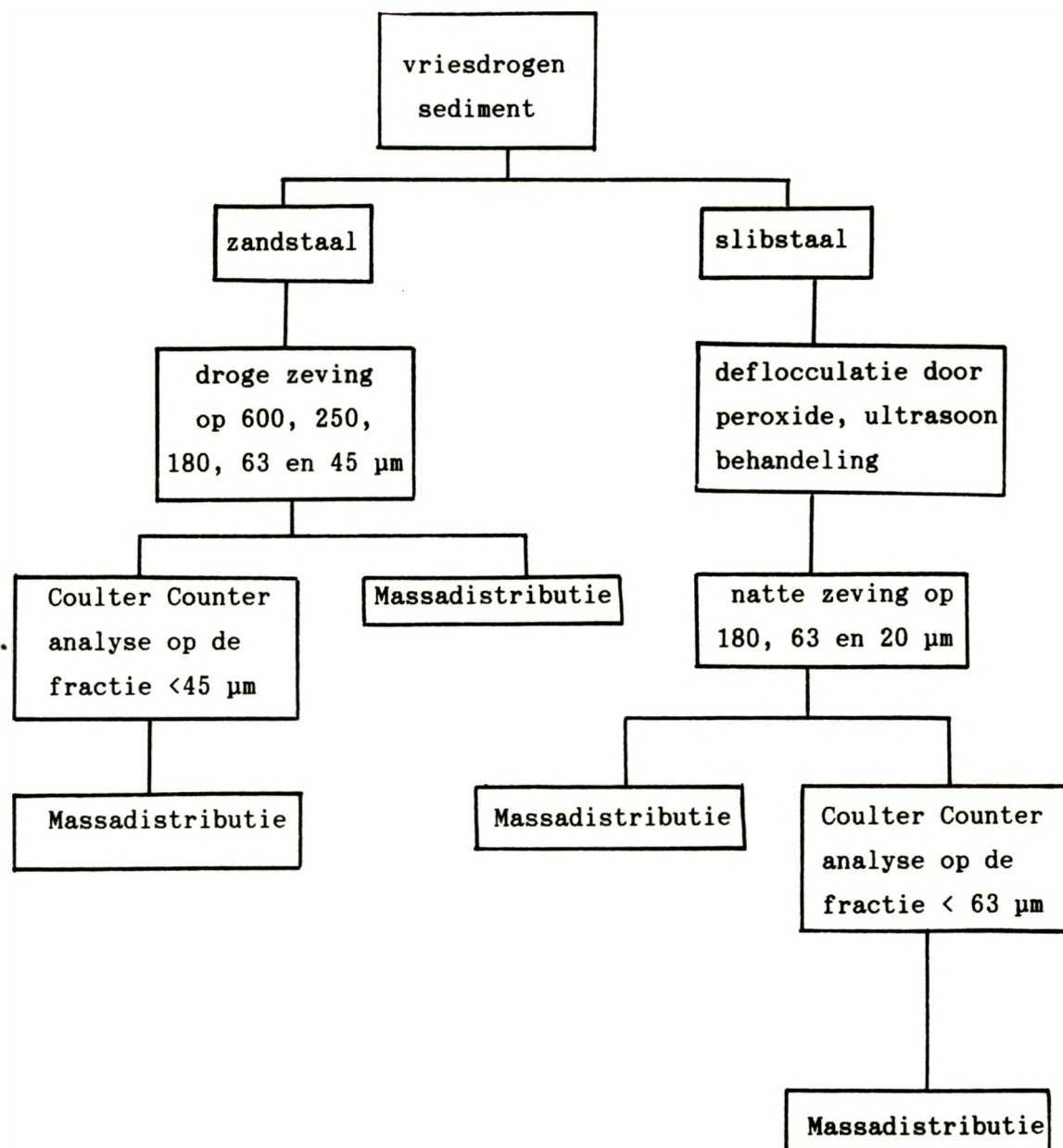
Bij droge zeving werd geen deflocculatie uitgevoerd. Dit houdt mogelijke fouten in. Om de omvang van deze correctie na te gaan werd de fractie $> 63 \mu\text{m}$ van het staal S07(2) gedeflocculeerd door peroxide en ultrasone behandeling en vervolgens nat gezeefd op 63 μm . Dit werd drie maal gedaan om een representatief getal te bekomen. Het resultaat van deze bewerking leverde een achterblijvende fractie van $3.3 \pm 0.4 \%$ op van materiaal $< 63 \mu\text{m}$. Voor de fractie $< 63 \mu\text{m}$, die door droge zeving op 99.8 % geschat werd, is dit een kleine fout. Voor de fractie $< 63 \mu\text{m}$, die op 0.12 % geschat was, is deze fout zeer belangrijk. Indien men echter de verschillende subfracties van de zand fractie wilt onderzoeken is droge zeving een snelle methode en geeft een goede

benadering voor de werkelijke verdeling. Wanneer de bijdrage van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ accuraat bepaald moet worden is natte zeping een noodzaak.

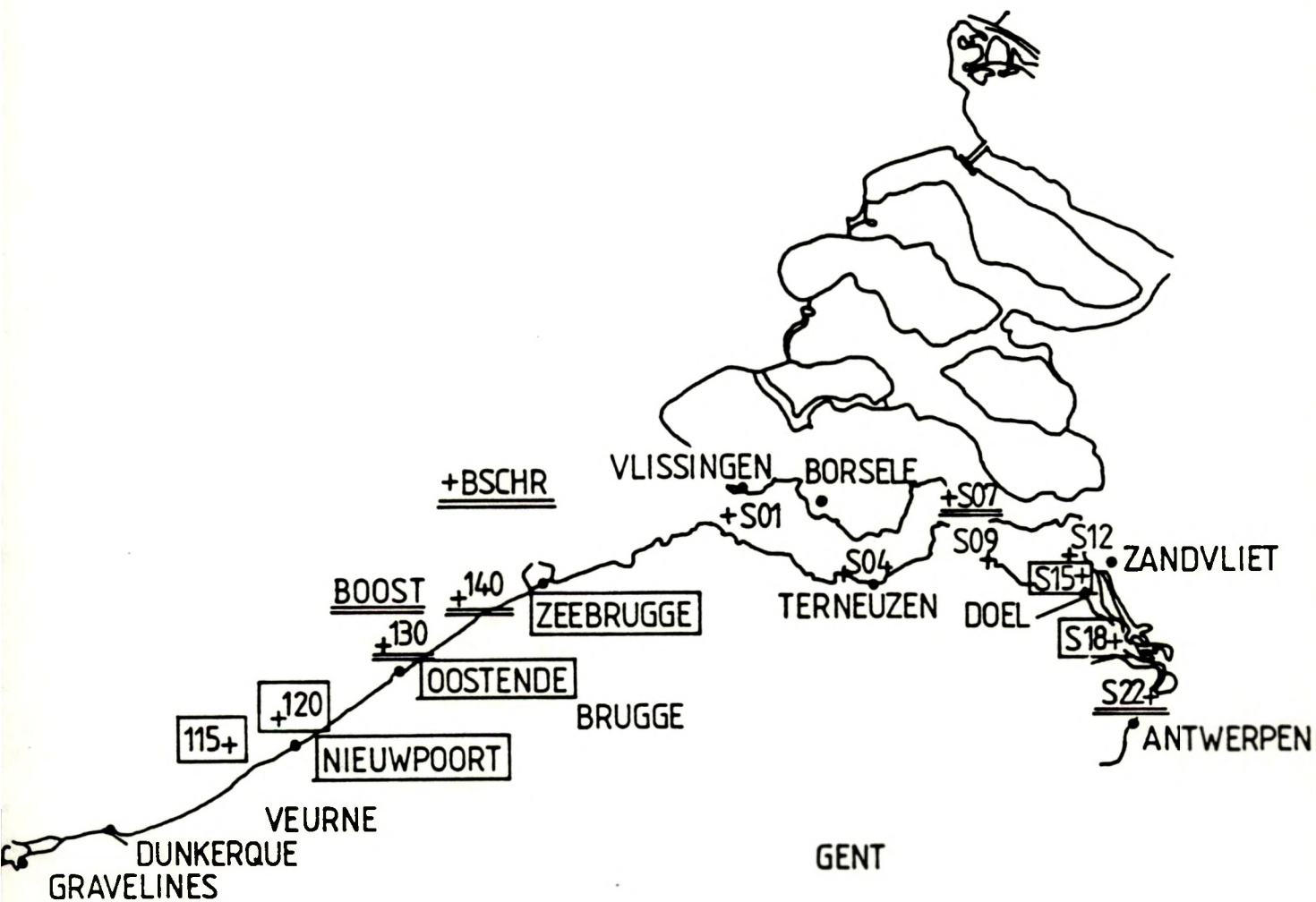
Tabel 3. Reproduceerbaarheid van de zeven. Resultaten zijn gegeven in %

Fractie (μm)	staal 1	staal 2	staal 3	staal 4	staal 5	$\langle \rangle \pm \text{sd}$
>600	0.02	0.03	0.04	0.07	0.05	0.04 ± 0.02
600-250	2.85	2.73	2.85	3.62	3.62	3.0 ± 0.4
250-180	22.1	21.5	22.5	23.6	22.2	22.4 ± 0.8
180-63	72	74	73	71	74	73 ± 1
63-45	0.24	0.26	0.22	0.23	0.28	0.24 ± 0.02
>45	0.15	0.14	0.12	0.12	0.13	0.13 ± 0.01

Figuur 4. Flowchart van de uitgevoerde behandelingen.



Figuur 5. Geselecteerde zandstalen (—) en slibstalen (□) voor de deeltjesgrootte distributie bepalingen.



3.1.1.3 Natte zeving.

De vorming van aggregaten, het samenkiten van deeltjes is een probleem bij slibstalen. Door deze hevige samenklontering geeft droge zeving slechte resultaten. Ook nat zeven geeft enkel na sterke deflocculatie een goede benadering van de reële distributie. Tabel 4 illustreert dit aan de hand van een Scheldesediment staal dat op 4 verschillende manieren behandeld werd:

1. droge zeving
2. natte zeving
3. natte zeving na deflocculatie door ultrasoon trillen met toevoeging van een peptiserende oplossing (mengsel van Na_2CO_3 en Na-oxalaat)
4. natte zeving na deflocculatie door behandeling met H_2O_2 en ultrasoon trillen, met een peptiserende oplossing.

De waarden in tabel 4 geven zeer duidelijk de toename van de fractie < 63 μm bij stijgende deflocculatie.

Vermits de behandeling met H_2O_2 de beste scheiding geeft, wordt ze toegepast op de sedimentstalen alvorens ze te zeven met polyamide zeven op 180, 63 en 20 μm . Ongeveer 10 g sediment wordt behandeld met 10 ml 15 % H_2O_2 , vervolgens 10 min ultrasoon getrild met een peptiserende oplossing en daarna nat gezeefd.

Tabel 4. Zeefresultaten in % van eenzelfde staal, behandeld op verschillende wijzen.

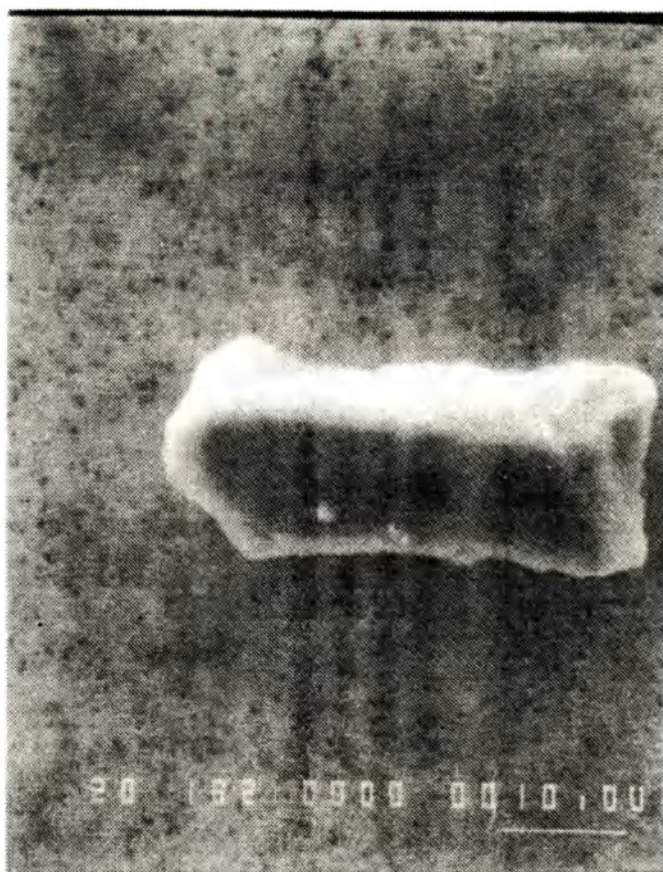
methode fractie	1. droog	2. nat	3. ultrasoon	4. H_2O_2
< 63 μm	9	12	93	96
> 63 μm	91	87	7	4

3.1.1.4 Opstellen van de volledige deeltjesgrootte-distributie met de Coulter Counter teltechniek.

3.1.1.4.1 Principe van de Coulter Counter.

De Coulter Counter is een teltechniek om het aantal en de grootte van deeltjes in een elektrolyet te bepalen. Dit gebeurt door ze door een kleine opening, voorzien van elektroden, te laten passeren. De verandering in weerstand gedurende deze doorgang genereert spanningspulsen waarvan de amplitude proportioneel is met het volume van de deeltjes. De pulsen worden versterkt en geteld en vanuit deze dataset kan de deeltjesgrootte-distributie afgeleid worden. Hiervoor moet men een bepaalde vorm van deeltjes veronderstellen; meestal wordt aangenomen dat de deeltjes sferisch zijn. Figuur 6 toont een foto van een deeltje genomen met de micro-probe, die bewijst dat deze benadering niet steeds correct is. Dit kan aanleiding geven tot een schijnbare recovery van de massa die boven de 100% ligt.

Figuur 6. Electronen microprobe opname van een aluminosilicaat deeltje aangetroffen in een Schelde staal.



3.1.1.4.2 Reproduceerbaarheid van de Coulter Counter.

De reproduceerbaarheid werd getest op de 5 fracties $< 45 \mu\text{m}$ van de submonsters gebruikt om de reproduceerbaarheid van de zeven na te gaan. Tabel 5 geeft de waarden bekomen voor de individuele tellingen alsook hun gemiddelde met spreiding. Uit deze waarden kan men besluiten dat de reproduceerbaarheid van de aantaldistributies zeer goed is en die van de massadistributie goed. De recovery van de massa in dit geval was $(100 \pm 5) \%$.

Een algemeen voorbeeld van de verkregen dataset wordt hieronder gegeven. (met d_i = diameter van deeltje i , n_i het aantal deeltjes met diameter tussen d_{i-1} en d_i , m_i de massa van de deeltjes met een diameter gaande van d_{i-1} tot d_i). De dataset kan visueel worden voorgesteld als een histogram.

$d_{i-1} \quad d_i$	$\langle d_i \rangle$	n_i	m_i
$d_1 \quad d_2$	$\frac{d_1 + d_2}{2}$	n_1	m_1
$d_2 \quad d_3$	$\frac{d_2 + d_3}{2}$	n_2	m_2
$d_3 \quad d_4$	$\frac{d_3 + d_4}{2}$	n_3	m_3

In plaats van curven weer te geven worden gemiddelde (gem.), mode en mediaan weergegeven. Dit zijn de drie meest gebruikte waarden om een distributie te beschrijven.

$$\text{Gem. (1)} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \begin{array}{l} \text{met } n_i = \text{aantal deeltjes in groep } i \\ \text{met middelpunt } \langle d_i \rangle \end{array}$$

$$\text{Gem. (2)} = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i} \quad \begin{array}{l} \text{met } m_i = \text{massa deeltjes in groep } i \\ \text{met middelpunt } \langle d_i \rangle \end{array}$$

mediaan (1) = diameter voor dewelke 50% van het aantal deeltjes kleiner zijn

mediaan (2) = diameter voor dewelke 50% van de massa van de deeltjes kleiner zijn.

mode (1) = diameter van de meest voorkomende aantal deeltjes

mode (2) = diameter van de meest voorkomende massa

3.1.1.4.3 Deflocculatie.

Samenklontering leidt ook hier tot fouten. Wanneer twee kleine deeltjes samenkiten tot één groter wordt een massa verondersteld die 4 maal groter is dan de werkelijke. Grotere agglomeraten leiden tot nog grotere fouten. De foto's in figuur 7 illustreren deze samenklontering sprekend. Naast het feit dat de deeltjes niet steeds bolvormig zijn is de samenklontering een tweede aspect van de te hoge schijnbare massarecovery dat tot meer dan 200 % kan gaan bij sommige stalen. Deflocculatie blijkt ook hier noodzakelijk. Opnieuw werden verschillende methoden uitgeprobeerd, waarvan de resultaten zijn weergegeven in tabel 6. Als algemene behandeling voor de stalen wordt 10 mg sediment behandeld met 3ml H₂O₂ en vervolgens 10 min ultrasoon getrild, in de aanwezigheid van een peptiserende oplossing. Figuur 8 geeft de invloed van de behandeling op de aantaldistributie. De ultrasone behandeling blijkt een grote invloed te hebben terwijl de peroxide behandeling enkel een minimale invloed op de kleinste fractie heeft. Toch worden de stalen ook met peroxide behandeld omdat deze

behandeling in stalen met groter organisch C gehalte belangrijker kan zijn.

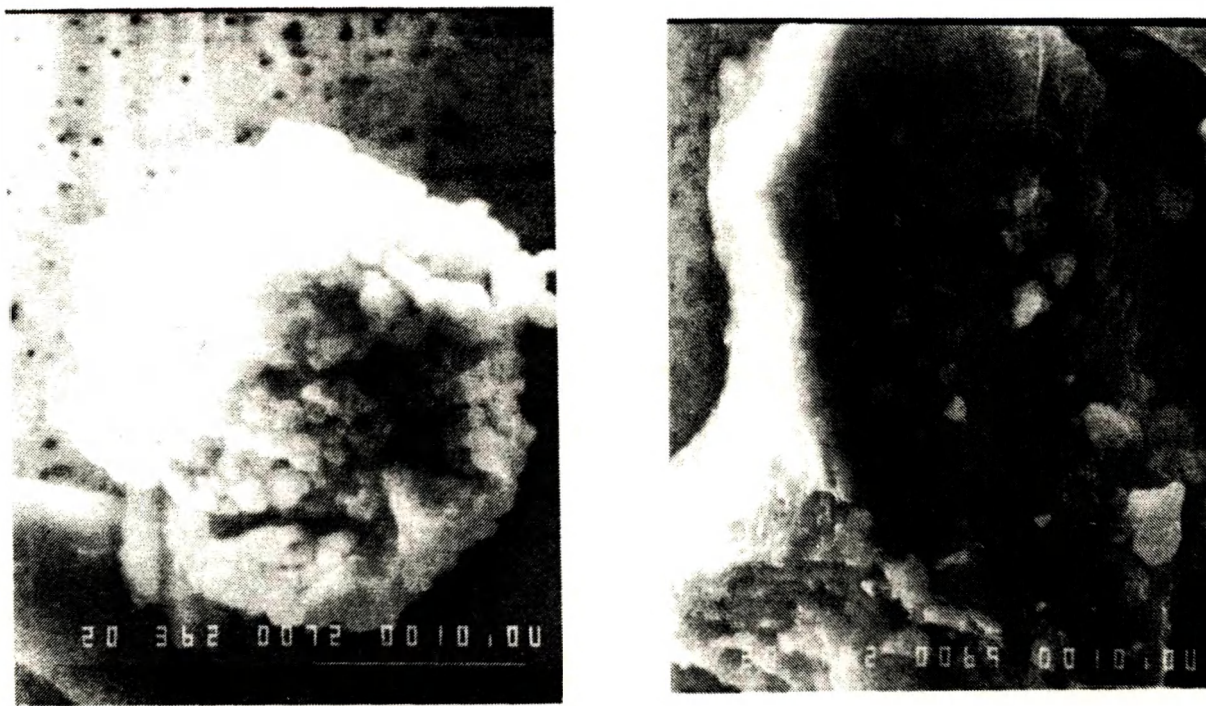
Tabel 5. Reproduceerbaarheid van de Coulter Counter. Voor elk substaal werd een aantal(1) en massadistributie(2) opgesteld, waarvan de resultaten in μm gegeven worden.

	St 1	St 2	St 3	St 4	St 5	<> $\pm$ sd
mediaan(1)	6	6	6	6	6	6
mode(1)	7.35	7.35	7.35	7.35	7.35	7.35
gem.(1)	9.9	10.2	10.9	10.8	11.3	10.6 $\pm$ 0.3
mediaan(2)	27	25	23	20	21	23 $\pm$ 2
mode(2)	/	29.5	29.5	29.5	23.5	28 $\pm$ 1.5
gem.(2)	30	30	28	26	27	28 $\pm$ 1

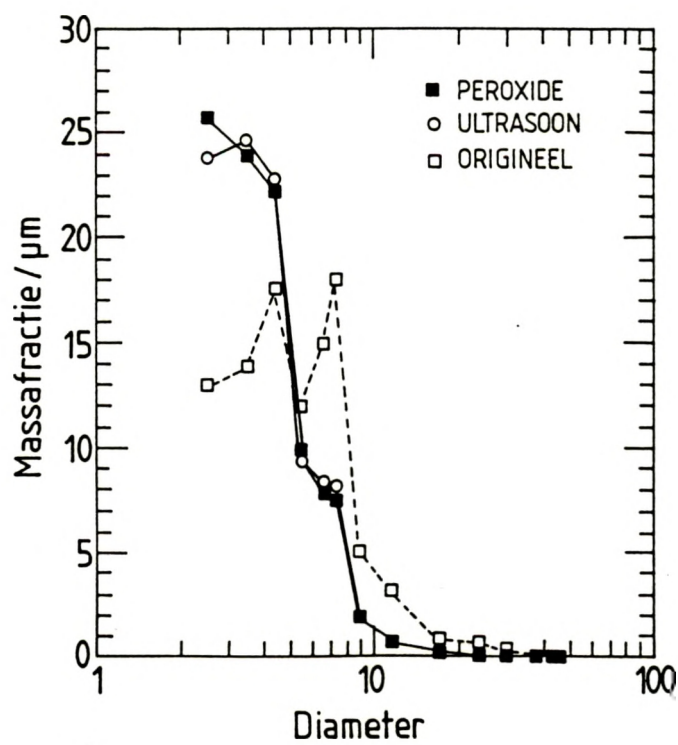
Tabel 6. Schijnbare massarecovery bij Coulter Counter telling voor verschillende deflocculatie methoden.

Procedure	Schijnbare Massarecovery (%)
1. 10 mg sediment	209
2. 10 mg sediment + peptiserende oplossing + 1 uur ultrasoon trillen	187
3. 10 mg sediment + peptiserende oplossing + 1 nacht ultrasoon trillen	173
4. 10 mg sediment + 2 ml H ₂ O ₂ + pept. opl. + ultrasoon trillen	151
5. 10 mg sediment + 3 ml H ₂ O ₂ + pept. opl. + ultrasoon trillen	120
6. 10 mg sediment + 4 ml H ₂ O ₂ + pept. opl. + ultrasoon trillen	129

Figuur 7. Illustratie van de samenclustering van deeltjes. Foto's werden genomen met electron micro-probe. A geeft een zinkdeeltje en B zijn aluminosilicaten.



Figuur 8. Invloed van het ultrasoon trillen en de peroxide behandeling op de aantal distributie.



3.1.2 Methodiek van de Chemische Analysen

3.1.2.1 Inleiding.

De karakterisatie omvat de bepaling van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ en $< 20 \mu\text{m}$ door natte zeping; analyse van het totaal staal met AAS en XRF, en voor stalen waar een voldoende fractie $< 63 \mu\text{m}$ wordt afgescheiden, analyse van ook deze fractie; bepaling van het water, CaCO_3 en organisch C gehalte van het totaal staal.

3.1.2.2 Bepaling van het H_2O , CaCO_3 en het organisch C gehalte.

In eerste instantie werd het watergehalte bepaald door de stalen te drogen bij 105°C en voor en na deze stap te wegen. Daarna werd het CaCO_3 gehalte bepaald door de sedimenten te behandelen met 1 N HCl , waarbij begonnen werd met een minimale hoeveelheid, en bijgevoegd tot de gasvormende reactie geëindigd was. De reactie werd zo kort mogelijk gehouden om geen andere mineralen aan te tasten. Het residu werd gefiltreerd op hard filtreerpapier, type Whatman 41, met gedestilleerd water totdat de pH van het filtraat bijna neutraal was, en het werd opnieuw gedroogd bij 105°C en gewogen. De reproduceerbaarheid van deze methode ligt tussen de 5 en de 10%.

Het organisch C gehalte wordt bepaald door oxidatie met KMnO_4 : ongeveer 0.2g sediment wordt gekookt met 10 ml 0.1 N KMnO_4 , vervolgens wordt 10 ml 0.1 N oxaalzuur toegevoegd en de terugtitratie van de overmaat oxaalzuur levert het permanganaatgetal op. De resultaten worden gegeven in # equivalenten KMnO_4 verbruikt per g sediment. De reproduceerbaarheid van deze methode werd bepaald op 5%. Het is bekend dat de oxidatie met KMnO_4 onvolledig is. De oxidatie met $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ is vollediger maar vermits het eindpunt hiervan moeilijker te bepalen is wordt de eerste methode verkozen. Algemeen wordt aanvaard dat de oxidatie met KMnO_4 25% van de oxidatie met $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bedraagt.

3.1.2.3. Methodiek van de XRF-Analysen

3.1.2.3.1 Inleiding

Om de algemene element-compositie van de sedimenten te bepalen wordt Energie Dispersieve X-stralen Fluorescentie (EDXRF) verkozen omdat het een snelle niet-destructieve multi-element analyse is. Dunne of

intermediaire stalen worden gemeten wegens volgende voordelen: absorptie en enhancement effecten zijn klein en eenvoudig te corrigeren (computer programma's ter beschikking) en de dikte kan bepaald worden uit de verhouding van de scatter-pieken. (Van Espen et al.1979; Araújo et al., 1989)

3.1.2.3.2 Monstervoorbereiding

De sedimenten worden gemalen in een agaat-mortier met een tiental ml bi-gedestilleerd water. Hierdoor wordt de korrelgrootte tot kleiner dan 10 μm gereduceerd, waardoor particle-size effecten geminimaliseerd worden. Vervolgens wordt de gecreëerde suspensie gefiltreerd op Nuclepore filters met een belading tussen 0.6 $\text{\AA}$ 1.2 mg/cm^2 . Deze behandeling maakt een zoutcorrectie onnodig, vermits al het aanwezige zeezout oplost in het gedestilleerde water.

3.1.2.3.3 Accuraatheid en reproduceerbaarheid.

Tabel 7 geeft de waarden van gemeten standaarden met deze methode. Elke standaard werd 5 maal gemeten (Araújo et al., 1989). De reproduceerbaarheid en de accuraatheid liggen allen binnen de 5 $\text{\AA}$ 10 %, wat overeenkomt met andere methoden van XRF.

Bepaalde elementen geven toch grote moeilijkheden. In de meeste stalen ligt de concentratie van Ni en Cu zeer dicht tegen de detektielimiet van de bepaling waardoor de meting accuraatheid verliest. De Pb-L lijnen overlappen met de As-K lijnen waardoor de bepaling van deze twee uiterst moeilijk wordt. Uit standaard Soil-5 volgt dat voor hoge waarden de As bepalingen goed zijn, voor lage waarden moet men rekenen op een minimum onzekerheid van 50 %. De opgegeven waarden zijn eerder een schatting van de grootteorde.

Tabel 7. Accuraatheid en reproduceerbaarheid van de XRF-metingen aan de hand van geologische standaarden.

Element	CRPG-BR(basalt)		SOIL-5 (IAEA)		MICA-FE	
	gemeten	gecertificeerd	gemeten	gecertificeerd	gemeten	gecertificeerd
K(%)	1.07 ± 0.04	1.16	1.69 ± 0.08	1.86 ± 0.15	7.47 ± 0.25	7.303
Ca(%)	8.86 ± 0.20	9.86	2.38 ± 0.08	(2.2)	0.35 ± 0.01	0.321
Ti(%)	1.40 ± 0.02	1.56	0.48 ± 0.008	(0.47)	1.58 ± 0.03	1.58
V(ppm)	273 ± 11	240	205 ± 20	(151)	142 ± 18	-
Cr(ppm)	365 ± 7	420	25 ± 3	28.9 ± 2.8	35.7 ± 14	90
Mn(ppm)	1563 ± 17	1550	963 ± 40	852 ± 37	3320 ± 76	2711
Fe(%)	8.79 ± 0.07	9.01	4.46 ± 0.04	4.45 ± 0.19	20.2 ± 0.4	18.02
Ni(ppm)	228 ± 7	270	-	(13)	-	3.5
Cu(ppm)	76 ± 4	70	83 ± 5	77.1 ± 4.7	15 ± 2	(4)
Zn(ppm)	168 ± 5	160	395 ± 8	368 ± 8.2	1464 ± 25	1350
Ga(ppm)	11 ± 1	20	10 ± 3	18.4 ± 1.6	101 ± 3	95
As(ppm)	-	-	96 ± 4	93.9 ± 7.5	-	(14)
Rb(ppm)	55 ± 4	45	142 ± 3	138 ± 7.4	2332 ± 37	2300
Sr(ppm)	1430 ± 34	1350	390 ± 6	(330)	12 ± 2	6

Element	USGS-G2 (granite)		GSJ-JG-1 (granodiorite)		SL-3 (IAEA)	
	gemeten	gecertificeerd	gemeten	gecertificeerd	gemeten	gecertificeerd
K(%)	3.38 ± 0.45	3.34	3.23 ± 0.25	3.29	0.957 ± 0.07	0.881 ± 0.109
Ca(%)	1.78 ± 0.23	1.75	1.54 ± 0.12	1.56	10.8 ± 0.6	10.3 ± 1.4
Ti(%)	0.24 ± 0.03	0.23	0.16 ± 0.01	0.16	0.121 ± 0.01	-
V(ppm)	-	36	-	24	31 ± 4	-
Cr(ppm)	29 ± 6	(10)	79 ± 10	(50)	27 ± 4	35 ± 2
Mn(ppm)	714 ± 100	697	507 ± 45	465	378 ± 11	-
Fe(%)	2.04 ± 0.27	1.98	1.54 ± 0.13	1.55	1.09 ± 0.05	1.09 ± 0.13
N(ppm)	-	7	5 ± 2	10	9 ± 1	<100
Cu(ppm)	22 ± 6	14	8 ± 2	(3.3)	10 ± 1	-
Zn(ppm)	80 ± 15	75	50 ± 7	36	27 ± 2	-
Ga(ppm)	16 ± 4	16	18 ± 3	20	-	-
As(ppm)	-	-	-	-	-	3.5 ± 0.3
Rb(ppm)	215 ± 29	175	213 ± 20	186	54 ± 3	40 ± 5
Sr(ppm)	12 ± 2	6	236 ± 24	184	549 ± 20	450 ± 80

3.1.2.4 Bepaling van de zware metalen Fe, Ni, Cu, Zn en Pb met AAS

3.1.2.4.1 Destructie methode

Voor de bepaling van de zware metalen werd een totale destructie uitgevoerd. Volgend recept werd toegepast:

0.2 tot 0.5 g sediment wordt afgewogen in een teflon bom. Hieraan wordt 8 ml HF 40 % suprapure toegevoegd. Dit mengsel wordt zacht drooggedampt. Na koeling wordt 2 ml HNO₃ en 2 ml HClO₄ toegevoegd en 6h in een gesloten bom op 140 °C verhit. Het residu in de bom wordt vervolgens weer zacht drooggedampt. Het uiteindelijke residu wordt opgelost in 2 ml HNO₃ en aangelengd tot 25 ml.

Metingen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer toestel PE 3030 (AAS), HGA 500 (oven), AS 40 (sampler) en PR 100 (printer). Fe en Zn werden met de vlam gemeten terwijl Cd, Cu, Pb en Ni met de grafiet oven werden bepaald. Regelmatig werd een standaard sediment IAEA-SL-1 mee gedestruëerd om de accuraatheid en de reproduceerbaarheid van de methode na te gaan. In tabel 8 worden de waarden van de gedestruëerde standaarden gegeven, samen met de gecertificeerde waarden. Deze waarden zijn allemaal zeer goed, behalve voor Cd, dat niet gedetecteerd kon worden wegens belangrijke interferenties van de zware matrix van het gedestruëerde sediment. Zeeman achtergrondcorrectie wordt noodzakelijk, om betrouwbare resultaten te verkrijgen. Dezelfde stalen worden met een Perkin Elmer PE-5100 Zeeman toestel gemeten om het Cd gehalte te bepalen. De gedestruëerde stalen worden gemeten (na toevoeging van een matrix-modificator; NH₄H₂PO₂ + Mg(NO₃)₂) met een grafiet oven (PE HGA-600) en een pyrolitisch coated grafiet buis, dat een L'vov platform bevat.

3.1.2.4.2 Invloed van de zeef procedure.

De chemische analyse van de sediment stalen wordt uitgevoerd op de bulk fractie voor alle stalen, en op de fractie < 63 µm voor die stalen waar een analyseerbare fractie kon worden afgescheiden. De methode gebruikt om deze fractie aftescheiden, heeft een invloed op de gemeten schijnbare concentratie in deze fractie. Aan de hand van een staal dat voor 96 % uit < 63 µm bestaat, wordt de invloed van de verschillende procedures op de schijnbare concentratie nagegaan en

Tabel 8. Accuraatheid en reproduceerbaarheid van de analyses met AAS voor een standaard sedimentstaal IAEA-SL-1.

Element	gecertificeerde waarden	gemeten waarden
Fe (%)	6.70 ± 0.13	6.63 ± 0.06
Zn (ppm)	223 ± 9	226 ± 23
Cu (ppm)	33 ± 2	30 ± 2
Pb (ppm)	39 ± 7	41 ± 2
Ni (ppm)	45 ± 9	42 ± 2
Cd (ppm)	0.39 ± 0.19	/

Tabel 9. Invloed van de zeefprocedure op het zware metaal gehalte.

Procedure	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)
H ₂ O ₂ + ultrasoon	155	121	42	13.5
Ultrasoon	110	57	22	6.5
Natte zeving	136	70	35	10.9
Droge zeving	142	76	37	9.6
Bulk(geen zeving)	178	127	41	15.0

vergeleken met het niet behandelde-staal. Zie tabel 9.

De verschillen in de schijnbare concentratie van de fractie < 63 µm, afgescheiden door de verschillende procedures (zie 3.1.1.3) zijn te verklaren doordat, binnen de fractie < 63 µm, deze deeltjes niet uniform zijn in concentratie, en verschillend gedesaggregeerd en verschillend recovered worden in de verschillende methoden. Inderdaad wanneer de fractie < 63 µm geïsoleerd door methode 1 en 4 verder nat gezeefd

wordt over een 20 μm poriën diameter zeef na H_2O_2 additie en korte ultrasone behandeling werd voor de verhouding van de fracties $<20 \mu\text{m}/20-63 \mu\text{m}$ respectievelijk 0.37 en 1.85 gevonden. Het is reeds lang geweten dat, hoe kleiner de deeltjes, hoe groter de zware metaal concentratie, wat in dit geval leidt tot een lagere en minder accurate schijnbare concentratie in de droog gezeefde fractie $< 63 \mu\text{m}$. Voor natte zeping is oplossing een andere mogelijke foutenbron. Dit gebeurt meest uitgesproken bij lange ultrasone behandeling. Aan de hand van deze twee fouten bronnen blijkt methode 4 de meest accurate concentraties van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ te geven.

3.1.2.4.3 Vergelijking tussen de fracties $< 63 \mu\text{m}$ en $<20 \mu\text{m}$.

De reproduceerbaarheid en de relatieve bijdrage van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ en die van $< 20 \mu\text{m}$ worden nagegaan op het staal BL2 dat 5 maal nat wordt gezeefd, waarna de afgescheiden fracties gemeten worden. Resultaten zijn weergegeven in tabel 10. Zelfs voor een zeer klein verschil in abundantie is de gemeten concentratie in de fractie $< 20 \mu\text{m}$ steeds groter dan in de fractie $< 63 \mu\text{m}$. Een staal met groot abundantie verschil tussen de fractie < 63 en $<20 \mu\text{m}$ zou dit effect echter duidelijker illustreren.

3.1.2.5 Bepaling van Hg in sedimenten.

3.1.2.5.1 Inleiding

Het gehalte aan Hg in de sedimenten wordt bepaald door CVAAS (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry) voorzien van een amalgaam attachment. Door extractie of destructie wordt het Hg in het sediment als Hg^{2+} in oplossing gebracht. Dit Hg^{2+} wordt gereduceerd tot Hg^0 met NaBH_4 en vervolgens geamalgameerd op een goud/platina gaas. Na volledige collectie wordt het gaas in minimale tijd opgewarmd tot 600°C , waardoor het geamalgameerd Hg weer vrij komt en naar de kwartscel wordt gebracht, en gemeten. De gevoeligheid en de detektielimiet voor deze methode worden bepaald volgens De Galan (1970). De gevoeligheid (sensitivity) S gedefinieerd als dx/dC , volgt in het lineair gebied uit de helling van de calibratiecurve volgens Lambert-Beer. Wanneer de concentratie (C) in ng en het meetsignaal (dx) als absorbantie wordt gegeven blijkt $S=0.05$. De detektie limiet, gedefinieerd als 2 maal de standaard afwijking op

Tabel 10. Reproduceerbaarheid en relatieve bijdrage van de verschillende fracties aan de hand van staal BL2. Resultaten in ppm uitgezonderd Fe.

<> = gemiddelde waarde

SD = standaard afwijking op het gemiddelde.

	natte zeving op		Fe		Ni	
	< 63 μm (%)	< 20 μm (%)	<20 μm (%)	<63 μm (%)	<20 μm (ppm)	<63 μm (ppm)
1	98	90	/	/	/	/
2	98.5	86.5	3.08	3.04	28.5	28.0
3	98.9	82	3.09	3.11	27.0	26.8
4	99.7	91.7	3.37	3.20	29.5	28.3
5	99.7	91.3	3.44	3.27	29.4	27.9
6	99.7	92.2	3.27	3.07	28.1	26.6
<>	99.1	98	3.25	3.14	28.7	27.5
SD	0.3	1	0.16	0.10	0.9	0.8
	Cu		Zn		Pb	
	<20 μm (ppm)	<63 μm (ppm)	<20 μm (ppm)	<63 μm (ppm)	<20 μm (ppm)	<63 μm (ppm)
2	17.0	16.5	194	205	52.0	52.3
3	15.1	14.3	195	195	50.1	52.1
4	16.9	16.4	210	198	59.2	55.5
5	18.5	17.8	218	205	58.6	55.0
6	17.7	17.0	210	197	56.3	53.1
<>	16.4	17	200	205	53.6	55
SD	1.3	1	5	10	1.6	4

de blanco werd vastgesteld op 0.16 ng in 1.5 % HNO_3 . Het analyse volume gaat tot 15 ml. De detectielimiet kan een factor 10 verhoogd worden, mits een collectie stap in te voeren alvorens de goudgaas te verhitten. De lineariteit van de methode gaat van 0 tot 30 ng.

3.1.2.5.2 Destructie.

Drie verschillende destructie methoden uit de literatuur (Iskander et al., 1972; Agemian and Chau, 1976; Randlesome and Aston, 1980) worden uitgetoetst op 3 verschillende sediment standaarden: river sediment CRM 280, lake sediment CRM 320, IAEA soil-5 (voor Hg information value only). Tabel 11 geeft de gemeten en de gecertificeerde waarden voor de drie sedimenten. Destructie voor de sediment stalen zal volgens Agemian gebeuren, vermits deze de beste waarde geeft voor de 3 standaarden. Onderstaand recept wordt toegepast:

- 1 g sediment + 10 ml H_2SO_4 + 5 ml HNO_3
- koelen in ijsbad
- + 2 ml HCl , koelen
- 2 uur digestie op 50-60 °C
- 30 min koelen
- + 10 ml KMnO_4 (6%)
- 30 min wachten, indien nodig meer KMnO_4 toevoegen totdat paarse kleur minstens 15 minuten blijft
- + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5%), overnacht laten staan
- + 10 ml hydroxylammoniumsulfaat- NaCl toevoegen

3.1.2.5.3 Interferenties.

De hierboven beschreven destructie laat een complexe matrix achter waardoor zowel interferenties als hoge blanco waarden problemen kunnen scheppen. Vermits uit de destructie hoge zuurconcentraties resulteren wordt de impact van de gebruikte zuren en van alle elementen nagegaan, en resultaten worden weergegeven in figuur 9 en tabel 12.

Hieruit volgt dat de zuren tot een vrij hoge concentratie weinig invloed uitoefenen. Hydride vormende elementen als As, Sb, Se geven in relatief kleine concentraties veel moeilijkheden door negatieve interferentie en zij contamineren het systeem. De piek wordt helemaal vervormd en

Tabel 11. Optimalisatie van de destructie methoden.

Methode	CMR 280	rec. (%)	spr. (%)	CMR 320	rec. (%)	spr. (%)	Soil 5
A	0.95 ± 0.06	142	8	1.13 ± 0.07	107	6	1.04 ± 0.03
B	0.68 ± 0.03	102	4	0.97 ± 0.11	92	12	1.09 ± 0.04
C	0.68 ± 0.03	102	4	1.11 ± 0.06	105	5	1.17 ± 0.03
Refer.	0.67 ± 0.03			1.06 ± 0.09			(0.79)

A = methode volgens Randlesome and Aston (1980)

B = methode volgens Iskander et. al. (1972)

C = methode volges Agemian and Chau (1976)

rec. = procentuele recovery

spr. = % spreiding op het resultaat= maat voor de
reproduceerbaarheid

refer. = gecertificeerde waarde

conditioneren van de goudgaas wordt noodzakelijk. De gaas kan zo beïnvloed worden dat de originele piekvorm niet meer hersteld kan worden en met een nieuwe goudgaas verder moet gemeten worden. Voornamelijk As zou problemen moeten geven, vemits dit in de grootteorde van tientallen ppm in sedimenten kan voorkomen. Soil 5 heeft echter een gecertificeerde waarde voor As van 94 ± 8 ppm. Dit geeft aanleiding tot $3 \mu\text{g}$ As in het geanalyseerde volume. Toch hebben wij geen negatieve interferentie tegengekomen. Bij grotere analyse volumen en voor gepollueerde stalen werden echter wel negatieve interferenties tegengekomen en standaard additie van gekende concentraties werden maar teruggevonden van 70 t/m 100 % naar gelang de aard van het staal. Daarom wordt het analyse volume zo klein mogelijk gehouden, en regelmatig controle met spikes ingevoerd.

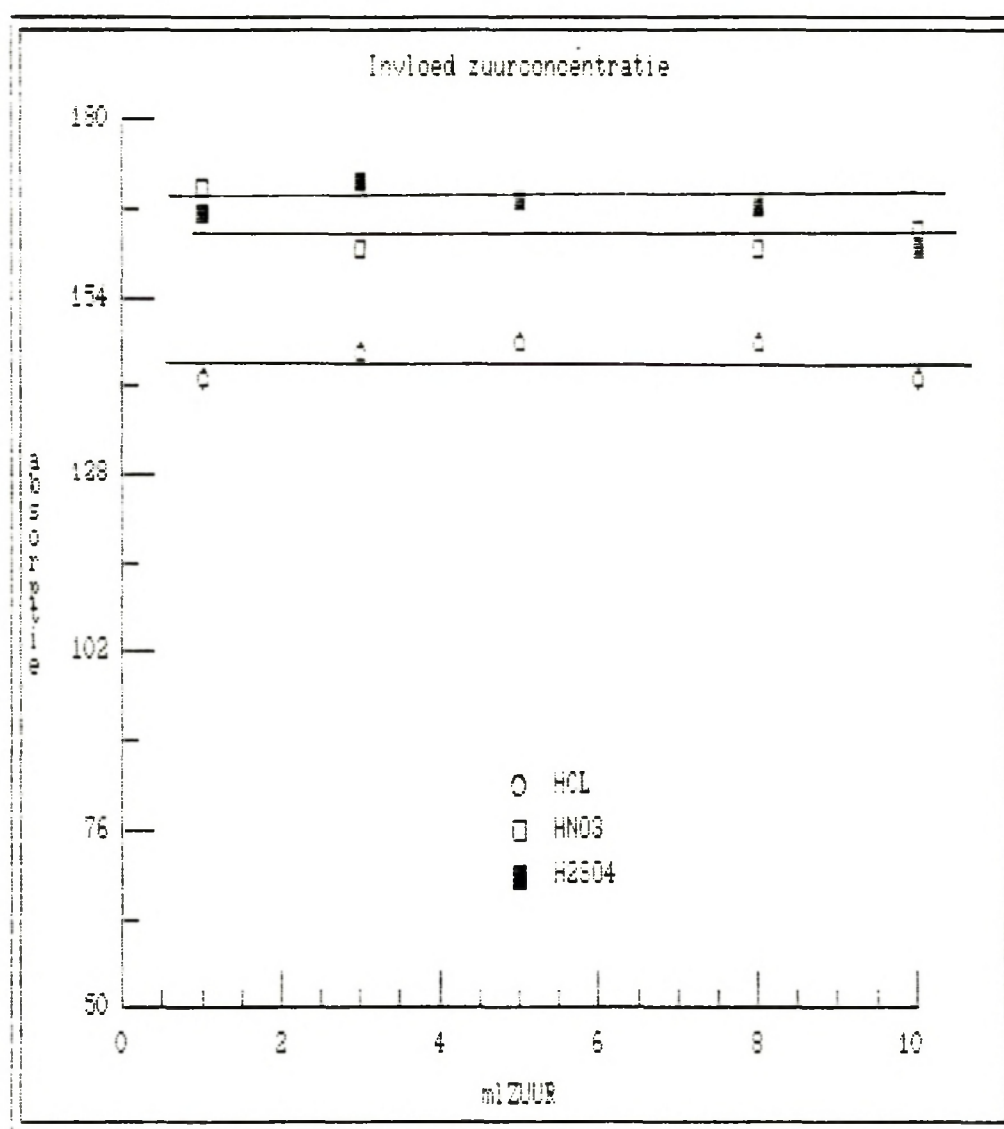
Tabel 12. Invloed van andere elementen op het Hg signaal.

Conc.= concentratie aan het te onderzoeken interfererende element.

% rec= % recovery van Hg signaal met het aanwezige element t.o.v het signaal in 1.5 % HNO₃

Conc.	% rec	Conc	%rec
10 mg Zn	92	0.01 µg Se	100
50 mg Na	99	0.1 µg Se	95
100 mg Al	87	1 µg Se	86
50 mg Ca	64	10 µg Se	66
5 mg Ca	101	100 µg Se	25
50 mg Mg	45	0.01 µg Sb	103
5 mg Mg	104	0.1 µg Sb	95
10 mg Mn	90	1 µg Sb	92
100 µg Ni	99	10 µg Sb	63
1 mg Ni	45	0.1 µg Ge	103
100 µg Cu	91	1 µg Ge	95
1 mg Cu	68	10 µg Ge	95
5 mg K	105	0.01 µg As	94
50 mg K	93	0.1 µg As	83
100 µg Pb	109	1 µg As	80
1 mg Pb	80	0.1 µg Sn	102
100 µg Co	104	1 µg Sn	98
1 mg Co	64	10 µg Sn	100
		100 µg Sn	90
		1 mg Sn	70

Figuur 9. Invloed van de stijgende zuurconcentratie.



3.2 RESULTATEN

3.2.1 Granulometrische Bepalingen

3.2.1.1 Droge zeping

Deze resultaten van de droge zeping worden weergegeven in tabel 13. Figuur 10 geeft een visuele voorstelling van de massafractie/ μm uitgezet in functie van de diameter voor de vier meest relevante stalen. Algemeen valt op dat de fractie van de deeltjes $< 63 \mu\text{m}$ nooit de 4% overschrijdt en dus steeds een verwaarloosbare fractie voorstelt. Hierdoor is het meestal niet mogelijk deze fractie chemisch te analyseren; wel werd ze geteld met de Coulter Counter.

Tabel 13. Zeefresultaten voor 9 zandstalen: fractie $> 600 \mu\text{m}$ buiten beschouwing gelaten. Resultaten zijn gegeven in %.

Afmeting (μm)	S07 (2)	S15 (2)	S15' (1)	S18 (1)	S22 (2)	BOOST (2)	BSCHR (2)	130 (2)	140 (2)
0-45	0.04	0.71	1.72	1.64	0.39	0.06	0.05	0.33	0.51
45-63	0.08	0.27	1.97	1.80	0.38	0.05	0.30	0.22	0.81
63-180	9.64	82.6	59.2	54.0	24.5	27.4	43.0	45.2	34.7
180-250	32.2	10.6	22.6	25.7	10.0	48.9	42.1	47.5	57.8
250-600	58.0	5.81	14.5	16.9	64.7	23.6	14.5	6.71	6.17

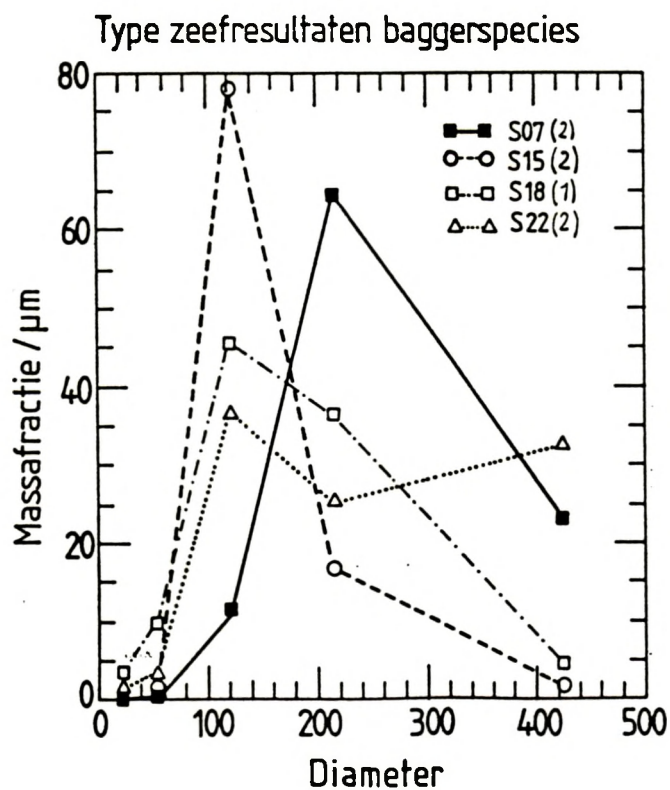
3.2.1.2 Natte Zeping

Resultaten worden weergegeven in tabel 14. Algemeen ligt de fractie $< 63 \mu\text{m}$ voor de binnenhavens boven de 90 % terwijl ze voor de zeestalen minder dan 70 % bedraagt. Alle stalen werden nat gezeefd op 63 en 20 μm . Resultaten hiervan zijn gegeven in tabel 15.

Tabel 14. Resultaten van de natte zeving van de slibstalen in procenten.

Fractie (μm)	Staalnummers					
	115-2	120-2	ZB3	NP3	BL2	S18-2
>180	22	60	2	0.5	0.13	
180-63	10	7	4.3	1.5	1.6	3.5
<63	68	31	92	98	98	96
<20	/	/	86	85	90	/

/ = niet bepaald.

Figuur 10. Massafractie/ μm van de zandstalen in functie van de diameter.

3.2.1.3 Coulter Counter telling.

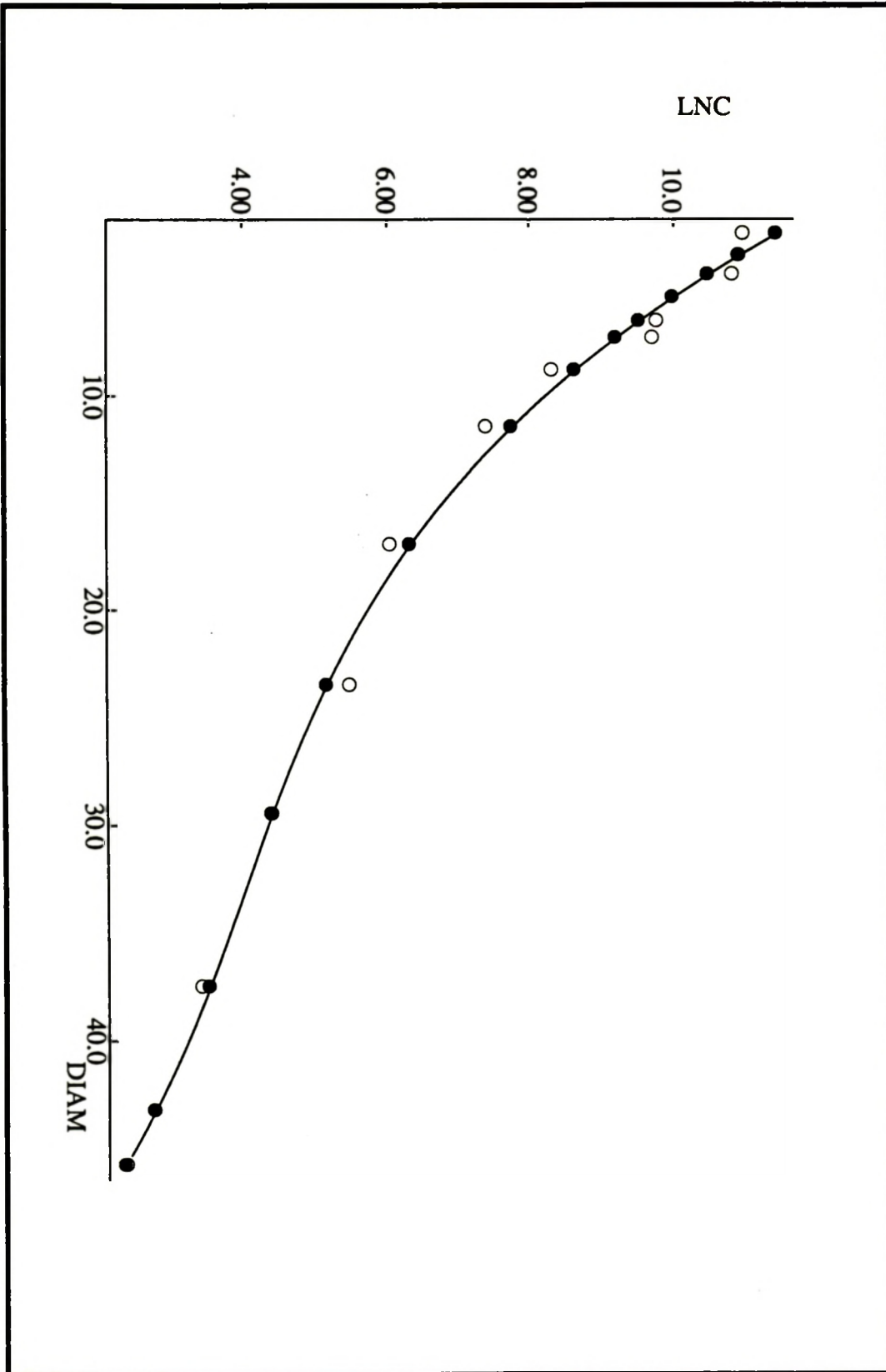
Uit Coulter Counter telling volgt een histogram dat kan worden omgezet tot een aantaldistributie, waarvoor een voorbeeld is gegeven in figuur 11. Door de holle punten (=meetpunten) wordt een tweedegraads-vergelijking gefit (volle punten volgen uit de fit) wat correlatie coëfficiënten opleverde > 0.99

Uitgaande van de veronderstelling dat de deeltjes sferisch zijn wordt een massadistributie bekomen. Figuur 12 geeft de massadistributies weer van alle getelde stalen. Algemeen valt op dat het aantal van de kleinste deeltjes sterk overheerst, maar wanneer de massa in rekening wordt gebracht is dit niet meer het geval. Figuur 13 geeft enkele cumulatieve curven weer.

Tabel 15. Abundantie van de fracties $<63 \mu\text{m}$ en $<20 \mu\text{m}$ voor alle stalen.

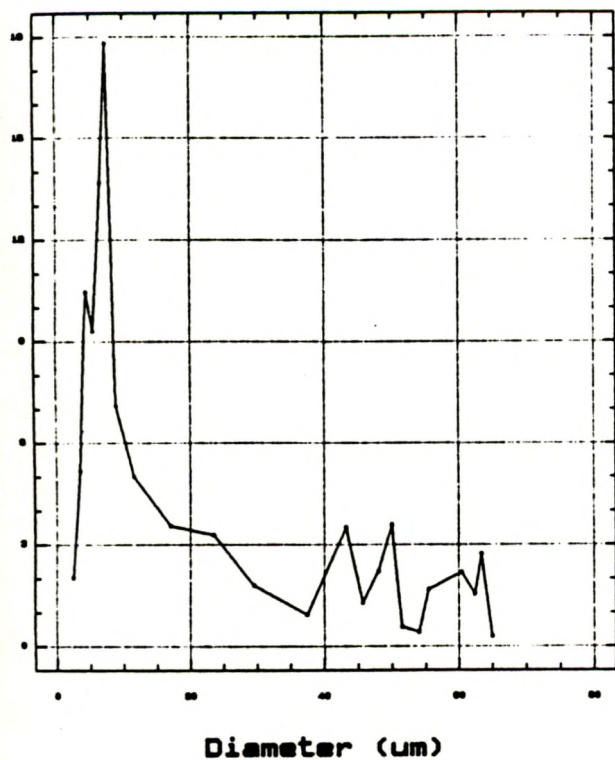
sampling site	dec 87		febr 88		march 88		july 88	
	<63	<20	<63	<20	<63	<20	<63	<20
115	8	8	86	47	14	13	15	14
120	25	18	22	9	5	5	31	27
130	96	81	3	3	83	45	56	40
140	3	3	4	4	/	/	63	30
150	/	/	/	/	7	6	/	/
240	5	5	/	/	/	/	/	/
BOO	/	/	2	2	/	/	17	16
BSC	3	3	3	3	4	4	/	/
545	/	/	3	3	/	/	2	2
630	/	/	1	1	/	/	2	2
640	/	/	2	2	/	/	/	/
800	3	3	/	/	1	1	/	/
S01	4	4	44	35	26	19	59	39
S04	86	39	5	5	5	5	19	17
S07	3	3	2	2	2	2	1	1
S09	2	2	1	1	2	1	2	2
S12	21	18	1	1	2	1	2	2
S15	15	14	5	5	11	10	8	7
S18	10	7	97	84	/	/	11	9
S15b	83	53	44	31	52	41	43	27
S18b	93	74	10	9	28	20	2	2
S22	12	12	5	5	3	3	4	4
ZB2	/	/	/	/	86	76	/	/
ZB3	/	/	/	/	95	86	/	/
BL0	/	/	/	/	96	82	/	/
BL1	/	/	/	/	98	94	/	/
BL2	/	/	/	/	98	90	/	/
NP1	/	/	/	/	53	45	/	/
NP3	/	/	/	/	94	85	/	/
OO1	/	/	/	/	97	89	/	/
OO2	/	/	/	/	88	68	/	/

Figuur 11. Aantal distributie van een Schelde staal S18(2). Diameter (x-as) wordt in μm weergegeven, en het $\ln$ van het aantal deeltjes ($\ln c$) in de y-as.

