

GECONCERTEERDE ONDERZOEKSACTIE

"CHEMIE VAN DE NOORDZEE"

CONVENTIE 84-89/69

SAMENVATTEND EINDVERSLAG

PROMOTOR : R. VAN GRIEKEN  
DEPARTEMENT SCHEIKUNDE  
UNIVERSITAIRE INSTELLING ANTWERPEN  
2610 ANTWERPEN-WILRIJK

MAART 1990

## INHOUDSTAFEL

I.	INFRASTRUCTUUR	1
II.	PERSONEEL	2
III.	VERHANDELINGEN DIE VERBAND HIELDEN MET DE GECONCERTEERDE ACTIE	3
IV.	ONDERZOEKSACTIVITEITEN	4
IV.1.	STUDIE VAN DE BIOGEOCHEMISCHE CYCLI IN DE NOORDZEE EN HET SCHELDE-ESTUARIUM	4
A.	<u>Partikels in de Noordzee- en het Schelde-estuarium : types van individuele deeltjes en hun gedrag</u>	4
a.	<b>Studie van individuele suspensie-partikels door EPXMA</b>	4
b.	<b>Studie van individuele suspensie-partikels door LAMMA</b>	5
B.	<u>Het gedrag van cadmium in de Schelde en de Noordzee</u>	9
IV.2.	STUDIE VAN AEROSOLEN EN ATMOSFERISCHE POLLUTIE BOVEN DE NOORDZEE	10
A.	<u>Individuele aerosolanalysen door EPXMA</u>	10
B.	<u>Individuele aerosolanalysen door LAMMA</u>	14
a.	<b>Detectie van ammoniumverbindingen</b>	14
b.	<b>Detectie van sporenelementen</b>	14
c.	<b>Detectie van oppervlakte-aanrijkingen</b>	14
d.	<b>Detectie van organische verbindingen</b>	14
C.	<u>Analysen van individuele partikels in het zee/lucht grensvlak met EPXMA en LAMMA</u>	15
D.	<u>Bulk-analyse van aerosolen voor zware metalen door XRF</u>	16
IV.3.	STUDIE VAN ZWARE METALEN IN SUSPENSIES, SEDIMENTEN EN BAGGERSPECIES UIT DE SCHELDE EN DE NOORDZEE	17
A.	<u>Zware metalen in suspensies uit het Schelde-estuarium</u>	17
B.	<u>Variatie van zware metalen in de sedimenten van de Noordzee in functie van plaats en tijd</u>	22
C.	<u>Gehalte aan zware metalen in baggerspecie uit de Schelde en de Noordzee</u>	27
V.	PUBLICATIES VAN DE ONDERZOEKSGROEP SINDS 1985	36
Bijlage I	: Samenvattingen van de doctoraatsthesis die verband hieldden met de Geconcerteerde Actie	50
Bijlage II	: Publicaties waarin expliciet naar de steun van de Geconcerteerde Actie werd verwezen	77

EINDVERSLAG GECONCERTEERDE ONDERZOEKSACTIE

CHEMIE VAN DE NOORDZEE

Conventie 84-89/69

De onderzoeksactie ging van start in het Centrum voor Micro- en Sporen-analyse (MiTAC) van de Universitaire Instelling Antwerpen in 1984 en eindigde op 30.9.1989. Hieronder wordt een samenvattend overzicht gegeven van de uitbreiding van de infrastructuur van MiTAC, het personeel dat bij deze onderzoeksactie betrokken was, de doctoraatsthesis die er partieel verband mee hielden, de research activiteiten en de publicaties die er uit resulteerden. Voor meer detail verwijzen wij naar de jaarverslagen over 1985, 1986, 1987 en 1988, en naar de bijlagen.

Bij dit project werd, zoals voorzien in het projectvoorstel, de nadruk gelegd op de studie van individuele deeltjes in lucht en water in het marine milieu, en op de distributie en het gedrag van zware metalen; deze "topics" zijn aktueel in de chemische oceanografie, en ze passen perfect in de infrastructuur en expertise van MiTAC.

I. INFRASTRUCTUUR

De nodige infrastructuur voor de bemonstering van water (Niskin flessen), sedimenten (Van Veen bodemhappers), suspensies (filtratieapparatuur), aerosolen (filtratie- en impactor-opstellingen) en atmosferische gassen ("denuders") was in MiTAC in beperkte mate aanwezig bij de aanvang van dit project. De Belgica beschikt over een volledige infrastructuur voor de staalname van water en sedimenten, en voor de meting van algemene fysische en chemische parameters in zeewater; uiteraard werd deze infrastructuur bij alle cruises uitvoerig benut.

MiTAC beschikt over een uitgebreide infrastructuur voor micro- en sporen-analyse. Via andere fondsen waren beschikbaar :

- \* DPSV. Differentiële puls stripping voltammetrie
- \* AAS. Atoomabsorptiespectrometrie
- \* IC. Ionen chromatografie
- \* XRF. X-stralen (Röntgen) fluorescentie
- \* NAA. Neutronen activeringsanalyse en radiometrische apparatuur voor experimenten met radioactieve tracers
- \* LAMMA. Laser microprobe massa analyse
- \* EPXMA. Electronen probe X-stralen micro-analyse
- \* EELS. Electronen energieverlies spectrometrie

Binnen de fondsen van dit project gebeurden aanpassingen en uitbreidingen van deze infrastructuur :

1. een nieuw toestel voor XRF werd aangekocht : een TRACOR-4000 XRF-systeem, met polychromatische buisexcitatie en doorgedreven automatisering en computerisatie.
2. de radiometrische apparatuur werd gemoderniseerd : de hard- en software werd uitgebreid zodat nu simultaan in vier multichannels kan geteld worden en de interpretatie van de spectra gemakkelijk kan gebeuren.
3. het oude XRF-toestel werd omgebouwd met een module voor "total reflection XRF (TXRF)" waarmee hooggevoelige bepalingen van sporenelementen in watermatrices mogelijk zijn
4. de IC-opstelling werd uitgebreid met kolommen voor de bepaling van kationen en organische zuren
5. de algemene computer-infrastructuur werd in aanzienlijke mate verbeterd.

## II. PERSONEEL

### Leden Wetenschappelijk Personeel, binnen Kader

- Frank Bruynseels (van 1.1.1985 tot 30.9.1985), doctoraat op 13.3.1987, thans tewerkgesteld in Bayer N.V., Antwerpen
- Hedwig Storms (van 16.10.1985 tot 30.6.1988), doctoraat op 12.7.1988, thans tewerkgesteld bij Sidmar, Zelzate
- Linda Leysen (van 1.12.1985 tot 31.12.1986), thans zonder beroep
- Linda Wouters (van 1.11.1985 tot 31.12.1986), thans nog doctoraatsstudente over marine aerosolen, via andere fondsen
- Philippe Otten (van 1.12.1985 tot 31.12.1985), werkzaam op een onderzoeksproject van Rijkswaterstaat Nederland over droge depositie van zware metalen op de Noordzee, thans onderbroken wegens legerdienst
- Dr. Eddy Roekens (van 1.7.1985 tot 31.12.1985 en van 1.11.1986 tot 31.8.1988), thans verbonden aan het kabinet van Minister De Batselier, voor wetenschapsbeleid
- Paul Bernard (van 1.10.1986 tot 30.9.1989, met onderbreking voor legerdienst als matroos op de Belgica), doctoraat op 6.10.1989, thans in MiTAC als onderzoeker over natte depositie van zware metalen op de Noordzee, voor Rijkswaterstaat Nederland
- Annick Van Put (van 1.10.1986 tot 30.11.1986 en van 1.2.1987 tot 30.9.1987), thans als doctoraatsstudente in MiTAC, voor onderzoek over cadmium en suspensies in het estuarium- en marien milieu, via andere fondsen
- Veerle Van Alsenoy (van 1.10.1987 tot 30.11.1987), thans nog als doctoraatsstudente in MiTAC voor onderzoek over zware metalen in Noordzee- en Schelde-estuarium, via andere fondsen.

### Buitenlandse Gastonderzoekers voor Langere Termijn, met Beurs of Verblijfsvergoeding van de Geconcerteerde Actie

- Dr. Szabina Török, Central Research Institute for Physics, Budapest, Hongarije, van 1.5.1985 tot 8.7.1985 en van 23.9.1985 tot 27.9.1985
- Dr. Andrzej Markowicz, Academy of Mining and Metallurgy, Cracow, Polen, van 8.11.1985 tot 22.12.1985 en van 1 tot 30.4.1989.

- Dr. R. Chakravorty, Ramonah College, Calcutta, Indië, van 1.4.1986 tot 10.11.1986
- L. Kolaitis (Griekenland), doctoraat op 27.6.1988, van 1.9.1986 tot 31.12.1986
- Dr. Z. Komy, Assiut University, Sohag, Egypte, van 1.1.1987 tot 30.6.1987 en van 16.10.1988 tot 30.11.1988
- C. Rojas Palma, University of Santiago, Chili, van 1.7.1987 tot 30.6.1988 en van 1 tot 30.9.1989
- M. Lavi, University of Nairobi, Kenya, van 1.1.1988 tot 31.7.1988 en van 1 tot 30.9.1989.

#### Personeelsleden buiten Kader en Buitenlandse Gastonderzoekers met andere Financiering

Zoals uit de gedetailleerde jaarverslagen bleek verleenden nog een zevental andere personeelsleden en buitenlandse gastonderzoekers over langere termijn hun medewerking aan deze Geconcerteerde Actie, via andere financieringsbronnen.

#### III. VERHANDELINGEN DIE VERBAND HIELDEN MET DE GECONCERTEERDE ACTIE

- Van 1984-85 tot 1988-89 werden jaarlijks 1 à 3 licentiaatsthesisen uitgevoerd over onderwerpen in verband met de Geconcerteerde Actie

##### Doctoraatsverhandelingen :

- \* "Applications of laser microprobe mass analysis in aerosol research"  
Frank Bruynseels, verdedigd op 13.3.1987.
- \* "Quantification of automated electron microprobe X-ray analysis and application in aerosol research"  
Hedwig Storms, verdedigd op 12.7.1988.
- \* "Tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence : methodology and applications to the characterization of sediments"  
M. Fatima Duarte de Araujo, verdedigd op 26.6.1989.
- \* "Automated electron probe X-ray microanalysis combined with multivariate analysis for application in marine research"  
Paul Bernard, verdedigd op 6.10.1989

Een samenvatting van elk van deze doctoraatsthesisen is bijgevoegd als Bijlage I.

#### IV. ONDERZOEKSACTIVITEITEN

##### IV.1. STUDIE VAN DE BIOGEOCHEMISCHE CYCLI IN DE NOORDZEE EN HET SCHELDE-ESTUARIUM

###### A. Partikels in de Noordzee- en het Schelde-estuarium : types van individuele deeltjes en hun gedrag

Partikels zijn zeer belangrijk in het aquatisch milieu : ze zijn de voor- naamste materiaaldrager uit de estuaria naar de oceanen, en van de opper- vlakke naar de diepte, en aan hun oppervlak grijpen belangrijke adsorptie- en uitwisselingsreacties plaats. Wij hebben getracht de deeltjestypes chemisch te herkennen en hun gedrag in het estuarium en de zee te volgen, met analyse- methoden voor individuele deeltjes : electronenprobe X-stralen micro-analyse (EPXMA) en laser microprobe massa-analyse (LAMMA), waarvan de mogelijkheden totnogtoe nooit waren onderzocht in deze context. Daarnaast werden ook vele bulk-analysen met X-stralen fluorescentie (XRF) op Schelde-suspensies uitge- voerd. Aan het gedrag van cadmium in de Schelde werd bijzondere aandacht besteed.

###### a. **Studie van individuele suspensie-partikels door EPXMA**

In de voorbije jaren werd geautomatiseerde EPXMA in MITAC uitgewerkt voor de studie van individuele partikels uit milieumonsters. In het kader van dit project werd deze techniek verder uitgewerkt en ingezet voor gesuspenseerd materiaal uit het Schelde-estuarium en de Noordzee.

Herhaalde EPXMA metingen van het gesuspenseerd materiaal in het Schelde- estuarium op verschillende tijdstippen, plaatsen en getijden, toonden geen zeer systematische en belangrijke veranderingen aan in de relatieve abundan- ties van de verschillende deeltjestypen, behalve voor de calciëten en/of aragoniet deeltjes. Dit werd in meer detail uiteengezet in de publicatie :

- "Study of individual estuarine suspension particles by automated electron- probe X-ray microanalysis" (P. Bernard, R. Van Grieken, D. Eisma), in "Progress in Belgian Oceanographic Research - 1985" (R. Van Grieken and R. Wollast, Eds.) UIA (1985), pg. 160-169 (zie Bijlage II.5).

en vooral in :

"Chemical characterization of suspensions and sediments in the North Sea and Scheldt estuary" (V. Van Alsenoy, A. Van Put, P. Bernard, R. Van Grieken) in : "Progress in Belgian Oceanographic Research - 1989" (G. Pichot, Ed.), DPWB (1989), pg. 351-369 (zie Bijlage II.34).

Dit is in tegenstelling tot gelijkaardige studies van bv. het Ems estua- rium, waar veel duidelijker variabiliteiten in de suspensiepopulaties met de saliniteit werden aangetoond (zie Bijlage II.7).

Naast de meting van profielen door het Schelde-estuarium en de speciale aandacht voor de Fe-houdende deeltjes in het meest anoxisch deel van de Schelde, werden ook de variaties in deeltjes-karakteristieken bij hoge en lage run-off onderzocht : dit is uitvoerig beschreven in het jaarverslag van 1987.

Er werden dus steeds significante hoeveelheden Fe-rijke en Fe+S-rijke deeltjes gevonden. Een belangrijk geochemisch aspect hierbij is dat er wordt verondersteld dat deze deeltjes een significante hoeveelheid zware metalen

geadsorbeerd en/of gecoprecipiteerd kunnen transporteren. Tevens is het mogelijk dat enkele zware metalen zouden voorkomen als individuele deeltjes. Wegens het belang van het transport (en voor de modellering van het transport) van zware metalen, werd EPXMA zo uitgevoerd dat enkel deeltjes met een relatief hoog atoomnummer werden gemeten. Dit werd bereikt door te meten met een lage achtergrond/threshold verhouding voor het opsporen van de deeltjes via de backscatter electronen. Voor deze analyses werden suspensiestalen, gecollecteerd in de industriezone van Antwerpen, geselecteerd. Het voorkomen van waarschijnlijk authigene en anthropogene deeltjes kon worden aangetoond. Zo werden er, in de Ca-rijke groep, deeltjes aangerijkt met Ca+Fe, Ca+P, Ca+Ti+Fe en Mg+Ca gedetecteerd. Deze zouden gedeeltelijk afkomstig kunnen zijn van de kunstmest-industrie. De co-precipitatie en/of adsorptie van Mn aan Fe+P- en Fe+Ca-rijke deeltjes kon worden aangetoond. De relatieve abundanties van Mn-deeltjes is laag. De grootste fractie van de overmaat Mn is dus waarschijnlijk geassocieerd met de Fe-rijke groepen. De ijzerbevattende deeltjes komen in verschillende geochemisch relevante groepen voor. Zo werden Fe-S-rijke deeltjes, waarschijnlijk ijzersulfide gedetecteerd. Daarnaast werden Fe-, Fe+P- en Fe+Ca-rijke deeltjes geïdentificeerd. Verder werden Zn-rijke deeltjes gevonden, waarvan enkele Zn-rijke alumino-silicaten en ZnS-deeltjes. EPXMA met een lage achtergrond/threshold verhouding is dus in staat enkel deeltjes met een relatief hoog atoomnummer te meten en een verscheidenheid van deeltjes te identificeren die in het anoxische milieu van de Schelde zijn gevormd.

#### b. Studie van individuele suspensie-partikels door LAMMA

De laser microprobe massa analyse (LAMMA) techniek werd voor het eerst toegepast op gesuspenderde deeltjes uit het aquatisch milieu. Er werden suspensiemonsters geanalyseerd uit de Schelde en uit de Atlantische Oceaan. De bemonsteringsplaatsen waren respectievelijk nabij Burcht en ten zuiden van Wales.

In beide gevallen werden de individuele suspensiedeeltjes eerst aan de hand van hun hoofdelementsamenstelling in geochemisch relevante deeltjesklassen ingedeeld. Dit gebeurde door middel van automatische electronen probe X-stralen microanalyse (EPXMA), gevolgd door multivariate rekentechnieken. Zowel in de Schelde als in de Atlantische Oceaan bleken de aluminosilicaten en de silicium-rijke groep samen de hoofdfractie van het anorganisch gesuspenderd materiaal uit te maken. Manuele EPXMA-analyse leerde ons dat in de Atlantische Oceaan het grootste deel van de gesuspenderde massa organisch is.

Van de verschillende deeltjesklassen werden dan representatieve deeltjes verder met LAMMA onderzocht. Bij deze LAMMA-analyse werd vooral aandacht besteed aan informatie over sporenelementen en samenstelling van de oppervlaktelaag. Om meer over deze oppervlaktelaag te weten te komen werd de "laser desorptie-mode" aangewend. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een lichtjes gedefocusseerde bundel (naar het oppervlak aan de kant van de massaspectrometer toe gericht), en een lasershot met lage intensiteit dat het deeltje niet zichtbaar beschadigt.

