

Universiteit Antwerpen
Universitaire Instelling Antwerpen
Departement Scheikunde

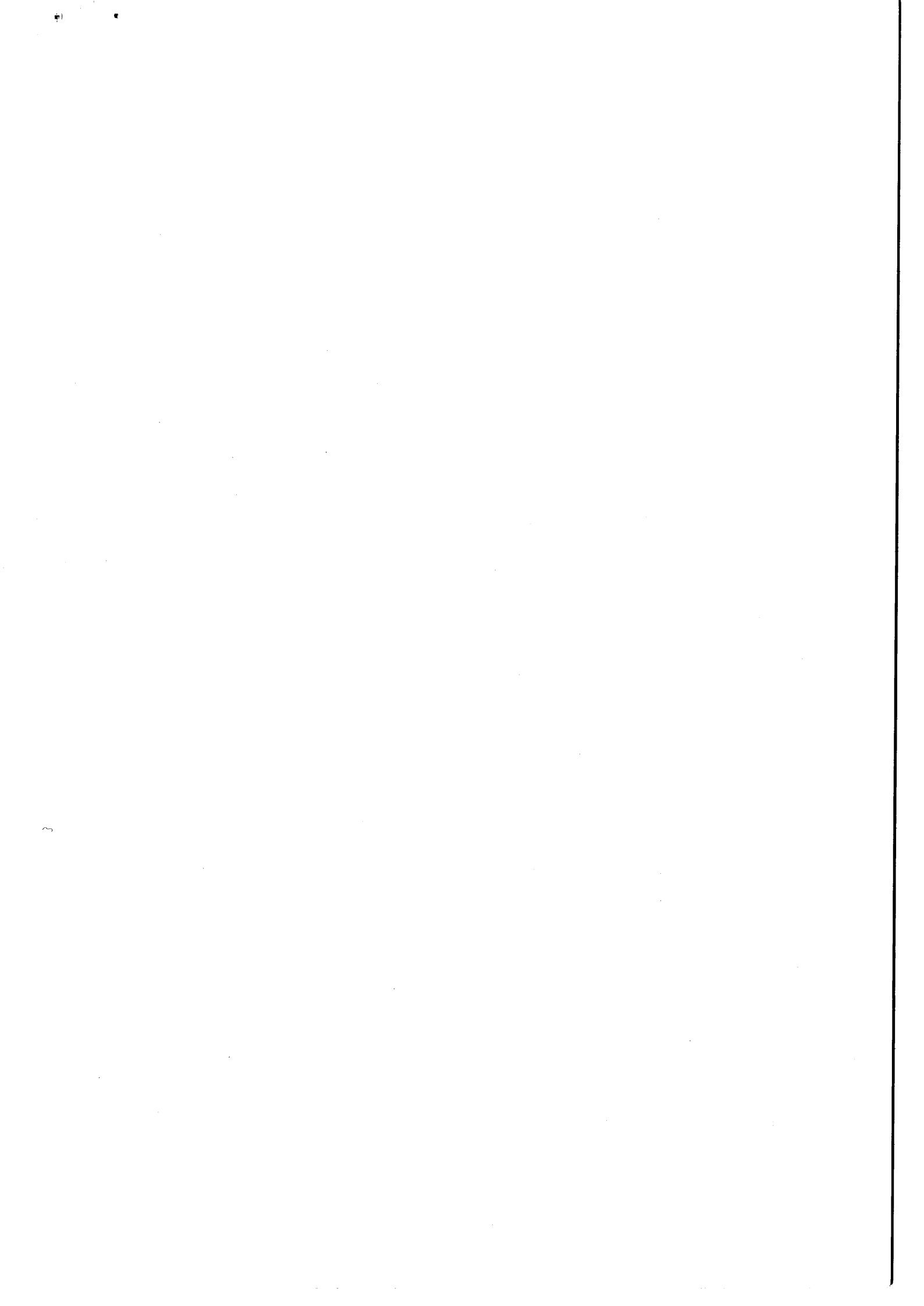


Eindverslag
Studie van de geochemische cycli van particulaire zware metalen en
organische micropolluenten in het Noordzeemilieu
Oktober 1992- september 1996

R. Van Grieken, promotor
W. Jambers
L. De Bock
K. Torfs
K. Gysels
J. Injuk
H. Struyf
S. Hoornaert
H. Van Malderen

Eindverslag in het kader van het Impulsprogramma Zeewetenschappen, voor rekening van de
Belgische Staat - Diensten van de Eerste Minister - Federale Diensten voor Wetenschappelijke,
Technische en Culturele Aangelegenheden
(contract MS/06/050)

Oktober 1996



Universiteit Antwerpen
Universitaire Instelling Antwerpen
Departement Scheikunde



Eindverslag

**Studie van de geochemische cycli van particulaire zware metalen en
organische micropolluenten in het Noordzeemilieu**

Oktober 1992- september 1996

R. Van Grieken, promotor
W. Jambers
L. De Bock
K. Torfs
K. Gysels
J. Injuk
H. Struyf
S. Hoornaert
H. Van Malderen

Eindverslag in het kader van het Impulsprogramma Zeewetenschappen, voor rekening van de
Belgische Staat - Diensten van de Eerste Minister - Federale Diensten voor Wetenschappelijke,
Technische en Culturele Aangelegenheden
(contract MS/06/050)

Oktober 1996

Deel I:
Administratief verslag



Inhoudstafel

1. Personeel	1
2. Samenvatting van het wetenschappelijk onderzoek	5
3. Administratieve aspecten	9



1. Personeel

Volgende navorsers werden voltijds of deeltijds bezoldigd ten laste van dit project:

- Wendy JAMBERS

*Electronen-probe X-stralen micro-analyse (EPXMA) van individuele suspensiepartikels in zeewater en in regenwater; opstellen van "Quality Assurance Report"; ontwikkeling van scanning transmissie electronen microscopie en electronen diffractie voor sub-micrometer partikels; voorbereiding van bemonsteringscruises; participatie in alle Belgica-cruises; coördinatie voor jaarverslagen en eindverslag; voorbereiding Belgica-tentoonstelling.

*Periode: oktober 1992-september 1996 (januari 1993-september 1993 en oktober 1994-september 1996: bezoldiging ten laste van dit project; oktober 1992-december 1992 en oktober 1993-september 1994: vrijwillig medewerker).

- Hans VAN MALDEREN

*Optimalisatie van verwerking van EPXMA data; toepassing van EPXMA voor marine aërosolen; verwerking van resultaten van aërosoldeeltjes die chroom, lood en/of zink bevatten; optimalisatie van aërosolanalyse door heroplossingsvoltammetrie (ASV); participatie in Belgica-cruise in februari 1993. Dhr. Van Malderen schreef na zijn medewerking aan het project zijn doctoraatsverhandeling die succesvol werd verdedigd op 11 september 1995 en werkt vanaf 15 september 1995 vast in een Belgisch bedrijf voor milieuconsulting.

*Periode: oktober 1992- juni 1994 (oktober 1992-december 1993: bursaal extern fonds; januari 1994-juni 1994: bezoldiging ten laste van dit project).

- Herbert STRUYF

*Ontwikkeling en optimalisatie van "Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry" (FT-ICR-MS) of "Fourier-tranform lasermicroprobe massspectrometrie" (FT-LMMS) voor partikels. Dhr. Struyf schreef na zijn medewerking aan het project zijn doctoraatsthesis die succesvol werd verdedigd op 16 april 1996 en is thans werkzaam in een onderzoekslaboratorium.

*Periode: oktober 1992-december 1994 (oktober 1992-september 1993: bursaal extern fonds; januari 1994-december 1994: bezoldiging ten laste van dit project).

- Karlien TORFS

*EPXMA en X-stralen fluorescentie analyse van marine aërosolen; optimalisatie van aërosolanalyse door ionenchromatografie; optimalisatie van secondaire ionen massa spectrometrie (SIMS) voor aërosolen.

*Periode: januari 1993-september 1993 en juli 1996-september 1996

Daarnaast leverden de volgende onderzoekers deeltijdse of voltijdse medewerking aan dit project:

-Lieve DE BOCK

*Optimalisatie van Fourier-transform infrarood analyse (FT-IR); toepassing van EPXMA en STEM van marine aërosolen; optimalisatie van aërosolbemonstering; optimalisatie van verwerking van EPXMA of SEM-EDX data; participatie in 5 Belgica-cruises.

*Periode: oktober 1992-september 1996 (IWONL en IWT-bursaal).

- Jasna INJUK

*Literatuurstudie over de concentratie en depositie van zware metalen boven de Noordzee; optimalisatie van aërosolbemonstering; optimalisatie van "total-reflection" X-stralen fluorescentie (TXRF) analyse voor milieumonsters; scanning proton microprobe (SPM) analyse van Noordzee-aërosolen; metingen van aërosolconcentraties vanop een vast station in Blankenberge; berekening van atmosferische depositiefluxen. Tijdens haar medewerking aan het project schreef Mevr. Injuk tevens haar doctoraatsthesis over marine aërosolen die succesvol werd verdedigd op 25 april 1995.

*Periode: oktober 1992-juni 1996 (bursaal extern fonds).

- Boris TREIGER, gastprofessor uit Kirovograd, Ukraine

*Verwerking van EPXMA- en SPM-gegevens voor marine aërosolen; ontwerpen van software voor de verwerking van data van deeltjesanalyse en in het bijzonder de analyse van milieupartikels; berekening van coagulatie tussen zeezoutaërosolen en vliegasaërosolen. Sinds maart 1996 is Dhr Treiger werkzaam bij een electronica multinational in België.

*Periode: oktober 1992-mei 1993 en oktober 1993-februari 1996 (gastprofessor NFWO en UIA).

- Igor BONDARENKO, gastprofessor uit Kirovograd, Ukraine

*Verwerking van EPXMA- en SPM-gegevens voor marine aërosolen; ontwerpen van software voor de verwerking van data van deeltjesanalyse en in het bijzonder de analyse van milieupartikels; berekening van coagulatie tussen zeezoutaërosolen en vliegasaërosolen. Sinds maart 1996 is Dhr Bondarenko werkzaam bij een electronica multinational in België.

*Periode: oktober 1992-mei 1993 en oktober 1993-september 1994 (bursaal extern fonds).

- Masanori OWARI, gastprofessor uit Tokyo, Japan

*Ontwikkeling van SIMS voor individuele aërosoldeeltjes

*Periode: april 1993-mei 1994 (sabbatical grant universiteit Tokyo).

- Stefaan HOORNAERT
 - *Interpretatie van de bestaande EPXMA database over gipsdeeltjes in aërosolen boven de Noordzee.
 - *Periode: januari 1994-september 1995 (januari 1994-juni 1994: licentiaatstudent; oktober 1994-september 1995: NFWO-aspirant).

- Annemieke PEETERS, technicus
 - *Hulp bij bemonsteringen; deelname aan Belgica-cruise van december 1993; partiële hulp bij de analyses. Vanaf 26 september 1995 is Mevr. Peeters vast werkzaam in een Belgisch bedrijf voor chemische afval.
 - *Periode: oktober 1993- september 1995 (technicus NFWO).

- Adolf NEUWIRTH, Erasmus-student uit Graz, Oostenrijk
 - *Optimalisatie van TXRF voor aërosolen; participatie in Belgica-cruise in maart 1993.
 - *Periode: oktober 1992-mei 1993

- Heidi VAN DEN RUL
 - *Optimalisatie van TXRF voor aërosolen
 - *Periode: januari-mei 1993 (thesisstudente)

- Marleen DE BEUCKELEER
 - *Optimalisatie van ASV voor aërosolen
 - *Periode: januari-mei 1993 (thesisstudente)

- Kristien GYSELS
 - *Vergelijking van concentraties aan reuze-aërosolen bemonsterd met en zonder gebruik van een windtunnel.
 - *Periode: januari 1995-juni 1995 (licentiaatstudente)

- Thorsten SCHLÜTER, Erasmus-student uit de Universiteit van Dortmund, Duitsland
 - *Bepaling van de speciatie van zwavel in individuele marine aërosoldeeltjes via detailanalyse van EPXMA-spectra.
 - Periode: maart-mei 1995.

- Henryk WYTEK, Tempus-student uit de Jagellonian Universiteit van Krakow, Polen
 - *Gebruikersvriendelijker maken van de software van EPXMA data analyse van aërosolen.
 - *Periode: februari- juni 1995.

- Maria del Rosario ONDINO, IAEA-fellow van Direccion Nacional de Tecnicas Nucleares, Montevideo, Uruguay
 - *Verbetering van de kwantificering van TXRF analyse van marine aërosolen
 - *Periode: maart-juni 1995.

- René VAN GRIEKEN, promotor

*Algemene wetenschappelijke en administratieve coördinatie.

Al de onderzoekers, hierboven vermeld, zijn (of waren) leden van het Centrum voor Micro- en Sporenanalyse van het Departement Scheikunde van de UIA, in de onderzoeksgroep van de promotor.

2. *Samenvatting wetenschappelijk onderzoek*

Dit project beoogde in de eerste plaats bij te dragen tot meer inzicht in de geochemische cycli van partikulair materiaal voor de Noordzee, zowel voor aërosolen in de atmosfeer boven de Noordzee, als voor suspensie in regenwater en in de waterkolom. Dit impliceerde zowel een betere karakterisatie van de aard, chemische samenstelling en oorsprong van de partikels in lucht en water, als een betere kwantificatie van de depositiefluxen van de atmosfeer naar de Noordzee toe. Hierbij werd veel nadruk gelegd op de zware metalen, nog steeds een belangrijke component in de verontreiniging van de Noordzee. Veel -maar niet alle- aandacht ging naar de Zuidelijke Bocht en het Belgische deel van het continentaal plat. Een doorgedreven chemische karakterisatie van het partikulair materiaal impliceerde de toepassing van nieuwe en gesofisticeerde technieken, zowel voor sporenanalyse (bepaling op zeer lage concentratieniveaus) als voor micro-analyse (karakterisatie van individuele microscopische partikels), en dat vereiste in sommige gevallen een **verdere ontwikkeling en evaluatie van die analysetechnieken**, voorafgaand aan hun milieutoepassingen.

Analysetechnieken, die nooit eerder in deze context werden gebruikt en die in dit project werden ingezet, waren:

- * totale reflectie X-stralen fluorescentie (TXRF): werd succesvol ontwikkeld voor aërosolen; handige multi-element bepalingen tot op het niveau van 10-11 g bleken o.a. voor zware metalen in Noordzee-aërosolen zeer goed mogelijk

- * glimontladingsmassaspectrometrie: hiermee werd een beloftevolle nieuwe techniek voor panoramische multi-elementanalyse op punt gesteld, maar brede toepassing ervan in dit project bleek, naast de snellere TXRF-methode, weinig relevant

- * secundaire ionen massaspectrometrie: deze gesofisticeerde techniek voor micro- en oppervlakte-analyse bleek te tijdrovend en duur en leverde onvoldoende interessante bijkomende informatie over het partikulair materiaal, in vergelijking met snellere bestaande methoden

- * Fourier transform laser microprobe massaspectrometrie: zoals verwacht was deze techniek beperkt tot deeltjes groter dan 5 μm , maar organische speciatie in Noordzee-aërosolen (waarvoor deze techniek a priori was bedoeld in dit project) bleek vooralsnog weinig realistisch gezien de beperkte gevoeligheid

- * Fourier transform infrarood analyse: was uiteindelijk minder bruikbaar dan verwacht in dit project omdat de concentratie aan organische bestanddelen in de aërosolpartikels boven de Noordzee behoorlijk laag bleek te zijn en omdat voor anorganische speciatie beter in het ver-IR-gebied wordt gewerkt, wat met het beschikbare toestel niet mogelijk was

- * scanning transmissie electronen microscopie (STEM): na uitwerken van een specifieke monstervoorbereiding en calibratieprocedure bleek deze techniek zeer geschikt om zeer kleine deeltjes (enkele tientallen nm) te karakteriseren, zij het op een trage en moeizame manier

Analysemethoden die vrij nieuw waren in dit gebied en verder werden geoptimaliseerd en geëvalueerd, waren:

- * heroplossingsvoltammetrie: het elementbereik was beperkt en er werden problemen ondervonden met de totale destructie van de aërosolmonsters; daarom werd deze techniek alleen in de eerste fasen van dit project gebruikt

* protonen geïnduceerde X-stralen emissie: door samenwerkingsovereenkomsten kon deze techniek gebruikt worden in andere laboratoria; er werd interessante informatie bekomen over sporenelementen in grote Noordzee-aërosolen

* elektronenmicroprobe analyse van individuele deeltjes (EMPA): automatische EMPA voor de snelle karakterisatie van talrijke individuele partikels stond reeds op punt bij het begin van dit project maar de numerische technieken voor de verwerking van de enorme hoeveelheden gegevens, die geautomatiseerde EMPA genereert, werden in dit project verder ontwikkeld in verschillende computerprogramma's en een methode werd uitgewerkt om organische deeltjes te kleuren en te herkennen in EMPA

Over de optimalisatie van deze sporen- en micro-analysetechnieken voor milieupartikels werden intussen in het kader van dit project een aantal artikelen gepubliceerd in internationale wetenschappelijke tijdschriften. De analysemethoden die het meest geschikt bleken in het kader van de problematiek van dit project en die dan ook massaal werden toegepast, zijn TXRF, EMPA en STEM. De meeste geochemisch en milieu-relevante resultaten, die hieronder zeer kort worden samengevat, werden met deze technieken bekomen. De andere sporen- en micro-analysemethoden werden sporadisch gebruikt in speciale gevallen.

Na de optimalisaties van analysetechnieken dienden ook **bemonsteringsprocedures** te worden onderzocht, uiteraard in functie van de toegepaste analysetechnieken. Voor aërosolen werd bemonsterd van op de Belgica en van vaste stations voor de kust van Nederland en Duitsland en op de pier van Blankenberge, in een speciale windtunnel, die zich richt naar de wind en die binnenin een geforceerde luchtstroom heeft. Op die manier kon isokinetisch bemonsterd worden, d.w.z. dat, min of meer onafhankelijk van de windrichting en -snelheid, ook de grote deeltjes efficiënt konden worden geïncollateerd. Vergelijking met "gewone" staalnames, zonder gebruik van een windtunnel, toonde aan dat dan de verliezen voor grote deeltjes (groter dan 1 μm) werkelijk enorm kunnen zijn, en kunnen oplopen tot 80%. Voor TXRF en EMPA werden de aërosolen met geschikte impactoren (May of Battelle type) bemonsterd, dus in functie van hun deeltjesgrootte, en op geschikte draagmaterialen. In de meeste gevallen waren de "air mass trajectories" beschikbaar via het KMI, dus was bekend waar de bemonsterde luchtmassa's de vorige 36 h overgetrokken waren. Suspensie uit de waterkolom werd op de Belgica geïncollateerd op verschillende dieptes met klassieke Niskin-flessen. Voor regenwater werden op de Belgica een speciale "wet-only" collector gebruikt.

Voor aërosolen, bv. ter hoogte van de bemonsteringsplaats in Blankenberge, werden voor 16 elementen de concentraties bepaald in functie van de deeltjesgrootte, voornamelijk met TXRF. Gebaseerd op de gemiddelde deeltjesgrootte-distributies van deze elementen en op berekende droge depositiesnelheden in functie van de deeltjesgrootte, de washout-efficiëntie en klimatologische gegevens, konden **depositiefluxen voor zware metalen** worden berekend, voor natte depositie (d.i. meevoeren van de aërosolen met vallende regendruppels en incorporatie in wolkenpartikels) en droge depositie (d.i. uitvallen door gravitatie en verwijdering door impactie op obstakels). De natte depositie bleek ca. driemaal belangrijker dan droge depositie voor de meeste zware metalen boven de Noordzee. De totale atmosferische depositie was voor enkele illustratieve zware metalen in de orde van: 2 kg per km² en per jaar voor chroom; 1,2 voor nikkel en koper; 8 voor zink; 0,2 voor arseen en 2 voor lood. Deze resultaten zijn in behoorlijke overeenstemming met waarden die door de

North Sea Task Force worden aanvaard. In vergelijking met de toevoer van zware metalen via rivieren en lozingen op zee bleek de atmosfeer relatief belangrijk, en zelfs absoluut de belangrijkste route voor lood en cadmium. Vergelijking van de literatuurgegevens voor de Noordzee-atmosfeer over de laatste twintig jaar toonde aan dat in de laatste decennia de atmosferische concentraties, en dus de depositiefluxen, met een factor 2 à 3 gedaald zijn voor lood en zink, maar niet voor de andere zware metalen. Al deze resultaten zijn intussen gepubliceerd in de internationale literatuur.

Micro-analyse van individuele Noordzee-aërosolpartikels, vooral met EMPA, heeft, voor ongepollueerde condities (luchtmassa's afkomstig van de Atlantische Oceaan) of bij onstuimige zee, de overwegende aanwezigheid aangetoond van zeezout-partikels en van zeezout aangerijkt in sulfaten (als gevolg van interactie met natuurlijke of antropogene zwavelhoudende gassen met zeezout). In meer verontreinigde omstandigheden bleken vooral aluminosilicaten, ijzer-rijke partikels, gipsdeeltjes en lood-, chroom- en zink-rijke deeltjes voor te komen. Aan deze merkwaardige laatste types werd nu bijzondere aandacht besteed. Gipsdeeltjes bleken veruit het meest abundant in luchtmassa's die vanuit het Oosten, dus van over Duitsland, de Noordzee bereiken. Allicht zijn ze afkomstig van desulfurisatie met kalksteen in Duitse thermische elektriciteitscentrales. Loodhoudende deeltjes komen meest voor (tot 6%) in zuidelijke luchtstromingen, dus in luchtmassa's die over België en Frankrijk komen; de helft ervan zijn dan loodoxiden, afkomstig van metallurgische processen en ca. 30% zijn loodchloride deeltjes, afkomstig van het verkeer. Zink-rijke deeltjes zijn ook het meest abundant in dit geval: tot 10% van het totale aantal aërosoldeeltjes zijn zink-rijk. Hiervan zijn 30% zink- en ijzer-rijke partikels, afkomstig van de staalindustrie, 20% zink-sulfiden en allicht afkomstig van de non-ferro-industrie en 20% vliegassdeeltjes. Ook bleek dat, in 't algemeen, vooral bij hoge windsnelheden, een grote fractie van de aërosolen agglomeraten waren van bv. vliegassdeeltjes en zeezout, hetgeen de gevonden merkwaardig hoge depositiesnelheden verklaart. STEM toonde dat deeltjes kleiner dan 100 nm boven de Noordzee hoofdzakelijk zwavel-rijk zijn. Al deze resultaten zijn intussen gepubliceerd.

Studie van **suspensie-partikels uit de waterkolom** met micro-analyse (vooral EPMA) toonde aan dat de belangrijkste deeltjestypen in de Noordzee-wateren in dalende volgorde de volgende waren: aluminosilicaten (natuurlijke kleimineralen en misschien ook vliegassdeeltjes), silicium- en calcium-rijke deeltjes (beide biogeen of mineraal), ijzer- en titaan-rijke deeltjes (beide natuurlijk en antropogeen), organische deeltjes en antropogene partikels met zware metalen. Door een nieuwe techniek van kleuring met rutheniumtetroxide, voorafgaand aan EPMA, konden organische deeltjes en organische coatings op deeltjes eenduidig worden geïdentificeerd. De hoeveelheid organisch materiaal geïdentificeerd met de deeltjes bleek o.a. afhankelijk te zijn van het seizoen: in de herfst en winter was organisch materiaal vooral aanwezig als coating op deeltjes met significante concentraties aan zwavel of calcium of mangaan, en in de zomer was tot 50% van de deeltjes zuiver organisch van aard. In de winter zijn, onafhankelijk van de diepte, ca. 50% van de deeltjes organisch van aard; in de lente zijn bijna 90% van de deeltjes in de oppervlaktelaag (bovenste 10 m) organisch. De submicrometer-deeltjes, zoals die gekarakteriseerd werden met STEM, bleken vooral zwavel- en silicium-rijk te zijn. De interpretatie van al deze resultaten dient nog verder afgerond te worden.

De **suspensiedeeltjes in regenwater** waren, qua karakteristieken en chemische

samenstelling, erg vergelijkbaar met de aërosolen, behalve dat de calcium-rijke deeltjes ontbraken; dit waren in aërosolen vooral gipsdeeltjes die wateroplosbaar zijn. Ook opvallend waren de grote (maar zeer variabele) hoeveelheden organische deeltjes (tot 76%), ijzerhoudende deeltjes (tot 58%) en titaanhoudende deeltjes (tot 11%). Ook deze studie wordt op dit ogenblik nog verder afgerond.