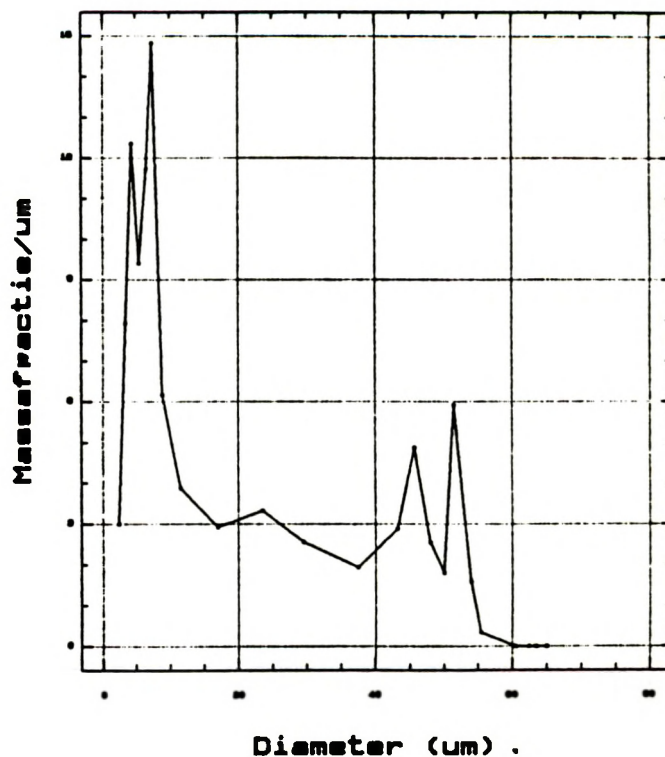


Figuur 12. Massadistributie van de fractie < 45 μm of < 63 μm van alle getelde stalen.

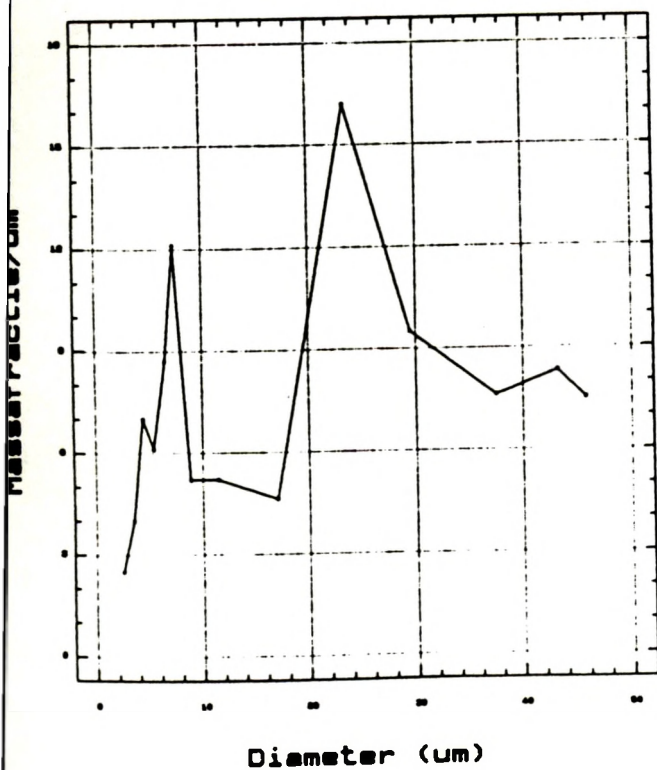
Massadistributie 115(2)



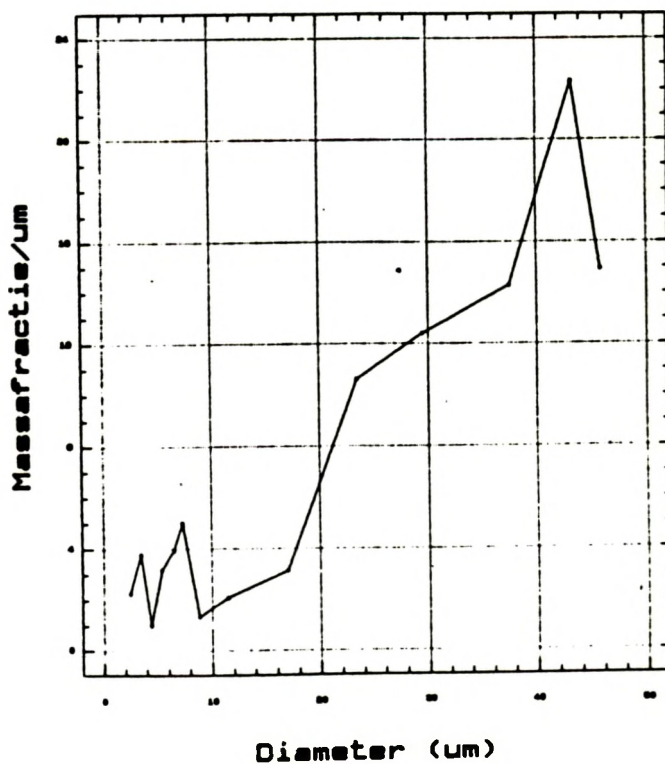
Massadistributie 120 (2)



Massadistributie 130 (2)



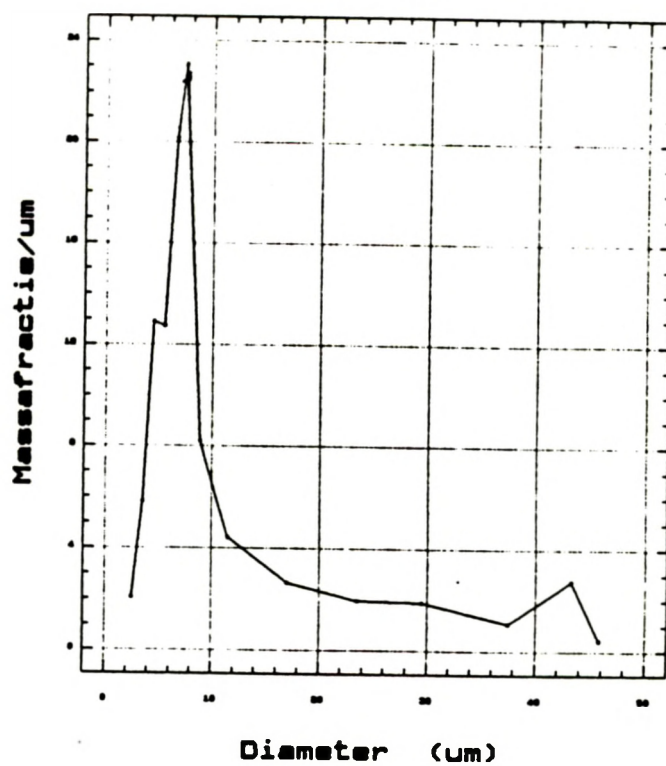
Massadistributie 140 (2)



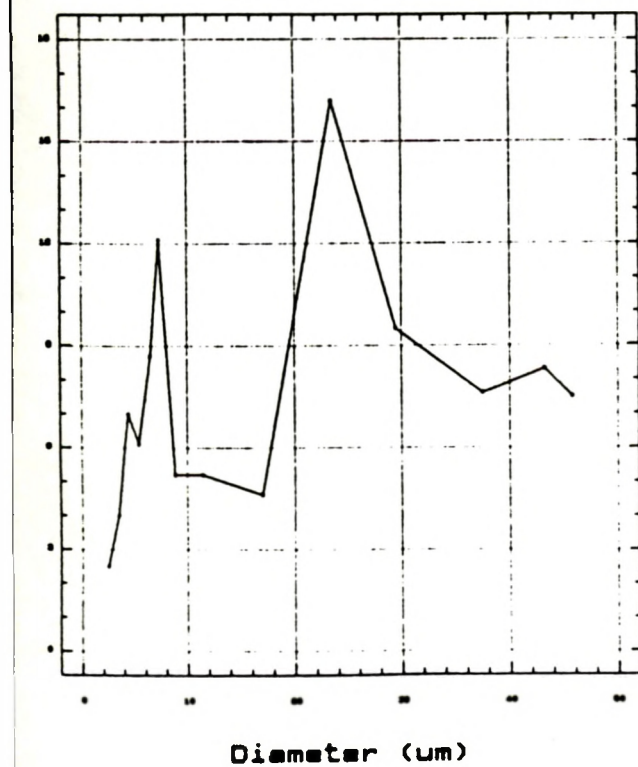
Massedistributie 922 (2)



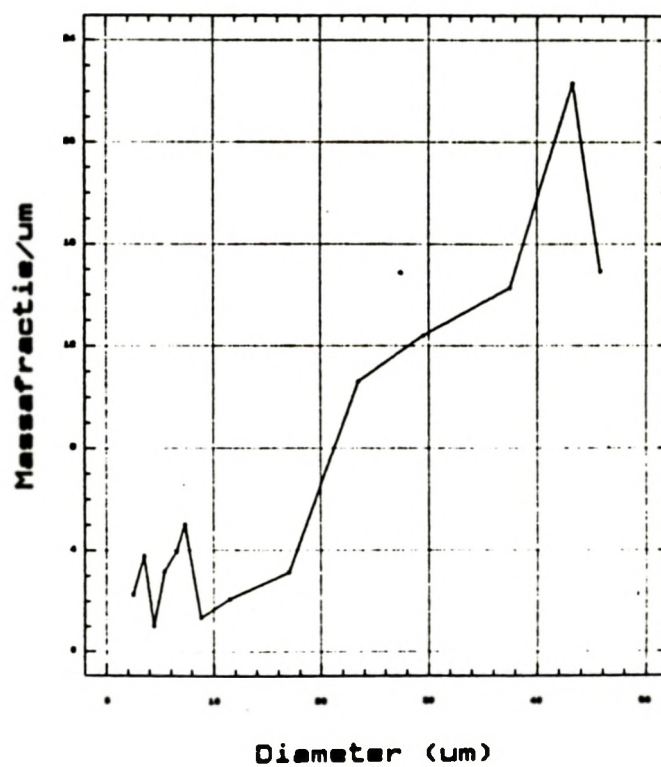
Massedistributie 915 (2)



Massedistributie 130 (2)



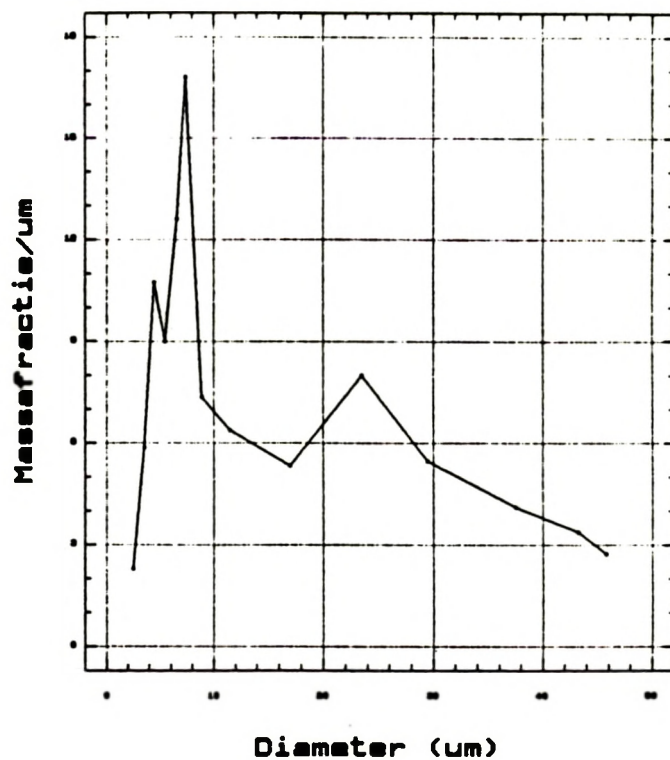
Massedistributie 140 (2)



Massedistributie S15' (1)



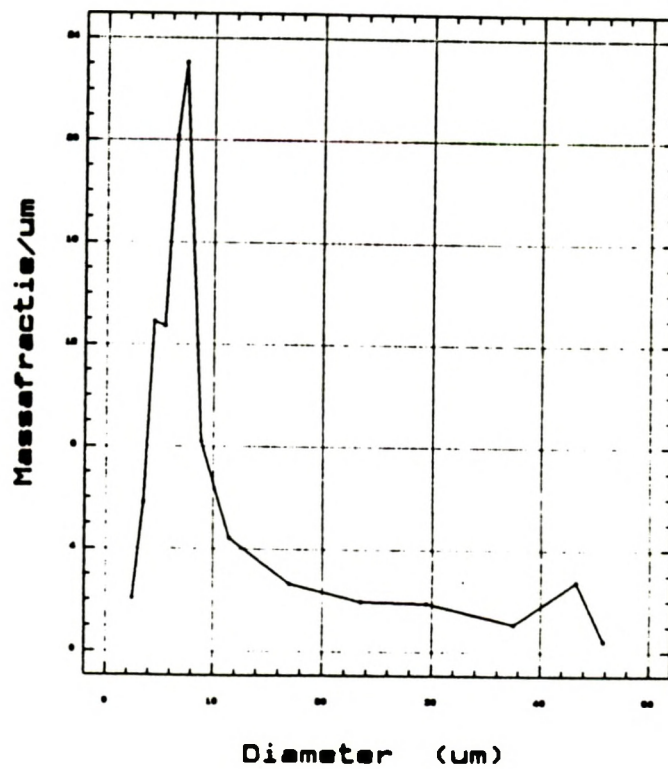
Massedistributie S18 (1)



Massedistributie S22 (2)



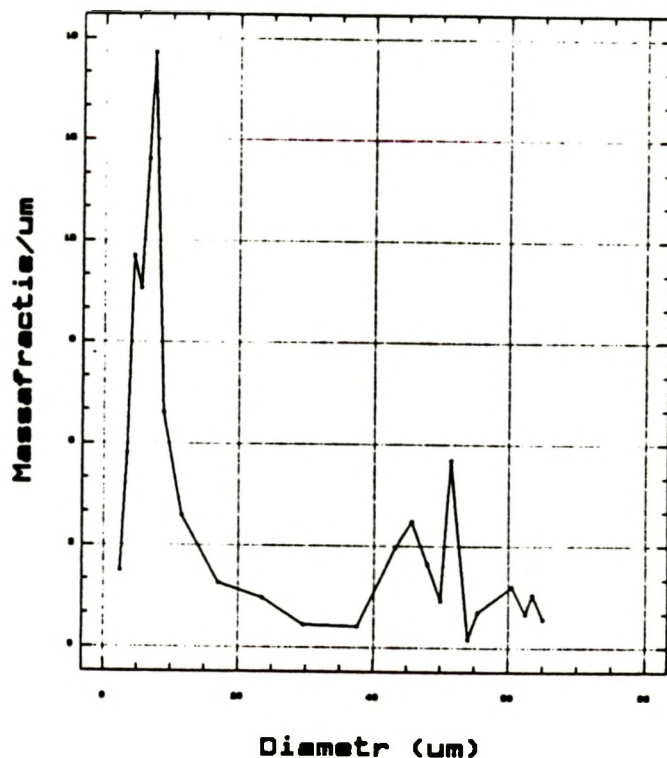
Massedistributie S15 (2)



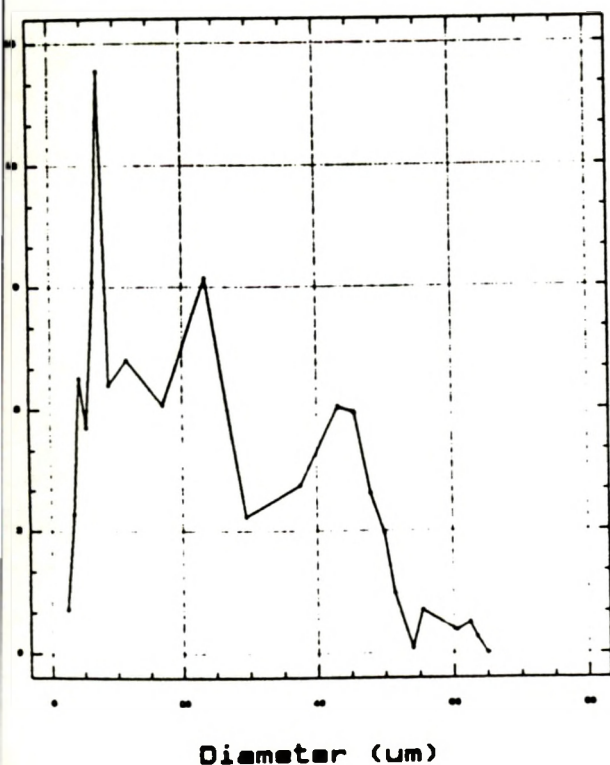
Massedistributie NP3



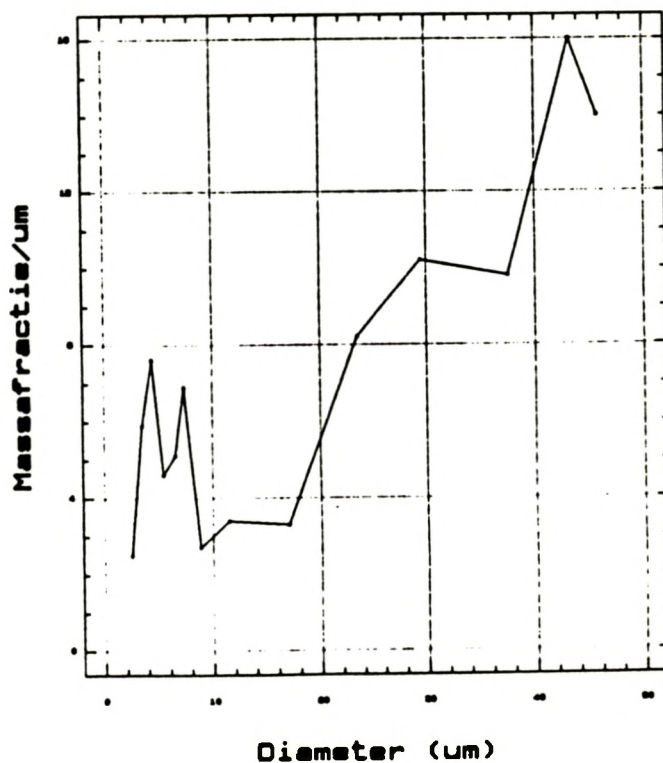
Massedistributie BL2



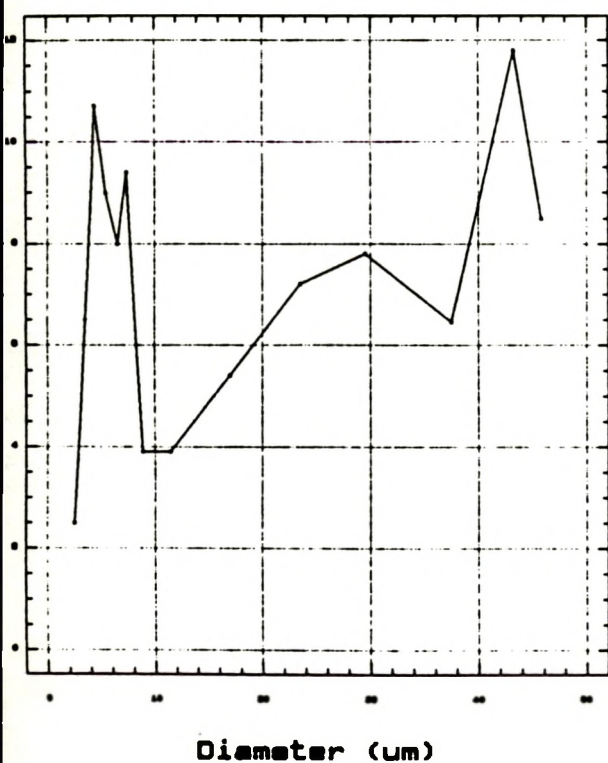
Massedistributie ZB3



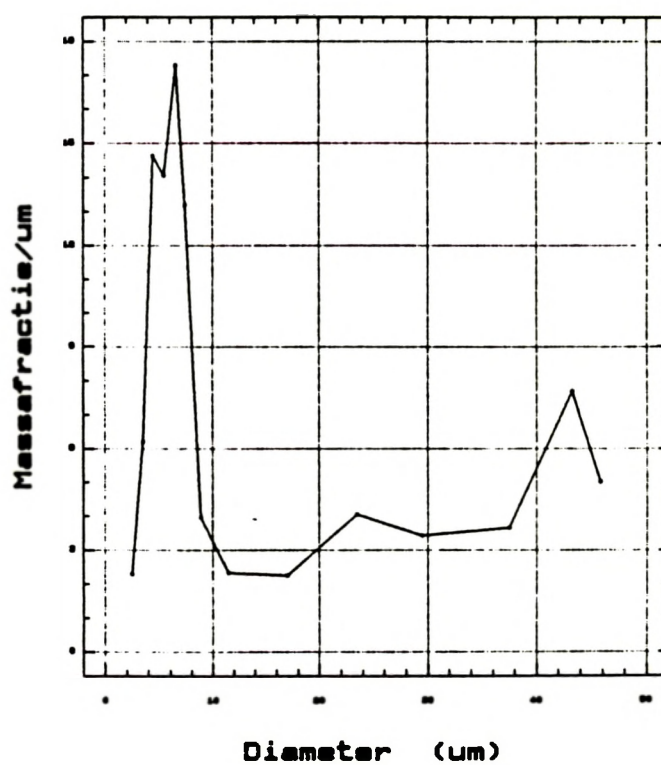
Massedistributie S07



Massedistributie BOOST (2)

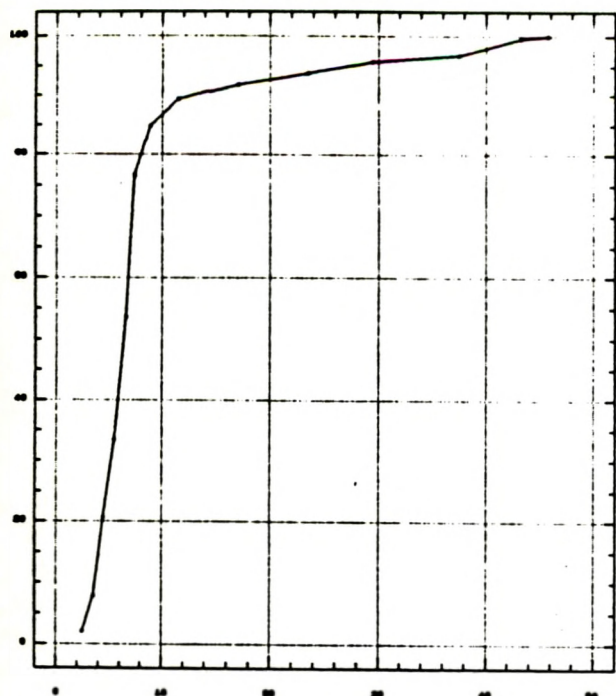


Massedistributie BSCHR (2)



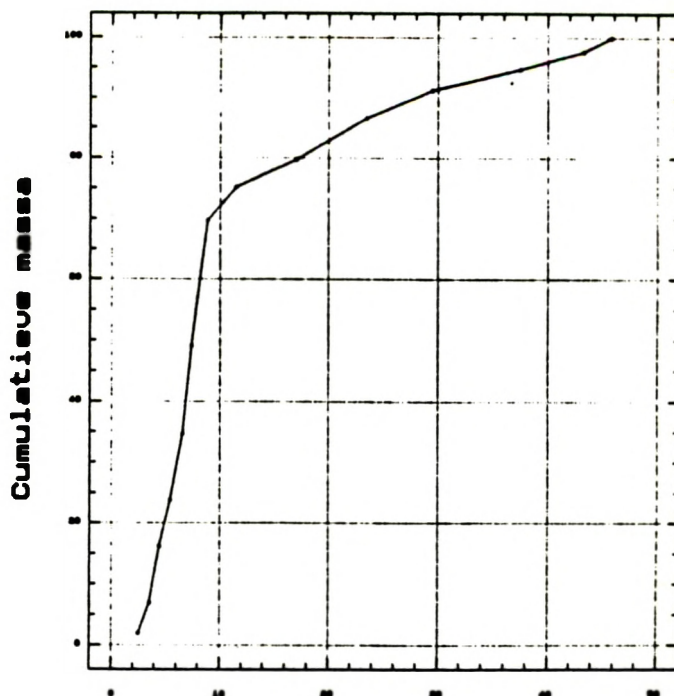
Figuur 13. Cumulatieve curven van enkele verschillende stalen.

Cumulatieve massadistributie S15 (1)



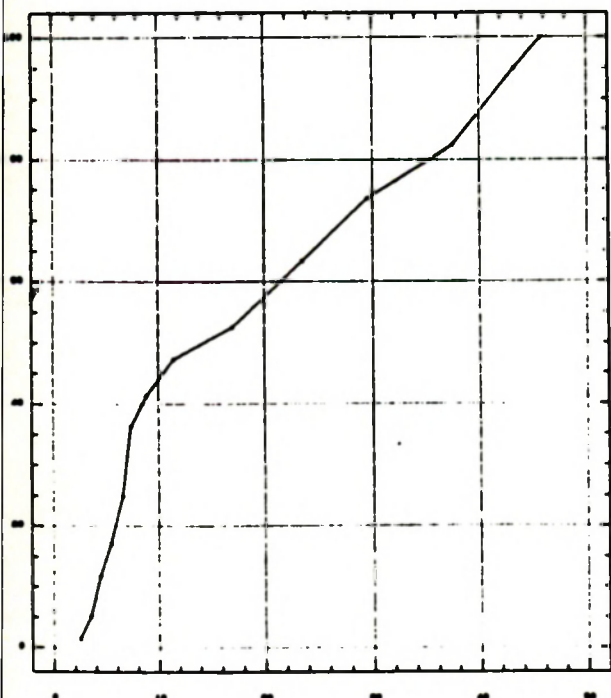
Diameter (µm)

Cumulatieve Massadistributie S16



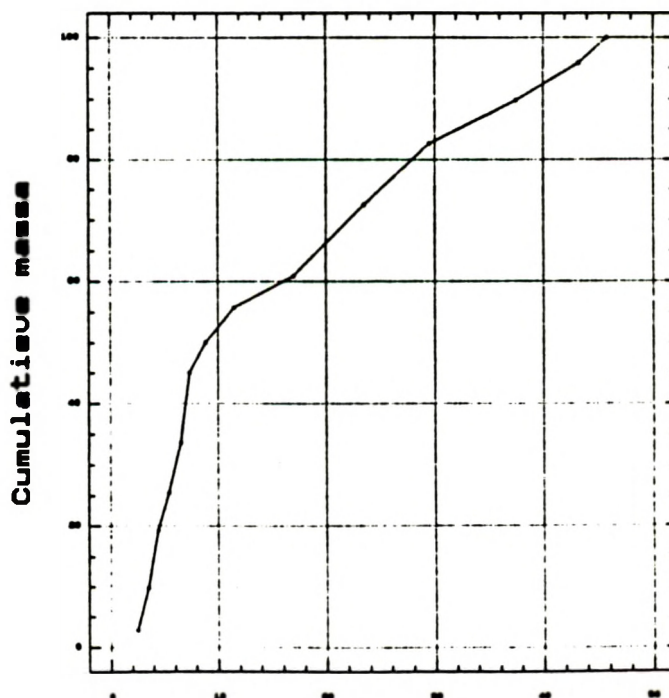
Diameter

Cumulatieve massadistributie S22 (2)



Diameter

Cumulatieve Massadistributie S15' (1)



Diameter (µm)

3.2.2 Chemische Karakterisatie

Tabellen 16 tot en met 24 geven de chemische karakterisatie van de bulkstalen weer.

Tabellen 25 tot en met 33 geven de chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm weer.

Tabellen 34 en 35 geven de chemische karakterisatie van de suspensie stalen 63 μm weer.

Tabel 16. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de Noordzee monsters van campagne 1.

	115	120	130	140	BSCHR	240	640	800
K (%)	0.58	0.87	1.25	0.72	0.54	0.68	0.54	0.56
Ca (%)	2.2	9.4	9.7	2.46	2.66	3.14	0.85	1.36
Ti (ppm)	510	1600	2700	870	540	703	363	394
V (ppm)	30	65	106	40	24	32	42	46
Cr (ppm)	25	62	105	38	19	29	15	14
Mn (ppm)	155	370	760	127	92	125	55	80
Fe XRF (%)	0.63	1.6	3.3	0.49	0.39	0.51	0.34	0.41
AAS	0.63	0.89	1.8	0.46	0.40	0.52	0.27	0.25
Ni XRF (ppm)	3.7	10	19	2	2	3	2	3.5
AAS	5	5	14	2	7	5	5	2
Cu AAS (ppm)	1.7	2.4	4	2.1	0.33	0.74	0.95	0.82
Zn XRF (ppm)	28	63	155	21	27	18	32	11
AAS	30	42	100	16	11	15	11	7
Ga (ppm)	0.6	2	5	1	/	0.5	1	0.8
As (ppm)	/	6	9	5	/	4	4	4
Br (ppm)	7.4	24	78	1	3	2	1.5	1.8
Rb (ppm)	40	52	91	38	34	43	40	40
Sr (ppm)	146	458	460	132	184	186	87	128
Y (ppm)	13	21	30	13	15	13	8	9
Zr (ppm)	78	165	222	151	252	181	42	46
Pb AAS (ppm)	16	18	26	5	7	7	2	5
Hg (ppb)	35	49	129	<5	<5	7	<5	<5
Cd (ppb)	107	186	494	81	36	44	8	151
Org C (equi KMnO ₄)	0.37	0.76	3.24	0.16	0.12	1.22	0.4	0.97
fractie < 63 µm (%)	8	25	96	3	3	5	2	2.5
CaCO ₃ (%)	4	17	20	4	5	6	3	4
H ₂ O (%)	26	33	67	18	18	24	15	17

Tabel 17. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de
Schelde monsters van campagne 1.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K (%)	0.80	0.50	0.45	0.74	0.71	0.84	1.13	1.27	1.35	0.8
Ca (%)	2.0	5.4	0.54	1.11	5.1	6.7	4.12	4.2	4.0	2.17
Ti (%)	0.13	250*	397*	742*	0.11	911	0.59	0.48	0.36	649
V (*=ppm) (ppm)	42	29	26	40	170	77	104	144	163	54
Cr (ppm)	57	59	45	40	170	77	251	409	295	78
Mn (ppm)	151	271	59	104	1100	237	730	806	1200	206
Fe XRF (ppm)	0.87	1.45	0.79	0.91	8.11	1.95	3.42	4.47	3.7	2.39
AAS	1.11	2.94	0.78	0.85	8.5	1.84	4.86	1.64	3.65	2.39
Ni XRF (ppm)	2.5	8	1.4	3	10	8	19	38	25	10
AAS	6	69	2	4	7	9	148	8	25	10
Cu AAS (ppm)	1.2	24	0.77	6.7	4.1	12	282	9	61	16
Zn XRF (ppm)	22	55	17	40	132	123	373	861	852	249
AAS	23	83	15	22	65	131	724	133	461	349
Ga (ppm)	1	/	1	/	/	19	8	5	3	/
As (ppm)	4	9	5	/	27	4	10	28	33	17
Br (ppm)	24	6	2.5	2.5	19	/	20	21	34	4.5
Rb (ppm)	44	29	29	42	39	43	75	93	111	45
Sr (ppm)	133	415	58	114	325	520	264	267	291	136
Y (ppm)	18	14	9.6	18	/	18	77	66	54	21
Zr (ppm)	445	43	103	270	212	230	2900	2200	586	101
Pb AAS (ppm)	12	26	7	9	26	58	207	30	132	85
Hg (ppb)	<5	/	<5	<5	172	127	670	1620	1030	29
Cd (ppb)	63	184	17	166	512	1560	12360	1001	7916	2780
Org C (equi KMnO ₄)	0.52	/	0.27	0.11	2.17	0.83	3.16	1.58	5.33	0.91
fractie <63µm (%)	4	86	3	3	21	15	83	10	93	12
CaCO ₃ (%)	10	11	7	6	13	/	19	12	18	11
H ₂ O (%)	22	26	19	19	28	38	65	42	73	15

Tabel 18. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de Noordzee monsters van campagne 2.

	115	120	130	140	630	640	545	800	BSCHR	BOOST
K (%)	0.96	0.65	0.64	0.54	0.41	0.55	0.55	/	0.45	0.52
Ca (%)	5.55	5.75	3.91	2.14	3.86	2.08	0.88	/	1.43	3.83
Ti (%)	0.19	808*	531*	670*	378*	469*	615*	/	480*	542*
V (*=ppm) (ppm)	72	32	23	29	24	33	36	/	24	25
Cr (ppm)	69	24	16	23	15	20	30	/	15	24
Mn (ppm)	415	173	155	121	60	80	71	/	80	114
Fe XRF (%)	1.76	0.78	0.51	0.46	0.37	0.41	0.42	/	0.34	0.47
AAS	2.85	0.58	0.51	1.45	0.47	0.29	0.30	0.45	0.41	0.39
Ni XRF (ppm)	12	4	3	2	2	3	3	/	2	4
AAS	20	2	2	3	2	2	2	4	2	1
Cu AAS (ppm)	14	2	0.4	0.6	0.3	0.68	0.5	1	0.7	0.5
Zn XRF (ppm)	87	36	20	17	12	11	12	/	8	19
AAS	156	23	16	19	6	7	6	10	9	10
As (ppm)	/	4	6	/	/	/	/	/	/	/
Br (ppm)	47	10	3	2	4	4	4	/	3	5
Rb (ppm)	69	43	41	37	30	36	38	/	39	35
Sr (ppm)	291	303	207	126	280	146	80	/	113	228
Y (ppm)	26	15	12	15	15	10	13	/	13	16
Zr (ppm)	245	175	112	115	94	93	146	/	204	110
Pb AAS (ppm)	67	9	13	10	6	10	9	9	18	10
Hg (ppb)	372	263	/	17	23	162	22	/	/	47
Cd (ppb)	710	100	50	94	30	<5	16	<5	26	25
Org C (equi KMnO ₄)	1.88	0.55	2.12	0.93	0.14	0.16	0.13	/	0.63	0.18
Fractie <63 µm (%)	86	22	3	4	1	2	3	/	3	2
CaCO ₃ (%)	24	14	10	9	15	4	5	9	8	7
H ₂ O (%)	68	42	23	21	13	19	19	18	19	17

Tabel 19. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de
Schelde monsters van campagne 2.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K (%)	0.85	/	0.42	0.56	0.49	0.84	0.98	1.39	1.01	0.87
Ca (%)	5.15	/	0.36	0.52	0.83	5.13	4.46	4.3	3.06	2.08
Ti (%)	0.22	/	905*	757*	454*	763*	0.47	0.32	0.11	583*
V (*=ppm) (ppm)	82	/	47	37	29	53	103	148	104	51
Cr (ppm)	82	/	63	28	29	74	168	264	171	79
Mn (ppm) (#=%)	361	/	80	92	80	185	525	0.11#	376	187
Fe (XRF (%) AAS	1.75	/	0.88	0.72	0.73	2.07	2.4	4.9	3.31	2.24
	1.55	1.42	1.09	0.79	0.89	2.14	2.23	5.45	2.09	2.65
Ni XRF (ppm) AAS	8	/	2	2.3	4.5	4	10.3	39.2	15	6.4
	9	5	2	4	3	4	11	41	5	6
Cu AAS (ppm)	3	3.5	0.3	0.3	2	0.2	21	127	4	6
Zn XRF (ppm) AAS	60	/	31	19	32	35	221	596	267	150
	70	184	19	18	27	29	182	740	101	453
As (ppm)	/	/	/	4	/	10	/	16	15	12
Br (ppm)	19	/	3	1	3	3	11	32	9	2.0
Rb (ppm)	54	/	29	35	35	45	57	103	60	46
Sr (ppm)	241	/	56	67	92	382	281	293	214	171
Y (ppm)	24	/	16	12	13	15	54	53	18	16
Zr (ppm)	806	/	158	177	98	99	0.26#	252	173	123
Pb AAS (ppm)	24	10	6	6	13	12	73	178	23	86
Hg (ppb)	31	62	162	5	/	390	<5	1056	327	73
Cd (ppb)	432	511	33	47	102	43	2885	13037	600	1280
Org C (equi KMnO ₄) fractie < 63 µm (%) CaCO ₃ (%)	3.07	0.57	0.03	0.82	0.28	/	0.73	2.52	1.75	0.48
	44	5	2	1	1	5	97	44	10	5
	/	28	4	2	3	3	/	20	7	5
H ₂ O (%)	44	18	19	18	20	37	34	0	25	26

Tabel 20. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de
Noordzee van campagne 3

	115	120	130	150	BOOST*	BOOST	BSCHR	800
K (%)	0.75	0.57	0.95	0.57	1.2	1.23	0.56	0.33
Ca (%)	7.7	4.5	9.63	1.57	9.5	10.7	10	1.21
Ti (%)	827*	504*	0.18	848	0.25	0.26	358*	208*
V (*=ppm) (ppm)	36	32	51	17	86	79	19	29
Cr (ppm)	31	24	52	32	91	114	12	7
Mn (ppm)	154	104	426	124	665	780	118	49
Fe XRF (%)	0.87	0.48	1.46	0.55	2.34	2.8	0.46	0.35
AAS	0.57	0.51	1.44	0.36	1.4	2.0	0.32	0.29
Ni XRF (ppm)	6.7	4.1	9.6	2.2	19	20	2.32	2.9
AAS	3.8	3.0	10	2.5	13	22	1.7	2
Cu AAS (ppm)	2.1	2.7	6.1	1.0	9	16	1.1	0.7
Zn XRF (ppm)	43	17	89	16	170	218	13	6.7
AAS	28	20	96	12	112	208	7	4.5
As (ppm)	/	/	/	3.1	/	/	6.4	5.6
Br (ppm)	20	4.6	23	2.7	38	43	2	0.8
Rb (ppm)	50	38	59	36	85	102	34	27
Sr (ppm)	328	165	504	116	459	532	605	115
Y (ppm)	16	11	26	11	28	35	13	7
Zr (ppm)	130	77	234	225	238	181	41	43
Pb AAS (ppm)	12	7	21	5	45	71	4	4
Hg (ppb)	374	10	287	<5	460	812	<5	<5
Cd (ppb)	110	81	492	38	719	442	13	4
Org C (equi KMnO ₄)	1.28	0.87	0.98	1.82	1.83	1.60	0.55	0.85
iractie <63 µm (%)	14	5	85	7	74	92	4	1
H ₂ O (%)	23	31	46	23	48	48	27	8

Tabel 21. Chemische karakterisatie van de bulk stalen an de Schelde monsters van campagne 3.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18b	S22-1	S22-2
K (%)	0.88	0.39	0.30	0.58	1.00	0.90	1.10	1.00	0.83	0.91
Ca (%)	2.84	3.9	0.29	0.53	3.94	2.24	4.7	5.9	1.21	1.35
Ti (%)	0.14	405*	157*	321*	0.2	728*	0.19	0.18	367*	295*
V (ppm)	44	51	21	26	72	40	63	41	54	63
Cr (ppm)	72	57	20	21	97	67	169	114	87	92
Mn (ppm)	285	288	37	46	392	214	520	272	252	191
Fe XRF (%)	1.6	1.8	0.53	0.56	2.02	3.3	3.11	2.1	2.59	3.5
AAS	1.4	1.4	0.49	0.58	/	3.7	2.6	2.2	2.29	/
Ni XRF (ppm)	5	8	1.9	2.1	9.4	5.9	18	10	5.4	9
AAS	6	6	0.9	1.5	/	6.4	17	15	5.4	/
Cu AAS (ppm)	3.6	5	0.9	0.7	/	1.5	46	32	4.1	/
Zn XRF (ppm)	44	98	9	17	136	30	346	230	159	340
AAS	44	102	7	13	/	27	401	276	222	/
As (ppm)	6	10	2.7	/	7	15	33	12	?	15
Br (ppm)	12	1.7	0.5	1.6	19	2.1	13	4.6	/	2
Rb (ppm)	53	24	21	36	60	49	63	58	43	46
Sr (ppm)	179	235	36	64	268	208	379	188	106	94
Y (ppm)	17	23	6.0	9.3	15	26	33	23	15	9
Zr (ppm)	450	59	31	76	642	97	403	557	115*	37
Pb AAS (ppm)	17	6	3.5	6.3	/	6	101	50	61	/
Hg (ppb)	51	30	<5	<5	/	<5	1400	328	70	70
Cd (ppb)	212	500	11	12	/	39	14009	3056	1124	1098
Org C (equi KMnO ₄)	2.51	1.76	0.02	1.42	1.06	0.55	4.32	3.51	0.33	0.40
fractie <63 µm (%)	26	5	2	2	30	11	52	28	3	4
H ₂ O (%)	42	27	18	19	43	22	42	38	20	20

Tabel 22. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van Noordzee monsters van campagne 4.

	115	120	130	140	BOOST	702	545	630
K (%)	0.48	0.79	0.80	0.92	0.59	0.87	0.54	0.44
Ca (%)	3.13	7.6	7.8	8.6	3.57	6.5	1.95	7.9
Ti (%)	0.05	0.20	0.18	0.23	0.07	0.21	0.03	0.02
V (ppm)	32	40	50	52	33	47	35	27
Cr (ppm)	32	66	53	69	26	71	13	13
Mn (ppm)	97	282	340	455	170	430	57.6	214
Fe XRF (%)	0.55	1.2	1.3	1.54	0.63	1.6	0.33	0.67
AAS	0.59	1.12	1.06	1.41	0.36	0.95	0.26	0.30
Ni XRF (ppm)	3.9	6.4	8.3	10.2	3.8	13	3.3	4.1
AAS	4.1	6.8	6.9	9.5	2.2	6.4	2.3	2.7
Cu AAS (ppm)	1.6	3.5	3.8	5.4	0.9	3.2	0.9	0.7
Zn XRF (ppm)	22	54	64	78	25	75	7.9	12
AAS	26	56	58	78	7	47	7	6
As (ppm)	/	(8)	5.8	/	3.3	/	(5.5)	13
Br (ppm)	15	23	21.8	37	5.7	36	2.2	2.38
Rb (ppm)	45	51	57	60	37.8	62	39	26
Sr (ppm)	200	300	326	448	219	343	101	470
Y (ppm)	12	19.6	21	26	11.5	25	8.8	8.9
Zr (ppm)	101	515	211	324	178	324	44	55
Pb AAS (ppm)	11	17	18	19	2	13	5	5
Hg (ppb)	37	86	119	181	14	112	<5	<5
Cd (ppb)	47	202	251	371	36	217	6	6
Org C (equi KMnO ₄)	0.24	1.9	2.4	/	0.11	/	1.92	1.45
fractie <63 μ m (%)	15	31	56	63	17	80	2	2
H ₂ O (%)	25	51	45	58	26	49	19	19

Tabel 23. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de Schelde monsters van campagne 4.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K (%)	0.94	0.74	0.20	0.54	0.57	0.81	0.96	0.94	0.76	0.88
Ca (%)	6.3	2.2	1.2	0.49	1.1	3.6	4.7	2.1	1.46	3.9
Ti (%)	0.20	0.07	162*	671*	723*	0.10	0.27	0.23	910*	504*
V (*=ppm) (ppm)	45	65	17	44	38	61	71	111	43	48
Cr (ppm)	84	73	27	28	39	74	133	129	88	67
Mn (ppm)	476	225	40	88	104	203	907	216	120	490
Fe XRF (%) AAS	1.6 1.45	1.8 1.44	0.45 0.32	0.76 1.04	0.93 0.38	1.62 1.42	2.23 1.83	2.12 1.83	1.84 1.70	2.32 1.93
Ni XRF (ppm) AAS	11 19	4.8 3.8	1.9 0.9	2.1 2.1	1.9 2.3	7 6.3	11.4 17	4.3 5.5	4.4 3.9	7 3.7
Cu AAS (ppm)	10	2.7	0.7	0.8	1.1	8	30	9.4	1.9	4.2
Zn XRF (ppm) AAS	90 103	47 46	14 12	15 14	28 17	99 83	229 244	86 100	70 76	240 290
As (ppm)	/	5	2	3	5.2	6	9.4	3.2	8.3	11
Br (ppm)	43	10	0.71	/	1.2	4	9.6	1.3	5	3.8
Rb (ppm)	71	42	14	36	34.2	47	56	49	43	43
Sr (ppm)	368	182	79	64	89	211	261	142	118	302
Y (ppm)	27	123	6.7	8.5	10.5	15	37	21.3	15	15
Zr (ppm)	275	205	45	137	113	161	1550	1150	256	96
Pb AAS (ppm)	27	13	2	9	2	18	49	21	11	31
Hg (ppb)	217	34	<5	<5	<5	94	475	70	20	37
Cd (ppb)	1104	245	16	21	101	1660	4242	1008	336	1445
Org C. (equi KMnO ₄) fractie	3.47	0.42	1.51	0.12	0.11	1.07	1.07	2.2	0.71	2.23
<63 µm (%)	59	19	1	2	2	8	43	11	2	4
H ₂ O (%)	60	24	18	19	19	25	50	33	25	20

Tabel 24. Chemische karakterisatie van de bulk stalen van de binnenhavens.

	ZB2	ZB3	OOST2	OOST1	NP1	NP2	BLO	BL1	BL2
K (%)	1.24	1.25	0.87	1.16	0.95	1.35	1.36	1.35	1.23
Ca (%)	8.28	8.55	11.3	8.99	9.90	10.3	9.43	11.6	9.6
Ti (ppm)	2500	2440	1762	2389	1615	2410	2690	2805	2525
V (ppm)	85	98	50	93	61	83	95	91	95
Cr (ppm)	103	112	69	117	73	101	117	117	98
Mn (ppm)	760	640	460	459	324	523	770	768	797
Fe XRF (%)	2.7	3.0	1.97	2.9	1.68	2.85	3.04	3.01	2.94
AAS	2.64	3.08	2.06	3.17	1.34	3.03	3.10	2.95	2.86
Ni XRF (ppm)	24	26	18	26	13	27	24	26	25
AAS	20	21	16	27	10	22	24	20	19
Cu AAS (ppm)	14	15	12	68	53	11	17	9	9
Zn XRF (ppm)	150	190	142	295	109	148	171	188	167
AAS	146	194	137	320	82	149	187	176	164
Br (ppm)	83	71	184	85	63	54	99	108	89
Rb (ppm)	101	110	73	104	71	115	113	109	111
Sr (ppm)	390	434	560	420	487	463	461	509	497
Y (ppm)	34	32	28	32	35	33	37	32	32
Pb (ppm)	63	72	42	90	28	59	68	53	54
Hg (ppb)	367	509	514	277	300	332	413	332	465
Cd (ppb)	695	898	1020	2339	433	407	707	891	763
Org C (equi KMnO ₄)	3.23	6.25	3.05	2.11	3.62	3.87	3.35	2.69	2.77
fractie < 63 µm (%)	86	95	97	88	53	94	96	98	98
CaCO ₃ (%)	28	37	41	35	35	41	33	38	33
H ₂ O (%)	70	62	61	65	67	77	46	57	69

Tabel 25. Chemische karakterisatie van de fractie <63 μm van de Noordzee stalen van campagne 1. Indien niet anders vermeld zijn de concentraties in ppm gegeven.

	115	120	130	140	BSCHR	240	640	800
K %	1.38	1.21	1.19	0.96	1.41	1.11	1.06	1.22
Ca %	9.8	12.5	10.5	10.6	12.0	10.6	9.0	10.0
Ti %	0.30	0.27	0.27	0.23	0.19	0.23	0.23	0.25
V	120	80	83	68	114	91	115	118
Cr	118	72	73	133	124	108	115	116
Mn	0.12#	583	670	706	428	650	510	746
Fe %	3.89	2.74	2.83	2.91	4.15	3.2	3.1	4.0
Ni	22	18	18	15	19	16	34	38
Cu	11	11	11	11	17	7	11	17
Zn	203	118	160	213	508	550	595	231
Ga	6.5	4	6	5	3	3	5	8
As	18	4	20	15	13	18	28	41
Br	11	5	9	1	3	4	8	4
Rb	99	70	98	70	98	80	93	101
Sr	475	553	548	623	860	715	688	602
Y	33	27	32	44	35	33	40	35
Zr	260	173	179	550	700	577	800	266
Pb	140	50	50	70	160	48	52	76

= %

Tabel 26. Chemische karakterisatie van de fracties < 63 μm van de Schelde stalen van campagne 1. Indien niet anders vermeld zijn de concentraties in ppm gegeven.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K %	2.2	1.55	1.76	1.11	0.97	1.3	1.23	1.53	1.18	1.81
Ca %	5.0	1.7	6.0	8.9	7.96	10.0	4.92	3.26	4.12	3.19
Ti %	0.25	0.43	0.32	0.25	0.23	0.24	0.48	0.50	0.41	0.28
V	176	138	163	103	162	110	170	238	150	188
Cr	270	150	199	134	213	190	228	318	268	242
Mn	760	313	0.1#	753	0.18#	900	830	0.11#	840	948
Fe %	7.2	3.34	5.2	4.7	9.86	6.0	3.85	6.23	4.42	7.1
Ni	28	22	19	17	31	30	22	35	38	54
Cu	23	40	13	19	40	65	63	97	115	135
Zn	276	156	154	180	325	705	393	804	760	0.18#
Ga	8	7	6	/	/	3	5	7	4	8
As	45	38	10	16	40	85	12	39	15	95
Br	7	12	8	7	11	5	1	2	2	
Rb	135	104	115	85	85	97	78	115	96	120
Sr	351	160	417	613	553	809	280	213	273	248
Y	39	38	42	44	50	43	67	52	56	38
Zr	202	0.14#	0.18#	0.13#	173	162	0.21#	399	961	213
Pb	95	36	120	66	108	175	130	240	282	964

= %

Tabel 27. Chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm van de Noordzee stalen van campagne 2. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in pmm gegeven.

	115	120	130	140	630	640	545	BSCHR	BOOST
K %	1.4	1.3	1.05	1.2	0.74	0.83	0.87	1.28	0.98
Ca %	11.3	14.2	11.2	14.4	15.2	10.2	10.5	11.7	12.8
Ti %	0.29	0.23	0.18	0.14	0.12	0.15	0.18	0.14	0.16
V	87	81	141	79	89	81	90	109	110
Cr	108	123	155	109	80	74	98	150	104
Mn	796	700	0.34#	667	313	320	564	0.11#	0.15#
Fe %	3.23	3.65	5.95	3.47	2.92	2.4	3.1	6.17	2.3
Ni	25	17	25	16	24	25	30	65	20
Cu	14	15	12	8	10	9	18	12	18
Zn	168	230	390	200	90	77	101	161	100
Ga	6	7	/	3	3	/	5	/	/
As	54	12	48	14	38	20	27	24	23
Br	13	10	4	2	9	8	8	5	10
Rb	112	108	91	80	68	77	102	92	90
Sr	560	820	819	835	0.14#	1602	771	733	0.1#
Y	32	38	41	32	30	35	38	38	53
Zr	210	133	83	185	74	70	63	66	74
Pb	76	107	287	102	48	42	90	78	50

Tabel 28. Chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm van de Schelde stalen van campagne 2. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in ppm weergegeven.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K %	1.6	0.94	2.0	1.9	1.06	0.87	1.37	1.53	1.9	1.5
Ca %	6.5	11.1	5.4	5.9	11.4	16.2	6.4	4.9	6.4	7.0
Ti %	0.27	0.17	0.17	0.24	0.19	0.12	0.29	0.32	0.23	0.20
V	144	114	168	164	127	132	115	177	170	130
Cr	173	142	276	306	169	193	208	209	257	210
Mn	673	0.3#	483	766	666	849	0.12#	0.13#	914	0.11
Fe %	5.7	6.2	7.2	8.9	6.0	7.7	5.6	5.9	7.46	7.36
Ni	22	30	16	34	25	19	45	55	46	82
Cu	35	24	16	29	24	14	117	126	78	92
Zn	622	370	206	265	367	116	778	780	830	0.21#
Ga	4	/	/	/	/	/	6	7	3	5
As	37	36	20	/	40	83	36	30	42	60
Br	6	29	6	21	6	5	5	3	2	3
Rb	95	77	141	168	93	71	112	129	128	100
Sr	431	729	387	460	852	0.14#	434	355	446	480
Y	45	72	46	86	70	37	56	60	48	40
Zr	0.16#	97	118	125	100	61	201	141	420	148
Pb	125	121	66	155	133	50	198	226	188	227

= %

Tabel 29. Chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm Noordzee stalen van campagne 3. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in ppm gegeven.

	115	120	130	150	OOST*	OOST	BSCHR	800
K %	1.18	1.35	1.31	1.15	1.2	1.3	2.0	0.78
Ca %	14.7	13.4	14.8	8.8	10	10	5.0	9.05
Ti %	0.24	0.27	0.29	0.23	0.30	0.28	0.37	0.16
V	80	109	85	67	102	94	207	87
Cr	81	114	78	99	80	105	161	56
Mn	437	629	749	547	740	790	546	286
Fe %	2.8	3.5	2.6	2.7	2.6	2.8	5.2	2.2
Ni	21	21	18	13	18	23	26	22
Cu	15	11	10	8	17	24	15	6
Zn	165	188	143	119	179	224	119	69
As	16	6	11	7	14	11	33	35
Br	5	5	5	3	7	17	11	
Rb	92	100	64	82	87	99	158	66
Sr	720	790	656	542	484	495	377	727
Y	35	44	30	29	31	32	43	30
Zr	157	680	210	440	347	225	204	894
Pb	92	100	64	82	87	99	158	66

Tabel 30. Chemische karakterisatie van de fracties < 63 μm van Schelde stalen van campagne 3. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in ppm weergegeven.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18b	S22*	S22**
K %	1.4	1.6	2.5	1.1	1.2	1.2	1.16	1.4	1.9	2.55
Ca %	8.8	6.4	4.3	5.9	5.2	7.7	4.8	3.8	7.0	6.83
Ti %	0.31	0.32	0.19	0.2	0.32	0.26	0.35	0.38	0.19	0.15
V	90	176	198	181	92	250	119	147	169	176
Cr	99	241	373	323	128	288	185	210	283	322
Mn	762	0.19@	745	873	676	0.17@	865	797	897	805
Fe %	2.89	9.95	10.2	10.0	3.3	12.8	4.3	4.3	8.9	10.6
Ni	19	45	22	32	18	26	27	44	45	38
Cu	13	54	10	16	32	14	61	88	78	47
Zn	151	514	200	255	227	84	502	846	0.19@	0.14@
As	18	90	29	30	10	97	39	19	50	32
Br	6	6.5	5.9	7	2	7	2	2	8	5
Rb	96	119	73	158	81	93	87	100	114	139
Sr	432	385	172	467	340	633	313	270	465	468
Y	32	55	363	44	42	36	44	47	44	35
Zr	381	221	44	119	441	108	447	457	0.12@	532
Pb	71	120	235	119	75	54	189	193	455	1000

* = ppm

@ = %

Tabel 31. Chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm van de Noordzee stalen van campagne 4. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in ppm weergegeven.

	115	120	130	140	BOOST	702	545	630
K %	1.03	1.31	1.0	1.0	1.23	1.2	1.6	1.23
Ca %	11.7	11.6	16	9.6	10.5	9.1	11	10.9
Ti %	0.23	0.24	0.36	0.27	0.24	0.31	0.28	0.24
V	72	77	71	52	72	71	120	72
Cr	75	84	58	87	75	112	203	75
Mn	437	505	488	561	650	707	604	650
Fe %	2.5	2.76	1.8	1.89	2.7	2.6	3.86	2.7
Ni	15	22	11	15	20	31	38	20
Cu	13	11	7	12.9	13	19	11	13
Zn	144	161	74	107	140	140	145	140
As	13	22	16	/	15	13	18	15
Br	4	4	2.6	11	6	14	7	6
Rb	83	101	59	72	95	91	130	95
Sr	653	566	513	417	535	430	660	535
Y	36	27	297	33	63	32	38	63
Zr	627	94	33	300	150	341	960	150
Pb	52	42	30	45	54	49	72	54

Tabel 32. chemische karakterisatie van de fractie <63 van de Schelde stalen van campagne 4. Indien niet anders vermeld zijn de resultaten in ppm weergegeven.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K %	1.27	1.17	1.15	2.23	1.8	1.6	1.2	1.26	1.13	1.7
Ca %	9.3	7.6	8.0	5.3	7.5	6.7	5.1	5.5	8.88	10.9
Ti %	0.30	0.26	0.32	0.27	0.31	0.25	0.32	0.31	0.29	0.14
V	97	81	87	168	171	115	110	135	68	146
Cr	118	105	137	275	302	210	170	221	78	255
Mn	792	725	574	875	664	740	820	804	500	1300
Fe %	2.67	3.0	4.51	8.6	7.5	5.6	3.8	4.8	2.13	10.7
Ni	20	18	9	22	20	25	25	30	12	72
Cu	12	18	13	11	34	55	70	80	9	132
Zn	150	153	121	205	350	500	450	588	120	3100
As	9.4	10	28	25	22	41	19	22	7	70
Br	4	4	1.7	2	4	/	4	1.9	5	5
Rb	89	85	82	140	111	102	81	95	76	57
Sr	480	423	514	390	551	472	340	401	450	725
Y	31	35	53	58	66	41	48	50	32	57
Zr	298	323	1300	380	4900	500	750	863	648	325
Pb	52	59	59	115	144	121	116	156	46	688

Tabel 33. Chemische karakterisatie van de fractie < 63 μm van de stalen van de binnenhavens.