In de eerste plaats werd echter een geschikte monstervoorbereidingsmethode op punt gesteld. Omdat de LAMMA-500 in transmissie werkt moet de laserstraal het monster kunnen perforeren. Daarom is het nodig dat de deeltjes gebracht worden op een electronenmicroscoperoostertje, bedekt met een

licht adhesief Formvarvliesje. De suspensiedeeltjes worden hiertoe afgefiltreerd over een 0.4  $\mu\text{m}$  Nuclepore membraanfilter, gespoeld, en geresuspendeerd in dubbel gedefoniseerd water. Van deze nieuwe suspensie wordt dan een druppel op een roostertje gebracht.

Voor de Schelde werden representatieve deeltjes van de silicium-rijke groep, de aluminosilikaten, de calcium-rijke en de ijzer-rijke groep geanalyseerd met LAMMA. Voor de Atlantische Oceaan werden enkel de meest abundante groepen, de aluminosilikaten en de silicium-rijke groep onderzocht; het hoge organische gehalte van het gesuspendeerd materiaal maakt het opsporen van anorganische deeltjes hier immers zeer moeilijk.

Analyse van de silicium-rijke groep (Fig. 1) leverde bij lage intensiteit, waarbij het deeltje niet zichtbaar beschadigd wordt, in de positieve spectra telkens massapijken op van  $\text{Al}^+$  en  $\text{Ca}^+$ , en sporadisch ook  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mn}^+$  en  $\text{Ti}^+$  op; in de negatieve enkel  $\text{PO}_2^-$  en  $\text{PO}_3^-$ . Wanneer hogere laserintensiteiten gebruikt werden, verschenen naast de hierboven vernoemde ionen, ook het atomaire  $\text{Si}^+$ -ion en soms polyatomische clusterionen ( $\text{SiO}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{O}^+$ ). Dit is compatibel met de aanwezigheid van een biogene coating rond deze deeltjes, maar vormt er geen eenduidig bewijs voor.

Voor de alumino-silicaten (Fig. 2) werden met LAMMA in de "desorptie-mode" in de positieve spectra  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  en soms van  $\text{Fe}^+$ , Ca-O- en Ca-O-Al-clusters gedetecteerd terwijl er in de negatieve spectra overwegend  $\text{PO}_2^-$  en  $\text{PO}_3^-$ -ionen gevonden werden. Bij hoge laserintensiteit werden in de positieve spectra van alumino-silicaten uit de Schelde sporadisch zware metalen zoals lood en barium gedetecteerd; bij deze uit de Atlantische Oceaan enkel barium. In de negatieve spectra verminderde de relatieve intensiteit van de fosfaatpijken ten opzichte van de Fe-O-, Si-O- en Si-Al-O-clusters, wat een aanwijzing vormt, maar geen eenduidig bewijs, voor fosfaatadsorptie.

Bij de calcium-rijke deeltjes (waarschijnlijk  $\text{CaCO}_3$ ) werden hoofdzakelijk signalen gevonden die op Sr en fosfaat onzuiverheden wezen.

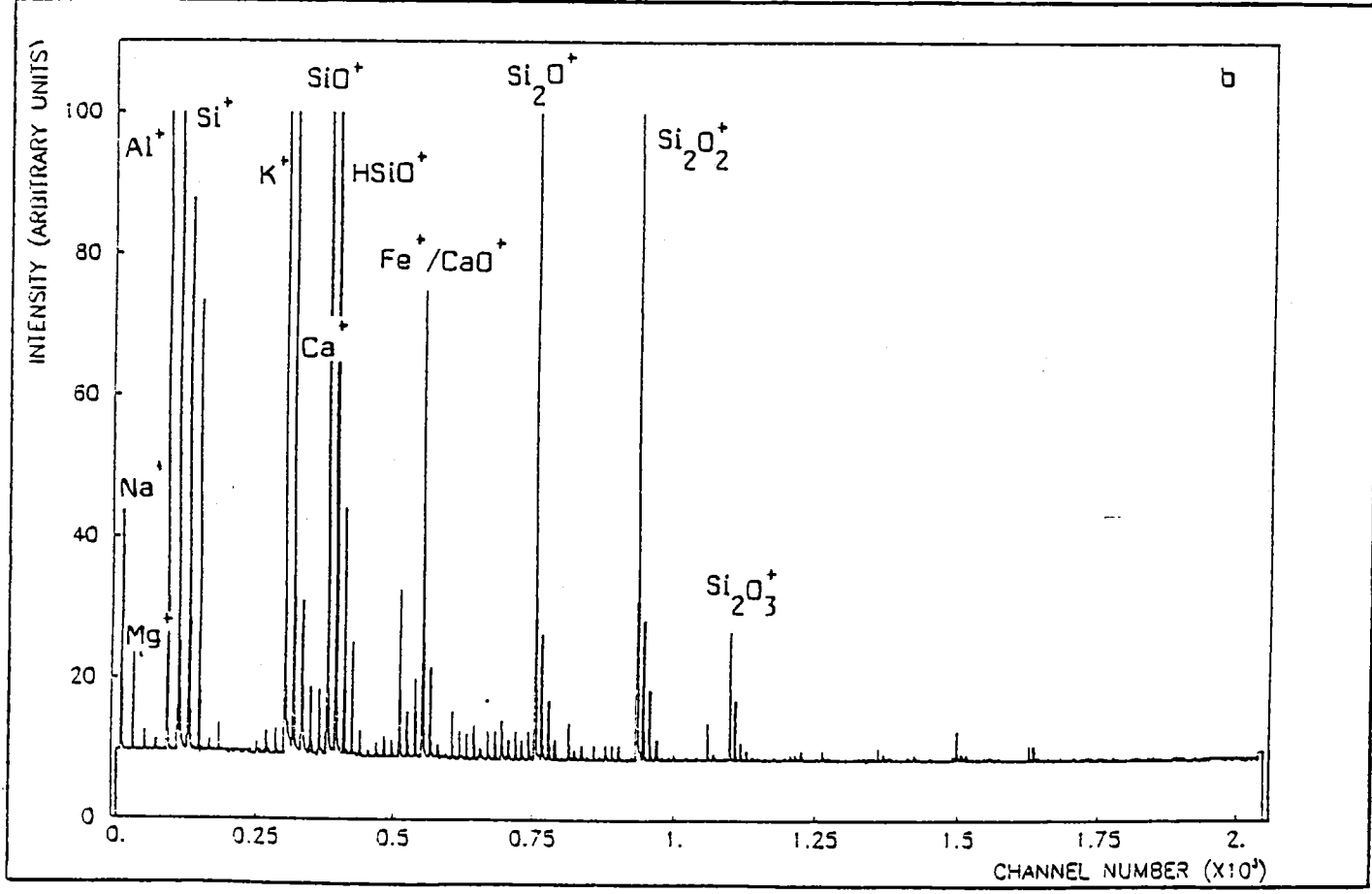
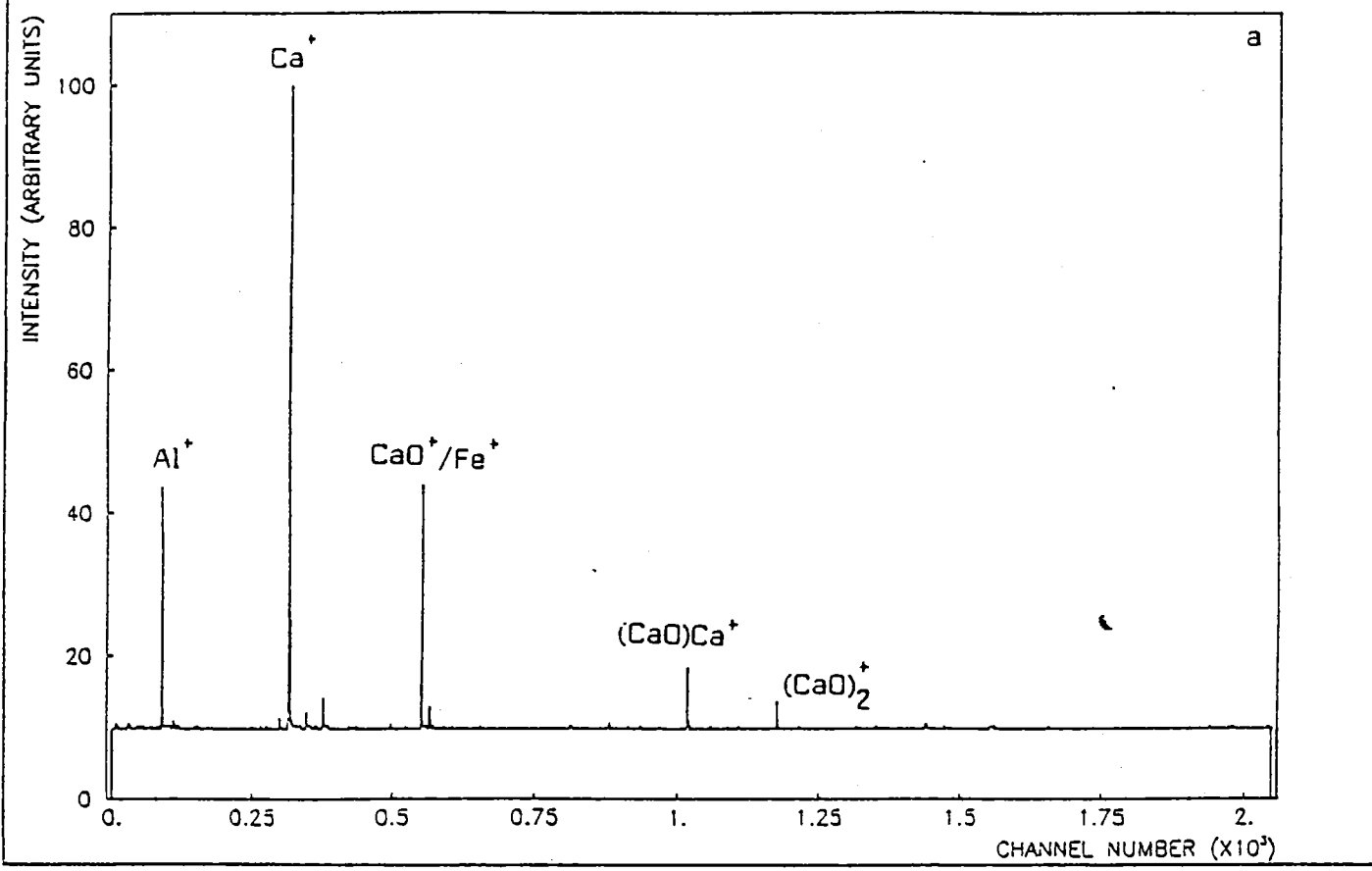
LAMMA van een aantal Fe-rijke deeltjes, die enkel ijzer als X-straal detecteerbaar element bezitten, bevestigde het algemeen aanvaarde vermoeden dat de ijzer-rijke fase relatief zeer veel sporenelementen bevat. De meest gedetecteerde sporenelementen waren barium en lood, beide zeer gevoelige sporenelementen voor LAMMA. Met deze deeltjes is eveneens een aanzienlijke hoeveelheid fosfaat geassocieerd; dit blijkt zowel uit de negatieve (massapijken van  $\text{PO}_2^-$  en  $\text{PO}_3^-$ ) als uit de positieve (massapijk van  $\text{PO}^+$ ) spectra.

Deze resultaten worden in meer detail beschreven in :

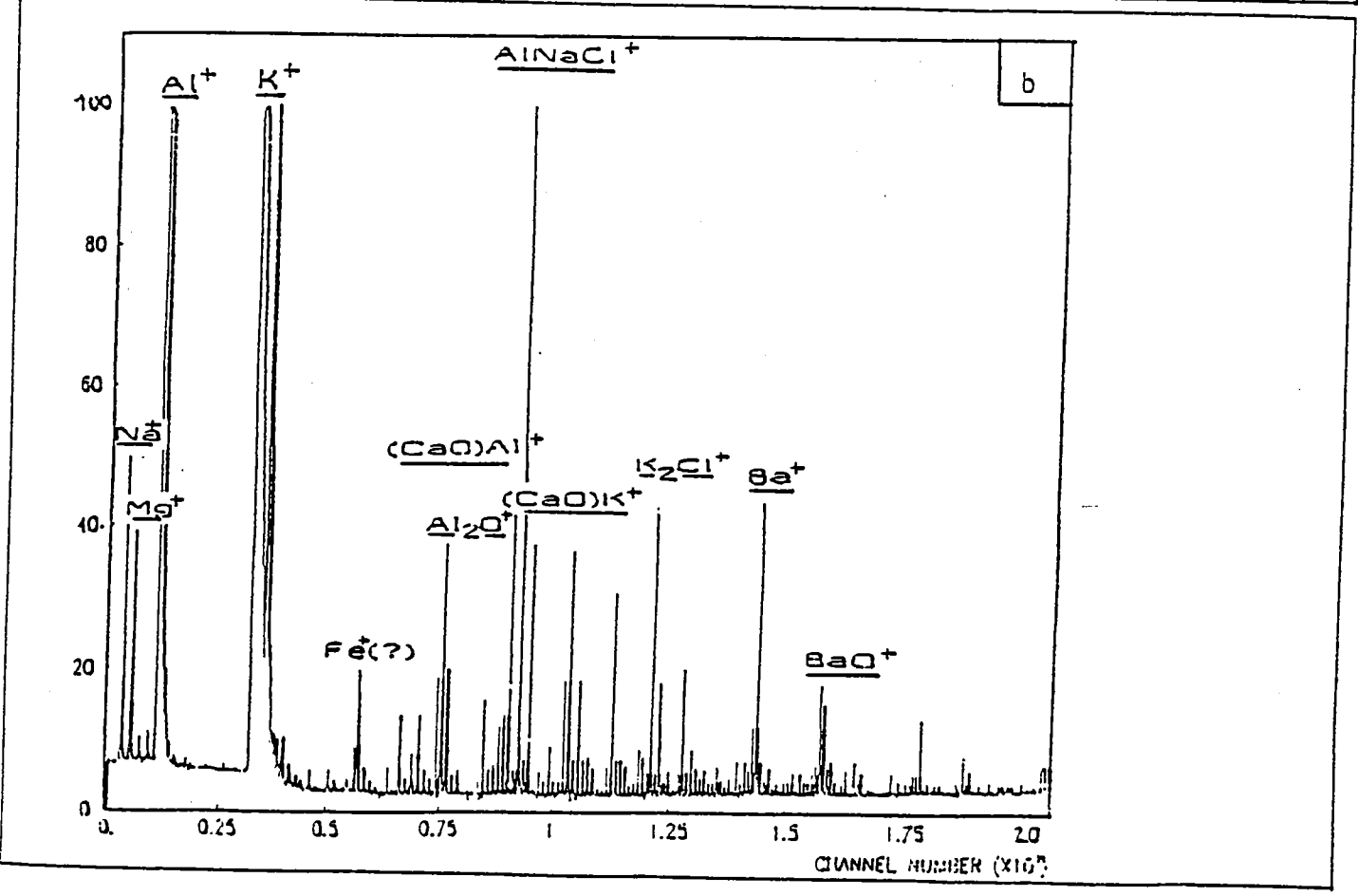
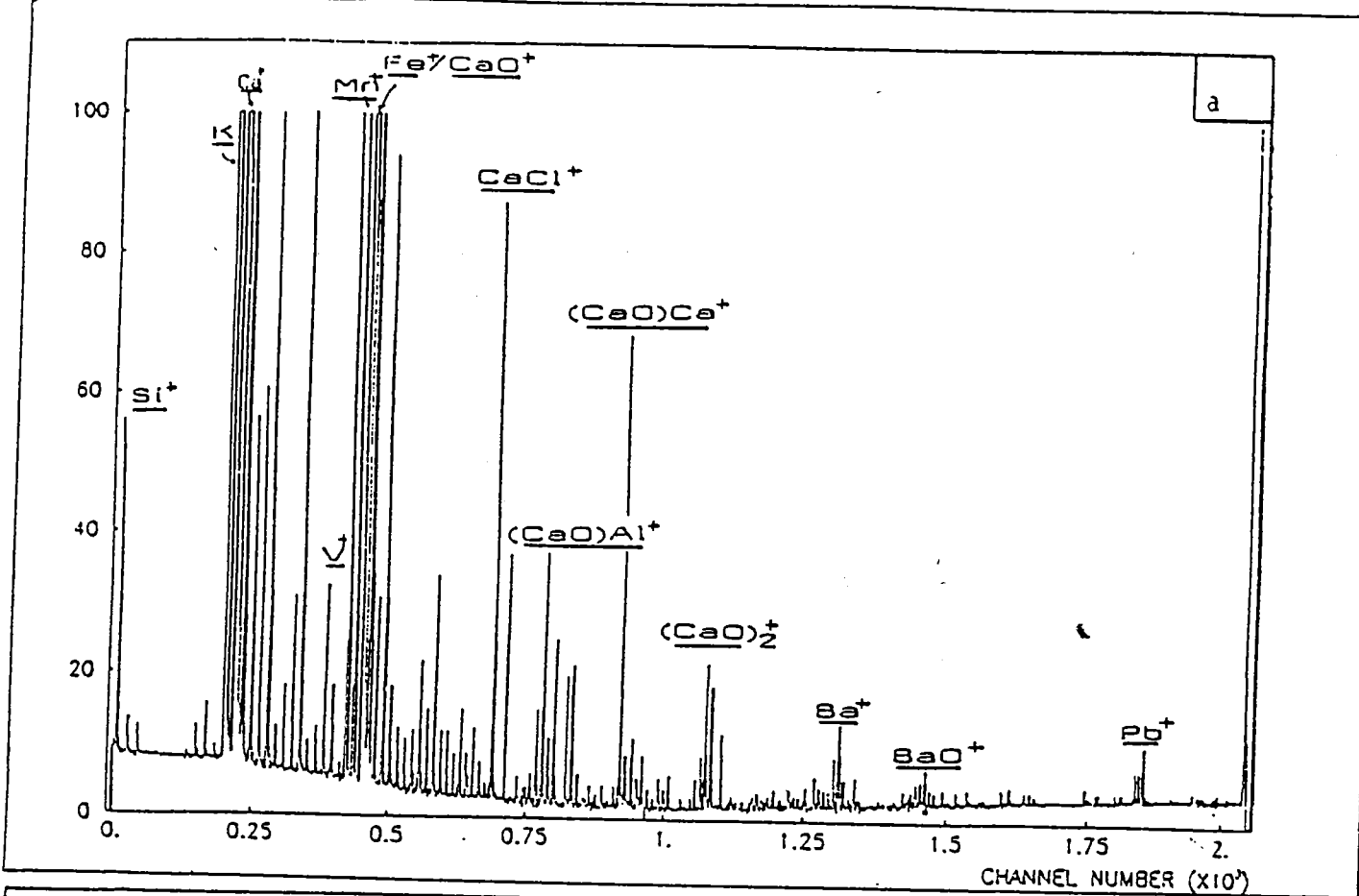
"Characterisation of estuarine and marine particles by LAMMA and EPXMA", (L. Wouters, P. Bernard, R. Van Grieken), Intern. J. Environ. Anal. Chem., 34 (1988), 17-29 (zie Bijlage II.24).