Door dit project werd een behoorlijk inzicht verkregen in de aard en depositieflux van de aërosoldeeltjes, vooral voor de zware metalen, boven de Zuidelijke Bocht van de Noordzee. Eerste gegevens werden verkregen over de karakteristieken van partikulair materiaal in de waterkolom en in regenwater. Meer gedetailleerde studies over o.a. de atmosferische depositie van nutriënten en het relatief belang hiervan bij eutrofiëringsverschijnselen in de Noordzee, en over partikels in regenwater en in de waterkolom, lijken vooralsnog verantwoord.

3. Administratieve aspecten

Er werden geen moeilijkheden of problemen ondervonden op administratief gebied, noch in de samenwerking met de personeelsdienst en financiële dienst van de UIA, noch met DWTC. De samenwerking in verband met de viering van "10 jaar Belgica" en de tentoonstelling hierrond verliep, naar onze mening, zeer vlot.

Deel II:

Wetenschappelijk verslag

Inhoudstafel

1. Inleiding	1
2. Verdere optimalisatie van sporen- en micro-analyse technieken	2
2.1. Anodische heroplossingsvoltametrie (ASV)	2
2.2. Totale reflectie X-stralen fluorescentie analyse (TXRF)	2
2.3. Electronen-probe X-stralen micro-analyse (EPXMA) en rastering electronen microscopie -energie dispersieve X-stalen analyse (SEM-EDX)	3
2.3.1. Dataverwerking	3
2.3.1.1. Integrated data analysis system (IDAS)	3
2.3.1.2. Vergelijking cluster en factor analyse met IDAS	4
2.3.1.3. Niet-lineair mapping	4
2.3.1.4. Semi-quantitatieve X-staal analyse	4
2.3.2. Stappen die X-stalen mapping vooraf gaan en optimalisatie van deze X-stalen mappings met SEM-EDX	5
2.3.3. Zware metaal kleuring van suspensiestalen	6
2.4. Secundaire ionen massaspectrometrie (SIMS)	7
2.5. Fourier transform lasermicroprobe massaspectrometrie (FT-LMMS)	7
2.6. Fourier transform infra-rood analyse (FT-IR)	8
2.7. Scanning transmissie electronen microscopie (STEM)	9
2.7.1. Optimalisatie van de monstervoorbereiding	9
2.7.1.1. Monsternamen en voorbereiding voor aërosolen	10
2.7.1.2. Monsternamen en voorbereiding voor suspensie	10

2.7.2. Optimalisatie van de beperkte oppervlakte electronen diffractie (SAED)	14
2.7.3. Calibratie van het beeldverwerkingsysteem	14
2.7.4. Optimalisatie STEM-analyse van de suspensie- en aërosol-stalen	18
2.8. Glimontladings massaspectrometrie (GDMS)	20
3. Bemonstering van aërosolen en suspensies	21
3.1. Aërosolen	21
3.1.1. Staalname voor EPXMA en SEM-EDX	21
3.1.2. Staalname voor STEM-EDX	25
3.1.3. Staalname voor TXRF-, deeltjes geïnduceerde X-stalen emissie (PIXE) en XRF-metingen	25
3.1.4. Staalname voor ASV-analyse	26
3.1.5. Staalname voor FTIR	26
3.2. Suspensies in de waterkolom	26
3.2.1. Staalnamen voor EPXMA	26
3.2.2. Staalnamen voor STEM-EDX-SAED	28
3.2.3. Staalnamen voor inductief gekoppeld plasma - optische emissie spectrometrie (ICP-OES) en XRF	28
3.3. Depositiemonsters	30
4. Resultaten van de analyse van aërosolen voor metalen; biogeochemische studies	32
4.1. ASV	32
4.2. TXRF	32
4.2.1. Resultaten stalen Belgica campagnes	32

4.2.2. Resultaten bemonsteringen Blankenberge	33
4.3. PIXE en XRF	40
5. Micro-analyse van aërosolen en suspensies	45
5.1. Elektronen-probe X-stralen micro-analyse (EPXMA) en scanning elektronen microscopie (SEM)	45
5.1.1. Aërosolen	45
5.1.1.1. Algemene resultaten	45
5.1.1.2. Resultaten zware metaalstudie	46
5.1.2. Verder verwerking van reeds geanalyseerde aërosolmonsters	47
5.1.2.1. Gips- en Cr-houdende deeltjes	47
5.1.2.2. Pb- en Zn-houdende deeltjes	55
A. Pb-houdende deeltjes	58
B. Zn-houdende deeltjes	60
5.1.3. Suspensies in de waterkolom	64
5.1.3.1. Algemene resultaten	64
5.1.3.2. Resultaten ruthenium-gekleurde stalen	89
5.1.3.3. Resultaten zware metaalstudie	98
5.1.4. Depositiestalen	99
5.1.4.1. Algemene resultaten	99
5.1.4.2. Resultaten ruthenium-gekleurde stalen	102
5.1.4.3. Resultaten zware metaalstudie	103
5.2. Micro-PIXE op aërosolstalen	105
5.3. Scanning transmissie elektronen microscopie (STEM)	106
5.3.1. Aërosolen	106

5.3.2. Suspensie in de waterkolom	106
6. Aanvullende bulk analyses	112
6.1. Zeewaterstalen	112
6.1.1. Opgeloste fractie	112
6.1.2. Suspensie	114
6.2. Depositiestalen	115
Referenties	122

1. Inleiding

Dit gedeelte van het verslag bevat een overzicht van de wetenschappelijke activiteiten die zijn verricht in het kader van het Impulsprogramma Zeewetenschappen. Bij de indeling van de verschillende topics wordt zoveel mogelijk de taaktoewijzing volgens het contract gevolgd.

Voor de bepaling van zware metalen werden de technieken ASV en TXRF verder geoptimaliseerd, terwijl voor deeltjesanalyse, naast EPXMA, ook de mogelijkheden van "single particle analysis" met SIMS, FT-LMMS en STEM-EDX-SAED werden getest. Voor de analyse van de organische deeltjes werd FT-IR uitgetest. De toepassingsmogelijkheden van EPXMA en SEM-EDX voor de analyse van milieupartikels werden verbeterd door nieuwe monsterbereidingen voor de analyse van organische deeltjes en door aanpassing van de software voor de verwerking van de data. Verder werd GDMS geoptimaliseerd voor bulkanalyse van aerosolen.

Zoals voorgeschreven in het contract, werden tijdens het eerste jaar van het project twee rapporten binnengeleverd, namelijk een literatuurstudie in verband met aerosoldepositie in de Noordzee en een "Data Quality Assurance Report". De beide rapporten zijn bijgevoegd in addenda A en B.

Gedurende dit project werden aerosolen en suspensie bemonsterd tijdens 10 campagnes aan boord van de R/V Belgica en op de pier van Blankenberge. Al de gegevens betreffende deze bemonsteringen zijn weergegeven in hoofdstuk 3.

De resultaten van de ASV- en TXRF-metingen en de omzetting van de concentraties in depositiefluxen zijn weergegeven in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 is voorbehouden voor de micro-analyse technieken. Naast EPXMA, SEM-EDX en SIMS zijn hier ook de resultaten van micro-PIXE en STEM analyses weergegeven. STEM in combinatie met SAED en/of EDX is uitermate geschikt voor analyse van kleine deeltjes en kristallijne stoffen. Dit hoofdstuk bevat ook de eerste resultaten van een detailstudie van zware metalen in individuele aerosol- en suspensiedeeltjes. Voor de suspensiestalen werden de gesuspendeerde fracties en de filtraten aanvullend geanalyseerd met bulk-analyse technieken. Deze resultaten worden kort besproken in hoofdstuk 6.

Al de artikels die reeds in het kader van dit project geschreven en/of gepubliceerd werden zijn bijgevoegd in de addenda C en D. Vooraan zijn de volledige lijsten bijgevoegd van de artikels die totnogtoe gepubliceerd zijn (addendum C) en deze die in press of in voorbereiding zijn (addendum D). Addendum E bevat de proceedings gepubliceerd in het kader van het project, terwijl in addendum F een overzicht wordt gegeven van de mededelingen en posters gepresenteerd in het kader van het project en van de licentiaats- en doctoraatsthesis die geheel of gedeeltelijk zijn gebaseerd op onderzoek uitgevoerd in het kader van het project.

2. Verdere optimalisatie van sporen- en micro-analyse technieken

In dit hoofdstuk worden de vorderingen in de optimalisatie van de gebruikte technieken besproken. Voor de beschrijving van de gebruikte apparatuur en methodes, wordt verwezen naar het "Data Quality Assurance Report" dat is bijgevoegd in addendum B.

2.1. Anodische heroplossingsvoltammetrie (ASV)

Om de efficiëntie van de gebruikte microgolfdestructie te testen voor aërosolfilters werd de CBR vliegias standaard N38-N106 (vliegias van verpulverde steenkool) toegevoegd aan Apiëzon-bedekte en onbedekte Nuclepore polycarbonaat filters. Voor Cd en Zn wordt een te lage concentratie teruggevonden, terwijl voor Pb en Cu de recovery te groot is. De gemiddelde recoveries voor de twee soorten filters en voor de vier elementen gemeten met ASV, zijn weergegeven in tabel 2.1. Met uitzondering van Pb zijn de recoveries voor beide filtertypes vergelijkbaar. De recoveries van de gecoate filters vertonen, met uitzondering van Zn, wel een grotere spreiding.

Element	Recovery (in %)	
	Niet-gecoate filter	Gecoate filter
Cd	75	68
Pb	160	104
Cu	109	116
Zn	76	80

Tabel 2.1: Gemiddelde recoveries voor Cd, Pb, Cu en Zn voor de twee filtersoorten.

Een ander probleem bij deze microgolfdestructies wordt veroorzaakt door de gebruikte destructiebommen. Deze worden namelijk aangetast door de gebruikte zuren en sluiten hierdoor niet meer volledig af. Dit heeft tot gevolg dat de destructie langer duurt en soms zelfs moet herhaald worden. Om deze redenen werd besloten de microgolfdestructie-techniek te verlaten.

2.2. Totale reflectie X-stralen fluorescentie analyse (TXRF)

Bij de bereiding van monsters voor TXRF werden er verschillende problemen vastgesteld. Allereerst is er de destructie van de filters. Zoals blijkt uit § 2.1 waren er serieuze problemen met de microgolfdestructie. De monsternamen op filters werd dan ook vervangen door rechtstreekse collectie op kwartsplaatjes.

Het gebruik van Y als interne standaard zorgde voor een tweede probleem. Eenzelfde

hoeveelheid Y gaf in verschillende monsters een grote variatie aan gedetecteerde hoeveelheid. Maar ook bij rotatie van een monster over 180° werden zeer verschillende hoeveelheden gedetecteerd. Een ander merkwaardig feit trad op voor een standaardoplossing van Cr, Co, Zn en Y (gelijke concentraties voor al de elementen). De gedetecteerde hoeveelheid Y volgde steeds een tegengestelde trend in vergelijking met de drie andere elementen. Dit alles kan verklaard worden door een slechte spreiding van het Y bij verdamping van de druppel inwendige standaard en door het feit dat Y uitkristalliseert op plaatsen waar geen andere elementen aanwezig zijn. Daar de meting slechts gebeurt op een gedeelte van het monsteroppervlak, leidt deze inhomogeniteit tot bovenvermelde effecten.

Vervolgens werden twee andere elementen, namelijk Ge en Ga, getest als inwendige standaard. Ge leek op het eerste zicht het best te voldoen aan de eisen. Het is namelijk normaliter niet aanwezig in de monsters en geeft geen spectrale overlap met de te detecteren elementen. De opgestelde relatieve efficiëntie curve bleek echter abnormaal hoge Cr, Co en Zn waarden te bevatten. Deze worden veroorzaakt doordat in de Cr, Co en Zn standaardoplossingen Cl als tegenion aanwezig is en dat GeCl_4 bij evaporatie van de druppel mee verdamppt. De keuze viel aldus op Ga. Een klein nadeel is wel dat de Ga K_α -piek gedeeltelijk overlapt met de Zn K_β -piek.

De homogeniteit van het verdampte residu van verschillende standaardoplossingen werd getest door analyse met EPXMA. Deze metingen toonde aan dat een 5 μl druppel met Ga als interne standaard de beste resultaten gaven wat betreft de homogeniteit van het residu.

Uit een vergelijkende test met een commercieel toestel, Atomika Extra II A, blijkt dat de detectielimieten van ons eenvoudig en goedkoop toestel tot circa 50 maal slechter zijn (ca. 0.1 ng in vergelijking met picogrammen voor commerciële toestel), maar ze zijn voldoende laag om de metaalconcentraties in de Noordzee-aërosolen te bepalen.

2.3. Electronen-probe X-stralen micro-analyse (EPXMA) en scanning electronen microscopie - energie dispersieve X-stralen analyse (SEM-EDX)

2.3.1. Dataverwerking

2.3.1.1. Integrated data analysis system (IDAS)

Om de verwerking van de talrijke concentratiegegevens voor individuele deeltjes van Noordzee aërosolen en suspensies mogelijk te maken worden deze met behulp van hiërarchische clustering gegroepeerd in groepen waarvan de leden een bepaalde gelijkheid vertonen. Om een minimum aan significante groepen te bekomen moet het dendrogram, wat de gelijkheid tussen de verschillende groepen weergeeft, op een bepaald gelijkheidsniveau gesplitst worden. Deze splitsing gebeurt aan de hand een "stopping rule".

In de onder MS Windows werkende "integrated data analysis system (IDAS)" software, ontwikkeld door I. Bondarenko en B. Treiger, wordt als stopregel het Akaike's informatie criterium gebruikt. Dit criterium is gebaseerd op de Shannon relatie tussen entropie en informatie en op de relatie tussen orde en entropie in een gesloten systeem. Een correcte clustering wordt bekomen bij een minimum in entropie. In extreme gevallen is er geen globaal minimum aanwezig (omdat er naar een minimum aantal groepen gezocht wordt, loopt de curve maar tot 20 groepen). Hier worden dan de resultaten van de lokale minima vergeleken en het chemisch meest relevante wordt als beste beschouwd. Soms is de opsplitsing, aangegeven door het globale

minimum, chemisch niet relevant, vb. groepen met ongeveer dezelfde samenstelling die opgesplitst worden. Ook in dit geval worden de lokale minima bekeken; en als één van deze een betere opsplitsing geeft, wordt dit verder beschouwd. Zoals ook blijkt uit het voorgaande, biedt deze methode geen absolute zekerheid over de correctheid van de classificatie van complexe en gedeeltelijk geagglomererde deeltjes. Deze methode is wel een goede richtlijn voor het vinden van de beste classificatie van een grote dataset.

De IDAS-software bevat 3 clustering routines: hiërarchische, niet-hiërarchische en fuzzy-clustering. Tests van deze verschillende clusteringstechnieken op de suspensiestalen van zee- en regenwater hebben aangetoond dat voor de analyse van milieupartikels een hiërarchische clustering volgens de Ward's error sum classificatie met genormaliseerde data het beste rendement geeft. In sommige gevallen geeft de niet-hiërarchische clustering een iets betere opsplitsing, maar deze extra informatie is verwaarloosbaar vergeleken met de extra berekeningstijd (niet-hiërarchische clustering maakt gebruik van de resultaten van de hiërarchische clustering en kan aldus pas als 2de stap worden toegepast). Daar tijdens fuzzy-clustering één deeltjes aan verschillende groepen kan worden toegekend, zijn deze resultaten moeilijk te interpreteren. Het is dan ook aangewezen om fuzzy clustering enkel te gebruiken als aanvulling voor hiërarchische en niet-hiërarchische clustering.

2.3.1.2. *Vergelijking cluster en factor analyse met IDAS*

Naast de clustering routines bevat de IDAS-software ook een mogelijkheid voor principale factor analyse. Deze factor analyse werd getest op verschillende datasets voortvloeiend uit de analyse van de aërosolmonsters geïncubateerd tijdens de campagne van augustus 1993. Om zoveel mogelijk informatie uit deze data te extraheren werd een methode voorgesteld die gebaseerd is op de toepassing van hiërarchische cluster analyse gevolgd door principale factor analyse. De criteria aangewend voor het bepalen van het correct aantal clusters en factoren en de interpretatie van de cluster en factor analyse resultaten, die werd bekomen met behulp van visuele technieken, zijn in detail besproken door De Bock et al., 1996. Dit artikel is bijgevoegd in addendum D.

2.3.1.3. *Niet-lineaire mapping*

I. Bondarenko en B. Treiger hebben ook een programma ontwikkeld dat door niet-lineaire mapping de n-dimensionele data ruimte voorstelt in een vlak. Door voorstelling van de individuele geanalyseerde aërosoldeeltjes in een "triplet" is een snelle evaluatie van de data structuur mogelijk. Er kan ook een triplet opgebouwd worden met behulp van variabelen. Deze zal de relatie tussen deze variabelen (hier elementen en geometrische parameters) weergeven.

2.3.1.4. *Semi-quantitatieve X-stralen analyse*

Daar er geen exacte ZAF-correctie procedure bestaat voor deeltjes, werd de relatieve concentratie berekend met volgende formule:

$$C_i = \frac{I_i/k_i}{\sum I_j/k_j} \quad \text{en} \quad k_i = \epsilon_i \frac{Q_i \omega_i a_i}{A_i}$$

In deze formules is I de relatieve X-stralen intensiteit, Q de ionisatie doorsnede, ω de fluorescentie opbrengst, a de fractie van de totale K, L of M X-stralen lijn die wordt gemeten, A het atoomgewicht en ϵ de detector coëfficiënt (voor de formule van deze detector coëfficiënt wordt verwezen naar Goldstein en Williams (1986)).

Deze omrekening werd getest op een resultatenmatrix van automatische EPXMA op een staal van de campagne van februari 1994. Alhoewel er voor de lage Z-element correcties tot 20% voorkomen (dit is dan wel op concentraties onder 5%), zijn de correcties miniem. De indeling in de verschillende deeltjestypes kan dus evengoed gebeuren op basis van de relatieve piekintensiteiten.

2.3.2. Stappen die X-stralen mapping vooraf gaan en optimalisatie van deze X-stralen mappings met SEM-EDX

Het gebruik van X-stralen mappings voor de bepaling van de inhomogeniteit van individuele deeltjes werd in het kader van dit project getest op Noordzee aërosolen.

Na inbrengen van het te analyseren monster in de monsterkamer en uitlijnen van de electronenbundel wordt een aërosoldeeltje opgespoord op de kathode luminescentie buis (CRT) en wordt gefocuseerd. Voor de kwalitatieve spectrum-analyse kan gebruik gemaakt worden van drie verschillende methodes: "AutoID", "Nearest KLM lines" en "Pick Elements from Periodic Table". De identificatie van een element is gebaseerd op de aan- of aanwezigheid van een X-straal piek bij een energiewaarde specifiek voor dat element. Het AutoID programma, omvat een automatische achtergrond subtractie en een piekdeconvolutie waardoor automatische element-identificatie mogelijk wordt. De "Nearest KLM lines" methode is slechts een hulpmiddel bij de piek-identificatie. Indien vooraf reeds informatie beschikbaar is over welke elementen aanwezig zijn in het te analyseren monster kunnen via de optie "Pick Elements from Periodic Table" deze aangeduid worden op het gecollecteerde spectrum.

Na spectrum collectie wordt van het te analyseren deeltje een digitaal teruggestrooid electronen (BSE) beeld opgenomen om reeds de eerste informatie te bekomen over de laterale samenstelling. Vermits bij opname van een digitaal teruggestrooid electronenbeeld vaak weinig contrastverschil optreedt tussen elementen met ongeveer hetzelfde atoomnummer blijft dit slechts een eerste benadering voor de bepaling van de laterale deeltjes-samenstelling. Het opnemen van een X-stralen mapping is noodzakelijk indien we duidelijke informatie trachten te bekomen over aanwezige associaties tussen verschillende elementen en over eventueel aanwezige concentratiegradiënten.

Een digitale X-stralen map is in feite een digitaal beeld dat ontstaat bij rastering van de electronenbundel over het te analyseren oppervlak waarbij een X-straal signaal gebruikt wordt als drager van de compositionele informatie. Alvorens een X-stralen mapping kan opgestart worden, dienen we eerst een selectie te maken van de te mappen energiegebieden. Bovendien worden voor elke deeltjesmapping naast de energie-gebieden van de aanwezige elementen, ook nog twee bijkomende gebieden geselecteerd. Deze bijkomende gebieden mappen enerzijds de achtergrond en anderzijds het volledige spectrum. Na het uitvoeren van verschillende X-stralen mappings, waarbij de variatie van verschillende instrumentele parameters onderzocht werd bij het opnemen van een mapping, kan samenvattend gesteld worden dat volgende parameter instelling aanleiding geeft tot optimale condities: een versnellingsspanning van 15 kV; een electronenbundelstroom van 1 nA; een collectietijd van 1-2 uur; een take off angle van 30°; een werkafstand (dit is de afstand tussen het monster en de X-stralen detector) van 19 mm; de detectorafstand op 3.5 cm; een tijdsconstante van 3 μ s en een raster van 100 X 100. Voor de

verwerking van opgenomen X-stralen mappings wordt gebruik gemaakt van "Image math", een programma dat rekenkundige operaties op beelden mogelijk maakt.

2.3.3. Kleuring van organisch materiaal in suspensiestalen

Om een idee te krijgen van de organische fractie en van de eventuele coagulatie van anorganisch met organisch materiaal, werd een nieuwe bereidingsmethode op basis van zwaremetaal kleuring uitgetoetst (Lavoie, 1992). Door de organische deeltjes te impregneren met zware metalen wordt hun effectief atoomnummer verhoogd en kunnen ze aldus gedetecteerd worden met een terugstrooidetector. In transmissie elektronenmicroscopie worden deze kleuring normaal uitgevoerd met osmiumtetroxide (OsO_4). Voor EDX analyse van milieupartikels is dit niet mogelijk daar de osmium M_α piek interfereerde met de L_α 's van silicium en fosfor en deze beide elementen belangrijk zijn in de analyse van gesuspenderd materiaal.

Rutheniumtetroxide (RuO_4) wordt veel minder gebruikt maar is eigenlijk beter dan OsO_4 daar het een sterkere oxiderende werking heeft en reageert met het leeuwedeel van de organische verbindingen (Hayat, 1989). Voor EDX-analyse is er wel het probleem van overlapping van de ruthenium L_α piek met de chloor K_α piek. Maar vermits voor de studie van marine gesuspenderd materiaal chloor steeds verwijderd wordt tijdens het spoelen van de filter, kan deze kleuring op dit soort stalen zonder problemen worden toegepast.

Daar zowel de polycarbonaat Nuclepore filter als de deeltjes gekleurd worden, zijn er nog twee voordelen verbonden aan deze bereidingsmethode. Ten eerste zorgt de RuO_4 kleuring voor geleiding van het monster en moet er aldus niet meer gecoat worden met koolstof. En ten tweede is er het volume terugstrooi-effect dat resulteert in een uniform laag filtersignaal en een hoog deeltjessignaal. De organische deeltjes kunnen dus zonder problemen onderscheiden worden van het organisch filtermateriaal.

Het sterk oxiderend karakter en de toxische eigenschappen van RuO_4 vereisen speciale voorzorgsmaatregelen voor het werken met deze stof. Zo moet al het laboratorium materiaal gemaakt zijn uit glas, moet er steeds in een trekkast gewerkt worden met stromend water en natrium bisulfiet (voor de ontbinding van eventueel gemorst RuO_4) in de nabijheid en moet de persoonlijke veiligheid verzekerd worden door het dragen van handschoenen en een veiligheidsbril.

De bereiding die voor dit werk werd toegepast, verschilt van deze gegeven door Lavoie en is als volgt:

1. Een deel van de filter bevestigen op de plastic drager op identieke manier als voor normale analyse (zie "Data Quality Assurance Report").
2. 0.5% RuO_4 oplossing in een petrischaal doen tot de bodem volledig bedekt is.
3. De plastic drager met filter met dubbelzijdige plakband aan het deksel van de petrischaal bevestigen.
4. Het deksel op de petrischaal zetten. Het staal hangt nu boven de RuO_4 oplossing.
5. De opstelling 10 minuten laten staan tot de filter houtskool-grijs is verkleurd..
6. Het staal verwijderen en de procedure herhalen met een nieuw staal.

Deze bereidingsmethode werd toegepast op 90 suspensiestalen en 7 depositiestalen en de resultaten worden weergegeven in § 5.1.3.2 en 5.1.4.2.

2.4. Secundaire ionen massaspectrometrie (SIMS)

Daar SIMS slechts zelden is toegepast in aerosolonderzoek, moest eerst de bemonstering op punt gesteld worden. Er werd geëxperimenteerd met collectie op Cu electronenmicroscop gridjes bedekt met drie verschillende folies, namelijk formvar, koolstof en formvar-koolstof. Deze methode bleek niet bruikbaar daar door ionenbombardement de folie verdwijnt en er dus geen representatief medium meer over blijft. Vervolgens werd overgegaan naar collectie op een 0.1 tot 0.2 mm dikte In-plaat. Bij zowel inbedding als collectie op deze In-plaat bleek het In sneller te sputteren dan de geïncollateerde deeltjes, waardoor geen vlakke kraters werden bekomen.