	ZB2	ZB3	NP1	NP3	OOST1	OOST2	BL0	BL1	BL2
K (%)	1.52	1.52	1.45	1.57	1.41	1.41	1.26	1.29	1.28
Ca (%)	11.5	11.2	13.7	12.6	16.2	10.3	10.8	11.8	10.9
Ti (%)	0.35	0.34	0.30	0.27	0.28	0.31	0.29	0.29	0.29
V (ppm)	132	122	104	128	98	98	85	91	77
Cr (ppm)	119	119	97	108	94	128	102	97	92
Mn (ppm)	900	840	608	685	723	917	549	838	817
Fe (%)	3.43	3.54	13.18	3.29	2.91	3.40	3.22	2.90	2.95
Ni (ppm)	26	27	27	27	18	18	21	16	15
Cu (ppm)	14	21	14	17	13	18	61	15	12
Zn (ppm)	174	204	189	145	181	183	317	164	168
Ga (ppm)	8	7	7	8	5	8	5	5	7
As (ppm)	20	20	17	15	11	9	19	9	13
Br (ppm)	4	7	5	20	12	12	3	5	6
Rb (ppm)	112	118	102	120	82	119	105	107	102
Sr (ppm)	531	509	607	540	622	509	476	552	511
Zr (ppm)	206	173	174	115	193	147	160	152	153
Pb (ppm)	55	68	57	56	55	75	78	63	73

Tabel 34. Chemische karakterisatie van de suspensiestalen van de Noordzee campagne 4.

	115	120	130	140	BOOST	702	545	630
K (%)	0.80	0.73	0.86	0.79	0.78	0.93	0.33	0.34
Ca (%)	8.9	8.08	9.1	7.21	8.14	7.14	2.4	3.28
Ti (%)	0.16	0.17	0.21	0.18	0.18	0.19	0.14	0.09
V (ppm)	39	75	72	57	49	68	118	57
Cr (ppm)	106	131	100	71	79	75	144	111
Mn (ppm)	314	395	550	546	509	711	671	407
Fe (%)	1.77	1.78	1.97	2.00	1.66	2.26	1.32	0.87
Co (ppm)	87	98	98	85	78	103	48	42
Ni (ppm)	20	52	35	13	11	17	21	37
Cu (ppm)	280	217	92	102	99	15	217	295
Zn (ppm)	195	297	564	161	137	185	276	381
As (ppm)	/	/	/	7	/	6.3	/	/
Br (ppm)	217	223	125	84	83	90	687	970
Rb (ppm)	72	63	76	79	66	88	74	76
Sr (ppm)	425	378	405	459	434	409	276	266
Y (ppm)	35	56	35	26	23	25	71	23
Pb (ppm)	198	265	911	76	88	72	285	143
Mo	+	+	+	-	+	-	++	++
turb. (µg/ml)	3.2	3.4	3.3	130	13	49	1.0	0.76
S (%)	34.4	34.4	34.4	34.1	34.3	29.1	34.7	34.9

- = niet gedetecteerd
+ = aanwezig
++ = sterk aanwezig

Tabel 35. Chemische karakterisatie van de suspensiestalen van de Schelde campagne 4.

	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S15b	S18	S18b	S22
K (%)	1.00	1.18	1.14	1.25	1.03	1.03	0.80	0.90	0.97	0.92
Ca (%)	7.4	7.2	6.7	6.7	4.8	4.5	3.3	3.4	3.6	2.7
Ti (%)	0.19	0.23	0.22	0.24	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.24
V (ppm)	71	85	89	100	106	108	101	96	110	125
Cr (ppm)	79	106	105	130	167	163	172	184	215	214
Mn (ppm)	741	1218	1404	2194	1691	1550	830	882	1030	1166
Fe (%)	2.3	2.7	2.8	3.3	3.6	3.7	3.5	3.6	3.9	4.1
Ni (ppm)	17	19	24	24	25	23	26	27	25	33
Cu (ppm)	17	29	36	38	66	69	87	103	115	144
Zn (ppm)	143	207	222	267	362	371	478	533	618	804
As (ppm)	/	/	26	/	22	17	25	24	30	21
Br (ppm)	81	78	66	64	40	39	29	28	30	21
Rb (ppm)	88	94	91	98	88	86	82	76	81	80
Sr (ppm)	379	374	348	367	303	307	281	265	260	220
Y (ppm)	26	29	30	33	50	53	38	37	38	38
Pb (ppm)	90	120	63	137	134	150	146	170	200	261
turb. ($\mu\text{g/ml}$)	38	15	19	15	34	29	163	56	36	50
S (%)	28.5	24.0	/	15.2	8.6	7.5	4.0	/	1.9	0.43

3.3 BESPREKING

3.3.1 Granulometrie.

Uit tabel 15 blijkt dat 46 % van de stalen maximaal 5 % materiaal < 63 μm bevat. Het fijnste materiaal wordt gevonden in de binnenhavens, enkele kust punten en bepaalde punten rond Kallo. Voor de Schelde kunnen volgende vaststellingen geresumeerd worden:

- 48 % van de stalen bestaan voor max. 5 % uit materiaal < 63 μm ,
- 37 % van de stalen bestaan voor 5 tot 50 % uit materiaal < 63 μm ,
- 15 % van de stalen bestaan voor meer dan 50 % uit materiaal < 63 μm .

Hieruit blijkt dat de slibstalen in de Schelde in de minderheid zijn. Hetzelfde geldt voor de kuststalen. De stalen in de havens bestaan echter allen hoofdzakelijk uit slib, terwijl alle off-shore stalen uit grof zand bestaan.

3.3.2 Chemische karakterisatie.

3.3.2.1 Concentraties in functie van de tijd

3.3.2.1.1 Bulk gegevens

3.3.2.1.1.1 Vergelijking van de onderlinge campagnes

Om een idee te vormen over de fluctuaties in functie van de tijd worden tabellen 36 tot en met 46 opgesteld. Om vergelijking mogelijk te maken is het nodig het bemonsteringsgebied op te delen in verschillend streken, nl de zee (800, 640, 630, 545, 240, BOOST, BSCHR en 150), de kust (115, 120, 130, 140 en 702) en de Schelde stalen (alle S**). Algemeen kan vastgesteld worden dat voor de zee- en kuststalen de concentraties min of meer constant blijven maar dat er plotseling kortstondige extremen waarneembaar zijn. De Schelde stalen zijn veel sterker onderhevig aan fluctuaties in de tijd, wat uit de grote spreiding volgt. Een samenvatting per element wordt in onderstaande tabel gegeven. (Extremen of uitbijters worden gedefinieerd als waarden buiten de gemiddelde waarde $\pm 3\text{SD}$ met SD de standaard afwijking op de gemiddelde)

Tabel 36. Individuele en gemiddelde Ti bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	0.05	0.19	0.08	0.05	0.09 ± 0.08
120	0.16	0.08	0.05	0.20	0.08 ± 0.03
130	0.27	0.05	0.18	0.18	0.17 ± 0.05
140	0.08	0.07	/	0.23	0.13 ± 0.05
150	/	/	0.08	/	0.08
240	0.07	/	/	/	0.07
BOOST	/	0.05	0.25	0.07	0.12 ± 0.05
BSCHR	0.05	0.05	0.04	/	0.046 ± 0.003
545	/	0.06	/	0.03	0.05 ± 0.01
630	/	0.04	/	0.02	0.03 ± 0.01
640	0.04	0.05	/	/	0.045 ± 0.005
800	0.04	/	0.02	/	0.03 ± 0.01
702	/	/	/	0.21	0.21
S01	0.13	0.22	0.14	0.20	0.17 ± 0.02
S04	0.03	/	0.04	0.07	0.05 ± 0.01
S07	0.04	0.09	0.02	0.02	0.04 ± 0.03
S09	0.07	0.08	0.03	0.07	0.07 ± 0.01
S12	0.11	0.05	0.20	0.07	0.11 ± 0.03
S15	0.09	0.08	0.07	0.10	0.09 ± 0.01
S18	0.48	0.32	/	0.23	0.34 ± 0.07
S15b	0.59	0.47	0.19	0.27	0.3 ± 0.1
S18b	0.36	0.11	0.18	0.09	0.19 ± 0.06
S22	0.07	0.05	0.03	0.05	0.05 ± 0.1

Tabel 37. Individuele en gemiddelde V bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	30	72	36	32	43 ± 10
120	65	32	32	40	42 ± 8
130	106	23	51	50	58 ± 17
140	40	29	/	52	40 ± 7
150	/	/	17	/	17
240	32	/	/	/	32
BOOST	/	25	83	33	47 ± 18
BSCHR	24	24	19	/	22 ± 2
545	/	36	/	35	36 ± 1
630	/	24	/	27	26 ± 2
640	42	33	/	/	38 ± 5
800	46	/	29	/	38 ± 9
702	/	/	/	47	45
S01	42	82	44	45	53 ± 10
S04	29	/	51	65	48 ± 10
S07	26	47	21	17	28 ± 7
S09	40	37	26	44	37 ± 4
S12	170	29	72	38	77 ± 32
S15	77	53	40	61	58 ± 8
S18	144	148	/	111	134 ± 11
S15b	104	103	63	71	85 ± 11
S18b	163	104	41	43	88 ± 29
S22	54	51	59	48	53 ± 2

Tabel 38. Individuele en gemiddelde Cr bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	26	69	31	32	40 ± 10
120	62	24	24	66	44 ± 12
130	105	16	52	53	66 ± 18
140	38	23	/	69	43 ± 13
150	/	/	32	/	32
240	29	/	/	/	29
BOOST	/	24	103	26	25 ± 1
BSCHR	19	15	12	/	15 ± 2
545	30	/	/	13	22 ± 9
630	/	15	/	13	14 ± 1
640	15	20	/	/	18 ± 3
800	14	/	7	/	21 ± 7
702	/	/	/	71	71
S01	57	82	72	84	74 ± 12
S04	59	/	57	73	63 ± 9
S07	45	63	20	27	39 ± 20
S09	40	28	21	28	29 ± 8
S12	170	29	97	39	83 ± 65
S15	77	74	67	74	73 ± 4
S18	409	264	/	129	267 ± 140
S15b	251	168	169	133	217 ± 100
S18b	295	171	114	88	167 ± 92
S22	78	79	90	67	79 ± 9

Tabel 39. Individuele en gemiddelde Mn bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	155	415	154	97	205 ± 71
120	370	173	104	282	232 ± 59
130	760	155	426	340	420 ± 127
140	127	121	/	450	233 ± 108
150	/	/	124	/	124
240	125	/	/	/	125
BOOST	/	114	723	170	336 ± 194
BSCHR	92	80	118	/	97 ± 11
545	71	/	/	58	65 ± 7
630	/	60	/	214	137 ± 77
640	55	33	/	/	38 ± 5
800	80	/	29	/	38 ± 9
702	/	/	/	430	430
S01	151	361	285	476	318 ± 136
S04	271	/	288	225	261 ± 30
S07	59	80	37	40	54 ± 20
S09	104	92	46	88	89 ± 25
S12	1100	80	349	104	419 ± 475
S15	237	185	214	203	210 ± 21
S18	806	1100	/	216	707 ± 450
S15b	730	525	520	907	670 ± 185
S18b	1200	376	272	102	492 ± 482
S22	206	187	225	490	277 ± 145

Tabel 40. Individuele en gemiddelde Fe bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in %.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	0.63	2.85	0.57	0.59	1.16 ± 1.12
120	0.89	0.58	0.51	1.12	0.78 ± 0.28
130	1.81	0.53	1.44	1.06	1.21 ± 0.55
140	0.46	1.45	/	1.4	1.10 ± 0.56
150	/	/	0.36	/	0.36
240	0.52	/	/	/	0.52
BOOST	/	0.39	1.70	0.36	0.38 ± 0.02
BSCHR	0.40	0.41	0.32	/	0.38 ± 0.05
545	/	0.30	/	0.26	0.28 ± 0.03
630	/	0.47	/	0.30	0.38 ± 0.12
640	0.27	0.29	/	/	0.33 ± 0.09
800	0.25	0.45	0.29	/	0.33 ± 0.11
702	/	/	/	0.95	0.95
S01	1.11	1.55	1.4	1.45	1.4 ± 0.19
S04	2.94	1.42	1.4	1.44	1.8 ± 0.76
S07	0.78	1.09	0.49	0.32	0.67 ± 0.34
S09	0.85	0.79	0.58	1.04	0.82 ± 0.19
S12	8.5	0.85	/	0.38	3.24 ± 4.6
S15	1.84	2.14	3.7	1.42	1.53 ± 0.6
S18	1.64	5.45	/	1.83	2.97 ± 2.1
S15b	4.86	2.23	2.6	2.24	2.98 ± 1.26
S18b	3.65	2.09	2.2	1.70	2.39 ± 0.8
S22	2.39	2.65	2.3	1.92	2.31 ± 0.3

Tabel 41. Individuele en gemiddelde Ni bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	5	20	4	4	8.25 ± 7.8
120	5	2	3	7	6 ± 3.4
130	14	2	10	7	8.25 ± 5
140	2	3	/	10	5 ± 4
150	/	/	2.5	/	2.5
240	5	/	/	/	5
BOOST	/	1	18	2	1.5 ± 0.7
BSCHR	7	2	1.7	/	3.6 ± 3.0
545	/	2	/	2.3	2.15 ± 0.2
630	/	2	/	2.7	2.35 ± 0.35
640	5	2	/	/	3.5 ± 2.12
800	2.3	4	2	/	2.8 ± 1.0
702	/	/	/	6.4	6.4
S01	6	9	6	19	10 ± 6
S04	69	5	6	4	21 ± 32
S07	2	2	1	1	1.5 ± 0.6
S09	4	4	2	2	3 ± 1
S12	7	3	/	2	4.1 ± 2.3
S15	9	4	6.4	6.3	6.4 ± 2.0
S18	8	41	/	5.5	18 ± 20
S15b	148	11	28	17	51 ± 65
S18b	25	5	15	4	12 ± 10
S22	10	6	5	4	6.25 ± 2.6

Tabel 42 . Individuele en gemiddelde Cu bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	1.7	14	2.1	1.6	4.9 ± 6.1
120	2.4	2	2.7	3.5	2.95 ± 0.63
130	4.0	0.43	6.1	3.8	3.6 ± 2.3
140	2.1	0.65	/	5.4	2.7 ± 2.4
150	/	/	1.0	/	1.0
240	0.74	/	/	/	0.74
BOOST	/	0.52	13	0.86	0.69 ± 0.24
BSCHR	0.33	0.67	1.1	/	0.7 ± 0.4
545	/	0.50	/	0.85	0.67 ± 0.25
630	/	0.30	/	0.67	0.49 ± 0.26
640	0.95	0.68	/	/	0.82 ± 0.19
800	0.82	1.00	0.7	/	0.84 ± 0.15
702	/	/	/	3.2	3.2
S01	1.2	3	3.6	10.3	4.5 ± 4.0
S04	24	3.5	5	2.7	8.8 ± 10
S07	0.77	0.3	0.9	0.7	0.7 ± 0.2
S09	6.7	0.3	0.67	0.8	2.1 ± 3.0
S12	4.1	2	/	1.1	2.4 ± 1.5
S15	12	0.2	1.5	8.0	5.4 ± 5.5
S18	9	127	/	9.4	48 ± 68
S15b	282	21	46	30	95 ± 125
S18b	25	4	32	1.9	16 ± 15
S22	16	6	4.1	4.2	7 ± 6

Tabel 43. Individuele en gemiddelde Zn bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm.

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	30	156	28	26	60 ± 64
120	42	23	20	20	35 ± 17
130	100	16	96	58	85 ± 23
140	16	19	/	78	38 ± 35
150	/	/	12	/	12
240	15	/	/	/	15
BOOST	/	15	170	7	11 ± 6
BSCHR	11	9	7	/	9 ± 2
545	6	/	/	7	6.5 ± 0.7
630	/	6	/	10	8 ± 3
640	11	7	/	/	9 ± 3
800	7	10	4.5	/	7 ± 3
702	/	/	/	47	47
S01	23	70	44	103	60 ± 34
S04	83	184	102	46	104 ± 58
S07	15	19	7	12	13 ± 5
S09	22	18	13	14	17 ± 4
S12	65	25	/	17	63 ± 51
S15	131	29	27	83	46 ± 32
S18	133	740	/	100	324 ± 360
S15b	724	182	401	244	388 ± 242
S18b	461	101	276	76	229 ± 179
S22	359	453	220	290	330 ± 99

Tabel 44 . Individuele en gemiddelde Cd bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppb

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	107	710	110	47	244 ± 156
120	186	100	81	202	142 ± 30
130	494	50	492	251	322 ± 107
140	81	94	/	371	182 ± 82
150	/	/	38	/	38
240	44	/	/	/	44
BOOST	/	25	575	36	212 ± 181
BSCHR	36	26	13	/	25 ± 7
545	/	16	/	6	11 ± 5
630	/	30	/	6	18 ± 12
640	8	<5	/	/	5 ± 3
800	151	<5	4	/	53 ± 49
702	/	/	/	217	217
S01	63	432	212	1104	453 ± 230
S04	184	511	500	245	360 ± 84
S07	17	33	11	16	19 ± 5
S09	166	47	12	21	62 ± 36
S12	512	102	/	101	238 ± 137
S15	1560	43	39	1660	826 ± 453
S18	1001	13037	/	1008	5000 ± 4000
S15b	12360	2885	14009	4242	8400 ± 2800
S18b	7916	600	3056	336	3000 ± 1800
S22	2780	1280	1111	1445	1700 ± 400

Tabel 45 . Individuele en gemiddelde Hg bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppb

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	35	372	374	37	205 ± 97
120	49	263	10	86	102 ± 56
130	129	/	287	119	178 ± 54
140	<5	17	/	181	67 ± 57
150	/	/	<5	/	<5
240	7	/	/	/	7
BOOST	/	47	636	14	232 ± 202
BSCHR	<5	/	<5	/	<5
545	/	22	/	<5	12 ± 10
630	/	23	/	<5	13 ± 10
640	<5	162	/	/	82 ± 80
800	<5	/	<5	/	<5
702	/	/	/	112	112
S01	<5	31	51	217	68 ± 51
S04	/	62	30	34	42 ± 10
S07	<5	162	<5	<5	42 ± 40
S09	<5	5	<5	<5	<5
S12	172	/	/	<5	87 ± 85
S15	127	390	<5	94	153 ± 83
S18	1620	1056	/	70	915 ± 453
S15b	670	<5	1400	475	637 ± 290
S18b	1030	327	328	20	426 ± 214
S22	29	73	70	37	52 ± 11

Tabel 46. Individuele en gemiddelde Pb bulk concentraties over de verschillende campagnes, resultaten in ppm

	dec 87 (1)	febr 88 (2)	maart 88 (3)	juli 88 (4)	<>
115	16	67	12	11	13 ± 3
120	18	9	7.3	17	13 ± 5
130	26	13	21	18	19 ± 5
140	5	10	/	19	11 ± 7
150	/	/	5	/	5
240	7	/	/	/	7
BOOST	/	10	58	1.4	6 ± 5
BSCHR	7	8	4.2	/	6 ± 2
545	/	9	/	4.6	7 ± 3
630	/	6	/	4.8	5 ± 1
640	2	10	/	/	6 ± 6
800	4.8	9	4	/	6 ± 3
702	/	/	/	13	13
S01	12	24	17	27	20 ± 7
S04	26	10	6	13	14 ± 9
S07	7	6	3.5	1.6	4 ± 2
S09	9	6	6.3	9	8 ± 2
S12	26	13	/	2	20 ± 9
S15	58	12	6	18	12 ± 6
S18	30	178	/	21	26 ± 6
S15b	207	73	101	50	108 ± 70
S18b	132	23	50	11	28 ± 20
S22	85	86	61	31	66 ± 26

Element	plaats	gemiddelde concentratie $\pm$ SD	aantal extremen
Pb	zee	(6 ± 1) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(14 ± 1) ppm	1 (115-2)
	Schelde	(30 ± 32) ppm	3 (S18-2, S15b-1, S18b-1)
Zn	zee	(9 ± 3) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(50 ± 14) ppm	2 (115-2, 140-4)
	Schelde	(157 ± 145) ppm	3 (S18-2, S15b-1, S18b-1)
Cu	zee	(0.74 ± 0.15) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(3.4 ± 0.9) ppm	1 (115-2)
	Schelde	(19 ± 30) ppm	5 (S01-4, S04-1, S09-1, S18-2, S15b-1)
Ni	zee	(2.9 ± 1.1) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(6.8 ± 1.4) ppm	1 (115-2)
	Schelde	(13 ± 14) ppm	4 (S01-4, S04-1, S18-2, S15b-1)
Fe	zee	(0.37 ± 0.07) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(0.93 ± 0.24) ppm	1 (115-2)
	Schelde	(2 ± 0.1) ppm	5 (S04-1, S12-1, S18-2, S15b-1, S18b-1)
Ti	zee	$(0.043 \pm 0.004)\%$	1 (BOOST-3)
	kust	$(0.13 \pm 0.02)\%$	2 (130-1, 140-4)
	Schelde	$(0.14 \pm 0.02)\%$	7 (S18-1, S15b-1, S18b-1, S18-2, S15b-2, S15b-4, S18-4)

Mn	zee	(97 ± 12) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(265 ± 45) ppm	1 (115-2)
	Schelde	(342 ± 51) ppm	8 (S12-1, S18-1, S15b-1, S18b-1, S18-2, S15b-2, S15b-3, S15b-4)
Cr	zee	(18 ± 2) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(45 ± 6) ppm	1 (130-1)
	Schelde	(102 ± 22) ppm	4 (S18-1, S15b-1, S18b-1, S18-2)
V	zee	(33 ± 4) ppm	1 (BOOST-3)
	kust	(46 ± 5) ppm	2 (130-1, 115-2)
	Schelde	(65 ± 6) ppm	8 (S12-1, S18-1, S15b-1, S18b-1, S18-2, S15b-2, S18b-2, S18-3)
Cd	zee	(28 ± 9) ppb	2 (BOOST-3, 800-1)
	kust	(225 ± 49) ppb	3 (155-2, 130-1, 130-3)
	Schelde	(2.0 ± 0.6) ppm	5 (S15b-1, S18b-1, S18-2, S15b-3, S15b-4)
Hg	zee	(21 ± 11) ppb	2 (640-2, BOOST-3)
	kust	(140 ± 36) ppb	3 (115-2, 115-4, 130-3)
	Schelde	(240 ± 68) ppb	5 (S18-1, S18b-1, S18-2, S15b-4, S15b-3)

Er kan besloten worden dat over de bemonsterde periode:

- de zee- en de kuststalen een min of meer constante
pollutiegraad vertonen (mits enkele uitzonderingen, welke
meestal door verschillen in granulometrie te verklaren
zijn, zie later)
- de meeste Scheldestalen zeer variabel zijn

3.3.2.1.1.2 Vergelijking met de literatuur.

De waarde verkregen uit deze studie werden vergeleken met een tiental verschillende referenties (*). Voor de binnenhavens wordt vergeleken met ander havens vermits van deze havens geen data voorhanden zijn, en er wordt verondersteld dat de omgevingen vergelijkbaar zijn. De waarden worden gegeven in tabellen 47 a,b en c. De vergelijking is niet zo voor de hand liggend wegens twee belangrijke factoren:

- de exacte locatie is zeer belangrijk vooral in de Schelde
- de data weergave verschilt zeer sterk van auteur tot auteur: zo worden gemiddelden, P_{50} , P_{95} , ranges, bulk, fracties $<63 \mu\text{m}$, fracties $<20 \mu\text{m}$, berekende waarden op 50% $<20 \mu\text{m}$ enz. gebruikt.

Dit maakt het geheel onsystematisch, en moeilijk in detail te vergelijken. Wel kunnen gebieden vergeleken worden en dan wordt vastgesteld dat de pollutie van zware metalen in sedimenten van de Noordzee zeker niet verslecht is gedurende de laatste 15 jaar. Er kan misschien zelfs van een verbetering voor de kustzone gesproken worden (vergelijk 1972-1973 (4) met 1987-1988).

Als algemeen besluit kan men stellen dat, wanneer het gebied als één geheel beschouwd wordt, weinig veranderingen in de gemiddelde concentraties van zware metalen in de sedimenten van Schelde en Noordzee worden gedetecteerd. Er worden echter grote verschillen aangetroffen in verscheidene bemonsteringsstations over vrij korte bemonsteringscampagnes, wat episodisch en lokaal op zeer hoge waarden duidt. Sommige van de maxima kunnen verklaard worden door granulometrische kenmerken, andere echter niet. Hier heersen extra pollutie factoren die aan industriële activiteiten te wijten zijn.

3.3.2.1.2 Fractie $< 63 \mu\text{m}$

Wanneer dezelfde tabellen opgesteld worden voor de fractie $< 63 \mu\text{m}$ kunnen in grote lijnen dezelfde conclusies getrokken worden met enkele verschillen. Bepaalde extremen in de bulk concentraties zoals bijvoorbeeld 115-2 zijn geëlimineerd, wat verder in functie van de granulometrie wordt toegelicht. Onderscheid tussen de zee- en kust-stalen blijkt niet meer nodig en de Scheldestalen blijken een even grote variabiliteit te vertonen vergeleken met de bulkstalen. Gemiddelde

Tabel 47a. Vergelijking van de verkregen data voor de Schelde-sedimenten met waarden uit de literatuur.

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

— no data reported.

Tabel 47b. Vergelijking van de verkregen data voor de Noordzee-sedimenten met waarden uit de literatuur.

Ref.	Date	Location	Statistic	Pb(ppm)	Mn(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Cr(ppm)	Cd(ppm)
(1)	72-73	sea	range	<10->30	<20-500	<5-15	<20-200	—	—
			most abundant	<10	50-100	<5	<20	—	—
		coast	range	<10->30	50->500	<5->50	20->200	—	—
			most abundant	20-25	>500	20-30	100-200	—	—
(7)	78-84	coast	mean	24±4	261±35	8.7±1.3	59±10	44±6	—
(8)	81-84	coast	< 63 µm	—	—	—	223	69	—
			>500 µm	—	—	—	52	27	—
		sea	< 63 µm	—	—	—	318	65	—
			>500 µm	—	—	—	27	12	—
(6)	77-78	mouth Scheldt	mean	60	—	30	169	110	0.4
		coast	mean	73	—	28	82	122	1.0
		whole area	range	52-102	—	16-27	127-220	95-134	0.5-1.2
(12)	87-88	sea	mean	6±1	97±47	0.74±0.52	9±3	18±7	0.03±0.01
		coast	mean	14±1	265±182	3.4±0.9	50±14	45±24	0.23±0.05

Ref.	Date	Location	Statistic	Fe(%)	Ni(ppm)	Ti(%)	V(ppm)	Hg(ppb)	As(ppm)
(4)	72-73	sea	range	<0.5->2.5	—	—	—	—	—
			most abundant	0.5-1.0	—	—	—	—	—
		coast	range	<0.5-2.5	—	—	—	—	—
			most abundant	2.0-2.5	—	—	—	—	—
(7)	78-84	coast	mean	1.0±0.1	11±2	0.12±0.01	48±6	—	9.4±0.8
(8)	81-84	coast	< 63 µm	2.5	—	0.23	90	—	—
			>500 µm	0.97	—	0.13	47	—	—
		sea	< 63 µm	2.4	—	0.23	97	—	—
			>500 µm	0.45	—	0.06	28	—	—
(6)	77-78	mouth Scheldt	mean	—	—	—	—	214	36
		coast	mean	—	—	—	—	545	22
		whole area	range	—	—	—	—	135-545	20-24
(12)	87-88	sea	mean	0.37±0.7	2.9±1.1	0.043±0.004	33±4	21±11	4±2
		coast	mean	0.93±0.25	6.8±1.4	0.13 ±0.02	46±5	140±36	5±2

— no data reported.

met waarden uit de literatuur.

Ref.	Date	Location	Statistic	Pb(ppm)	Ni(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Cr(ppm)	Cd(ppm)	Fe(%)
(1)	1974	Vlissingen	mean	70±4	26±2	35±3	186±9	107±6	0.8 ±0.1	—
		Sloehaven	mean	73±3	27±3	30±3	201±24	106±5	1.5 ±0.3	—
		Handelshaven van Breskens	mean	48±12	17±3	23±5	138±30	87±10	0.9 ±0.2	—
		Veerhaven van Breskens	mean	56±3	21±1	28±2	160±1	90±2	0.93±0.07	—
(3)	75-79	Antwerp	mean	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	mean	44±16	16±6	32±21	115±34	108±5	0.42±0.02	2.10±0.85
		Oostende	mean	90±1	22±6	40±28	228±92	93±24	1.7 ±0.7	2.61±0.55
		Zeebrugge	mean	69±6	21±1	15±1	170±24	87±20	0.80±0.10	2.86±0.22
		Blankenberge	mean	58±5	21±2	12±3	176±7	111±6	0.69±0.12	2.97±0.07

— no data reported.

(1) Anonymous, 1975.

(2) Salomons and Eysink, 1981.

(3) Senten and Charlier, 1984.

(4) Wollast, 1976.

(5) Baeyens et al., 1982.

(6) Anonymous, 1983.

(7) Araujo et al., 1988.

(8) D'Hondt and Baeteman, 1987.

(9) Buekens and Dhaese, 1980.

(10) Reynders, 1985.

(11) Temmerman, 1988.

(12) This work.

voor de Noordzee stalen worden hieronder gegeven:

Pb	(65 ± 40)	ppm	Mn	(730 ± 93)	ppm
Zn	(145 ± 40)	ppm	Ti	(0.24 ± 0.01)	%
Ni	(20 ± 7)	ppm	Cr	(103 ± 6)	ppm
Cu	(13 ± 4)	ppm	V	(94 ± 5)	ppm
Fe	(3.0 ± 0.8)	%			

Deze waarden volgen enkel uit XRF metingen. De eerder omslachtige zeef procedure leverde meerdere malen slechts een zeer kleine fractie op, waardoor de representateerbaarheid van deze fractie in vraag kan gesteld worden. Dit verklaart een gedeelte van de vrij grote spreiding. Een andere gedeelte wordt verklaard door de onderlinge verschillen in massadistributie van de fracties <63 µm (zie figuur 12). Gemiddelde waarden voor de Schelde stalen hebben ook hier weinig zin, wegens de variabiliteit. Zoals in de bulk concentratie kan de standaard afwijking even groot worden als de gemiddelden.

3.3.2.2 Concentraties in functie van de geografische ligging.

3.3.2.2.1 Bulkconcentraties

Uit tabellen 36 tot en met 46 die de variaties tussen de verschillende campagnes onderling illustreren, bleek het reeds nodig drie grote gebieden te definiëren: zee, kust en Schelde. Er is echter nog een vierde gebied: de binnenhavens met volgende gemiddelde concentraties:

Zn :	(173 ± 64)	ppm	Ti:	(0.23 ± 0.04)	%
Pb :	(59 ± 18)	ppm	V:	(83 ± 5)	ppm
Cu :	(23 ± 22)	ppm	Cr:	(101 ± 6)	ppm
Ni :	(18 ± 8)	ppm	Mn:	(610 ± 60)	ppm
Fe :	(2.7 ± 0.6)	%			

Algemeen kan men voor de gemiddelde bulkconcentraties voor bovenstaande metalen stellen dat:

<Czee> < Ckust> < CSchelde> < Chavens>

De sediment stalen bemonsterd buiten de kustzone in de Noordzee bestaan uit grof zandig materiaal met een lage pollutie graad. Langs de kust vinden we zowel zand als slib stalen en een significante

hogere pollutiegraad. De havenstalen hebben een zeer hoge pollutiegraad.

Het heeft weinig zin gemiddelden voor de Schelde te beschouwen vermits de situatie daar zo variabel is. De Schelde kan ook in verschillende zones opgesplitst worden (zie figuren 14 tot en met 24). De monsters genomen in de Schelde monding (S01-S04), bestaan uit een zowel zand- als slib-stalen en hebben een zware metaal contaminatie steeds hoger dan de kust, wat betekent dat extra pollutie afkomstig is van de invloed van het gepollueerde riviersediment. De stalen genomen rond Hansweert en Paal (S07-S09), bestaan uit grof zand en hebben een pollutiegraad vergelijkbaar met deze genomen het midden van de Noordzee. De enorme stijging in concentratie van alle zware metalen in de sedimenten vanaf Doel (S15) valt samen met de hoge turbiditeitszone rond Antwerpen, waar het industriegebied gesitueerd is. Het rapport van Blom (1986) geeft een algemeen overzicht van de industriële activiteiten, en de bijhorende lozingen langs beide Schelde-oeveren. Hieruit blijkt dat tussen de punten S15 en S22 afvalwater van Monsanto, BP, BASF, Bayer e.a. wordt geloosd. Ook Blom vond in dit gebied een sterke stijging van vele zware metalen. Het gebied rond Terneuzen (S04) vertoont ook in Bloms studie verhoogde waarden.

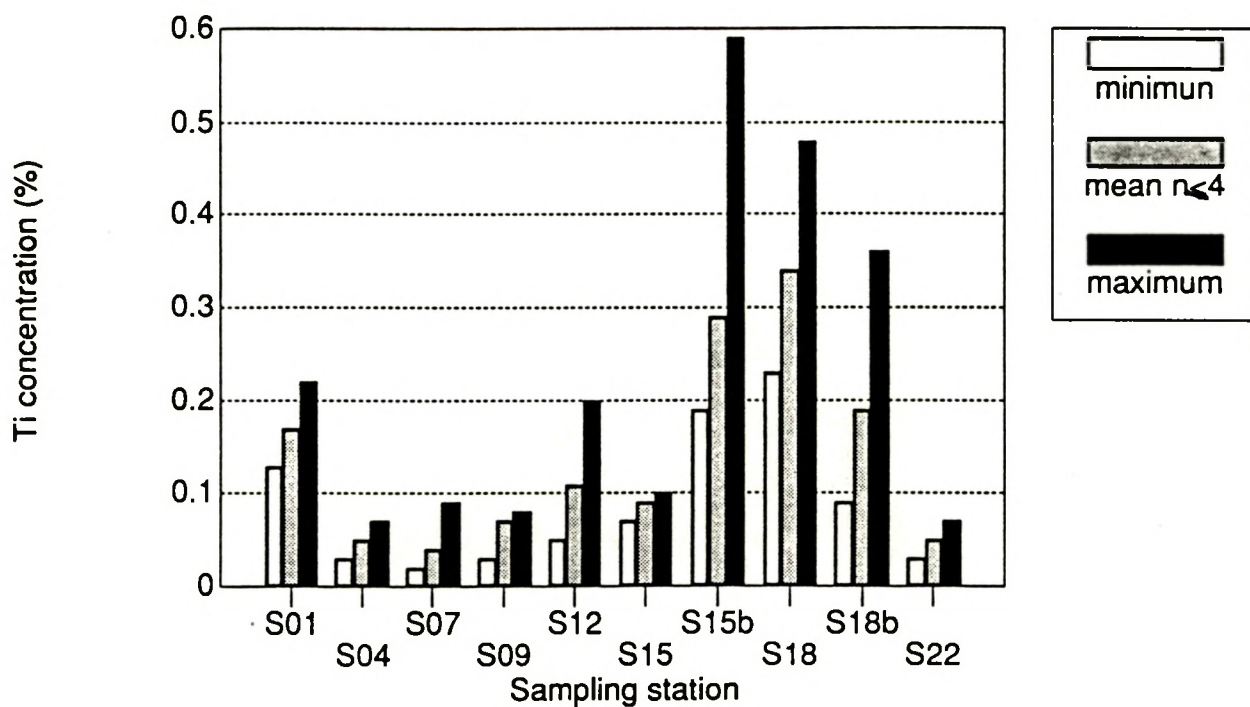
3.3.2.2.2 Fractie < 63 μm .

Dezelfde soort van schematische figuren kunnen gemaakt worden voor de fractie < 63 μm . In grote lijnen komt dit op hetzelfde neer: Noordzeesedimenten hebben overal ongeveer dezelfde pollutiegraad en de concentratie in de Schelde-sedimenten stijgt weer naar Antwerpen toe voor alle metalen.

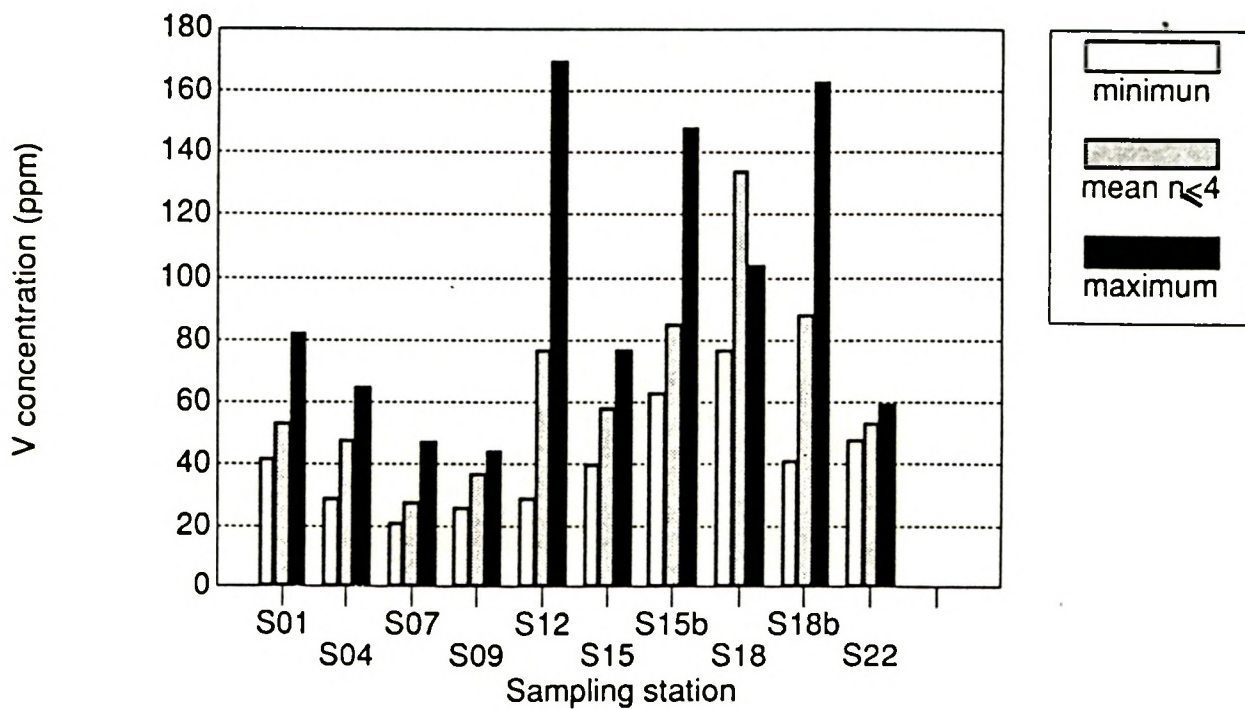
3.3.2.2.3 Suspensies

Ook in de suspensie stalen kan men het onderscheid maken tussen zee, kust en de Schelde. De Schelde-suspensies vertonen een zeer duidelijke tendens in functie van de geografische ligging (zie figuren 25 t/m 31), wat in dit geval overeenkomt met een duidelijke tendens in functie van de saliniteit of in functie van de DO. De elementen K, Ti en As blijven ongeveer constant over het gehele estuarium [$K = (1.02 \pm$

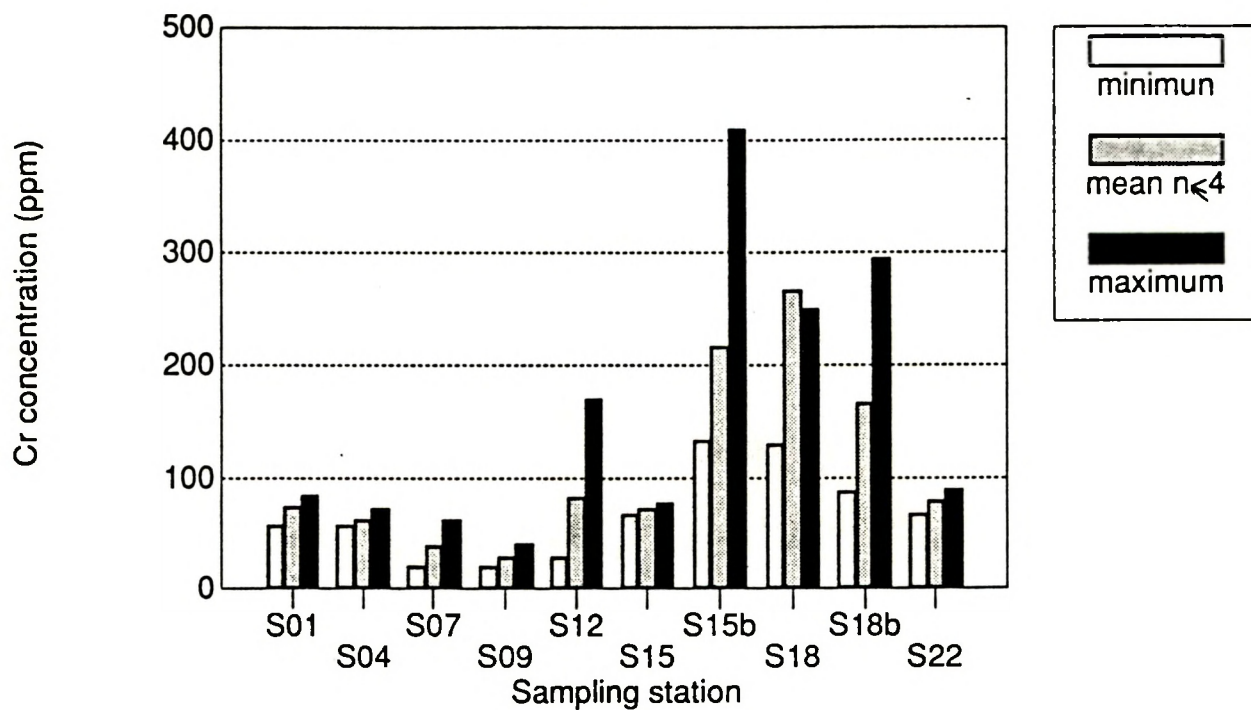
Figuur 14. Ti concentraties in de sedimenten van de Schelde.



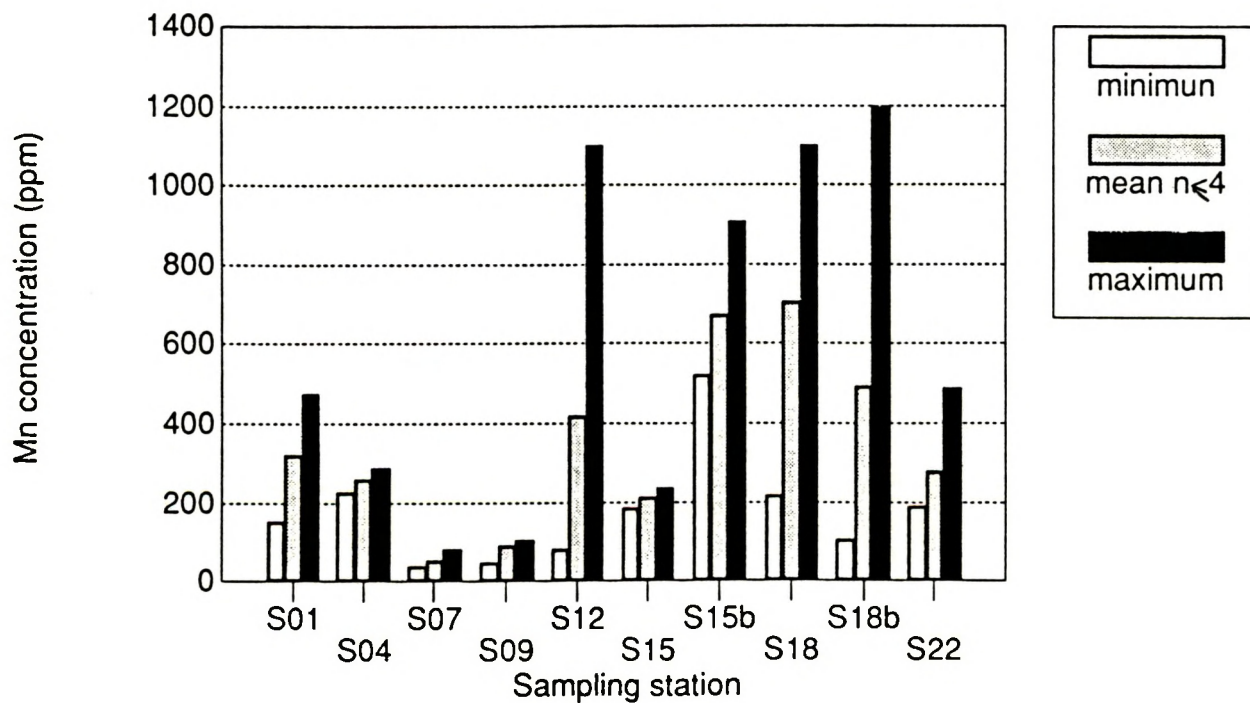
Figuur 15. V concentraties in de sedimenten van de Schelde.



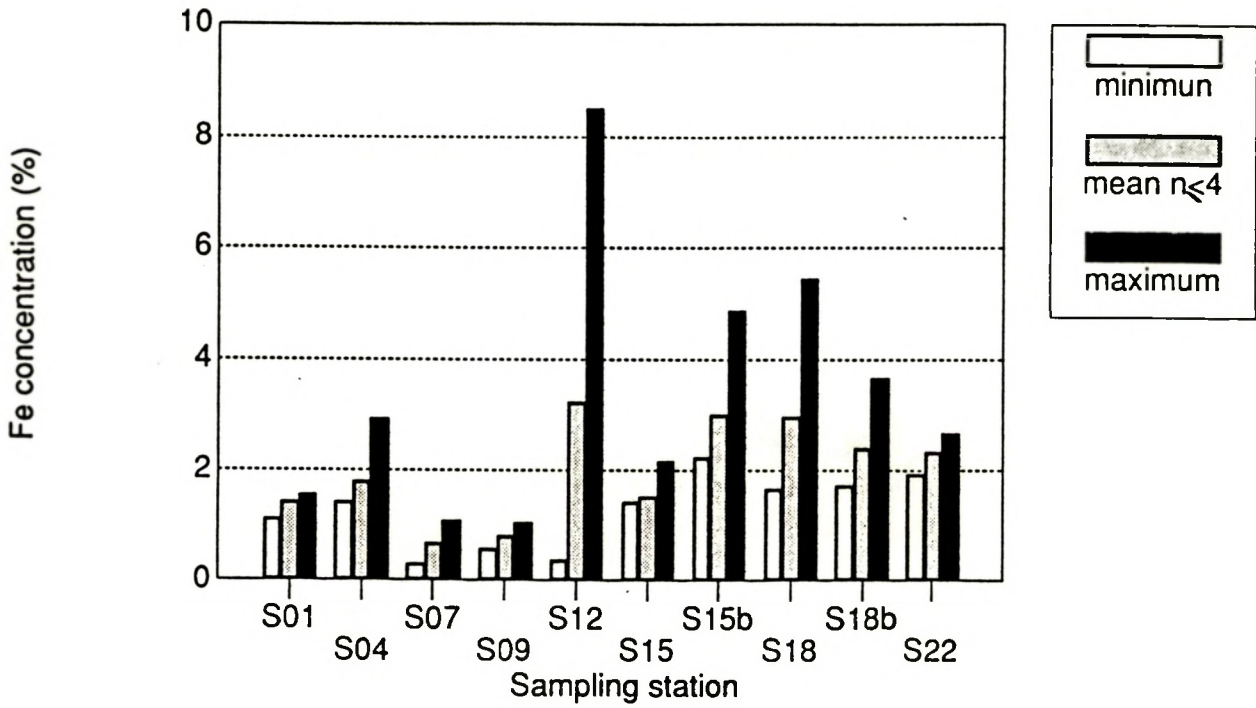
Figuur 16. Cr concentraties in de sedimenten van de Schelde.



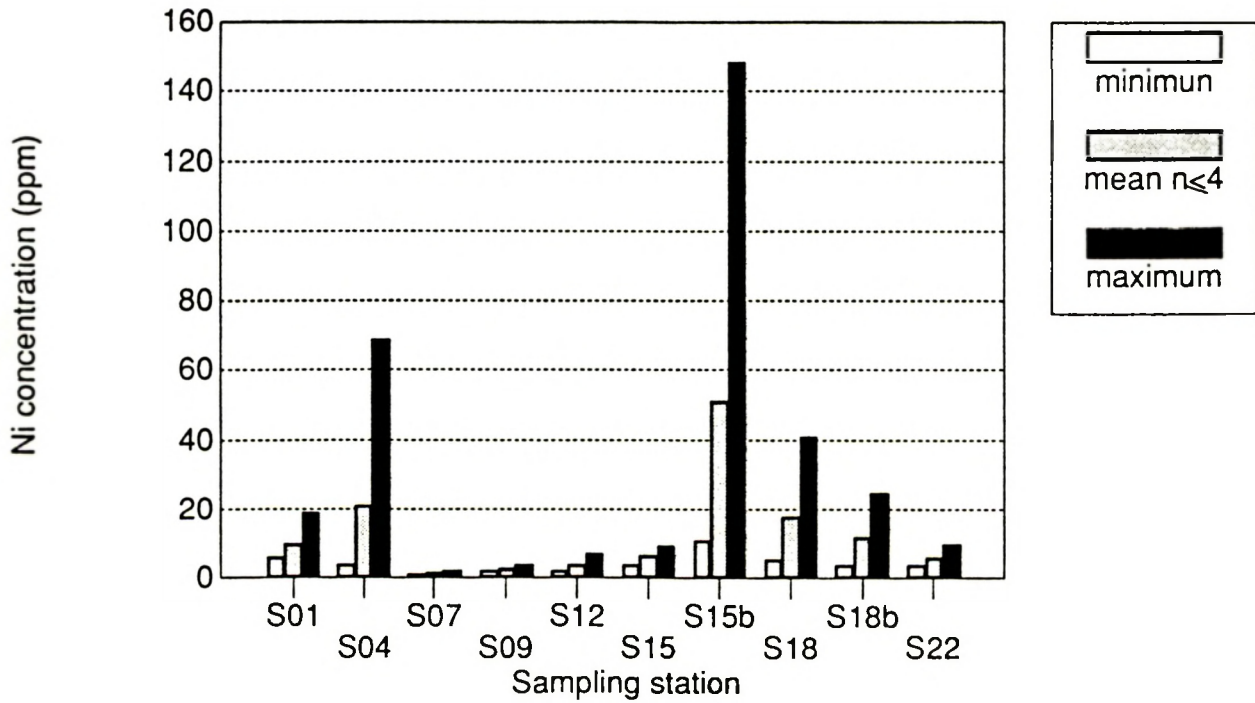
Figuur 17. Mn concentraties in de sedimenten van de Schelde.



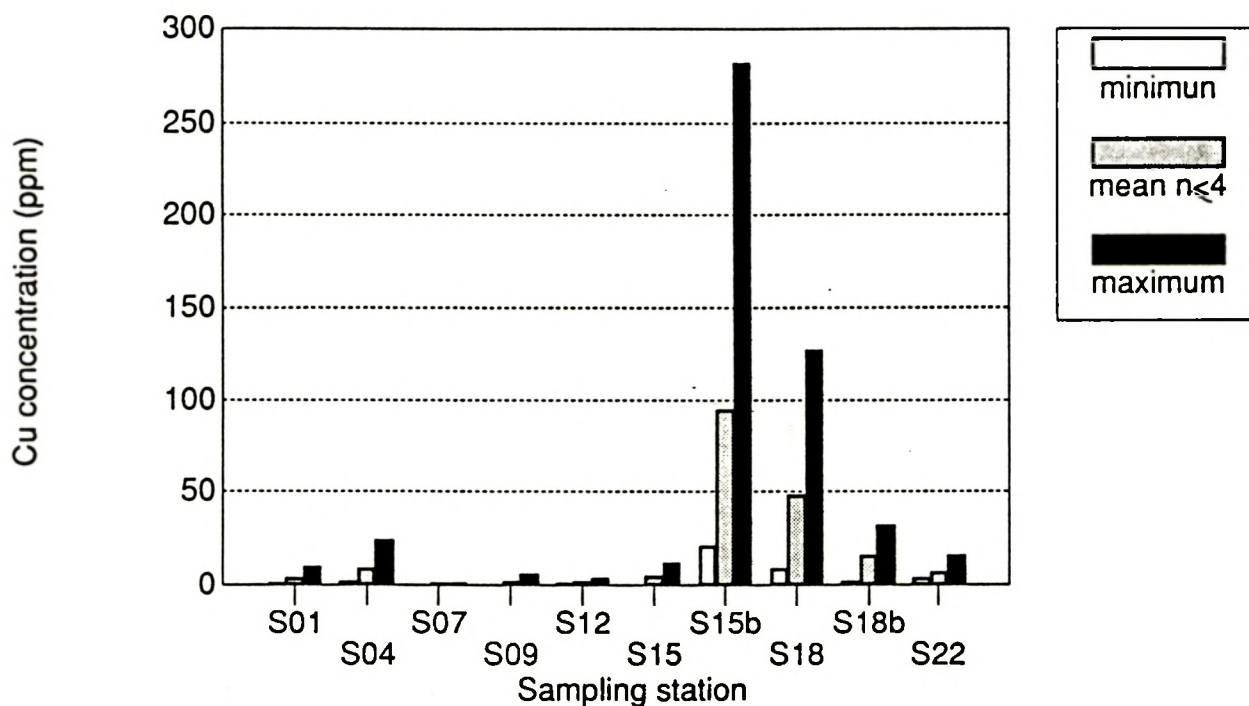
Figuur 18. Fe concentraties in de sedimenten van de Schelde.



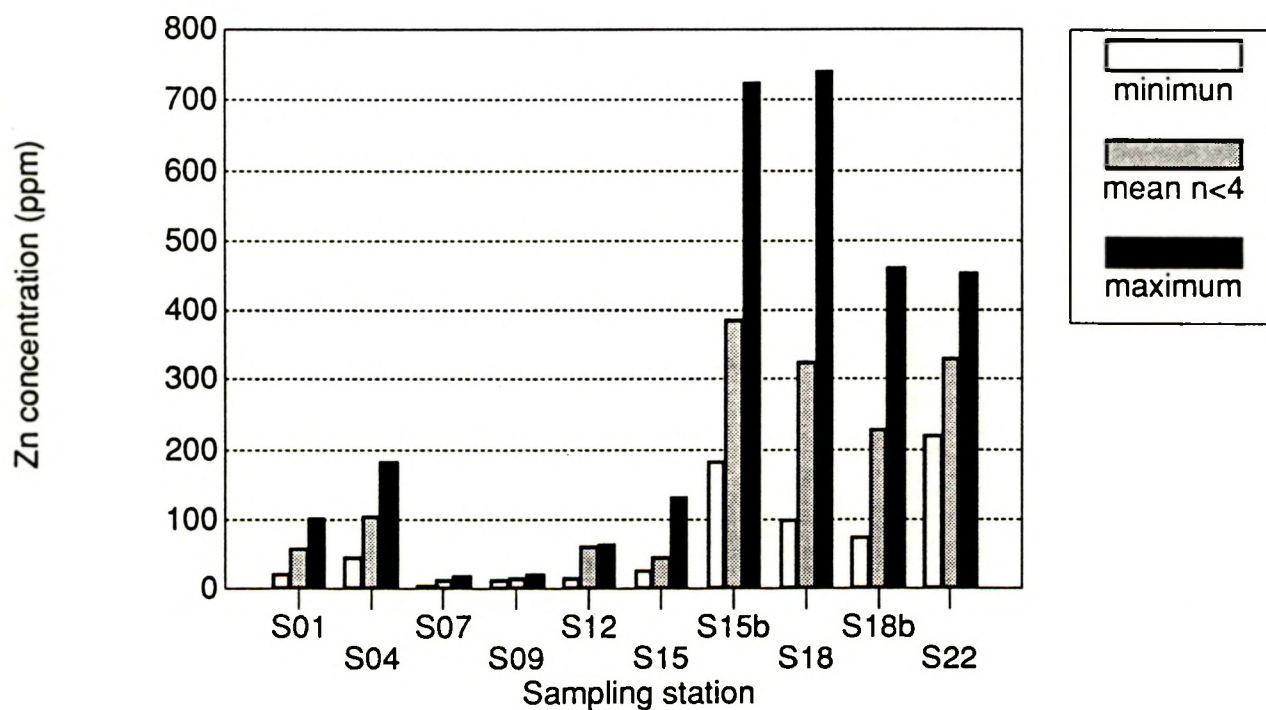
Figuur 19. Ni concentraties in de sedimenten van de Schelde.



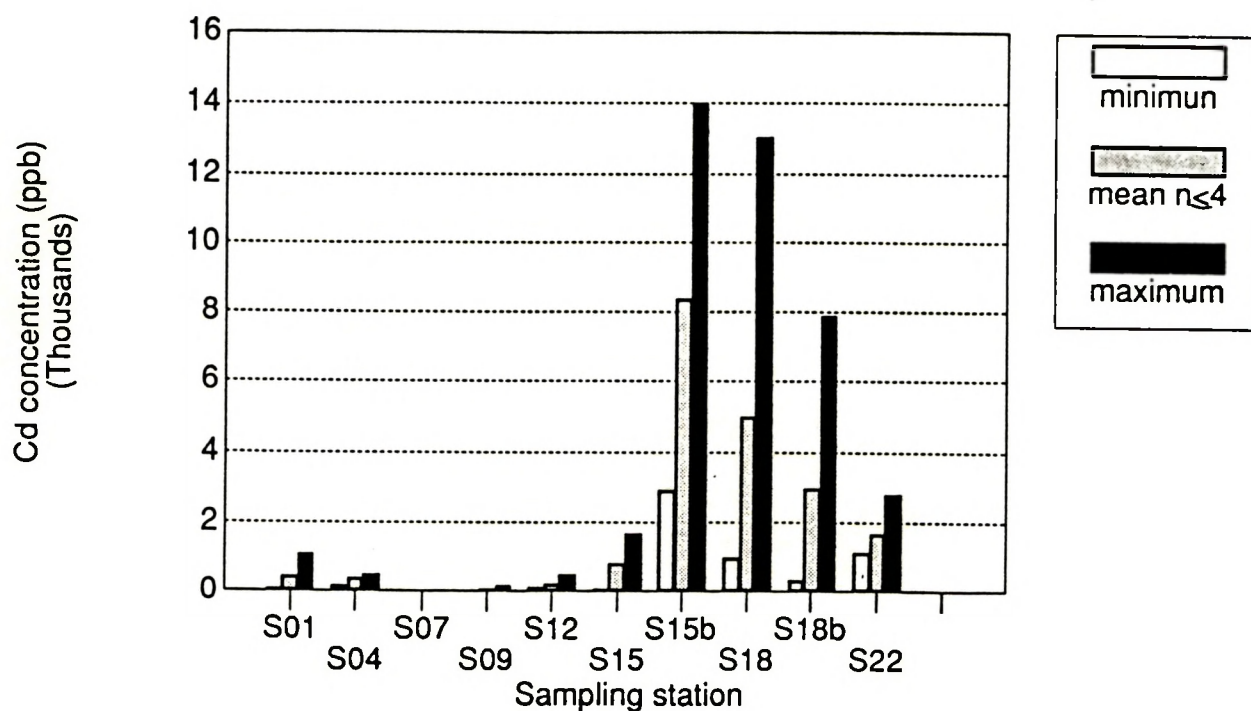
Figuur 20. Cu concentraties in de sedimenten van de Schelde.