Met behulp van LAMMA is het dus mogelijk om een duidelijk beeld te verkrijgen over de verdeling van sporenelementen over verschillende deeltjesklassen, tenminste voor die sporenelementen die gunstige detectielimieten vertonen bij LAMMA. Verder is ook duidelijk gebleken dat er voor oppervlakteanalyse met LAMMA modellen vereist zijn, om uit te maken bij welke systemen desorptie van de oppervlaktelaag mogelijk is.





Figuur 1 : LAMMA-spectra (positieve ionen) van een silicium-rijk deeltje (a) in de desorptie-mode en (b) bij hoge laserintensiteit.



Figuur 2 : LAMMA-spectrum (positieve ionen) van een aluminiumsilicaat deeltje bij hoge laserintensiteit uit (a) de Schelde en (b) de Atlantische Oceaan.

Voor één systeem (calcietdeeltjes met lood geadsorbeerd, resp. gecoprecipiteerd: waarbij de lood-bulk concentratie in beide gevallen 1000 ppm bedraagt), kon reeds worden bepaald of met LAMMA adsorptie en coprecipitatie kunnen onderscheiden worden. In dit bepaalde geval bleek dat zeer goed te gaan: zowel de laserdesorptie spectra als de spectra bij hoge laserintensiteit verschillen duidelijk. Bij de desorptiespectra van calcietdeeltjes waarrond lood geadsorbeerd is, waren de lood-massapeiken telkens verreweg de meeste intense, terwijl de desorptiespectra van deeltjes met gecoprecipiteerd lood deze pieken nooit vertoonden. Zelfs bij hoge laserintensiteit, wanneer de deeltjes door één enkel schot vernietigd werden, was de intensiteit van de loodpieken duidelijk hoger bij deeltjes met geadsorbeerd lood en dit ondanks het feit dat de bulkconcentratie van lood voor beide monsters gelijk was.

De volgende publicatie, in samenwerking met laboratoria uit de USA, werd hierover opgesteld:

"Discrimination between coprecipitated and adsorbed lead on individual calcite particles using laser microprobe mass analysis" (L.C. Wouters, R.E. Van Grieken, R.W. Linton, C.F. Bauer), Anal. Chem., 60 (1988), 2218-2220 (zie Bijlage II.26).

#### B. Het gedrag van cadmium in de Schelde en de Noordzee

Cadmium is wellicht de meest zorgwekkende pollutant in de Noordzee en het Schelde-estuarium, omwille van zijn relatief hoge concentratie en hoge toxiciteit. Voor computer-simulaties van het gedrag en het uiteindelijk lot van cadmium in dit ecosysteem is het van primair belang de distributie tussen de suspensie en de waterfase in de Schelde te kennen.

Eén fractie van het cadmium blijft in oplossing als vrij ion en onder de vorm van anorganische en organische complexen. De andere fractie is gebonden aan de vaste deeltjes, waarbij adsorptie het voornaamste bindingsmechanisme is. De verdeling van het metaal over beide fasen wordt uitgedrukt via de distributiecoëfficiënt,  $K_d$ , die gedefinieerd wordt als:

$$K_d = \frac{\text{gehalte aan Cd in de gesuspendeerde stoffen (g/g)}}{\text{concentratie opgelost Cd (g/l)}}$$

De factoren die de adsorptie (en dus ook de verdeling van het metaal) beïnvloeden, bepalen ook de distributiecoëfficiënt. Een zinvolle  $K_d$  waarde bekomt men slechts als alle significante parameters gemeten en opgegeven worden. Relevante parameters zijn onder meer:

- pH
- saliniteit
- concentratie van cadmium en van andere competitieve metalen
- concentratie van het adsorbans
- type en concentratie van de liganden.

Het onderzoek omvatte het bepalen van de distributiecoëfficiënt van cadmium voor typisch suspensie-materiaal uit de Schelde, in functie van deze parameters.

De resultaten (zie bv. Fig. 3) wijzen op een positief lineair verband tussen de distributiecoëfficiënt en de temperatuur. Het verloop van deze temperatuursafhankelijkheid kan men niet verklaren aan de hand van fysische adsorptie want dan had er een adsorptie-daling in functie van de temperatuur moeten optreden. De factoren die een eventuele chemische adsorptie bepalen zijn echter zo oncontroleerbaar, dat het voorbarig zou zijn de resultaten aan dit proces toe te schrijven. Fig. 3 wijst ook op een significant negatief verband tussen de distributiecoëfficiënt en de saliniteit. Deze daling van de  $K_d$ -waarde bij stijgende saliniteit kan het gevolg zijn van een toenemende affiniteit van het Cd om chloorcomplexen te vormen in plaats van te adsorberen, of van een verhoogde competitie tussen Cd en de hoofdkationen Ca en Mg voor de adsorptieplaatsen. Het bleek ook dat verschillende suspensie- of sedimentstalen sterk verschillende  $K_d$ -waarden vertonen. Uiteindelijk bleek ook dat, alhoewel de meeste onderzoekers de distributie coëfficiënten meten aan de hand van artificiële zeewater oplossingen, of door het gebruik van  $\text{NaNO}_3$  oplossingen, natuurlijke zeewatermonsters systematisch sterk verschillende resultaten opleveren. De enige mogelijke verklaring moet voorlopig geassocieerd worden met de afwezigheid van organisch materiaal in de artificiële zeewater oplossingen.

Op dit ogenblik worden de resultaten voor Cd uit de voorbije jaren samengevat voor een publicatie. Alles samen hebben we nu gegevens over de invloed van saliniteit, temperatuur, suspensietype en opgelost organische materiaal op het evenwicht water/suspensie voor Cd : daarmee moet een modellering in het Schelde-estuarium mogelijk zijn.

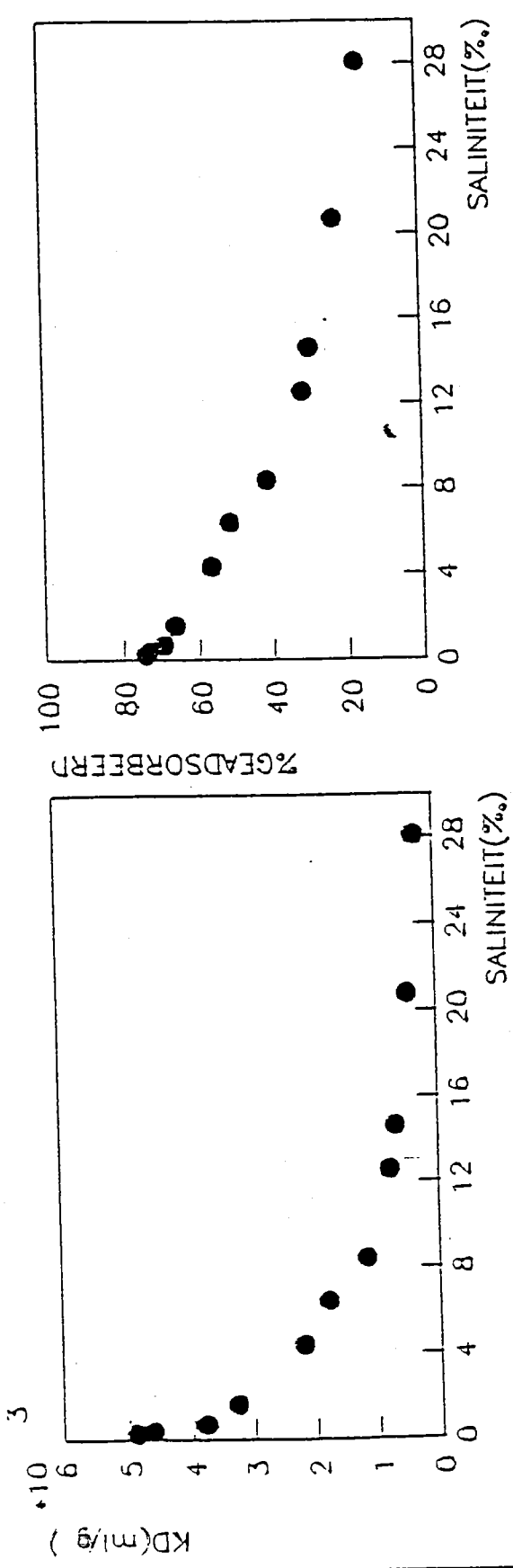
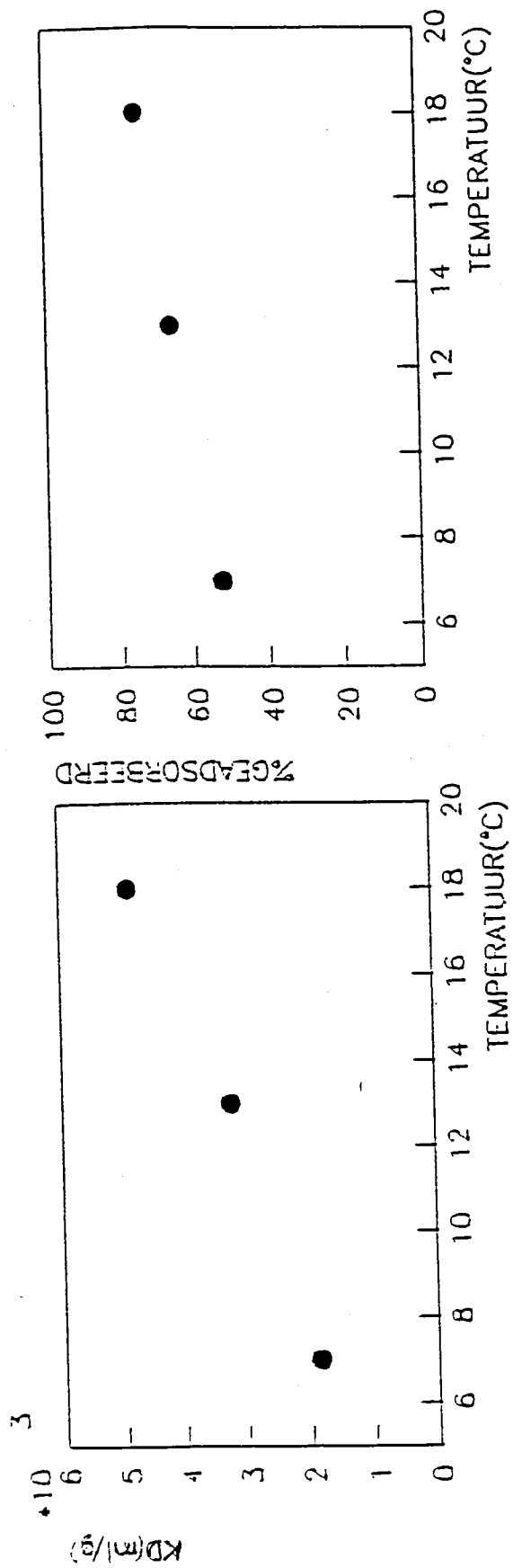
#### IV.2. STUDIE VAN AEROSOLEN EN ATMOSFERISCHE POLLUTIE BOVEN DE NOORDZEE

Atmosferische depositie van verschillende chemische en mineralogische samenstelling vormt een belangrijke toevoerbron van materiaal in het marien milieu. De Noordzee wordt omgeven door zwaar geïndustrialiseerde landen en is daarom onderhevig aan allerhande invloeden zoals industriële, agrarische en andere activiteiten. Het Noordzee-aerosol is daarom een menging van allerlei componenten. Sommige zijn afkomstig van de zee, andere zijn afkomstig van natuurlijke continentale bronnen, andere van menselijke activiteiten.

De kennis over de chemische samenstelling van voornamelijk de anorganische componenten van luchtdeeltjes is een belangrijke factor voor het identificeren van atmosferische pollutiebronnen. Horizontale distributies van aerosol-concentraties werden gemeten op zeeniveau vanop de R/V Belgica. De samenstelling en concentratie van de partikels varieert sterk met locatie en tijd, en is tevens zeer sterk weersafhankelijk.

##### A. Individuele aerosolanalysen door EPXMA

Gedurende 4 jaar werden 51 luchtmonsters gecollecteerd boven de Noordzee tijdens verschillende "Belgica"-campagnes. De atmosferische aerosolen werden bemonsterd op 47 mm diameter Nuclepore filters met een poriëndiameter van 0.4  $\mu\text{m}$ . De filtratieëenheid is van het "hat-type" en zorgt ervoor dat regen en grote waterdruppels niet op de filter terechtkomen. De filterhouder wordt op 11 m hoogte en 0,5 m windopwaarts gemonteerd in de voormast van het schip. Enkel bij relatieve windrichtingen binnen een hoek van  $45^\circ$  van de boeg werd lucht aangezogen, dit om contaminatie van het schip uit te sluiten.



Figuur 3 : De distributiecoëfficiënt en het % geadsorbeerd Cd in functie van de temperatuur en in functie van de saliniteit.

Per monster werd ongeveer 8 h bemonsterd om zo 8-10 m<sup>3</sup> lucht te collecteren. De filters werden koel bewaard tot de analyse.

Individuele deeltjesanalyses werden uitgevoerd met een JXA-733 Superprobe van JEOL (Japan). Het toestel is uitgerust met energie- en golflengte-dispersieve X-straalspectrometers. Elektronenprobe X-stralen micro-analyses (EPXMA) kunnen volledig automatisch lopen m.b.v. een Tracor Northern TN 2000 systeem. De informatie wordt opgeslagen op computer en kan op elk ogenblik "off-line" verwerkt worden.

Voor elk monster werden 500 deeltjes geanalyseerd. De werkcondities zijn : 15 seconden analysetijd per deeltje, een bundelstroom van 1 nA en een versnellingsspanning van 20 kV. Om alle EPXMA-data te reduceren tot een interpreteerbaar geheel, werden hiërarchische clustertechnieken en hoofdcomponenten-analyse toegepast. De stalen worden aldus geklasseerd op basis van hun percentuele elementabundanties.

Door middel van multivariaat analyse werden uiteindelijk 4 deeltjesklassen geïdentificeerd, nl. : een marine klasse, een CaSO<sub>4</sub>-rijke klasse, een zwavel- en silicaatrijke klasse en een gemengde (marine + continentale) klasse.

De gemiddelde abundantie van deze deeltjesklassen wordt weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 : Gemiddelde abundantie (%) voor de belangrijkste Noordzee deeltjesgroepen geklasseerd m.b.v. multivariaat analyse.