Een volgende probleem bij de SIMS-analyse was de lokalisatie van de deeltjes. Dit werd opgelost door in de In-plaat een Cu-electronenmicroscop roostertje te duwen dat dan als referentierooster kan dienen. De deeltjes worden eerst gelokaliseerd met EPXMA en vervolgens geanalyseerd met SIMS. Door de Cu-roostertjes te vervangen door Ni werd tevens het probleem van het bevestigen van het impactieplaatje in de impactor opgelost. De monsterhouderoppervlakken van de kleine Batelle impactor zijn namelijk magnetisch en In-platen met Ni roostertjes kunnen dus zonder organische lijm in de impactor bevestigd worden.

2.5. Fourier transform laser microprobe massaspectrometrie (FT-LMMS)

Fourier transform laser microprobe massaspectrometrie (FT LMMS) laat toe om hoofdcomponenten te bepalen in zowel organische als anorganische materialen. Aangezien het monstermateriaal geïoniseerd wordt met een laserbundel van 5 µm diameter, is het mogelijk om op micrometerschaal de oppervlaktetopografie te correleren met de chemische samenstelling. Behalve voor de analyse van micro-objecten zoals aerosoldeeltjes, wordt lokaalanalyse intensief gebruikt in het materiaalonderzoek. Het gebruik van laserionisatie zorgt ervoor dat de monsters niet opladen tijdens de experimenten. De FTMS-techniek heeft als grote voordelen dat zowel de massa-accuraatheid als de massaresolutie erg hoog zijn. Dit betekent dat een gevonden piek met bijzonder grote zekerheid aan een bepaald ion kan toegewezen worden.

Op anorganisch vlak ging onze aandacht vooral uit naar speciatie. De analyse van zowel zuivere zouten als complexere systemen leverde ionen ("bouwstenen") die duidelijk de structuur weerspiegelden van de geanalyseerde moleculen. Na het opstellen van een schema dat toelaat om zuivere verbindingen uit een beperkt aantal spectra zeer snel te identificeren, werd begonnen met het onderzoek naar de speciatiemogelijkheden in complexe anorganische systemen. Een mooie illustratie van het feit dat FT-LMMS in staat is om tegelijkertijd organische en anorganische componenten te detecteren, lag in de detectie van ftalaatcontaminatie. Met SIMS, EPXMA en time-of-flight (TOF) LMMS kon dit niet aangetoond worden.

Analyse van organische materialen is mogelijk via de structurele informatie die FT LMMS biedt. De "parent ions" dienen om het moleculair gewicht te bepalen en de fragmenten laten toe de functionele groepen in een molecule te detecteren. Ook werd onderzoek verricht naar bepaalde aspecten van de processen die eigen zijn aan laserionisatie.

Het feit dat directe laserdesorptie/ionisatie niet erg geschikt is voor producten met een alifatische karakter was één van de redenen waarom besloten werd tot het ontwerp en de bouw van een post-ionisatie bron. Ook werd een nieuwe transferline (tussen ionenbron en de FTMS-cel) ontworpen en geïmplementeerd. De eerste resultaten voor anorganische verbindingen laten een gevoeligheidswinst zien van een factor 10 à 20 en tonen de mogelijkheid aan tot (beperkte)

panoramische detectie als gevolg van één laserinteractie.

Een aantal van de praktische toepassingen (zowel organisch als anorganisch) worden beschreven in de volgende artikels: Van Roy et al. (1994), Struyf et al. (1993 en 1994). De twee artikels van Struyf et al. zijn bijgevoegd in addendum C.

2.6. Fourier transform infra-rood analyse (FT-IR)

Daar FTIR-microscopie tot nog toe zelden ingezet werd bij onderzoek van milieupartikels en met deze techniek, door de bepaling van de organische fractie aanwezig in de deeltjes, een exacter beeld van de deeltjessamenstelling zou bekomen worden, werd besloten de mogelijkheden van micro-FTIR, in combinatie met EPXMA, op het gebied van marine reuze aërosolpartikels na te gaan. Vermits Nuclepore filters opgebouwd zijn uit polycarbonaten konden deze niet gebruikt worden als collectiemedium voor FTIR-analyses. Na een grondige studie, waarbij zowel voor- als nadelen van IR-transparante materialen en de eisen gesteld aan het Noordzee-experiment in rekening gebracht werden, werd geopteerd voor ZnSe-vensters als collectiemedium voor het FTIR-microscopie onderzoek. Vier opeenvolgende collectieperiodes van aërosoldeeltjes vonden plaats boven de Noordzee op het onderzoeksschip Belgica. Zowel de Nuclepore filter voor EPXMA als het ZnSe-plaatje voor FTIR-analyse, werden samen aangebracht op een microscoopglasje op stage 1 (deeltjesdiameter > 20µm) van de May-impactor. De May-impactor zelf werd geplaatst in de windtunnel.

De Nuclepore filter werd onderworpen aan automatische EPXMA, waarbij 300 deeltjes geanalyseerd werden en vervolgens op basis van hun chemische samenstelling door een hiërarchische clustering werden ingedeeld in 6 verschillende deeltjestypes. Uit deze resultaten bleek dat 50% van de gecollecteerde deeltjes bestonden uit vers geproduceerd zeezout. Tot de tweede en derde belangrijkste groep behoren respectievelijk CaSO_4 , van marine en antropogene oorsprong en aluminosilicaten onder de vorm van vliegias en bodemstof. Tot de resterende groepen die slechts een beperkte bijdrage leveren tot de totale aërosolconcentratie behoren: de Ca-rijke, de organische deeltjes alsook de kristallisatieproducten zoals KCl en K_2SO_4 . Morfologische eigenschappen van elk van deze deeltjestypes werden onderzocht via manuele EPXMA.

Op basis van de resultaten van de hiërarchische EPXMA-clusteranalyse en het visueel bestuderen van de ZnSe-disk onder de microscoop werden van de verschillende soorten gecollecteerde deeltjes drie hoofdgroepen geselecteerd: groep 1 bevat grijze, bijna doorzichtige, gespikkelde deeltjes met een onregelmatige vorm; donkergrijze tot zwarte deeltjes met een compacte vorm behoren tot groep 2; groep 3 wordt gevormd door de grijze, doorzichtige kubische deeltjes die meestal deel uitmaken van een ring van deeltjes. Van deze drie verschillende deeltjesgroepen werden meer dan 50 FTIR-spectra opgenomen. In combinatie met de EPXMA-resultaten werd vervolgens getracht de verschillende piekposities in de spectra per deeltjesgroep zo correct mogelijk te interpreteren. De spectra-interpretatie bleek echter zeer moeilijk te verlopen, daar het grootste deel van de totale concentratie bestaat uit anorganische zouten. Deze zouten absorberen slechts gedeeltelijk in het midden-IR-gebied. Sterkere absorpties treden op in het ver-IR-gebied dat niet bereikbaar is met de FTIR-microscopie. Slechts lage percentages aan organisch materiaal zijn terug te vinden in deze reuze partikels. Bovendien zijn aërosolpartikels vaak opgebouwd uit verschillende componenten. Deze mengsels kunnen in de spectra aanleiding geven tot sterk overlappende pieken, wat de interpretatie bemoeilijkt. Bovendien blijft het aanvullend karakter van EPXMA echter beperkt tot elementen met een

atoomnummer groter dan 11. C, O en N zijn niet detecteerbaar t.g.v. het aanwezige berylliumvenster in de detector. Voor de spectra-interpretatie van de drie verschillende deeltjesgroepen kon besloten worden dat groep 1 waarschijnlijk bestaat uit CaSO_4 -deeltjes met een verhoogde Si-concentratie; groep 2 wordt mogelijk gekarakteriseerd door aluminosilicaten onder de vorm van bodemstof; groep 3 bevat bijna zeker vers geproduceerde zeezout deeltjes.

2.7. Scanning transmissie electronen microscopie (STEM)

Om meer inzicht te krijgen in de kristallijne vorm van de deeltjes en om analyse van deeltjes met een diameter kleiner dan $0.1 \mu\text{m}$ mogelijk te maken werd besloten om naast EPXMA ook analyses met een Scanning Transmissie Electronen Microscoop (STEM) uit te voeren. In dit onderzoek wordt er gebruik gemaakt van een JEOL 1200 gekoppeld aan een EDX-detector en een Kontron IBAS 2.0 beeldverwerkingssysteem. De STEM kan gebruikt worden als conventionele Transmissie Electronen Microscoop (TEM). Hierbij wordt het te onderzoeken gebied volledig belicht en vergroot weergegeven op het fluorescentiescherm. Naast de conventionele belichting (bright-field), kan er ook een donkerveld beeld (dark-field) of een electronen diffractie patroon van een kristallijn stof worden weergegeven. De helder- en donkerveld beelden leveren morfologische informatie, terwijl de electronen diffractie patronen karakterisatie van kristallijne stoffen toelaten. Bij overschakeling naar scanning-mode wordt het te analyseren gebied niet meer volledig belicht, maar gerasterd door een fijne electronen bundel (diameter 2 à 5 nm). De geproduceerde signalen worden vervolgens elektronisch geregistreerd en doorgezonden naar een kathode luminescentie buis (CRT). Afhankelijk van de aanwezige detectoren kunnen verschillende beelden op het CRT-scherm afgebeeld worden. De meest gebruikte modes zijn het helder- en donkerveld beeld, het teruggestrooide electronen beeld en het secundaire electronen beeld.

Door de STEM uit te breiden met extra randapparatuur worden de micro-analyse mogelijkheden enorm uitgebreid. Een koppeling aan een energie dispersieve X-stralen detector (EDX) bijvoorbeeld biedt de mogelijkheid tot identificatie van kleine deeltjes in dunne en semi-dunne monsters. Vermits in scanning mode de beelden elektronisch gedetecteerd worden kunnen deze makkelijk in een beeldverwerkingssysteem worden ingeladen en bestaat er dus een mogelijkheid tot on-line beeldevaluatie en eventuele latere verfijning van de gedigitaliseerde beelden.

De belangrijkste voordelen van STEM-EDX analyse zijn de fijne electronenbundel, welke een goede beeldresolutie en X-stralen analyse van kleine oppervlakte toelaat, en de dunne monsters (ook voor scanning worden meestal dunne monsters gebruikt) die het interactie volume minimaliseren en zodus de laterale resolutie van de X-stralen micro-analyse verbeteren.

In het kader van dit project werd besloten om de mogelijkheden van STEM-EDX-SAED te testen op mariene suspensiedeeltjes. Tevens werd getracht om met STEM-EDX zeer kleine (i.e. $< 0.1 \mu\text{m}$) aërosoldeeltjes te karakteriseren.

2.7.1. Optimalisatie van de monstervoorbereiding

Nuclepore filters, gebruikt voor EPXMA en SEM analyse, zijn niet geschikt voor STEM-analyses. Hier heeft men nood aan zeer dunne monsters en wordt er aldus gewerkt op met zeer dunne folie bedekte electronenmicroscoop (EM) roostertjes.

2.7.1.1. Monstername en voorbereiding voor aerosolen

Om een globaal beeld te bekomen van de totale Noordzee aerosol-samenstelling is het noodzakelijk om naast de reuze aerosolen ook de submicrometer aerosolpartikels te onderzoeken. Voor de collectie van deze submicrometer aerosolpartikels in de windtunnel werd gebruik gemaakt van met koolstof-formvar gecoate Cu-electronenmicroscop roostertjes, die bevestigd werden op het eerste niveau (cut-off 0.06 μm) van de Berner impactor. De produktie van de Formvar film op de grids vond plaats volgens een methode met afvlotting op water, zoals die beschreven is door Hayat (1989), waarna de roostertjes met formvar film werden gecoat met een dunne koolstoflaag. De bemonsterde roostertjes kunnen dan rechtstreeks geanalyseerd worden.

2.7.1.2. Monstername en voorbereiding voor suspensie

De monstervoorbereiding voor suspensie is niet zo simpel als voor aerosolen daar suspensie niet rechtstreeks kan geïmpacteerd worden op het met folie bedekte roostertje. Een overzicht van de verschillende bereidingsmethoden voor dunne suspensie monsters op EM-roostertjes met hun specifieke voor- en nadelen werd teruggevonden in publikaties van Leppard (1992) en Perret et al. (1991). Voor de analyse van aquatische suspensie blijken inbedding in het hydrofiele Nanoplast hars en rechtstreekse centrifugatie de beste methoden, al hebben beide hun specifieke voor- en nadelen. Beide technieken werden dan ook uitgetoet.

De hydrofiele eigenschappen van Nanoplast, wat een melamine hars is, maken het mogelijk om gesuspendeerde deeltjes zonder voorafgaande deshydratatie in te bedden. Na vermenging van één deel hars met tien delen monster (volume verhoudingen) wordt een druppel van ca. 5 μl op een met koolstoffolie bedekt EM roostertje gebracht en zeer kort horizontaal gecentrifugeerd. Het hars wordt vervolgens verhard door het in een exsiccator te verhitten.

Gedurende de campagnes van december 1993 en februari 1994 werd de horizontale microcentrifuge gebruikt bij een toerental van 7000 rpm, wat zeer geschikt is voor de collectie van colloidaal materiaal. Voor SAED-analyse bleek dit toerental iets te hoog daar de monsters slecht een klein aantal deeltjes met diameter van ca. 1 μm bevatten. De gebruikte STEM, een JEOL JEM 1200 EX-toestel, heeft namelijk slechts drie selectie aperturen waarvan de kleinste een diameter van 1 μm heeft. En voor SAED zijn dus deeltjes met een diameter van ca. 1 μm ideaal. De optimalisatie van deze horizontale centrifugatie voor deeltjes van ca. 1 μm werd uitgevoerd door in het labo twee stalen van de campagne van februari 1994 te centrifugeren bij drie lagere toerentallen, namelijk 4750 rpm, 5500 rpm en 6000 rpm. De verschillende bereidingsvoorwaarden werden beoordeeld door manuele inspectie van de stalen te koppelen aan diameterdistributie bepalingen.

Voor het opnemen van deze diameterdistributies werd gebruik gemaakt van het aangesloten beeldverwerkingssysteem. Daar er geen automatische routine voor het opnemen van deeltjesdistributies van STEM-beelden beschikbaar was, werd er één geschreven voor de opname van diameter- en vormfactordistributies. Vermits de diameterbepaling gebeuren op de beelden van het beeldverwerkingssysteem was het noodzakelijk dit systeem opnieuw te calibreren (zie §2.7.3). Nadat het beeldverwerkingssysteem werd gecalibreerd, kon worden overgegaan naar de opname van de diameterdistributies. Omdat naast de eigenlijke diameterdistributies, die weergegeven zijn in figuur 2.1, ook het aantal deeltjes per oppervlak in beschouwing moet worden genomen (er moet nog steeds "single particle analysis" mogelijk zijn), zijn de totaal geanalyseerde oppervlakten en het totaal aantal deeltjes weergegeven in tabel 2.2. Het verminderen van het aantal deeltjes per μm^2 bij het toerental 6000 rpm geeft aan dat hier reeds

vele deeltjes door de centrifugale kracht naar de zijden van de gridopeningen zijn verplaatst. Manuele inspectie van de monsters bewijst deze ophoping van deeltjes aan de gridbars.

Toerental (toeren per minuut = rpm)	Totaal geanalyseerde oppervlakte (μm^2)	Totaal aantal deeltjes	Aantal deeltjes per oppervlakte (μm^{-2})
4750	21500	1424	0.07
5500	9660	1725	0.18
6000	7840	756	0.10

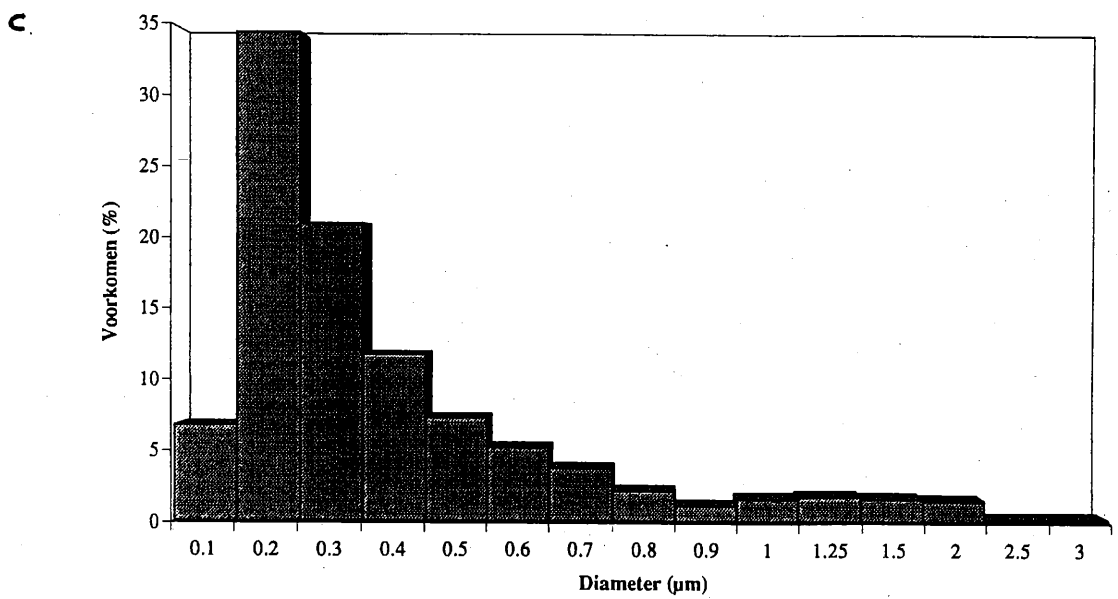
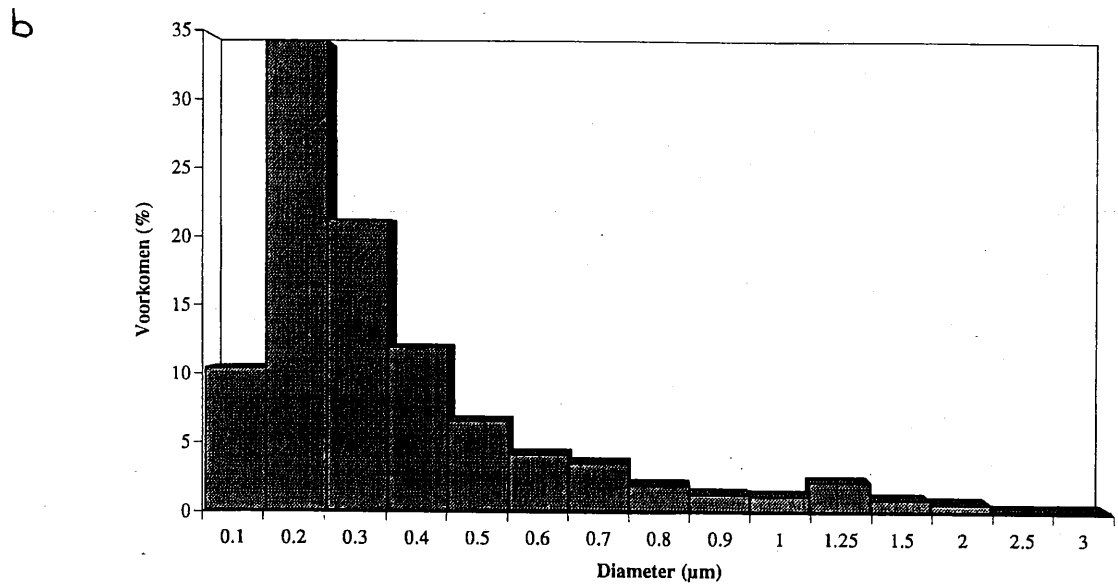
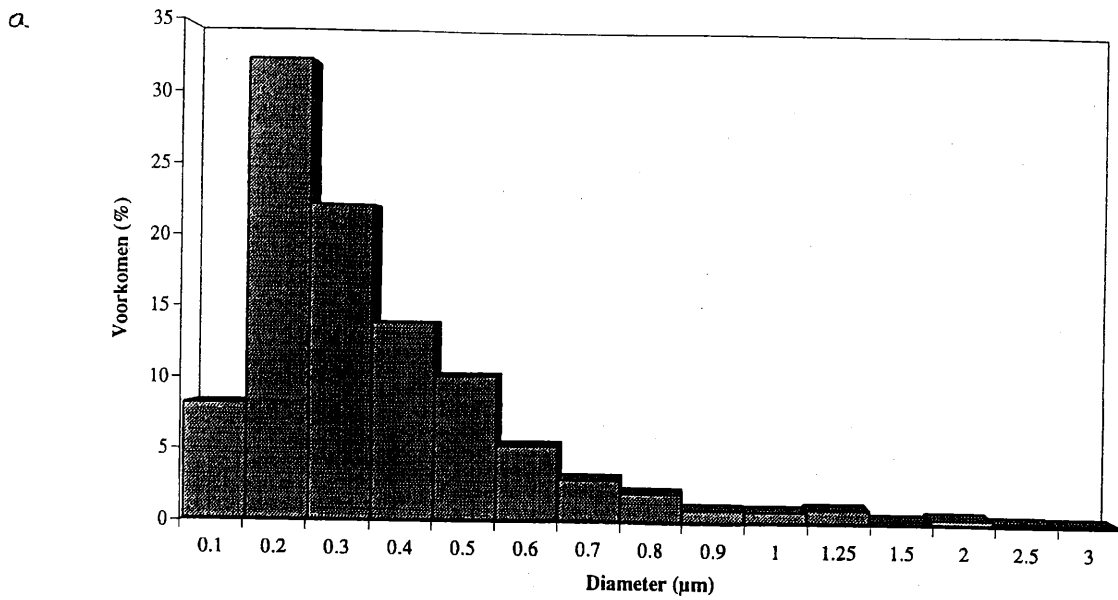
Tabel 2.2: Totale oppervlakte en totaal aantal deeltjes gebruikt voor diameterdistributies bij de verschillende bemonsteringsomstandigheden.

Uit de diameterdistributies in figuur 2.1 en uit de voorafgaande bespreking van de deeltjesverdeling over de gridopeningen kan besloten worden dat voor de SAED-analyse van gesuspendeerde Noordzee deeltjes de bemonstering moet gebeuren door horizontale centrifugatie bij een toerental van 5500 rpm.

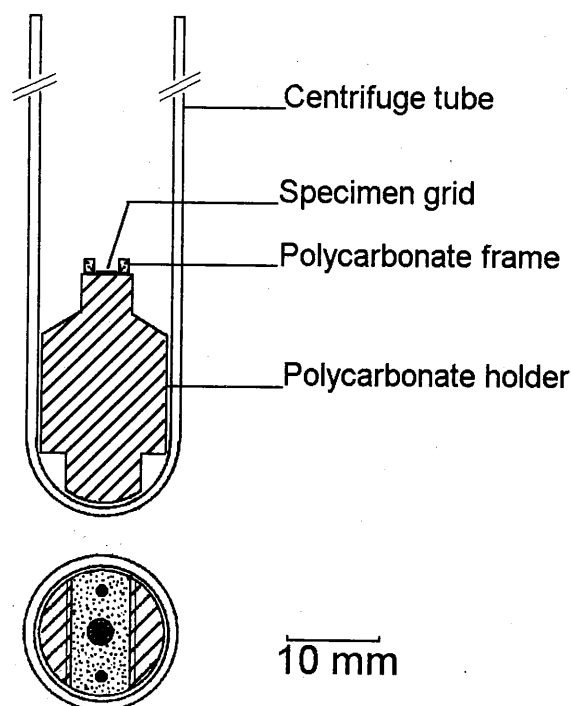
De belangrijkste nadelen van de Nanoplast bereiding van Noordzee suspensie zijn de kristallisatie van opgeloste zouten, in het bijzonder zeezout, en het beperk aantal deeltjes van de gewenste afmeting op het staal. Bij de inbedding wordt er namelijk maar gewerkt met 5 μl zeewater en voor diffractie komen enkel de deeltjes met een diameter van ca. 1 μm in aanmerking. Voor kleinere deeltjes is er geen selectie aperture en de grote zijn de dik voor diffractie bij 120 keV.

Als alternatief op de Nanoplast bereiding werd nog een tweede methode uitgeprobeerd, namelijk rechtstreekse centrifugatie van de deeltjes op een met folie gecoat EM-roostertjes. Deze methode geeft de mogelijkheid om deeltjes met een bepaalde diameter te collecteren, maar er zijn ook enkele nadelen aan verbonden, namelijk (a) de bereiding kan niet op lokatie worden uitgevoerd, (b) doordat er grote centrifugekrachten op de folie inwerken treden er veel beschadigingen op, (c) er kunnen structurele veranderingen in de deeltjes optreden bij droging van de stalen, (d) de deeltjes worden op de folie gelegd en kunnen bij transport verloren gaan (Perret et al., 1991). De laatste drie nadelen kunnen wel verminderd worden door te centrifugeren op een met Nanoplast-koolstof bedekt EM-roostertje dat achteraf nogmaals wordt bedekt met een Nanoplastlaag. De deeltjes zitten aldus gevangen tussen de twee Nanoplastlagen. Tests bestigden echter dat deze dubbel bedekte stalen veel te dik waren voor diffractie.