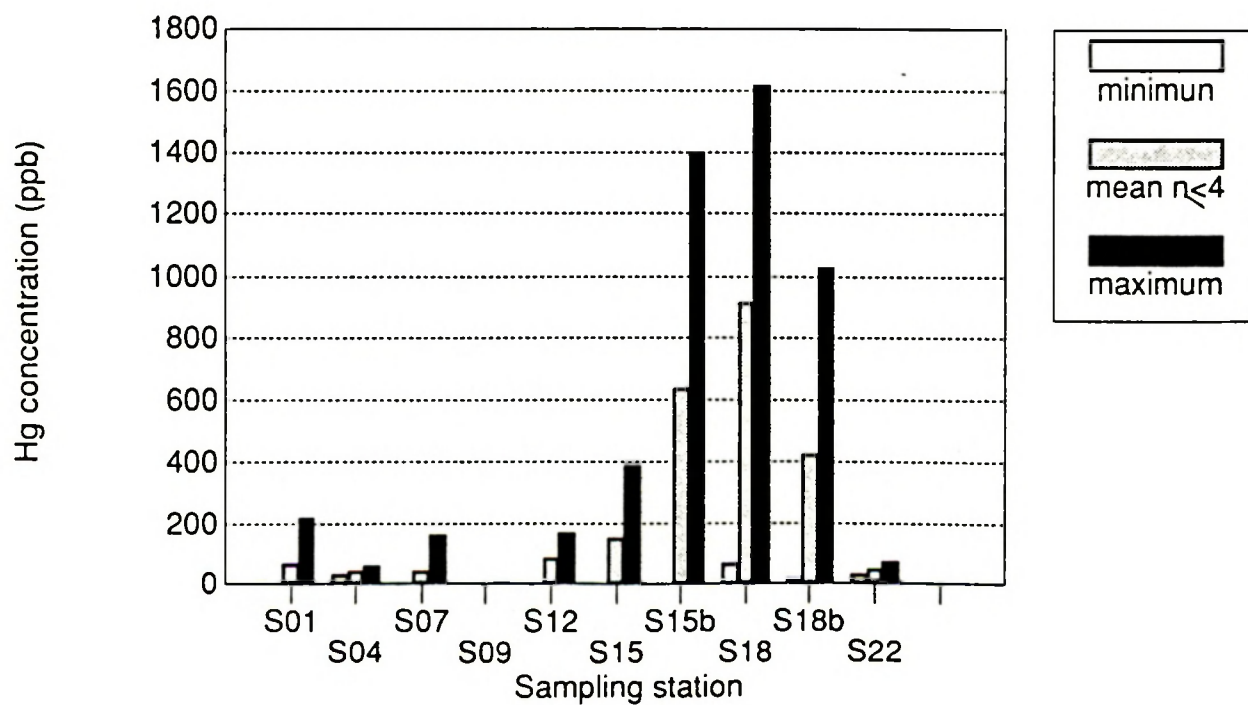
Figuur 21. Zn concentraties in de sedimenten van de Schelde.



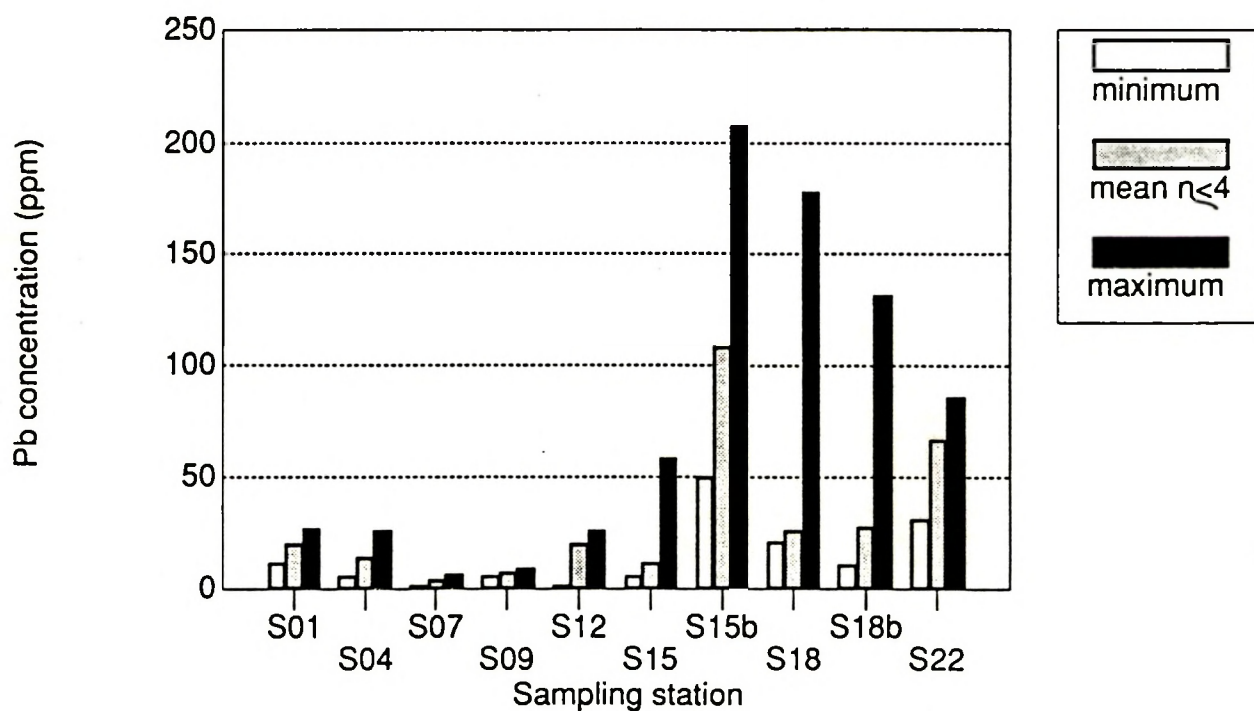
Figuur 22. Cd concentraties in de sedimenten van de Schelde.



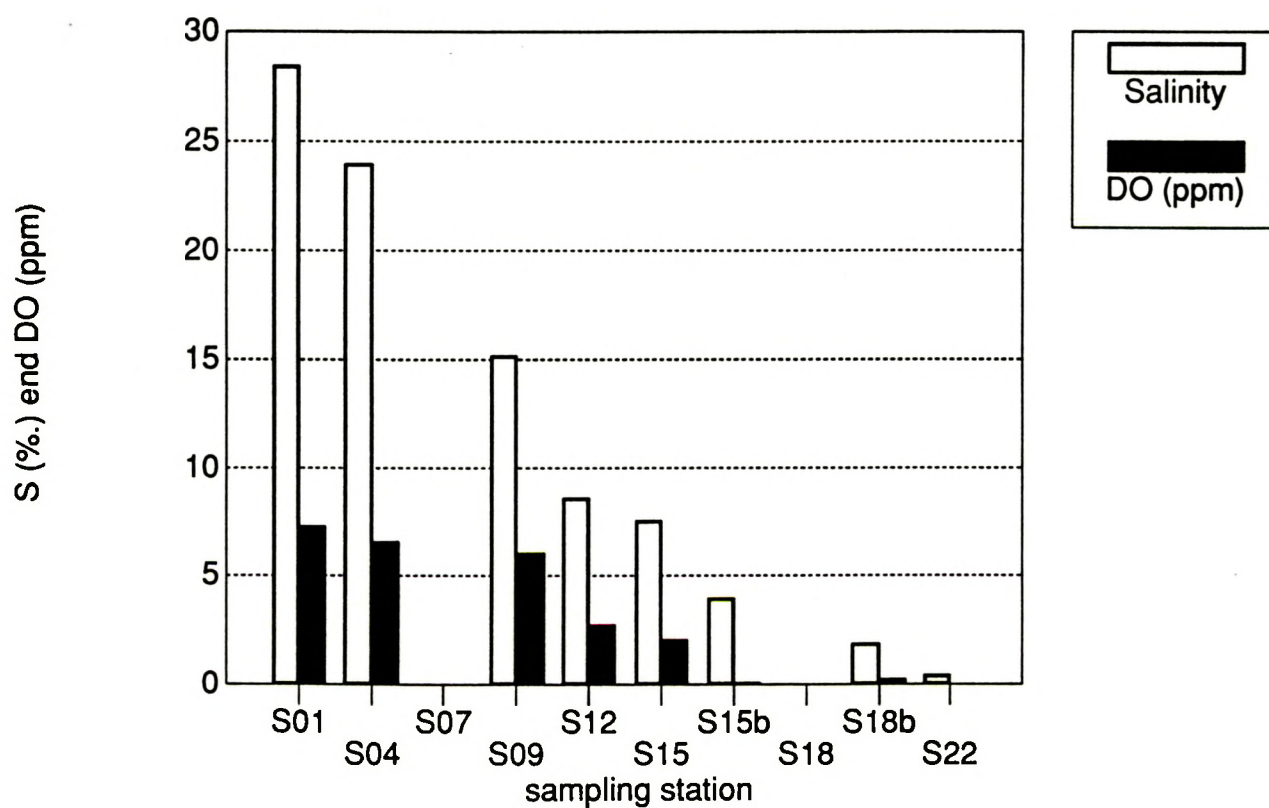
Figuur 23. Hg concentraties in de sedimenten van de Schelde.



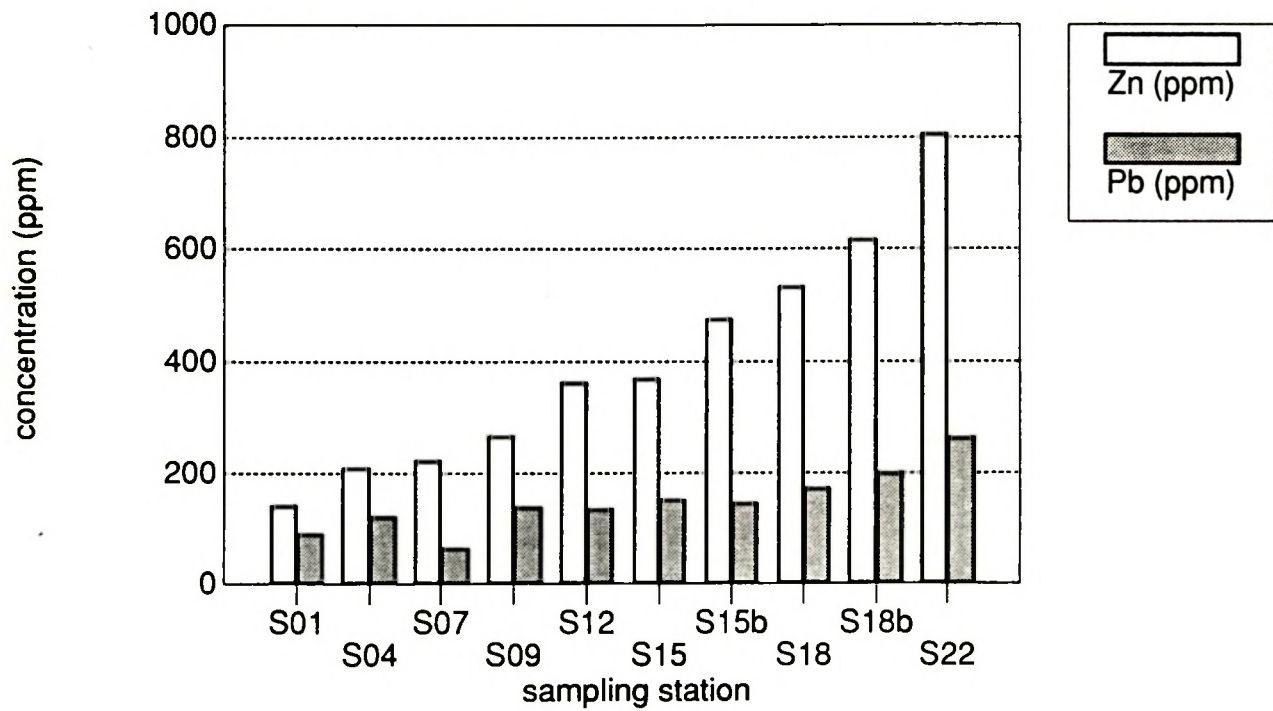
Figuur 24. Pb concentraties in de sedimenten van de Schelde.



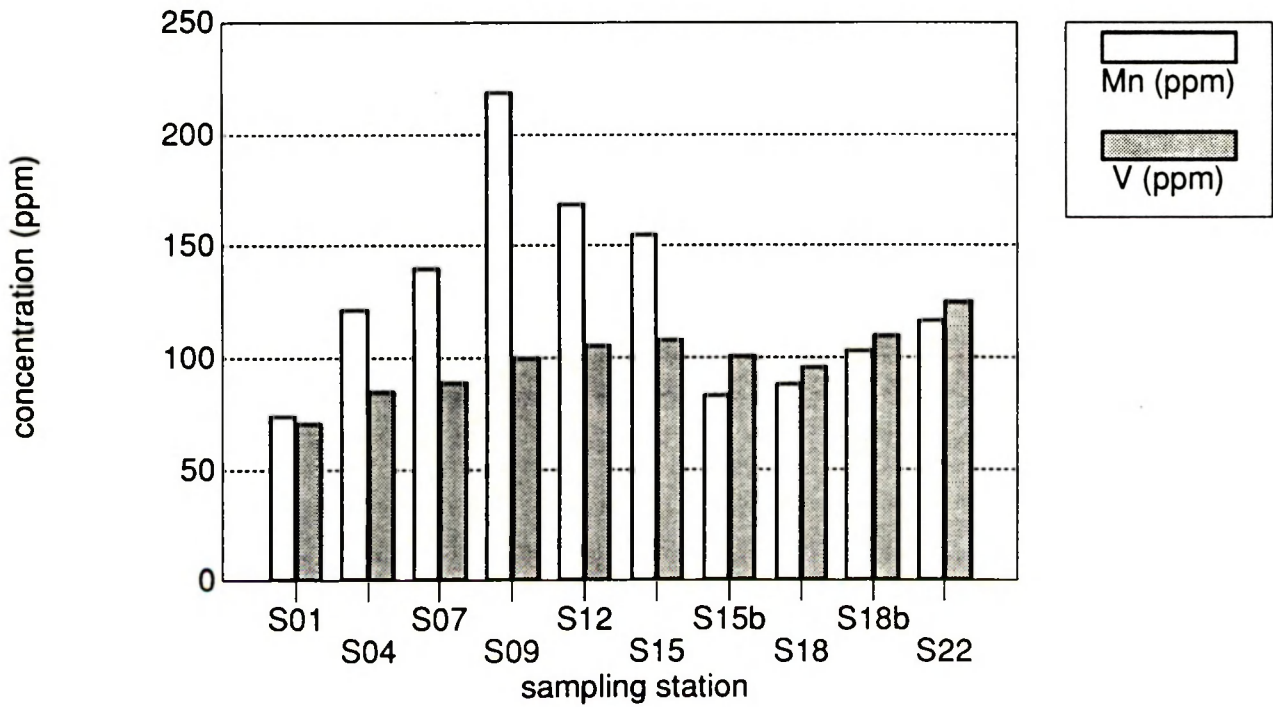
Figuur 25. Saliniteit en DO in de bemonsteringsstations.



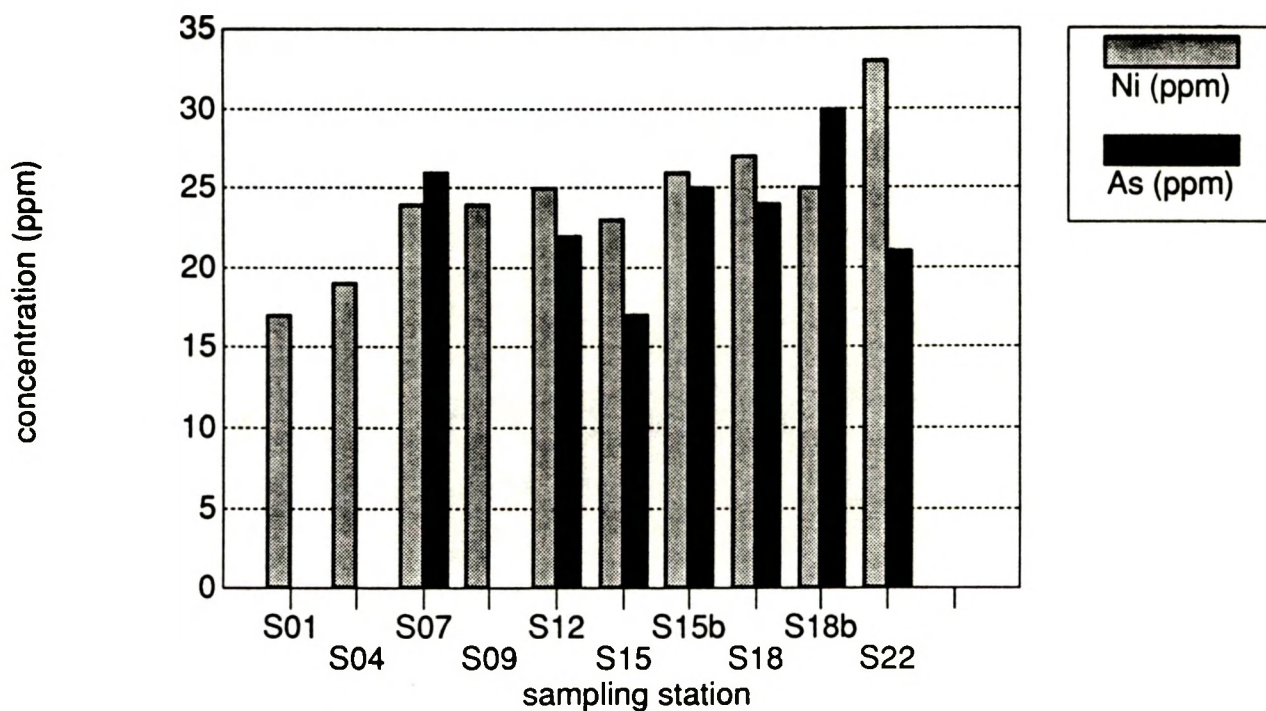
Figuur 28. Zn en Pb concentraties in de suspensies van de Schelde.



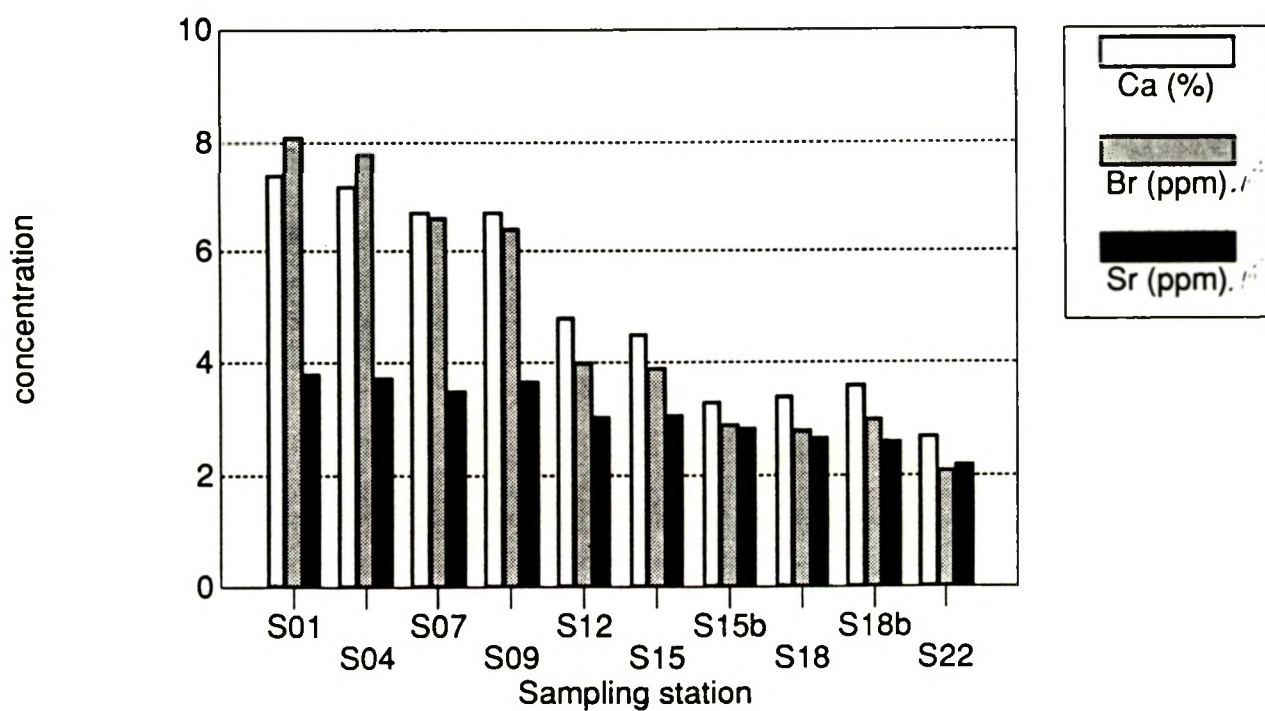
Figuur 29. Mn en V concentraties in de suspensies van de Schelde.



Figuur 30. Ni en As concentraties in de suspensies van de Schelde.



Figuur 31. Ca, Br en Sr concentraties in de suspensies van de Schelde. Br staat in $\times 10^{-2}$ ppm, Sr in 10^{-3} ppm.



0.14)%; $Ti = (0.22 \pm 0.02)\%$], andere elementen zoals V, Cr, Fe, Cu, Zn, Pb (Ni) stijgen sterk naar Antwerpen toe, of stijgen met dalende saliniteit, en DO. Deze elementen kunnen alle met de industriële activiteiten in verband worden gebracht. Elementen als Ca, Br en Sr dalen significant naar Antwerpen toe, of dalen met dalende saliniteit en DO omdat de invloed van het zeewater systematisch verminderd wordt. Mn geeft geen systematische verandering met de saliniteit of plaats maar vertoont een maximum rond S09.

3.3.2.3 Vergelijking met achtergrondswaarden en EEG normen.

Een van de manieren om een pollutiegraad vast te stellen is de vergelijking van de verkregen concentraties met natuurlijke achtergrondswaarden (background level), of base-line concentraties. Men moet echter rekening houden met het feit dat deze achtergrondswaarden afhankelijk zijn van de verschillende factoren als de samenstelling en de granulometrie van het sediment, de omgevingsparameters en de sedimentatie condities. In tabel 48 wordt een vergelijking gegeven van verschillende referenties van achtergrondswaarden, en de waarde bekomen uit deze studie. Vergelijking met de EEG normen voor zuiveringsslib en landbouwslib worden gegeven in tabel 49. Uit de meeste bulk concentraties blijkt dat de gemiddelde waarde uit deze studie steeds onder de meeste background levels ligt; slechts enkele maxima in de concentraties van Cr, Zn, Cd, Pb, en Hg bevinden zich boven de hoogste waarde van het achtergrondsniveau. Hieruit kan men echter niet besluiten dat er geen pollutie heerst in dit gebied. De discrepanties zijn waarschijnlijk te wijten aan de verschillende factoren hierboven beschreven. Door eliminatie van één van deze factoren, nl. de granulometrie, bij vergelijking van de fracties $< 63 \mu m$, (zie de waarden gegeven door Donazzolo et al. 1981), wordt een realistischere vergelijking mogelijk: een exces aan alle sporen elementen uitgezonderd Ni en Cu, wordt vastgesteld. Dit uitzonderlijk gedrag van Ni en Cu werd reeds vroeger genoteerd (Dehairs and Bayens, 1986; Aradjo et al. 1989) die de oorzaak aan een groter remobiliseerbaarheid wijten. In het hoofdstuk over de heroplossing hebben wij echter voor Cu geen hoger heroplossing genoteerd.

Tabel 48. Vergelijking van de gemeten data met achtergronds waarden van verschillende auteurs.

element	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(11)
plaats	mean sediment	Gulf Greece	Saronikos Gulf	San Pedro Bay	Napels Bay	Hudson riv.	fossil sed	Gulf Venice	Ryn Weser	Tongesein stand.	North Sea	North Sea
fractie	bulk	bulk	bulk	bulk	bulk	bulk	bulk	< 63 µm	bulk		bulk	bulk
		min max		min max	min max						min max mean	min max mean
												a b
Cr ppm	72	1 43	80	10 30	/ /	/	45	80	47 52	90	56 161 103	7 114 18 45
Fe %	4.1	/ /	1.0	1.2 1.5	/ /	/	/	1.0	/ /	/	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	/	/ /	68	11 65 20	1 22 2.9 6.8
Cu ppm	33	0.5 16	/	/ /	9 40	/	30	/	51 90	45	6 24 20	0.3 16 0.74 3.4
Zn ppm	95	1.1 30	/	/ /	/ /	/	115	/	115 147	95	69 595 145	4.5 208 9 50
Pb ppm	19	5.3	/	30 50	5 25	/	30	/	30 40	20	30 287 65	2 71 6 14
Cd ppm	0.17	/ /	/	1 1.5	/ /	2	0.3	/	0.3 0.6	0.3	/ / /	<0.005 0.7 0.03 0.2
Hg ppm	0.19	/ /	0.5	0.03 0.05	/ /	/	0.2	0.5	1.1 1.1	0.4	/ / /	<0.005 0.8 0.02 0.14

(1) Salomons and Förstner, 1984.

(2) Chester and Vartsinou, 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 Wedephol, 1961

(11) Dit werk

a = off-shore

b = shore

Geen enkel staal heeft concentraties aan Ni, Cu, Zn, Cd of Pb die boven de richtlijnen voor zuiveringsslib liggen. Slechts enkele stalen hebben een hogere concentratie dan deze gegeven door de richtlijnen voor landbouwgrond.

Tabel 49. Vergelijking met de EEG richtlijnen voor het gebruik van zuiveringsslib voor landbouwgrond.

element	EEG richtlijn		aantal stalen boven richtlijn			
	(1)	(2)	(1)		(2)	
			Noordzee Schelde		Noordzee Schelde	
Cd	1-3	20-40	0	6 *	0	0
Cu	50-140	1000-1750	0	1 +	0	0
Ni	30-75	300-400	0	1 +	0	0
Pb	50-300	750-1200	0	0	0	0
Zn	150-300	2500-4000	0	6 \$	0	0

(1) landbouwgrond

(2) zuiveringsslib

* S18(2), S15b(1)(2)(3), S18b(1)(3)

+ S15b(1)

\$ S18(20), S15b(1)(3), S18b(1), S22(1)(2)

3.3.2.4 Concentratie versus granulometrie.

Het is reeds lang bekend dat de concentratie aan zware metalen afhankelijk is van de deeltjesgrootteverdeling. Hoe meer fijn materiaal hoe groter het gehalte aan zware metalen. Correlaties tussen de procentuele fractie < 63 μm en de bulkconcentraties werden berekend. Resultaten worden gegeven in tabel 50.

Over alle stalen beschouwd is de correlatie slecht wat erop wijst dat andere processen dan enkel de deeltjesgrootte een rol spelen. De correlaties voor de zee- en haven stalen zijn echter veel beter. Wanneer

men de bulkconcentraties uitzet t.o.v. de fractie < 63 μm (zie figuren 32a t/m 40a) volgt dat maar één punt buiten het 95% confidentie interval ligt waardoor kan aangenomen worden dat de deeltjesgrootte, de meest belangrijke factor, verantwoordelijk is voor de concentratie verandering aan zware metalen. Er kan dus besloten worden dat in dit gebied eenzelfde graad van pollutie heerst. Indien de Schelde-stalen vergeleken worden met de bekomen rechte, dan blijkt dat vele stalen buiten de confidentielimieten van 95 % vallen (zie figuren 32b t/m 40b). Het zijn deze stalen die aan een hogere graad van pollutie onderhevig zijn. De meeste van deze stalen zijn gesitueerd in de zone van het turbiditeits-maximum rond het industriegebied van Antwerpen (S15 t/m S22) en de monding van de Schelde (S01,S04). Deze punten komen overeen met de maxima verkregen uit de geografische distributie, maar niet met de outliers in functie van de tijd.

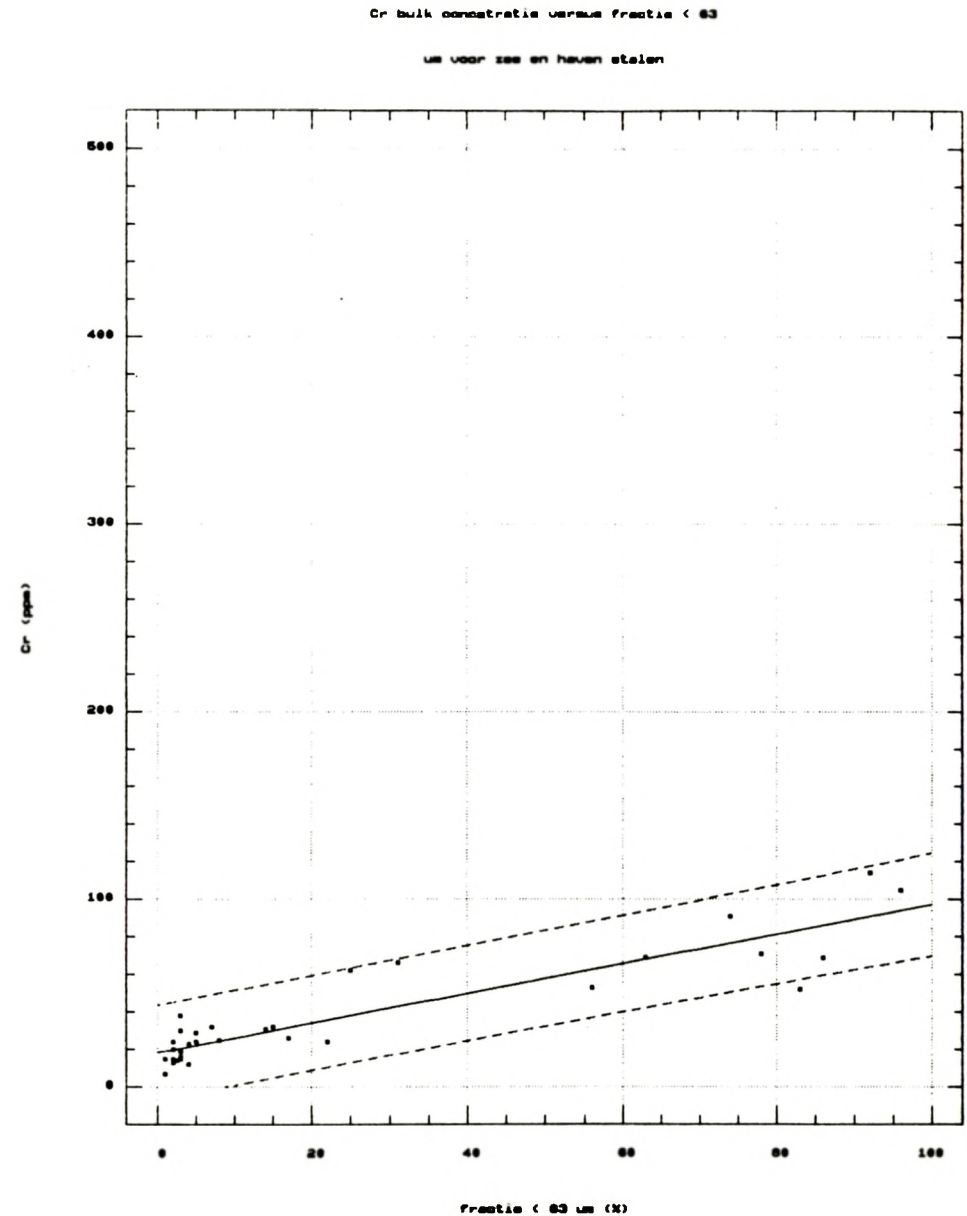
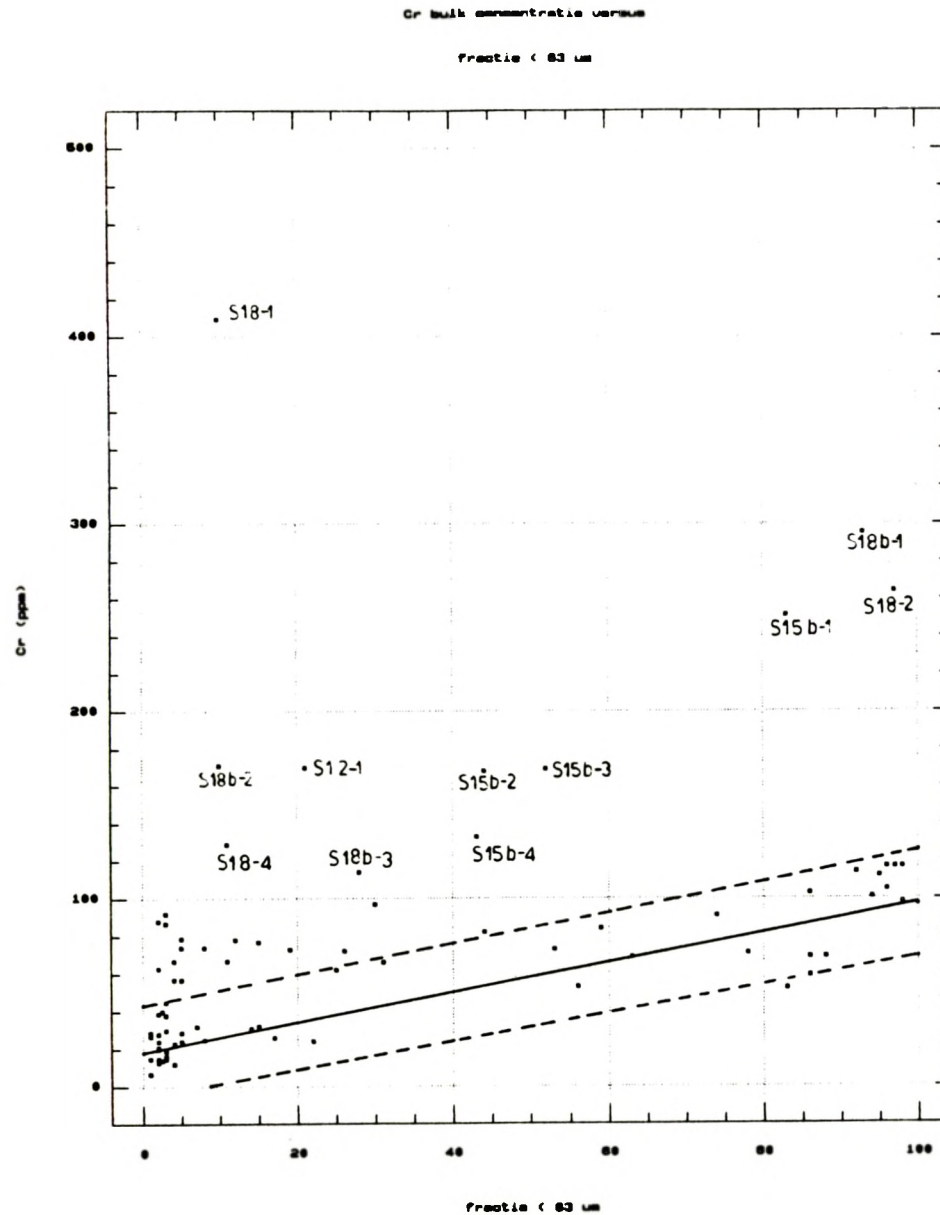
Tabel 50. Correlaties tussen fractie < 63 μm en bulkconcentraties (ppm).

	alle stalen	Zee + haven stalen	Schelde stalen
Fe	0.46	0.91	0.53
Ni	0.53	0.85	0.71
Cu	0.41	0.53/0.87	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

Figuur 32. Bulkconcentraties aan Cr in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

a. voor Noordzee en haven stalen.

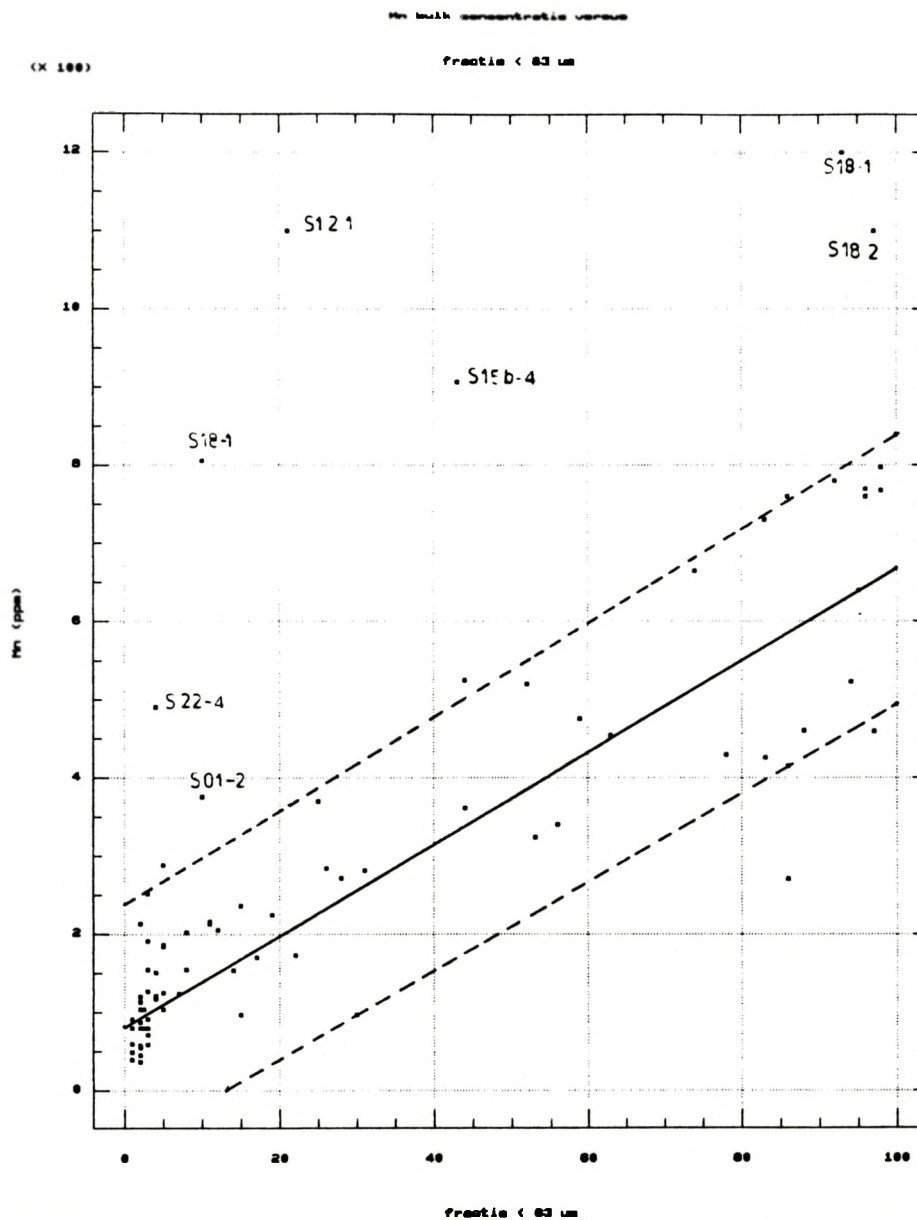
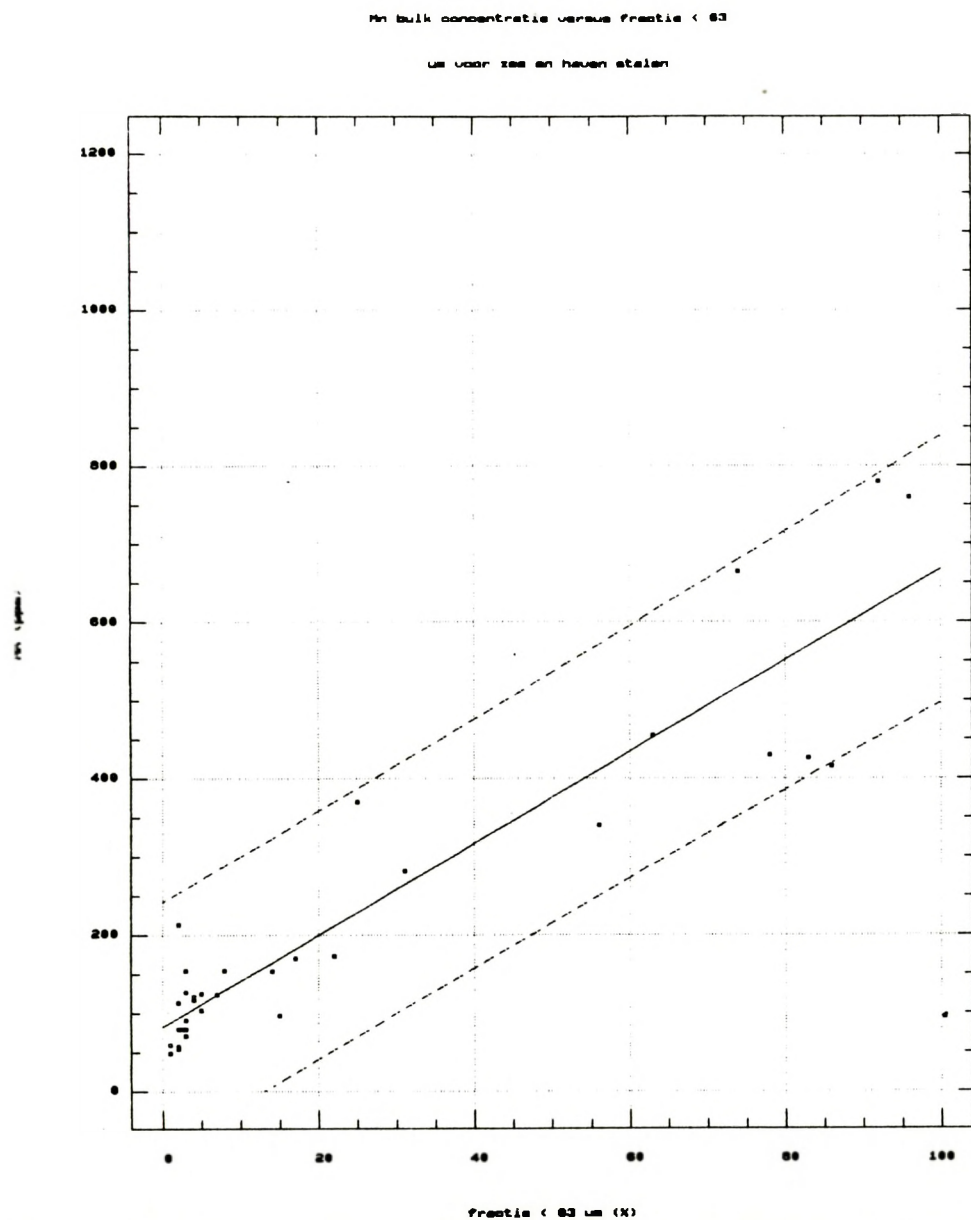
b. voor alle stalen.



Figuur 33. Bulkconcentraties aan Mn in sedimenten in functie van de
abundantie van de fractie < 63 μ m.

a. voor Noordzee en haven stalen.

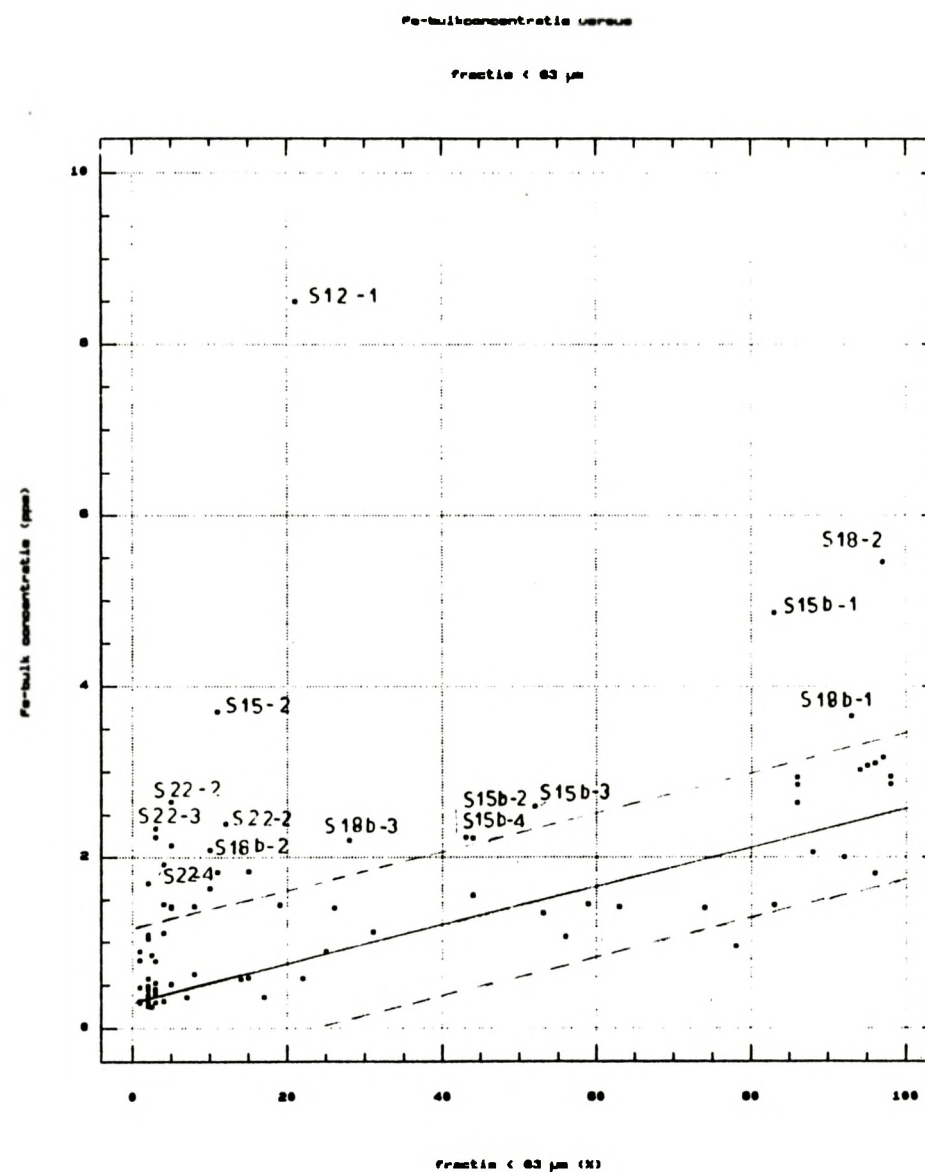
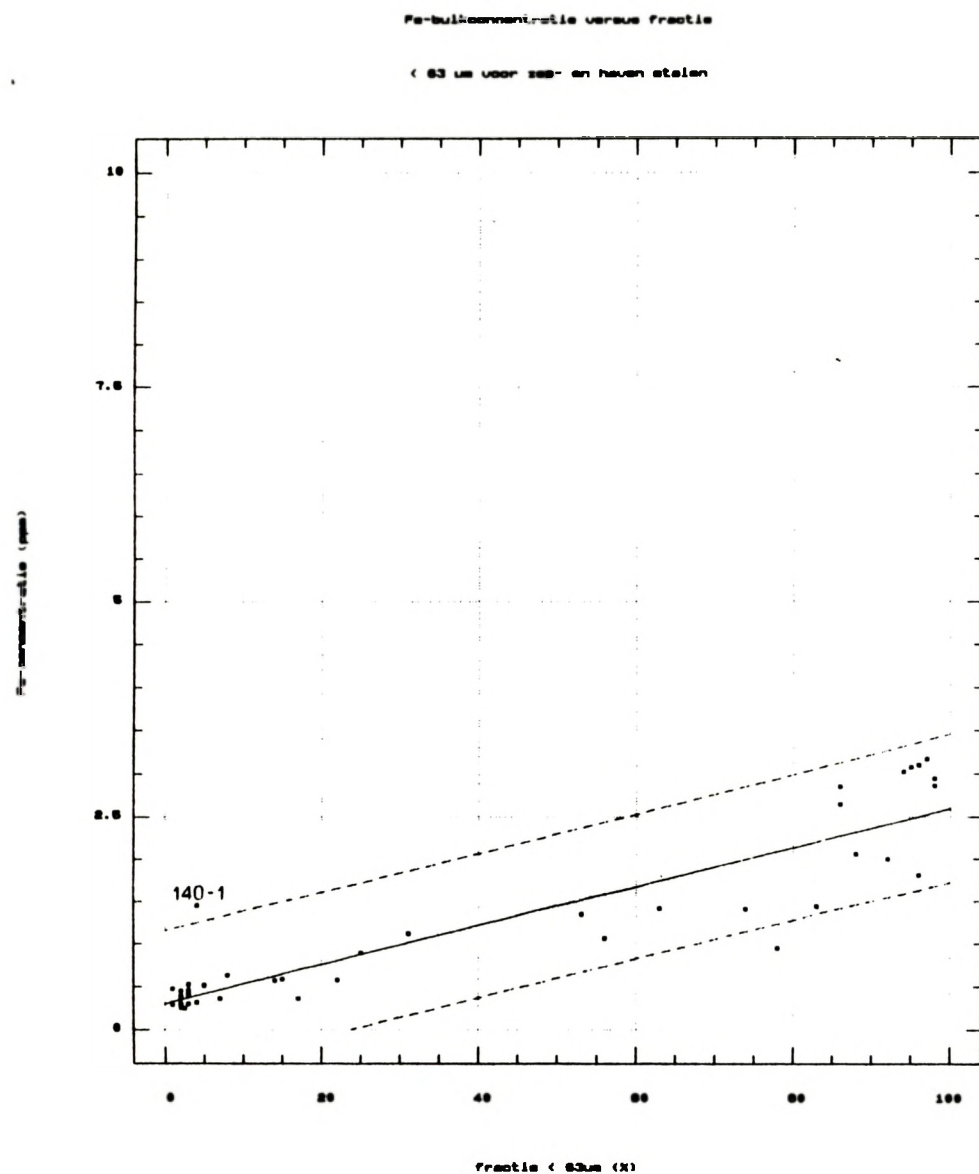
b. voor alle stalen.



Figuur 34. Bulkconcentraties aan Fe in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

a. voor Noordzee en haven stalen.

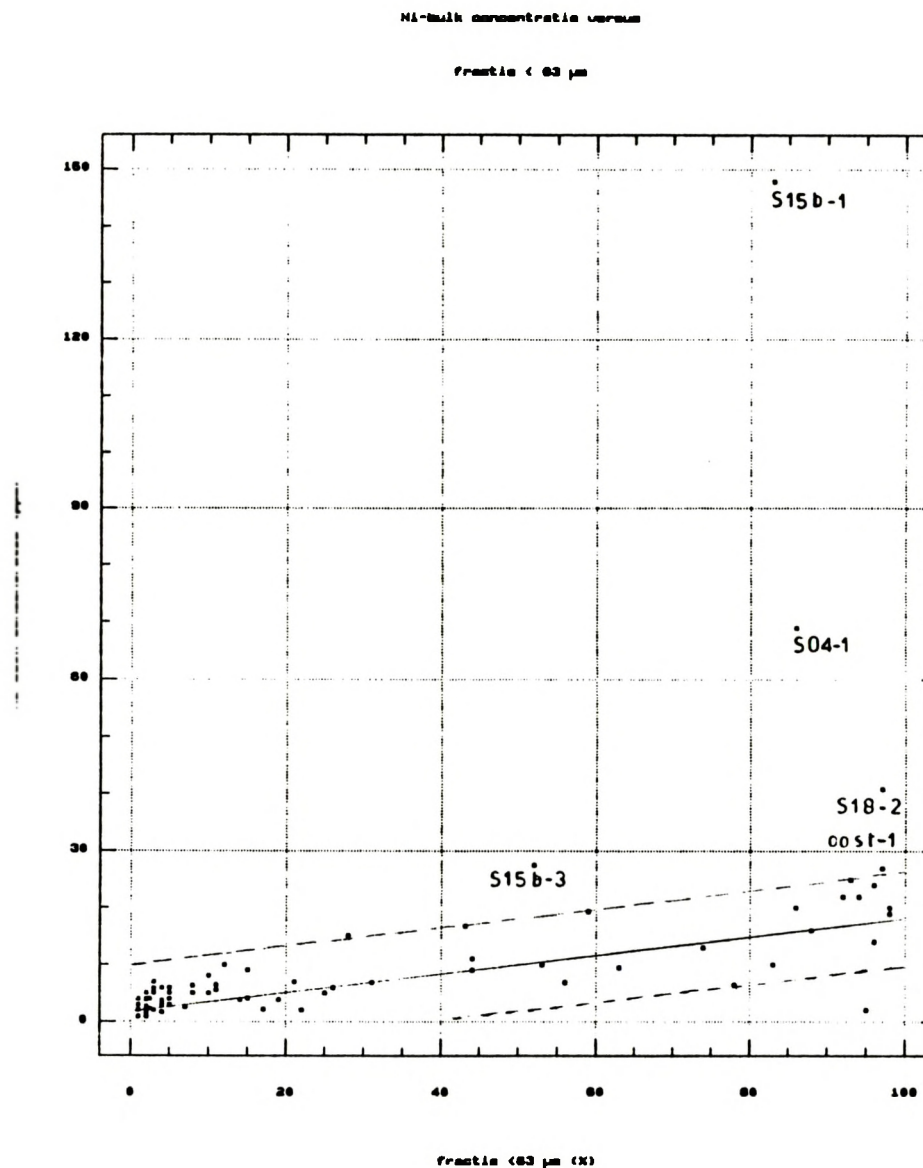
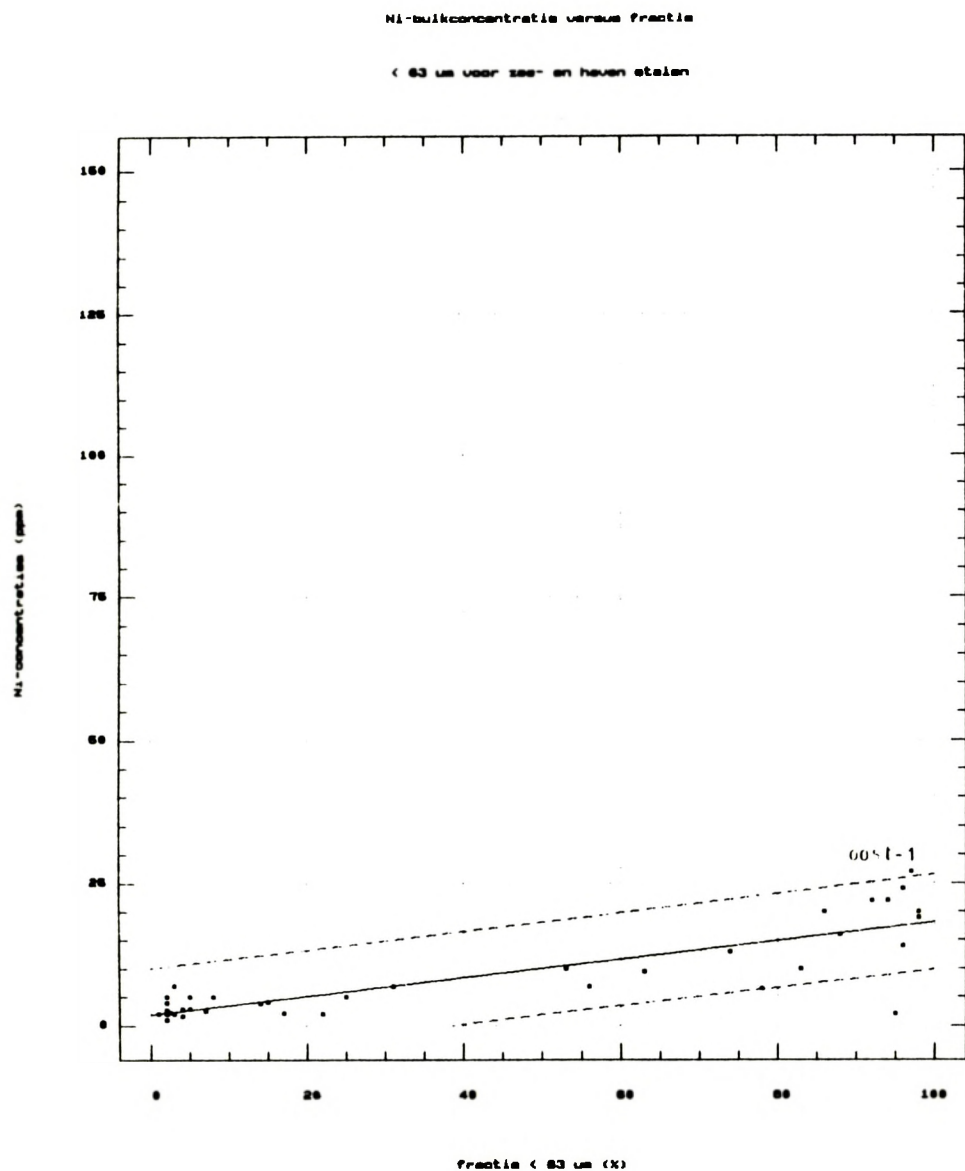
b. voor alle stalen.



Figuur 35. Bulkconcentraties aan Ni in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

a. voor Noordzee en haven stalen.

b. voor alle stalen.