	* monsters	zeezout	gereageerd zeezout	S-rijk	CaSO <sub>4</sub>	Ca-rijk	silicaten	kwarts	Ti	Fe	marine fractie (%)
Klasse 1	14	75,8	13,0	1,9	2,3	3,8	1,7	0,6	-	0,9	100
2	8	0,5	0,2	15,5	67,0	0,2	9,4	3,6	-	3,6	0,8
3	22	0,6	0,4	40,8	9,4	1,6	27,4	5,5	5,2	9,0	1,0
4	7	15,9	16,5	20,5	6,5	4,9	29,7	2,7	0,3	3,0	36,5
	51										

De 14 stalen uit klasse 1 worden gekenmerkt door zout en getransformeerde zoutdeeltjes. Deze groep wordt geacht voornamelijk deeltjes te bevatten van marine oorsprong, die al dan niet een chemische modificatie hebben ondergaan. Wegens het feit dat deze deeltjes aan een marine bron kunnen toegewezen worden, is het mogelijk om aan de hand van de gemeten deeltjesaantallen de fractie van de marine bijdrage te berekenen voor alle stalen. Het percentage deeltjes van marine oorsprong werd berekend volgens volgende formule :

$$\% \text{ fractie marien} = \frac{z + gz}{88.8} \times 100$$

waar z : abundantie zeezout deeltjes van het staal  
 gz : abundantie getransformeerd zeezout van het staal  
 88.8 : gemiddelde abundantie van de zeezoutfractie (z+gz) in de marine groep.

Lage  $\text{CaSO}_4$  bijdragen worden steeds gevonden in een marien milieu. Deze deeltjes kunnen niet alleen gevormd worden door fractionele kristallisatie van marine aerosolen bij hoge relatieve vochtigheid, maar ook door atmosferische interactie van biogeen  $\text{CaCO}_3$  met  $\text{SO}_2$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Als tweede deeltjesklasse werd een  $\text{CaSO}_4$  rijke groep geïdentificeerd (8 stalen). Deze wordt toegekend aan een continentale anthropogene bron wegens een lage marine fractie (0.8 %). Waarschijnlijk zijn ontzwavelingsprocessen in industriële verbrandingsinstallaties verantwoordelijk voor de vorming en dispersie van deze deeltjes. Tevens worden tamelijk hoge abundanties van S-rijke deeltjes teruggevonden.

Het grootste aantal stalen werd geklasseerd in een silicaat- en S-rijke deeltjesklasse. Deze groep is ook zeker continentaal van oorsprong. Grote aantallen silicaatdeeltjes hebben een gladde sferische vorm die karakteristiek is voor vliegassdeeltjes. Deze vliegassdeeltjes vormen de niet-verbrandbare uitstoot van industriële verbrandingsprocessen. Silicaten en S kunnen ook als gemengde deeltjes voorkomen waarbij S als een oppervlakte-coating rond de silicaatkern zit. In deze stalen komen tevens hoge abundanties van Fe-rijke deeltjes voor die afkomstig zijn van metallurgische processen.

Tenslotte werd er een gemengde marine/continentale groep gevonden (7 stalen). Het gemiddelde percentage marine fractie bedraagt 36 %. Deze aerosolen ontstaan door respectievelijk de bijdrage van marine en continentale bronnen in continentale en marine luchtmassa's. Ook in deze klasse wordt de continentale bijdrage voornamelijk bepaald door de hoge S- en silicaat-abundanties.

Deze resultaten reeds zijn gedeeltelijk beschreven in o.a. :

"Characterisation of North Sea aerosol by individual particle analysis", (F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken, L. Van der Auwera), Atmospheric Environment, 22 (1988), 2593-2602 (zie Bijlage II.25)

en

"Characterisation of individual environmental particles" (R. Van Grieken, P. Artaxo, P. Bernard, F. Bruynseels, Ph. Otten, H. Storms, Ch. Xhoffer), in : "Chemistry for Protection of the Environment - 1987" (L. Pawlowski, E. Mentasti, W.J. Lacy, C. Sarzanini, Eds.), Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1988), pg. 307-316 (Bijlage II.28).

Thans worden publicaties voorbereid die het merendeel van de resultaten zullen weergeven.

## B. Individuele aerosolanalyses door LAMMA

De reeds uitgevoerde analyses met LAMMA van Noordzeeaerosolen en aanverwante standaarden waren zeer veelbelovend. De techniek bleek grotendeels complementair aan EPXMA, welke informatie over de hoofdsamenstelling van individuele deeltjes oplevert. In wat volgt worden de uit milieuchemisch oogpunt meest interessante resultaten besproken.

### a. Detectie van ammoniumverbindingen

In tegenstelling tot EPXMA kan LAMMA in principe alle elementen detecteren (ook deze met atoomnummer lager dan 11) en dus ook informatie over ammoniumverbindingen opleveren. Deze ontstaan door de neutralisatiereactie van ammoniak met atmosferische zuren (bv.  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ammonium werd overwegend in de deeltjesfractie kleiner dan  $1 \mu\text{m}$  gedetecteerd, en was daar meestal geassocieerd met sulfaat. In uitzonderlijk gepollueerde lucht werd het ion echter tot in de grootste deeltjesfracties aangetroffen, geassocieerd met nitraat en sulfaat. Dit wordt gedetailleerd beschreven in :

"Study of inorganic ammonium compounds in individual marine aerosol particles by laser microprobe mass spectrometry" (Ph. Otten, F. Bruynseels, R. Van Grieken), Anal. Chim. Acta. 195 (1987), 117-124 (zie Bijlage II.20).

### b. Detectie van sporenelementen

LAMMA is 1 à 3 grootteorden gevoeliger dan EPXMA, en kan dus informatie over sporenelementsamenstelling geven. Zo werden er in de hierboven beschreven ammonium-rijke deeltjes frekwent vanadium en lood aangetroffen wat eveneens op een antropogene oorsprong wijst.

### c. Detectie van oppervlakte-aanrijkingen

Door heterogene reacties tussen zuren en zeezoutdeeltjes kunnen op dit oppervlak van deze laatsten bv. nitraat- en sulfaataanrijkingen ontstaan. Wanneer die deeltjes met lage laserintensiteit geanalyseerd werden, konden spectra, karakteristiek voor hun oppervlaktelaag verkregen worden, zoals uiteengezet in :

"Nitric acid interaction with marine aerosols sampled by impaction" (Ph. Otten, F. Bruynseels, R. Van Grieken), Bull. Soc. Chim. Belg., 95 (1986), 447-453 (zie Bijlage II.14).

### d. Detectie van organische verbindingen

In bepaalde gevallen kan er ook organische informatie uit LAMMA-spectra afgeleid worden. Zo konden bv. polyaromatische koolwaterstoffen worden gedetecteerd op vliegassdeeltjes die voorkwamen in een Noordzeeaerosolmonster. Anderzijds werd er in marine aerosoldeeltjes, bemonsterd boven de Saragasso zee en voor Antarctica, methansulfonaat teruggevonden. Methansulfonzuur is een reactieproduct van de foto-oxidatie van dimethylsulfide (DMS) dat o.a. geproduceerd wordt door het metabolisme van marine algen en afbraakprocessen van dood "krill". Dit wordt gedetailleerd besproken in :

"Determination of methanesulfonic acid and non-seasalt sulfate in single marine aerosol particles" (L.N. Kolaitis, F.J. Bruynseels, R.E. Van Grieken, M.O. Andreae), Environmental Science and Technology, 23 (1989), 236-240 (zie Bijlage II.29).



Onderstaande Tabel 2 geeft ter illustratie LAMMA-resultaten van 2 Noordzee-aerosolmonsters weer. Monster # 1 is in veel mindere mate continentaal beïnvloed dan monster # 2. Dit wordt duidelijk weerspiegeld door de hogere concentratie aan ongetransformeerde zeezoutdeeltjes in monster # 1. Ook de roetdeeltjes en de aluminosilikaten (bodestof en/of vliegias) zijn veel minder abundant in dit monster.

Tabel 2 : Indeling, gebaseerd op LAMMA-resultaten, van deeltjestypen in aerosolmonsters met overwegend marine (monster # 1) continentale en (monster # 2) invloeden.

	Abundantie van de deeltjesgroepen (%)	
	Monster # 1	Monster # 2
ongetransformeerd zeezout	71	29
getransformeerd zeezout	10	32
metaal-rijk	-	3
calcium-rijk	3	26
ammonium-rijk	16	5
aluminosilikaat	-	5
roet	<1	5

Uit het voorgaande blijkt duidelijk dat LAMMA en EPXMA elkaar goed aanvullen. LAMMA kan bijkomende informatie verschaffen over elementen met lage atoomnummers, sporenelementen, oppervlakteaanrijkingen en organische verbindingen. LAMMA-spectra zijn echter vrij moeilijk interpreteerbaar (door o.a. clusterionvorming, verschillende gevoeligheden, ...): er is duidelijk gebleken dat standaarden onontbeerlijk zijn voor een goede interpretatie van de spectra.

#### C. Analysen van individuele partikels in het zee/lucht grensvlak met EPXMA en LAMMA

Voor de analyse van de bovenste microlaag van de Noordzee werden stalen genomen tijdens drie onderzoekscampagnes met de Belgica. De eerste campagne (maart 1986) volgde een traject noordwaarts tussen de Nederlandse en Engelse kust. Gedurende deze periode werd een hoge pollutiegraad verwacht tengevolge van een inversielaag en een continentale matige oostenwind. Voor de twee andere kruisvaarten (mei 1986 en juni 1987), beide in de Zuidelijke Bocht van

de Noordzee, waren de meteorologische condities nagenoeg gelijkaardig, nl. matige Z-W wind, zodat hier enkel marine invloed werd verwacht.

De microlaag monsters werden gecollecteerd met een nylon Garrett screen; het bulkwater met een polyethylenen recipiënt.

Voor elk EPXMA monster werden de waterstalen afgefilterd op een Nuclepore filter en X-stralenspectra opgenomen van 300 individuele deeltjes. Voor LAMMA werden de deeltjes overgebracht op electronenmicroscoperoostertjes, bedekt met een Formvar film. Dit gebeurde door een beladen Nuclepore filter ultrasoon te trillen in een proefbuis, gevuld met dubbel gedefoniseerd water en vervolgens een druppeltje van de suspensie op het rooster aan te brengen.

Eén van de belangrijkste anorganische deeltjesfracties blijkt rijk aan Si, Al, Fe en K en kan afkomstig zijn van bodemmateriaal. Een aantal van deze partikels vertonen echter morfologisch een egaal sferische form en bevatten ook de component S zodat die waarschijnlijk afkomstig zijn van vliegias. Een tweede belangrijke groep heeft Si als voornaamste detecteerbaar element en kan enerzijds geïdentificeerd worden als kwarts, anderzijds als diatomeeën-skeletten.

De relatief grote deeltjes (gemiddelde diameter ca. 3  $\mu\text{m}$ ) van een derde groep bevatten Ca als meest abundant element; het zijn waarschijnlijk calciet met een fractie van biogene oorsprong.

Het meest voorkomende deeltjestype bevat blijkbaar enkel lage-Z elementen en vertegenwoordigt de organische fractie. Over deze organische materie werd tot nog toe ook met LAMMA geen duidelijke bijkomende informatie verkregen.

In 't algemeen lijken de partikels in de microlaag zeer sterk op de Noordzee-aerosolen. Significante aanrijkingen in de microlaag, zoals vaak gepostuleerd, konden noch met EPXMA, noch met LAMMA worden aangetoond voor onze Noordzeestalen.

Ook de deeltjes in de eerste meters van de waterkolom bleken hoofdzakelijk organisch van aard, of aluminosilikaten of afgezette aerosol-partikels.

Een publicatie over deze studie is thans in voorbereiding.

#### D. Bulk-analyse van aerosolen voor zware metalen door XRF

In het kader van deze Geconcerteerde Actie werden vanop de R/V Belgica 71 aerosolmonsters gecollecteerd over de ganse Noordzee en het Kanaal, en geanalyseerd op hun anorganische samenstelling door XRF (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb) en ook door ionenchromatografie (voor  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{NH}_4^+$ ). Tabel 3 geeft apart de gevonden gemiddelde concentraties voor de ganse Noordzee inclusief het Kanaal, voor de Zuidelijke Bocht van de Noordzee (o.a. het Belgisch continentaal platform) en de "achtergrondswaarden" die werden bekomen in de Noordelijke Noordzee bij Noordwestern wind en in het Kanaal of de Atlantische Oceaan bij Zuidwestern wind. Het is duidelijk uit Tabel 3 dat de "achtergrondniveau's" 2 tot 27 maal lager zijn dan de gemiddelde concentraties in de Zuidelijke Bocht.

De concentraties werden ook onderzocht in functie van  
 \* de richting van de "air mass trajectories"  
 \* de inversiehoogte

Factor analyse werd uitgevoerd op de data-set om de aerosol bronnen te onderscheiden : deze bleken te zijn (1) zeezout (Cl), (2) bodemstof + vliegias (Al, Si, K, Ca, Fe, S), (3) residuele olie (Ni, V) en (4) antropogene componenten (S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

De gemeten concentraties werden vergeleken met alle beschikbare experimentele literatuur-gegevens voor de Noordzee (Tabel 4) en met de resultaten van modelberekeningen. Ook werd vergeleken met de resultaten van bemonsteringen op verschillende plaatsen boven de Noordzee vanuit een vliegtuig; hieruit bleek o.a. dat resuspensieverschijnselen (opnieuw in de atmosfeer brengen van afgezette stofdeeltjes door breken van luchtballen) minder belangrijk zijn dan men totnogtoe had gevreesd; de metingen vanop schepen worden door dit proces weinig vervalst.

Tenslotte werden budgetten voor atmosferische depositie in de Noordzee berekend, steunend op een valsnelheid van  $0.2 \text{ cm s}^{-1}$  voor de droge depositie, en, voor de natte depositie, een "washout factor" van 15.000 en een regenintensiteit van 50 cm per jaar. We bekomen bv. 740 ton/jaar voor Cr, 370 voor Ni, 840 voor Cu, 2.940 voor Pb en 4.100 voor Zn. De gegevens, in kg per  $\text{km}^2$  en per jaar worden in Tabel 5 vergeleken met de corresponderende waarden voor andere marine milieus en in Tabel 6 met de input door rivieren en lozingen. De atmosfeer bleek bv. verantwoordelijk voor 15-20 % van het Cr, Ni, Cu en Zn, en ca. 40 % van het Pb.

Deze resultaten werden preliminair gepubliceerd in :  
 "Chemical composition, source identification and quantification of the atmospheric input into the North Sea" (Ph. Otten, H. Storms, Ch. Xhoffer and R. Van Grieken) in : "Progress in Belgian Oceanographic Research - 1989" (G. Pichot, Ed.), DPWB-BMM (1989), pg. 413-422 (zie Bijlage II.35 voor dit artikel, en de referenties opgenomen in Tabellen 4, 5 en 6).

#### IV.3. STUDIE VAN ZWARE METALEN IN DE SUSPENSIES, SEDIMENTEN EN BAGGERSPECIES UIT DE SCHELDE EN DE NOORDZEE

##### A. Zware metalen in suspensies uit het Schelde-estuarium

Energie-dispersieve X-stralen fluorescentie (XRF) spectrometrie werd toegepast voor de multi-element analyse van SPM (Suspended Particulate Matter) uit het Schelde-estuarium. K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y en Pb werden simultaan gemeten voor ieder suspensiestaal.

Longitudonale profielen doorheen het Schelde-estuarium werden driemaal bemonsterd, in drie verschillende jaren. Gedurende deze staalname-campagnes werden respectievelijk 8, 17 en 10 waterstalen gefiltreerd doorheen 47 mm diameter  $0.4 \mu\text{m}$  poriëngrootte Nuclepore filters. De filters werden met gedefoniseerd "Milli Q" water gespoeld en in bevroren toestand bewaard.

De saliniteitsprofielen, voor de verschillende staalname campagnes, zijn weergegeven in Fig. 4. De eerste campagne werd uitgevoerd onder hoge rivierafvoercondities. Het gemiddelde maanddebiet bedroeg  $257 \text{ m}^3/\text{s}$ , gemeten te

Tabel 3 : Gemiddelde concentraties (in ng cm<sup>-3</sup>) in aerosolen boven de Noordzee.

Component	Noordzee + Kanaal	Zuidelijke Bocht van de Noordzee	Achtergronds- niveau's
Al	110	160	62
Si	380	580	100
P	180	220	100
S	2750	4060	610
Cl	3380	4100	2420
K	250	370	66
Ca	240	340	70
Ti	14	20	4
V	10	15	2
Cr	10	14	6
Mn	13	22	2
Fe	230	350	16
Ni	5	7	1
Cu	11	17	2
Zn	54	86	2
Pb	39	62	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1890	2710	840
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5020	6980	2510
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1210	2090	77

Tabel 4 : Literatuurgegevens over de atmosferische concentraties (in ng m<sup>-3</sup>) van zware metalen boven de Noordzee.