Voor het bereiden van deze stalen werd gebruik gemaakt van een Hi-spin 21 centrifuge (MSE, Engeland) en een 24 x 14 ml Aluminium Angle Rotor. Daar de EM-roostertjes vanonder in de centrifuge tubes moeten worden vastgehouden, werd een speciale roosterhouder ontworpen door Nomizu et al. (1986). Gebaseerd op dit ontwerp werd een gelijkaardige houder gemaakt die past in de gebruikte tubes (zie figuur 2.2). Deze houder werd vervaardigd uit polycarbonaat daar dit een kleine dichtheid (1.1 g cm^{-3}) en een lage concentratie aan contaminanten bezit. Tevens werden zowel houder als tubes gereinigd met salpeterzuur volgens de procedure beschreven in het "Data Quality Assurance Report" (zie Addendum B).



Figuur 2.1: Diameterdistributies voor staalname bij centrifugatiesnelheden van a. 4750 rpm, b. 5500 rpm en c. 6000 rpm.



Figuur 2.2: Schets van de speciale houder voor centrifugatie op EM-roostertjes.

De tijd nodig om deeltjes met een diameter groter dan $1 \mu\text{m}$ te centrifugeren kan berekend worden met behulp van volgende formule (afgeleid van de wet van Stokes):

$$t = \frac{18\eta \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)}{(\rho - \rho_0)\omega^2 d^2}$$

met t als centrifugetijd, d en ρ de diameter en de dichtheid van het deeltje (als dichtheid van een gemiddeld deeltje werd 1.8 g cm^{-3} genomen (Nomizu et al., 1986)), η de viscositeit ($1.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) en ρ_0 de dichtheid (1.03 g cm^{-3}) van zeewater, ω de hoekrotatiesnelheid van de centrifuge en x_1 en x_2 de initiële en finale afstand van het deeltje tot de rotatie-as. Voor de initiële afstand wordt de afstand van het wateroppervlak tot aan de as genomen en voor de finale de afstand tussen het EM-roostertje en de as. Voor de gebruikte opstelling en stalen van 5 ml zeewater waren deze afstanden respectievelijk 59 en 74 mm. Deeltjes groter dan $1 \mu\text{m}$ kunnen aldus bij een toerental van 5000 rpm (i.e. $\omega = 83.3 \text{ s}^{-1}$) gecentrifugeerd worden in 12 minuten en 42 seconden.

Er werden nu twee soorten bereidingen uitgetoet, namelijk een centrifugatie van alle deeltjes groter dan $1 \mu\text{m}$ en een centrifugatie waar eerst alle deeltjes groter dan $5 \mu\text{m}$ worden verwijderd en vervolgens op het residu een tweede centrifugatie voor alle deeltjes groter dan $1 \mu\text{m}$ wordt uitgevoerd. Verder werden er verschillende folies gebruikt, namelijk koolstof-Nanoplast en Formvar-koolstof. De eerste is beter daar het oppervlak hydrofiel is gemaakt m.b.v. de Nanoplast coating, maar deze folies zijn minder sterk dan de formvar-koolstof folies en velen zijn dan ook gebroken tijdens de bereiding.

Bij vergelijking van de twee bereidingsmethods, i.e. Nanoplast inbedding en directe centrifugatie is gebleken dat voor diffractie-analyse op Noordzee suspensie de directe centrifugatie de beste resultaten geeft daar er hier veel meer deeltjes met de gewenste diameter aanwezig zijn en er minder problemen zijn met de gekristalliseerde zouten.

2.7.2. Optimalisatie van de beperkte oppervlakte electronen diffractie (SAED)

Vooraleer er gestart kon worden met de opnamen van diffractiepartonen van suspensiedeeltjes, moesten eerst de microscoopconstanten bepaald worden. De berekening van de afstanden tussen de roostervlakken gebeurt namelijk met volgende formule:

$$d = \frac{C}{g}$$

In deze formule is d de afstand tussen de roostervlakken (in Å), g de lengte van de reciproke roostervector, gemeten op het diffractiepatroon (in mm) en C de microscoopconstante (in mmÅ). Deze microscoopconstante is afhankelijk van de diffractielengte en de versnellingsspanning en moet dus met een standaardmonster voor alle noodzakelijke diffractielengtes en versnellingsspanningen bepaald worden. Voor de calibratie van de JEOL 1200 werd gebruik gemaakt van een commerciële electronen diffractie standaard, namelijk een opgedampte aluminiumfilm met een scherp ringenpatroon als diffractiebeeld. Een overzicht van de microscoopconstanten van de JEOL 1200 bij een versnellingsspanning van 120.0 kV is weergegeven in tabel 2.3.

Cameralengte [cm]	Microscoopconstante [mm Å]
50.0	16.3
60.0	19.5
80.0	26.1
100.0	33.0
120.0	41.1
160.0	54.3
200.0	68.6

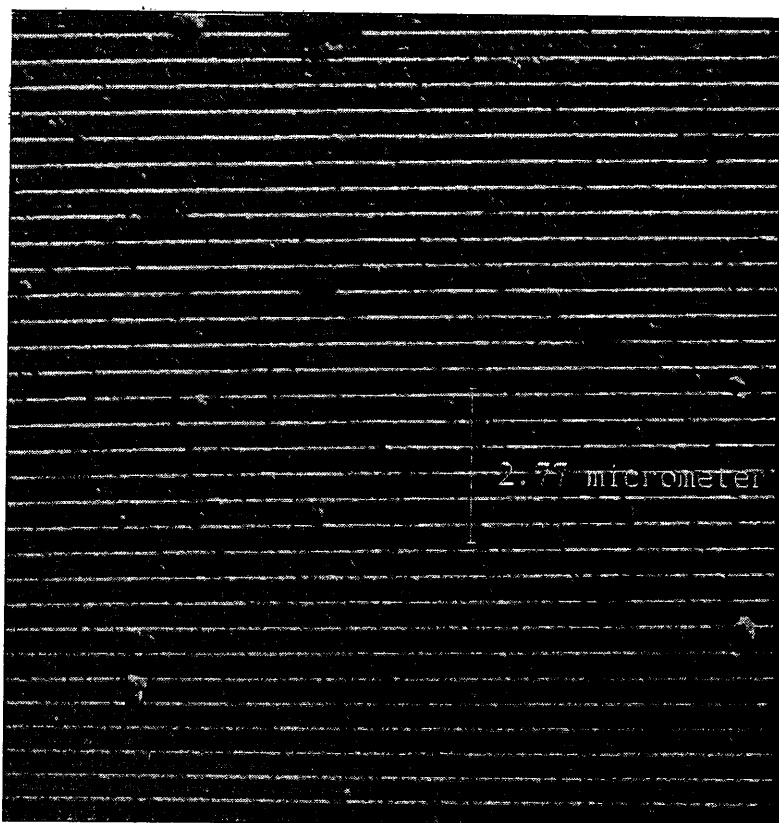
Tabel 2.3: Overzicht van de microscoopconstanten van de JEOL 1200 bij 120.0 keV en voor verschillende cameralengtes.

2.7.3. Calibratie van het beeldverwerkingssysteem

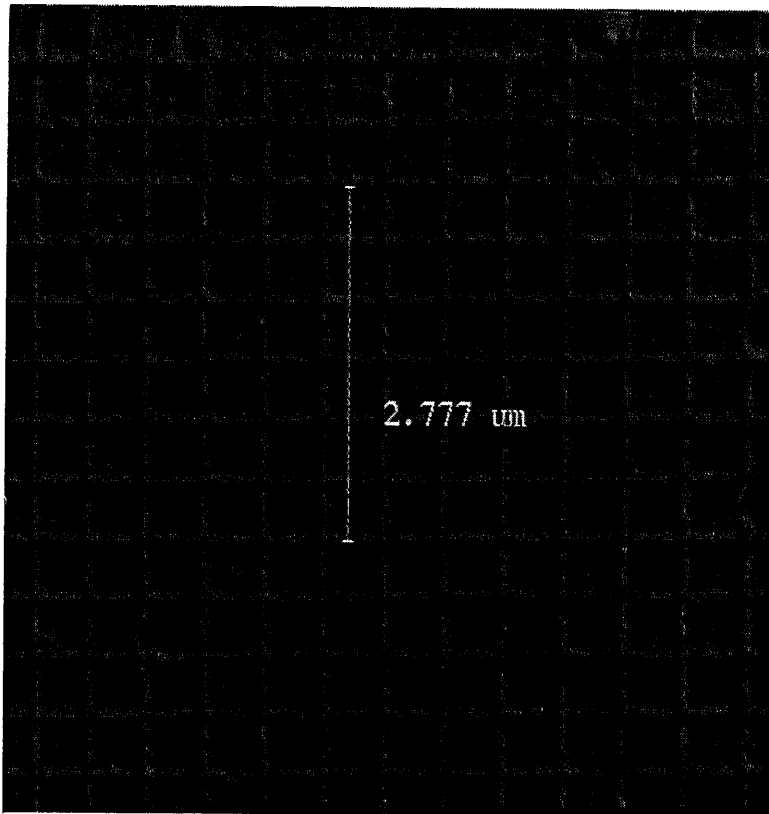
Daar het Kontron IBAS 2.0 beeldverwerkingssysteem gebruikt werd voor het opnemen van gerasterde beelden (vooral gerasterde donkerveld beelden omdat deze het beste contrast geven) en voor het bepalen van de diameterdistributie was het noodzakelijk om dit systeem opnieuw te ijken. Er zit namelijk een verandering in tijd op de calibratie en deze moet dus

geregeld heruitgevoerd worden.

Voor de bepaling van de schalingsfactoren van het beeldverwerkingsysteem in x en y richting werd eerst gebruik gemaakt van een commerciële schalingsstandaard, namelijk een germanium geschaduwde koolstof-lijnenstructuur met 54864 lijnen per inch (Ladd 40720). Deze standaard kan gebruikt worden voor de calibratie van de vergrotingen 5000 tot en met 40000. Het grootste probleem bij deze calibratie is de juiste positie van het monster te bekomen. Het CRT-beeld kan hier, in tegenstelling tot EPXMA, niet geroteerd worden waardoor het specimen in de houder telkens moet verlegd worden. Vermits er verschil kan zitten op de schalingsfactoren in x en y richting is het noodzakelijk dat het lijnenpatroon volledig verticaal ligt voor de x-calibratie en volledig horizontaal voor de y-calibratie. Hier komt nog eens bij dat het beeld enkele graden roteert bij omzetting van de CRT naar het beeldverwerkingsysteem. Figuur 2.3 geeft als voorbeeld een donkerveld weergave van de calibratiestandaard met daarop de gestandaardiseerde afstand die gebruikt werd voor de calibratie. Doordat er steeds verschillen in de beelden voor de x en y richting bleven optreden werd besloten om met een gekruiste lijnen replica (standaard Taab G073) te werken. Doordat op deze standaard de x- en y-calibratie op één beeld kunnen uitgevoerd worden, wordt vermeden dat er verschillen tussen beiden ontstaan door calibratie op andere beelden. Figuur 2.4 geeft als voorbeeld een gerasterd donkerveld beeld van deze gekruiste replica standaard.



Figuur 2.3: Donkerveld beeld van de calibratiestandaard bij vergroting 10000, met op het beeld de gecertificeerde afstand.



Figuur 2.4: Donker veld beeld van het gernamium geschaduwd koolstof gekruiste lijnen replica. De vergroting is x 25 000.



Figuur 2.5: Conventioneel transmissie beeld van een standaard katalase kristal. De vergroting is x 150 000.

Voor de calibratie van de grote vergrotingen (tot 200 000) werd een katalase kristal (standaard Agar S124) gebruikt. Dit is een kristal uit een rondsleiver met een laterale structuur met een periodiciteit van 8.75 nm en 6.85 nm. In scanning mode is deze structuur echter niet waar te nemen, zelfs niet met de fijnste bundeldiameter. Een conventioneel transmissie beeld toont wel een structuur, maar deze is niet duidelijk genoeg om de 8.75 nm en 6.85 nm patronen van elkaar te onderscheiden. Figuur 2.5 geeft een conventioneel transmissie beeld van het katalase kristal. Daar in het beeldverwerkingsstelsel enkel gerasterde beelden worden opgenomen, is dit kristal niet bruikbaar voor calibratie. Deze metingen hebben wel aangetoond dat de praktische laterale resolutie van de scanning mode ca. 10 nm is.

Vermits dit katalase kristal niet bruikbaar is, werd besloten om alle vergrotingen (van 5000 tot 150000) te calibreren met de germanium geschaduwde gekruiste koolstof replica standaard. Om de statische relevantie van de waarden te vrijwaren moet er hier over 6 lijnen gemeten worden, maar dit is enkel mogelijk tot vergroting 40 000. Voor de grotere vergroting was er geen andere keuze dan het uitvoeren van de calibratie over één enkele lijn.

De ijking van alle vergrotingen (inclusief de grote) was vooral van belang voor het aanbrenge van eenheden op de beelden. Daar er bij spotsize F (=fixed, d.i. de grootste bundeldiameter en deze wordt gebruikt voor X-stralen analyse) soms ook beelden onder een hoek van 40° (i.e. de hoek waaronder X-stralen worden gecollecteerd) worden opgenomen, werden de calibraties uitgevoerd op verschillende beelden, namelijk (1) zonder rotatie en zonder verplaatsing van de z-as, (2) met 40° rotatie en zonder verplaatsing van de z-as en (3) zonder rotatie en met verhoging van de z-as. De invloed van de z-as op de calibratie was van belang omdat, wanneer een monster getilt is, een verandering in x of y richting tevens een verandering in de z-richting veroorzaakt. Om beelden met een betere resolutie te bekomen kan worden overgegaan naar spotsize L (=large), M (=medium) of S (=small). Spotsize L is aldus de grootste van de variabele bundeldiameters, maar is ook de enige die nog voldoende signaal geeft om een duidelijk beeld op te nemen. Bij deze spotsize werd enkel een calibratie uitgevoerd voor een beeld zonder rotatie en zonder verplaatsing van de z-as.

Bij vergelijking van de calibratiewaarden wordt duidelijk dat rotatie van het beeld over 40° een vervorming van het beeld teweegbrengt. Het aantal μm per pixel in de x-richting vergroot terwijl dit in de y-richting constant blijft. Bij verplaatsing van de z-as verandert zowel het aantal μm per pixel in de x- als in de y-richting, maar de verhouding y/x blijft constant in vergelijking met het 'normale beeld'. Als spotsize F met L wordt vergeleken zijn er slechts kleine verschillen in de x-richting, maar voor de y-richting is er grote inkrimping van het beeld zichtbaar. De verhouding y/x is hierdoor ook veel kleiner voor spotsize L dan voor spotsize F.

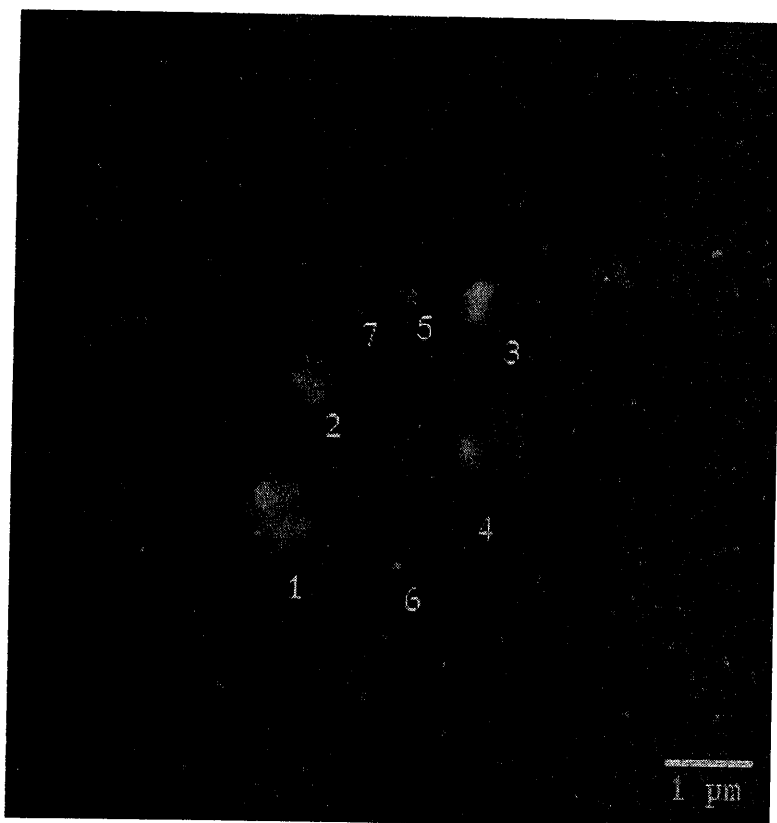
Daar er in normale omstandigheden enkel beelden met spotsize F zonder of met 40° rotatie worden opgenomen, is vooral het verschil tussen deze beelden van belang. In de x-richting zijn deze verschillen toch vrij groot en vermits voor het aanbrenge van de schaling werd besloten om het gemiddelde van de x en y richting te nemen, geeft dit ook hier verschillen. Er werden dan ook twee macro's aangemaakt voor het aanbrenge van de schalingsfactoren op de beelden, namelijk één voor beelden zonder en één voor beelden met rotatie. De verandering van de afstanden bij aanpassing van de z-as is eveneens van belang bij de opname van beelden. Bij verplaatsingen over 'grote' afstanden over het monster, moet telkens de z-as gecorrigeerd worden (dit is verplaatsing van deze ganse as in de y-richting), daar de aangebrachte schaling anders niet overeenstemt met de werkelijke waarde.

2.7.4. Optimalisatie STEM-analyse van suspensie- en aërosolstalen

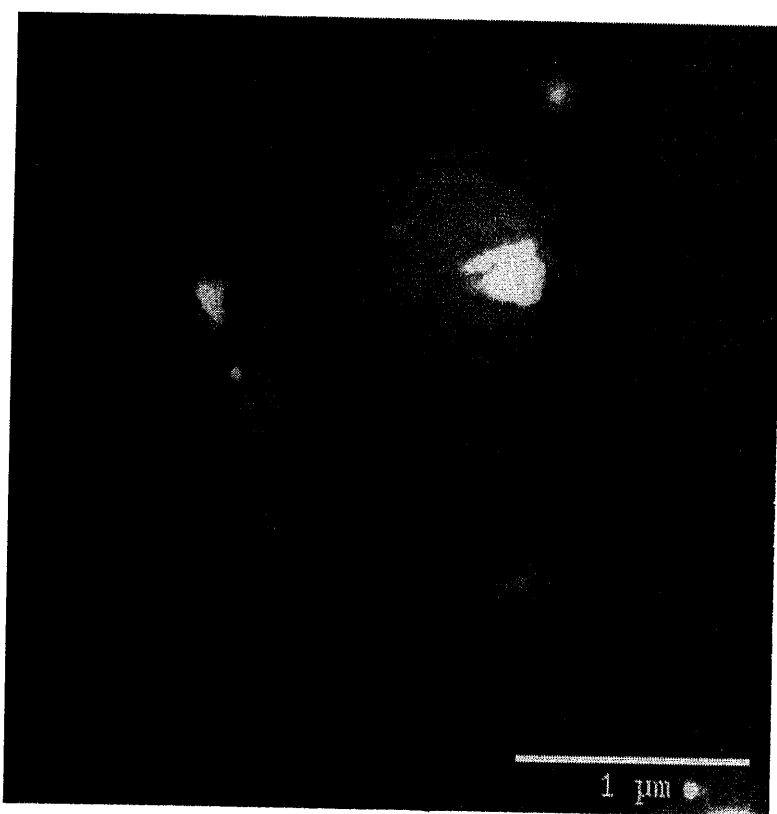
Daar deze techniek nog niet geautomatiseerd is, wordt voor het bekomen van chemische informatie van elk individueel deeltje manueel een X-stralen spectrum opgenomen. De energie van de invallende bundel bedraagt 120 keV en het monster wordt over een hoek van 40° geroteerd om zoveel mogelijk X-stralen te detecteren. De spectra worden alle opgenomen van 0 tot 20 keV, gedurende 60-100 sec in de zgn. "picture mode" of "spot mode". De "picture mode" geeft de mogelijkheid om een beperkt gebied van het monster af te schermen en te analyseren. Voor het bekomen van morfologische informatie kunnen naast X-stralen spectra ook electronen beelden van individuele partikels of groepen deeltjes opgenomen worden. Deze beelden worden opgenomen in transmissie mode, maar ook via het beeldverwerkingssysteem. Dit beeldverwerkingssysteem laat toe om rechtstreeks scanning beelden op te nemen (er moet dan niet telkens worden overgeschakeld van scanning naar transmissie mode (zie volgende paragraaf)) en het levert gedigitaliseerde beelden die makkelijk verder kunnen worden verwerkt (i.e. nummering van de deeltjes, eventueel verbetering van contrast en helderheid, etc.).

Voor de suspensiestalen werden van de kristallijne deeltjes zowel de diffractiepatronen als een X-stralen spectrum gecollecteerd, daar het zeer moeilijk is om enkel uitgaande van de diffractiepatronen een deeltje te karakteriseren. De gemeten roosterafstanden zijn namelijk dikwijls toe te schrijven aan verschillende kristalstructuren. Indien van het te analyseren deeltje ook een X-stralen spectrum ter beschikking is, wordt het aantal mogelijke structuren beperkt en aldus de toewijzing van de eigenlijke structuur enorm vergemakkelijkt. De combinatie van SAED en EDX-analyse is echter niet makkelijk. SAED gebeurt namelijk met de STEM in transmissie mode, terwijl EDX enkel mogelijk is in scanning mode. Er moet dus telkens worden overgeschakeld en worden uitgelijnd. Deze tijdrovende klus wordt iets verzacht door de mogelijkheid op de JEOL 1200 om de uitgelijnde posities in het geheugen van de computer op te slaan.

De eerste STEM-analyses werden echter gekenmerkt door een sterke verdamping/ beschadiging van de deeltjes, waardoor de analyse bemoeilijkt en soms zelfs onmogelijk werd. Om deze effecten tegen te gaan werd besloten om gebruik te maken van een met vloeibare stikstof gekoelde monsterhouder. Deze koelt het monster met vloeibare stikstof tot circa -170°C . Het nadeel van het werken met een koelhouder is wel dat het afkoelen en het later weer opwarmen van het monster bijna 2 uur in beslag nemen en er dus steeds volledig meetdagen vereist zijn (een halve dag gaat bijna volledig op aan het uitlijnen en het wachten op de koeling), maar deze afkoeling garandeert wel een veel grotere stabiliteit van het monster tijdens de analyse. Uit de vergelijking van de electronenbeelden van aërosolen bekomen met (figuur 2.6) of zonder (figuur 2.7) koeling blijkt duidelijk de noodzaak van het gebruik van een gekoelde monsterhouder. Zonder koeling blijft van de te analyseren deeltjes slechts een kleine vaste kern over waarbij reeds het grootste gedeelte van het deeltje verdwenen is door verdamping. Dit kan duidelijk herkend worden in figuur 2.7 waarbij de meeste deeltjes omgeven zijn door een wazig gebied dat hun oorspronkelijke vorm weergeeft. Bovendien kan bij vergelijken van de achtergrond (figuren 2.6 en 2.7) vastgesteld worden dat zonder koeling een groot aantal submicrometer deeltjes reeds volledig verdwenen zijn, alvorens de analyse te starten. Door het minder snel verdampen van aërosol partikels bij koeling kan bovendien een hoger aantal X-stralen tellen gedetecteerd worden. Daar bij sommige analyses ondanks de sterke koeling toch deeltjes verdampen werd de X-straal accumulatie tijd gereduceerd van 100 naar 60 sec.



Figuur 2.6: Donkerveld beeld van aërosolen opgenomen met koeling.



Figuur 2.7: Donkerveld beeld van aërosolen opgenomen zonder koeling

Deze problemen van verdamping treden ook op bij de suspensie stalen. In het algemeen zijn de gesuspendeerde deeltjes goed bestand tegen de enorme energie en warmte overdracht; maar daar het zoeken van enkele goede diffractiepatronen enkele minuten in beslag neemt, treden er bij vele deeltjes verdampingsverschijnselen op. Ook hier kan deze verdamping bijna volledig worden vermeden door te werken met een koelhouder.