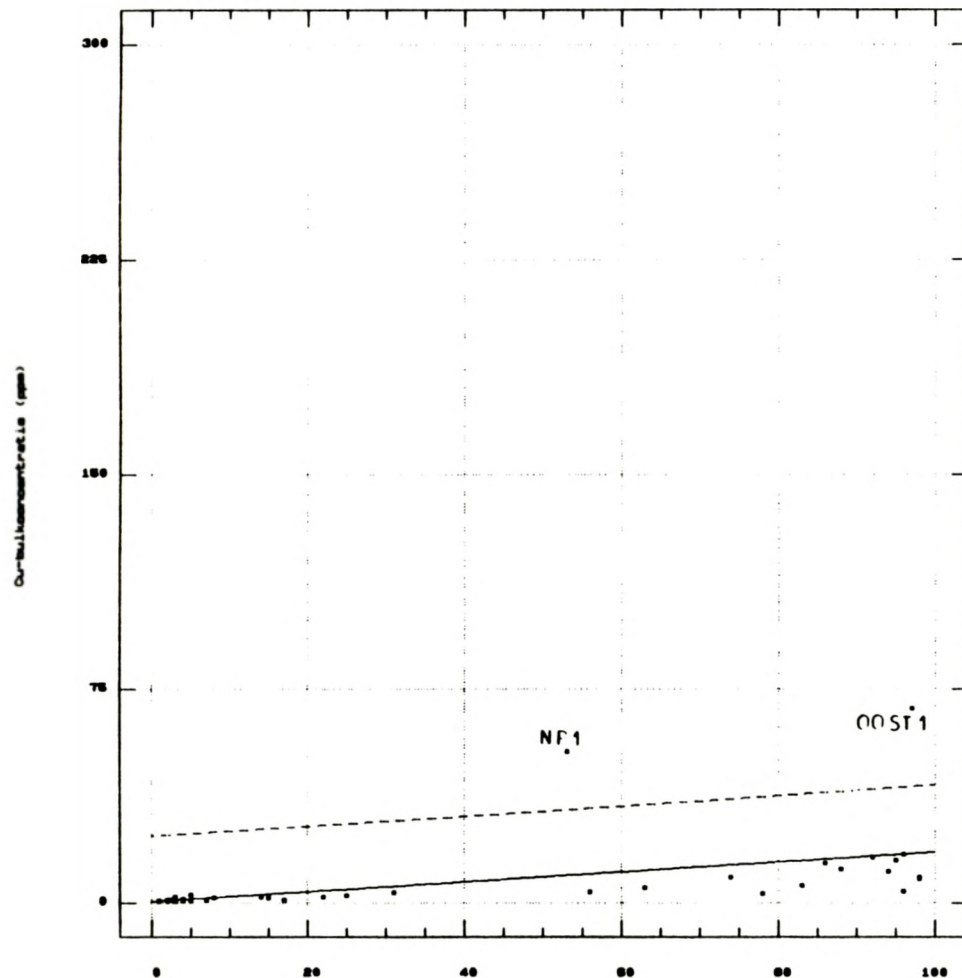


Figuur 36. Bulkconcentraties aan Cu in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

- voor Noordzee en haven stalen.
- voor alle stalen.

Cu-bulkconcentratie versus fractie

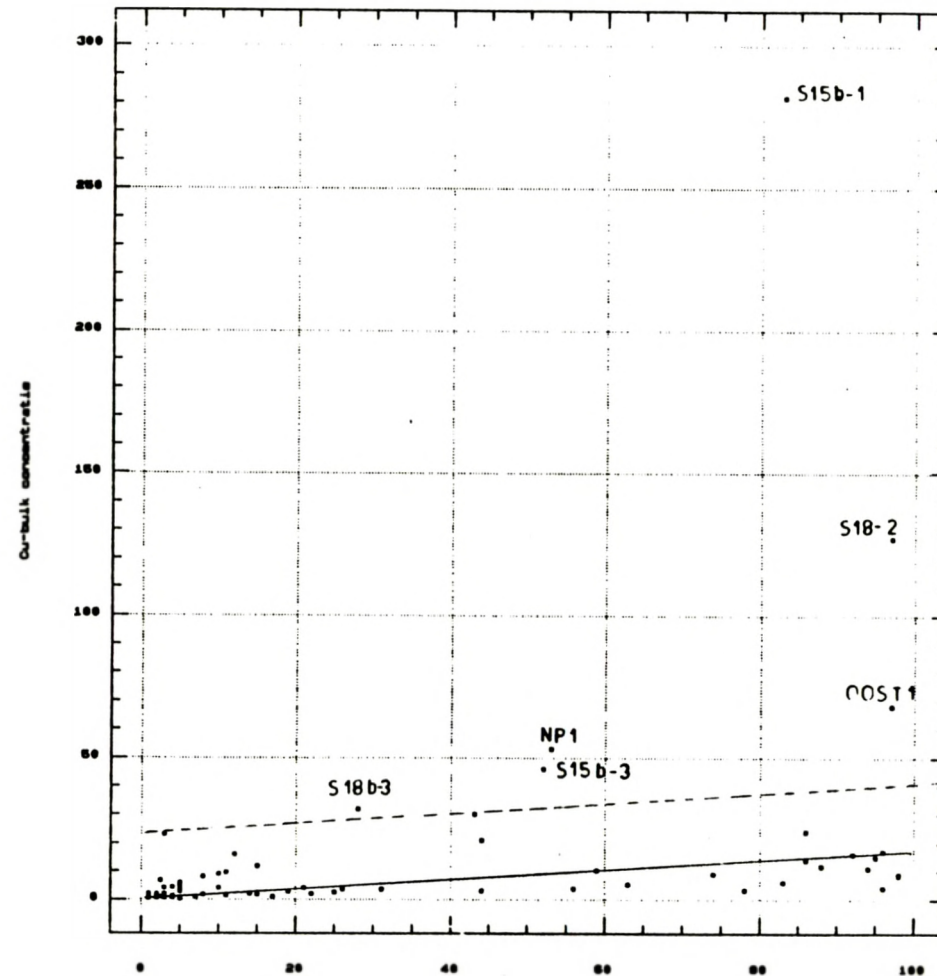
< 63 μm van de zee- en haven stalen



fractie < 63 μm (%)

Cu-bulk concentratie versus

fractie < 63 μm

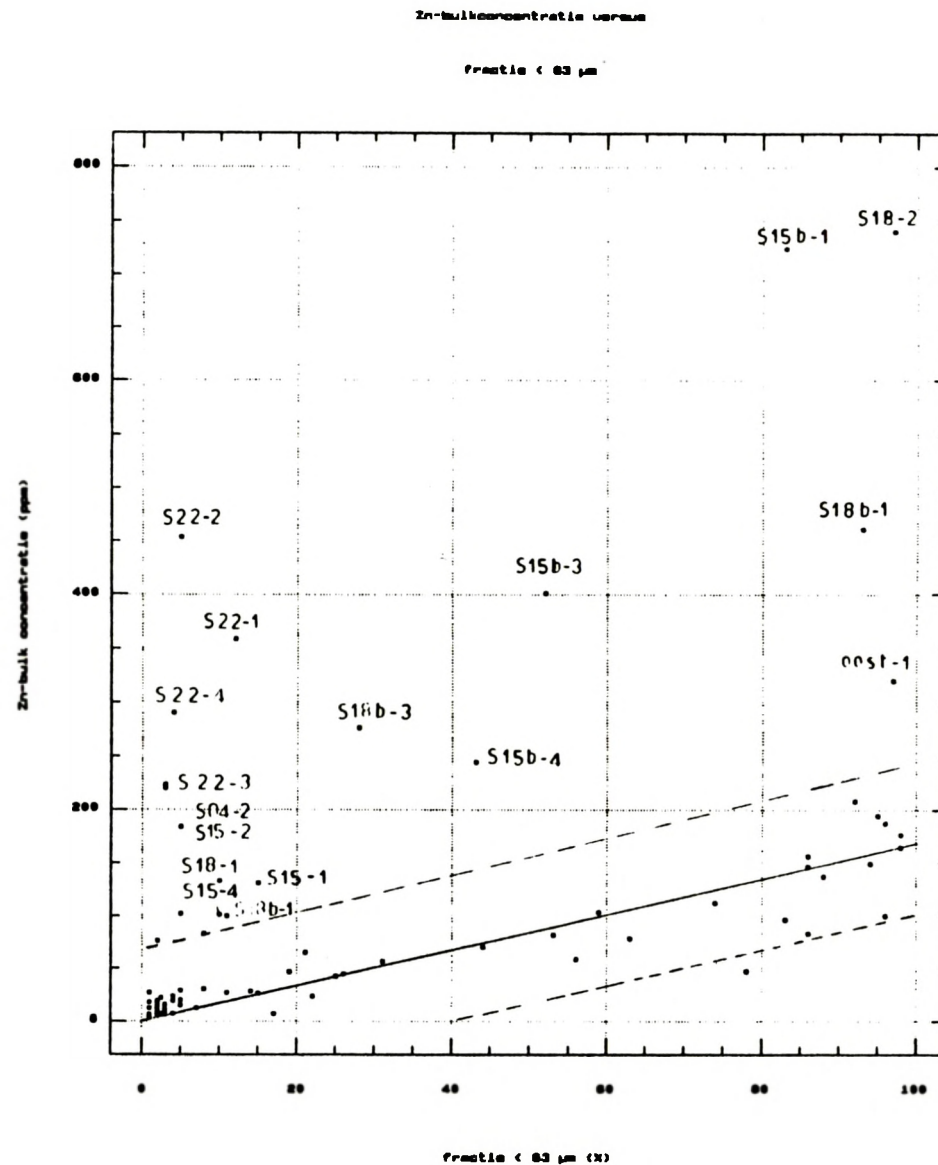
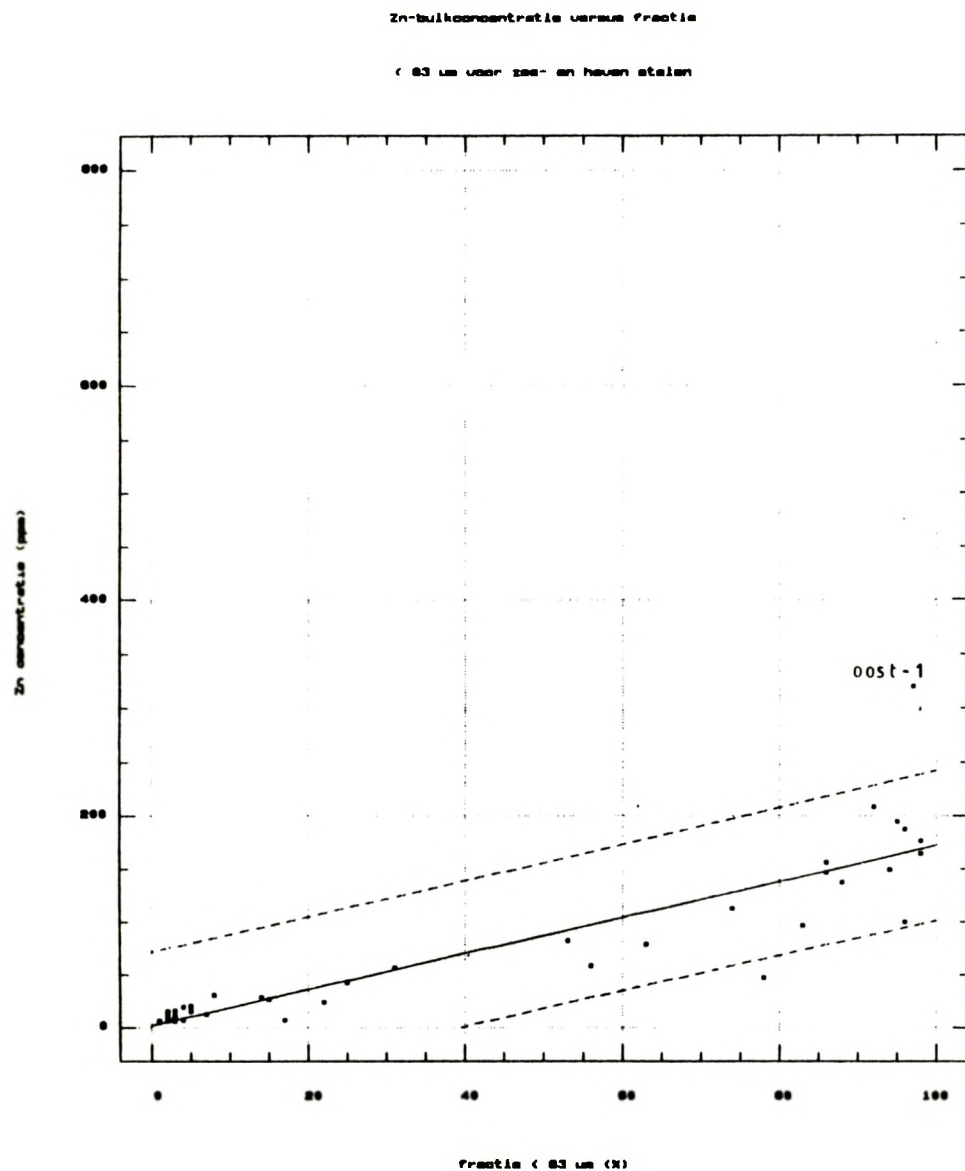


fractie < 63 μm (%)

Figuur 37. Bulkconcentraties aan Zn in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

a. voor Noordzee en haven stalen.

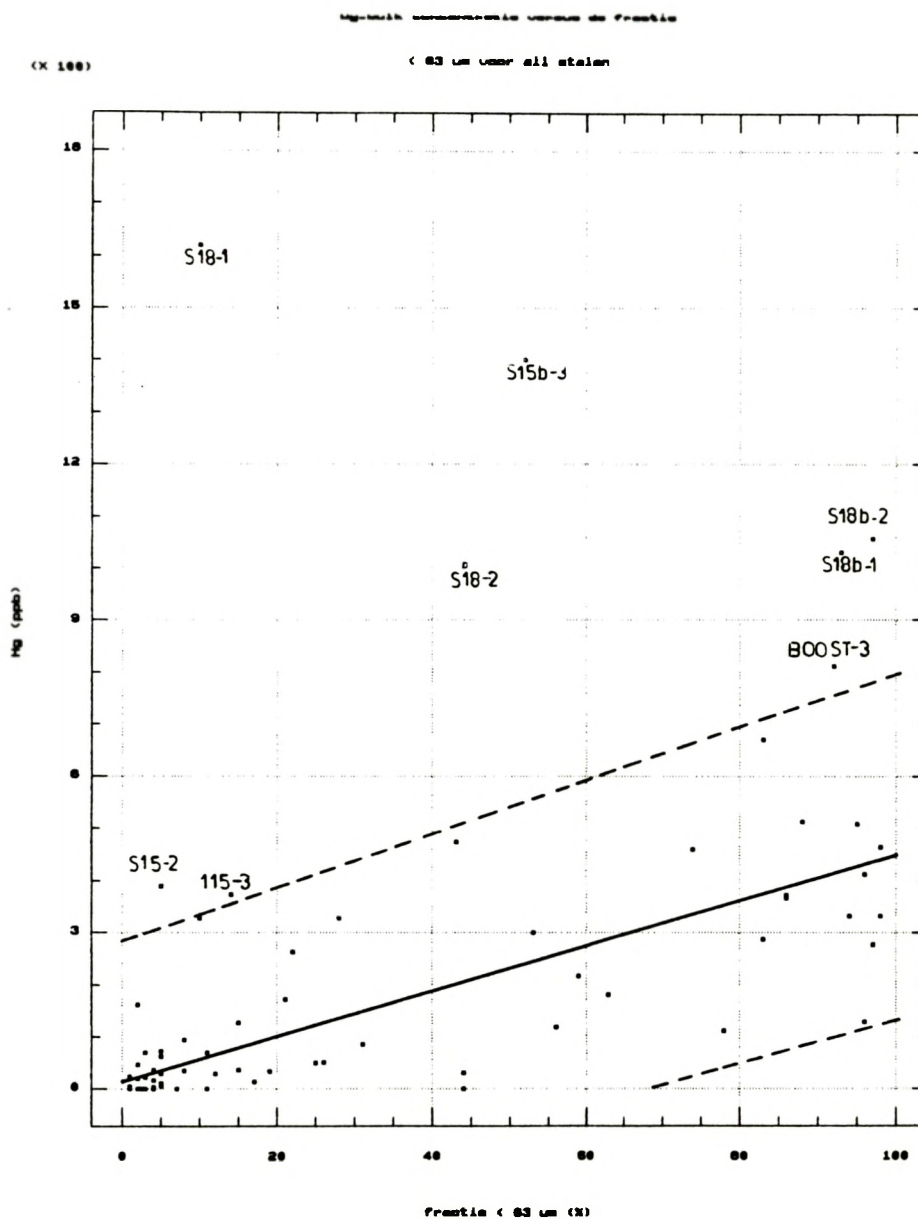
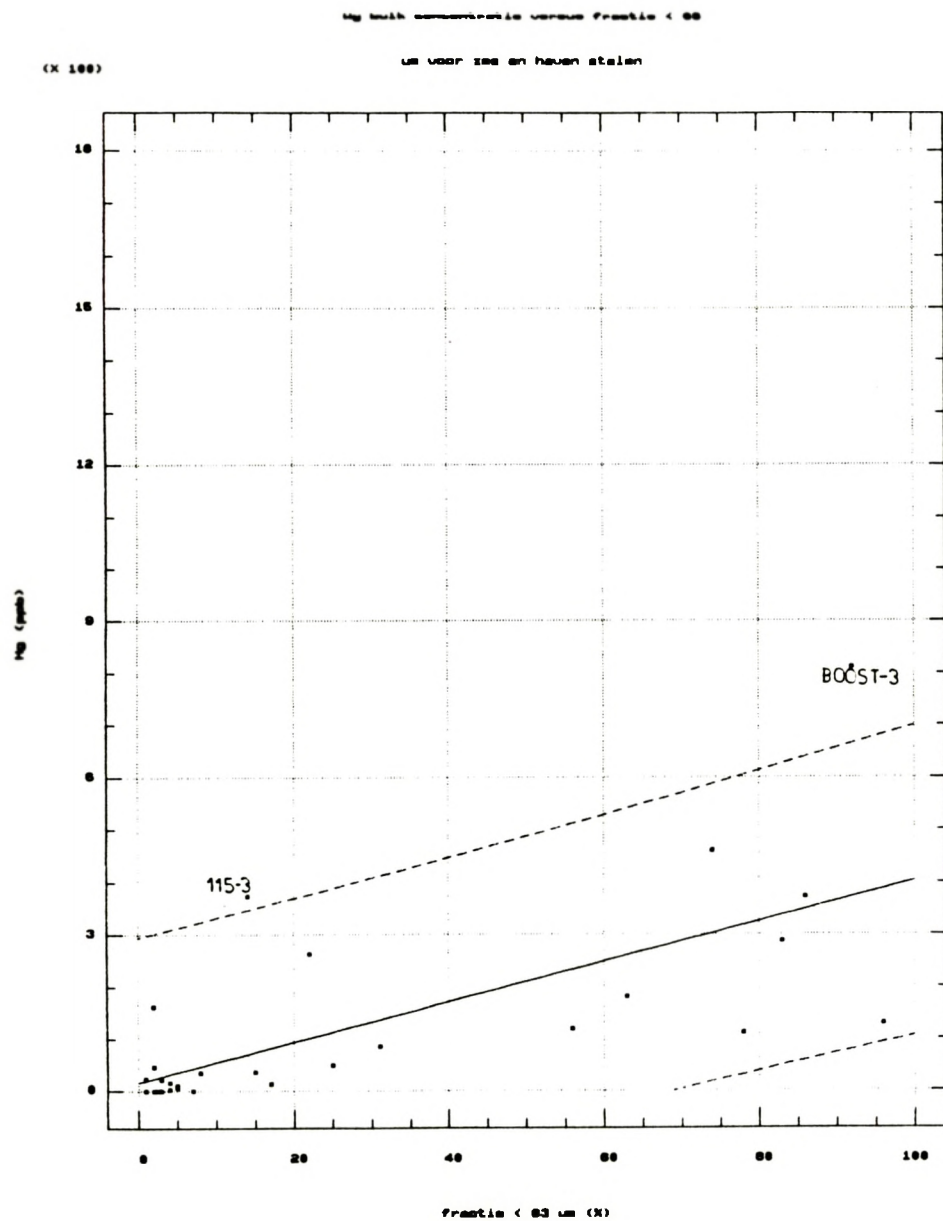
b. voor alle stalen.



Figuur 38. Bulkconcentraties aan Hg in sedimenten in functie van de
abundantie van de fractie < 63 μ m.

a. voor Noordzee en haven stalen.

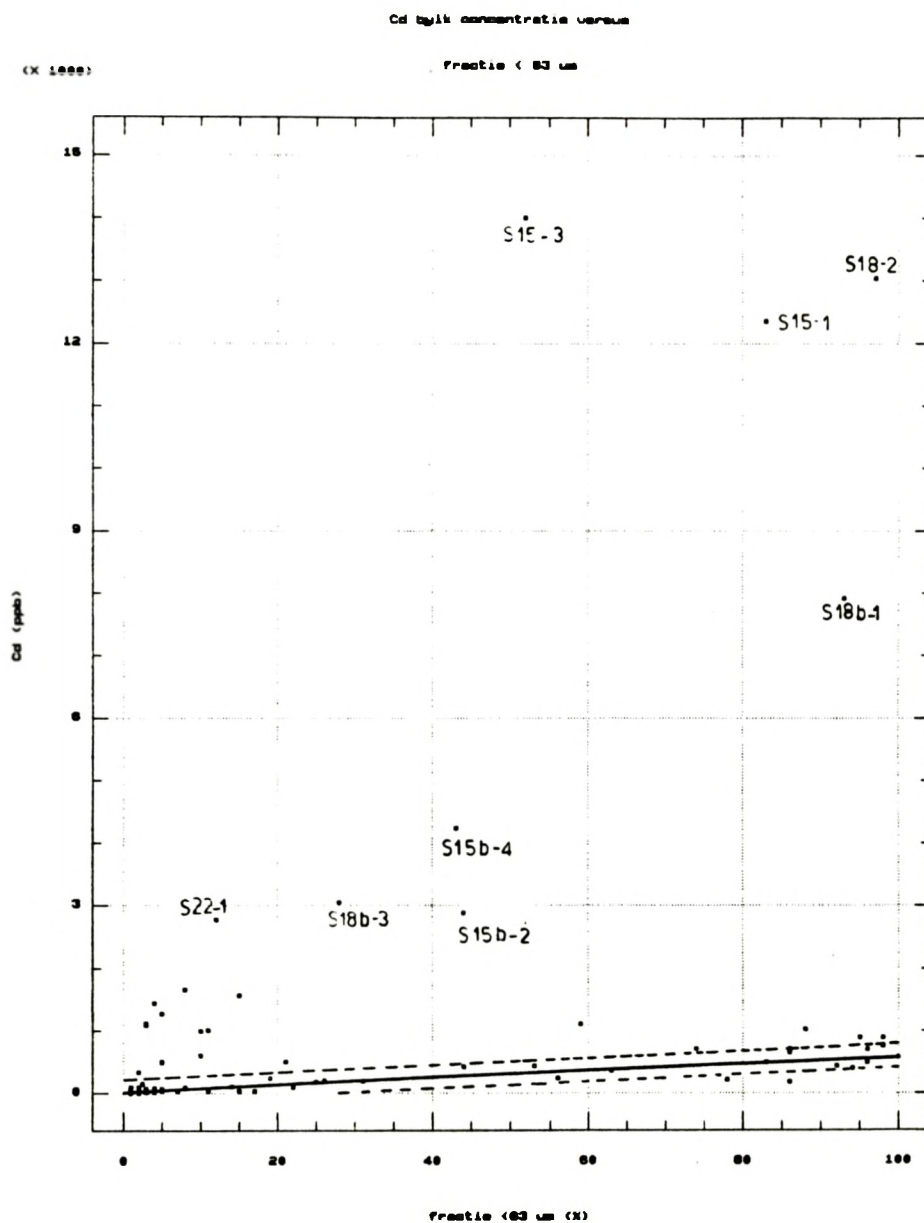
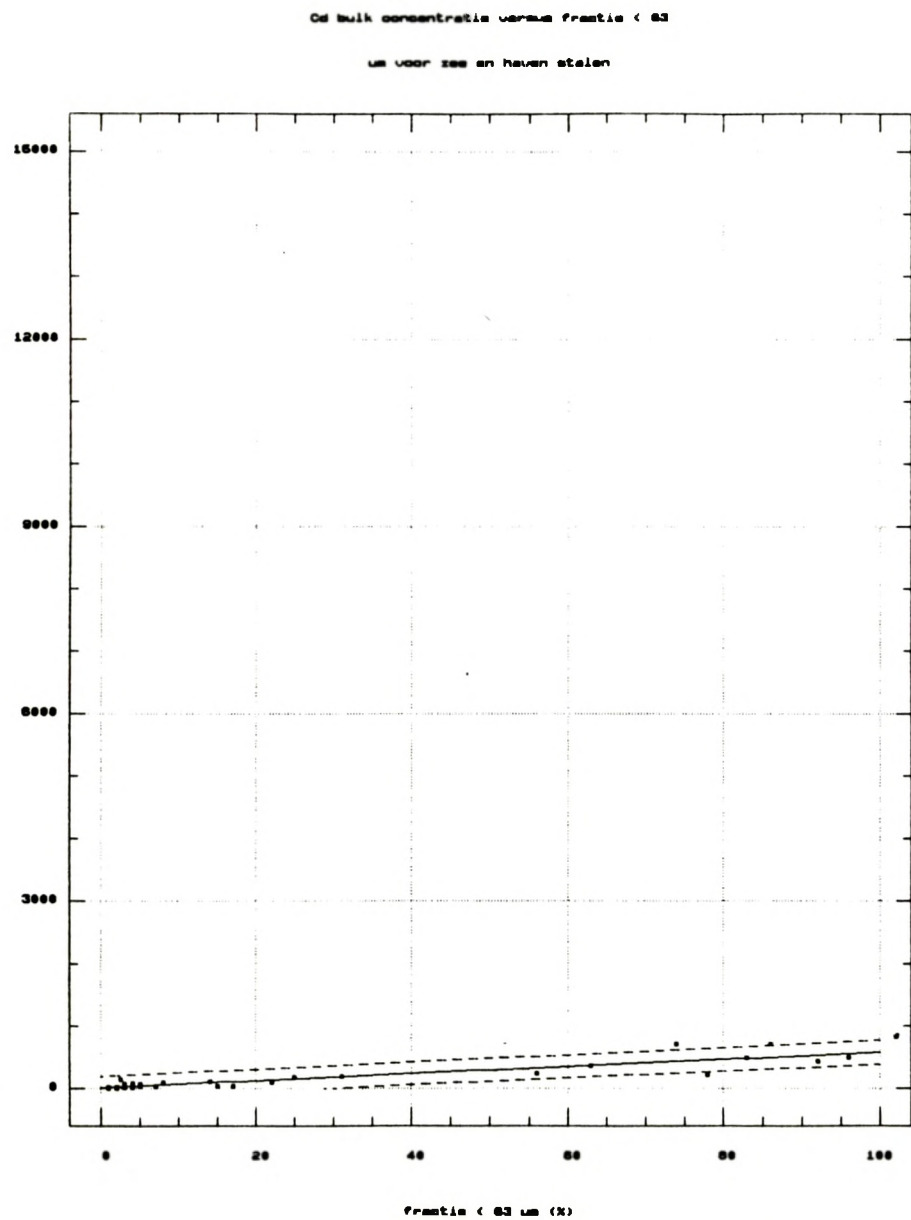
b. voor alle stalen.



Figuur 39. Bulkconcentraties aan Cd in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie $< 63 \mu\text{m}$.

a. voor Noordzee en haven stalen.

b. voor alle stalen.



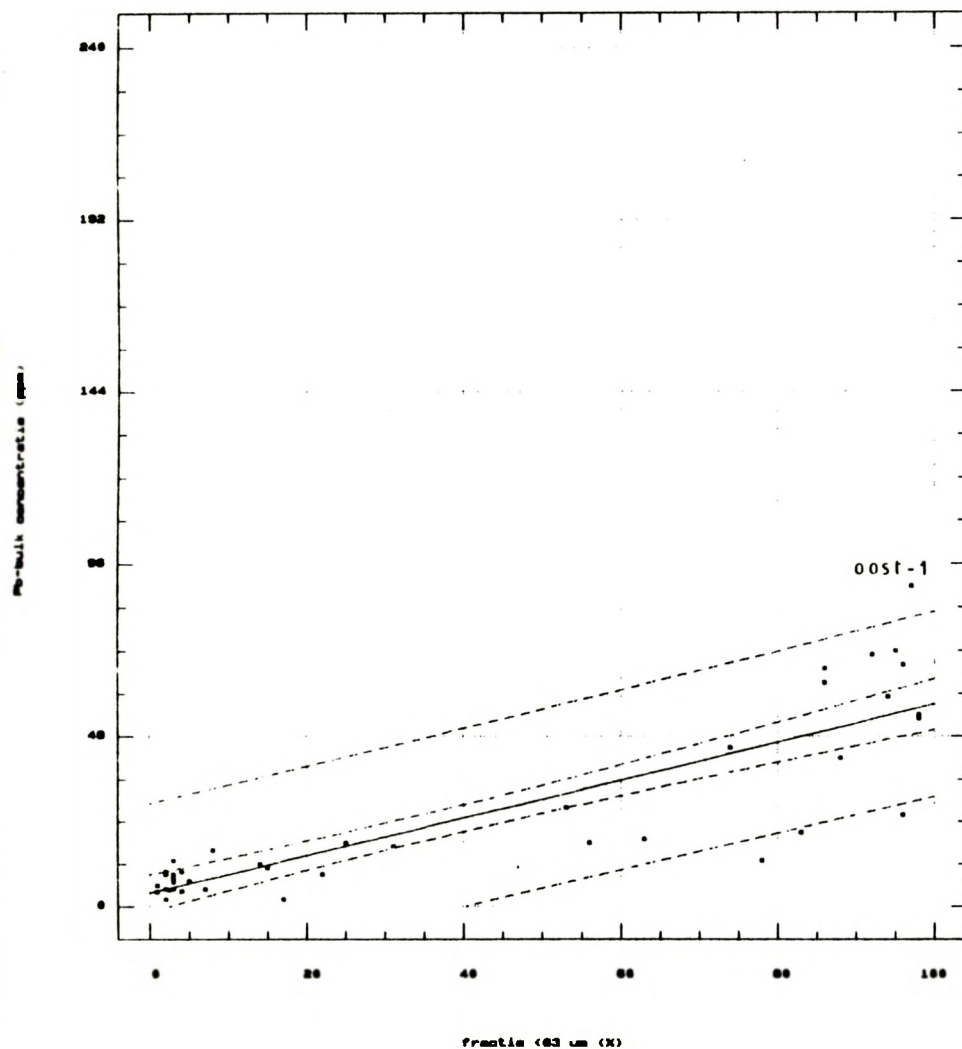
Figuur 40. Bulkconcentraties aan Pb in sedimenten in functie van de abundantie van de fractie < 63 μm .

a. voor Noordzee en haven stalen.

b. voor alle stalen.

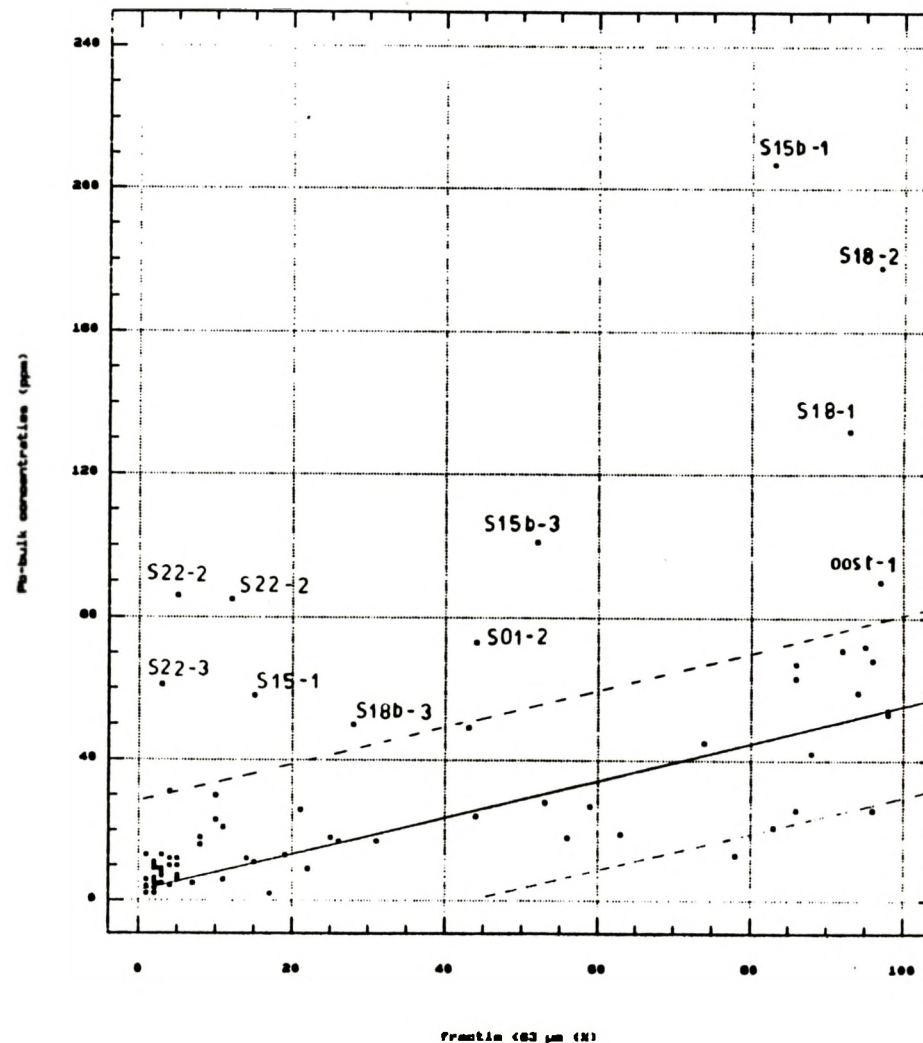
Pb-bulk concentratie versus fractie

< 63 μm voor zee- en havenstalen



Pb-bulk concentratie versus

fractie < 63 μm



3.3.2.5 Inter-element correlaties.

3.3.2.5.1 Bulk.

Wanneer inter-element correlaties voor de bulk stalen berekend worden verkrijgt men een correlatie matrix gegeven in figuur 41. Er worden over het algemeen lage waarden bekomen, op enkele uitzonderingen na. Om deze waarden enige betekenis te geven wordt een Draftsman plot ingesloten (zie figuur 42). Hier valt onmiddellijk op dat slechts enkele bepaalde stalen de reden zijn van verlaging van bepaalde correlaties (bv. Fe-K, Fe-Ca...) enerzijds of het verhogen (vb. Cu-Ni) anderzijds. Om het gebied als een geheel te kunnen beschouwen, moeten deze uitzonderingen apart beschouwd worden, om zo een algemene bespreking mogelijk te maken. Zij vervalsen immers de algemene trends. Statistisch worden deze punten verwijderd, die zich niet binnen het 95 % confidentie interval van de verkregen regressie lijnen bevinden. De op deze wijze geïdentificeerde stalen worden in onderstaande tabel weergegeven.

Staal	Campagne	Uitbijtende elementen
S12	1	++ Fe, Mn, V, Cr
S15b	1-2-3-4	++ Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Mn, Ti, Cd, Hg
S18	1-3-4	++ Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Mn, Ti, Cd, Hg
S04	1	+ Fe, Ni
S22	1-2-3-4	+ Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Hg
S18b	1-2-3-4	++ Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Mn, Ti, Cd, Hg

Telkens weer onderscheidt de hoge turbiditeitszone in het industriegebied van Antwerpen zich met buitengewoon hoge concentraties aan de gemeten sporen- elementen.

Wanneer deze punten als een aparte populatie beschouwd worden en uitgesloten voor de algemene bespreking, geeft dit aanleiding tot vrij hoge correlaties (zie figuur 43). Dit is te verwachten vermits nu de deeltjesgroottedistributie de hoofdfactor is die de gemeten variaties verklaart. Factor analyse bevestigt dit: één factor verklaart 82% van de totale gemeten variantie, en geeft voor bijna alle variabelen een correlatie van 70 tot 90 % uitgezonderd voor Ca, Sr, en Br die tot een

K																			
K	1	Ca																	
Ca	.60	1	Ti																
Ti	.76	.83	1	V															
V	.76	.35	.74	1	Cr														
Cr	.72	.21	.80	.86	1	Mn													
Mn	.80	.56	.74	.85	.77	1	Fe												
Fe	.61	.28	.53	.77	.66	.75	1	Ni											
Ni	.39	.22	.59	.35	.48	.44	.52	1	Cu										
Cu	.39	.11	.61	.41	.54	.42	.50	.89	1	Zn									
Zn	.63	.18	.62	.59	.69	.62	.66	.67	.77	1	As								
As	.45	.09	.34	.59	.69	.59	.60	.23	.28	.51	1	Br							
Br	.62	.72	.46	.40	.28	.56	.36	.23	.15	.26	.17	1	Rb						
Rb	.77	.67	.58	.50	.44	.65	.36	.31	.24	.33	.28	.72	1	Sr					
Sr	.59	.95	.38	.36	.26	.58	.34	.26	.14	.23	.20	.64	.59	1	Y				
Y	.55	.28	.66	.63	.66	.62	.54	.45	.49	.50	.36	.32	.41	.31	1	Zr			
Zr	.44	.09	.84	.50	.66	.45	.31	.55	.59	.44	.22	.15	.26	.10	.57	1	Pb		
Pb	.65	.21	.64	.60	.66	.62	.67	.68	.76	.92	.39	.33	.41	.26	.50	.46	1	Cd	
Cd	.45	.05	.55	.47	.63	.52	.51	.64	.78	.85	.57	.11	.19	.13	.46	.44	.78	1	Hg
Hg	.67	.35	.67	.63	.81	.70	.46	.44	.44	.59	.65	.40	.52	.41	.52	.42	.58	.65	1
A	.68	.63	.61	.52	.47	.73	.46	.53	.41	.50	.20	.77	.76	.71	.48	.29	.56	.37	.54
B	.68	.55	.56	.55	.50	.66	.49	.40	.35	.46	.57	.59	.66	.52	.37	.28	.47	.43	.55
C	.73	.90	.56	.46	.30	.60	.44	.26	.23	.35	.38	.88	.83	.85	.53	.35	.43	.18	.36
D	.84	.73	.69	.62	.55	.75	.51	.46	.44	.51	.28	.72	.75	.68	.54	.41	.55	.40	.57

A= abundantie van de fractie <63 μm

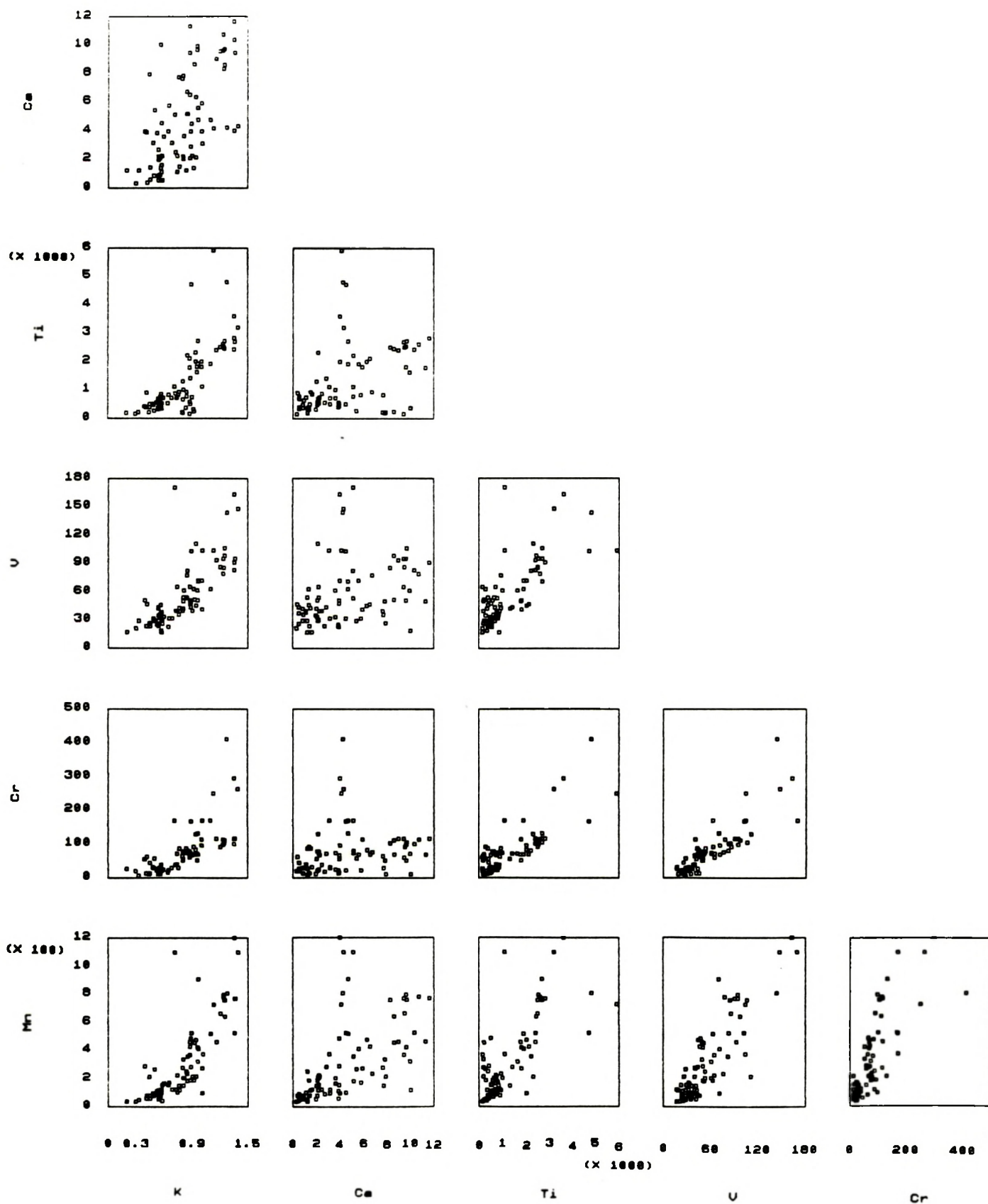
B= organisch C gehalte

C= carbonaat gehalte

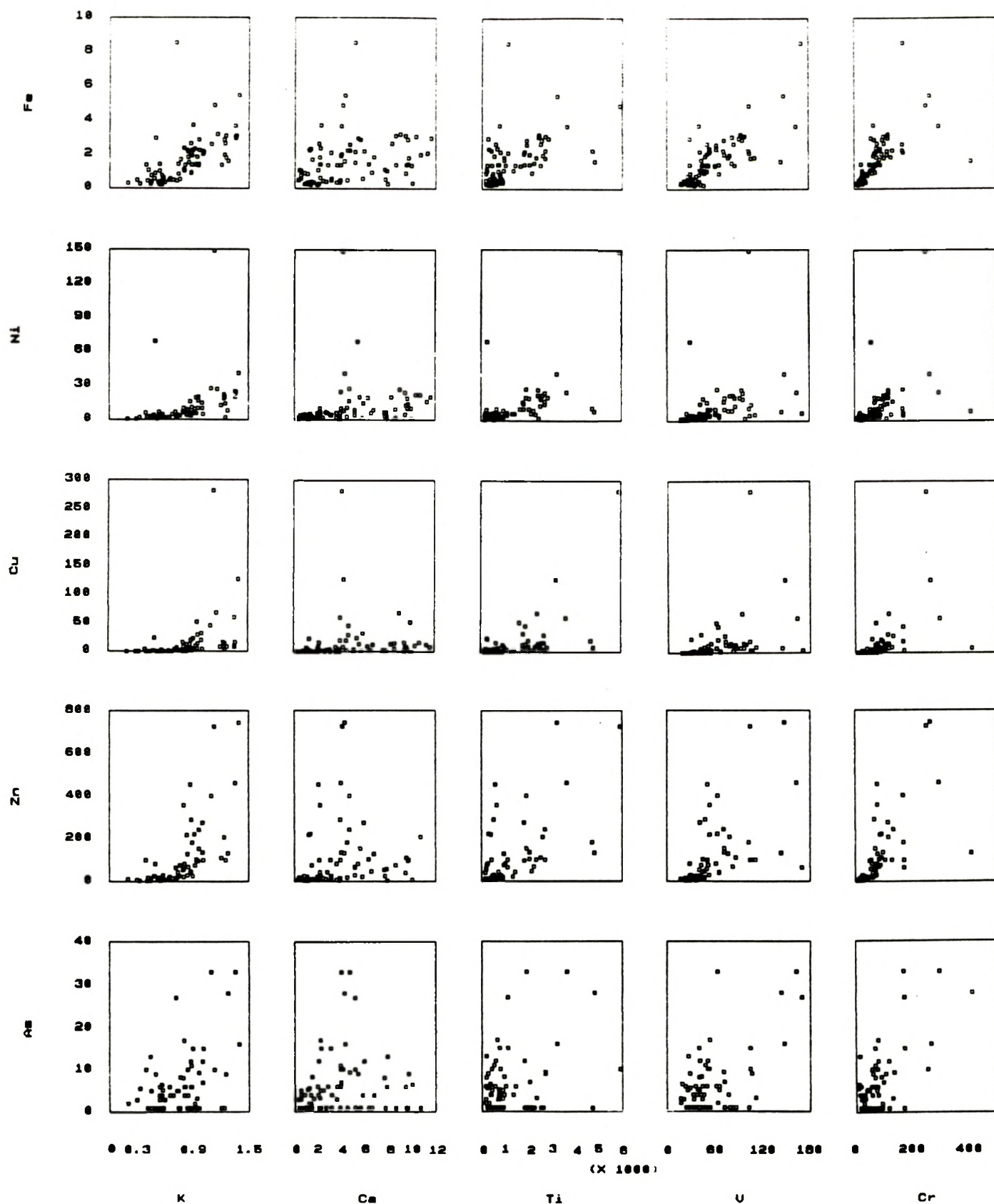
D= water gehalte

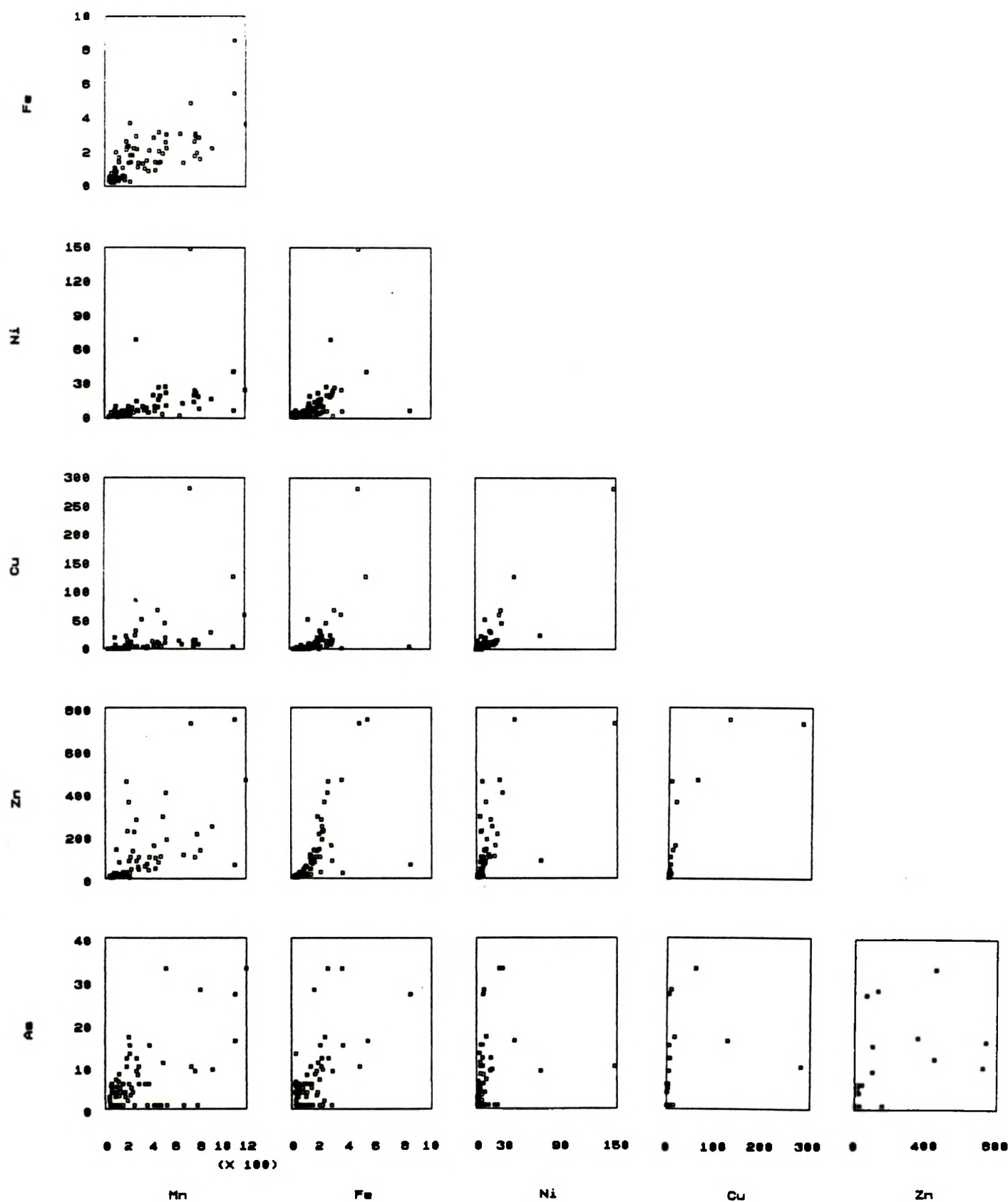
Figuur 41. Correlatiematrix tussen de concentraties van de verschillende elementen in de bulkstalen.

Figuur 42a. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van K, Ca zijn in % gegeven, de anderen in ppm.

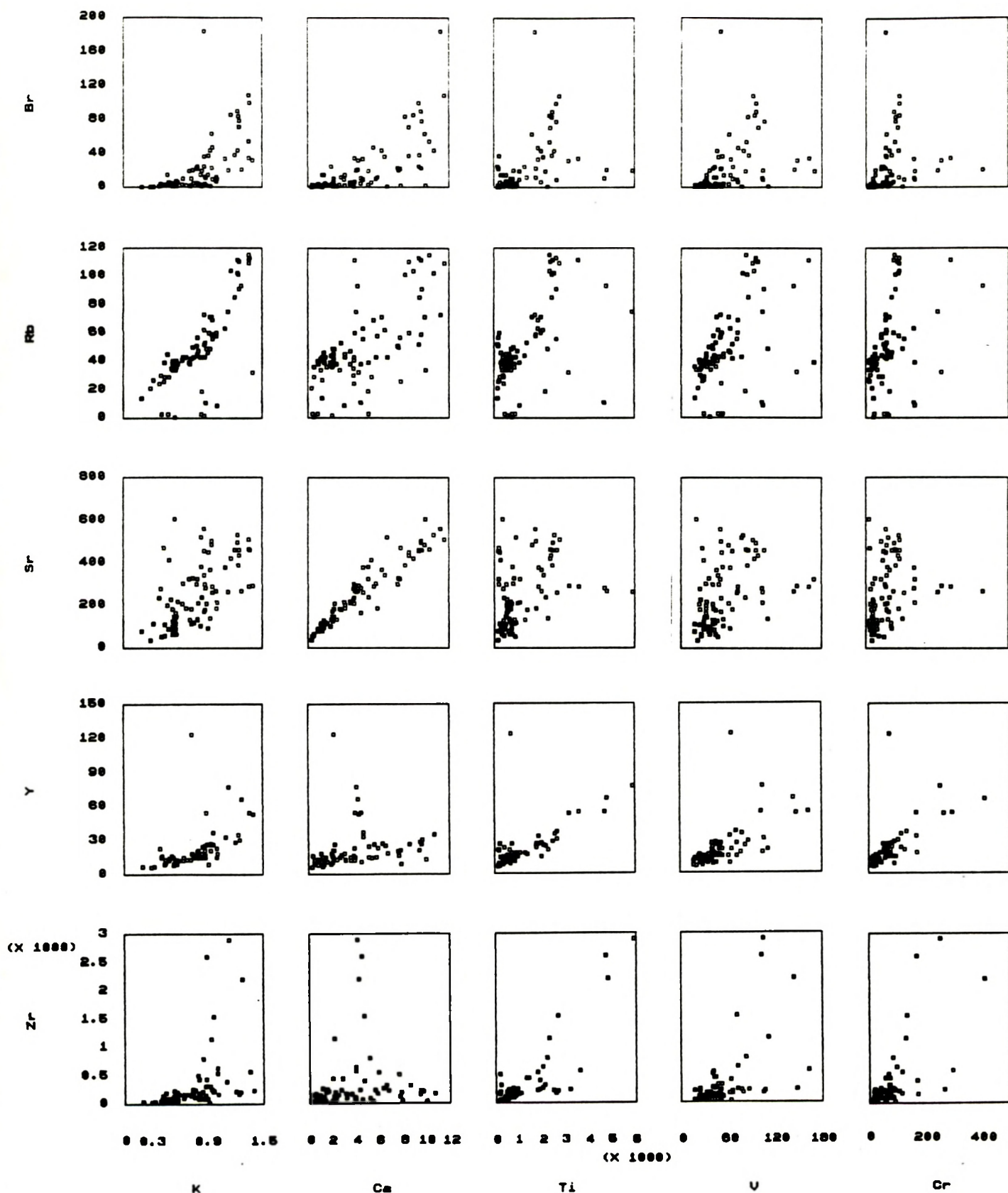


Figuur 42b. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van K, Ca en Fe zijn in % gegeven, de anderen in ppm.

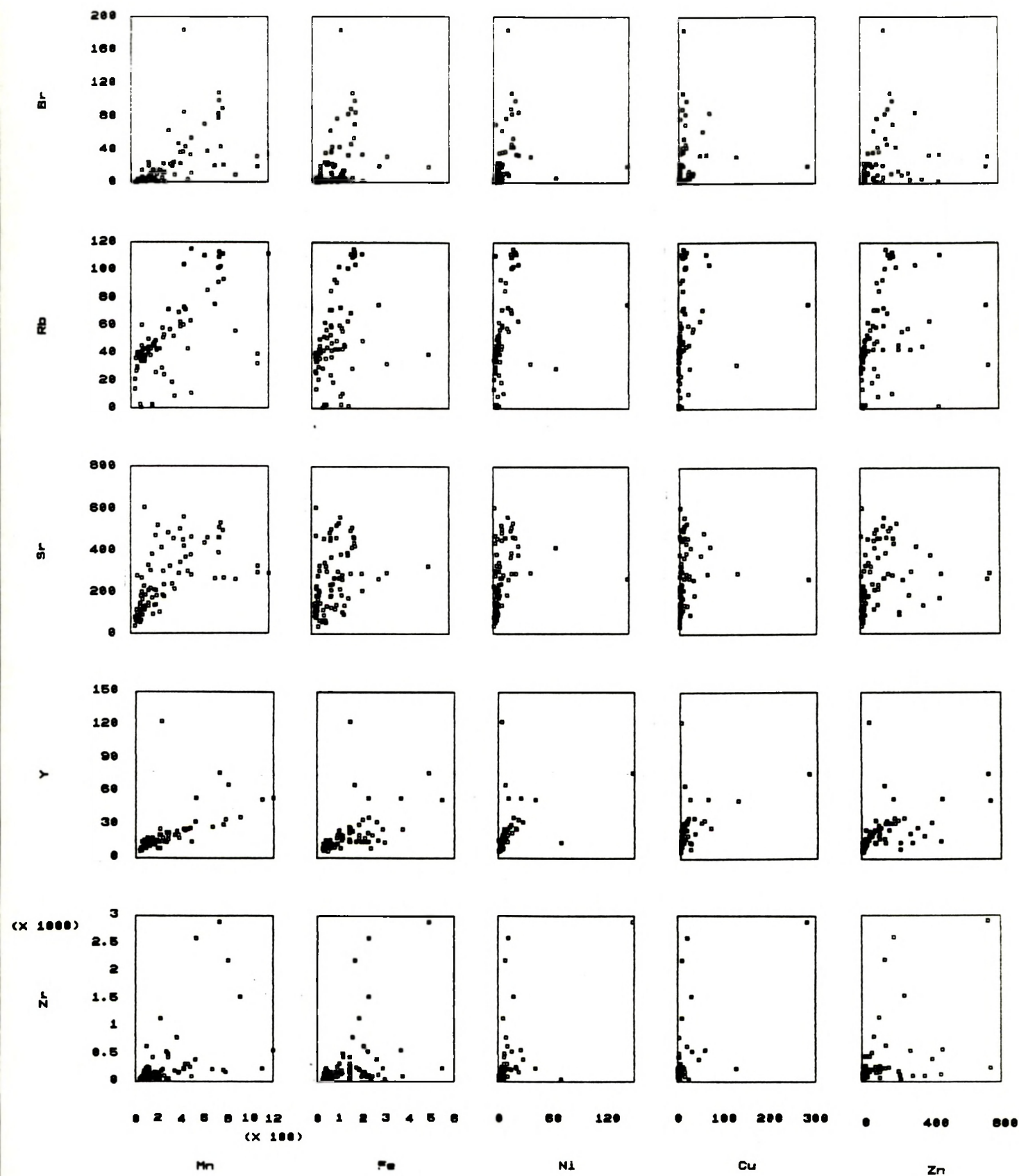




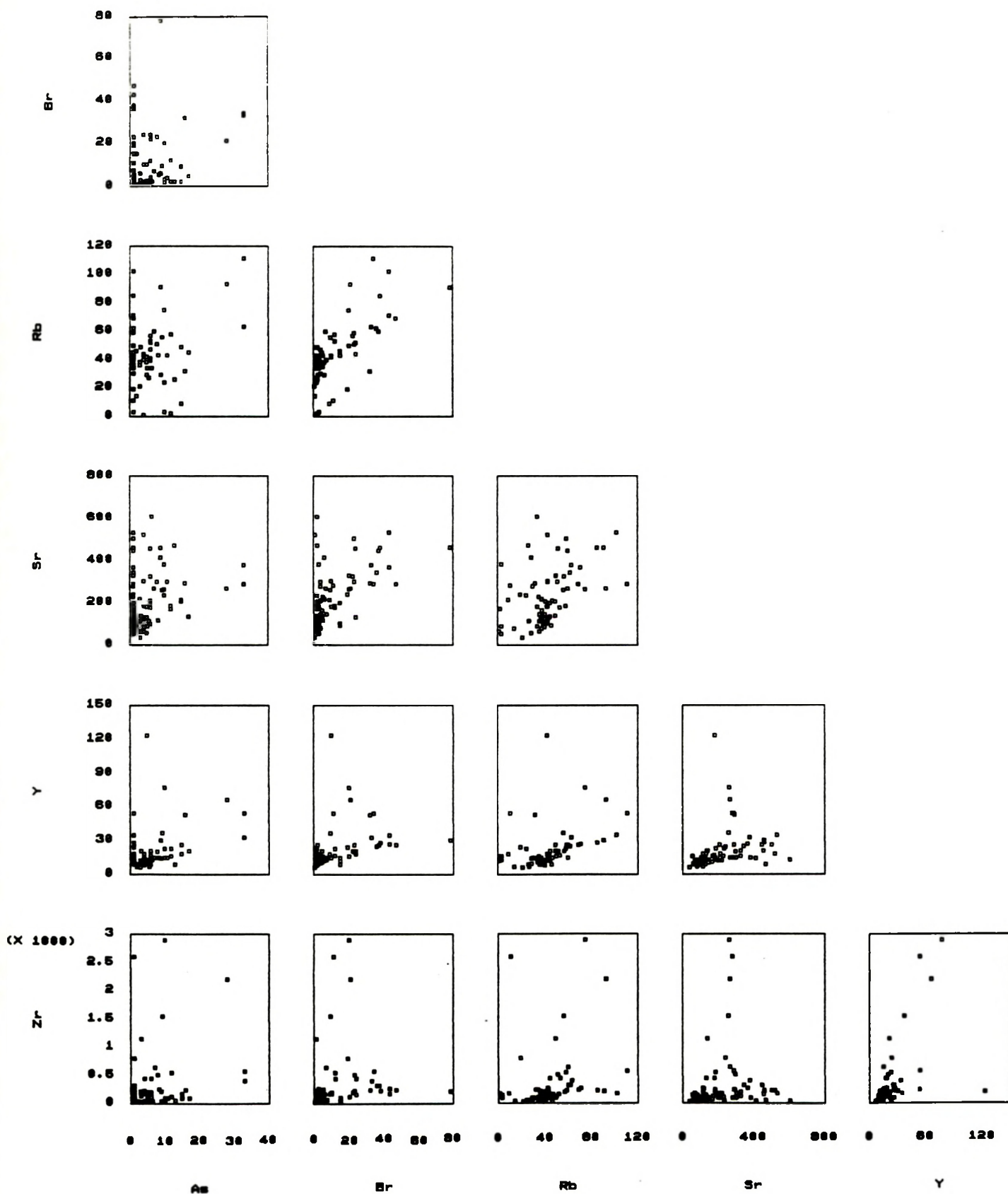
Figuur 42c. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van alle stalen. Concentratie van Fe zijn in % gegeven, de anderen in ppm.