Referentie	Plaats	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Peirson et al. (1974)	Leiston	8.5	5.8	16	260	3.2		124		85
Cambray et al. (1975)	Lerwick	1.8	0.9	2.4	52	1.6		30		22
	Noordzee	6.1	2.5	11	190	4.0	5.8	62		75
Cawse (1976)	Leiston	8.5	4.2	15	240	3.7		93		100
	Gresham	7.8	2.6	16	250	4.2		81		100
	Collafirth	1.4	0.8	2.5	54	2.2		19		24
	Petten	7.0	2.4	11	220	5.7		58		74
Kretzschmar en Cosemans (1979)	Lerwick	1.4	0.5	1.9	40	2.1		19		18
	Gas platform	7.5	2.9	14	210	6.4		97		93
Diederen en Guicherit (1981)	Leiston		2.5			5.6		106	6.4	120
	Collafirth		0.8			3.7		15	4.0	20
	Oostende (gemiddelde)	28	13	81	1430	13	19	300	8	278
	wind : 320°-20°	29	6.5	22	400	6.7	10	110	2.7	100
DCMR (1981)	30°-90°	50	15	77	1320	13	25	310	6	290
	100°-250°	51	15	89	1660	14	22	360	7.1	350
	260°-310°	27	6.4	13	300	6.9	5.7	61	1.9	63
Diederer en Flament (1985)	Rijnmond					14	11		2.5	180
Schneider (1987)	Haamstede		7.5			22	350	130	2.5	180
	Schiermonnikoog		0.8			5	12	20	0.4	30
Dedeurwaerder (1988)	Oostelijk Kanaal						20	100	3	56
	Bocht van Kiel	9.7	2.9	130	500	4.0	7.7	57		53
Onze waarden	Westhinder (filters)			15	370					
	Continentale windsector			28	560			150	3.9	150
	Impactor monsters			49	910			250	4.6	200
	Noordzee	10	10	25	440			143	4.2	76
Achtergrond	Zuidelijke Bocht	15	14	13	230	5	11	54		39
		2	6	22	350	7	17	86		62

Tabel 5 : Atmosferische depositie (droge + natte) in de Noordzee (kg per km<sup>2</sup> en per jaar)  
 Vergelijking met andere marine milieu's (GESAMP, 1985).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Noordzee	16	1.4	1.4	1.9	33	0.7	1.6	7.8	5.6
Zuidelijke Bocht	23	2.2	2.0	3.2	50	1.0	2.4	12	8.9
New York Bocht	60				57			14	39
W. Middellandse Zee	50		0.5		51		1.0	11	11
Z. Atlantische Bocht	29			0.6	59	3.9	2.2	7.5	6.6
Bermuda	39	0.05	0.09	0.45	30	0.03	0.3	0.75	1.0
Tropische N. Atlantische Oceaan	50	0.017	0.14	0.7	32	0.2	0.25	1.3	3.1
Tropische N. Stille Oceaan	19	0.028	0.06	0.18	13		0.02	0.13	0.07

Tabel 6 : Totale atmosferische inbreng in de Noordzee (ton per jaar)  
 Vergelijking met ander bronnen (Van Aalst et al., 1983).

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Rivieren	1900	1430	1600	16500	230	2400
Directe lozing	1800	560	2300	5700	85	2200
Dumping	60	10	100	900	25	300
Atmosfeer	70	360	1400	7200	110	3600
(Van Aalst et al. 1983) min.						
(Van Aalst et al. 1983) max.	1400	3600	10000	58000	430	13000
Atmosfeer (onze waarden)	740	370	840	4100		2940
Atmosfeer (onze waarden) in %	16	16	17	15		38

Schelle, terwijl het jaargemiddelde  $143 \text{ m}^3/\text{s}$  was. In Figuur 4 is te zien dat hierdoor het saliniteits-intrusiegebied zich verder stroomafwaarts bevond, ten opzichte van de andere staalname campagnes die vergelijkbare afvoercondities hadden, respectievelijk  $168 \text{ m}^3/\text{s}$  maandgemiddelde ( $132 \text{ m}^3/\text{s}$  jaargemiddelde) en  $128 \text{ m}^3/\text{s}$  maandgemiddelde ( $168 \text{ m}^3/\text{s}$  jaargemiddelde). De informatie over de afvoer van de Schelde werd verkregen van het Ministerie van Openbare Werken, Bestuur der Waterwegen, Antwerpse Zeediensten, Taverniers-kaai, 2000 Antwerpen.

Tabel 7 geeft de gemiddelde element-concentratie en het concentratiebereik (minimum en maximum gemeten concentratie) voor de drie staalname-campagnes. Alhoewel voor sommige elementen de gemiddelde concentraties tussen de periodes vergelijkbaar zijn, is de maximum concentratie voor de laatste campagne, op enkele uitzonderingen na (Mn en Y), steeds het laagst. Dit is toe te schrijven aan het feit dat het de enige campagne was, waarbij stroomopwaarts van Antwerpen (80 km van de monding) geen staalnames plaats vonden. Het zijn echter juist deze fluviatiele stalen die de maxima voor de meeste elementen vertonen. Het niet bemonsteren van dit gebied reflecteert zich in lagere gemiddelde en maximum concentraties. Dit wordt geïllustreerd aan de hand van Fig. 5 waar de Zn concentratie doorheen het estuarium in functie van de afstand tot de monding is weergegeven. De verschillen tussen de profielen kunnen in eerste instantie worden verklaard door de verschillende afvoercondities. In tweede instantie dient er rekening gehouden te worden met de verschillen geïnduceerd door het seizoen. De biologische activiteit beïnvloedt de concentraties, uitgedrukt in ppm (delen per miljoen) van de suspensie. Dit is een mogelijke verklaring voor de lagere concentraties tijdens de laatste campagne.

Het geochemisch gedrag van Mn in het Schelde-estuarium wordt gedomineerd door de redoxcondities van het milieu. Het afwijkende concentratieprofiel (Fig. 6) vertoont een maximum ter hoogte van de Nederlandse grens. In de reculerende omgeving ter hoogte van Antwerpen en verder stroomopwaarts komt een deel van het mangaan voor in oplossing, als  $\text{Mn}^{2+}$ . Wanneer dit opgelost Mn in contact komt met het zuurstofrijke water ter hoogte van de Nederlandse grens zal er oxidatie plaats vinden en precipitatie als  $\text{MnO}_2$ . Dat geeft in dit gebied aanleiding tot verhoogde mangaan concentraties in particuliere vorm.

Deze resultaten worden thans verder geïnterpreteerd voor publicatie.

#### B. Variatie van zware metalen in de sedimenten van de Noordzee in functie van plaats en tijd

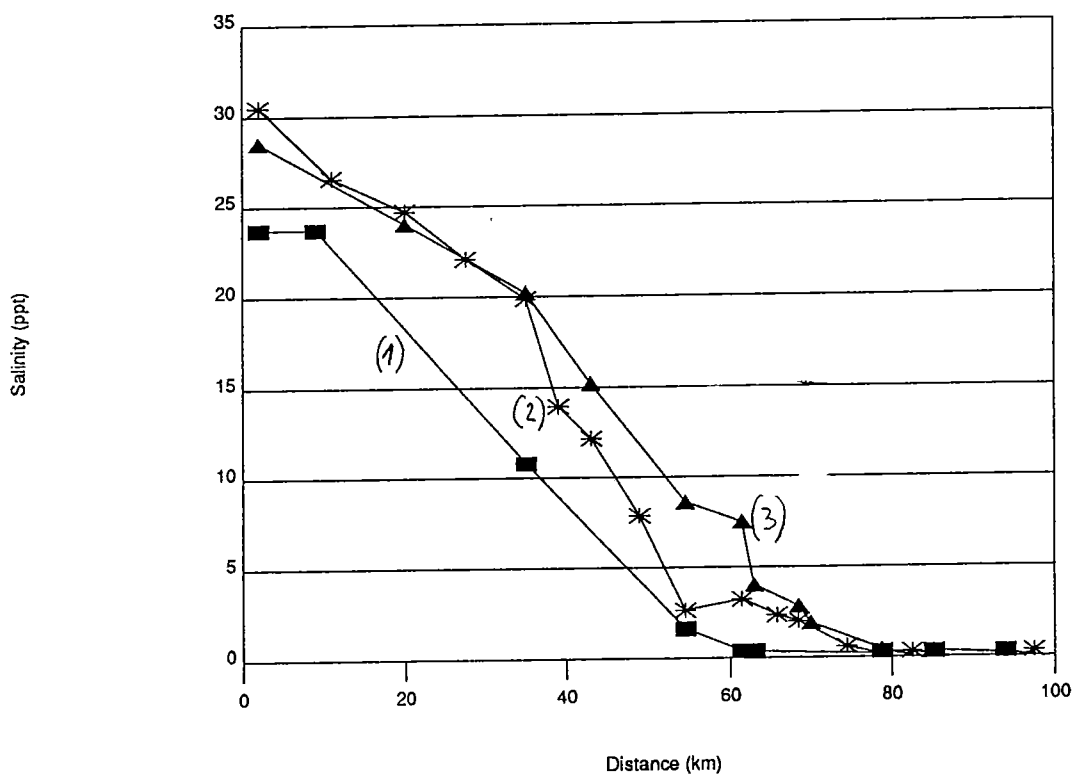
Met energie-dispersieve XRF werden 62 stalen van totaal-sediment en de fijnkorrelige fractie ervan onderzocht om de mogelijke pollutie van zware metalen voor de Belgische kust en in het Schelde-estuarium in functie van plaats en tijd te evalueren. De sedimenten waren genomen over een periode van 6 jaar (1978-1984) door de onderzoeksgroep van Dr. C. Heip (RU Gent). Sedimentprofielen tot op een diepte van 90 cm werden bemonsterd in meerdere gevallen, en sommige ervan werden opgesplitst in segmenten met 4 cm dikte.

Tabel 8 geeft de gemiddelde concentraties en standaarddeviaties weer voor de XRF-analysen van het totale sediment en de fractie kleiner dan  $63 \mu\text{m}$ . De grote variaties voor het total sediment hebben te maken met de variabele

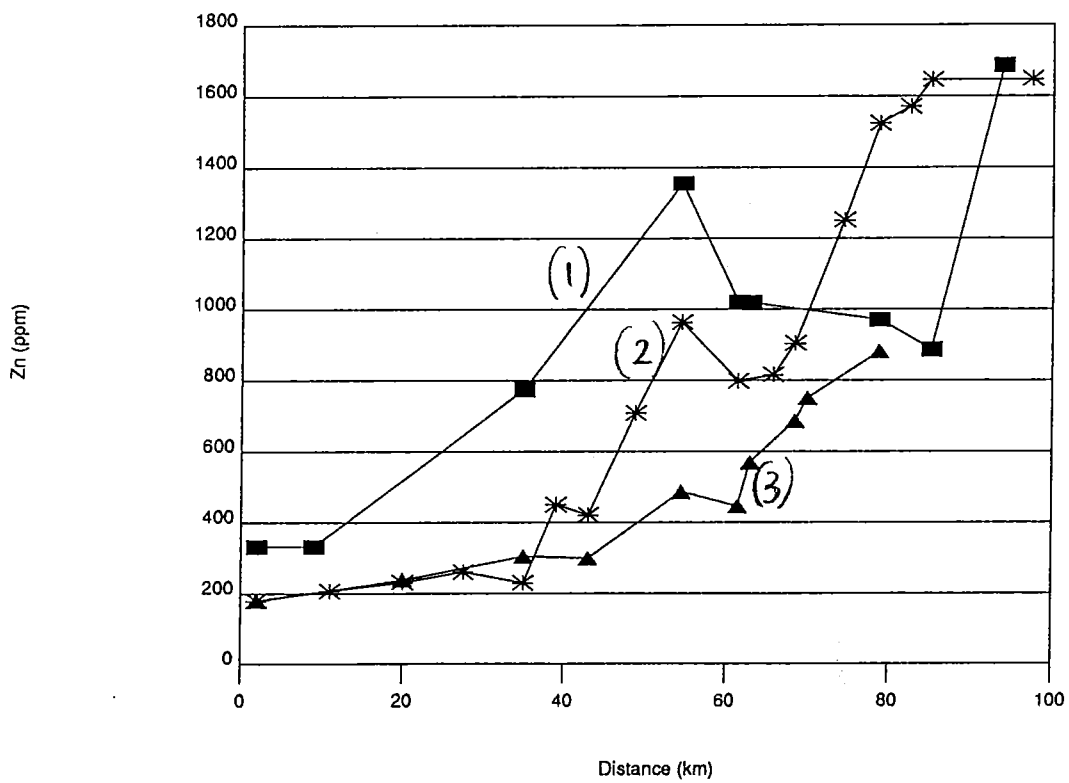


Tabel 7 : Gemiddelde concentratie (en concentratiebereik) voor de Schelde-suspensies in de drie staalnamecampagnes.

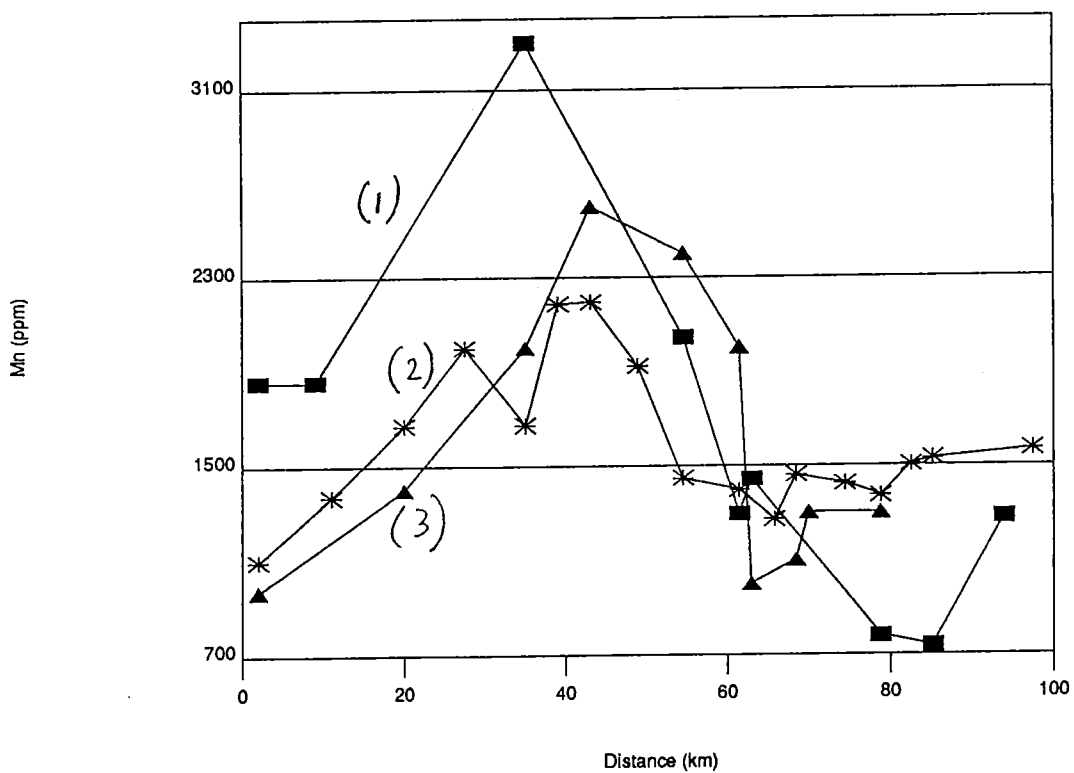
	Staalname campagne		
	1 n = 8	2 n = 17	3 n = 10
K (%)	1.6 (1.1 - 1.9)	2.0 (1.7 - 2.3)	1.2 (1.0 - 1.5)
Ca (%)	5.7 (2.6 - 9.7)	7.9 (3.4 - 13)	6.2 (3.0 - 9.5)
Ti (%)	0.39 (0.31 - 0.47)	0.39 (0.29 - 0.46)	0.31 (0.29 - 0.34)
V (ppm)	180 (110 - 280)	210 (140 - 380)	180 (160 - 200)
Cr (ppm)	350 (180 - 490)	330 (150 - 520)	170 (97 - 240)
Mn (%)	0.16 (0.074 - 0.33)	0.16 (0.11 - 0.22)	0.16 (0.097 - 0.26)
Fe (%)	5.3 (3.7 - 7.7)	5.5 (3.4 - 7.4)	4.6 (3.2 - 5.5)
Ni (ppm)	52 (30 - 85)	49 (20 - 77)	43 (30 - 51)
Cu (ppm)	150 (40 - 230)	105 (6.8 - 210)	91 (24 - 170)
Zn (ppm)	1000 (330 - 1700)	780 (170 - 1600)	480 (180 - 880)
As (ppm)	61 (35 - 100)	43 (8.0 - 78)	24 (3.5 - 38)
Rb (ppm)	100 (67 - 150)	120 (100 - 140)	92 (77 - 110)
Sr (ppm)	330 (180 - 490)	420 (200 - 640)	370 (230 - 460)
Y (ppm)	36 (17 - 78)	29 (7 - 48)	34 (21 - 54)
Pb (ppm)	190 (85 - 310)	190 (45 - 390)	170 (84 - 260)



Figuur 4 : Saliniteitsprofielen doorheen het Schelde-estuarium voor de 3 bemonsteringscampagnes.



Figuur 5 : Zn-concentratie in de suspensie doorheen het Schelde-estuarium, voor de 3 bemonsteringscampagnes.