2.8. Glimontladings massaspectrometrie (GDMS)

Daar GDMS toelaat om lage concentraties van alle elementen en hun isotopen te detecteren, werd deze techniek uitgeprobeerd voor de analyse van milieumonsters. De tests werden uitgevoerd met aërosolen daar deze met behulp van een battelle impactor rechtstreeks op een metalen plaatje kunnen worden bemonsterd en er dus geen extra, eventuele contaminerende, monstervoorbereidingen moesten worden uitgevoerd.

Door evaluatie van de monsterbelading en de analyseparameters werd de signaal intensiteit geoptimaliseerd en het signaal verlies, voortkomend uit het continu wegsputteren van het materiaal, geminimaliseerd. Onder optimale condities kon er gedurende 3 uur gemeten worden, dit is de tijd nodig om met een massaspectrometer met magnetische sector en lange integratietijden, een multi-element analyse uit te voeren. Met de NIST NBS 1648 standaard (stedelijke aërosolen) werd detectielimieten in de orde van sub-ppm gevonden, alsook een interne reproduceerbaarheid beter dan 10% RSD (relatieve standaard afwijking).

GDMS is dus een zeer bruikbaar alternatief voor bulk analyse van aërosolen.

3. Bemonstering van aerosolen en suspensies

In het kader van dit project werd er gedurende de periode februari 1993- november 1995 deelgenomen aan 10 bemonsteringscampagnes aan boord van de R/V Belgica. Tevens werden er in de periode december 1993-maart 1994 aerosolstalen voor bulkanalyse gecollecteerd op de pier van Blankenberge. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de verschillende bemonsteringen en de soorten gecollecteerde stalen.

3.1. Aerosolen

3.1.1. Staalnamen voor EPXMA en SEM-EDX

Tijdens 6 Belgica campagnes werden aerosolstalen gecollecteerd m.b.v. een May impactor in een windtunnel, voor analyse met EPXMA/SEM-EDX. Van de zes opeenvolgende stages in de impactor werden stage 4 (cut-off 2 μm), stage 5 (cut-off 1 μm) en stage 6 (cut-off 0.5 μm) steeds na 90 min verwijderd en vervangen door lege microscoop plaatjes om overbelading te voorkomen. Daar er minder grote deeltjes in de lucht aanwezig zijn, werden de stage 1, 2 en 3, met respectievelijke cut-offs van 20, 8 en 4 μm , gedurende 180 min bemonsterd. Om contaminatie van de buitenlucht na monsternamen te voorkomen, werden de bemonsterde stages bewaard in met tape dichtgekleefde petrischalen.

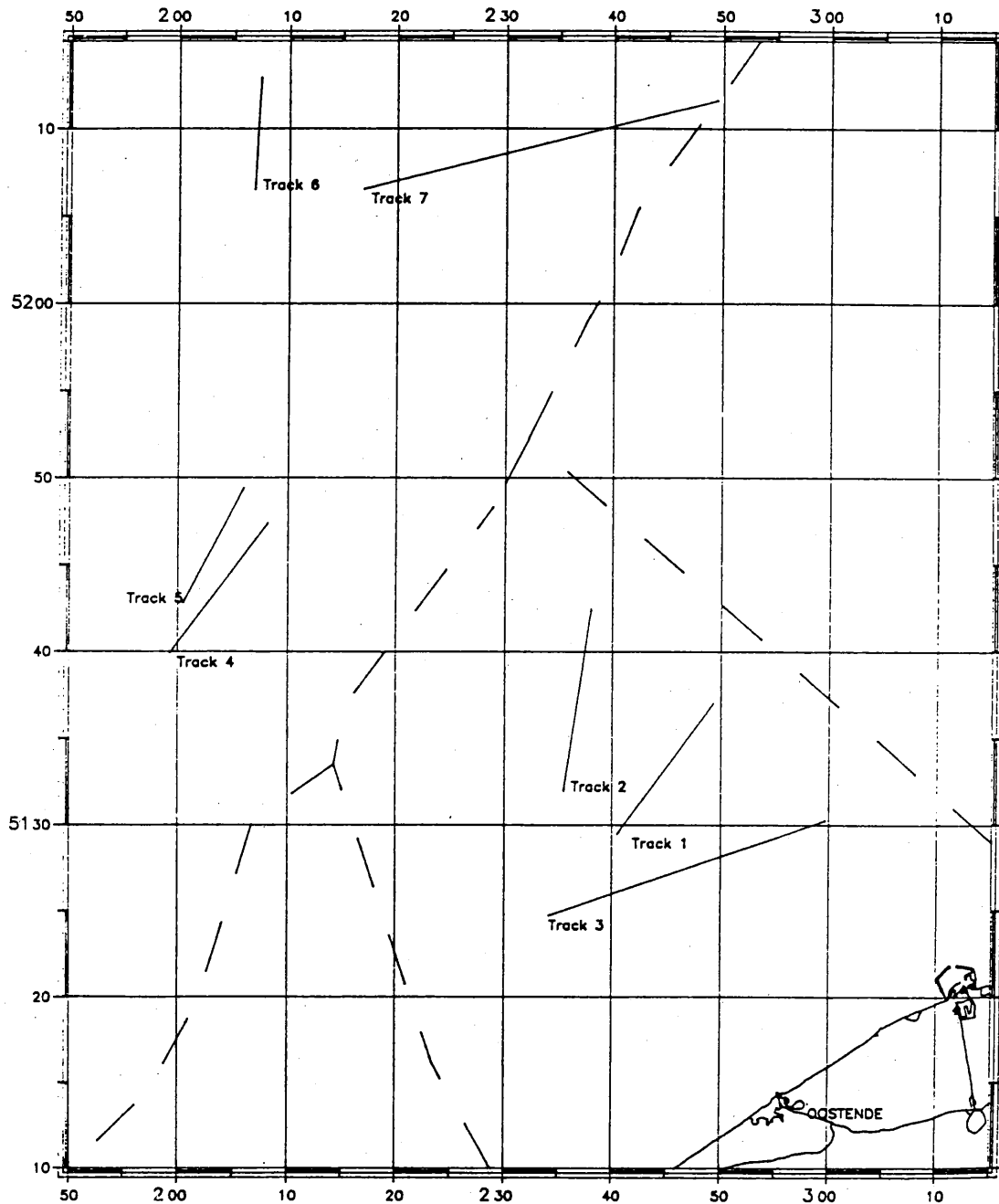
Om het effect van de windtunnel op de bemonsteringen te controleren werd tijdens de campagnes van februari, maart en augustus 1993 gelijktijdig in en uit de windtunnel lucht bemonsterd met gelijkwaardige May impactoren. In totaal werden 21 "dubbele" impactorsets gecollecteerd, namelijk 7 in februari, 4 in maart en 10 in augustus. Tijdens de volgende campagnes werden ook nog 26 "enkele" impactorsets bemonsterd, namelijk 7 in september 1994, 11 in november-december 1994 en 8 in mei-juni 1995.

Aan de hand van de locaties van het schip gedurende de bemonstering kan nagegaan worden op welke trajecten er lucht werd gecollecteerd. Als voorbeeld worden de trajecten afgelegd met de Belgica tijdens de bemonstering van de 7 impactorsets in februari 1993 weergegeven in figuur 3.1. Om een beter beeld te krijgen van de oorsprong en het traject dat de luchtmassa, heeft afgelegd alvorens bemonsterd te worden, werden door het KMI (Dhr. L. Van der Auwera) back-trajectories berekend. Deze trajecten tonen de verplaatsing van de gecollecteerde luchtmassa gedurende de 96 uur (4 dagen) voorafgaand aan de bemonstering. Een voorbeeld van zo'n back-traject is weergegeven in figuur 3.2.

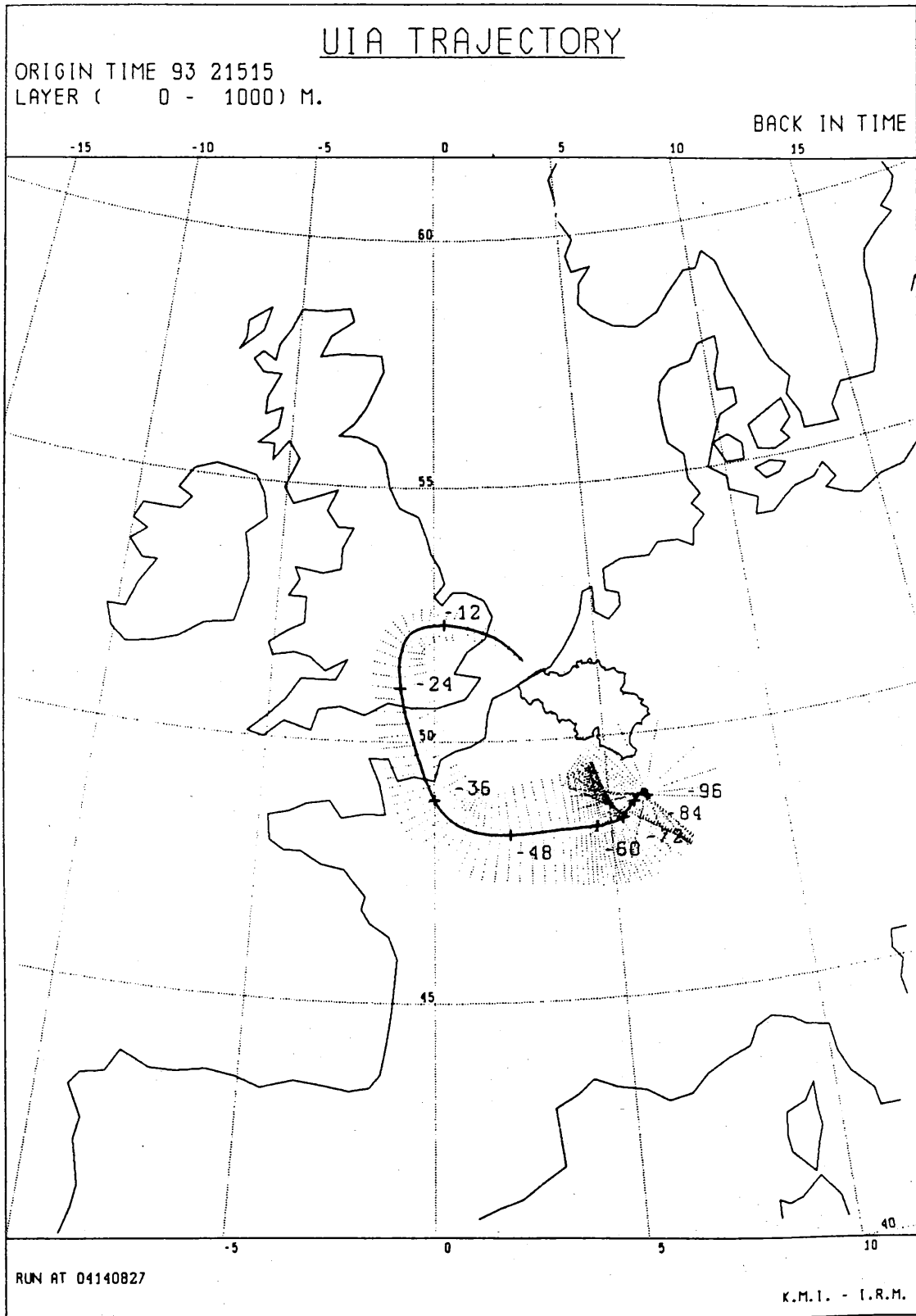
Enkele van deze aerosolmonsters werden tevens gebruikt voor micro-PIXE analyses.

Bemonsteringen	Periode	Gecollecteerde stalen
Belgica campagne 1	15-19 februari 1993	* Aërosolen EPXMA/SEM * Aërosolen ASV * Suspensie zeewater EPXMA/SEM
Belgica campagne 2	22-26 maart 1993	* Aërosolen EPXMA/SEM en microPIXE * Aërosolen TXRF * Aërosolen FTIR * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Regenwater
Belgica campagne 3	21-27 augustus 1993	* Aërosolen EPXMA/SEM * Aërosolen TXRF * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Regenwater
Belgica campagne 4	12-17 september 1993	* Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Regenwater
Belgica campagne 5	8-10 december 1993	* Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Suspensie zeewater STEM
Pier Blankenberge	april 1993-juni 1994	* Aërosolen TXRF
Belgica campagne 6	21-25 februari 1994	* Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Suspensie zeewater STEM
Belgica campagne 7	5-9 september 1994	* Aërosolen EPXMA/SEM * Aërosolen STEM * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Suspensie zeewater XRF * Zeewater ICP-OES/MS * Regenwater
Belgica campagne 8	21 november-2 december 1994	* Aërosolen EPXMA/SEM * Aërosolen STEM * Aërosolen PIXE * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Suspensie zeewater STEM * Suspensie zeewater XRF * Zeewater ICP-OES/MS
Belgica campagne 9	29 mei-2 juni 1995	* Aërosolen EPXMA/SEM * Aërosolen STEM * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Suspensie zeewater STEM
Belgica campagne 10	13-17 november 1995	* Aërosolen PIXE * Suspensie zeewater EPXMA/SEM * Regenwater

Tabel 3.1: Overzicht van de uitgevoerde bemonsteringen en de types monsters die werden gecollecteerd.



Figuur 3.1: Kaart met de aërosolbemonsteringstrajecten van de eerste campagne (15-19 februari 1993).



Figuur 3.2: Back-traject van de luchtmassa bemonsterd op 15 februari 1993 in de namiddag.

3.1.2. Staalnamen voor STEM-EDX

Voor de collectie van de submicrometer aërosolpartikels in de windtunnel werd gebruik gemaakt van met koolstof-formvar gecoate Cu EM-roostertjes, die bevestigd werden op het eerste niveau (cut-off 0.06 µm) van de Berner impactor. Op dit eerste niveau werden telkens 4 gecoate roostertjes aangebracht die dan gedurende 10 min werden bemonsterd. Na collectie werden ze bewaard in een van de buitenlucht afgesloten gridbox.

Tijdens 3 campagnes werden in totaal 26 impactors bemonsterd (i.e. 104 stalen), namelijk 8 in september 1994, 10 in november-december 1994 en 8 in mei-juni 1995.

3.1.3. Staalname voor TXRF-, PIXE en XRF-metingen

Vanop de R/V Belgica werden 9 Battelle impactors voor analyse met TXRF genomen. Ook hier werd het effect van de windtunnel op de collectie getest door tijdens de campagne van maart 1993 gelijktijdig in en uit de windtunnel te collecteren, wat resulteerde in 4 impactors (2 in en 2 uit de tunnel). In augustus 1993 werden dan ook nog 5 impactoren in de windtunnel gecollecteerd. Deze laatste werden gebruikt om de deposities in de Noordzee te berekenen. Daar voor de bulkanalyse grote hoeveelheden aërosolen vereist zijn en dus lange collectieperiodes, werden deze stalen om praktische redenen bijna uitsluitend 's nachts genomen.

In de periode december 1993-juni 1994 werden de staalnamen voor TXRF-analyses uitgevoerd op de het dak van het restaurant aan het einde van de pier van Blankenberge. Elke staalname werd uitgevoerd in 3 perioden van 4 uur met telkens intervallen van eveneens 4 uur. Op deze wijze werden stalen bekomen die representatief zijn voor de aërosolsamenstelling van een ganse dag. Voor de berekening van de gemiddelde elementconcentraties en de natte en droge depositie fluxen werden de stalen onderverdeeld in "winter '93-'94" en "voorjaar '94". Voor de winter werden de stalen van 19/12 en 22/12/93, 8/1, 15/1, 12/2, 19/2, 26/2, 5/3 en 12/3/94 in beschouwing genomen en voor het voorjaar gaat het over staalnamen gedurende 2/4, 9/4, 1/5, 7/5, 14/5, 21/5, 4/6, 11/6 en 18/6/94.

Daar er twijfels bestonden over de correctheid van de bemonstering voor het in-out tunnel experiment van maart 1993 (achteraf bleek dat de pompen een verschillend debiet hadden), werd dit experiment enkele malen herhaald op de pier van Blankenberge. Hiervoor werd gebruik gemaakt van twee identieke Battelle cascade impactors, met cut-off diameters van >16, 8, 4, 1, 0.5 en 0.25 µm, en twee pompen met vergelijkbaar debiet. Eén impactor werd horizontaal in de windtunnel geplaatst (IN-tunnel), terwijl de andere op ca. 1 m van de grond aan de tunnel werd bevestigd (OUT-tunnel) en dit met de opening naar de grond (d.i. de normale bemonsteringspositie zonder windtunnel).

Tijdens de campagnes van november-december 1994 en november 1995 werden er stalen gecollecteerd voor PIXE-analyse (deze PIXE analyse was ter vervanging van de TXRF-analyse, daar de TXRF eenheid defect was). In totaal werden er 7 stalen gecollecteerd, namelijk 1 in 1994 (een defect aan de pomp verhinderde verdere staalname) en 3 maal 2 gelijktijdige bemonsteringen van ca. 24 uur in 1995.

3.1.4. Staalname voor ASV-analyse

Voor ASV werden er tijdens de campagne van februari 1993 gelijktijdig in en uit de windtunnel 3 sets stalen genomen. Daar er problemen waren met de optimalisatie van de techniek (zie §2.1.), werd afgezien van verdere staalname.

3.1.5. Staalname voor FTIR

Tijdens de campagne van maart 1993 werden gedurende 4 opeenvolgende collectieperiodes stalen geïncubeerd voor FTIR-microscopie. Het ZnSe-plaatje, bestemd voor FTIR-analyse, werd in het midden van een microscoop dragerglasje bevestigd. Rond dit plaatje werd een Nuclepore filter, bestemd voor EPXMA, aangebracht en het geheel werd gemonteerd op stage 1 (deeltjesdiameter > 20µm) van de May-impactor. De May-impactor zelf werd geplaatst in de windtunnel.

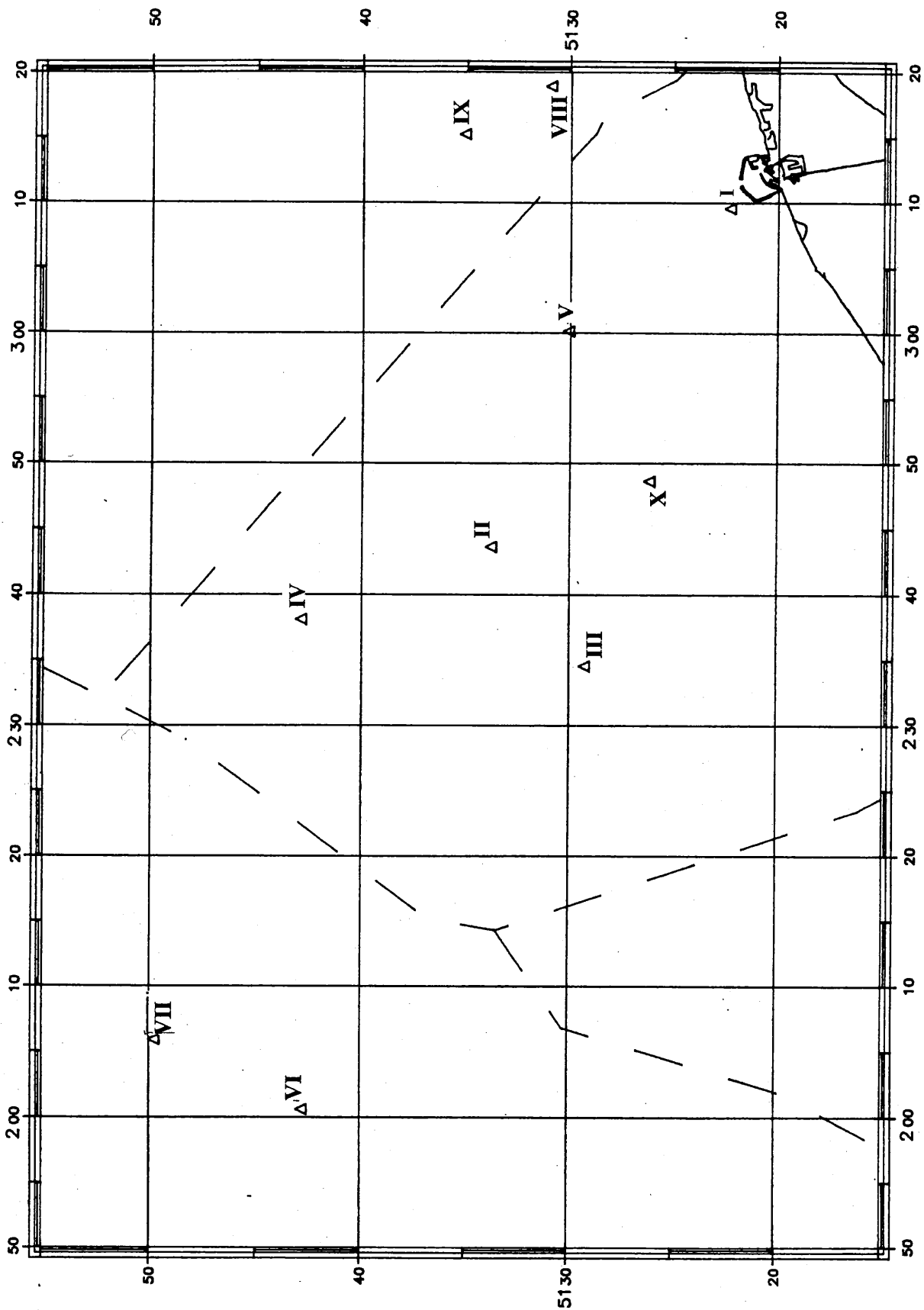
3.2. Suspensies in de waterkolom

3.2.1. Staalname voor EPXMA

Tijdens al de Belgica campagnes werden er op 10 verschillende plaatsen en op 3 dieptes, namelijk 3 meter onder het wateroppervlak, in het midden van de waterkolom en 1 meter boven de bodem, waterstalen genomen. De figuren 3.3 geeft de 10 verschillende bemonsteringsplaatsen weer. Zoals blijkt uit deze kaarten liggen de meeste punten op het Belgisch continentaal plat. De overige bevinden zich in de Nederlandse en Engelse territoriale wateren. Enkel tijdens campagne 1 in februari 1993 werd er op enkele andere lokaties bemonsterd, namelijk in plaats van op de lokaties V, VII en IX werd er bemonsterd op ca. 1 km van locatie VI en op de locaties met coördinaten: N 52 12.55, O 2 7.19 en N 52 6.65, O 2 38.19. Door het slechte weer tijdens de campagne van december 1993 (i.e. campagne 5), kon er slechts één dag uitgevaren worden en was het slechts mogelijk om stalen te collecteren op 5 locaties, namelijk I, II, III, V en X.

De stalen worden genomen met behulp van een 10 liter Niskin fles waarvan dan een submonster van 1 liter wordt genomen. Om de interactie tussen de opgeloste en de gesuspendeerde fase te minimaliseren wordt het water onmiddellijk na collectie gefilterd door een 47 mm diameter Nuclepore polycarbonaatfilter met 0.4 µm poriëngrootte. Daar de monsters bedoeld zijn voor individuele deeltjes analyse is de hoeveelheid water die gefilterd wordt afhankelijk van de turbiditeit. Voor de meeste lokaties bleek 100 ml ideaal; enkel dicht bij de kust, i.e. lokaties I en VIII, was er veel meer suspensie en bleek 10 ml te volstaan. Na filtratie worden de filters onmiddellijk gespoeld met gedeïoniseerd water om kristallisatie van opgeloste zouten, en in het bijzonder zeezout, te vermijden. Vervolgens worden de filters in petrischaaltjes overgebracht, gedroogd en bewaard in de diepvriezer.

Vooraleer de collectieflessen, filtreeropstelling en al het laboratorium materiaal te gebruiken, werden ze schoon gemaakt door spoeling en weking in een 10% salpeterzuuroplossing en in water (voor exacte procedure: zie "Data Quality Assurance Report" in addendum B).



Figuur 3.3: Kaart met de posities van suspensiestaalnamen.

3.2.2. Staalnamen voor STEM-EDX-SAED

Tijdens 5 campagnes werden er stalen gecollecteerd voor STEM-EDX-SAED analyse. De stalen werden bereid door inbedding in Nanoplast hars. De hydrofiele eigenschappen van Nanoplast, wat een melamine hars is, maken het mogelijk om gesuspendeerde deeltjes zonder voorafgaande dehydratatie in te bedden. Na vermenging van één deel hars met tien delen monster (volume verhoudingen) wordt een druppel van ca. 5 µl op een met koolstoffolie bedekt microscoopgridje gebracht en zeer kort horizontaal gecentrifugeerd. Het hars wordt vervolgens verhard door het in een exsiccator te verhitten.

De eerste twee staalname sets, i.e. stalen gecollecteerd in december 1993 en februari 1994, werd deze centrifugatie uitgevoerd bij een toerental van 7000 rpm, maar na inspectie bleken de deeltjes van deze stalen te klein voor diffractie analyse (zie §2.7.1.2). Na optimalisatie van deze centrifugatie stap (zie §2.7.1.2) werden de andere stalen dan ook gecentrifugeerd bij 5500 rpm. De stalen bereid bij 7000 rpm zijn niet verloren; deze zijn zeer geschikt voor de karakterisatie van sub-micrometer deeltjes.