Figuur 42d. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van K, Ca zijn in % gegeven, de anderen in ppm.

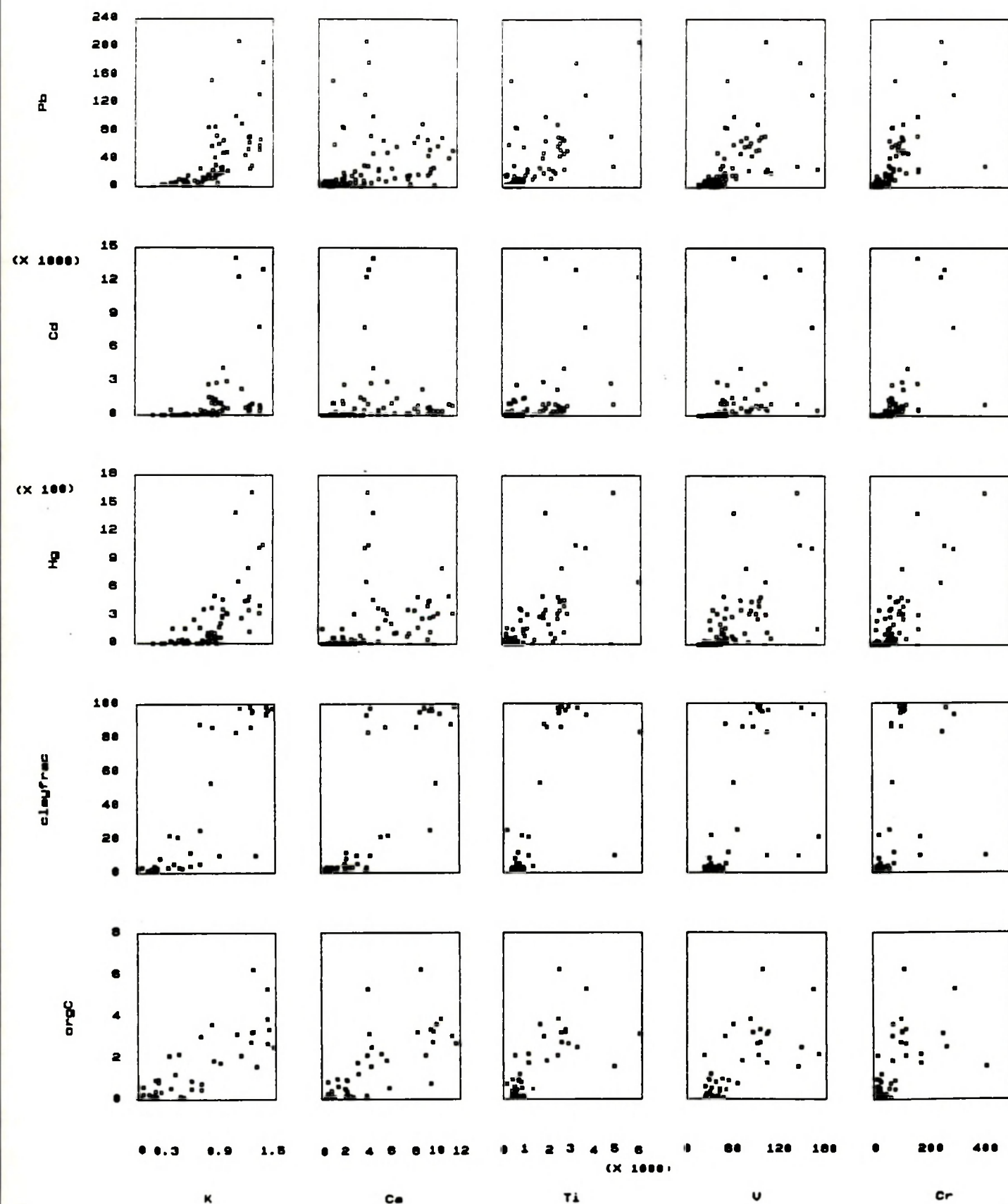


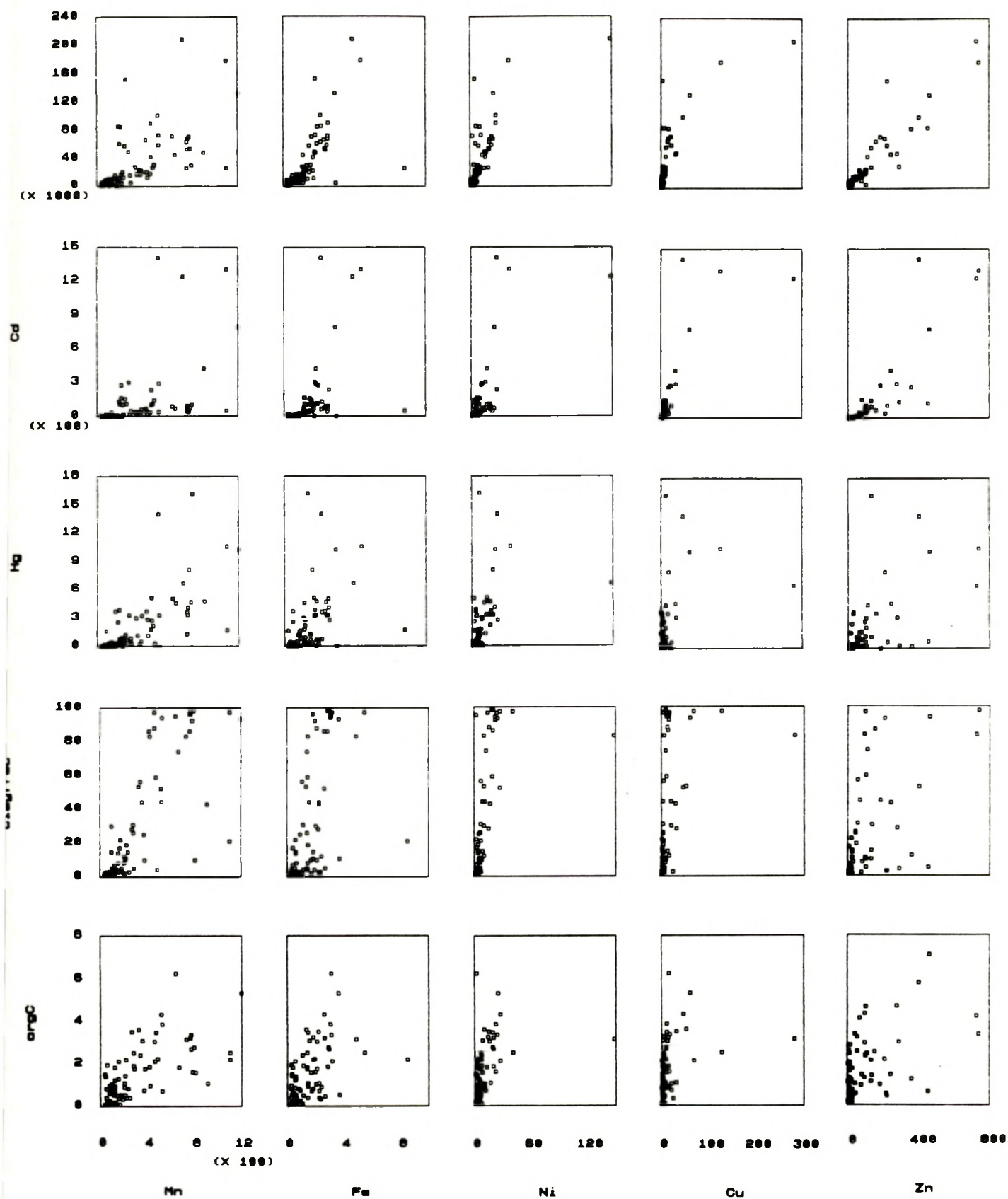
Figuur 42e. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentratie van Fe zijn in % gegeven, de anderen in ppm.



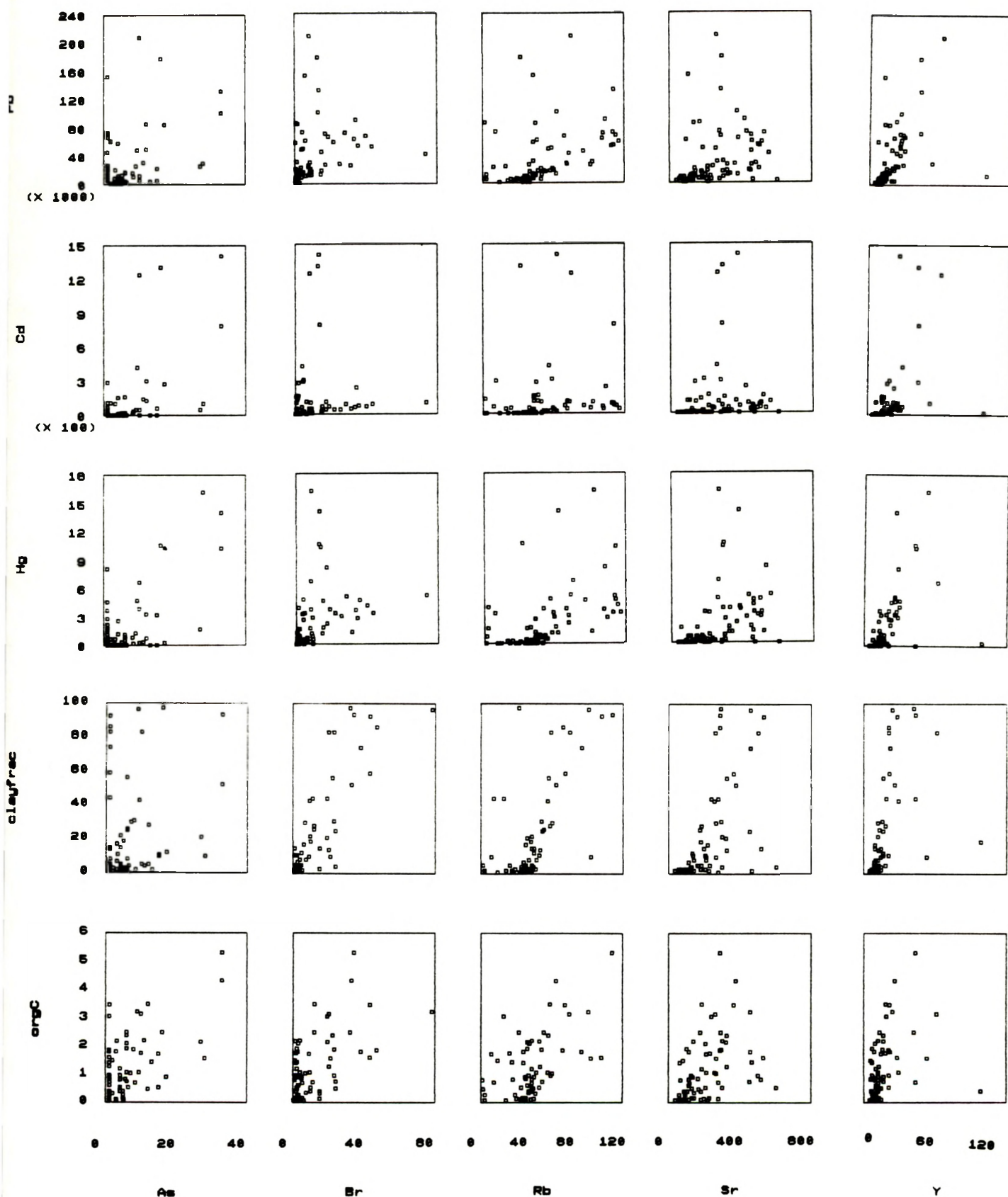
Figuur 42f. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties zijn gegeven in ppm.

Figuur 42g. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van K en Ca en de abundantie van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ (clayfrac) en het organisch C gehalte (orgC) zijn in % gegeven, de anderen in ppm.

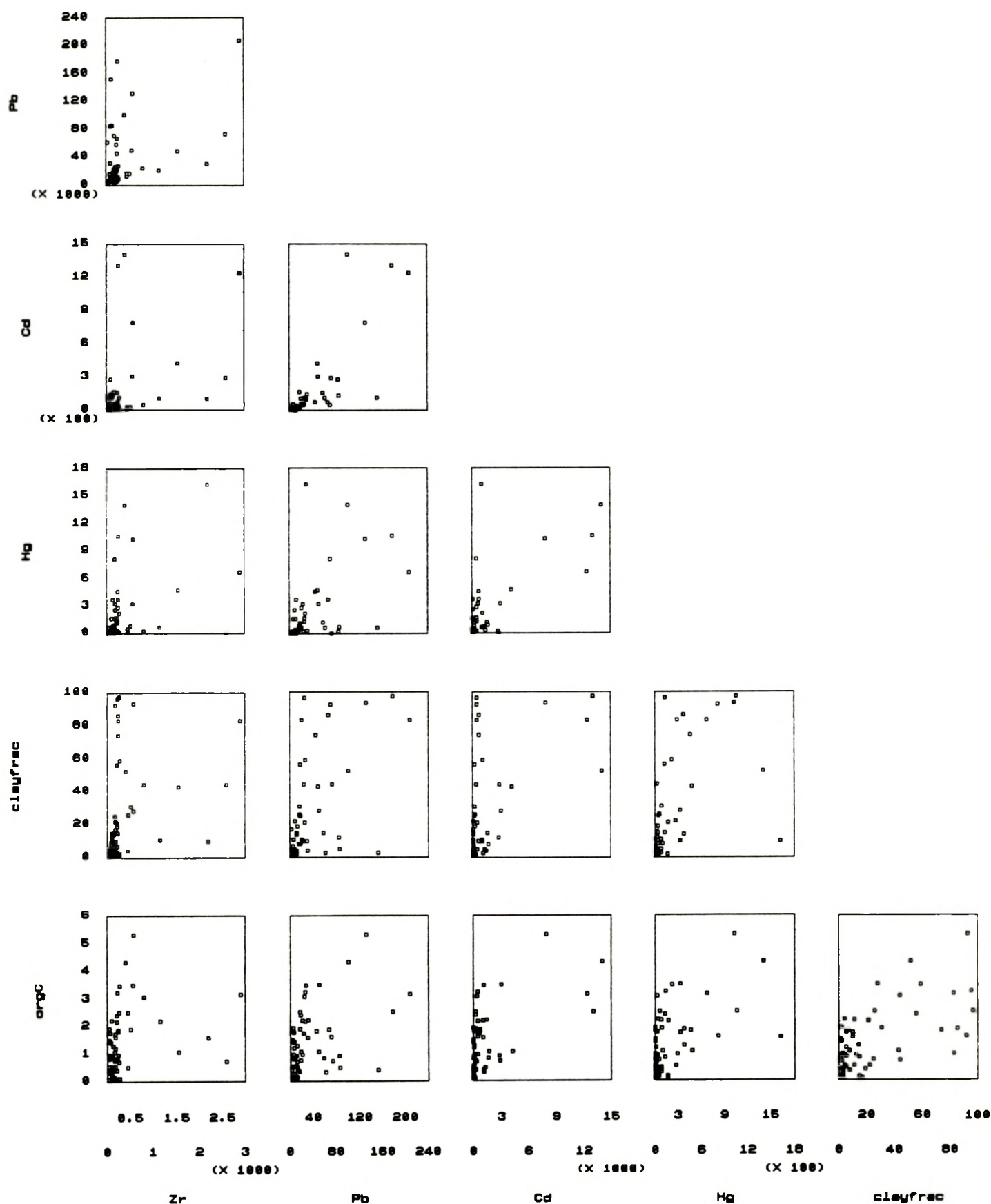




Figuur 42h. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van alle stalen. Concentraties zijn in ppm gegeven, de fractie < 63 μm (clayfrac) en het organisch C gehalte (orgC) zijn % gegeven.

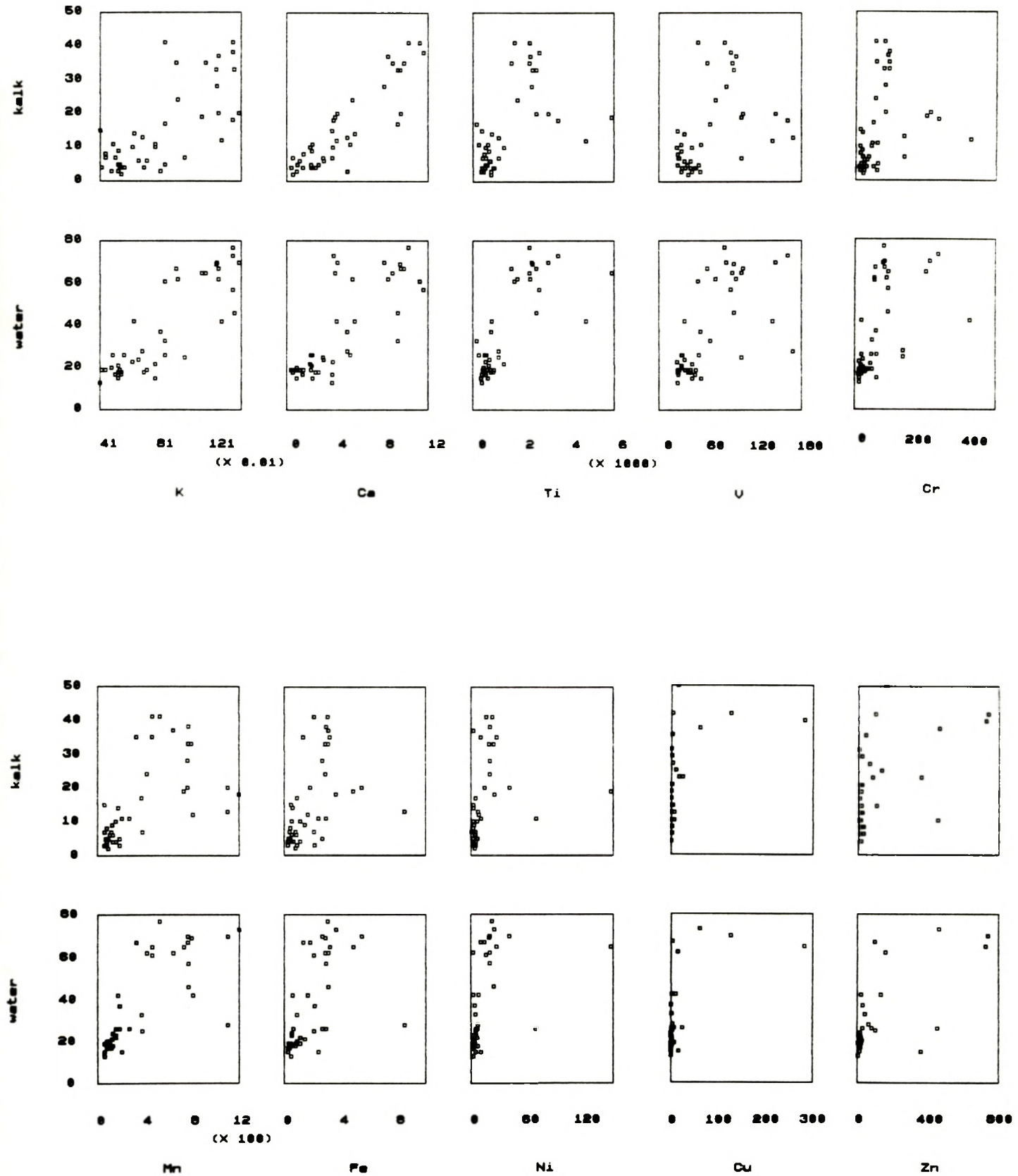


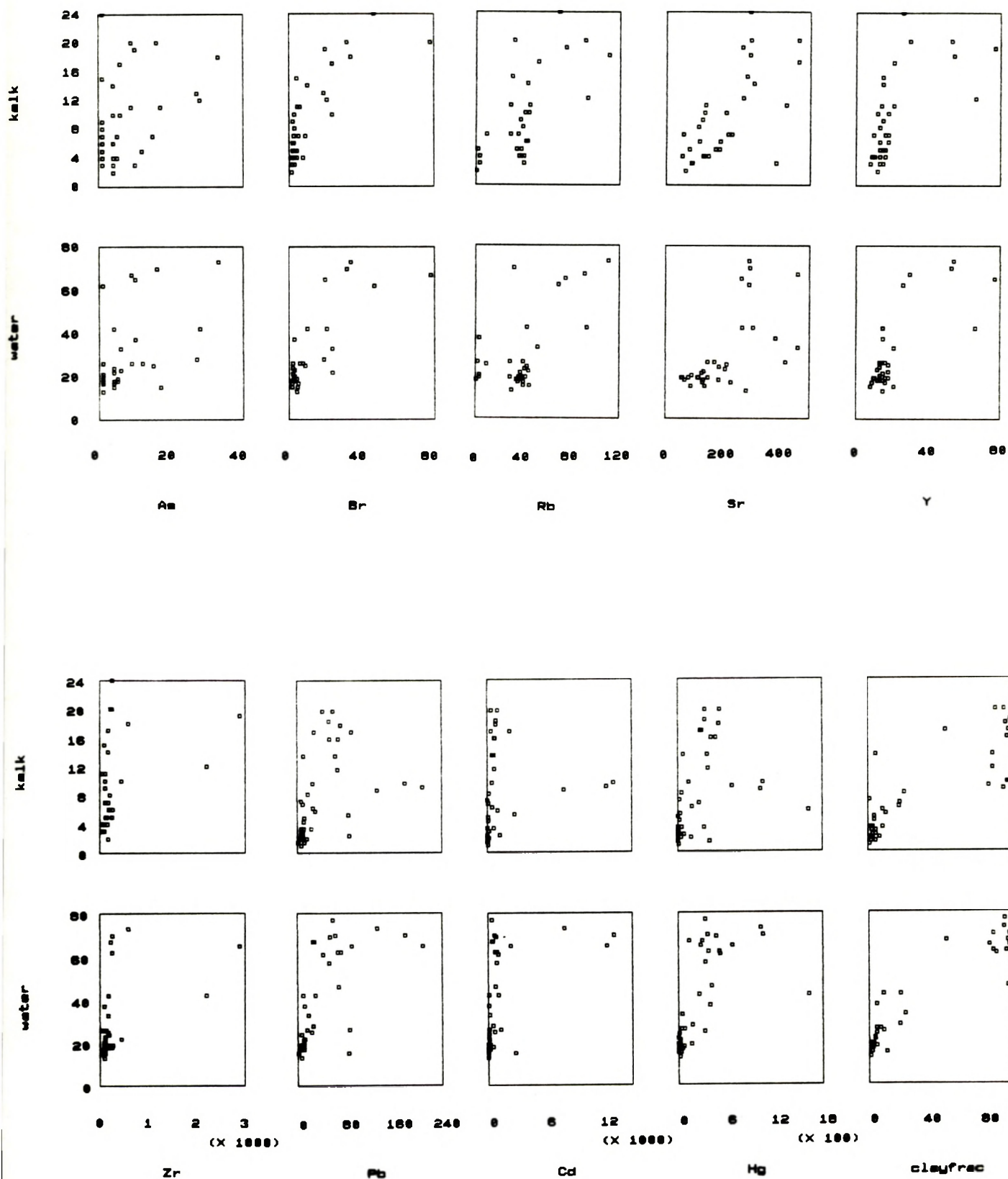
Figuur 42i. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van Pb zijn in ppm gegeven, deze van Cd en Hg in ppm, de fractie $< 63 \mu\text{m}$ (clayfrac) en het organisch C gehalte (orgC) zijn % gegeven.



Figuur 42j. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van alle stalen. Concentraties van Pb en Zr zijn in ppm gegeven, deze van Cd en Hg in ppm, de fractie < 63 μm (clayfrac) en het organisch C gehalte (orgC) zijn % gegeven.

Figuur 42k. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties zijn in ppm gegeven, het carbonaat (kalk) en water gehalte in %.





Figuur 421. Draftsman plot voor de correlaties tussen de bulkconcentraties van all stalen. Concentraties van Zr en Pb zijn in ppm gegeven, deze van Cd en Hg in ppb, het carbonaat (kalk) en water gehalte in %.

factor behoren die 5% van de totale gemeten variantie verklaart, en die de carbonaat fractie representeert (zie tabel 51).

3.3.2.4.2 Het industriegebied.

Specifiek voor de stalen uit de hoge turbiditeitszone, kunnen opnieuw correlaties berekend worden, alhoewel het aantal stalen vrij klein is (zie fig 44). Er worden twee groepen van hoge correlaties gevonden:

- K, Ti, V, Cr en Mn
- Fe, Ni, Cu, Zn, Pb en Cd

Hieruit blijkt dat alle zware metalen met elkaar gecorreleerd zijn, en waarschijnlijk ook met de industriële activiteiten. De eerste groep correlaties komen overal in het gebied voor, ook wanneer men bv. enkel de zandstalen beschouwt, (zandstalen gedefinieerd als minstens 80 % is $> 63 \mu\text{m}$). Deze zijn dus niet door industriële activiteiten te verklaren maar kunnen eerder als gebiedeigen gedefinieerd worden.

Factoranalyse voor dit gebied levert 4 factoren op, één voor elk van de twee bovenstaande groepen en een extra die enkel Ca en Sr bevat, en een laatste voor Ti, Y en Zr. Zie tabel 46.

5.4.3 Fracties $< 63 \mu\text{m}$

Correlatie matrixen voor de fracties $< 63 \mu\text{m}$ leveren over het algemeen lage correlaties op. Zie figuur 45. Enkel voor twee kleine groepen krijgen we hoge waarden: V, Cr, Fe en Cu, Ni, Zn. Deze waarden werden vergeleken met waarden bekomen als men enkel de zand stalen (gedefinieerd als minstens 80 % $> 63 \mu\text{m}$) beschouwt. V-Cr correlaties worden teruggevonden maar de correlatie met Fe ligt veel lager (± 0.50). Men kan de verklaring zoeken in de coprecipitatie en adsorptie verschijnselen met Fe, die veel belangrijker zijn in de kleinste fractie. Voor Ni, Cu en Zn kan men aannemen dat de industriële processen en lozingen, samen met de adsorptie capaciteiten van deze fractie, de oorzaak zijn van deze correlaties.

K																			
K	1	Ca																	
Ca	.79	1	Ti																
Ti	.90	.65	1	V															
V	.94	.69	.87	1	Cr														
Cr	.97	.77	.89	.94	1	Mn													
Mn	.95	.81	.88	.92	.94	1	Fe												
Fe	.90	.69	.85	.88	.91	.86	1	Ni											
Ni	.84	.67	.81	.80	.85	.81	.87	1	Cu										
Cu	.85	.68	.82	.81	.87	.85	.90	.84	1	Zn									
Zn	.86	.70	.84	.86	.91	.83	.93	.89	.96	1	As								
As	.03	.24	.20	.06	.05	.05	.15	.14	.21	.16	1	Br							
Br	.75	.72	.75	.73	.79	.77	.80	.76	.76	.78	.02	1	Rb						
Rb	.97	.74	.91	.94	.96	.93	.93	.86	.88	.91	.11	.79	1	Sr					
Sr	.71	.97	.61	.62	.69	.76	.63	.61	.63	.64	.24	.67	.69	1	Y				
Y	.93	.83	.86	.86	.94	.92	.88	.83	.89	.85	.17	.83	.92	.78	1	Zr			
Zr	.62	.39	.53	.43	.65	.60	.55	.52	.45	.51	.31	.60	.56	.33	.71	1	Pb		
Pb	.86	.65	.84	.86	.89	.82	.94	.88	.97	.97	.21	.74	.92	.60	.61	.41	1	Cd	
Cd	.71	.60	.71	.75	.77	.66	.81	.78	.88	.92	.22	.76	.76	.55	.70	.59	.85	1	Hg
Hg	.78	.70	.77	.71	.77	.79	.74	.71	.88	.79	.31	.70	.80	.66	.81	.38	.82	.60	1
A	.93	.77	.90	.90	.94	.93	.91	.85	.87	.90	.09	.82	.93	.74	.94	.69	.87	.78	.80
B	.75	.62	.69	.72	.74	.71	.76	.52	.73	.76	.47	.69	.78	.55	.75	.31	.70	.56	.61
C	.85	.93	.86	.79	.88	.82	.90	.77	.87	.86	.29	.87	.89	.92	.94	.53	.86	.75	.89
D	.88	.80	.78	.82	.87	.84	.86	.78	.79	.81	.02	.78	.86	.72	.90	.70	.79	.71	.70

A= abundantie van de fractie <63 μ m

B= organisch C gehalte

C= carbonaat gehalte

D= water gehalte

Figuur 43. Correlaties tussen de elementaire concentraties van de bulkstalen van de Noordzee en de havens. Bij deze berekeningen werden voor Cu de waarde van OOST1 en NP1, en voor ZR 120-4 buiten beschouwing gelaten wegens hun uitbijtend karakter.

Tabel 51. Resultaten van factor analyse op de Noordzee en haven sediment bulk stalen.

Variabele	Factor 1	Factor 2
K	0.75	0.59
Ca	--	0.91
Ti	0.78	0.46
V	0.80	0.45
Cr	0.79	0.55
Mn	0.69	0.63
Fe	0.85	0.44
Ni	0.82	--
Cu	0.86	0.41
Zn	0.89	--
Br	0.63	0.57
Rb	0.82	0.51
Sr	--	0.92
Y	0.68	0.68
Pb	0.90	--
Cd	0.83	--
Hg	0.63	0.55
<63 μm	0.75	0.61
Org. C	0.56	0.56
H ₂ O	0.64	0.65

K																			
K	1	Ca																	
Ca	.30	1	Ti																
Ti	.67	.36	1	V															
V	.83	.20	.72	1	Cr														
Cr	.88	.24	.81	.87	1	Mn													
Mn	.87	.36	.70	.78	.79	1	Fe												
Fe	.62	.05	.43	.41	.38	.57	1	Ni											
Ni	.77	.39	.48	.52	.51	.75	.76	1	Cu										
Cu	.51	.20	.66	.38	.45	.50	.77	.96	1	Zn									
Zn	.60	.12	.45	.38	.41	.60	.79	.80	.83	1	As								
As	.67	.21	.27	.40	.60	.54	.26	.52	.37	.32	1	Br							
Br	.85	.19	.53	.62	.73	.76	.56	.81	.76	.63	.64	1	Rb						
Rb	.55	.13	.46	.42	.58	.53	.18	.31	.23	.24	.55	.55	1	Sr					
Sr	.25	.84	.23	.22	.18	.32	.10	.32	.21	.08	.27	.17	.04	1	Y				
Y	.75	.34	.96	.72	.86	.79	.58	.60	.55	.55	.42	.63	.51	.26	1	Zr			
Zr	.33	.26	.90	.46	.59	.44	.16	.57	.52	.22	.00	.22	.31	.11	.81	1	Pb		
Pb	.51	.04	.46	.40	.40	.53	.74	.70	.72	.88	.15	.66	.25	.06	.55	.27	1	Cd	
Cd	.68	.32	.54	.42	.48	.65	.72	.95	.86	.83	.48	.80	.36	.33	.62	.28	.76	1	Hg
Hg	.85	.39	.58	.63	.84	.72	.34	.65	.54	.41	.80	.82	.56	.39	.67	.32	.35	.64	1
A	.78	.38	.70	.65	.60	.83	.79	.93	.90	.78	.42	.78	.42	.32	.76	.40	.73	.88	.57
B	.70	.45	.43	.46	.51	.59	.38	.63	.53	.50	.68	.69	.60	.35	.45	.14	.38	.56	.63
C	.80	.25	.77	.74	.65	.86	.80	.90	.87	.78	.38	.88	.69	.10	.83	.47	.85	.91	.56
D	.83	.51	.73	.72	.70	.85	.66	.82	.79	.64	.43	.71	.48	.44	.77	.44	.59	.74	.68

A= abundantie van de fractie <63 μ m

B= organisch C gehalte

C= carbonaat gehalte

D= water gehalte

Figuur 44. Correlaties tussen de concentratie van de bulkstalen van de hoge turbiditeitszone van de Schelde. Bij deze berekeningen werden voor Cu en Ni de waarde van S15b-1 buiten beschouwing gelaten wegens hun uitbijtend karakter.

Tabel 52. Resultaten van factor analyse op de sediment bulk stalen, van het industriegebied.

(*) = het percentage van de totaal geobserveerde variantie verkaart per factor.

Variabele	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
(*)	58%	11.5%	8.8%	7.6%
K	0.59	0.70	0.38	0.11
Ca	0.08	0.12	0.18	0.94 *
Ti	0.30	0.25	0.89 *	0.15
V	0.33	0.50	0.61	0.06
Cr	0.23	0.66	0.67	0.02
Mn	0.52	0.54	0.48	0.19
Fe	0.87 *	0.09	0.18	0.00
Ni	0.85 *	0.40	0.07	0.26
Cu	0.90 *	0.30	0.08	0.14
Zn	0.90 *	0.15	0.16	0.00
As	0.15	0.90 *	0.00	0.14
Br	0.60	0.68	0.20	0.02
Rb	0.06	0.71	0.30	0.07
Sr	0.08	0.12	0.06	0.93 *
Y	0.41	0.34	0.80 *	0.13
Zr	0.02	0.00	0.96 *	0.08
Pb	0.86 *	0.06	0.28	0.00
Cd	0.82 *	0.35	0.24	0.23
Hg	0.27	0.80 *	0.15	0.24
<63 µm	0.91 *	0.32	0.30	0.24
orgC	0.39	0.67	0.37	0.33
water	0.62	0.40	0.06	0.37

HEROPLOSSINGSKINETIEK EN DISTRIBUTIECOEFFICIENTEN

4.1 ALGEMENE INLEIDING

Wanneer door anthropogeen of natuurlijk transport suspensies en sedimenten onderworpen worden aan veranderingen in de omgevingsparameters, kan de distributie van de geadsorbeerde sporenmetalen in de particulaire fase t.o.v de waterige fase sterk veranderen. De heroplossing van zware metalen uit gepollueerde sedimenten naar de waterige fase werd bestudeerd in functie van de tijd en de saliniteit. In de meeste studies wordt de distributie-coëfficiënt gedefinieerd als de verhouding van de particulaire metaalconcentratie tot de opgeloste metaal concentratie:

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

4.2 METHODIEK.

4.2.1 Algemeen overzicht van de analyses.

Drie gepollueerde sediment stalen werden geselecteerd. De concentraties in de totale en de mobiele fractie werden bepaald door respectievelijk destructie en extractie en vervolgens de elementen Cu, Zn, Pb, Cd met anodische stripping voltammetrie te bepalen. Deze methode werd verkozen omdat het één van de gevoeligste is, en er in vergelijking met AAS minder interferenties optreden. Elk staal wordt gedurende vijf dagen met verschillende volumens zeewater of rivierwater geëquilibreerd. Een optimaal volume wordt geselecteerd om de heroplossing in functie van de tijd te bestuderen. Vervolgens wordt een optimale tijd gekozen om de heroplossing in functie van de saliniteit te bepalen.

4.2.2 Gehalte bepaling.

De totale destructie gebeurt zoals vermeld bij de karakterisatie zie in § 3.1.2.4. Vermits in deze experimenten echter de mobiele fractie van groter belang is wordt ook de geadsorbeerde fractie bepaald. Hiervoor wordt volgend recept toegepast:

-0.1 g sediment wordt gedurende 15 min opgekookt met 4N HCL

- na afkoeling wordt gefiltreerd op Millipore ($0.2 \mu\text{m}$ poriëndiameter) en aangelengd tot 50 ml
- het filtraat wordt vervolgens gemeten.

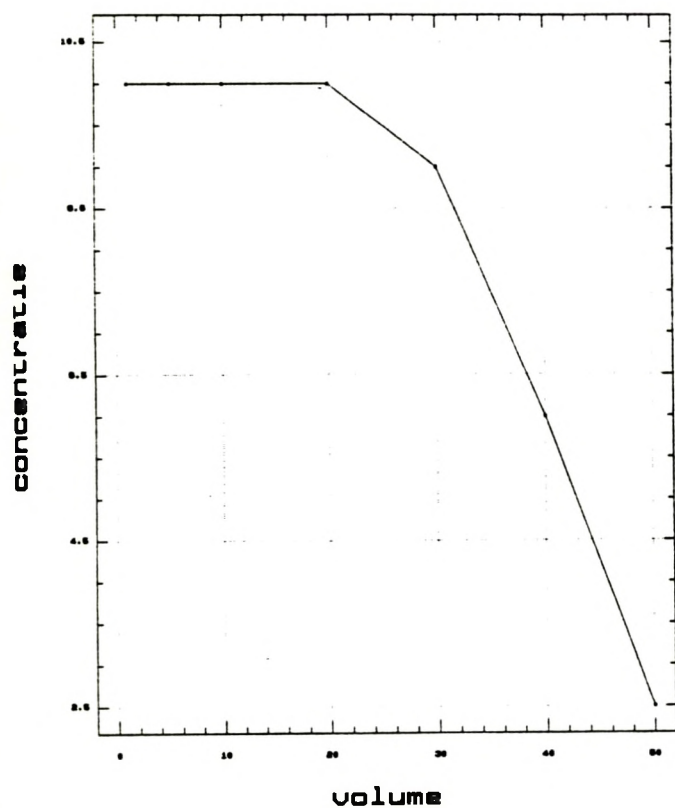
4.2.3 Heroplossing in functie van het volume

Ongeveer 1 g sediment wordt gedurende vijf dagen geëquilibreerd met respectievelijk 20, 30, 40, 50 en 60 ml gefiltreerd zeewater van station 545. Hiervoor worden de mengsels sediment/water in polyethyleen proefbuizen geroteerd op een proefbuis rotor. De oplossingen worden vervolgens gefiltreerd op Millipore filter en het filtraat gemeten met ASV, wat de opgeloste metaal concentraties in ng/ml oplevert.

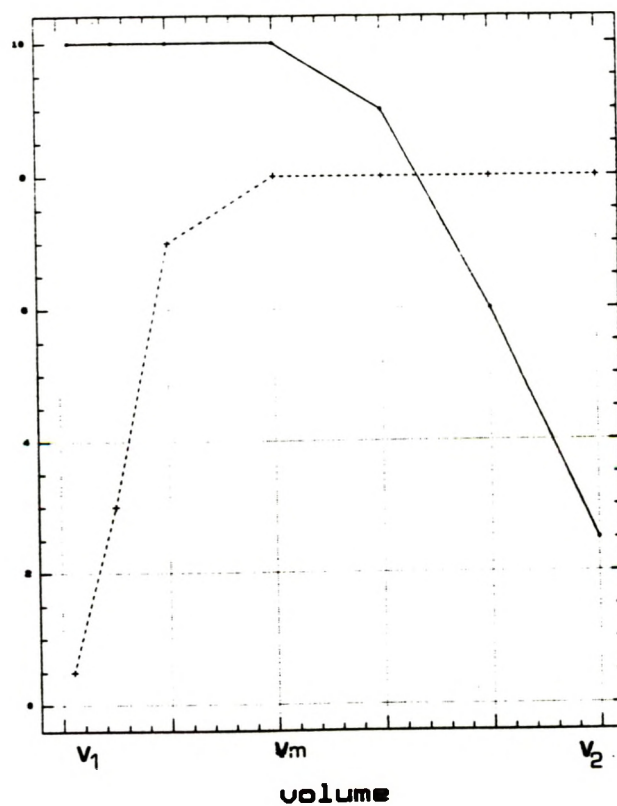
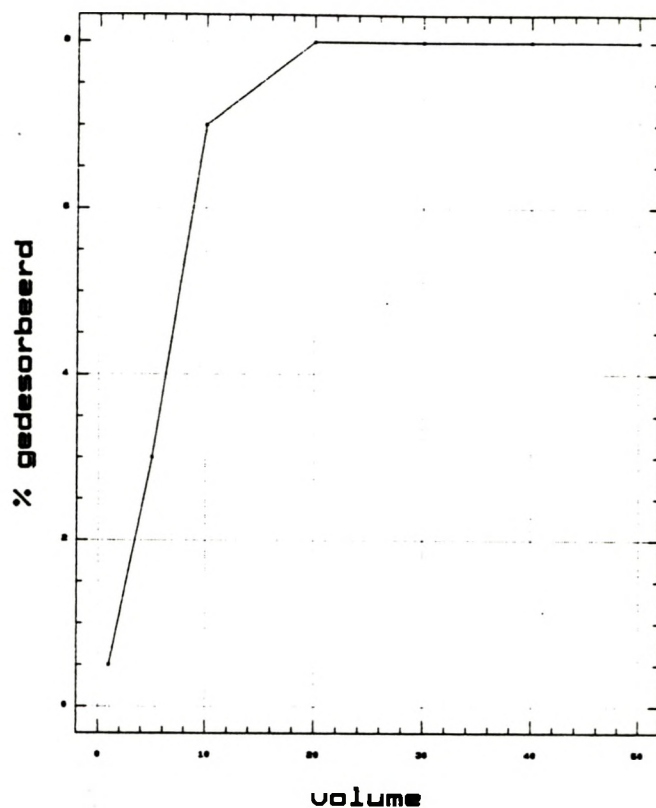
Het is noodzakelijk even uit te breiden over de manier van data rapportering en de consistentie ervan. De metingen leveren de opgeloste metaalconcentraties op in ng/ml of $\mu\text{g/l}$. Deze concentratie is echter afhankelijk van het gebruikte gewicht of massa van het sediment, alsook van het gebruikte volume. Om onderlinge vergelijking mogelijk te maken moet deze afhankelijkheid verwijderd worden. Door in een welgedefinieerd gram/volume gebied te werken, kan hieraan verholpen worden. Wordt de desorptie uitgedrukt in ng/ml, of als K_d wordt in functie van het gram/volume een functie verkregen als voorgesteld in figuur 46a. In het eerste gebied van de curve treedt verzadiging op, waarna een gebied van verdunning optreedt. Wordt echter geopteerd om het % gedesorbeerd zwaar metaal te rapporteren, dan wordt in functie van het gebruikte volume een curve verkregen als voorgesteld in figuur 46b. Beide curven worden gezamenlijk weergegeven in figuur 46c. Kiest men voor rapportering in ng/ml dan kunnen gram/volumen verhoudingen van $1 \text{ gram}/V_1$ tot $1 \text{ gram}/V_m$ gebruikt worden en in dit gebied is vergelijking consistent. Kiest men echter voor rapportering in % gedesorbeerd metaal, dan is consistente vergelijking mogelijk bij gram/volume verhoudingen van $1 \text{ gram}/V_m$ tot theoretisch $1 \text{ gram}/\infty$, maar wegens beperkte detectielimieten tot V_2 . Vermits deze studie gericht is op de bepaling van de distributie-coëfficiënten en de bepaling van de totale gedesorbeerde fractie kan enkel in punt V_m gemeten worden. Dit heeft als nadeel dat steeds V_m bepaald moet worden vooraleer andere metingen aangevangen kunnen worden.

Figuur 46. Desorptie in functie van het volume.

a. concentratie van de oplossing



b. gedesorbeerd materiaal.



— concentratie v/d oplossing
 - - - % gedesorbeerd materiaal.

4.2.4 Heroplossing in functie van de tijd.

Ongeveer 1 g sediment wordt in volume V_m geëquilibreerd op dezelfde wijze als hier boven besproken. Op verschillende tijdstippen worden de stalen gecentrifugeerd (5 min, op 4000t/m). Enkele ml van de heldere oplossing worden vervolgens gemeten met ASV. Voor één staal werden 15 tijdstippen gekozen tussen 15 min en 7 dagen. Voor de andere stalen werden in hetzelfde interval echter slechts 12 punten gekozen. Wanneer een constante heroplossing werd verkregen, werd de kleinste t_m geselecteerd om de experimenten in functie van de saliniteit uit te voeren. Voor één staal werd de kinetiek zowel in zeewater als in rivierwater bestudeerd.

Vanwege sediment inhomogeniteiten is het noodzakelijk deze procedure te volgen. Deze werkwijze houdt in dat het totale volume steeds afneemt. Dit stoort niet zolang de verzadiging nog niet is ingesteld. En vermits men uiteindelijk met een gram/volume verhouding tussen $1/V_m$ en $1/V_1$ (zie figuur 46c.) belandt, is deze procedure goed wanneer distributie-coëfficiënten gerapporteerd worden.

. Om het % gedesorbeerd materiaal gezamenlijk te kunnen rapporteren moet voor elk tijdstip een andere oplossingen gemaakt worden met gewicht-op-volume verhouding van 1 gram/ V_m . Vermits voor elk tijdstip een nieuwe oplossing bereid moet worden geeft dit in geval van sediment-inhomogeniteiten resultaten met een lage precisie.

4.2.5 Heroplossing in functie van de S.

Zes oplossingen van verschillende S werden bekomen door zeewater (station 545) in verschillende verhoudingen met Schelde water (Burcht) te mengen (zie tabel 53). De S wordt bepaald volgens de methode van Mohr (Riley and Chester, 1971). De stalen worden gedurende enkele dagen geëquilibreerd, vervolgens worden de oplossingen gefiltreerd, en in het filtraat wordt de metaalconcentratie bepaald.

4.3 RESULTATEN EN BESPREKING.

4.3.1 Desorptie in functie van het volume.

In tabel 54 wordt de desorptie in functie van het volume gegeven, voor twee stalen. Figuur 47 geeft hiervan een illustratie voor het

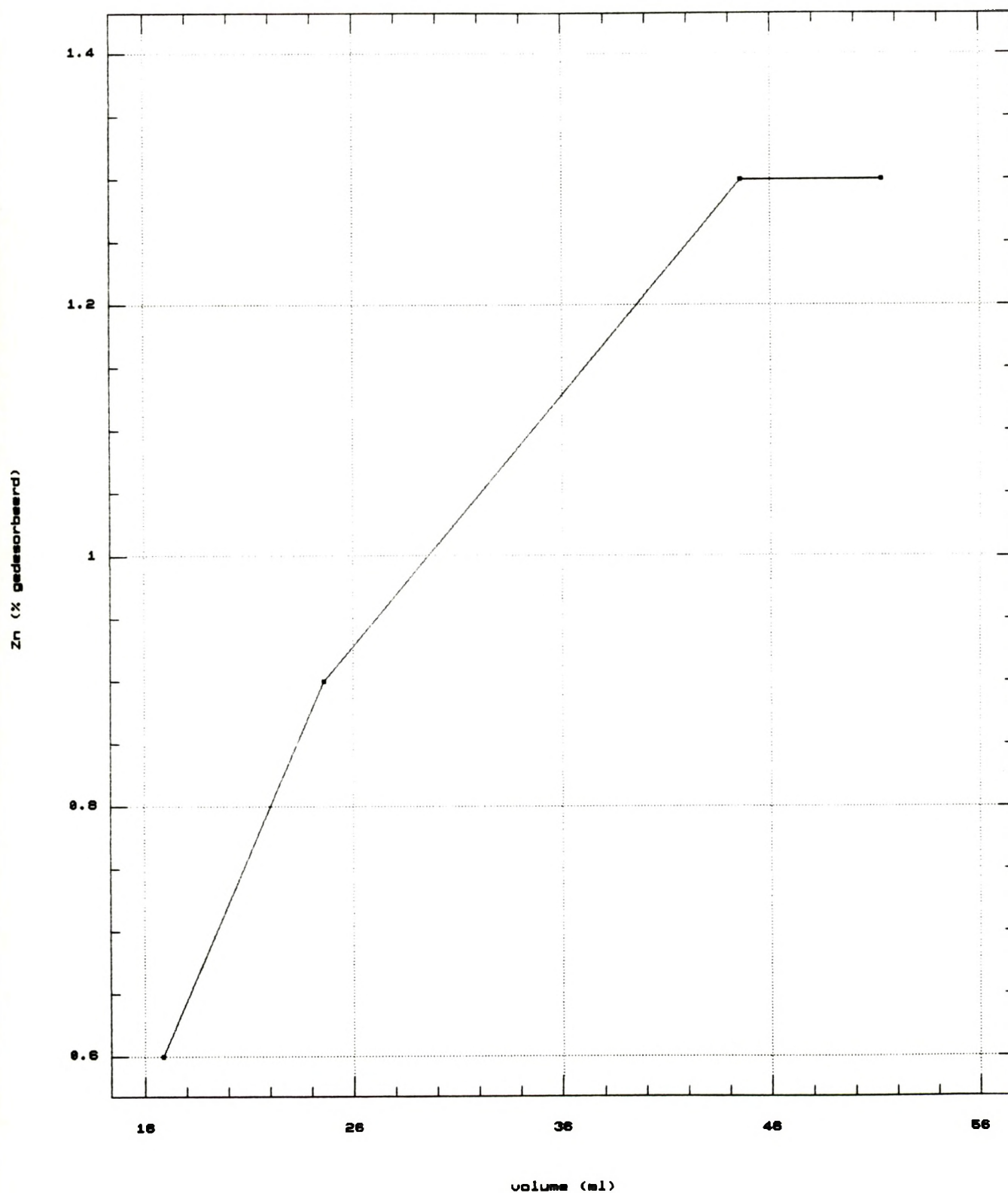
Tabel 53. Mengverhoudingen en saliniteit van de verschillende oplossingen.

Rivier water (%)	Zeewater (%)	S (‰)
0	100	31.69
20	80	27.54
40	60	21.06
60	40	13.95
80	20	6.94
100	0	0.25

Tabel 54. Desorptie van Cd, Pb, Zn en Cu in functie van het volume.

Staal	Gram/ml	% gedesorbeerd				concentratie van de oplossing (ng/ml)			
		Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb
S15b	1/16.9	0.6	0.33	8	0.18	92	10	10	24
	1/24.6	0.9	0.34	11	/	95	/	7	21
	1/44.6	1.3	0.98	17	0.64	101	18	15	26
	1/51.3	1.3	0.74	15	0.40	85	9	9	18
OOST1	1/22.4	/	/	/	0.19	/	/	/	/
	1/28.7	0.37	1.04	5.7	0.29	19	7.4	5.3	1.9
	1/34.9	0.75	1.46	6.1	0.47	29	7.7	6.6	1.5
	1/55	0.76	1.97	10.4	1.01	24	8.3	11.3	2.1
	1/67.4	0.84	1.22	10.1	0.72	22	4.3	6.7	1.7

Figuur 47. % gedesorbeerd Zn in functie van het gebruikte volume.



element Zn. De resultaten worden gegeven in % gedesorbeerd t.o.v het oorspronkelijk gehalte, en genormaliseerd op 1 gram. (d.w.z [μg metaal gedesorbeerd van één gram sediment / ($\mu\text{g/g}$) particulier metaal] $\times 100$), alsook de opgeloste concentratie genormaliseerd naar 1 gram.

Gelijkaardige resultaten werden verkregen voor de andere stalen. Het optimaal volume ligt bij 1 g sediment per 40 ml water. Verscheiden malen traden grote spreidingen op die te wijten zijn aan sediment-inhomogeniteiten.

4.3.2 Heroplossing in functie van de tijd = Kinetiek van de heroplossing.

De resultaten van de kinetiek van de heroplossing worden in tabel 55 t/m 59 gegeven. Figuren 48 tot en met 50 illustreren dit proces voor enkele voorbeelden. Voor staal S15b werd de kinetiek ook in rivierwater onderzocht. Deze waarden worden ook in tabel 55 gegeven.

4.3.2.1 Vergelijking van zee- en rivier water aan de hand van staal S15b.

Figuren 48, 49 en 50 illustreren het desorptie proces. Het proces kan beschreven worden door volgende vergelijking:

$$K_d = a \cdot t^{-b} \quad \text{met } K_d = \text{distributie coëff.}$$

$$t = \text{tijd}$$

$$a, b = \text{constanten}$$

Zeewater	Rivierwater
S15b(1) $K_d\text{-Cd} = 0.78 t^{-0.15}$	$K_d\text{-Cd} = 0.53 t^{-0.14}$
$K_d\text{-Pb} = 15.37 t^{-0.24}$	$K_d\text{-Pb} = 6.8 t^{-0.09}$
$K_d\text{-Zn} = 13.67 t^{-0.25}$	$K_d\text{-Zn} = 10.1 t^{-0.13}$

Er kan besloten worden dat, voor de bestudeerde sedimenten:

- * evenwicht in rivierwater voor Zn, Cd en Pb na enkele uren van wordt ingesteld.
- * in zeewater hebben deze elementen echter enkele dagen nodig om

Tabel 55. Desorptie in functie van de tijd, S15b. De concentratie van de oplossing wordt in ng/ml gegeven, de Kd in (l/g)

A. ZEEWATER

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.25	/	38	5.9±0.1	6.03±0.03	/	15.0	30.7	1.16
0.5	/	33±1	7.6±0.5	9.2±0.5	/	17.3	23.8	0.76
0.75	/	25±3	5.3±0.1	8.9±0.1	/	22.8	34.2	0.79
1.0	/	40±3	13.4±0.6	9.7±0.4	/	14.3	12.9	0.72
2	/	44±1	18.9±0.6	11.2±0.1	/	13.0	9.6	0.63
3	/	42±2	16.5±0.5	10.9±0.7	/	13.6	11.0	0.64
4	/	--	24±1	11.0±0.1	/	--	7.5	0.64
6	/	--	--	--	/	--	--	--
8	/	123±14	18±1	9.7±0.2	/	4.6	10.0	0.72
24	/	151±19	29±1	11.7±0.2	/	3.7	6.2	0.60
48	/	154±20	51±1	18±1	/	3.7	6.0	0.37
72	/	172±10	53±1	17.6±0.2	/	3.3	5.6	0.40
96	/	110±9	53±1	20.0±0.1	/	5.2	5.6	0.35
144	5.0±0.1	130	30±1	19±1	22.5	4.4	6.0	0.36
168	5.8±0.7	131	--	19.5±0.5	19.3	4.3	--	0.37

B. RIVIERWATER

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.25	/	55±4	13.7±0.1	0.71±0.05	/	10.4	13.2	9.86
0.5	/	47±2	22±5	--	/	12.1	8.2	--
0.75	/	--	31±1	0.92±0.02	/	--	5.8	7.61
1.0	/	39±3	30±1	1.6±0.2	/	14.6	6.0	4.38
2	/	78±1	39±2	--	/	7.3	4.6	--
3	/	75	28±1	2.0±0.0	/	7.6	6.5	3.50
4	/	--	30±1	2.2±0.1	/	--	6.0	3.18
6	/	--	37±1	2.5±0.1	/	--	4.9	2.80
8	/	70±6	37.7±0.7	--	/	8.1	4.8	--
24	/	--	40±1	--	/	--	4.5	--
48	/	81±5	38±8	2.5±0.1	/	7.0	4.1	2.80
72	/	82±15	38.8±0.5	1.99±0.07	/	7.0	4.6	3.51
96	/	--	31.8±0.1	2.07±0.01	/	--	5.6	3.38
144	/	--	31.6±0.3	2.6±0.5	/	--	5.7	3.11
168	/	--	--	--	/	--	--	--

Tabel 56. Desorptie in functie van de tijd, staal S18b(2). De concentratie van de oplossing wordt in ng/ml gegeven, de Kd in l/g.

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.5	/	87.5±0.5	48.0±0.8	8.04±0.06	/	7.6	3.9	2.0
1.5	/	62±3	76±1	5.6±0.1	/	10.3	2.5	2.9
3.5	/	48±4	91±7	6.3±0.2	/	13.9	2.1	2.5
8.0	/	66±2	76±8	4.4±0.1	/	10.1	2.5	3.6
20	/	88±2	37±1	6.5±0.2	/	7.6	5.1	2.5
27	/	--	67±1	10.0±0.5	/	--	2.8	1.6
44	/	261±4	46±1	16.2±0.4	/	2.6	4.1	0.99
52	20±2	209±20	46.2±0.3	18.7±0.3	7.1	3.2	4.1	0.86
72	14±2	210±35	16.6±0.3	17.6±0.2	10.1	3.2	11.3	0.91
96	44±10	166±24	25±1	25.0±0.5	3.2	4.0	7.5	0.64
148	40±4	160±3	22±1	50±2	3.5	4.2	8.5	0.32
173	40±4	211±4	13.4±0.2	42.5±0.5	3.5	3.2	14.0	0.38

Tabel 57. Desorptie in functie van de tijd, staal NP3. De concentratie van de oplossing wordt in ng/ml gegeven, de Kd in (l/g).