Figuur 6 : Mn-concentraties in de suspensie doorheen het Schelde-estuarium voor de 3 bemonsteringscampagnes.

fractie aan fijn sediment. Voor enkele elementen (Ni, Cu en As in de Noordzee, en Cr, Ni, Zn, As en Pb in het Schelde-estuarium) zijn de concentratievariatiën groter (niet altijd zeer significant) voor de kleine fractie dan voor de totale sedimenten. Omdat de elementen met natuurlijke bron (Sr, Rb, etc.) een meer uniforme verdeling vertonen, lijkt het erop dat deze elementen met hoge variabiliteit eerder van antropogene oorsprong zullen zijn in het studiegebied.

De Noordzee-monsters tonen een sterke correlatie van de gehalten aan zware metalen met het gehalte aan fijne sediment-fractie. Naargelang de plaats voor de kust kan geen systematische trend worden waargenomen. De variatie in functie van de tijd was verschillend naargelang de plaats; op sommige stations was er geen significante evolutie, op sommige plaatsen noteerden we een zekere aanrijking en op andere een depletie van 1978 tot 1984.

Ook voor de monsters uit het Schelde-estuarium kon geen significante en eenduidige variatie met de tijd worden waargenomen.

In conclusie kan men stellen dat sommige elementen, zoals Zn en Pb, een relatieve concentratie hebben die groter is dan de natuurlijke, dat de variatie van zware metalen met de diepte sterk gecorreleerd is met de fijne sedimentfractie en dat de variatie met de tijd niet zeer overtuigend kan worden genoemd.

Deze resultaten worden in meer detail besproken in :  
 "Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coast and Scheldt estuary" (M.F.D. Araujo, P.C. Bernard, R.E. Van Grieken),  
 Marine Poll. Bull. 19 (1988), 269-273 (zie Bijlage II.23).

### C. Gehalte aan zware metalen in baggerspecie uit de Schelde en Noordzee

Alvorens de routine analyse van een groot aantal sediment monsters aan te vatten, werden de gebruikte methoden geoptimaliseerd. Zo wordt bv. het gehalte aan Hg bepaald met Cold Vapour AAS, voorzien van een amalgaam attachment. Hierbij wordt  $Hg^{2+}$  gereduceerd tot  $Hg^0$  door  $NaBH_4$ , vervolgens geamalgameerd op een Au/Pt gaas, en weer ontbonden door de temperatuur op te drijven tot  $600^\circ C$ . Vermits de monsters gedestrueerde sedimenten zijn, is de matrix zeer ingewikkeld. Daarom worden mogelijke interferenties van elementen en van zuren nagegaan. Vele elementen in lage concentraties contamineren het systeem, wat langdurige nefaste gevolgen heeft. Enkel As geeft negatieve interferenties bij een verhouding  $As/Hg = 5$ . Deze verhouding wordt gemakkelijk bereikt in reële sedimenten. Een methode om deze interferentie te minimaliseren is nog niet gekend. Standaard BCR monsters worden volgens 3 verschillende methoden gedestruerd. Een klein volume hiervan ( $500 \mu l$ ) wordt geanalyseerd om de beste destructie te kiezen. De detectielimiet is ca. 0.2 ppm drooggewicht en kan gereduceerd worden tot ca. 0.02 ppm door een collectie stap te gebruiken.

Andere analysemethoden worden toegepast, waarbij de optimalisatie reeds door anderen is uitgevoerd, zoals de bepaling van :

- $CaCO_3$
- verbrandingsverlies (organisch C)
- watergehalte
- gehalte aan Pb, Cu, Zn, Cd met AAS en ASV

Tabel 8 : Gemiddelde concentraties (in ppm) en standaardafwijking voor bulk sedimenten en de fracties kleiner dan 63 µm.

Element	NOORDZEE			SCHELDE				
	Bulk		< 63 µm gemiddelde (St.Dev.)	Bulk		< 63 µm gemiddelde (St.Dev.)		
	gemiddelde	(St.Dev.)		gemiddelde	(St.Dev.)			
K (%)	0.94	(0.40)	1.4	(0.6)	1.0	(0.3)	1.7	(0.5)
Ca (%)	5.3	(3.0)	10.2	(2.7)	5.0	(3.0)	8.5	(3.7)
Ti (%)	0.12	(0.08)	0.24	(0.09)	0.15	(0.06)	0.23	(0.09)
V	48.	(40.)	91.	(59.)	49.	(21.)	110.	(43.)
Cr	44.	(38.)	110.	(38.)	48.	(16.)	110.	(77.)
Mn	260.	(220.)	440.	(220.)	180.	(87.)	430.	(150.)
Fe (%)	0.98	(0.68)	1.5	(0.6)	0.88	(0.24)	1.7	(1.4)
Ni	6.2	(6.9)	26.	(37.)	1.9	(0.7)	14.	(39.)
Cu	8.7	(8.2)	45.	(69.)	7.9	(5.2)	17.	(11.)
Zn	59.	(58.)	99.	(45.)	51.	(31.)	110.	(63.)
Ga	3.4	(2.9)	4.5	(2.4)	2.8	(1.1)	4.6	(3.2)
As	9.4	(4.8)	12.	(7.)	7.6	(2.8)	16.	(11.)
Rb	43.	(17.)	49.	(21.)	43.	(8.)	44.	(21.)
Sr	260.	(130.)	480.	(85.)	510.	(160.)	560.	(215.)
Y	7.4	(5.2)	14.	(10.)	8.4	(3.6)	9.0	(8.8)
Pb	21.	(21.)	42.	(28.)	14.	(10.)	19.	(15.)
gewichts % <63µm	32.0	(34.2)			35.0	(26.0)		

De deeltjesgrootte distributie wordt opgesteld voor een tiental monsters. Zandstalen (fractie < 63  $\mu\text{m}$  = < 15 %) worden gevriesdroogd en vervolgens droog gezeefd. Bij slibstalen is deze behandeling niet mogelijk en moet nat gezeefd worden, waarbij gedefoniseerd water gebruikt wordt. De kleinste fractie van deze stalen (< 63  $\mu\text{m}$ ) wordt geteld met een Coulter Counter.

Uiteindelijk werden van december 1987 tot juli 1988 met de R/V Belgica 80 sediment- en 20 suspensiemonsters genomen die relevant zijn voor de problematiek over baggermaterialen.

De elementsamenstelling van de bulk en de fractie < 63  $\mu\text{m}$  worden gegeven in Tabel 9 en 10. De geanalyseerde bulkstalen kunnen in vier verschillende zones verdeeld worden met verschillende granulometrie en pollutiegraad. De stalen genomen ver van de kust bestaan allen uit grof zand met lage zware metaal concentratie. De kuststalen vormen een mengsel van zand en slib met een zware metaal concentratie 2 tot 8 maal hoger dan off-shore. Voor de zware metaal concentratie in de stalen genomen in de havens is deze verhouding ongeveer 10 tot 15. De Schelde is een zeer variabel systeem, wat inhoudt dat de concentraties in de sedimenten variëren in functie van de tijd en locatie. Dit wordt geïllustreerd door de hoge standaarddeviatie in Tabel 9. Hoofdzakelijk zijn er drie gebieden in de Schelde te identificeren (zie Figuur 7). De stalen genomen in de monding (SO1-SO4), zand- en slib-stalen, geven gemiddelde concentraties die steeds hoger liggen dan de gemiddelde concentraties van de kuststalen. In de aanpalende zone (SO7-SO9) zijn de sedimenten vergelijkbaar met deze off-shore, zowel in granulometrie als in zware metaalconcentraties. Dichter bij de hoge turbiditeitszone, die zich situeert tussen de Belgisch-Nederlandse grens en Antwerpen, varieert de zware metaalconcentratie in de sedimenten zeer sterk in de tijd en plaats en kan 100-maal de gemiddelde concentratie van de Scheldesedimenten bereiken. Deze maxima zijn echter tijdelijk.

Voor de concentraties in de fractie < 63  $\mu\text{m}$  is het onderscheid tussen kust en zee niet significant. Het valt op dat de gemiddelde concentraties in sedimenten van de Noordzee lager liggen dan deze van de havens die dan weer lager liggen dan de Schelde concentraties. Voor de bulkfracties is de volgorde echter : Noordzee < Schelde < havens, omwille van de granulometrische kenmerken.

Om de actuele pollutiegraad vast te stellen werd een vergelijking gemaakt met natuurlijke achtergrondswaarden (zie Tabel 11). Deze waarden zijn afhankelijk van de samenstelling en de granulometrie van het sediment, en ook van de sedimentatie- en omgevingsparameters. Hierdoor is het moeilijk representatieve achtergrondswaarden te vinden. De gemeten gemiddelde bulkconcentraties liggen meestal onder de achtergronds-bulkconcentraties. Dit wil echter niet zeggen dat het onderzochte gebied niet gepollueerd is, maar eerder dat relevante vergelijking niet mogelijk is, omdat de granulometrische gegevens onbekend zijn. Wanneer de fractie < 63  $\mu\text{m}$  vergeleken wordt, is de granulometrische afhankelijkheid reeds verminderd. Er kan dan vastgesteld worden dat de concentraties van de meeste elementen ver boven de achtergrondswaarden liggen. Alleen Cu en Ni vormen een uitzondering; dit werd ook door andere auteurs vastgesteld en aan een grotere remobiliseerbaarheid toegeschreven.

Tabel 9: Gemiddelde bulkconcentraties in de sedimenten,  
met standaard afwijking op het gemiddelde.

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

(\*) stalen genomen ver van de kust.

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



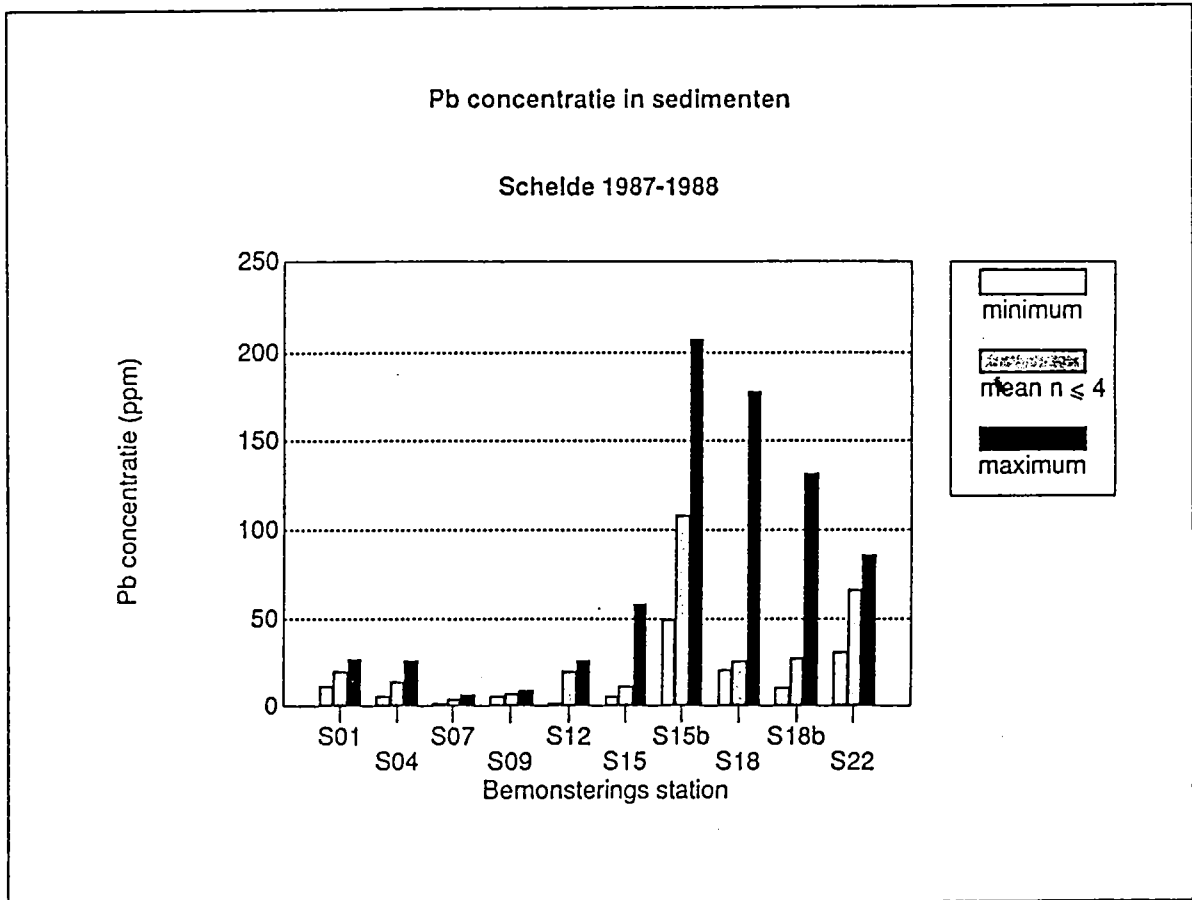
Tabel 10: Gemiddelde concentraties in de fractie < 63  $\mu\text{m}$  in de sedimenten, met standaard afwijking op het gemiddelde.

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

(\*) stalen ver van de kust

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

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



Figuur 7 : Pb concentratie in de Schelde sedimenten. Voor de andere metalen werd een vergelijkbaar verloop gevonden.

Tabel 11 : Vergelijking van de verkregen data met achtergrondwaarden gebruikt door verschillende auteurs.

Referentie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(11)	
Plaats	gennid. sedim.	Thermaikos Golf	Saronikos Golf	San Pedro Baai	Napels Baai	Hudson rivier	fossiel sedim.	Golf Venetie	Rijn	Weser	Tongestein standaard	Noordzee	Noordzee
Fractie	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	Bulk	< 63 µm	Bulk	Bulk	< 63 µm	Bulk	Bulk
Cr (ppm)	72	min max 1 43	80	min max 10 30	min max — —	—	45	18	47	52	90	min max gennid. 56 161 103	min max gennid. 7 114 18 45
Fe (%)	4.1	—	1.0	1.2 1.5	—	—	—	1.3	—	—	—	1.8 6.2 3	0.25 2.9 0.37 0.91
Ni (ppm)	52	2.9 114	—	20 50	20 80	30	46	28	—	—	68	11 65 20	1 22 2.9 6.8
Cu (ppm)	33	0.5 16	—	—	9 40	—	30	17	51	90	45	6 24 20	0.3 16 0.74 3.4
Zn (ppm)	95	1.1 30	—	—	—	—	115	60	115	147	95	69 595 145	4.5 208 9 50
Pb (ppm)	19	5.3	—	30 50	5 25	—	30	38	30	40	20	30 287 65	2 71 6 14
Cd (ppb)	0.17	—	—	1 1.5	—	2	0.3	<0.5	0.3	0.6	0.3	—	<0.005 0.7 0.03 0.2
Hg (ppb)	0.19	—	0.5	0.03 0.05	—	—	0.2	—	1.1	1.1	0.4	—	<0.005 0.8 0.02 0.14

a=off-shore  
b=kust

- (1) Salomons and Forstner, 1984
- (2) Chester and Voutsinou, 1981
- (3) Grinnis et al., 1977
- (4) Lu and Chen., 1977
- (5) Griggs and Johnson, 1978
- (6) Bower et al., 1978
- (7) Forstner and Wittmann, 1981
- (8) Donazzolo et al., 1981
- (9) Forstner and Miller., 1974
- (10) Turckian and Wedepohl, 1961
- (11) Dit werk.

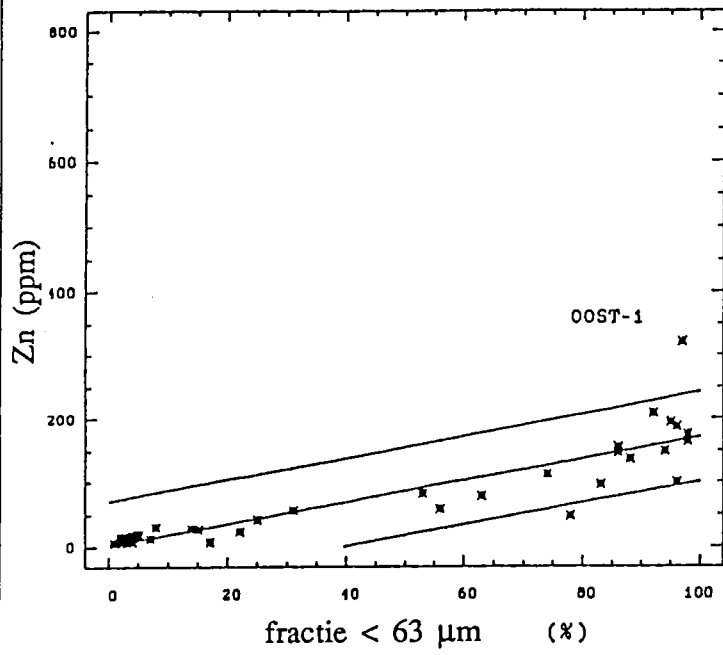
De concentratie is functie van de granulometrie van de stalen. Hoe groter de slibfractie, hoe hoger het zware metaal gehalte. Om dit effect te normaliseren wordt vaak enkel de fractie  $< 63 \mu\text{m}$  geanalyseerd. Wegens de analytische moeilijkheden met de soms zeer kleine en waarschijnlijk niet representatieve afgescheiden fractie, werd een andere methode toegepast. Er werden namelijk correlaties berekend tussen de abundantie van de slib fractie en de zware metaalconcentratie in de sedimenten. Deze correlaties zijn 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 beduidend beter en hoog genoeg om te besluiten dat vergelijkbare pollutiefactoren in het gehele gebied aanwezig zijn. Wanneer de concentraties in de Scheldestalen vergeleken worden met de verkregen regressielijnen (zie Fig. 8 voor bv. Zn), kan een tweede meer gepollueerde populatie worden geïdentificeerd. Deze stalen zijn alle gelegen in de nabijheid van de hoge turbiditeitszone aan het industriegebied rond Antwerpen.