Tabel 3.2 geeft een overzicht van al de stalen die werden gecollecteerd voor STEM-EDX-SAED analyse. De stalen van de campagne van februari die gebruikt werden voor de optimalisatie van de horizontale centrifuge zijn ook weergegeven in deze tabel (i.e. de stalen op lokatie VII op de dieptes 20 en 40m).

Als alternatief op de nanoplast bereiding werden ook nog stalen bereid door directe centrifugatie op de met folie bedekte EM-roostertjes. Deze bereiding kan echter alleen in het laboratorium worden uitgevoerd. De stalen werden dan ook onmiddellijk na collectie ingevroren en één dag voor het uitvoeren van de bereiding langzaam ontdooid in de ijskast. Deze bereiding werd uitgetoet op dezelfde stalen waarop tevens de horizontale microcentrifuge werd geoptimaliseerd (zie vorige alinea). De resultaten van deze tests werden reeds besproken in §2.7.1.2.

3.2.3. Staalnamen voor ICP-OES en XRF

Om een idee te krijgen van de opgeloste fractie van het geanalyseerde zeewater, werd tijdens de campagnes van september en november-december 1994 de filtraten van de EPXMA bemonsteringen bijgehouden. Om contaminatie van de filtraten te voorkomen worden deze onmiddellijk na filtratie ingevroren en juist voor analyse langzaam ontdooid. Voor de bemonsteringsplaatsen I en VIII werd slechts 10 ml gefilterd voor EPXMA en vermits dit onvoldoende is voor ICP-OES metingen, werd van deze stalen eveneens 100 ml gefilterd. Deze filters werden vervolgens gebruikt voor analyse met X-stralen fluorescentie (XRF). De opgeloste fractie werd gebruikt voor inductief gekoppeld plasma - optische emissie spectrometrie (ICP-OES) en ICP-massaspectrometrie (MS).

Bemonsteringslokatie	Bemonsteringsdiepte (m) en bereidingsvoorwaarde
Campagne december 1993	
III	15 (7000rpm) en 30 (7000rpm)
X	3 (7000rpm) en 20 (7000rpm)
Campagne februari 1994	
I	9 (7000rpm)
III	3 (7000rpm) en 20 (7000rpm)
IV	30 (7000rpm)
V	3 (7000rpm) en 20 (7000rpm)
VII	3 (7000rpm), 20 (4750, 550 en, 6000 rpm) en 40 (4750, 5500 en 6000 rpm)
X	10 (7000rpm) en 20 (7000rpm)
Campagne september 1994	
II	3 (5500rpm) en 15 (5500rpm)
III	15 (5500rpm) en 30 (5500rpm)
IV	3 (5500rpm) en 15 (5500rpm)
X	10 (5500rpm) en 20 (5500rpm)
Campagne november-december 1994	
II	3 (5500rpm), 15 (5500rpm) en 25 (5500 en 7000rpm)
III	20 (5500rpm) en 35 (5500 en 7000rpm)
IV	3 (5500rpm) en 30 (5500rpm)
V	3 (5500rpm), 15 (5500rpm) en 25 (5500 rpm)
Campagne mei-juni 1995	
III	3 (5500rpm), 35 (5500rpm)
V	3 (5500rpm) en 15 (5500rpm)
VII	20 (5500rpm) en 40 (5500rpm)

Tabel 3.2: Overzicht van de bemonsteringsplaatsen en dieptes waarvan een Nanoplast bereiding werd uitgevoerd.

3.3. Depositiemonsters

Tijdens al de campagnes werd er op het bovenste dek van het schip een manuëel bediende "wet-only" collector geplaatst. Table 3.3 geeft een overzicht van de gecollecteerde regenwaterstalen. Tijdens enkele campagnes viel er geen regen of was de hoeveelheid regenwater te klein om te collecteren. Op 16 september 1993 (campagne 4) heeft het onophoudelijk geregend van 4.00u tot 13.30u. Dit stelde ons in de mogelijkheid om de verschillende periodes van een regenbui boven de Noordzee te collecteren (stalen N4/R6A t.e.m. C).

Tijdens de laatste campagne, i.e. november 1995, werd er bemonsterd met twee collectors, namelijk één aan bakboord (B) en één aan stuurboord (S). Op 16 november heeft het voor 10 uur onophoudelijk geregend en kon er een tweede maal in fase worden gecollecteerd.

Alle stalen werden gefilterd op 25 mm Nuclepore filters met 0.4 μm poriëngrootte met behulp een glazen Sartorius opstelling. Filters en filtraten werden onmiddellijk na bemonstering ingevroren.

Monster naam	Datum	Begintijd	Eindtijd	Volume (ml)	Gem. wind-richting	Gem. wind-snelheid (m/s)	Collectieplaats
Campagne 2							
N2/R1	22/03/93	15.30	20.00	23			Midden op zee
N2/R2	25/03/93	11.00	11.30	75			Midden op zee
Campagne 3							
N3/R1	22/08/93	0.15	9.15	100	NO	3.0	In de haven van Ipswich
N3/R2	22/08/93	9.30	13.30	80	NNO	5.0	In de haven van Ipswich
N3/R3	26/08/93	9.00	9.20	59	NNW	8.5	Midden op zee
Campagne 4							
N4/R1	13/09/93	11.25	14.00	11			Voor de Nederlandse kust
N4/R2	14/09/93	8.00	11.00	85			Voor de Belgische kust en in de haven van Zeebrugge
N4/R3	14/09/93	18.45	23.45	120	WNW	9.4	Op de Gootebank
N4/R4	15/09/93	17.30	18.55	75	ZZO	4.0	Op de Gootebank
N4/R5	15/09/93	22.20	23.30	150	NON	4.3	Voor de Belgische kust
N4/R6A	16/09/93	4.00	8.20	2000	NWW	10.2	Voor de Belgische kust
N4/R6B	16/09/93	8.20	10.35	500	W	10.8	Voor de Belgische kust
N4/R6C	16/09/93	10.35	13.30	200	W	8.9	Voor de Belgische kust
Campagne 10							
N10/R1B	15/11/95	20.30	22.55	450	ZZW	9.5	Voor de Belgische kust
N10/R1S	15/11/95	20.30	22.55	200	ZZW	9.5	Voor de Belgische kust
N10/R2A B	16/11/95	0.30	8.45	2000	ZZW	11	Voor de Belgische kust
N10/R2A S	16/11/95	0.30	8.45	1800	ZZW	11	Voor de Belgische kust
N10/R2B B	16/11/95	8.45	10.25	200	W	11	Voor de Belgische kust
N10/R2B S	16/11/95	8.45	10.25	180	W	11	Voor de Belgische kust
N10/R3B	17- 18/11/95	19.00	8.00	900	N		Voor de Belgische kust
N10/R3S	17- 18/11/95	19.00	8.00	700			Voor de Belgische kust

Tabel 3.3: Overzicht van de bemonsteringsparameters van de depositiestalen.

4. Resultaten van de analyse van aërosolen voor metalen; biogeochemische studies

4.1. ASV

De resultaten van de 3 sets monsters van de campagne van februari 1993 zijn geanalyseerd, maar daar er bij de microgolfdestructie verschillende problemen (zie §2.1) ontstonden, zijn deze resultaten niet erg betrouwbaar en worden ze dus ook niet weergegeven.

4.2. TXRF

4.2.1. Resultaten stalen Belgica campagnes

De monsters van de campagne van maart 1993 werden gebruikt om een evaluatie te maken van het gebruik van de windtunnel. Omwille van de overwegende noordelijke wind tijdens deze collecties, bevatten de bemonsterde luchtmassa's vooral zeezout, zodat enkel de S, Cl, K, Ca en Br concentraties hoog zijn. Wat betreft de vergelijking tussen de monstersets, is het duidelijk dat de resultaten van de bemonstering in de windtunnel hoger zijn dan die voor bemonstering erbuiten. Omdat de beide bemonsteringen op dezelfde plaats en op hetzelfde moment werden uitgevoerd, blijkt monsternamen met de windtunnel inderdaad efficiënter te zijn. En daar voor zowel de reuze-deeltjes (diameter > 1 μm) als de kleinere deeltjes de gemeten concentraties van alle elementen groter zijn in de tunnel, is er in beide gevallen geen onderbemonstering van reuze of kleine deeltjes gebeurd.

De gemiddelde concentraties (ng/m^3) van de 5 impactors, gecollecteerd tijdens de campagne van augustus, zijn gebruikt voor de berekening van de droge en natte depositie in de Noordzee. De droge depositie wordt berekend met het twee-lagen depositiemodel van Slinn en Slinn (1980), dat gebaseerd is op indirecte berekening aan de hand van de gemeten aërosolconcentratie en kinematische parameters die de massatransfer bepalen. In praktijk komt het er op neer om de concentratie te vermenigvuldigen met de droge depositiesnelheid, die zeer afhankelijk is van de deeltjesgrootte en de meteorologische omstandigheden. De natte depositie werd berekend met behulp van de "scavenging factors" zoals weergegeven in GESAMP (1989) en een gemiddelde hoeveelheid regen boven de Noordzee van 677 mm/jaar. Tabel 4.1 geeft de gemiddelde concentratie van de impactors (in ng/m^3), de droge en natte depositie (in kg/km^2 jaar) en de totale depositie (in ton/jaar, berekend door aan te nemen dat de Noordzee een oppervlakte heeft van $5.3 \times 10^6 \text{ km}^2$). Uit deze tabel blijkt duidelijk dat de bijdrage van de natte depositie veel groter is dan de droge (ca. 5 maal groter). En uit de totale depositie blijkt dat de lucht een belangrijke toevorroute is voor pollutanten naar het Noordzeemilieu.

Element	Gemiddelde concentratie (ng/m ³)	Droge depositie (kg/km ² jaar)	Natte depositie (kg/km ² jaar)	Totale depositie (ton/jaar)
S	3180	564	2692	1730000
Cl	6230	1471	5272	3570000
K	62	13	55	36000
Ca	68	13	58	37600
Ti	4.6	0.4	2.6	1590
V	0.7	0.05	0.18	122
Cr	5.5	1.39	1.55	1560
Mn	3.1	0.25	0.86	588
Fe	80	12.45	44.9	30400
Ni	1.7	0.08	0.48	297
Cu	1.9	0.13	0.56	366
Zn	6.2	0.79	1.75	1350
Br	36.2	4.87	30.1	18500
Sr	10.4	1.58	5.88	3950

Tabel 4.1: Droge, natte en totale depositie berekend aan de hand van de gemiddelde concentratie van de 5 geanalyseerde impactors.

4.2.2. Resultaten bemonsteringen Blankenberge

Vermits er twijfels bestonden over de correctheid van het in-out windtunnel experiment tijdens de Belgica campagne van maart 1993, werd dit opnieuw uitgevoerd op de pier van Blankenberge. Tabel 4.2 geeft een overzicht van de totale concentraties (in ng m⁻³) voor de stages >1 µm en <1 µm, alsook het verschil tussen de twee bemonsteringsmethoden, berekend volgens:

$$\frac{(\text{Totale concentratie IN}) - (\text{Totale concentratie OUT})}{(\text{Totale concentratie OUT})} \times 100$$

Figuur 4.1 geeft vier voorbeelden van de vergelijking IN-OUT voor telkens 1 element en voor de verschillende stages. Zowel de tabel als de figuren, die representatief zijn voor al de elementen, geven aan dat er grote verschillen zijn in bemonsteringsefficiëntie voor de grote deeltjes, en dan vooral voor de reuze grote deeltjes (> 4 µm). Voor de deeltjes met diameter kleiner dan 1 µm zijn de verschillen minimaal. Dit alles bewijst dat de bemonstering onder isokinetische omstandigheden in de windtunnel inderdaad belangrijk is en dan vooral voor de collectie van reuze deeltjes.

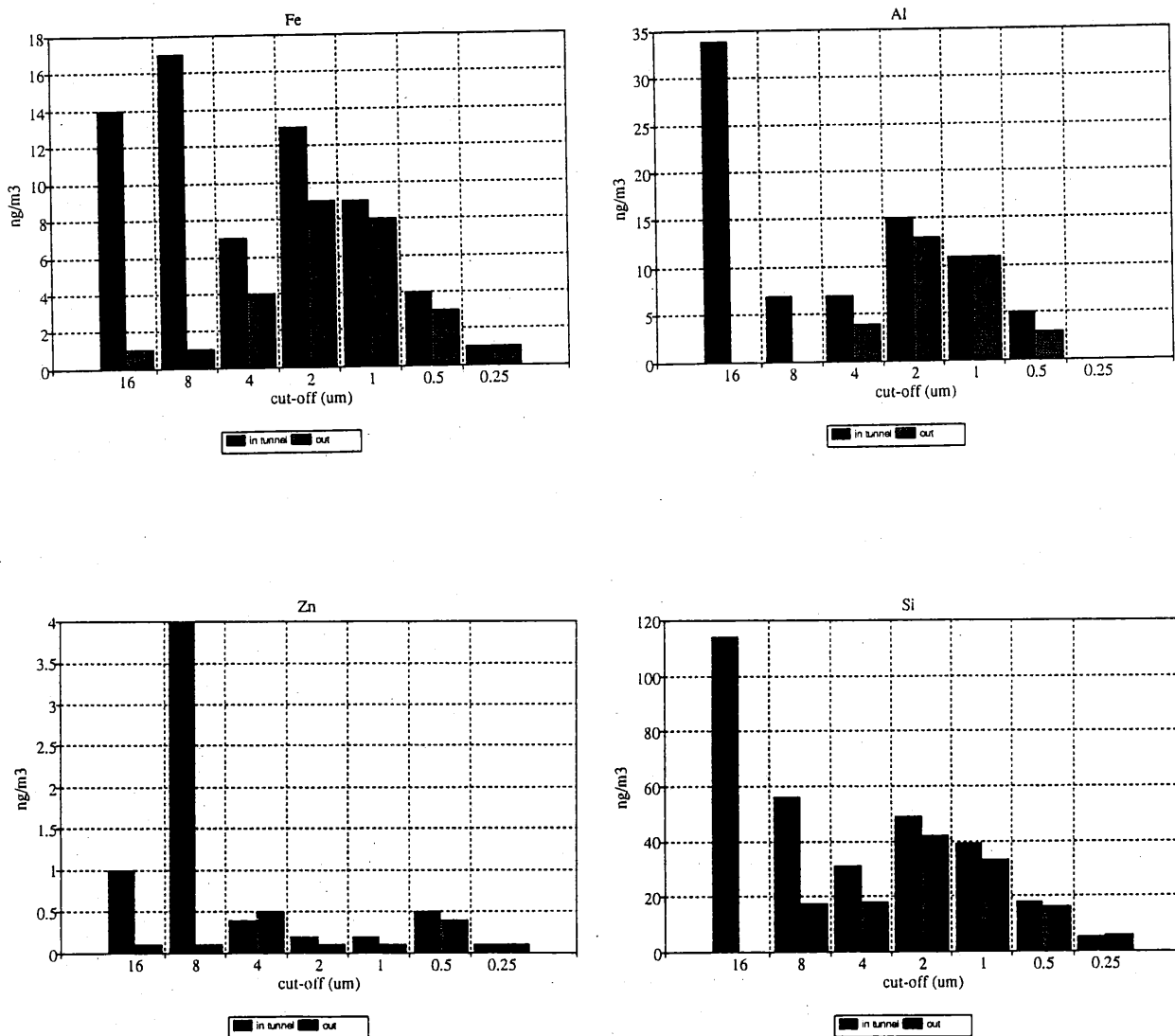
	Na			Mg			Al		
Size (μm)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)
> 1 μm	1820	1050	73	325	191	70	73	31	135
< 1 μm	140	130	8	9	13	-30	5	3.5	43
	Si			S			Cl		
Size (μm)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)
> 1 μm	294	117	151	380	208	83	5310	2715	96
< 1 μm	19	18	6	295	240	23	100	100	0
	K			Ca			Fe		
Size (μm)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)
> 1 μm	149	77	94	630	142	344	60	23	161
< 1 μm	13	10	30	12	12	0	5	4	25
	Zn			Br			Sr		
Size (μm)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)	IN (ng m^{-3})	OUT (ng m^{-3})	Diff. (%)
> 1 μm	5.8	1.1	427	9.1	3.9	133	3.7	2.1	76
< 1 μm	0.6	0.5	20	2.6	2.5	8	0.3	0.2	67

Tabel 4.2: Resultaten van de gelijktijdige in- (IN) en uit- (OUT) tunnel bemonsteringen.

De concentraties zware metalen gemeten in Blankenberge in de periode april '93- maart '94 zijn weergegeven in tabel 4.3 tot en met 4.6 (de staalname van 11 juni ontbreekt daar hier enkel in de stage met cutt-off van $4 \mu\text{m}$ 0.9 ng/m^3 Zn werd gevonden). Tot juni 1993 werden deze stalen gecollecteerd met een 5 stages Battelle impactor, terwijl in de periode december '93 -maart '94 bemonsterd werd met 7 stages. Deze laatste reeks stalen werd gebruikt voor het berekenen van de gemiddelde concentraties (in ng m^{-3}), weergegeven in tabel 4.7, en de droge en natte depositiefluxen (zie tabel 4.8) voor de "winter '93-'94", terwijl de monsters van april tot juni '94 werden gebruikt voor berekening van de gemiddelde voorjaars concentraties en -fluxen. Daar er geen gegevens beschikbaar zijn over de hoeveelheid neerslag per seizoen werd voor de berekening van beide natte depositiefluxen de gemiddelde hoeveelheid op jaarbasis genomen, namelijk 677 mm/jaar . De totale depositie fluxen van winter en voorjaar werden omgerekend naar ton per jaar door de oppervlakte van de Noordzee (525000 km^2) mee in beschouwing te nemen. Deze totale deposities zijn samen met de minimale en maximale waarde, die

gepubliceerd werden door OSPARCOM in 1993, weergegeven in tabel 4.9.

Uit tabel 4.8 kan besloten worden dat de natte depositie circa 3 maal meer bijdraagt dan de droge. De gemeten droge depositie ligt lager dan "oude" gepubliceerde data (zie Literatuurstudie in addendum A), wat kan verklaard worden door de beter pollutiecontrole van de afgelopen jaren. De hogere bijdragen in het voorjaar in vergelijking met de winter kunnen verklaard worden door de overheersende zuidwesten wind en de verhoogde bewoning van de kuststreek in deze periode. Tabel 4.9 toont dat de gemeten zware metaal concentratie in de buurt liggen van de waarden gepubliceerd in het OSPARCOM-rapport (1993).



Figuur 4.1: Fe-, Zn-, Al- en Si-concentratie (ng m^{-3}) voor de verschillende stages en voor IN en OUT tunnel collectie.

	Concentration (ng/m ³) per stage					
25/04/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	0.40	ND	0.29	0.46	0.54	1.69
Ni	0.64	ND	0.17	ND	ND	0.81
Cu	0.25	0.29	0.30	0.39	ND	1.23
Zn	3.07	3.50	2.99	1.29	1.28	12.12
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND
07/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	ND	0.24	ND	0.61	ND	0.86
Ni	0.79	0.16	0.15	0.37	ND	1.48
Cu	0.20	0.64	0.45	0.27	0.22	1.79
Zn	1.49	2.01	0.99	0.42	0.40	5.31
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	ND	0.22	0.46	0.13	3.56	4.37
Ni	1.01	0.47	0.33	0.06	0.92	2.80
Cu	0.19	0.53	0.65	0.14	1.97	3.48
Zn	1.79	8.24	6.26	0.59	9.45	26.32
Pb	0.92	1.41	0.82	ND	ND	3.16
12/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	0.18	0.12	0.77	0.62	ND	1.69
Ni	0.35	0.20	0.29	ND	0.52	1.37
Cu	0.57	0.42	0.99	0.81	0.38	3.18
Zn	3.05	2.83	2.32	4.38	2.10	14.67
Pb	1.56	0.75	ND	ND	0.86	3.17
16/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	4.34	7.00	5.21	0.69	0.61	17.84
Ni	4.36	3.14	2.23	0.71	0.18	10.62
Cu	0.80	1.40	1.48	1.14	0.12	4.94
Zn	7.41	18.90	8.80	2.28	0.49	37.88
Pb	2.77	2.80	ND	ND	ND	5.57

Tabel 4.3: Concentratie aan zware metalen in ng/m³ gemeten in Blankenberge (ND = onder detectielimiet).

	Concentratie (ng/m ³) per stage					
22/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	ND	0.12	ND	0.83	5.93	6.88
Ni	0.50	0.27	0.36	0.17	ND	1.30
Cu	0.24	0.30	0.78	0.97	0.84	3.14
Zn	1.01	3.69	5.49	3.47	5.39	19.05
Pb	ND	0.57	0.36	ND	ND	0.93
29/05/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	0.24	1.21	1.44
Ni	0.69	0.24	0.11	ND	ND	1.04
Cu	0.12	0.38	0.42	0.61	0.78	2.31
Zn	1.06	2.75	1.40	1.33	1.62	8.16
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND
06/06/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	0.11	0.11	ND	0.10	ND	0.32
Ni	1.25	0.12	0.09	ND	0.07	1.53
Cu	0.11	ND	0.21	0.10	0.12	0.53
Zn	2.84	0.68	0.88	0.33	0.16	4.89
Pb	0.97	ND	ND	ND	ND	0.97
14/06/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	0.17	0.12	0.28
Ni	0.23	0.11	0.06	0.08	ND	0.47
Cu	0.06	ND	0.08	0.18	ND	0.31
Zn	0.33	0.61	0.31	0.45	0.46	2.16
Pb	ND	0.60	ND	ND	ND	0.60
27/06/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	Totaal
Cr	0.29	ND	0.20	0.55	1.08	2.12
Ni	0.41	0.09	0.10	0.33	0.15	1.08
Cu	0.27	ND	0.21	0.48	0.20	1.15
Zn	0.61	1.10	1.69	1.48	1.27	6.16
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabel 4.4: Concentratie aan zware metalen in ng/m³ gemeten in Blankenberge (ND = onder detectielimiet).

Concentratie (ng/m ³) per stage								
19/12/93	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	0.29	ND	0.29
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	0.19	ND	0.19
Cu	0.28	ND	ND	0.29	ND	0.30	ND	0.87
Zn	ND	0.83	ND	0.69	0.61	1.20	1.58	4.90
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
08/01/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	1.39	ND	1.39
Ni	0.20	ND	ND	ND	0.24	0.20	ND	0.65
Cu	0.60	0.52	0.47	0.68	0.31	ND	ND	2.58
Zn	5.28	8.08	4.99	4.11	1.83	0.70	ND	24.98
Pb	4.86	3.55	ND	ND	ND	ND	ND	8.41
15/01/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	0.40	ND	ND	0.79	1.19
Ni	0.32	ND	0.17	0.49	0.20	0.15	0.17	1.51
Cu	0.61	0.72	0.64	1.63	1.25	0.63	4.69	10.17
Zn	1.45	0.72	1.57	1.54	0.92	0.27	1.44	7.91
Pb	5.12	2.57	2.91	6.34	2.89	2.10	1.60	23.53
12/02/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	1.03	ND	ND	ND	ND	0.39	2.98	4.41
Ni	0.98	0.32	ND	ND	ND	0.35	1.41	3.06
Cu	0.57	0.91	0.45	0.50	1.73	0.36	0.76	5.26
Zn	3.06	2.54	1.18	0.86	1.58	0.42	0.77	10.40
Pb	3.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.69
19/02/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	0.88	ND	ND	ND	0.87	1.76
Ni	ND	0.62	0.59	ND	ND	ND	0.68	1.89
Cu	1.18	1.88	1.64	1.12	1.01	ND	2.39	9.22
Zn	7.91	13.61	7.28	3.51	2.50	1.31	3.93	40.05
Pb	6.11	6.97	ND	ND	ND	ND	ND	13.08

Tabel 4.5: Concentratie aan zware metalen in ng/m³ gemeten in Blankenberge (ND = onder detectielimiet).