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.5	/	26±1	40.0±0.0	1.02±0.02	/	10	2.48	1.96
1.5	/	16.4±0.7	51.6±0.2	1.19±0.03	/	16	1.92	1.68
3.5	/	24±9	57±12	1.7±0.2	/	11	1.74	1.17
8.0	/	33±3	80±7	1.85±0.05	/	8	1.24	1.08
20	/	17.0±0.2	35±1	--	/	15	2.83	--
27	/	18.5±0.5	86	1.9±0.3	/	14	1.15	1.05
44	/	18±1	42.9±0.1	--	/	15	1.05	--
52	/	--	19±1	1.18±0.03	/	--	5.2	1.69
72	/	21±3	24.0±0.1	1.28±0.04	/	12	4.1	1.56
96	/	21±3	27±5	1.3±0.2	/	12	3.7	1.54
148	/	26±3	25.5±0.2	1.24±0.04	/	10	3.9	1.62
173	/	--	31.4±0.5	1.48±0.02	/	--	3.15	1.35

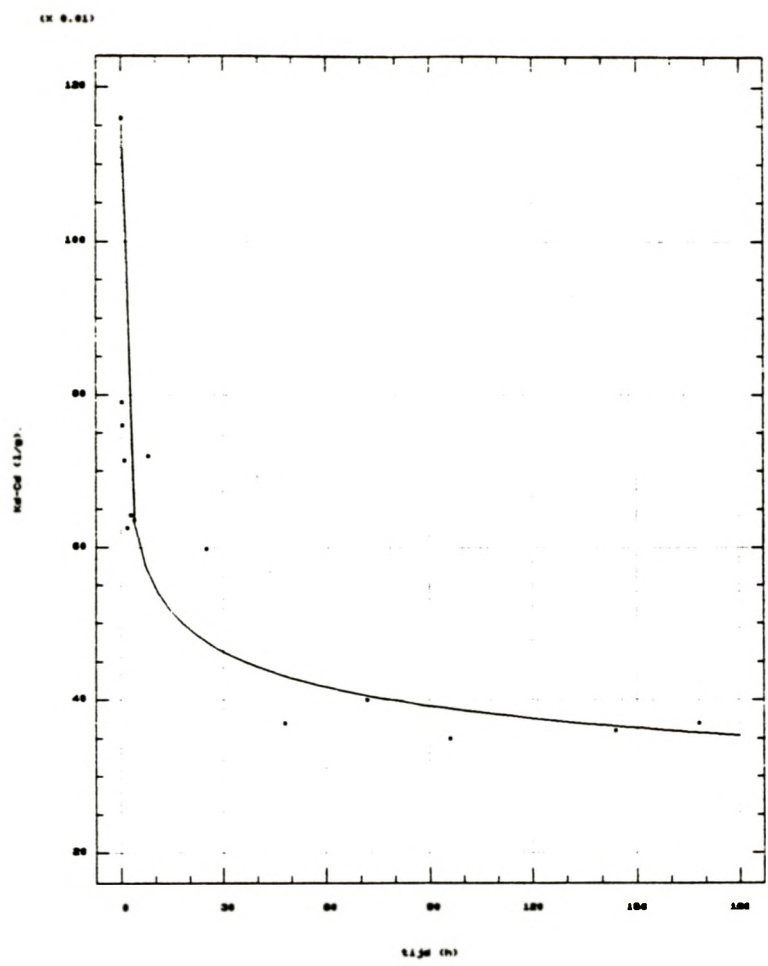
Tabel 58. Desorptie in functie van de tijd, ZB3. De concentratie van de oplossing wordt in ng/ml gegeven, de Kd in (l/g)

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.5	/	/	33.1±0.4	3.6±0.1	/	--	3.1	0.61
1.5	/	28.7±0.7	54±2	3.5±0.0	/	9.0	1.9	0.63
3.5	/	25.5±0.1	58.7±0.1	2.6±0.1	/	10.2	1.7	0.85
8.0	/	22±1	--	2.4±0.5	/	11.7	--	0.92
20	/	23.5±0.5	38.3±0.6	1.98±0.02	/	11.0	2.7	1.1
27	/	35±10	33±3	1.7±0.1	/	7.4	3.1	1.3
44	/	19±0	44±2	2.9±0.1	/	13.6	2.3	0.76
52	/	30±3	22.5±0.2	2.7±0.2	/	8.6	4.5	0.81
72	/	20.3±0.5	35±2	3.3±0.1	/	12.7	2.4	0.66
96	/	25±1	23±2	2.1±0.2	/	10.3	4.4	1.05
148	/	±	22.8±0.5	4.0±0.2	/	7.4	4.5	0.55
173	21±1	51±8	33±1	3.0±0.1	3.4	/	3.1	0.73

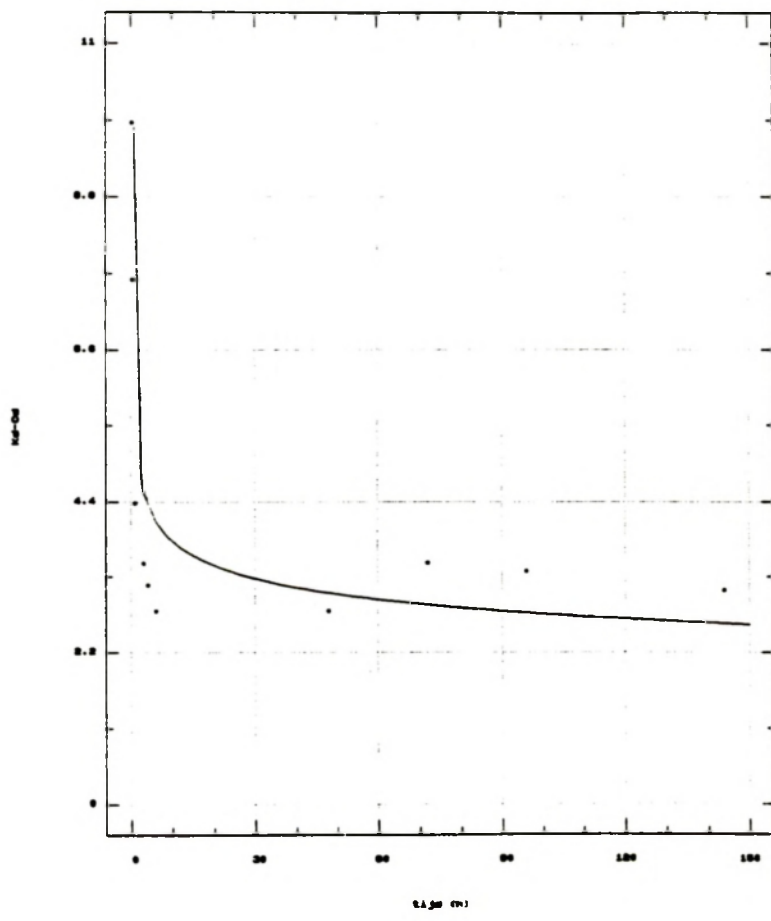
Tabel 59. Desorptie in functie van de tijd, OOST1. Concentratie van de oplossing wordt in ng/ml gegeven, de Kd in (l/g)

Tijd (h)	Concentratie v/d oplossing				Kd			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
0.5	/	29±2	55±3	3.1±0.1	/	5.3	0.98	0.32
1.5	/	--	60±3	2.5±0.2	/	--	0.92	0.40
3.5	/	25±6	80±3	2.5±0.1	/	6.2	0.69	0.40
8.0	/	23.3±0.3	29.9±0.1	1.6±0.0	/	6.6	1.8	0.62
20	/	25.3±0.2	50±18	1.9±0.4	/	6.1	1.1	0.52
27	/	45±5	72.2±0.6	2.4±0.0	/	3.4	1.2	0.41
44	/	30±1	40.5±0.5	1.8±0.1	/	5.1	1.4	0.55
52	/	--	22.5±0.2	1.4±0.0	/	--	2.4	0.70
72	/	32±2	44	2.8±0.1	/	4.8	1.3	0.35
96	/	30±1	43.5±1.5	2.5±0.1	/	5.1	1.2	0.40
148	/	32.9±0.7	32.3±0.6	2.5±0.1	/	4.7	1.7	0.40
173	/	--	28±1	2.5±0.0	/	--	1.8	0.40

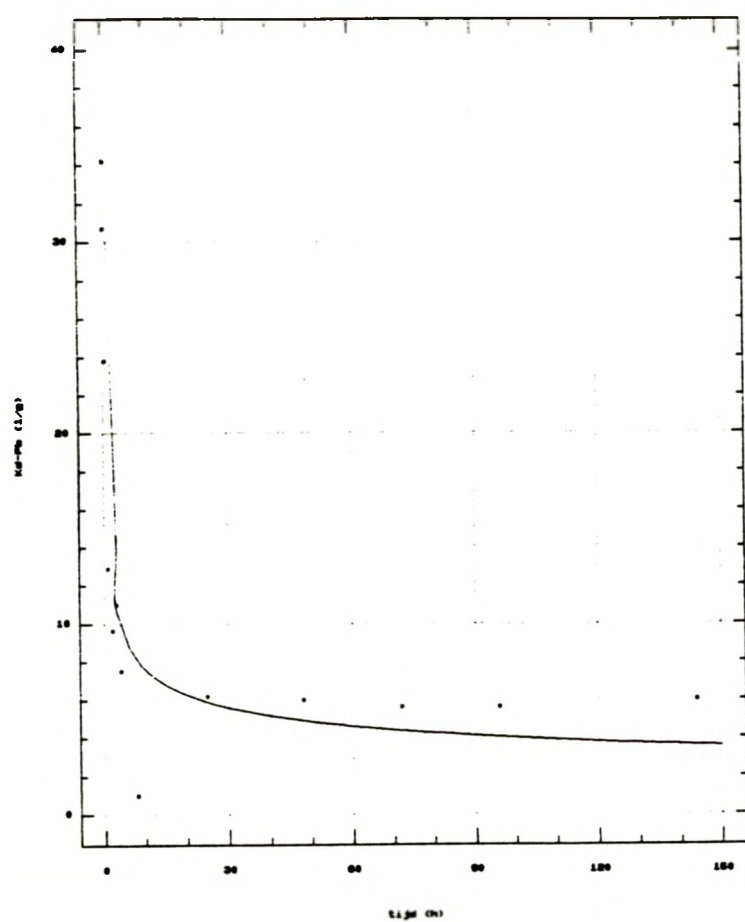
Figuur 48. Desorptie Kd-Cd in functie van de tijd. Staal S15b-1.



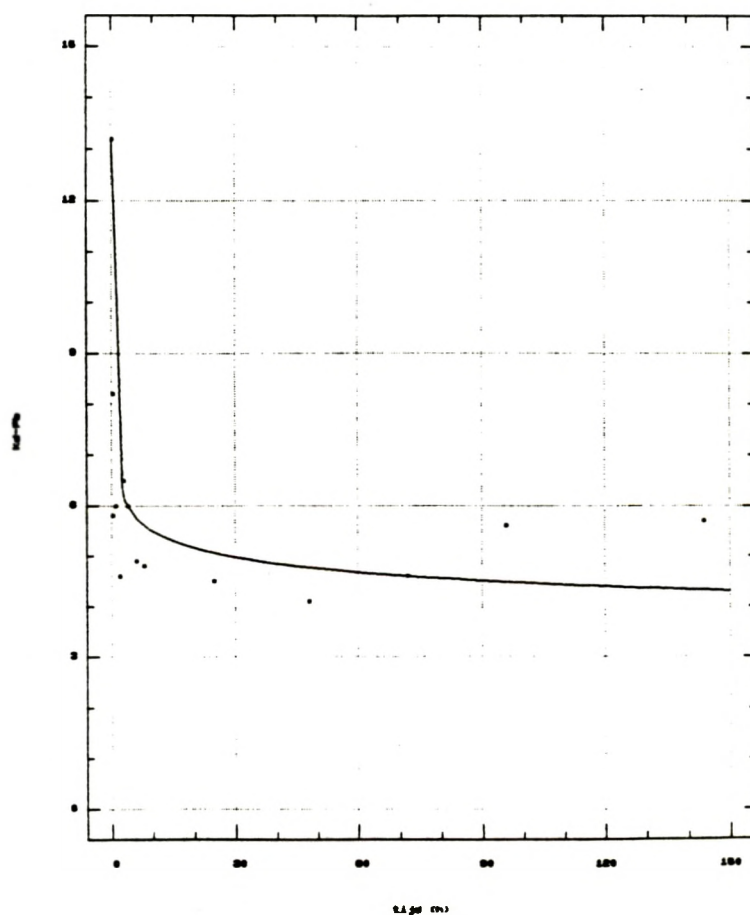
b. rivierwater



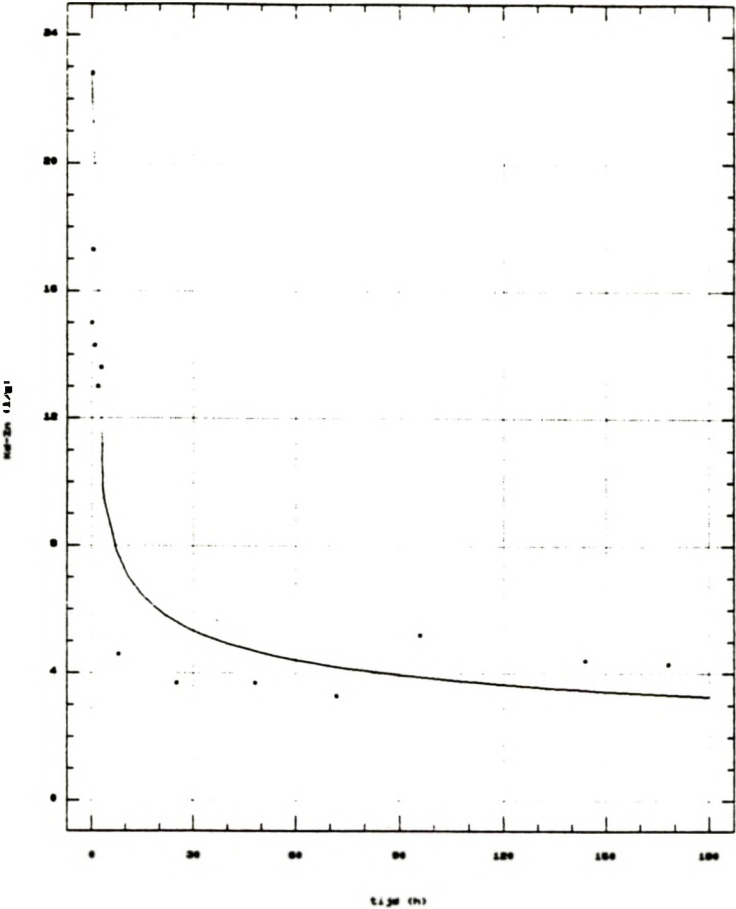
Figuur 49. Desorptie Kd-Pb in functie van de tijd. Staal S15b-1.



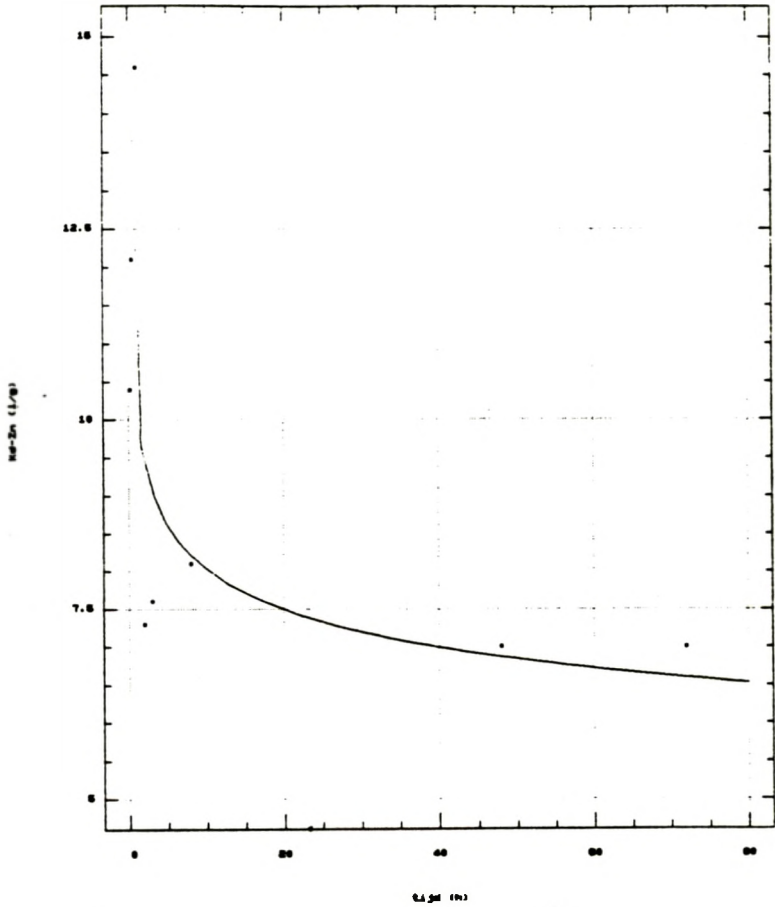
b. rivierwater



Figuur 50. Desorptie Kd-Zn in functie van de tijd. Staal S15b-1.



b. rivierwater



het desorptie evenwicht te bereiken.

- * Cu blijkt slechts zeer traag te mobiliseren. Nochtans werden in deze studie en door andere auteurs (Baeyens et al., 1982; Araújo et al., 1989) lage Cu gehalten gevonden in Schelde en Noordzee sedimenten. De reden hiervoor werd aan remobilisatie toegeschreven. Deze veronderstelling kan echter niet door dit experiment ondersteund worden.

4.3.2.2 Inter sediment vergelijking.

Uit de tabellen 55 t/m 59 blijkt dat Schelde sedimenten zich verschillend gedragen vergeleken met binnen-haven sedimenten. Dit blijkt zo te zijn voor elk element:

Zn en Cd.

- Schelde sedimenten.
 - * Kd daalt in functie van de tijd tot een evenwicht bereikt is
 - * enkele dagen zijn nodig om evenwicht te bereiken.
 - * Kd's bij evenwicht is vergelijkbaar of gelijk voor de twee sedimenten: $Kd-Cd = 0.35$, $Kd-Zn = 4.0$
- Binnenhaven sedimenten.
 - * Kd is constant over het bestudeerde tijdsinterval.
 - * evenwichtsinstelling gebeurt dus binnen het half uur.
 - * Kd zijn verschillend voor verschillende sedimenten.

Pb

over het algemeen kunnen over Pb dezelfde conclusies genomen worden als voor Zn en Cd. Kd-Pb voor staal S18b stijgt echter in functie van de tijd. Dit is waarschijnlijk te wijten aan een verandering in DO van de oplossing tijdens de equilibratie tijd, waardoor onoplosbare sulfiden gevormd kunnen worden (Li et al., 1984)

Cu

- Schelde sedimenten.
 - Cu onderscheidt zich van de andere elementen door slechts na enkele dagen meetbare concentraties te geven. Voor S15b zijn

langere equilibratie tijden, meer dan een week, nodig om evenwicht in te stellen.

- Binnenhavens.

in het bestudeerde tijdsinterval lagen de concentraties van Cu zeer dicht of beneden de blanco waarden waardoor besloten moet worden dat de desorptie bij deze stalen zeer traag verloopt.

4.3.2.3 Inter element vergelijking.

Uit tabellen 55 t/m 59 blijkt ook dat Cd het element is dat het gemakkelijkst uit de vijf bestudeerde sedimenten oplost: Zn en Pb volgen. Het onderscheid tussen deze laatste twee elementen is moeilijk te maken vermits de meting van Pb niet steeds eenduidig zijn. Cu is uitgesproken het element dat het moeilijkst remobiliseert uit de onderzochte sedimenten. In de literatuur worden voor het desorptie proces sequenties voor "ease of release" vermeld die zeer goed met de voorgaande vaststelling overeen komen:

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

Dong et al. 1985: $Cd > Pb > Cu$

4.3.3 Heroplossing in functie van de saliniteit.

Tabellen 60, 61 en 62 geven de resultaten van de desorptie in functie van de saliniteit. Figuren 51 t/m 55 geven een illustratie hiervan voor enkel voorbeelden.

De distributie-coëfficiënt daalt in functie van de saliniteit (zie figuur 51/53). Dit houdt in dat het % gedesorbeerd materiaal stijgt met stijgende saliniteit. In eerste benadering kan een lineair verband verondersteld worden (zie figuur 54). Het gedesorbeerde percentage Cd is zeer vergelijkbaar voor de drie bestudeerde sedimenten, en ligt tussen de 1 en de 12 %. Het gedesorbeerde percentage Zn, Cu en Pb ligt in het algemeen een factor 10 lager, behalve voor Zn in staal S18b. De waarden onderling verschillen van sediment tot sediment. Het aantal bestudeerde sedimenten is te klein om algemene besluiten te trekken, maar er kan gesuggereerd worden dat Cd veel sterker oplost en in gelijke mate voor

Tabel 60. Desorptie in functie van de saliniteit, S15b. Resultaten gegeven in (1) concentratie van de oplossing (ppb), (2) K_d (l/g), (3) % gedesorbeerd materiaal.

-- = niet bepaald

/ = beneden de detectie limiet.

Saliniteit	(1)				(2)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	--	19.5	--	5.0	--	0.35	--	22.4
27.54	218±1	14.1±0.1	36.6±0.1	3.9±0.1	2.62	0.50	4.95	28.7
21.06	155±8	10.7±0.3	36.4±0.4	3.5±0.4	3.68	0.65	4.97	32.0
13.95	--	8.0±0.3	33.2±0.3	/	--	0.88	5.45	/
6.94	107±2	4.85±0.05	27±1	/	5.33	1.44	6.70	/
0.25	59±3	2.6±0.1	19.5	/	9.66	2.69	9.05	/

Saliniteit	(3)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	--	--	--	0.17
27.54	1.4	7.5	0.75	0.13
21.06	0.9	5.3	0.69	0.11
13.95	--	3.9	0.63	/
6.94	0.7	2.5	0.54	/
0.25	0.2	1.2	0.27	/

Tabel 61. Desorptie in functie van de saliniteit, S18b. Resultaten gegeven in (1) concentratie van de oplossing (ppb), (2) Kd (l/g), (3) % gedesorbeerd materiaal.

-- = niet bepaald

/ = beneden de detectie limiet.

Saliniteit	(1)				(2)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	1800±200	45.5±1.5	12.5±1.5	43	0.37	0.35	15.0	3.28
27.54	750±50	30	16±1	37	0.89	0.53	11.8	3.81
21.06	465±25	22.5±0.5	12.3±0.5	--	1.43	0.71	15.3	--
13.95	292±3	18.5±1.5	17.5±3.5	32±1	2.28	0.86	10.7	3.44
6.94	(337)	10.1±0.1	13.5±0.7	--	(1.9)	1.58	13.9	--
0.25	(424)	3.3±0.1	17±0	17±1	(1.6)	4.88	11.1	8.54

Saliniteit	(3)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	10.7	11.3	0.26	1.2
27.54	4.4	7.3	0.33	1.0
21.06	2.8	5.6	0.26	--
13.95	1.7	4.6	0.37	0.9
6.94		2.5	0.28	--
0.25		0.83	0.36	0.5

Tabel 62. Desorptie in functie van de saliniteit, ZB3. Resultaten gegeven in (1) concentratie van de oplossing (ppb), (2) Kd (l/g), (3) % gedesorbeerd materiaal.

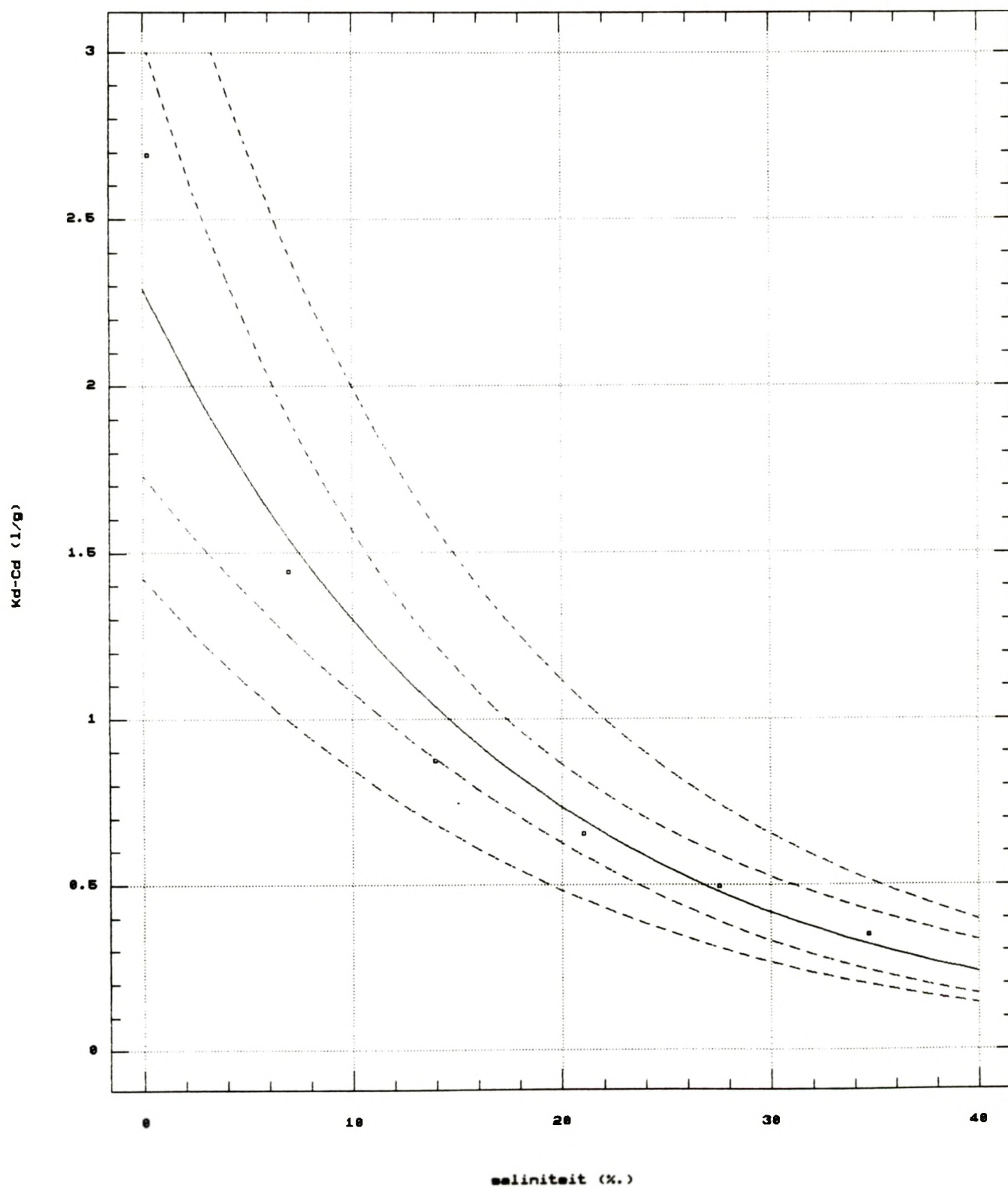
-- = niet bepaald

/ = beneden de detectie limiet.

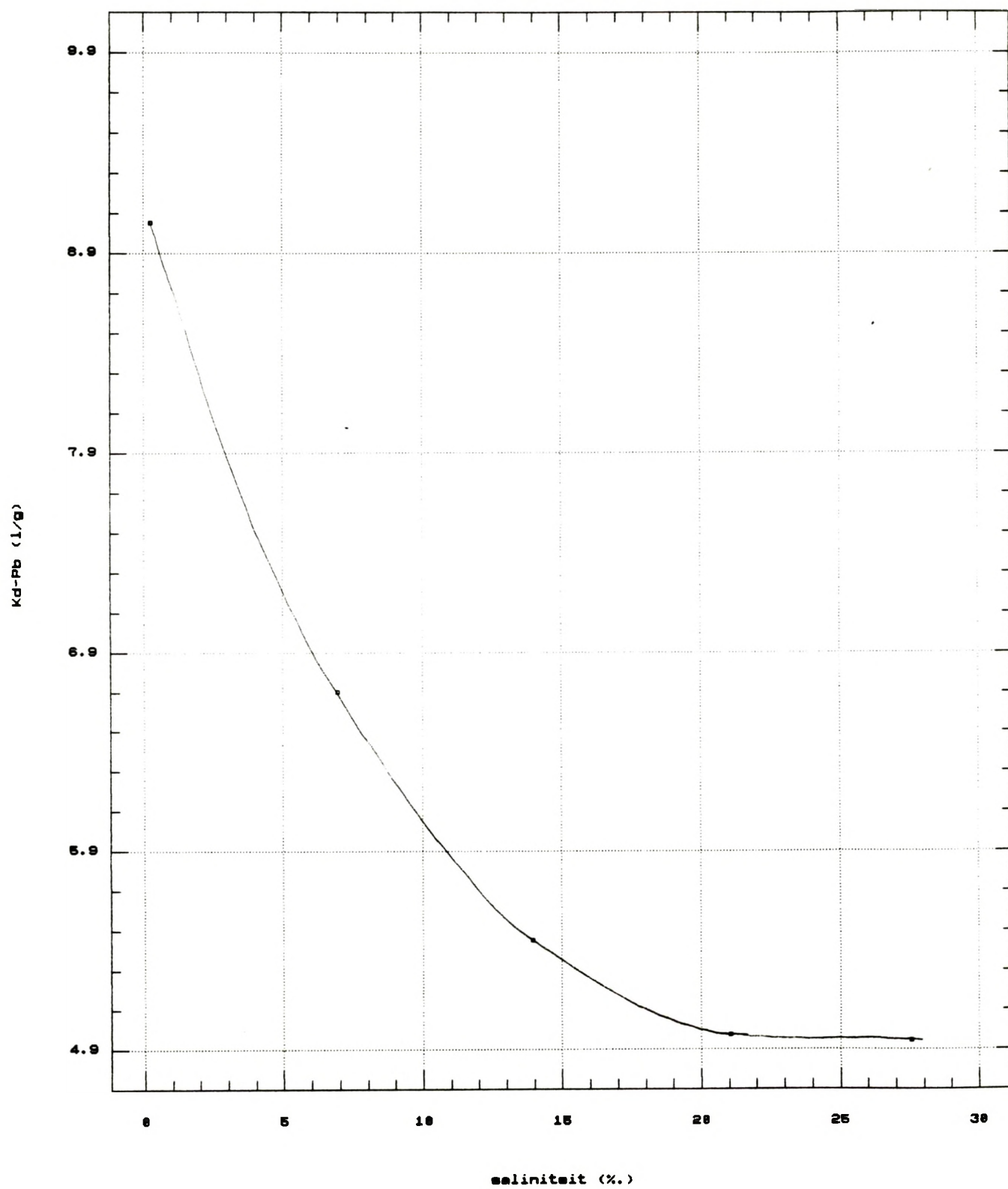
Saliniteit	(1)				(2)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	83±4	6.8±0.2	37±3	15	3.1	0.32	2.8	4.7
27.54	±	--	26	--		--	3.9	--
21.06	±	3.15±0.15	17	12.5±0.5		0.70	6.0	5.9
13.95	41±3	2.6	--	--	6.3	0.85	--	--
6.94	37±2	1.93±0.03	12	8.65±0.5	6.9	1.14	8.5	1.6
0.25	22±1	1.6±0.3	--	--	11.5	1.38	--	--

Saliniteit	(4)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
34.69	1.3	12.3	1.44	0.84
27.54		--	0.98	--
21.06		5.6	0.65	0.66
13.95	0.64	4.7	--	--
6.94	0.57	3.5	0.47	0.47
0.25	0.35	2.8	--	--

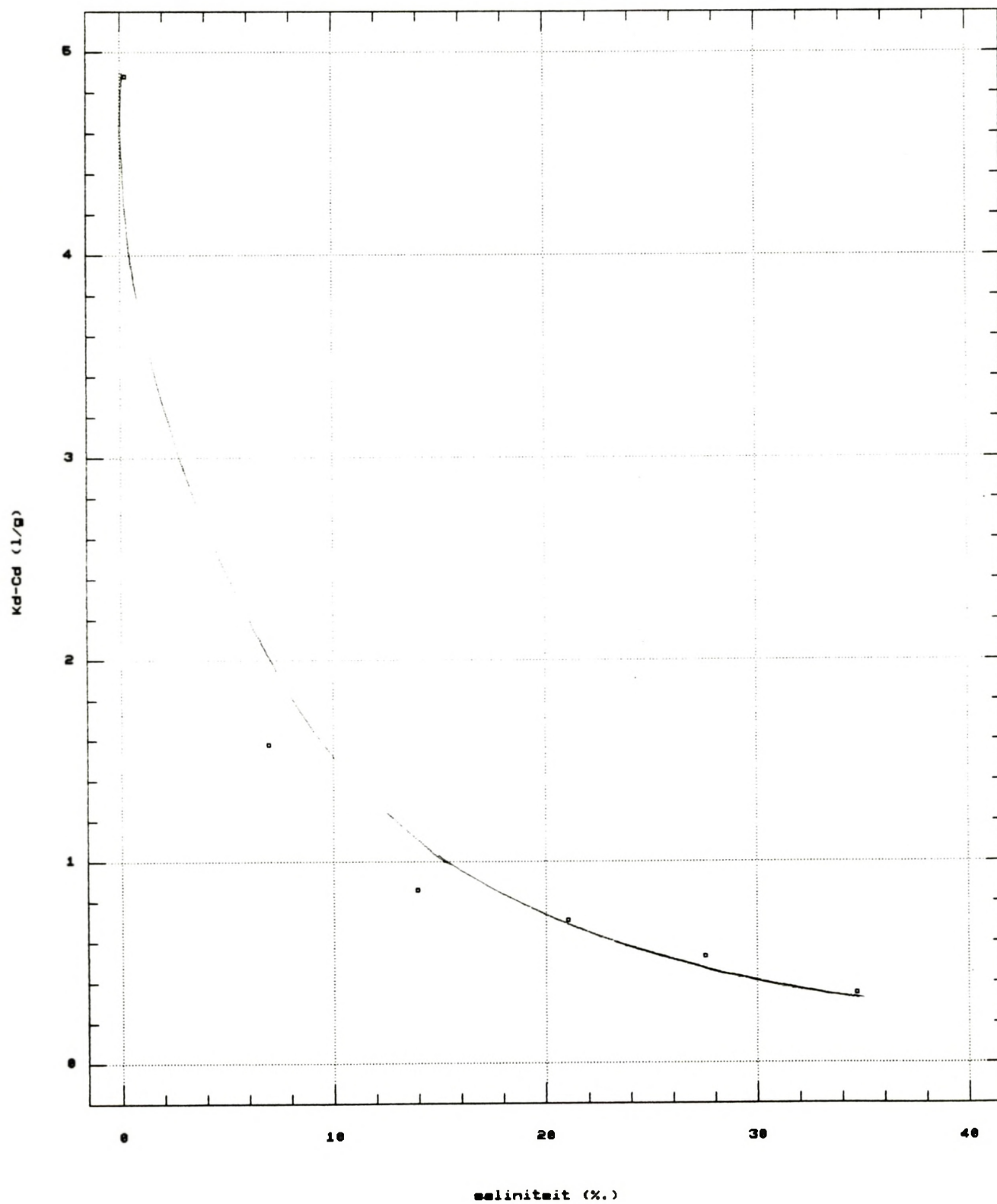
Figuur 51. Desorptie Kd-Cd in functie van de saliniteit. Staal S15b-1



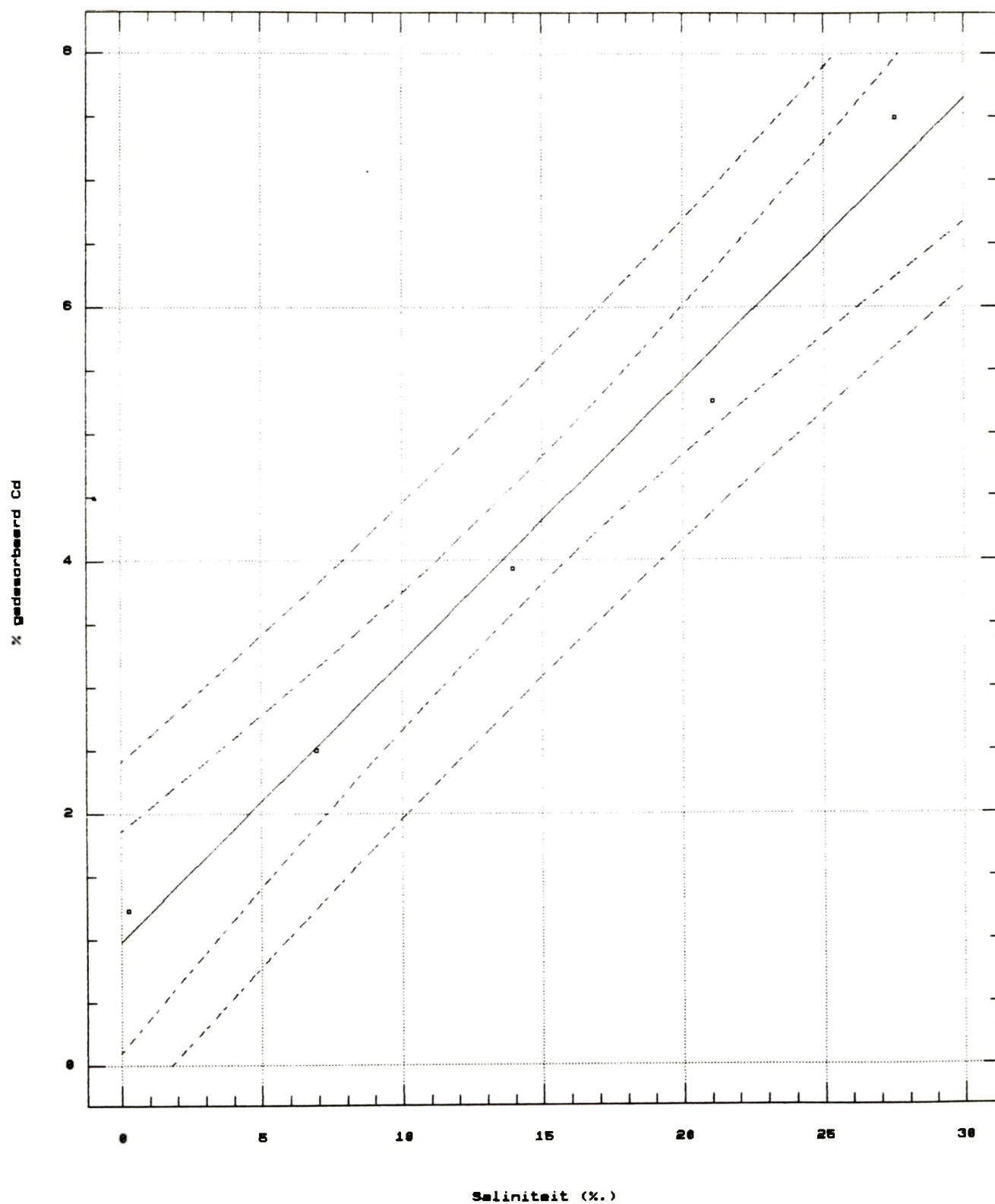
Figuur 52. Desorptie Kd-Pb in functie van de saliniteit. Staal S15b-1.



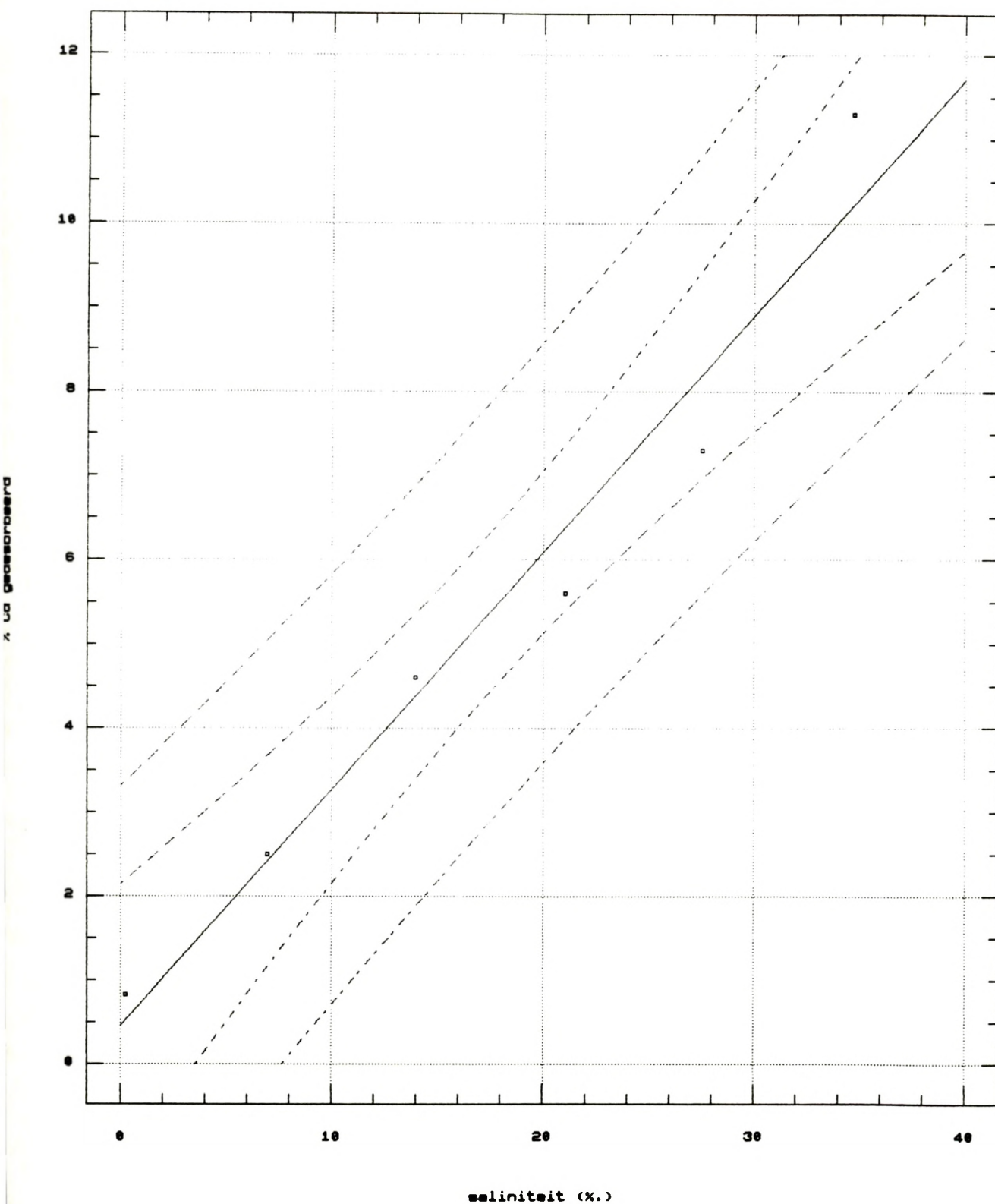
Figuur 53. Desorptie Kd-Cd in functie van de saliniteit. Staal S18b-2.



Figuur 54. % gedesorbeerd Cd in functie van de saliniteit. Staal S15b-1.



Figuur 55. % gedesorbeerd Cd in functie van de saliniteit. Staal S18b-2



de verschillende bestudeerde sedimenten. Cu en Pb blijken een maximale heroplossing te geven van 1.5%, terwijl de heroplossing van Zn varieert van 1 tot 10 % naargelang het sediment.

Uit het voorgaande blijkt dat gepollueerde sedimenten preferentieel niet in een salien media gebracht worden wegens de hogere remobiliseerbaarheid van de bestudeerde zware metalen.

4.3.4 Vergelijking met literatuurwaarden.

Tabel 63 geeft een vergelijking van de bekomen Kd waarden uit deze studie met Kd waarden uit de literatuur. Over het algemeen zijn de waarden van de laboexperimenten allen van dezelfde grootte-orde. Deze gerefereerd door Baeyens et al. (1989), liggen echter veel hoger. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat het hier om veld experimenten gaat, waarbij waarschijnlijk geen evenwicht bestaat tussen de sedimenten en de waterfase, en waardoor een vergelijking ook weinig zin heeft.

Tabel 63. Vergelijking met literatuur waarden.

Referentie	Meetmethode	Proces	Milieu	Kd (l/g)		% gedesorbeerd			
				Cd	Zn	Cd	Pb	Zn	Cu
(1)	AAS	desorptie	bidest	/	/	0.7 $\pm$ 0.1	0.06 $\pm$ 0.07	0.3 $\pm$ 0.01	/
(2)	radiotracers	desorptie	f(t) S=0%.	10-20	9-10	/	/	/	/
			S=29%.	8-6	1.5-2	/	/	/	/
			f(S) t=20d	6-20	2-10	/	/	/	/
(3)	radiotracers	adsorptie	f(S)	0.32-4.9	/	/	/	/	/
						/	/	/	/
(4)	AAS	veld meting	natuurlijk	100-25	870-270				/
(5)	AAS	desorptie uit	pH=7.5	/	/	80	/	21	5
		suspensies	pH=8.0	/	/	58	/	9	5
(6)	radiotracers	desorptie	suspensie	70-80	10-50	/	/	/	/
					3-6	/	/	/	/
(7)	ASV	desorptie	f(S)	0.3-5	0.4-11	1-11	0.2-1	0.2-11	/
			f(t)	0.3-2	3-15	/	/	/	/

(1) Dong et al., 1985

(2) Li et al., 1984

(3) Van Put A., 1986

(4) Baeyens et al., 1989

(5) Van Der Wijden, 1977

(6) Li et al., 1984

(7) Dit werk

5. SAMENVATTING EN BESLUIT

Heel wat vervuilende stoffen, zoals zware metalen, komen in het zee- en rivierwater terecht als gevolg van scheepvaart, dumping, afvloeiing vanop het land en andere processen. Sedimenten gedragen zich als een soort reservoir voor deze zware metalen, maar door veranderingen in de omgevingsparameters kunnen deze geremobiliseerd worden. Jaarlijks worden miljoenen tonnen slib uit de Schelde en de Noordzee gebaggerd en elders gedumpt, op land of in de zee. Het doel van deze studie is een beeld te vormen over de huidige verontreinigingsgraad van de sedimenten en suspensies van de Schelde en de Noordzee, de zo genoemde hot spots te identificeren en de evolutie in functie van de tijd te bestuderen. Een tweede gedeelte bestaat in de studie van het desorptie proces wanneer sedimenten door natuurlijk of anthropogeen transport onderworpen worden aan veranderingen in omgevingsparameters.

Van december 1987 tot juli 1988 werden 80 sedimentstalen en 20 suspensiestalen bemonsterd in twintig verschillende stations gelegen in het Belgisch continentaal plat en de Schelde. Negen extra stalen werden genomen in vier haven langs de Belgische kust.

Alvorens de systematische granulometrische bepalingen aan te vatten, werden verschillende scheidingstechnieken geoptimaliseerd, en hun effect op de gemeten concentratie in de afgescheiden fracties nagegaan. Droge zeping geeft aanvaardbare resultaten wanneer zandstalen geanalyseerd worden. Bestaat het monster echter uit een significante hoeveelheid klei of silt, dan geeft droge zeping een slechte scheiding. Natte zeping geeft pas goede resultaten na sterke deflocculatie door lange ultrasone behandeling of een behandeling met H_2O_2 . De methode gebruikt om de fracties te scheiden heeft een invloed op de gemeten schijnbare concentratie in de geïsoleerde fractie. Er werd vastgesteld dat binnen de fractie $< 63 \mu m$ de deeltjes niet uniform zijn in concentratie, en verschillend gedesaggregeerd en verschillend recovered worden in de verschillende methoden. Dit leidt tot een lage schijnbare concentratie in de fractie $< 63 \mu m$ voor scheidingstechnieken met lage efficiëntie. Natte zeping geeft een zekere heroplossing aan de te meten elementen en dit meest uitgesproken wanneer lange ultrasone behandeling wordt uitgevoerd. Natte zeping na deflocculatie door toevoeging van H_2O_2 en

korte ultrasone behandeling, geeft de meest accurate resultaten.

Alle stalen werden op deze manier gefractioneerd, op 63 en 20 μm . De abundantie van deze fracties varieert sterk in functie van plaats en tijd. In één bemonsteringsstation liep de abundantie van de fractie $< 63 \mu\text{m}$ van 3 tot 96 % voor de vier campagnes. Deze spreiding werd in bijna alle stations gevonden, behalve deze ver van de kust en voor twee Schelde stations. Verder viel op dat bijna 50 % van alle stalen minder dan 5 % materiaal $< 63 \mu\text{m}$ bevatte. De resultaten van de granulometrie werden verder gebruikt om het zware metaal gehalten in de sedimenten te normaliseren.

Voor tien geselecteerde stalen werd de fractie $< 63 \mu\text{m}$ geteld met een Coulter Counter. Al de gemeten aantal distributies zijn kwadratisch, maar de massadistributies verschillen van plaats tot plaats.

De element compositie van de bulk en de fractie $< 63 \mu\text{m}$ werden bepaald door energie dispersieve X-stralen fluorescentie. Voor sommige elementen werden parallele atoom absorptie spectrometrie metingen ingelast, omdat inaccuratheden optraden door spectrale overlapping of te lage concentraties. De geanalyseerde bulk stalen kunnen in vier verschillende zones verdeeld worden met verschillende granulometrie en pollutie-grad. De stalen genomen ver van de kust bestaan allen uit grof zand met een lage concentratie aan zware metalen. De kuststalen vormen een mengsel van zand en slib met een zware metaal concentratie 2 to 8 maal hoger dan deze in de off-shore stalen. De zware metaal concentratie in de stalen genomen in de havens ligt zo'n 10 voud hoger dan de stalen genomen ver van de kust. De Schelde is een variabel systeem wat inhoudt dat de concentraties in de sedimenten variëren in functie van de tijd en plaats. Hoofdzakelijk zijn er drie zones te identificeren. De stalen genomen in de monding, zand en slib stalen, geven gemiddelde concentraties die steeds hoger liggen dan de gemiddelde concentraties van de kuststalen. In de aanpalende zone zijn de sedimenten vergelijkbaar met deze off-shore, zowel in granulometrie als metaal concentraties. Dichter tegen de hoge turbiditeitszone varieert de zware metaal concentratie in sedimenten zeer sterk in functie van tijd en plaats en kan 100-maal de gemiddelde concentratie van de Schelde bereiken. Deze maxima zijn echter slechts tijdelijk.

De bekomen resultaten werden vergeleken met data verkregen met dezelfde techniek voor stalen van 1978-1984, en met data van andere laboratoria. Vergelijking is echter niet steeds voor de hand liggend vermits de exacte locatie en de datarapportering zeer verschillend zijn. Hierdoor wordt een vergelijking in detail onmogelijk. Wanneer we echter gemiddelde waarden van grote gebieden vergelijken kan gesuggereerd worden dat de gemiddelde concentraties in de sedimenten de laatste 15 jaar niet verslechterd is. Er kan misschien zelfs van een verbetering 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 pollutie verklaard kunnen worden.

Om de actuele pollutiegraad vast te stellen werd een vergelijking gemaakt met natuurlijke achtergrondswaarden. Deze waarden zijn afhankelijk van de samenstelling en de granulometrie van het sediment, en ook van de sedimentatie en de omgevingsparameters. Hierdoor is het vrij moeilijk representatieve achtergrondswaarden te vinden. Wanneer de fractie $< 63 \mu\text{m}$ vergeleken wordt is de granulometrische afhankelijkheid reeds grotendeels verminderd. Er kan dan vast gesteld worden dat de concentraties van de meeste elementen boven deze waarden liggen, uitgezonderd voor Cu en Ni. Dit werd ook door andere auteurs vastgesteld en aan een groter mobiliseerbaarheid toegeschreven.

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 dikwijls enkel de fractie $< 63 \mu\text{m}$ geanalyseerd. Vermits echter dikwijls slechts een zeer kleine en waarschijnlijk onrepresentatieve fractie werd afgescheiden, werden in de plaats correlaties berekend tussen de abundantie van de slib fractie en de zware metaal concentraties in de sedimenten. Deze correlatie is slecht wanneer alle stalen beschouwd worden, wat aantoont dat andere factoren dan de granulometrie een significante rol spelen. Wanneer enkel de Noordzee en havenstalen beschouwd worden, zijn de correlaties significant beter en hoog genoeg om te besluiten dat vergelijkbare pollutie factoren in het gehele gebied aanwezig zijn. Wanneer de concentraties in de Scheldestalen vergeleken worden met de verkregen

regressielijnen, kan een tweede meer gepollueerde populatie geïdentificeerd worden. Deze stalen zijn allen gelegen in de hoge turbiditeitszone aan het industriegebied rond Antwerpen.

Inter-element correlaties werden 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 haven stalen en de meeste van de vijf eerste Schelde stalen. Voor deze stalen zijn de correlaties over alle elementen hoog vermits de bepalende factor de deeltjesgrootte is. Voor de tweede populatie zijn de correlaties echter vrij laag, uitgezonderd twee groepen. De eerste groep van hoge correlaties bevat K, Ti, V, Cr en Mn, en werden als gebied eigen geïdentificeerd, de tweede groep bevat Fe, Ni, Cu, Zn, Pb en Cd en zijn waarschijnlijk met de industriële activiteiten geassocieerd.

De meeste van de elementen in de suspensie stalen 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. Andere elementen als Ca, Br en Sr dalen naar Antwerpen toe omdat de invloed van het zeewater daalt. In sommige stalen werd Mo gedetecteerd.

Voor een paar geselecteerde stalen werd de desorptie in functie van de tijd en saliniteit bestudeerd. In functie van de tijd werd een duidelijk verschil merkbaar voor de Schelde en haven sedimenten. Schelde stalen hebben enkele dagen nodig om evenwicht te bereiken, terwijl voor de havensedimenten dit evenwicht in het eerste half uur werd ingesteld. Voor een Schelde staal was de kinetiek ook verschillend in zee en rivier water. In rivierwater gebeurt deze instelling veel sneller.

Cd is het element dat gemakkelijkst uit de sedimenten oplost, Cu doet dit het traagst. Het verschil tussen Pb en Zn is afhankelijk van de sedimentkarakteristieken.

De desorptie in functie van de saliniteit werd voor drie stalen onderzocht. De distributiecoëfficiënt daalt wanneer de S daalt, of het percentage gedesorbeerd materiaal stijgt als de saliniteit stijgt. Voor Cd is dit bijvoorbeeld een factor 10.

Referenties

Ackermann F., Bergmann H., Schleichert U., 1983. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - A question of grain size: $< 20 \mu\text{m}$ versus $< 63 \mu\text{m}$. - *Envir. Techn. Letters* 4: 317- 324

Agemian H. and Chau A.S.Y, 1976. An improved digestion method for the extraction of mercury for environmental samples.- *Analyst* 101: 91-95

Anoniem, 1975. Verslag onderzoek. Waterloopkundig laboratorium, Instituut voor bodemvruchtbaarheid, Voorkomen en gedrag van zware metalen in slib uit de Schelde.

Anoniem, 1983. Waterkundig Laboratorium Delft. Metalen in boorkernen en oppervlakte sedimenten van de Noordzee.

Araújo F., Van Espen P. and Van Grieken R., 1987. Sample thickness and multielement analysis determination in X-ray fluorescence spectrometry with a filtered continuum excitation. - *X-Ray Spectr*, Submitted

Araújo F., Bernard P. and Van Grieken R, 1987. Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coastal North Sea and Scheldt Estuary.- *Mar. Poll. Bull.* 19, 269-273

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 & A. Distèche, eds.) pg 87, 108. *Progr. Polit. Scient. Bruxelles*, vol 2, part 4

Baeyens W., Mateny F., Leermakers M., Lansers P. and Vandenhoudt A., 1989. Studie van de verontreiniging van baggerslib in de schelde.

Blom A., 1986, *Fliessende Welle Schelde*, International Centre of Water Studies, nr 86.01

Bowen 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, *Breewa*, 4, 7-18.

Chester R. and Voutsinou F., 1981. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments, *Mar. Poll. Bull.* vol 12, no 3, 84-91

De Galan L. and Samaey G.F., 1969.- *Spectrochim. Acta* 24B: 679

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

D'Hondt P. and Baetemen M., 1987. Evaluatie van de toestand van de Noordzee. 1987. 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 surfal sediments from the Gulf of Venice, Italy.- *Mar. Poll. Bull.* vol 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.

EEG- richtlijnen voor het gebruik van zuiveringsslib in de landbouw (86/27/EEC) 12.06.1986.

Eisma D., 1986. Flocculation and deflocculation of suspended matter in estuaries.- *Neth. J. of Sea Research* 20: 183-199.

Eisma D., Boon J., Groenewegen R., Ittekkot V., Kalf J., Mook W.G., 1983. Observations on macro-aggregates, particle size and organic composition of suspended matter in the Ems Estuary. - Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg, 55: 295-314

Förstner U. and Wittmann G., 1981. Metal Pollution in the Aquatic 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-Grimani M., Gribbs G., 1977. Pollution studies of trace elements in sediments from the upper Saronikos Gulf, Greece, Journ. Radioanal. Chem., 37, 761-773

Hinds W.C., 1982. Aerosol Technology. Properties, behaviour and measurement of airborne particles. John Wiley & Son, New York.

Iskander I.R., Syers J.K., Jacobs L.W., Keeney D.R. and Gilmour J.T., 1972. Determination of total mercury in sediments and soils.-Analyst 97, 388-398

Jelinek Z., 1970. Particle Size Analysis. Halsted Press, New York-London- Sydney-Toronto.

Lu J., and Chen K., 1977. Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted surficial sediments, Envir. Sci. & Techn. 11, 2, 174-182

Li Y-H, Burkhardt L. and Teraoka H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing.- Geochim. Cosmochim. Acta vol 48, 1897-1884

Li Y-H, Burkhardt L. Buchholtz M., O'Hara P. and Santschi P., 1984. Partition of radiotracers between suspended particles and seawater.- Cosmochim.Geochim.Acta, 48, 2011-2019.

Nyffeler U.P. Li Y-H and Santschi P., 1984. A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems.- Geochim. Cosmochim. Acta 1984, 48, 1515-1522.

Randlesome J. E. and Aston S.R., 1980. A rapid method for the determination of mercury in sediments, suspended solids and soils.- Envir. Techn. Letters 1,3-8.

Riley and Chester R., Introduction to Marine Chemistry, Academic Press.

Reynders J., 1985. Studie rapport no 1. Het bodemkundig milieu van het intergetijde gebied van de Westerschelde

Rule J., 1977. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and Lower Chesapeake Bay Area Sediments.- Envir. Geol. Water Sci., 8, 204-219

Salomons W. and Eysink W.D., 1981. Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. Spec. Publs. 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.R. and Charlier R.H., 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

Van Espen P., Van't dack L., Adams F. and Van Grieken R., 1979. Effective sample weight from scattered peakes in energy dispersive X-ray fluorescence. Anal. Chem. 51, 961-967

Van Der Wijden C.H., Arnoldus M.J.H.L. and Meurs C.J., 1977. Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary.- Neth. Jour. of Sea Res. 11,130-145

Van Put A. 1986, Distributie van Cd tussen suspensie en waterfase in de Schelde.- Licentiaats thesis, Universitaire Instelling Antwerpen.

Welz B., 1976. Atomic Absorption Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim-New York.

Wollast R, 1976. Project Zee. Eindverslag. Boekdeel 4. Sedimentologie. Nationaal onderzoeks en ontwikkelingsprogramma, Leefmilieu-water. Hoofdstuk II door R. Wollast.

.

Addendum. Chemische karakterisatie van sedimentstalen bemonsterd gedurende een periode van 6 jaar gaande van 78 tot en met 84.

STUDY OF SEDIMENTS FROM THE BELGIAN NORTH SEA AND SCHELDT ESTUARY

1 Introduction

The major problem of the North Sea is the fact of being a small area closely surrounded by countries with the highest industrial density in the world (Craig and Lawrence, 1987). Large rivers transport wastes from innermost parts of the continent, that reach the North Sea and are distributed in it.