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

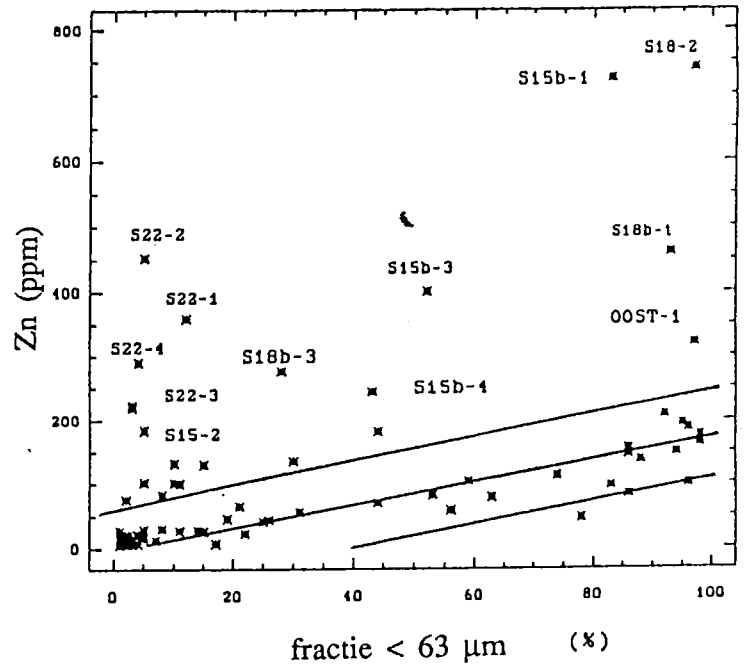
Deze resultaten worden in meer detail besproken, en de volledige referenties van Tabel 11 worden vermeld in :

"Chemical characterization of suspensions and sediments in the North Sea and Scheldt estuary" (V. Van Alsenoy, A. Van Put, P. Bernard and R. Van Grieken) in : "Progress in Belgian Oceanographic Research - 1989", (G. Pichot, Ed.), DPWB-BMM (1989), pg. 351-368 (Zie Bijlage II.34).

a. Noordzee en haven stalen.



b. alle stalen.



Figuur 8 : Totaal concentraties van Zn versus de abundantie van de fractie < 63  $\mu\text{m}$ .

#### V. PUBLICATIES VAN DE ONDERZOEKSGROEP SINDS 1985

De lijst van publicaties van onze onderzoeksgroep, die van 1985 tot 1989 verschenen, wordt hieronder weergegeven.

In de linker-marge zijn de publicaties die verband houden met milieuchemie met "M" aangeduid, en deze die handelen over het marien milieu met "MM".

De publicaties waarin expliciet naar de steun door de Geconcerteerde Actie wordt verwezen zijn weergegeven in Bijlage II. In de rechter-marge van de publicatielijst is voor deze artikelen het nummer van de bijlage onderlijnd weergegeven. Bv. II.3 verwijst naar Bijlage II.3.

- MM Characterization of individual particle types in coastal air by laser microprobe mass analysis II.1  
 F. Bruynseels, H. Storms, T. Tavares and R. Van Grieken  
 Intern. J. Envir. Anal. Chem., 23 (1985), 1-14
- MM Direct detection of sulfate and nitrate layers of samples marine aerosols by laser microprobe mass analysis  
 F. Bruynseels and R. Van Grieken  
 Atmos. Environ. 19 (1985), 1969-1970
- Microanalysis in biology and medicine : ultrastructural localization of aluminum  
 A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, R.E. Van Grieken and M.E. De Broe  
 Clinical Nephrology, 24 (1985), S58-S77.
- Laser microprobe mass analysis : a tool for evaluating histochemical staining of trace elements  
 F.L. Van De Vyver, A.H. Verbeuken, R.E. Van Grieken, M.E. De Broe and W.J. Visser  
 Clinical Chemistry, 31 (1985), 351-352.
- M Laser microprobe mass analysis : a review of applications in the life sciences II.2  
 A.H. Verbueken, F.J. Bruynseels and R.E. Van Grieken  
 Biomedical Mass Spectrometry, 12 (1985), 438-463
- Parnaiba Basin shales (Northeast Brazil)  
 J.M. Mabesoone, C.C. Farias, R. Van Grieken, P.J. Duarte, A. Delgado and E.M.P. Freira  
 An.Acad. Brasil. Cienc., 57 (1985), 481-495
- Influence of sample thickness, excitation energy and geometry of particle size effects in XRF  
 P. Van Dyck, A. Markowicz and R. Van Grieken  
 X-Ray Spectrometry, 14 (1985), 183-187
- MM Chemical composition of atmospheric aerosols sampled worldwide  
 R. Van Grieken, W. Maenhaut and J.W. Winchester  
 National Geographic Society Research Reports, 20 (1985), 791-798
- Matrix effects and analysis of biological material by spark source mass spectrometry  
 L. Vos and R. Van Grieken  
 Z. Anal. Chem., 321 (1985), 32-36.
- MM Loss of particulate organic matter in estuaries as exemplified by the Ems and Gironde estuaries  
 D. Eisma, P. Bernard, J.J. Boon, R. Van Grieken, J. Kalf and W.G. Mook  
 Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg, 58 (1985), 397-412,  
 (SCOPE/UNEP Sonderband, Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers)

- M Preliminary studies of the geochemistry of the Cauvery river basin  
V. Subramanian, L. Van't dack and R. Van Grieken  
Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.), 94 (1985), 99-110
- M Investigation of heterogeneous reactions of PAH's on particle surfaces using laser microprobe mass analysis II.3  
R. Niessner, D. Klockow, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Int. J. Environ. Anal. Chem., 22 (1985), 281-295
- Bremsstrahlung background in electron probe X-ray microanalysis of thin films  
A.A. Markowicz, H.M. Storms and R.E. Van Grieken  
Anal. Chem., 57 (1985), 2885-2889
- Skin penetration of minerals in psoriatics and guinea-pigs bathing in hypertonic salt solutions  
J. Shani, S. Barak, D. Levi, M. Bari, E.R. Schlesinger, H. Robberecht, R. Van Grieken and W.W. Avrach  
Pharmacol. Res. Comm., 17 (1985), 501-512.
- M Chemical composition of river sediments from the Indian sub-continent  
V. Subramanian, L. Van't dack and R. Van Grieken  
Chemical Geology, 48 (1985), 271-279.
- Increased erythrocyte glutathione peroxidase activity in psoriatics consuming high-selenium drinking water at the Dead-Sea psoriasis treatment center  
J. Shani, T. Livshitz, H. Robberecht, R. Van Grieken, N. Rubinstein, and Z. Even-Paz  
Pharmacol. Res. Comm., 17 (1985), 479-488.
- M Metal and selenium distributions in soil and grass in Belgium : environmental and toxicological aspects  
H. Robberecht, H. Deelstra, D. Vanden Berghe and R. Van Grieken  
Proceedings of the Int. Symposium on Health Effects and Interactions of Essential and Toxic Elements in Nutrition Research, Suppl. I, 1985, M. Abdulla, B.M. Nair and R.K. Chandra, Eds., Pergamon Press, N.Y. (1985), S612-S613.
- M Trace analysis of environmental samples by X-ray emission spectroscopy  
R.E. Van Grieken and J.J. LaBrecque  
Chapter in "Trace Analysis, vol. 4", J.L. Lawrence, Ed., Academic Press Inc., New York, (1985), 101-183.
- Multi-element trace analysis of geothermal waters : problems characteristics and applicability  
R. Vandelannoote, W. Blommaert, L. Van't dack, R. Van Grieken and R. Gijbels  
Proceedings of the Symposium on Instrumental Multi-Element Analysis B. Sansoni, Ed., VCH, (1985), 523-527



Evaluation of different techniques used to determine aluminium in patients with chronic renal failure  
 W.J. Visser, F.L. Van de Vyver, A.H. Verbueken, P. D'Haese, A.B. Bekaert, R.E. Van Grieken, S.A. Duursma and M.E. De Broe  
 Proceedings of the EULEP Symposium on Metals in Bone. N.D. Priest, Ed. MTP Press Ltd, Lancaster (1985), 433-441.

Experimental weathering studies of igneous rocks (alkali-granite, granodiorite, gabbro and granite) and sedimentary gneiss under hydrothermal conditions  
 L. Van't dack, J.-M. Beusen, T. Claesson, R.A.M. Vandelannoote, R.E. Van Grieken and R. Gijbels  
 Geothermal Resources Council Transactions, 9. Part I (1985), 363-368

- MM Chemical characterization of individual aerosol particles from remote and polluted marine air II.4  
 F. Bruynseels, H. Storms and R. Van Grieken  
 Proceedings of the Symposium Progress in Belgian Oceanographic Research 1985, R. Van Grieken and R. Wollast, Eds., University of Antwerp, Antwerp (1985), 178-187
- MM Study of individual estuarine suspension particles by automated electron-probe X-ray microanalysis II.5  
 P. Bernard, R. Van Grieken and D. Eisma  
 ibidem , 160-169
- M Effect of pollution on sandy limestones of a historical cathedral in Belgium  
 E. Keppens, E. Roekens and R. Van Grieken  
 Proceedings of the Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, G. Felix, Ed., Presses Polytechniques Romandes, Lausanne (1985), 499-507.
- MM Chemical characterization of airborne particulate matter above the North Sea II.6  
 F. Bruynseels, H. Storms and R. Van Grieken  
 Proceedings of the 5th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Vol. 1, T.D. Lekkas, Ed. (1985), 189-191.
- M Stof: begrippen, bronnen en analysemethoden  
 R. Van Grieken  
 Verslagboek Vlaamse Universitaire Studiedagen voor Arbeidsgeneeskunde 1985, Vlaamse Wetenschappelijke Vereniging voor Arbeidsgeneeskunde, 1-18.
- Geoquimica dos microclásticos da Bacia do Parnaíba  
 J.M. Mabeoone, P.J. Duarte, R. Van Grieken, A. Delgado and E.M.P. Freire  
 Fanerozoico Nordeste, Serie D. 1 (1985), 30-31.  
 Trace element geochemistry in thermal waters from the Eastern Pyrenees  
 R. Gijbels and R. Van Grieken  
 CEC-Publication, EUR-9789 en MF, 1985, 312 pg.

- MM Progress in Belgian oceanographic research  
R. Van Grieken and R. Wollast, Ed.,  
Proceedings of Symposium, Brussels, 3-5 March 1985.  
University of Antwerp, Antwerp, 1985, 479 pg.
- M Milieuverontreiniging  
R. Van Grieken  
in "Veiligheid en Gezondheid bij de Arbeid". 7de uitgave.  
Provinciaal Veiligheidsinstituut, Antwerpen (1985) 558-562
- The determination of barium, lanthanum, cerium and neodymium in  
lateritic materials by various energy-dispersive X-ray fluorescence  
techniques  
J.J. LaBrecque, J.M. Beusen and R.E. Van Grieken  
X-Ray Spectrom., 15 (1986), 13-18
- Hydrogeochemistry in the zinc-lead mining district of "Les Malines"  
(Gard, France)  
B. Bosch, M. Leleu, P. Oustriere, C. Sarcia, J.-F. Sureau, W. Blommaert,  
R. Gijbels, A. Sadurski, R. Vandelannoote, R. Van Grieken and L. Van't dack  
Chemical Geology, 55 (1986), 31-44
- Heterogeneity effects in direct XRF analysis of traces of  
heavy metal preconcentrated on polyurethane foam sorbents  
Sz. Török, T. Braun, P. Van Dyck and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrometry, 15 (1986), 7-11.
- MM Classification of estuarine particles using automated II.7  
electronmicroprobe analysis and multivariate techniques  
P. Bernard, R. Van Grieken and D. Eisma  
Environmental Science & Technology : 20 (1986), 467-473
- Laser microprobe mass analysis (LAMMA) to verify the aluminon staining  
of bone  
A.H Verbeuken, F.L. Van de Vyver, W.J. Visser, R.E. Van Grieken and  
M.E. De Broe  
Stain Technol., 61 (1986), 287-294
- A simple absorption correction for electron probe X-ray  
microanalysis of bulk samples  
A. Markowicz, H. Storms and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrometry, 15 (1986), 115-119
- Evaluation of an equation for Bremsstrahlung background in  
electron-probe X-ray microanalysis of composite samples  
A. Markowicz, H. Storms and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrometry, 15 (1986), 131-133
- Monte Carlo simulation of backscattered peaks in secondary-ion II.8  
target energy dispersive X-ray spectra  
P. Van Dyck, Sz. Török and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrometry, 15 (1986), 231-238

- Analysis of lateritic material from Cerro Impacto by instrumental neutron activation employing a low-energy photon semiconductor and a high-energy Ge(Li)-detector  
J.J. LaBrecque, J.M. Beusen and R.E. Van Grieken  
Applied Spectroscopy, 40 (1986), 140-144
- MM Internal mixture of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols. II.9  
M.O. Andreae, R.J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken and W. Maenhaut  
Science, 232 (1986), 1620-1623
- Laser microprobe mass analysis (LAMMA) to study lead intoxication at the subcellular level  
D.F. Vandeputte, A.H. Verbueken, W.A. Jacob and R.E. Van Grieken  
Acta Pharmacol. Toxicol., 59, supplement VII (1986), 617-619
- Energy-dispersive X-ray spectrometry : present state and trends II.10  
R. Van Grieken, A. Markowicz and Sz. Török  
Fresenius Z. Anal. Chem., 324 (1986), 825-831
- M Determination of trace metals in rain water by differential pulse stripping voltammetry II.11  
L. Vos, Z. Komy, G. Reggers, E. Roekens and R. Van Grieken  
Anal. Chim. Acta, 184 (1986), 271-280
- M Enhancement effect in X-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness II.12  
P.M. Van Dyck, Sz.B. Török and R.E. Van Grieken  
Anal. Chem., 58 (1986), 1761-1766
- X-ray spectrometry (invited biannual review 1984-1985) II.13  
A.A. Markowicz and R.E. Van Grieken  
Rev. Anal. Chem., 58 (1986), 279R-294R
- MM Nitric acid interaction with marine aerosols samples by impaction II.14  
Ph. Otten, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Bull. Soc. Chim. Belg., 95 (1986), 447-453
- Absorption correction in electron probe X-ray microanalysis of thin films II.15  
A.A. Markowicz, H.M. Storms and R.E. Van Grieken  
Anal. Chem., 58 (1986), 1282-1285
- Recombination reactions and geometry effects in laser microprobe mass analysis studied with <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C bilayers  
F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Int. J. Mass Spectrom. & Ion Proc., 74 (1986), 161-177
- MM Radiochemical study of Cd, Co and Eu-coprecipitation with iron hydroxide in seawater II.16  
R. Chakravorty and R. Van Grieken  
Microchim. Acta, III (1986), 81-87

- M Characterization of air particulate matter by X-ray, Raman and mass spectrometric techniques  
R. Van Grieken and F. Adams  
"Chemistry of the Multiphase Atmospheric Systems". W. Jaeschke, Ed., NATO Advanced Study Institute Series nr. G : Ecological Sciences, Vol. 6 , Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1986), 57-89
- M Analytical electron microscopy of single particles II.17  
A. Markowicz, B. Raeymaekers, R. Van Grieken and F. Adams  
"Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles", K.R. Spurny, Ed., Ellis Horwood Ltd., Chicester (1986), 173-197
- Application of laser microprobe mass analysis (LAMMA) to problems in nephrology  
A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, W.J. Visser, M.E. De Broe and R.E. Van Grieken  
Advances in Mass Spectrometry 1985, J.F.J. Todd, Ed., John Wiley and Sons Ltd., New York (1986), 987-988
- M Chemical characterisation of weathering crust and run-off water for a deteriorated limestone cathedral  
E. Roekens, L. Leysen, R. Van Grieken and Z. Komy  
Proceedings of the 2nd International Colloquium on Material Science and Restoration, F.M. Wittmann, Ed., Technische Akademie, Esslingen, (1986), 487-489
- M Anorganische sporenanalyse voor milieuonderzoek  
R. Van Grieken  
Onderzoek en Verslagboek Studiedag Dienstverlening in Vlaanderen, VCV-KVIV (1986), VII.1 - VII.7
- MM Reaction of marine aerosols with HNO<sub>3</sub> vapour studied by single particle analysis.  
Ph. Otten, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Proceedings of the 1985 CEE Workshop on Aerosols and Acid Deposition, 67-71
- MM LAMMA analysis of inorganic ammonium compounds in individual marine aerosol particles  
Ph. Otten, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Proceedings of the 3rd Laser Microprobe Mass Spectrometry Workshop, University of Antwerp, Antwerp, (1986), 159-163
- Identification of inorganic and organic microliths in kidney sections by laser microprobe mass analysis (LAMMA)  
A. Verbueken, G. Verpooten, E. Nouwen, M. De Broe and R. Van Grieken  
ibidem, 207-212
- M Preliminary LAMMA investigations on healthy and acid rain affected spruce needles.  
C. Goossenaerts, A. Verbueken and R. Van Grieken  
ibidem, 91-93

Recombination reactions and geometry effects in laser microprobe mass analysis studied with  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  bilayers.