Concentratie (ng/m ³) per stage								
26/02/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	ND	1.17	1.97	ND	0.87	4.02
Ni	1.28	ND	ND	0.89	ND	ND	0.68	2.85
Cu	2.82	1.38	1.48	3.01	1.06	ND	2.39	12.14
Zn	21.41	10.24	9.27	12.00	4.47	0.98	3.93	62.30
Pb	2.61	8.84	7.60	10.27	ND	ND	ND	29.31
05/03/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	0.51	ND	ND	ND	2.39	ND	ND	2.90
Ni	0.56	ND	ND	0.97	0.27	0.27	0.36	2.43
Cu	0.72	0.46	0.79	38.77	0.35	0.58	1.07	42.74
Zn	2.04	1.17	1.74	28.22	0.43	0.71	0.79	35.10
Pb	2.87	ND	ND	3.07	ND	ND	ND	5.95
12/03/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	ND	0.82	ND	ND	ND	ND	0.82
Ni	0.13	0.17	ND	0.09	ND	ND	ND	0.39
Cu	0.22	0.25	0.17	0.35	0.31	0.21	0.19	1.70
Zn	1.35	0.98	0.48	0.70	1.94	0.36	0.57	6.39
Pb	ND	1.19	ND	ND	ND	ND	ND	1.19
13/03/94	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	Totaal
Cr	ND	4.60	ND	ND	ND	1.84	ND	6.44
Ni	0.29	1.29	ND	0.26	ND	0.57	ND	2.40
Cu	0.39	0.40	0.41	0.45	0.27	0.28	0.23	2.44
Zn	0.84	0.35	0.78	0.81	0.61	0.47	0.26	4.11
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabel 4.6: Concentratie aan zware metalen in ng/m³ gemeten in Blankenberge (ND = onder detectielimiet).

Element	Blankenberge - Voorjaar '94				Blankenberge - Winter '93-'94			
	Gemid. conc.	Stand. afw.	Min.	Max.	Gemid. conc.	Stand. afw.	Min.	Max.
S	1240	590	642	2392	490	270	176	949
Cl	1140	830	70	2731	1260	1070	66	2035
K	130	70	47	295	110	60	30	141
Ca	180	120	34	405	130	120	33	335
Ti	13.9	10.5	4.1	37.8	5.5	3.7	1.9	13.1
V	5.4	3.8	1.9	12.9	3.6	2.3	0.2	6.7
Cr	6.7	8.9	0.5	32.1	3.5	2.7	0.3	6.4
Mn	13.6	8.6	3.1	22.1	4.6	2.6	0.4	8.6
Fe	310	190	85	551	130	100	32	262
Ni	4.1	5.1	0.9	19.1	2.1	1.2	0.2	3.13
Cu	3.9	2.7	0.5	6.3	2.2	2.8	0.2	12.7
Zn	22.5	19.5	3.9	68	21.8	18.2	4.1	62.3
As	2.3	1.8	0.4	6.1	0.28	0.66	ND	2.24
Se	0.5	0.2	0.4	0.7	ND	ND	ND	ND
Br	17.8	13.3	2.2	38.9	16.1	14.5	2.1	20.7
Sr	6.4	4.3	0.7	15.2	4.1	4.2	ND	6.9
Pb	4.3	3.2	1.6	10.1	12.1	15.2	ND	52.7

Tabel 4.7: Gemiddelde concentraties, standaard afwijkingen en limieten (allen in ng m⁻³) voor Blankenberge gedurende het voorjaar '94 en de winter '93-'94, ND = onder de detectielimiet.

4.3. PIXE en XRF

Daar er problemen waren met het TXRF-toestel werden de stalen van november-december 1994 geanalyseerd met deeltjes geïnduceerde X-stalen emissie (PIXE) en die van november 1995 met X-stralen fluorescentie (XRF). De totale analyseresultaten van de PIXE-metingen zijn weergegeven in tabel 4.10, terwijl de concentraties aan zware metalen gemeten met XRF zijn weergegeven in tabel 4.11. Tijdens de campagne van november 1995 werd er met twee filterunits gecollecteerd en beide resultaten zijn dan ook weergegeven.

	Droge depositie		Natte depositie		Totale depositie	
	Winter '93/'94	Voorjaar '94	Winter '93/'94	Voorjaar '94	Winter '93/'94	Voorjaar '94
S	28 (15)	108 (77)	410 (230)	1050 (500)	438 (231)	1158 (506)
K	16 (9)	18 (13)	60 (51)	110 (62)	76 (52)	128 (63)
Ca	25 (23)	29 (22)	120 (110)	150 (100)	145 (112)	179 (102)
Ti	0.74 (0.49)	1.54 (1.39)	3.1 (2.1)	7.8 (5.9)	3.8 (2.2)	9.3 (6.1)
V	0.17 (0.07)	0.31 (0.29)	1.1 (0.65)	1.5 (1.1)	1.3 (0.7)	1.8 (1.1)
Cr	0.26 (0.18)	1.34 (2.11)	1.0 (0.8)	1.9 (2.5)	1.3 (0.8)	3.2 (3.3)
Mn	0.78 (0.44)	1.53 (1.35)	1.3 (0.7)	3.8 (2.4)	2.1 (0.8)	5.3 (2.8)
Fe	24 (18)	36 (29)	76 (58)	180 (110)	100 (61)	216 (114)
Ni	0.42 (0.23)	0.16 (0.14)	0.6 (0.3)	1.2 (1.4)	1.0 (0.4)	1.4 (1.4)
Cu	0.49 (0.62)	0.34 (0.25)	0.6 (0.8)	1.1 (0.8)	1.1 (1.0)	1.4 (0.8)
Zn	1.99 (1.66)	1.55 (1.49)	6.2 (5.1)	6.4 (5.5)	8.2 (5.4)	8.0 (5.7)
As	0.003 (0.006)	0.25 (0.22)	0.03 (0.07)	0.2 (0.2)	0.03 (0.07)	0.45 (0.30)
Se	-	0.09 (0.07)	-	0.06 (0.02)	-	0.15 (0.07)
Br	1.67 (1.49)	4.52 (5.36)	13.6 (3.8)	15.1 (11.2)	15.3 (4.1)	19.6 (12.4)
Sr	0.53 (0.54)	1.58 (1.35)	2.3 (2.4)	3.6 (2.4)	2.8 (2.5)	5.2 (2.8)
Pb	0.44 (0.56)	0.20 (0.25)	3.4 (4.3)	1.3 (0.9)	3.8 (4.3)	1.5 (0.9)

Tabel 4.8: Droge, natte en totale depositiefluxen ($\text{kg km}^{-2} \text{j}^{-1}$) en hun standaardafwijkingen voor de Noordzee, berekend met gegevens van Blankenberge.

Elementen	Winter '93-'94	Voorjaar '94	OSPARCOM '93
S	230000	608000	
K	40000	67000	
Ca	76000	94000	
Ti	2020	4900	
V	667	950	
Cr	662	1700	
Mn	1090	2800	
Fe	52000	113000	
Ni	536	714	180 - 400
Cu	572	756	320 - 740
Zn	4300	4170	2700 - 5500
As	17	236	95 - 220
Se	-	79	
Br	8020	10300	
Sr	1490	2720	
Pb	2020	788	960 - 1700

Tabel 4.9: Totale depositie fluxen voor de winter "93-"94 en het voorjaar "94 en de minimale en maximale waarden voor enkele elementen zoals weergegeven in het OSPARCOM rapport 1993 (alles in ton/jaar).

Element	Concentration (ng/m ³) per stage						
	0.25µm	0.5µm	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm
S	57.3	102	60.9	21.5	23.0	8.96	4.24
Cl	ND	ND	ND	12.5	63.6	27.5	4.04
K	7.58	9.00	12.0	16.4	13.0	2.45	0.700
Ca	0.593	3.39	18.8	38.0	39.2	7.74	0.329
Ti	ND	0.858	3.11	3.80	26.2	0.321	ND
V	1.64	0.220	0.387	0.317	ND	ND	ND
Cr	0.902	1.11	1.13	0.775	0.855	0.650	0.345
Mn	0.224	1.14	2.35	1.75	1.94	0.383	ND
Fe	6.10	27.0	59.0	72.5	0.550	7.86	0.240
Ni	1.19	ND	ND	0.350	ND	ND	ND
Cu	0.839	0.560	ND	1.45	0.332	0.274	0.677
Zn	2.76	7.32	7.40	3.31	1.90	0.427	ND
Pb	ND	9.80	7.89	ND	ND	ND	ND

Tabel 4.10: Concentratie per stage van de bulk aërosolstalen gecollecteerd tijdens campagne 8.

Element	Concentratie en standaard afwijking (ng/m ³)	
	I	II
13-14/11/95		
Cr	3 (1)	5 (1)
Ni	6 (1)	5 (1)
Cu	8 (1)	6 (1)
Zn	62 (3)	45 (3)
Pb	48 (4)	77 (7)
13-14/11/95		
Cr	4 (1)	4 (1)
Ni	3.6 (0.9)	5 (1)
Cu	2.6 (0.8)	5 (1)
Zn	15 (1)	37 (3)
Pb	27 (5)	58 (5)
13-14/11/95		
Cr	2.6 (0.4)	2.1 (0.3)
Ni	1.9 (0.3)	2 (1)
Cu	1.6 (0.4)	1.2 (0.3)
Zn	4.8 (0.5)	3 (1)
Pb	12 (2)	20 (3)

Tabel 4.11: Concentratie en standaardafwijking voor de zware metalen gecollecteerd tijdens campagne 10.

5. Micro-analyse van aërosolen en suspensies

5.1. Elektronen probe X-stralen micro-analyse (EPXMA) en Scanning Elektronen Microscopie (SEM)

De suspensie- en depositiestalen werden geanalyseerd met de JEOL 733 (EPXMA), terwijl de aërosolstalen worden gekarakteriseerd met een JEOL 6300 (SEM-EDX). Door de verbeterde technologie (vooral de miniaturisatie van detectoren) leveren deze twee toestel vergelijkbare resultaten en is er dus geen probleem aangaande de vergelijking van de stalen. Het belangrijkste verschil tussen beide toestellen zit hem in de automatisatie. Zo gebeurt bij EPXMA de analyse veld per veld en lijn per lijn, terwijl bij SEM-EDX de velden random in het vooraf aangeduide gebied worden geanalyseerd door eerst een beeld op te nemen van het ganse veld en vervolgens de deeltjes in dit veld te analyseren.

Al de data werd verwerkt met de nieuw ontwikkelde IDAS-software.

5.1.1. Aërosolen

5.1.1.1. Algemene resultaten

Op dit moment zijn slecht twee van de vijf aërosolbemonsteringscampagnes volledig geanalyseerd en verwerkt. De resultaten van campagne 3, gehouden van 21 t.e.m. 27 augustus 1993, werden gebruikt voor de vergelijking van cluster en factor analyse met IDAS en zijn weergegeven in §2.3.1.2.

Voor het onderzoek naar de efficiëntie van het isokinetisch effect van de windtunnel op de aërosolcollectie werd tijdens de bemonsteringscampagne van 15 tot 19 februari 1993 7 maal gelijktijdig, in en uit de windtunnel, lucht bemonsterd met een May-impactor op het bovendek van het onderzoeksschip Belgica. Van de 6 opeenvolgende stages, aanwezig in de May-impactor, werden telkens 300 deeltjes per stage geanalyseerd met automatische EPXMA. Per stage werden de aërosolmonsters steeds onder dezelfde voorwaarden geanalyseerd, om een latere vergelijking tussen in- en uit-tunnel impactorstages mogelijk te maken. De data van 42 in-tunnel en 42 uit-tunnel monsters, werden onderworpen aan "principal factor analyses" met orthogonale varimax rotatie. Deze rotatiemethode leidt tot een betere factorloading door rotatie van alle mogelijke factoren. De datamatrices waren opgebouwd uit 13 variabelen: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Pb en "st", een variabele die verband houdt met de stage nummer. Een element werd als gedetecteerd beschouwd, indien op de 300 geanalyseerde deeltjes per stage een X-straalintensiteit van een bepaald element gevonden werd. De varimax geroteerde factormatrices resulteerden voor beide in een identificatie van 4 dezelfde bronnen van reuze Noordzee aërosolen: aluminosilicaten onder de vorm van bodemstof en vliegass; twee marine bronnen met enerzijds Na en Cl als hoofdelementen en anderzijds gekristalliseerde zouten van K, Mg, S en Ca; een zuiver anthropogene bron waarin hoofdzakelijk Zn voorkwam. Mogelijke verklaringen voor deze bronnen en de anti-correlaties van bepaalde elementen, werden eveneens vermeld. Door de berekening van de filterbelading, of het aantal deeltjes geïmpacted per mm^2 en per uur op de Nucleporefilter, kon het isokinetische effect van de windtunnel nagegaan worden per impactorstage. Uit de bekomen resultaten blijkt dat voor "single particle analyse" van deeltjes, geïmpacted met een May-impactor, het isokinetisch effect van de windtunnel zeer moeilijk kan aangetoond worden. Het grootste probleem situeert zich waarschijnlijk in de heterogeniteit van

de deeltjesbelading. Een verschillende positie van het te analyseren aantal velden, kan leiden tot grote verschillen in de berekende deeltjesbelading. De verschillende bemonsteringsomstandigheden (positie, windrichting en -snelheid, tijdstip) veroorzaken bovendien onderlinge verschillen tussen de monsters van bepaalde bemonsteringsperiodes, wat de interpretatie van de in-uit tunnelresultaten bemoeilijkt. Onzekerheid omtrent de deeltjes diameter door collectie van "natte deeltjes" vormt het derde probleem.

Een hiërarchische clusteranalyse volgens Ward's methode, om een maximale interne homogeniteit te bekomen, werd bovendien uitgevoerd op de 84 geanalyseerde luchtmonsters. Bij de interpretatie van de clusteranalyseresultaten werden zowel meteorologische parameters, alsook de verschillende posities ingenomen door de Belgica en de oorsprong van de luchtmassa, bekomen via opgenomen "back-trajecten" door het KMI, in rekening gebracht. Om een correcte karakterisering van de aanwezige reuze aërosoldeeltjes mogelijk te maken, werd een identificatiecriterium opgesteld voor de elementen aanwezig in de verschillende deeltjestypes. Onderging de luchtmassa een sterke continentale invloed, dan werd ze gekenmerkt door een lage concentratie aan zowel vers geproduceerd zeezout als aan kristallisatieproducten van zeewater. In deze aërosolmonsters worden vooral hoge concentraties aan Fe-rijke, S-rijke en Pb-rijke deeltjes gedetecteerd. Aluminosilicaat-deeltjes zijn eveneens goed vertegenwoordigd en vertonen bovendien vaak een verhoogde S-concentratie. Hoge concentraties aan CaSO_4 zijn hoofdzakelijk het gevolg van reacties tussen CaCO_3 en antropogene SO_2 -emissies. Analoge transformaties worden ondergaan door NaCl en KCl tot vorming van respectievelijk NaSO_4 en K_2SO_4 . Wordt de luchtmassa naast de continentale invloed ook gekenmerkt door een toenemende marine bijdrage, dan zal dit vooral merkbaar zijn aan een stijgende NaCl concentratie. De concentratie aan kristallisatieproducten van zeewater zoals KCl, NaCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 en CaSO_4 zal eveneens toenemen. Bij zuivere marine luchtmassa's kan de NaCl-concentratie zo dominant zijn dat alle andere deeltjestypes zeer sterk of soms volledig onderdrukt worden. In deze situatie wordt NaCl ook vaak aangetroffen als coating. Uit de resultaten kon eveneens besloten worden dat niet alleen de oorsprong van de luchtmassa, maar ook de windsnelheid, de vochtigheid en de kristallisatie bepalend zijn voor de uiteindelijke samenstelling van de aërosoldeeltjes. Bij hoge windsnelheid vinden we een hogere concentratie aan NaCl-deeltjes terug in de atmosfeer. Bij hoge vochtigheid wordt H_2O opgenomen, waardoor zouten oplossen en er vervolgens, bij verdampen van het opgenomen water, lokaal kristallisatieproducten met een andere samenstelling ontstaan dan de oorspronkelijke zouten. Als mogelijke verklaring voor de vaak te kleine deeltjesdiameters gedetecteerd per impactor stage, komen het versplinteren van grote deeltjes bij impactie of het uitkristalliseren van volumineus aërosolen in één of meerdere kleine deeltjes door waterverdamping in aanmerking, en vooral het feit dat de aërodynamische diameter groter is dan de geprojecteerde diameter bij deeltjes met een dichtheid groter dan één.

5.1.1.2. Resultaten zware metaalstudie

Om een beter beeld te krijgen van de zware metalen aanwezig in de aërosolen boven de Noordzee, is het nodig om deze data te extraheren uit de grote matrix. De procedure die hiervoor wordt gebruikt is beschreven in §5.1.2.3 en zal in de nabije toekomst op de aërosolstalen worden uitgevoerd zodat vergelijking van aërosolen, suspensie in de waterkolom en suspensie in het regenwater mogelijk wordt.

5.1.2. Verder verwerking van reeds geanalyseerde aërosol monsters

Als aanvulling op de nieuwe aërosol monsters werden ook gedetailleerde studies voor bepaalde types van aërosolen uitgevoerd, namelijk gips-, Cr-, Pb- en Zn-rijke aërosoldeeltjes. Deze studies werden uitgevoerd op 96 stalen die al in 1989 gedurende 16 vluchten boven de Noordzee werden geïncubated. Per staal werden er 500 deeltjes geanalyseerd, wat resulteert in een datamatrix van 48 000 individuele deeltjes. "Backtrajectories" van 36 uur (opgesteld door het KNMI in De Bilt, Nederland) werden gebruikt om de oorsprong van de luchtmassa's te achterhalen (en aldus bronidentificatie mogelijk te maken) en ze in te delen volgens windrichting. Op deze wijzen werden 5 verschillende windsectoren bekomen: (1.) noordwest, (2.) noordoost -oost, (3.) zuidoost -zuid (4.) zuidwest - west en (5.) plaatselijk (PL). Tabel 5.1 geeft een overzicht van het aantal vluchten (met 6 monsternamen per vlucht) en de brongebieden van de verschillende windsectoren. Voor de verdere verwerking werden al de gips- en Cr-houdende deeltjes en al de Pb- en Zn-houdende deeltjes per windsector samengevoegd. Tabel 5.2 geeft een overzicht van de verdeling van de vluchten in de verschillende sectoren en de als voorbeeld tevens de abundanties van het aantal geselecteerde Pb- en Zn-houdende deeltjes per vlucht.

sector	aantal vluchten	brongebied
Noordoost-Oost	5	D, NL, B, PL, CS
Zuidwest-West	4	UK, marien, F
Noordwest-Noord	1	marien
Zuidoost-Zuid	3	D, F, B, (NL)
Variabel	3	marien, NL, B, UK

Tabel 5.1: Aantal monsters en brongebieden per windsector

5.1.2.1. Gips- en chroom-houdende deeltjes

Daar uit voorgaande analyses is gebleken dat gips- en chroom-rijke aërosol deeltjes frequent voorkomen boven de Noordzee, werd besloten hieraan een aparte studie te wijden. Om inzicht te krijgen in de verdeling van de gips- en chroom-rijke deeltjes over de verschillende clusteringsgroepen, werden in eerste instantie alle geanalyseerde deeltjes per windsector onderworpen aan een clustering. Daar het aantal deeltjes (gemiddeld 1500 per bewerking) te groot is voor het rechtstreeks toepassen van hiërarchische clustering, werden de aparte monsters eerst hiërarchisch geclusterd in 25 à 30 groepen. De gemiddelde samenstellingen van deze groepen werden dan beschouwd als de nieuwe deeltjes en vormen de gegevensmatrix (met 450 à 600 deeltjes) van een windsector, die opnieuw hiërarchisch kan geclusterd worden. De resultaten van deze laatste clustering worden nu als initiële set voor de niet-hiërarchische clustering gebruikt. Al deze berekening werden nog uitgevoerd met het DPP-programma, daar de op dat moment de nieuwe versie van IDAS nog niet beschikbaar was.

	#geanalyseerde deeltjes per vlucht	Pb-houdende deeltjes	Zn-houdende deeltjes
Sector 1: noord/noord-west			
Vlucht 6	2922	4	0
Totaal (sector 1)	2922	4 (0.1 %)	0 (0.0 %)
Sector 2: noord-oost/oost			
Vlucht 5	3401	88	305
Vlucht 15	2851	25	141
Vlucht 17	3000	106	234
Vlucht 18	1980	119	260
Vlucht 19	3000	87	163
Totaal (sector 2)	14232	425 (3.0 %)	1103 (7.8 %)
Sector 3: zuid-oost/zuid			
Vlucht 7	3000	244	414
Vlucht 8	3000	176	243
Vlucht 13	3000	130	216
Totaal (sector 3)	9000	550 (6.1 %)	873 (9.7 %)
Sector 4: zuid-west/west			
Vlucht 2	1573	101	69
Vlucht 3	2844	135	164
Vlucht 11	2655	13	35
Vlucht 12	2880	38	104
Totaal (sector 4)	9952	287 (2.9 %)	372 (3.7 %)
Sector 5: plaatselijk			
Vlucht 4	1764	156	100
Vlucht 9	2455	68	264
Vlucht 14	3000	80	103
Totaal (sector 5)	7219	304 (4.2 %)	467 (6.5 %)
Totaal (alle sectors)	43325	1570 (3.6 %)	2815 (6.5 %)

Tabel 5.2: Het aantal Pb- en Zn-houdende deeltjes in functie van het totaal aantal geanalyseerde deeltjes per vlucht en per sector.

De resultaten van deze clusteringen, na ZAF-correctie, zijn weergegeven in de tabellen 5.3 en 5.4. Hieruit blijkt dat voor alle windsectoren de calcium-zwavel-rijke deeltjes (dus gips) voorkomen in een afzonderlijke groep, terwijl de chroom-houdende deeltjes, met uitzondering van de sector Noordwest-Noord, slechts voorkomen als onderdeel van andere groepen. Tabel 5.5 geeft een overzicht van de groepen (met hun abundantie) waarin chroom voorkomt met een X-straal intensiteit van meer dan 1%. Hieruit blijkt dat chroom meestal voorkomt in combinatie met andere metalen zoals ijzer, lood en zink; de metallurgie is dan ook een zeer waarschijnlijke bron voor

atmosferische chroomemissies.