The Scheldt estuary is one of the reported cases to be a highly polluted estuary due to the industrial input of waste waters and large amounts of suspended matter enriched in heavy metals with an anthropogenic origin (Förstner and Wittmann, 1981; Wollast et al, 1985), that are either deposited in the estuary or transported into the North Sea. This input, together with direct waste dumping transfer provokes an accumulation of heavy metals in the Scheldt estuary and in the Southern Bight of the North Sea, particularly along the Belgian coast (Förstner and Wittman, 1981).

Several attempts have already been made to determine the heavy metal distribution in sediments collected along the Belgian coastal North Sea (Baeyens et al., 1982; Dehairs and Baeyens, 1986; Wollast, 1976), and in the Scheldt estuary (Wollast et al., 1985). These authors have determined a few elements by using atomic absorption spectrometry and anodic stripping voltametry methods. However, the published data were based on the analysis of bulk sediment samples which makes intercomparisons and interpretations rather difficult, due to the high dependence of the trace metal distribution on the grain size of the samples.

The aim of this work was to assess the level of pollution in the Belgian coastal North Sea and at the Scheldt estuary as a function of the location, time and depth, and to evaluate the pollution

levels and present trends.

Samples were collected over a period of six years at the Belgian coast and periodically in two stations at the Scheldt estuary for four years.

Sixty-two samples of sediments, the separated clay/silt size fractions and most of the 63-200 μm fractions were analysed by X-ray fluorescence spectrometry, a non-destructive technique that allowed the simultaneous determination of the following elements: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y and Pb.

2 Diagenetic processes.

Trace metals in recent sediments can usually be divided into two main groups, according to their origin, i.e., with a geochemical or an anthropogenic origin. The first group are derived from the rock material by weathering processes and includes elements like Rb, Sr and Zr. The second group is constituted by metals that can be enriched due to human's activities, such as: Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg and Pb (Förnstner and Wittman, 1981).

Besides these, there are other elements like Mn and Fe which might have anthropogenic origin, and by their own accumulation can cause other elements to accumulate. The distribution of manganese and iron in sediments is mainly controlled by redox conditions. Lu and Chen, 1977 carried out experiments on the quantification of the effects of environmental conditions and sediment types on a long-term migration of soluble species. They observed some diagenetic processes on the migration of trace metals between the interface of sea water and polluted superficial sediments, under variable redox conditions. Three different trends could be observed:

1.- an increase of the release amount of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn as the environment became more oxidant.

2.- an increase of the release amount of Fe and Mn for progressively reducing conditions.

3.- no significant change of metal concentration for Cr and Hg.

The reason of under a reducing environment the Fe and Mn are released while the concentrations of some other metals increase might be related with the formation of sulfide solids. Under aerobic conditions the metallic sulfides might originate higher solubility solids (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn), while solubilities of Fe and Mn might be decreased due to the formation of high oxidation states, lower solubility oxides or hydroxides.

Besides, a recently published (Holmes, 1986) detailed program carried out during 10 years by the U.S. Geological Survey that involved an examination of the trace metal distribution in marine sediments of the Texas coastal zone, pointed out some geochemical anomalies. Along the Texas coastal zone, there are only two distinct seasons: summer, characterized by warm temperatures and consistent easterly winds, and winter, characterized by cool temperatures and periodically strong northerly winds. The summer creates an environment poor in oxygen, which causes chalcophilic elements to precipitate. During the winter, the turbulence created by strong winds causes the water to become aerated and oxidizing, resulting in a remobilization of some metals.

The study consisted of variations on the concentrations of some trace metals on sediments collected during the two seasons, and it has been concluded that the climate and season have important roles in establishing the transportation and deposition of trace metals:

- During the summer the microbiological activity increases (because of the more stagnant conditions of the warmer waters) causing an increase of the sulfide content and a reduction in oxygen. As a result, conditions are favourable to the formation and deposition of sulfides of some elements (Zn, Cd, Cu, Ni,...) resulting in an increase on the concentrations of these trace metals in the sediments. On the opposite, during the winter period the changes in climate make these sulfides to be oxidized, and the soluble oxides are released from the sediments and removed by currents.

3 Normalization of grain size effects

In assessing the impact on the environment of a waste containing heavy metals, it is necessary to know the concentration of heavy metals that would have been presented in the absence of waste material. However, because these "background" levels are poorly documented in the literature and for some areas nearly impossible to obtain, other methods have often to be applied.

Direct measurements of the abundance and distribution of the anthropogenic elements in the sediments are not suitable to distinguish between contaminated and no-contaminated sediments, as one of the most important factors in controlling the distribution of natural or anthropogenic trace metals is the grain size distribution. Therefore, it is nearly impossible to make comparisons of trace metal content in sediments without a normalization to a given grain size.

Heavy metals present in the wastes, enter the rivers usually in solution and are mainly adsorbed on muds, which are sediments with a diameter $< 63 \mu\text{m}$, i.e., silt and clay sizes. This process involves, besides a process of cation-exchange, an adsorption on Mn-Fe hydroxides, usually present as a coating on the sediment particles.

Thus, a larger surface area per unit of weight corresponds to a higher metal content (de Groot and Allerma, 1975).

Since trace metals are usually concentrated in the finer grain size fractions of sediments, correlations between the total heavy metal concentration and the percentage of a finer grain size fraction is a common correction method for grain size distribution followed by some authors. Linear relationships are sometimes possible to establish between the trace metal content and the percentage of finer grain size fraction and normalization is performed by extrapolating to 100 % of the studied fraction (De Groot, 1975). The existence of a linear relationship makes possible to characterize the content of a specific metal of a group of sedimentary material with a similar behaviour using a single value, by extrapolation to 100% of the clay/silt size fraction. These values can be used to describe the heavy metal composition in a given area, and they shall be comparable to the data obtained when the separate fraction $<63 \mu\text{m}$ is analysed (Förstner and Salomons, 1980).

Another normalization process is the standardization of the trace metal concentration to a reference inorganic chemical constituent - "conservative element" such as Al, Fe, Sc, and Cs (Ackermann, 1980; Rule, 1986). The assumption made is that any change in the concentration of one of these elements due to mineralogical or grain size variations implies a linear variation for the other trace metals concentrations. However in this case a ratio instead of a real concentration is obtained. Usually an enrichment factor is calculated using a reference material, that shall be representative of the grain size of the measured sediment and of the natural background levels of a given area.

A more direct (although being more tedious and time consuming) normalization method recommended by the International Council for the Exploration of the Sea (ICES) involves the separation and

determination of trace metal concentrations in finer grain size fractions of sediments from a selected area (Loring, 1988). The study of the sediment fraction $<63\ \mu\text{m}$ has been widely used for some intercomparisons (Förstner and Salomons, 1980), for the following reasons:

1. Natural or anthropogenic trace metals are mostly associated with clay and silt size particles, as finer particles are richer in oxide/hydroxide iron and manganese coatings, scavengers of trace metals.

2. This fraction is equivalent to the suspended and deposited material from suspension partially incorporated in the bottom sediment.

3. The amount of performed studies made in sedimentary material $<63\ \mu\text{m}$ from different areas allows valuable comparisons.

Some other authors, based on the fact that sediment fractions finer than $63\ \mu\text{m}$ contain a larger amount of trace metals, have performed separation and analysis of fractions <16 or $<20\ \mu\text{m}$ (Ackerman et al., 1983), and $<2\ \mu\text{m}$ (Helmke et al., 1977). However, in practice such separations show a few disadvantages:

1. - A rather high time consuming is required to perform these separations, and depending on the type of sediment, chemical dispersants have to be applied sometimes, increasing the risks of metal losses and contaminations.

2. - Very often the percentage of the finest grain size fractions is too small comparing with the total sediment.

Because when assessing the heavy metals in sedimentary material a major problem is the choice of the data analysis, we tried to make a viable intercomparison and to assess the sources of metal

pollution by combining and comparing the following correction methods:

1. - Trace metal content of total sediment samples, were correlated with the weight percentage of the fraction less than 63 μm and regression lines were established to extrapolate to 100 % of clay/silt fraction on the studied fraction.

2. - Standardization of the heavy metal content to the same grain size fraction, by the separation and analysis of the fraction <63 μm .

3. - Comparing the concentrations of the trace elements in the bulk sediments normalized, to a conservative element (Al), with the average crust composition (Taylor, 1964) as the reference material.

Local variations on the concentrations in some of the trace metals were used to establish whether they result from an anthropogenic input or have a natural origin.

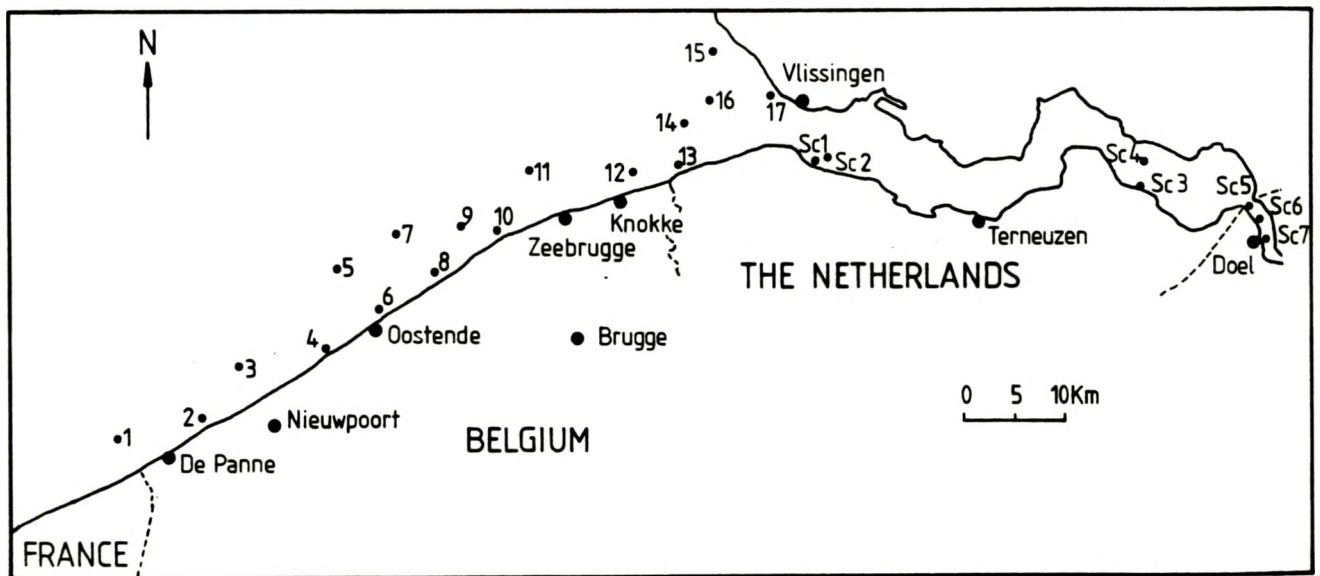
Numerical multivariate analytical techniques were applied and significant correlations were found among some of the determined elements. The existence of different pollution levels and trends for the sampling stations could be established.

4 Sampling and sample preparation

In Fig. 1 the locations of the 17 stations in the North Sea and of those in the Scheldt estuary are shown. As indicated in Table 1, the North Sea sediments were collected in December 1978, and for seven of those stations, also in October 1984. At two of the stations situated in the Scheldt estuary, samples were collected periodically from 1978 through 1982.



(a)



(b)

Fig. 1 : (a) Map of the North Sea with sampling area indicated.
 (b) Detail, with the sampling station locations.

NORTH SEA		SCHELDT ESTUARY	
STATION	DATE	STATION	DATE
1a,2,3a	December 1978	Sc2a,Sc3a	September 1978
4,5a,6,7		Sc5, Sc6, Sc7	October 1978
8,9a,10,11a		Sc1a	December 1978
12a,13,14		Sc4,Sc1b	April 1979
15,16a,17		Sc1c	June 1979
		Sc1d, Sc3b	September 1979
1b,3b,5b	October 1984	Sc1e, Sc3c	December 1979
9b,11b,12b		Sc1f,Sc3d	March 1980
		Sc1g,Sc3e	September 1980
16b	December 1984	Sc3f,Sc2b	March 1982
		Sc1h,Sc3g	June 1982
		Sc1i,Sc3h	September 1982
		Sc1j,Sc3i	December 1982

Table 1 - Stations and date of sampling.

The North Sea sediments were sampled with a box corer in 1978, and a Reineck corer in 1984. For most of the samples collected in 1978, subsamples were taken from each box-corer by fragmenting the cores in segments of 4 cm. Studies were carried out on the first two segments. In the Scheldt estuary, sediments were sampled using a plexiglass core-liner tube down to a depth of about 10 cm.

After collection samples were deep-frozen and later on freeze-dried for subsequently grain size separation following a similar method to the one described by Ackermann et al. (1983). All bulk samples were put through a sieve of 2 mm to remove material like pebbles and shells. A small amount (≈ 1 gr) was then taken for direct analysis. From the left material about 20-30 gr were accurately weighed and mechanically separated by using a $<200 \mu\text{m}$ plastic sieve. The fraction was weighed and a small amount of this sifting (5-10 gr) was then taken into a polyamid sieve ($63 \mu\text{m}$) placed in a beaker in an ultrasonic bath together with about 60 ml of bi-distilled water and agitated manually for a few minutes. The separated wet fraction $<63 \mu\text{m}$ was then put into a plastic flask and the sieving procedure was repeated till there was no more material passing through the sieve (3 to 6 times depending on the characteristics of the sample). The total sifting was then deep-frozen and freeze dried, and the dried fraction $<63 \mu\text{m}$ accurately weighed to determine the grain size distribution. The fractions remained in the ($63 - 200 \mu\text{m}$) sieve were dried (at 110°C) and also weighed in order to calculate the total grain-size distribution.

The collected material was rather different since the clay/silt size fractions of the samples varied between 0 (sand) and 96 % (mud).

Sample preparation for X-ray fluorescence analysis consisted of wet grinding (to avoid grain size effects) about 1 gr of each sample with 7 ml of bi-distilled water in an agate mill (Mc Crone

Micronizing Mill) for about 1 minute. After collecting the ground material, the agata mill was washed out with the same amount of water. A fraction (1 ml) of the resulting slurry was then pipetted onto a Mylar carrier foil glued on a Teflon ring fitting in the X-ray fluorescence sample holder. After drying at 60°, sediments covered all Mylar surface with a thin layer with a loading of 2-4 mg.cm⁻² and a relative homogeneity of a factor of about 2 (Van Espen et al., 1979).

5 Experimental and instrumentation

The bulk sediments and the clay/silt size fractions were then analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, using an instrument that includes a tungsten anode X-ray tube, appropriate secondary targets (e.g. Ti, Mo) and filters, and a turnable 16-positions sample tray.

The element sensitivity and geometry factor calibration of the XRF unit was performed with thin film reference standards (Micromatter Co., Seattle, WA) consisting of metals or compounds deposited on 4 µm Mylar foils.

The fluorescent intensities of a thin Zr-wire measured when using the Mo target and filter and a Ni-wire when measuring with the Ti target, placed in front of each sample and standard were used as external standards and allowed an easy way to correct the beam instabilities and dead time losses (Van Espen and Adams, 1976).

To determine the high-Z elements ($Z > 12$), samples were measured for 3000 seconds with the Mo-K radiation resulting from a secondary target and filter, with a tube voltage of 40 kV and a intensity of current 42 mA. For the low-Z elements, the excitation radiation was induced by the whole white spectrum of Ti secondary target with a power supply of 26 kV and an intensity of current varying between 10

and 26 mA, depending on the obtained counting rate.

Four Mylar carriers were also measured during 10000 seconds using the same excitation conditions, to determine its trace metal content and coherently and incoherently scattered contribution to the total spectrum.

All measurements were carried out under vacuum.

6 Calculations of fluorescent peak intensities, effective sample thickness and matrix effects

Net intensities in the XRF spectra were qualitatively evaluated by means of a non-linear least-squares fitting procedure by using a computer program - AXIL (Van Espen et al., 1977), that optimizes the parameters of the fitting model (resolution and energy calibration) and corrects deviations from the Gaussian peak shape.

Quantitative analysis were performed by using a software package developed by Van Dyck, (1982). The calculation method relies on the fact that either coherently or incoherently scattered radiation are functions of the total sample mass and composition.

The measurement of scatter intensities and their ratio allow the determination of the average atomic number $\langle Z \rangle$ and of the effective sample mass. Due to the non-Gaussian and significantly wider shape of the incoherent scatter peak, the non-linear least-square fit procedure could not be applied. Therefore, due to the secondary target and filter geometry the Mo-K α scattered lines do not have a higher background and the coherent and incoherent scatter intensities could be evaluated by a simple addition with no continuum background subtraction within a 8-channels region around the peak centroids (Van Espen et al., 1979).

Mo K α incoherent scatter : 16.80-16.96 keV

Mo k α coherent scatter : 17.38-17.54 keV

The scatter contributions of the sample support were subtracted from the total scatter intensities. Corrections for sample loading heterogeneity and matrix effects were also based on the coherent and incoherent scattered X-rays by the sample, taking into account that these type of samples are composed of a light element and a heavy fraction that contribute together to the scatter peaks observed in the spectrum. An iterative procedure is used to determine the total sample mass and consequently the matrix effects (Van Espen et al., 1979; Van Dyck and Van Grieken, 1980). The accuracy and precision of the overall procedure have been previously determined (Van Dyck and Van Grieken 1980; Subramanian et al., 1985) and are estimated to be around 10 % for most elements. The detection limits for the trace elements are typically in the 1-10 ppm range.

7 Results and discussion

Concentrations of the sixteen elements measured in the bulk sediments and in the clay/silt size fraction from the North Sea and from the Scheldt estuary samples formed four data matrix $X_{(N \times M)}$, being x_{nm} , the value of the variable m , measured in the sample n . Mean and standard deviation for each variable presented in this work were calculated according to the usual formulas:

$$\langle x \rangle_m = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N x_{nm}$$

and

$$s_m^2 = \frac{1}{(N-1)} \cdot \sum_{n=1}^N (x_{nm} - \bar{x}_m)^2$$

7.1 Grain size dependency of trace metal concentration

Comparison of the elemental distribution in the bulk sediments and the separated grain size fractions is shown in Table 2. Values listed are results of analysis carried out in the bulk sediment, clay/silt size fraction and 63-200 μm fraction of 27 sediments collected along the Belgian North Sea. As expected, the analysis of the recommended fraction less than 63 μm , showed that trace metals are mainly present in the clay/silt particles. The 63-200 μm grain size fraction shows a rather low trace metals content often close to detection limits. For most of the trace metals, the finer grain size fraction contains a twice higher content than the total sediments, and even more in a few cases e.g. Cr and Cu in the North Sea sediments.

The mean elemental concentrations and standard deviations of the total sediments and grain size fraction less than 63 μm measured in the all set of samples are listed in Table 3.

Results presented for the Scheldt estuary samples are only for samples Sc1 - Sc4, due to the rather different sample composition of sediments Sc5 - Sc7. In fact, these samples collected at the innermost located stations (close to Doel) present a much higher trace metal content, that is not correlated with the grain size distribution i.e. in the plots of the bulk sediment composition versus % clay/silt size fraction, they were systematically outliers (see example Fig. 3). Also during the all discussion about the Scheldt estuary sediments, when not specified, only samples Sc1 - Sc4 will be taken into account. Samples Sc5 - Sc7 will be discussed separately.

NORTH SEA

Element	Bulk		<63 μm fraction		63-200 μm fraction	
	Average Conc.(St.Dev.)		Average Conc.(St.Dev.)		Average Conc.(St.Dev.)	
	n = 27		n = 27		n = 27	
K (%)	0.85	(0.06)	1.1	(0.1)	0.80	(0.03)
Ca (%)	4.9	(0.4)	9.7	(0.5)	4.1	(0.3)
Ti (%)	0.10	(0.01)	0.24	(0.02)	0.10	(0.01)
V (ppm)	39	(5.9)	72	(9.7)	25	(2.3)
Cr (ppm)	42	(7.4)	118	(7.2)	37	(3.5)
Mn (ppm)	215	(32)	376	(38)	161	(10)
Fe (%)	0.81	(0.1)	1.4	(0.1)	0.57	(0.03)
Ni (ppm)	11(n=19)	(1.6)	27	(6.1)	5.4(n=6)	(0.6)
Cu (ppm)	7.4	(1.2)	53	(15)	5.1	(0.6)
Zn (ppm)	48	(8.7)	89	(8.0)	20	(1.6)
Ga (ppm)	3.2	(0.5)	3.8	(0.4)	2.7	(0.3)
As (ppm)	8.3	(0.8)	10	(1.3)	4.8	(0.3)
Rb (ppm)	40	(2.6)	48	(3.9)	34	(0.8)
Sr (ppm)	247	(20)	478	(18)	188	(11)
Y (ppm)	6.7	(0.9)	16	(2.1)	6.8	(0.6)
Pb (ppm)	16	(2.5)	43	(5.9)	9.3	(1.0)

n = number of samples

Table 2 - Average concentrations and standard deviations on the averages for the bulk sediments and separated grain size fractions of sediments collected in the North Sea.

Element	NORTH SEA				SCHELDT ESTUARY			
	Bulk		Clay/silt fraction		Bulk		Clay/silt fraction	
	Average Conc.(St.Dev.)		Average Conc.(St.Dev.)		Average Conc.(St.Dev.)		Average Conc.(St.Dev.)	
	n* = 39		n* = 37		n* = 20		n* = 20	
K (%)	0.94	(0.06)	1.4	(0.1)	1.0	(0.06)	1.7	(0.1)
Ca (%)	5.4	(0.5)	10.2	(0.5)	5.0	(0.7)	8.5	(0.8)
Ti (%)	0.12	(0.01)	0.24	(0.01)	0.15	(0.01)	0.23	(0.02)
V (ppm)	48	(6.4)	91	(9.7)	49	(4.7)	106	(9.6)
Cr (ppm)	44	(6.1)	113	(6.2)	48	(3.6)	114	(17)
Mn (ppm)	261	(35)	438	(37)	117	(19)	434	(34)
Fe (%)	1.0	(0.1)	1.5	(0.1)	0.88	(0.06)	1.7	(0.3)
Ni (ppm)	11 (n=19)	(1.6)	27 (n=29)	(6.1)	n. d.**	n. d.**	60 (n=4)	(33)
Cu (ppm)	8.7	(1.3)	45	(11)	7.9	(1.2)	17	(2.5)
Zn (ppm)	59	(9.3)	99	(7.4)	52	(6.9)	107	(14)
Ga (ppm)	3.4	(0.5)	4.3	(0.4)	2.8	(0.2)	4.6	(0.7)
As (ppm)	9.4	(0.8)	12.0	(1.2)	7.6	(0.6)	16.0	(2.5)
Rb (ppm)	44	(2.7)	49	(3.5)	43	(1.8)	45	(4.7)
Sr (ppm)	262	(21)	476	(14)	306	(36)	559	(48)
Y (ppm)	7.5	(0.8)	14	(1.6)	8.4	(0.8)	9.0	(2.0)
Pb (ppm)	21	(3.4)	42	(4.8)	14	(2.1)	19	(3.4)
Clay/silt fraction (%)	32	(5.4)			35	(5.8)		

n* = number of samples.

n. d.** = not detected.

Table 3 : Average concentrations and standard deviations on the averages for the bulk sediments and clay/silt fractions, collected along the North Sea coast and Scheldt estuary.

7.2 Reduction of grain size effects and diagenetic processes.

7.2.1 Comparison of our data with published data as natural background levels

Comparison of the data in Table 4 with results for the clay/silt fraction of marine sediments regarded as being unpolluted with respect to Pb, Zn and Cu reported by Chester and Voutsinou (1981) or with the background levels of sediment samples from a no-polluted area extrapolated to 100% of clay/silt size fraction published by Donazzolo et al., (1981) to be natural background levels, indicates that our data are above these values, being the largest differences observed for Cr, Zn and Pb for the North Sea and Cr and Zn for the Scheldt estuary samples.

If the average crust composition (Taylor, 1964) is taken into account as a natural background level, our average values are larger for some of the anthropogenic elements: Zn, As and Pb, but with the exception of As, the ratio between our data and the background level never exceeds a factor of 2 (except for samples Sc5 - Sc7).

However, two of the anthropogenic elements (Cu and Ni) presented clearly lower concentrations than the background levels (often $EF < 0.5$), and in the particular case of Ni they are usually below the detection limits. Dehairs and Baeyens (1986) pointed out that they could not find any "excess" in the Cu contents of cores collected in the Southern Bight of the North Sea, and they suggested that it should be due to a "remobilization" of Cu (they did not determine Ni).

Element	Chester and Voutsinou(1981)	Donazzolo et al.(1981)
	minimum - maximum	extrapolation to 100% clay/silt fraction
Cr	1. - 43	18
Fe	n.p.	13000
Ni	2.9 - 114	28
Cu	0.5 - 16	17
Zn	1.1 - 30	60
Pb	5.3 - 28	38

Element	North Sea (*)	Scheldt estuary (*)
	minimum - maximum (clay/silt fraction)	minimum - maximum (clay/silt fraction)
Cr	17 - 217	43 - 390
Fe	3490 - 25300	7160 - 99270
Ni	<2 - 186	<2 - 175
Cu	6 - 355	<2 - 360
Zn	29 - 228	48 - 480
Pb	4 - 132	2 - 122

n.p. = not published.

(*) = Our values.

Table 4 - Comparison of our data with values from sediments reported as being unpolluted.

7.2.2 Bulk chemical data normalized to percentage of clay/silt size fraction and compared with the actual analysis of the <63 μm fraction

If compositional variations in bulk sediments were exclusively due to variations in the grain size distributions, the standard deviations of the average concentration should be smaller for the clay/silt size fractions than for the bulk sediments. However, in Table 3, one can observe the existence of a few exceptions, namely, Ni, Cu and As, whose ranges of concentrations are larger in the finer grain size fraction. This points again to local anthropogenic influences in the case of the As, taking into account the high values of the determined concentrations. The anomalous low concentrations measured for the Cu and Ni are probably due to a release of these trace metals from the sediments, related to diagenetic processes.

A highly positive correlation was found, between percentage of the fraction less than 63 μm and the contents of the bulk sediments for the elements listed in Table 3, especially in the samples from the North Sea stations. The correlation coefficients vary from 0.76 for Cu to 0.97 for Fe.

The nearly linear relationships make possible the characterization of the representative clay/silt fraction for the sediments in the studied area by extrapolation to 100 % of the fraction < 63 μm for the sediments from the North Sea (Fig. 2). For the Scheldt estuary samples, significant correlations were obtained for most elements in spite of the limited number of sampling stations, but not for Ni, Cu, Zn, As and Pb, in some locations of the studied area.

In Table 5, extrapolated concentrations for the clay/silt fraction, as obtained by the regression curves, are listed for the North Sea and Scheldt estuary. In general a good agreement can be

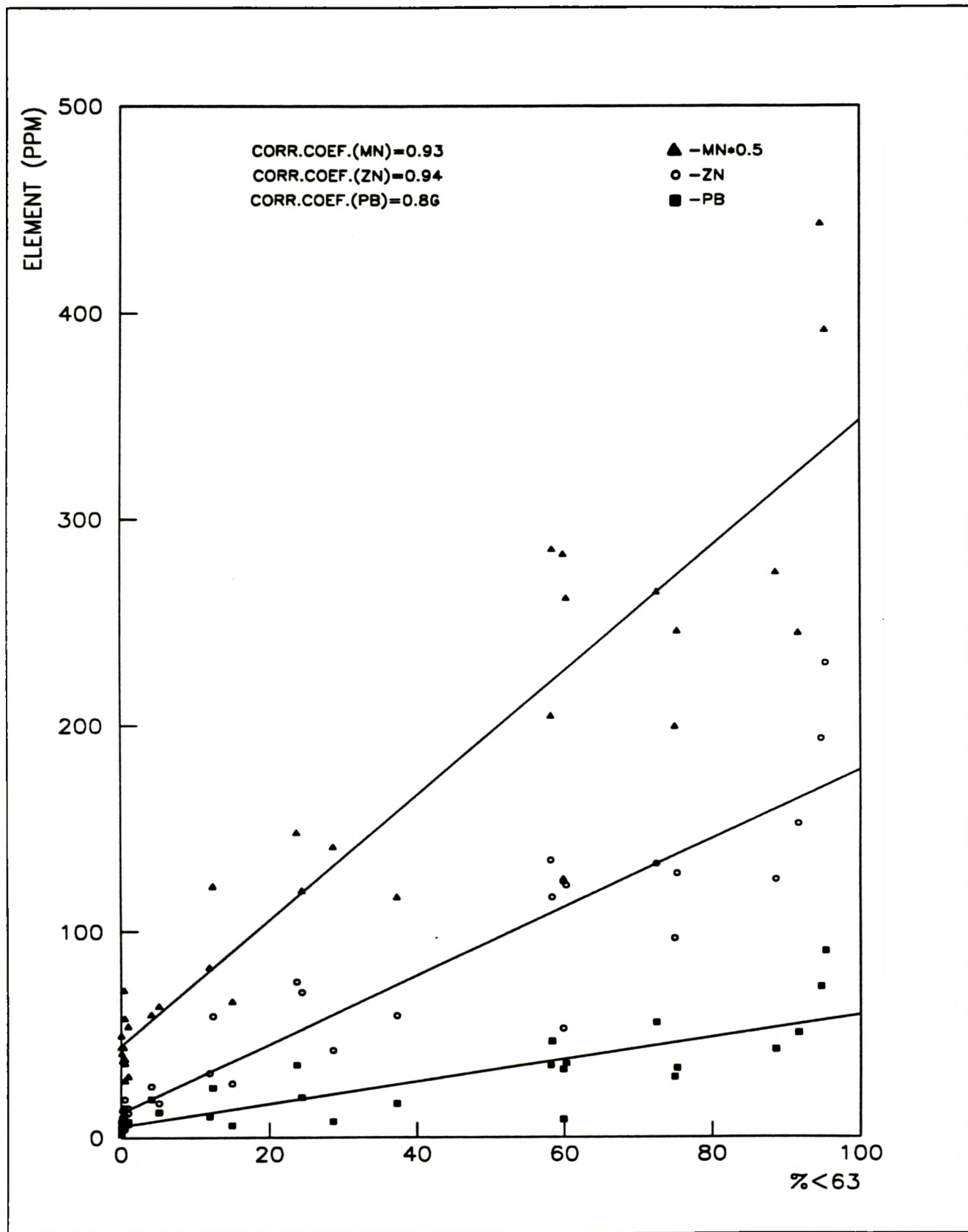


Fig. 2 : Linear relationships between metal contents and percentage of fraction < 63 μm (North Sea sediments).

Element	North Sea	Scheldt
	n = 37	n = 20
K (%)	1.7	1.6
Ca (%)	12.1	12.0
Ti (%)	0.29	0.28
V (ppm)	122	99
Cr (ppm)	111	76
Mn (ppm)	696	379
Fe (%)	2.3	1.3
Ni (ppm)	20(n = 19)	n. d.
Cu (ppm)	18	18.3
Zn (ppm)	113	118
Ga (ppm)	8.5	3.7
As (ppm)	18	12
Rb (ppm)	77	59
Sr (ppm)	494	704
Y (ppm)	17	14
Pb (ppm)	60	32

n = number of samples.

n. d. = not detected

Table 5 - Concentrations of elements as extrapolated to 100 % clay/silt fraction from the bulk sediment analysis.

observed with the experimental average of the separated fraction of less than 63 μm (Table 3). The most notable exceptions are Ni and Cu in the North Sea and Ni in the Scheldt, as could be expected in view of their poor correlation with the fraction less than 63 μm .

In spite of the wide range of values obtained from the analysis of bulk sediments, it can be seen in Tables 3 that the averages are rather similar for samples from the North Sea and those from the Scheldt estuary. Also the average percentages of the grain size fraction below 63 μm are comparable for both groups and have the same type of variation. The composition of the small size fractions is within the same range with the exception of Ni, Cu and Pb.

7.2.3 Comparison with a conservative element

The average composition of the bulk sediments was compared with aluminium as conservative element, and with the crustal abundances data of Taylor (1964) as reference, via the enrichment factor EF defined as :

$$EF(X) = \frac{(\text{Concentration } X / \text{Concentration Al})_{\text{sediment}}}{(\text{Concentration } X / \text{Concentration Al})_{\text{crust}}}$$

Some authors (Förstner and Wittman, 1981) have recommended the use of the average shale composition being the reference material. However, Sinex and Helz (1981) stated that the enrichment factors are not sensitive to the choice of the reference material, and if average shale data is used instead of average crustal abundance, the enrichment factors for most of the elements would decrease by less than 10% (except for Zn and Pb, which would decrease approximately 40% - 50%), which in our case would not change significantly the conclusions.

Also, the validity of using crustal (shale) abundances has also been recently discussed (Loring, 1988), as they do not represent a regional background, because trace metal concentration is also highly dependent on the rocks originating the sedimentary material. To be representative, the reference ratio should be referred to the same grain size of the sediments. It also requires a large amount of analytical data to account all the factors that control the trace metal variability and consequently the contamination levels. However, the scarcity of published normalized values for regional background makes often impossible this comparison.

In our case, enrichment factors have been calculated mostly to compare with the other standardization methods and only local variations in metal concentrations could be detected.

The average results suggest the existence of a moderate increase in some of the elements that usually result from man's activities : for the North Sea and Scheldt estuary, respectively, one finds : $EF(Cr) = 1.2$ and 1.3 , $EF(Zn) = 1.5$ and 1.8 , $EF(As) = 11.3$ and 10.9 and $EF(Pb) = 3.4$ and 2.5 .

7.3 Correlations between trace and minor elements

Correlation matrices between the elements were computed for both the bulk sediments and clay/silt fraction for the North Sea and Scheldt estuary. As it could be expected for the bulk sediments of the North Sea, most of the studied elements were highly correlated (Table 6), due to the variability in the content of the pure mineral content being the major source of elemental concentration variations. In the corresponding clay/silt fractions, only few correlations were observed (Table 7); mostly between a trace element and Fe or Mn which seems logical in view of the sorption and coprecipitation capabilities of their oxides/hydroxides.

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As
K	1.00											
Ca	0.83	1.00										
Ti	0.89	0.85	1.00									
V	0.93	0.89	0.91	1.00								
Cr	0.69	0.63	0.81	0.70	1.00							
Mn	0.94	0.89	0.92	0.95	0.80	1.00						
Fe	0.92	0.82	0.94	0.93	0.84	0.96	1.00					
Ni	0.63	0.69	0.79	0.69	0.92	0.78	0.82	1.00				
Cu	0.83	0.73	0.80	0.76	0.77	0.89	0.87	0.77	1.00			
Zn	0.90	0.88	0.91	0.90	0.79	0.97	0.93	0.81	0.88	1.00		
Ga	0.70	0.71	0.80	0.85	0.86	0.82	0.83	0.91	0.75	0.84	1.00	
As	0.79	0.72	0.75	0.82	0.65	0.89	0.87	0.66	0.81	0.83	0.68	1.00
Rb	0.93	0.83	0.95	0.94	0.79	0.93	0.97	0.79	0.83	0.90	0.80	0.79
Sr	0.84	0.97	0.86	0.89	0.63	0.86	0.82	0.66	0.69	0.85	0.70	0.71
Y	0.75	0.80	0.91	0.81	0.78	0.81	0.85	0.81	0.69	0.84	0.84	0.64
Pb	0.86	0.85	0.84	0.84	0.73	0.94	0.87	0.75	0.88	0.96	0.77	0.77
	Rb	Sr	Y	Pb								
Rb	1.00											
Sr	0.82	1.00										
Y	0.87	0.80	1.00									
Pb	0.86	0.80	0.76	1.00								

Table 6 - Correlation matrix of the bulk sediment composition of the North Sea sediments.

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As
K	1.00											
Ca	0.20	1.00										
Ti	0.37	0.01	1.00									
V	0.47	0.58	-0.20	1.00								
Cr	-0.04	-0.02	0.24	0.08	1.00							
Mn	0.72	0.37	0.38	0.68	0.08	1.00						
Fe	0.81	0.23	0.40	0.60	0.17	0.90	1.00					
Ni	0.37	0.11	-0.11	0.30	0.08	0.41	0.30	1.00				
Cu	-0.62	-0.43	-0.41	-0.33	0.11	-0.43	-0.52	0.03	1.00			
Zn	0.48	0.06	0.08	0.47	0.15	0.73	0.64	0.65	0.11	1.00		
Ga	0.43	-0.16	0.38	0.22	0.07	0.44	0.55	0.00	-0.24	0.36	1.00	
As	0.59	0.35	0.04	0.73	0.06	0.88	0.83	0.45	-0.35	0.71	0.47	1.00
Rb	0.86	0.16	0.33	0.57	0.04	0.88	0.97	0.30	-0.56	0.61	0.57	0.81
Sr	-0.09	0.85	-0.01	0.22	-0.09	0.10	-0.07	0.03	-0.42	-0.23	-0.38	0.04
Y	-0.34	-0.21	0.40	-0.36	0.45	-0.32	-0.18	-0.25	0.16	-0.12	0.25	-0.32
Pb	-0.21	0.02	-0.21	0.12	0.44	0.04	-0.08	0.38	0.57	0.53	-0.06	0.11

	Rb	Sr	Y	Pb
Rb	1.00			
Sr	-0.11	1.00		
Y	-0.32	-0.19	1.00	
Pb	-0.17	-0.09	0.17	1.00

Table 7 - Correlation matrix of the clay/silt size fraction composition of the North Sea sediments.

For the Scheldt estuary, the correlations between the elements in the bulk sediments were less pronounced than for the North Sea, however they were significant again between Fe and Mn and some trace metals (Cu, Zn, Ni and Pb), ranging between 0.75 and 0.96. In the clay/silt fraction the most notable correlations were again among Fe or Mn and various transition metals (Ni, Zn, As and Pb)

7.4 Variation of heavy metal content as a function of the location

7.4.1 North Sea stations

The distribution of the heavy metals in the sediments is quite dependent on the location of the stations. The enrichment factors calculated for the North Sea sediments have the highest values ($EF(Zn) > 1$; $EF(As) > 10$; $EF(Pb) > 3$) in the samples collected along the Belgian eastern coast, from Ostend to the Dutch border (stations 5 to 13). Also they have the highest percentages of clay/silt size grains, and the highest heavy metal content measured in this grain size fraction. The stations 1 - 4 are situated along the Belgian western coast zone (French border to Nieuwpoort) where the water from the Channel is entering the North Sea. Sediment samples from these stations had enrichment factors close to 1 for the anthropogenic elements, except for As whose EF is never smaller than 5. Stations 14 - 17 located at the mouth of the Scheldt consist mostly of sand (except sample 15), and have enrichment factors of the same order of magnitude as the stations 1 to 4.

A comparison with an earlier study published by Wollast (1976) on the bulk sediments distribution of some elements (Mn, Fe, Cu, Zn and Pb) along the Belgian North Sea showed an accumulation of Pb at the stations located at the eastern coast (near stations 9 - 12).

Data published by Dehairs and Baeyens (1986) on the bulk sediment composition can only be compared by means of the EF for Mn, Fe and Pb. However, only one of their stations is located in our studied area (close to station 9). Enrichment factors calculated for those elements measured in a sediment sample collected in October 1985, are identical to our results.

7.4.2 Scheldt Estuary stations

Moving upstream in the Scheldt estuary, there is an increase in the trace metal content in the clay/silt size fraction of the sediments. Sediments collected at the station Sc 1, have usually a lower trace metal content than those collected at Sc 3, situated in a narrow inner zone of the Scheldt estuary (Table 8).

The two sediment samples from Sc 2, appeared to be comparable in composition to the samples taken at Sc 1. For station Sc 4, only one sample was analysed (collected in April 1979). However, its clay/silt size fraction, has a trace metal content similar to the higher values obtained at the station Sc 3. The determined concentrations of anthropogenic elements were: (Cr = 193 ppm; Ni = 35 ppm; Cu = 52 ppm; Zn = 232 ppm; As = 35 ppm and Pb = 36 ppm).

Anomalous high values in trace metal content were measured for the Scheldt estuary samples Sc5 - Sc7, as it is becomes evident in Fig. 3. In the analysis of the clay/silt size fraction the following values (in ppm) were obtained:

Sc5 - Cr=260; Zn=490 and As=52

Sc6 - Cr=290; Cu=80; Zn=480; As=62 and Pb=121

Sc7 - Cr=250; Cu=260; Zn=436; As=60 and Pb=106

Element	Sc 1		Sc 3	
	Average conc.(st.dev.)		Average conc.(st. dev.)	
	n = 11		n = 6	
K (%)	1.4	(0.07)	1.9	(0.2)
Ca (%)	9.6	(0.8)	9.8	(0.2)
Ti (%)	0.25	(0.03)	0.23	(0.04)
V (ppm)	92	(8.4)	141	(25)
Cr (ppm)	97	(11)	157	(62)
Mn (ppm)	368	(24)	575	(100)
Fe (%)	1.2	(0.1)	2.7	(1.1)
Ni (ppm)	n. d.	n. d.	74 (n=3)	(50)
Cu (ppm)	13	(1.3)	20	(5.4)
Zn (ppm)	86	(11)	148	(37)
Ga (ppm)	4.8	(0.8)	4.9	(2.3)
As (ppm)	12	(0.9)	25	(7.2)
Rb (ppm)	41	(3.3)	55	(16)
Sr (ppm)	597	(63)	559	(101)
Y (ppm)	11	(3.3)	7.5	(2.6)
Pb (ppm)	16	(3.9)	26	(9.4)

n = number of samples.

n. d. = not detected

Table 8 - Average concentrations and standard deviations of the clay/silt fractions of the stations in the Scheldt estuary : Sc1 and Sc3.

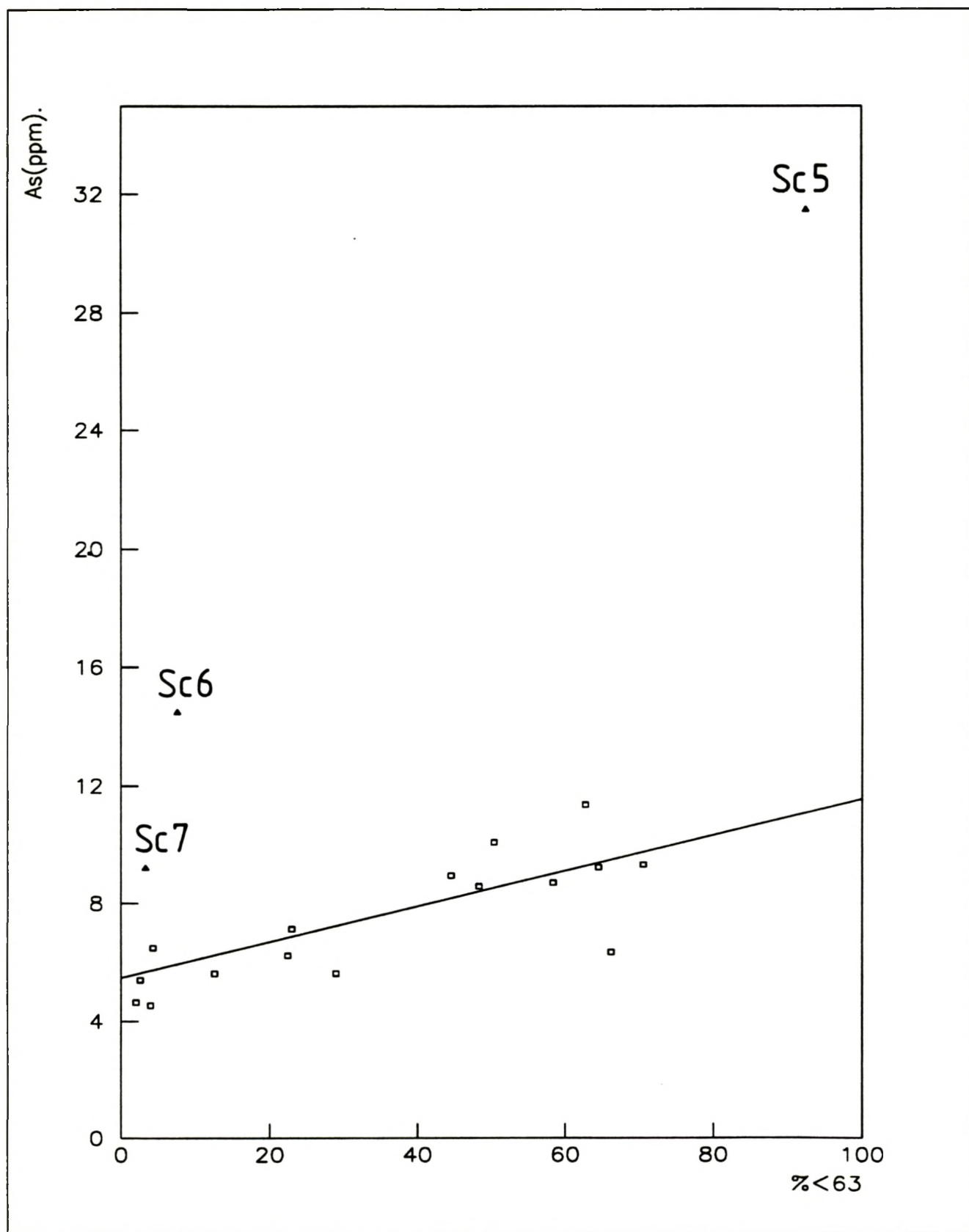


Fig. 3a: Linear relationships (and outliers) between metal contents and percentage of fraction < 63 μm (Scheldt estuary sediments).

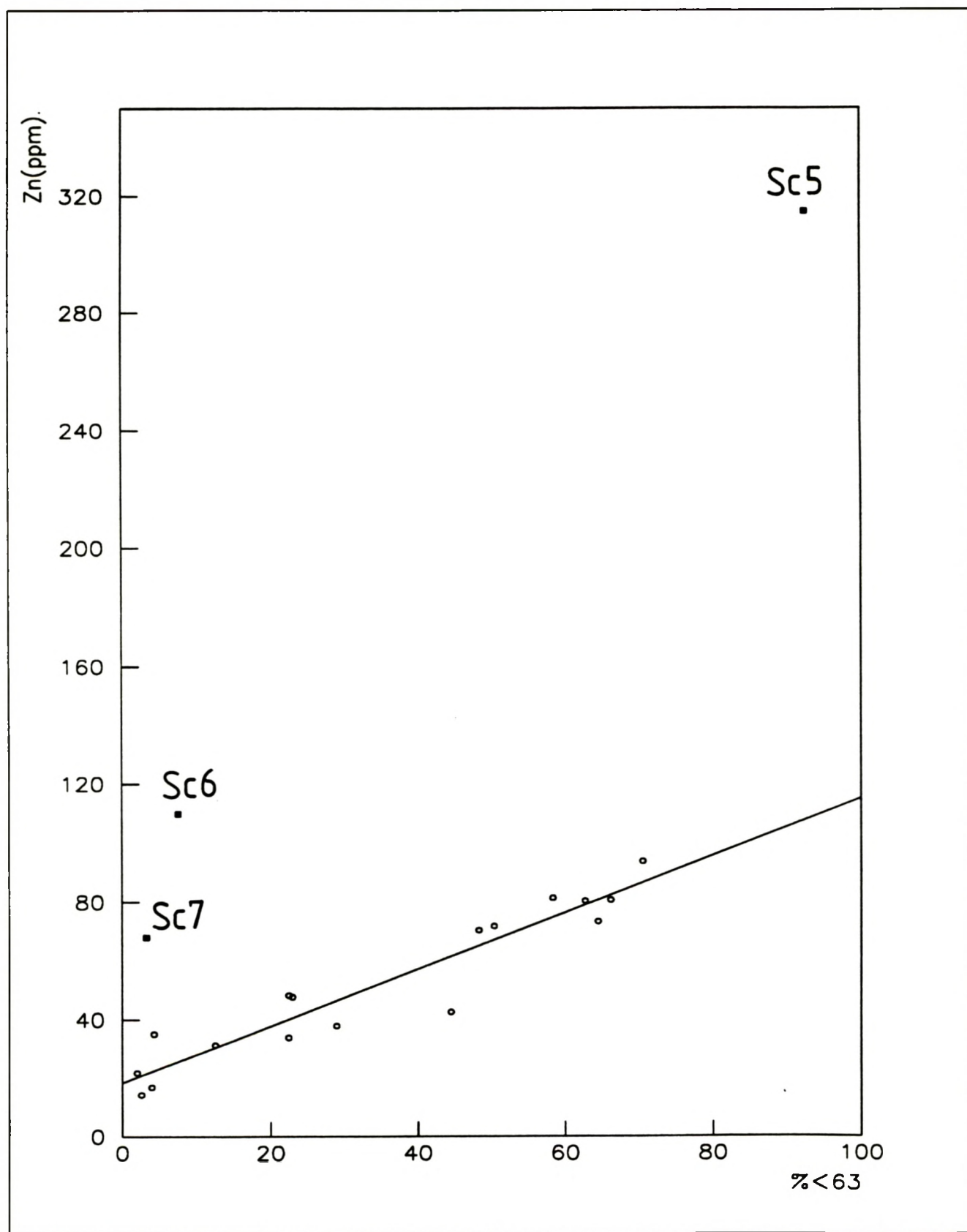


Fig. 3b: Linear relationships (and outliers) between metal contents and percentage of fraction < 63 μm (Scheldt estuary sediments).

Although only one sample was analysed for each of these stations (collected in October 1978), it is clear the high increase in pollution levels when moving upstream in the Scheldt estuary.

Baeyens et al. (1982) determined concentrations of Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb and Zn at some stations located along the Scheldt estuary. The results they presented were for bulk sediments taken from two stations with different locations and having an enormous composition difference which makes any valuable comparison with our data difficult. However, and taking into account the grain size distribution and similar depths, the concentrations had the same order of magnitude, e.g. from core 12B (Ballastplaat) Cu = 100ppm; Pb = 170 ppm and Zn = 780ppm and the same trends were observed for the inner located stations.

7.5 Variations of heavy metal content with depth and time

Most of the samples collected in the North Sea stations in December 1978 were divided into fragments with depths from 0 - 4 and 4 - 8 cm. The elemental composition of the clay/silt size fraction does not show any systematic trend with the depth.

Other authors have noticed the existence of recent sediments laying on unexpected depths. Petit (1977) studied the distribution of Pb-210 in depth in sediments collected in the Southern Bight of the North Sea (close to station 9) and observed very low values at 3 - 5 cm depth. He attributed this phenomenon to possible differences in sedimentation rates and mainly to a mixing of sediments with different ages, due to heavy storms in this region. Also, Wollast (1976) studied trace metals and organic matter distribution with depth in the same core and found the same type of variation. According to its results it exists a periodically resuspension of sediments that might happen sporadically each seven years.

Enrichment factors based on the sample composition of the bulk sediments collected in 1978 and 1984 show that at a few stations (5, 9 and 12) there was not any detectable evolution. Stations 1, 2, 16 seem to have a slight increase in trace metals, but on the opposite, at the station 11 the measured trace metal content is smaller in 1984. The data resulting from the analysis of the clay/silt fraction indicate the same type of evolution in the trace metal content for the studied stations as a function of time.

Scheldt estuary stations Sc 1 and Sc 3 were sampled periodically during two years. The standardized values of the composition of the bulk sediments and of the fraction less than 63 μm show large variations in the trace metal content. However, particularly in the station Sc3, these variations seem to be associated with the period of sampling, as for the same collection period the results are quite alike e.g. sediments collected in September presented always a higher trace metal content. In spite of these seasonal variations there has been a clear increase on the heavy metal content in this location since 1978. On the other hand, in station Sc1 the variations in the anthropogenic elements are not significant, either related to the date or season of the collection period.

Seasonal variations in trace metals observed in sediments from station Sc3 located at the Scheldt estuary are probably due to climate processes influences. Variations on the concentrations of Mn and Fe follow the same trend observed for the trace metals, which indicates that the releasing of trace metals is not controlled by chemical diagenetic processes, but as it has been previously suggested by bacterial activities.

Similar variations were found by Dehairs and Baeyens, 1986 and they were attributed to "an increase of bacterial activity during the summer after the spring phytoplankton bloom".

8 Conclusions

The use of granulometric measurements (extrapolation from regression curves and analysis of the clay/silt size fraction) or metal/reference element (enrichment factors), proved to be all valuable approaches towards a normalization of grain size and mineralogical variations, and identification of anomalous metal concentrations in sediments. However, if applied separately some differences appear in the characterization of metal pollution.

Normalization of the anthropogenic metal concentrations to the contents of a conservative element, seems to be the less suitable to establish levels of contamination. Enrichment factors depend on the reference material chosen as the "natural background", and its use to distinguish between contaminated and no-contaminated sediments have showed to be very limited. However, based on these ratios, sediments seemed to have an enrichment in a few anthropogenic elements (Zn, As and Pb). Also, the low ratios obtained for Ni and Cu indicate abnormal values in these trace metals contents.

The establishment of extrapolation curves was possible in the case of the North Sea sediments and consequently the characterization of the area. However it is difficult to obtain particular conclusions concerning levels of pollution at any particular station, and only the global area can be compared with published background levels. For the Sheldt estuary samples such curves could not be established for most of the anthropogenic elements, probably due to a variability in the trace metal content that seems to be more related to the period of sample collection than to grain size effects.

Separation of the clay/silt size fraction appeared to be the more convenient. As metal levels could be easily compared, it was possible to distinguish different metal contents between sediments, and above all suitable comparisons with published data of background

levels can be easily and individually made.

The sediments sampled along the Belgian coastal zone of the North Sea and in the Scheldt estuary have concentrations of some trace metals, especially of Zn, As and Pb, larger than the natural background sediment, probably due to anthropogenic influences. This has been proven by using different correction methods for grain-size effects. On the other hand the very low concentrations of Ni and Cu measured, seem to indicate a release of these trace metals, related to diagenetic processes.

The variation of the heavy metal content with the depth observed in the North Sea sediments was only correlated with the percentage of the clay/silt size fraction pointing to a probable mixing of sediments with different depths (ages).

Differences observed in the trace metal concentration measured in the samples collected in the North Sea at different periods of time showed to be quite dependent on their location. However, it became clear that stations along the eastern Belgian coastal North Sea, had a slightly higher level of pollution.

Large variations observed in the trace metal of the station Sc3 in the Scheldt estuary sampled periodically, seem to be more related with seasonal bacterial activities than with an increase of an anthropogenic input. However, the innermost Scheldt estuary located sediments had a much larger trace metal content than the samples collected close to the mouth of the river.

REFERENCES

1. Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environ. Techn. Letters*, 1, 518-527.
2. Ackermann, F., Bergmann, H., Schleichert, U. (1983). Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - a question of grain size : < 20 μm versus < 60 μm . *Environ. Techn. Letters*, 4, 317-328.
3. 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 Concertées*, I. Elskens & A. Distèche (Eds.), Progr. Polit. Scient. Bruxelles, Vol. 2, part 4, (87-108).
4. Chester, R. and Voutsinou, F.G. (1981). The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 84-91.
5. Craig, N.C.D., Lawrence J.R. (1987). Marine treatment and marine protection - the need for harmony, *Mar. Pollut. Bull.*, 18, 207-210.
6. 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).
7. Donnazzolo, R., Merlin, O. H., Vitturri, L. M., Orio, A. A., Pavoni, B., Perin, G. and Rabitti, S. (1981). Heavy metal contamination in surface sediments from the Gulf of Venice, Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 417-425.

8. Eisma, D. (1973). Sediment distribution in the North Sea in relation to marine pollution, in North Sea Science, NATO North Sea Science Conference, Aviemore, Scot., 1971, Edward D. Goldberg (ed.).
9. Förstner, U. (1977). Metal concentrations in fresh water sediments - natural background and cultural effects. H. L. Golterman Ed., Junk, The Hague, 94-100.
10. Förstner, U. and Salomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. Environ. Techn. Let., 1 , 494-505.
11. Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1981). Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer, Berlin - Heidelberg - New York.
12. Groot, A.J. de and Allerman J. (1975). Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: Krenkel PA (ed.). Heavy metals in the aquatic environment. Int Conf Supplement Progress in Water Technol, pp 85-97.
13. Helmke, P. A., Koons, R. D., Schomberg, P. J., and Iskandar, I. K. (1977). Determination of trace element contamination of sediments by multielement analysis of clay-size fraction. Environ. Sci. Technol., 11, 984-988.
14. Holmes, C. W. (1986). Trace metal seasonal variations in Texas marine sediments. Mar. Chem. 20, 13-27.
15. Loring, D. H. (1988). Normalization of heavy metal data, in Int. Council for the Expl. of the Sea (ICES), Report of the working group on marine sediments in relation to pollution, Copenhagen.

16. Lu, J. C. S. and Chen, K. Y. (1977). Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted surficial sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 174-182.
17. Petit, D. (1977). Études sur la pollution de l'environnement par le plomb en Belgique - les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine. Thèse dissertation. Université Libre de Bruxelles.
18. Rule, J.H. (1986). Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads harbour and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ. Geol. Water Sci.*, 8, 209-219.
19. Salomons, W. and Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*, Springer - Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo.
20. Sinex, S.A. and Helz G.R. (1981). Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments: *Environ. Geol.*, 3, 315-323.
21. Subramanian V., Van't dack, L. and Van Grieken, R. (1985). Chemical composition of river sediments from the Indian sub-continent. *Chem. Geol.*, 48, 271-279.
22. Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.
23. Van Dyck, P. (1982). Fundamentele Studie van de Energiedispersieve X-Stralen-Fluorescentie-Analyse. Ph. D. Dissertation, University of Antwerp.

24. Van Dyck, P. and Van Grieken, R. (1980). Absorption correction via scattered radiation in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis for samples of variable composition and thickness., *Anal. Chem.*, 52, 1859-1966.
25. Van Espen P. (1984). A program for the processing of analytical data (DPP). *Anal. Chim. Acta*, 165, 31-49.
26. Van Espen, P., Adams, F. C. (1976). External reference signal in X-ray energy spectrometry. *Anal. Chem.*, 48, 1823-1826.
27. Van Espen, P., Nullens, H. and Adams, F. (1977). A method for the accurate description of the full - energy peaks in non - linear least - squares analysis of X-ray spectra. *Nucl. Instr. Methods*, 145, 579-582.
28. Van Espen, P., Van't dack, L., Adams, F. and Van Grieken, R. (1979). Effective sample weight from scatter peaks in energy - dispersive X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, 51, 961-967.
29. Wollast, R. (1976). Propriétés physico-chimiques des sédiments et des suspensions de la Mer du Nord, in *Projet Mer*. J. G. J. Nihoul et F. Gullentops (Eds.), *Progr. Nat. Rech. et Develop.*, vol. 4, 139-159.
30. Wollast, R., Devos, G. and Hoening, M. (1985). Distribution of heavy metals in the sediments of the Scheldt estuary, in *Proceedings "Progress in Belgian Oceanographic Research 1985"*, R. Van Grieken and R. Wollast (Eds.), 147-159.