F. Bruynseels and R. Van Grieken  
ibidem, 31-34

Localisation of lead in tissues of poisoned rats by laser microprobe mass analysis (LAMMA)

D. Vandeputte, A. Verbueken, W. Jacob, M. De Broe and R. Van Grieken  
ibidem, 191-194

- MM Characterisation of individual suspension particles in the Ems estuary II.18  
P.C. Bernard, R.E. Van Grieken and D. Eisma  
Proceedings of the 3rd International Symposium on River Sedimentation, S.Y. Wang, H.W. Shen, L.Z. Ding, Eds., University of Mississippi, (1986), 488-496

Laser microprobe mass analysis (LAMMA) of parathyroid glands from dialysis patients

A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, E.J. Nouwen, F. Roels, M.E. De Broe and R.E. Van Grieken  
"Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology", P. Bratter and P. Schramel, Eds., De Gruyter & Co., Berlin, Vol. 4 (1986), 443-450

- MM Effects of alkaline aluminate waste dumping of seawater chemistry II.19  
R. Vandelannoote, L. Van't dack and R. Van Grieken  
Marine Environmental Research, 21 (1987), 275-285

Applications of laser microprobe mass analysis in medicine

A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, M.E. De Broe and R.E. Van Grieken  
CRC Critical Reviews of Clinical Laboratory Science, 24 (1987), 263-285

- M Gevolgen van luchtverontreiniging op historische gebouwen  
E. Roekens en R. Van Grieken  
Ons Erfdeel, 30 (1987), 361-366

Radio-isotope neutron activation analysis for vanadium, manganese and tungsten in alloy steel

S.M. Lins Galdino, C. Costa Dantas and R. Van Grieken  
Anal. Chim. Acta, 196 (1987), 337-343

- M Composition and size of individual particles from a gold mine atmosphere  
H.J. Annegarn, H. Storms, R.E. Van Grieken and P.A. Booth-Jones  
Mining Science and Technology, 5 (1987), 111-119

- M A study on the weathering of a historical building  
L. Leysen, E. Roekens, Z. Komy and R. Van Grieken  
Anal. Chim. Acta, 19 (1987), 247-255

- MM Study of inorganic ammonium compounds in individual marine aerosol particles by laser microprobe mass spectrometry II.20  
Ph. Otten, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
Anal. Chim. Acta, 195 (1987), 117-124
- Identification of inorganic and organic microliths in kidney sections by laser microprobe mass spectrometry  
A.H. Verbueken, R.E. Van Grieken, M.E. De Broe and R.P. Wedeen  
Anal. Chim. Acta, 195 (1987), 97-115
- M Transport and fractionation of Pb in river sediments from the Indian sub-continent  
V. Subramanian, R. Van Grieken and L. Van't dack  
Journal of the Geological Society of India, 30 (1987), 217-226
- M Classification of suspended particles in deposition samples and run-off water samples from a limestone cathedral  
L.A. Leysen, E.J. Roekens, H. Storms and R. Van Grieken  
Atmospheric Environment, 21 (1987), 2425-2433
- M Electron probe micro-analysis and laser microprobe mass analysis of material, leached from a limestone cathedral  
L.A. Leysen, J.K. De Waele, E.J. Roekens and R.E. Van Grieken  
Scanning Microscopy, 1 (1987), 1617-1630
- The use of laser microprobe mass analysis (LAMMA) for localizing multiple elements in soft and hard tissues  
A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, W.J. Visser, F. Roels, R. Van Grieken and M.E. De Broe  
Biological Trace Element Research, 13 (1987), 397-416
- M Heavy metals distribution in the sediments of Ganges and Brahmaputra rivers  
V. Subramanian, R. Van Grieken and L. Van't dack,  
Environ. Geol. Water Sci., 9 (1987), 93-103
- M Effecten van luchtverontreiniging op historische gebouwen  
L. Leysen, E. Roekens and R. Van Grieken  
Verslagboek Studiedag Energie en Milieu  
Koninklijke Vlaamse Ingenieursvereniging, Antwerpen (1987), 12 pg
- M Detection of ammonia compounds at the single particle level  
Ph. Otten, S. Rajsic and R. Van Grieken  
Proceedings of the 1987 EURASAP Symposium on Ammonia and Acidification, W.A.H. Asman and H.S.M.A. Diedereren, Eds..  
National Institute of Public Health and Environmental Hygiene, Bilthoven (1987), 83-85
- Localisation of lead and fluoride in cultured tooth germs by laser microprobe mass analysis (LAMMA)  
D. Vandeputte, P. Ameloot and R. Van Grieken  
in "Trace Elements in Human Health and Disease", WHO Environmental Health Series, nr 20, WHO, Copenhagen (1987), 90-93

- M Individual particle analysis by automated EPMA for the improvement of source apportionment for remote aerosols.  
H. Storms, P. Artaxo, F. Bruynseels and R. Van Grieken  
"Microbeam Analysis - 1987", R.H. Geiss, Ed., San Francisco Press., San Francisco (1987), 343-345
- M LAMMA-study of aerosol samples collected in the Amazon basin  
F. Bruynseels, P. Artaxo, H. Storms and R. Van Grieken  
ibidem, 365-358
- M A microanalytical study of green and necrotic needle tissue  
C.H. Goossenaerts, A.H. Verbueken, W.A. Jacob, H.J. Van Praag and R.E. Van Grieken  
in "Direct Effects of Dry and Wet Deposition on Forest Ecosystems Particularly Canopy Interactions", CEC Air Pollution Research Report EUR-11264, CEC, Brussels (1987), 224-234
- Laser microprobe mass analysis : characteristics and applications  
R. Van Grieken, A. Verbueken, F. Bruynseels, D. Vandeputte, C. Goossenaerts, L. Leysen, Ph. Otten and L. Wouters  
in "Analytik-treffen 1986". Proceedings of the Conference of Analytical Atomic Spectroscopy, Karl-Marx Universiteit Leipzig, (1987). 208-222
- M Weathering products and surface recession rates for sandy limestones exposed to air pollution  
E. Roekens, C. Van Raemdonck, L. Leysen, R. Chakravorty and R. Van Grieken  
in "Acid Rain : Scientific and Technical Advances", R. Perry, R.M. Harrison, J.N.B. Bell and J.N. Lester, Eds., Selper Ltd., London (1987), 707-714.
- M Quantitative assessment of source contributions to particulate matter air pollution in Santiago de Chile  
C.M. Rojas, P. Artaxo and R. Van Grieken, Proceedings of the "Segundo Simposio Nacional de Fisica Experimental y Aplicada" in : Contribuciones Cientificas y tecnologicas, (1987), 116-118.
- M Depth profiles of the aerosol deposition in cellulose ester air filters using secondary ion mass spectrometry  
C.M. Rojas, D. Goossens and R.E. Van Grieken  
ibidem, 56-58.
- M Analysis of individual environmental particles  
R. Van Grieken, P. Artaxo, P. Bernard, F. Bruynseels, Ph. Otten, H. Storms, A. Van Put and L. Wouters  
Proceedings of the Second Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, pg. 160.
- M Luchtverontreiniging en historische gebouwen  
E. Roekens, L. Leysen and R. Van Grieken  
Leefmilieu, 10/2 (1987) 42-48

- M Ionchromatografie toegepast in de milieuchemie  
E.J. Roekens, Ph.M. Otten and R.E. Van Grieken  
Chemie Magazine, (oktober 1987) 19-27
- M La chromatographie d'ions appliquée à la chimie de l'environnement  
E.J. Roekens, Ph.M. Otten and R.E. Van Grieken  
Chimie, (octobre 1987) 15-18
- M Chemische effecten van luchtverontreiniging op historische gebouwen  
E.J. Roekens, L.A. Leysen and R.E. Van Grieken  
Chemie Magazine, (november 1987) 24-28
- M Inorganic nitrogen speciation in single micrometer-size particles by laser microprobe mass analysis II.21  
F. Bruynseels, Ph. Otten and R. Van Grieken  
J. Anal. Atomic Spect., 3 (1988), 237-240
- M Analysis of rain water by a differential pulse stripping voltammetry in nitric acid medium II.22  
Komy, E. Roekens and R. Van Grieken  
Anal. Chim. Acta, 204 (1988), 179-187
- MM Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coast and the Scheldt estuary II.23  
M.F.D. Araujo, P.C. Bernard and R.E. Van Grieken  
Marine Pollution Bulletin, 19 (1988), 269-273
- M Heavy metals in the Ganges estuary  
V. Subramanian, P.K. Jha and R. Van Grieken  
Marine Pollution Bulletin, 19 (1988), 290-293
- X-ray spectrometry (invited bianual review 1986-1987)  
A.A. Markowicz and R.E. Van Grieken  
Rev. Anal. Chem., 60 (1988), 28R-42R
- M Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin  
P. Artaxo, H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken and W.Maenhaut  
J. Geophys. Research, 93 (1988), 1605-1615
- M Chemistry of precipitation near a limestone building  
E. Roekens, Z. Komy, L. Leysen, P. Veny and R. Van Grieken  
Water, Air and Soil Pollution, 38 (1988), 273-282.
- Localisation of aluminium in tissues  
A.H. Verbueken, F.L. Van de Vyver, E.J. Nouwen, R.E. Van Grieken and M.E. De Broe  
Contributions to Nephrology, 64 (1988), 124-133.
- MM Characterisation of individual estuarine and marine particles II.24  
by LAMMA and EPXMA  
L. Wouters, P. Bernard and R. Van Grieken  
Intern. J. Environm. Anal. Chem., 34 (1988), 17-29.



- M A microanalytical study of gills of aluminium-exposed rainbow trout (*Salmo Gairdneri*)  
C. Goossenaerts, R. Van Grieken, W. Jacob, H. Witters and O. Vanderborcht  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 34 (1988), 227-237.
- MM Characterization of North Sea aerosols by individual particle analyses II.25  
F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken and L. Van der Auwera  
Atmospheric Environment, 22 (1988), 2593-2602.
- M Discrimination between coprecipitated and absorbed lead on individual calcite particles using laser microprobe mass analysis II.26  
L.C. Wouters, R.E. Van Grieken, R.W. Linton and C.F. Bauer  
Anal. Chem, 60 (1988), 2218-2220.
- Laser microprobe mass spectrometry II.27  
A.H. Verbeuken, F.J. Bruynseels, R. Van Grieken and F. Adams  
in "Organic Mass Spectrometry", F. Adams, R. Gijbels and R. Van Grieken, Eds., John Wiley & Sons, New York (1988), 173-256
- M Single particle analysis of suspended matter from the water environment.  
R. Van Grieken, P. Bernard, A. Van Put and L. Wouters  
Proceedings of the Symposium "Procedura di Analisis di Materiali Argillosi"  
ENEA, S. Teresa (1988), 41-51.
- M Characterization of individual environmental particles II.28  
R. Van Grieken, P. Artaxo, P. Bernard, F. Bruynseels, Ph. Otten  
H. Storms and Ch. Xhoffer  
in "Chemistry for Protection of the Environment - 1987", L. Pawlowski, E. Mentasti, W.J. Lacy and C. Sarzanini, Eds., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1988), 307-316.
- M Microcatchment study of the weathering of Balegem and Massengis limestones  
G.J. Vleugels, E.J. Roekens and R.E. Van Grieken  
Proceedings of the 6th International Colloquium of Material Science and Restoration, Nicolas Copernicus University Press Department, Torun, Poland, pg. 67-73.
- M Weathering of Maastricht limestone used in the construction of historical buildings in Limburg, Belgium  
E. Roekens, L. Leysen, E. Stulens, J. Philippaerts and R. Van Grieken  
ibidem, pg. 90-98.
- M A composicao elementar e as fontes de aerossóis na Antartica  
P. Artaxo, F. Andrade, A. Setzer, W. Maenhaut and R. Van Grieken  
Anais do I Seminario sobre Ciencias Atmosfericas e Espaciais do Programma Antartica Brasileiro, USP, Sao Paulo (1988), 1-11.
- Absorption correction in EDXRF using filtered radiation for samples of intermediate thickness via the coherent/incoherent scattered X-rays  
M.F. Araujo, P. Van Espen and R. Van Grieken in "X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics", J. Gomes Ferreira and M. Teresa Ramos, Eds., Plenum Press, New York-London (1988), 405.

Photon induced X-ray emission and multivariate techniques  
C.M. Rojas, P.C. Artaxo and R. Van Grieken  
ibidem, 406.

Inorganic mass spectrometry  
F. Adams, R. Gijbels and R. Van Grieken, Eds  
John Wiley & Sons, Inc., New York (1988), 404 pg.

- M Verwering van historische gebouwen door luchtverontreiniging.  
De Sint-Romboutskathedraal in Mechelen  
E. Roekens, L. Leysen, R. Van Grieken en E. Keppens  
Monumenten & Landschappen, 7/1 (1988), 33-40.
- M The elemental distribution of sediments in the Krishna River, India  
R. Ramesh, V. Subramanian, R. Van Grieken and L. Van't dack  
Chemical Geology, 74 (1989), 331-341.
- M Air-pollution-induced chemical decay of a sandy-limestone  
cathedral in Belgium  
L. Leysen, E. Roekens and R. Van Grieken  
Science of the Total Environment, 78 (1989), 263-277.
- M Rates of air pollution induced surface recession and material loss  
for a cathedral in Belgium  
E. Roekens and R. Van Grieken  
Atmospheric Environment, 23 (1989), 271-277.
- MM Determination of methanesulfonic acid and non sea-salt sulfate II.29  
in single marine aerosol particles  
L.N. Kolaitis, F.J. Bruynseels, R.E. Van Grieken and M.O. Andreae  
Environmental Science and Technology, 23 (1989), 236-240.
- M Sulphite and sulphate concentrations in weathering products  
of sandy limestone and in deposition samples  
E. Roekens, C. Bleyen and R. Van Grieken  
Environm. Pollut., 57 (1989), 289-298.
- Evaluation of the Armstrong-Buseck correction for automated II.30  
electron probe X-ray microanalysis of particles  
H.M. Storms, K.H. Janssens, Sz.B. Török and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrom., 18 (1989), 45-52.
- MM Geochemical composition of suspended matter from the Baltic Sea II.31  
1. Results of individual particle characterisation by  
automated electron microprobe  
P.C. Bernard, R.E. Van Grieken and L. Brüggmann  
Marine Chemistry, 26 (1989), 155-177.
- Preconcentration and XRF-determination of heavy metals in hair from  
Sudanese populations  
M.A.H. Eltayeb and R.E. Van Grieken  
J. Radioanal. Nucl. Chem., 131 (1989), 329-340.

Ultrastructural localisation on aluminium in liver of aluminium maltol-treated rabbits by laser microprobe mass analysis  
D. Vandeputte, J. Savory, R.E. Van Grieken, W.A. Jacob, R.L. Bertholf and M.R. Wills  
Biomed. & Environm. Mass Spectr., 18 (1989), 598-602.

Theoretical evaluation of the effective alpha and De Jongh approaches in X-ray fluorescence analysis of geological materials in borax glass beads II.32  
L.M. Muia and R. Van Grieken  
X-Ray Spectrometry, 18 (1989), 259-262.

M Penetration of atmospheric aerosol during collection in cellulose filters, studied by secondary ion mass spectrometry II.33  
C.M. Rojas, D. Goossens and R. Van Grieken  
J. of Aerosol Sci., 20, (1989), 569-574.

Characterization of the spheruliths present in primary atypical bandkeratopathy using laser microprobe mass analysis  
D.F. Vandeputte, R.E. Van Grieken, B.J.J. Foets and L. Misotten  
Biomed. & Environm. Mass Spectrometry, 18 (1989), 753-756.

MM Characterization of airborne particulate matter collected over the North Sea  
C.M. Rojas, Ph.M. Otten and R. Van Grieken  
J. of Aerosol Sci., 20 (1989), 1257-1260.

M Application of electron energy loss spectroscopy to aerosols  
Ch. XW. Jacob and R. Van Grieken  
J. of Aerosol Sci., 20 (1989), 1617-1619.

MM Chemical characterization of suspensions and sediments in the North Sea and Scheldt estuary II.34  
V. Van Alsenoy, A. Van Put, P. Bernard and R. Van Grieken  
in "Progress in Belgian Oceanographic Research - 1989", G. Pichot, Ed., Prime Minister's Services of Science Policy Office & Ministry of Public Health and Environment, Brussels (1989), pg. 351-368.

MM Chemical composition, source identification and quantification of the atmospheric input into the North Sea II.35  
Ph. Otten, H. Storms, Ch. Xhoffer and R. Van Grieken  
ibidem, pg. 413-422.