Daar de monsters gecollecteerd werden op verschillende hoogten, werd per sector nagegaan of er een bepaalde trend in de abundantie terug te vinden was. Deze is enkel aanwezig voor zeezout in de sector Noordwest-Noord, namelijk een afname van de abundantie met de hoogte.

sector	groep	voorkomen (%)	hoofdbestanddelen (%)	identificatie
NO + O	1	5.2	Si(28) Ca(18) Fe(14) Al(13) S(12)	Ca-rijke aluminosilikaten
	2	18.7	Si(41) Al(31) Fe(12)	aluminosilikaten
	3	8.5	Si(88)	Si-rijke
	4	8.4	Fe(94)	Fe-rijke
	5	6.3	Fe(54) Zn(20)	Fe-rijke
	6	19.9	org(54) Pb(12) Zn(12)	organisch
	7	11.9	S(84)	S-rijke
	8	16.3	Ca(50) S(31)	CaSO₄
	9	3.0	Pb(54) Ti(20) Cl(18)	
	10	1.7	Pb(99)	Pb-rijke
ZO + Z	1	5.2	Si(31) Fe(19) S(9) Ca(8) Al(7)	Ca-rijke aluminosilikaten
	2	15.0	Si(45) Al(38) Fe(9)	aluminosilikaten
	3	7.3	Si(90)	Si-rijke
	4	20.9	Fe(97)	Fe-rijke
	5	9.7	Fe(56) Zn(20)	Fe-rijke
	6	15.5	org(72) Pb(9) Zn(7)	organisch
	7	9.2	S(83)	S-rijke
	8	8.2	Ca(39) S(25) Pb(18)	CaSO₄
	9	0.9	Ti(92)	Ti-rijke
	10	8.2	Pb(95)	Pb-rijke
ZW + W	1	30.3	Cl(62) Na(34)	NaCl
	2	22.5	Si(42) Al(30) Fe(15)	aluminosilikaten
	3	6.0	Si(75)	Si-rijke
	4	8.2	Fe(96)	Fe-rijke
	5	3.8	Fe(58) Zn(12)	Fe-rijke
	6	10.9	org(45) Pb(48)	Pb-rijke - organisch
	7	6.4	S(75)	S-rijke
	8	6.5	Ca(52) S(25)	CaSO₄
	9	4.7	Pb(49) Cl(21) Na(13)	
	10	0.5	Na	Na-rijke

Tabel 5.3: Resultaten van de niet-hiërarchische clustering.

sector	groep	voorkomen (%)	hoofdbestanddelen (%)	identificatie
NW + N	1	93.7	Cl(59) Na(39)	NaCl
	2	1.2	Si(44) Al(28) Fe(17)	aluminosilikaten
	3	1.6	Si(95)	Si-rijke
	4	1.0	Fe(89)	Fe-rijke
	5	0.1	Ni(84) Fe(12)	Ni-rijke
	6	1.1	org(48) Pb(42)	organisch - Pb-rijke
	7	0.2	S(100)	S-rijke
	8	0.8	Ca(51) S(25)	CaSO₄
	9	0.2	Ti(83)	Ti-rijke
	10	0.1	Cr(90)	Cr-rijke
PL	1	5.1	Si(30) Fe(19) Al(11) Ca(8) S(6)	Ca-rijke aluminosilikaten
	2	16.7	Si(48) Al(36) Fe(9)	aluminosilikaten
	3	6.7	Si(92)	Si-rijke
	4	17.0	Fe(97)	Fe-rijke
	5	6.8	Fe(62) Zn(14)	Fe-rijke
	6	19.2	org(56) Pb(35)	organisch - Pb-rijke
	7	11.3	S(88)	S-rijke
	8	9.6	Ca(30) S(35) Zn(11)	CaSO₄
	9	3.0	Ca(55) Pb(24)	Ca-rijke
	10	4.5	Pb(73) Cl(21)	Pb-rijke

Tabel 5.4: Resultaten van de niet-hiërarchische clustering.

sector	cluster	clusterabundantie (%)	Cr gehalte (%)
ZO + Z	Fe-Zn	9.7	1.9
ZW + W	Fe-Zn	3.8	4.1
	org-Pb	10.9	1.8
NO + O	org	19.9	2.8
	Fe-Zn	6.3	1.1
NW + N	Fe	1.0	5.5
	Cr	0.1	90
	Ca-S	0.8	2.3
VAR	Fe-Zn	6.8	2.9

Tabel 5.5: Chroom gehalte in de verschillende sectoren

sector	groep	voorkomen (%)	hoofdbestanddelen	identificatie
NO + O	1	48.9	Ca(48) S(45)	CaSO ₄
	2	13.5	Si(43) Al(19) Ca(17) Fe(12)	aluminosilikaten
	3	11.0	Ca(29) Si(19) S(19) Al(12) Fe(8)	CaSO ₄ - aluminosilikaten
	4	9.1	Fe(33) Ca(26) S(22)	
	5	7.6	Ca(41) Pb(31)	
	6	5.6	Fe(68) Ca(13)	
	7	4.3	Ca(96)	Ca-rijke
ZO + Z	1	35.9	Ca(48) S(43)	CaSO ₄
	2	17.0	Si(43) Ca(20) Al(13) Fe(11)	aluminosilikaten
	3	15.6	S(21) Ca(20) Pb(20) Si(12)	
	4	13.4	Fe(40) Ca(17) S(12) Zn(9) Pb(8)	
	5	10.2	Pb(60) Ca(28)	
	6	7.8	Fe(79) Ca(10)	
ZW + W	1	33.2	Ca(46) S(42)	CaSO ₄
	2	14.5	Si(42) Al(17) Ca(16) Fe(13)	aluminosilikaten
	3	13.9	Cl(57) Na(22) Ca(15)	NaCl - CaCO ₃
	4	12.6	Ca(77)	Ca-rijke
	5	11.9	Pb(36) Ca(21) S(10)	
	6	7.4	Cl(32) Ca(28) S(17) Na(11)	NaCl - CaSO ₄
	7	6.4	Fe(72) Ca(13)	
NW + N	1	47.9	Cl(42) Na(36) Ca(12) S(8)	NaCl - CaSO ₄
	2	31.3	Ca(51) S(36)	CaSO ₄
	3	14.6	Ca(47) Fe(15) Si(14) Mg(8)	
	4	6.3	Si(47) Al(27) Ca(17) Fe(9)	aluminosilikaten
PL	1	41.0	Ca(48) S(43)	CaSO ₄
	2	17.8	Si(41) Al(18) Ca(17) Fe(12)	aluminosilikaten
	3	13.7	Ca(20) S(19) Na(17) Cl(6)	NaCl - CaSO ₄
	4	10.6	Pb(52) Ca(26) P(6)	
	5	9.2	Ca(79) Pb(13)	
	6	7.7	Fe(77) Ca(13)	

Tabel 5.6: Resultaten van de niet-hiërarchische clustering voor calcium-rijke deeltjes

Als tweede stap werd er een analoge niet-hiërarchische clustering uitgevoerd op alle deeltjes die een X-stralen intensiteit voor calcium hebben die relatief hoger is dan 10%. Hierdoor blijft nog slechts een fractie van het oorspronkelijk aantal deeltjes over: Noordoost-Oost (26%), plaatselijk (15%), Zuidoost-Zuid (14%), Zuidwest-West (12%) en Noordwest-Noord (1,6%). De grootste fractie wordt aldus gevonden in de noordoostelijke sector, de laagste in de mariene. Daar de matrices voor de tweede hiërarchische clusteringen gemiddeld 350 deeltjes bevatten, kon deze clustering uitgevoerd worden met de oorspronkelijke versie van HCA. Het aantal groepen werd aldus bepaald met het Akaike's criterium. De resultaten van de niet-hiërarchische clusteringen voor de

verschillende sectoren zijn weergegeven in tabel 5.6.

Steeds terugkerende groepen zijn Ca-S, Si-Al-Fe-Ca, Fe-Ca en Pb-Ca (de laatste twee niet in de mariene sector). In alle sectoren, met uitzondering van de mariene (NW-N), vertoont de Ca-S groep, die wederom geïdentificeerd kan worden als CaSO_4 , de grootste abundantie (van 31% (NW-N) tot 49% (NO-O)). De meeste atmosferische CaSO_4 -deeltjes worden aldus aangetroffen in de Noordoost-Oost sector aangezien hiervoor tevens de grootste fractie Ca-bevattende partikels wordt waargenomen. De vormingsprocessen zijn gefractioneerde kristallisatie van zeewater, reactie van marien of continentaal CaCO_3 met atmosferische zwavelverbindingen, verwerking van gebouwen, verbrandings- en desulfurisatieprocessen.

Voor de plaatselijke en de Zuid- en Noordwestelijke sectoren wordt een groep vastgesteld met abundanties van respectievelijk 13,7; 7,4 en 47,9% bestaande uit Cl, Na, Ca en S. Dit is wellicht een mengsel van NaCl en CaSO_4 van mariene oorsprong, gevormd door gefractioneerde kristallisatie van zeewater tot ondermeer CaCO_3 , CaSO_4 en haliet en door reactie van marien biogeen CaCO_3 (cocolithen) met SO_2 en H_2SO_4 (Andreae et al., 1986). De Cl-Na-Ca groep (13%) kan in dit opzicht opgevat worden als NaCl en CaCO_3 dat nog geen reactie heeft ondergaan met atmosferische zwavel.

Aluminosilikaten, gekarakteriseerd door Si, Al, Fe en Ca, zijn de belangrijkste Ca bevattende partikels na het CaSO_4 (13,5 tot 17,8%) behalve voor de noordwestelijke sector waar dit de minst abundante groep is (6,3%). Hieruit blijkt de continentale herkomst, nl. opgewaaid bodemstof en vliegassdeeltjes (Xhoffer et al., 1992). De Ca-Si-S-Al-Fe groep, die in de NO-O sector wordt aangetroffen, is wellicht een mengsel van CaSO_4 en aluminosilikaten wat in overeenstemming is met Andreae et al. (1986) die de aanwezigheid van CaSO_4 vaststelden op aluminosilikaten.

Ca-rijke deeltjes met een Ca-gehalte, na ZAF-correctie, van 96% (NO) of 77% (ZW) kunnen geïdentificeerd worden als CaCO_3 , voornamelijk afkomstig van kalksteen (Usero et al., 1988). Voor de zuidwest-westelijke winden is de invloed van de kliffen in de omgeving van Dover vermoedelijk het belangrijkste (Xhoffer et al., 1991). Andere bronnen zijn de cement-, ijzer- en staalindustrie (Rybicka et al., 1989).

Groepen als Fe-Ca (5,6 à 7,8%), aangetroffen voor alle windrichtingen behalve de Noordwestelijke en Fe-Ca-S, alleen voor de Noordoostelijke (9,1%) en de Zuidoostelijke sectoren (13,4%) kunnen opgevat worden als emissies van de metallurgische nijverheid. Rybicka et al. (1989) vonden in stofemissies van metallurgie hoofzakelijk Fe-mineralen (hematiet en magnetiet), carbonaten (calciet) en sulfaten (gips). Het Fe-gehalte kan oplopen tot 70%, het Pb en Zn gehalte tot 15%, wat in overeenstemming is met onze bevindingen : 33 tot 77% Fe, in de ZO-sector in combinatie met 9% Zn en 8% Pb.

Alle windrichtingen, de mariene uitgezonderd, bevatten tevens Ca-Pb. De combinatie van deze twee elementen is echter niet duidelijk. Mogelijk is dit te wijten aan de coagulatie van Pb-rijke deeltjes en CaCO_3 . Om uitsluitsel hierover te krijgen zijn metingen vereist van de interne homogeniteit van de deeltjes.

Er bestaat dus voor de Ca-bevattende partikels een goede overeenkomst tussen de verschillende sectoren, zeker wat de continentale luchtmassa's betreft ; CaSO_4 is telkens in overmaat aanwezig (31 - 49%) terwijl de aluminosilikaten de tweede grootste groep vormen, echter reeds met een veel lagere abundantie (14 - 18%). De Noordwest-sector onderscheidt zich wederom van de andere door overwegend zeezoutdeeltjes (48%) hoewel ook daar 31% CaSO_4 voorkomt.

Analoog aan de analyse van de Ca-bevattende partikels werden voor de analyse van chroom

alle chroom-bevattende deeltjes geselecteerd, echter hier niet met een minimdrempelwaarde omwille van het geringe voorkomen van dit element (zie tabel 5.5). Hieruit resulteren nieuwe, artificiële monsters die nog slechts een kleine fractie van de oorspronkelijke deeltjes bevatten : Zuidoost-Zuid (2,1%), Zuidwest-West(2,2%), plaatselijk (2,1%), Noordoost-Oost (1,3%) en Noordwest-Noord (0,7%). De laagste fractie wordt wederom aangetroffen in de mariene sector (0,7%) terwijl de partieel marine zuidwest sector een grotere fractie bevat, wellicht door de invloed van de metallurgische nijverheid in Noord-Frankrijk.

sector	groep	voorkomen (%)	hoofdbestanddelen (%)
NO + O	1	31.8	Cr(97)
	2	31.8	Fe(51) Cr(16) Pb(6) Zn(6)
	3	24.2	Fe(79) Cr(14)
	4	7.6	Ca(21) S(19) Cr(16) Zn(15)
	5	4.5	Si(45) Cr(18) Mg(11) Al(10)
ZO + Z	1	45.4	Fe(72) Cr(13)
	2	16.2	Fe(36) Cr(29) Zn(26)
	3	15.7	Fe(29) Pb(19) Cr(12) Mn(11)
	4	9.7	Fe(32) Si(28) Cr(27)
	5	8.6	Cr(58) Pb(31)
	6	4.3	S(43) Ca(37) Cr(17)
ZW + W	1	29.0	Cr(41) Fe(23) Pb(11)
	2	27.6	Fe(72) Cr(13)
	3	23.1	Cr(100)
	4	14.9	Cl(51) Cr(38) Na(5)
	5	5.4	Si(75) Cr(9) Fe(6) Al(5)
NW + N	1	57.1	Fe(77) Cr(14) Ni(9)
	2	28.6	Cu(45) Cl(15) Cr(14) Na(6)
	3	14.3	Cr(90) Si(10)
VAR	1	53.9	Fe(65) Cr(21)
	2	23.7	Pb(20) S(20) Cr(18) Ca(18)
	3	11.2	Cr(88)
	4	7.9	Si(79) Cr(22)
	5	3.3	Cu(88) Cr(9)

Tabel 5.7: Resultaten van de hiërarchische clusteringen voor de chroom bevattende deeltjes.

Omwille van het beperkt aantal deeltjes (maximaal 221 deeltjes) kan hiërarchische clustering worden gebruikt. Op het moment van de analyse was een vernieuwde versie van het IDAS programma uitgebracht, het "hierarchical cluster analysis" programma (HCA), ontworpen binnen MiTAC, dat werkt onder Windows. De resultaten van de clustering, na ZAF-correctie, worden

weergegeven in tabel 5.7. Het aantal groepen werd wederom bepaald aan de hand van het Akaike's (CAIC) stopscriterium.

De verschillende sectoren zijn vrij gelijkaardig voor de meest abundante groepen. Ze worden, wat de chroom-bevattende partikels betreft, gedomineerd door Fe-Cr en Fe-Cr in combinatie met andere metalen : voor alle luchtmassa's omvatten deze groepen samen meer dan 55% van alle chroom-bevattende deeltjes. Enkel de Noordoost-Oost sector onderscheidt zich van de andere door het voorkomen van 32% nagenoeg zuivere chroom-deeltjes (Cr=97%). Voor de rest worden voor nagenoeg elke sector groepen aangetroffen met een andere samenstelling.

De interpretatie van de verschillende groepen is meer complex dan in de vorige analyses daar, omwille van het gering aantal deeltjes, uitschieters een grotere invloed hebben en er zodoende een slechtere statistiek wordt bekomen. Moore en Ramamoorthy (1984) hebben bovendien aangetoond dat chroomdampen, vooral afkomstig van de metallurgie of de verbranding van fossiele brandstoffen, kunnen condenseren op het reeds in de atmosfeer aanwezige particulier materiaal. Hierdoor zijn talrijke chroom-bevattende deeltjestypes mogelijk ; de geringe overeenkomst tussen de groepen van de verschillende sectoren, Cr en Fe-Cr uitgezonderd, is wellicht ondermeer hieraan te wijten. Opvallend is wel dat deeltjes worden aangetroffen die voor 88 tot 100% bestaan uit chroom voor de NO-O (31,8%), ZW-W (23,1%) en Variabele (11,2%) sectoren. Deze zijn meest waarschijnlijk afkomstig van de metallurgie.

Fe-Cr clusters (soms in combinatie met Pb, Zn of Ni) worden gevonden in alle sectoren : Noordoost-Oost : 24,2% Fe-Cr en 31,8% Fe-Cr-Pb-Zn, Zuidoost-Zuid : 45,4% Fe-Cr en 16,2% Fe-Cr-Zn, Zuidwest-West : 27,6% Fe-Cr en 29% Cr-Fe-Pb, Noordwest-West : 57,1% Fe-Cr-Ni en variabel : 53,9% Fe-Cr. Xhoffer et al. (1992) en Moore en Ramamoorthy (1984) schrijven deze Fe-Cr groepen toe aan de metallurgische nijverheid, de hoofdgebruiker van chromieterts (FeOCr_2O_3) voor de produktie van ferrochroomstaal waarin het chroom zorgt voor een betere weerstand tegen corrosie.

Rybicka (1989) vond in emissies van de metallurgie naast hematiet ook chroommagnetiet (Fe-Cr). De Fe-Cr-Si deeltjes in de zuidoostelijke sector (9,7%) zijn volgens Moore en Ramamoorthy (1984) afkomstig van de produktie van een ferrochroom variant, namelijk ferrochroom silicium.

De Si-Cr-Fe-Al groep, teruggevonden voor zuidwestelijke windstromingen bestaat wellicht uit aluminosilikaten ; volgens Van Malderen et al. (1993) komt chroom hierin van nature voor. Anderzijds fungeren aluminosilikaten als condensatiekernen voor de precipitatie van ijzer (Xhoffer et al., 1992) waardoor misschien ook Fe-Cr deeltjes op aluminosilikaten worden afgezet.

Het voorkomen van chroom in de aanwezigheid van natrium en chloor in de mariene (NW-N) en de partieel mariene (ZW-W) sectoren is vermoedelijk te wijten aan coagulatie van de natuurlijke zeezoutdeeltjes en de hoofdzakelijk antropogene chroom-houdende deeltjes.

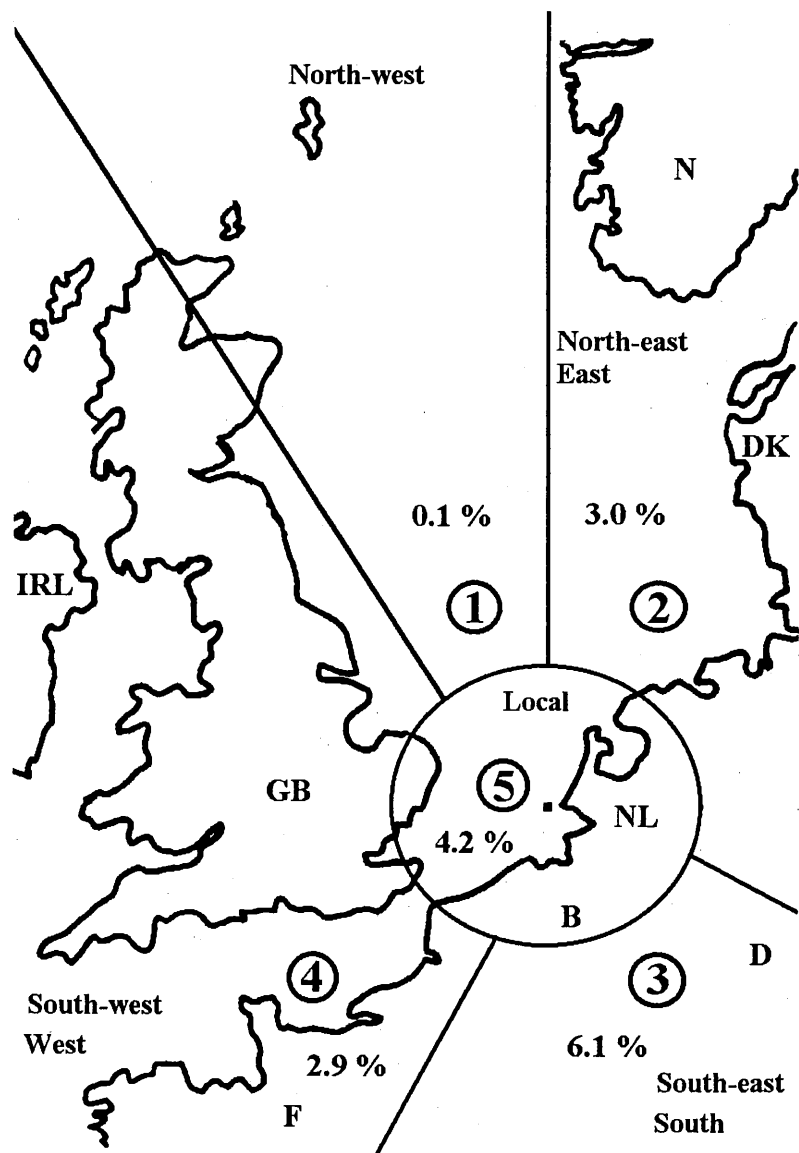
De precieze herkomst van de overige groepen is minder duidelijk. Andere bronnen voor atmosferische chroom-emissies zijn de cementindustrie (Pacyna, 1984), afvalverbranding (Pacyna en Nriagu, 1988), chroom-katalysatoren en asbest.

5.1.2.2. Pb- en Zn-houdende deeltjes

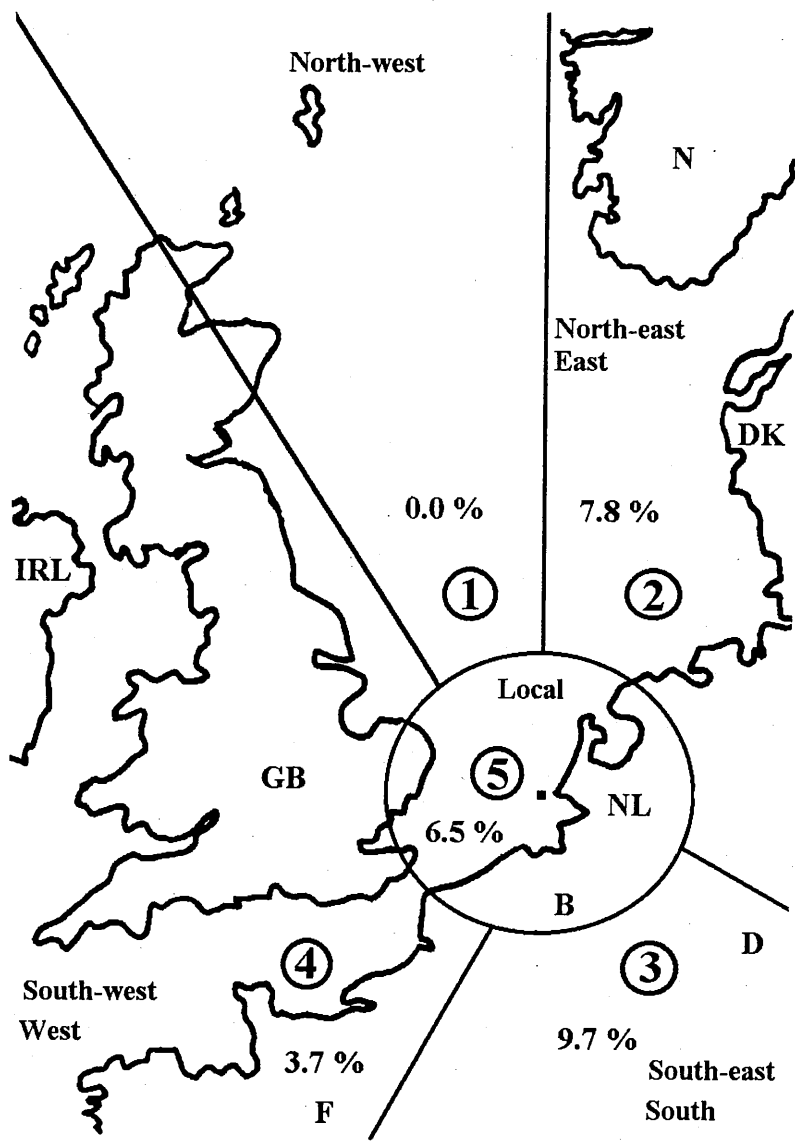
Het percentueel voorkomen van de Pb- en Zn-houdende deeltjes per sector is overzichtelijk weergegeven in de figuren 5.1 en 5.2. Deze figuren tonen duidelijk dat de laagste concentraties aan metaal-houdende deeltjes teruggevonden worden in sector 1. Deze sector wordt gekarakteriseerd door ongepollueerde luchtmassa's met een mariene oorsprong en is dus representatief als Noordzee achtergrond waarde. De enige mogelijke pollutiebronnen in dit gebied zijn gas en olie boorplatformen, die verspreid zijn over de ganse noordelijke Noordzee. Te oordelen aan de lage concentraties (meer dan 50 maal kleinere dan de continentale waarden) is de invloed van deze bronnen verwaarloosbaar.

Sector 2 wordt gekarakteriseerd door een gemiddelde hoeveelheid Pb-rijke deeltjes (3.0%) en een relatief hoge abundantie voor de Zn-rijke deeltjes (7.8%). Deze sector vertegenwoordigt de emissies van Nederland, noord-Duitsland, oost-Europa en de Scandinavische landen. De grootste bijdrage van metaal-rijke deeltjes werd steeds teruggevonden in sector 3. Deze luchtmassa's hebben een totale continentale oorsprong en dragen de emissies van België, centraal- en zuid-Duitsland en oost-Frankrijk. Deze hoge waarden waren eigenlijk te verwachten, daar op wereldschaal industriële bronnen van zware metalen tot 10 maal meer bijdragen dan al de natuurlijke bronnen samen (Salomons, 1986). De concentraties voor sector 4 zijn ongeveer de helft van deze van de vorige sector. Hier zijn de luchtmassa's nochtans afkomstig van boven het noord-westen van Frankrijk, inclusief de industriële centra van Duinkerken, Cherbourg en Rijsel, en van boven het Verenigd Koninkrijk. Maar in deze sector is er ook een bijdrage van luchtmassa's afkomstig van boven de Atlantische Oceaan en van boven het Kanaal. Tijdens de vluchten 4, 9 en 14 werd er geïncollateerd met lage windsnelheden en met variabele windrichtingen. Deze stalen werden gegroepeerd onder de noemer "plaatselijk" (sector 5) en hebben ook redelijke hoge concentraties aan zware metalen.

Om de chemische samenstelling van de Pb- en Zn-houdende deeltjes te onderzoeken, is het noodzakelijk de verschillende deeltjes types te identificeren en hun abundanties over de 5 sectoren te bepalen. In deze studie werden enkel deze deeltjes opgenomen die Pb en/of Zn bevatten. De Cr-houdende deeltjes werden reeds vroeger gedetailleerd bestudeerd en de andere zware metalen, zoals Ni, V, Sn, Cd en Cu, werden in een te klein aantal deeltjes teruggevonden om met voldoende statistische relevantie verwerkt te worden. Voor de Pb- en Zn-houdende deeltjes werd telkens per sector een hiërarchisch, niet-hiërarchisch en fuzzy clustering uitgevoerd. De resultaten van de hiërarchische clustering werden gebruikt als "centroids" voor de niet-hiërarchische en fuzzy clustering. Het aantal groepen werd gekozen na evaluatie van het Akaike informatie criterium. De fuzzy clustering werd uitgevoerd om een idee te krijgen over de interne overlapping van de verschillende groepen.



Figuur 5.1: Het percentueel voorkomen van Pb-houdende deeltjes per sector. De omcirkelde getallen zijn de sectoraanduidingen.



Figuur 5.2: Het percentueel voorkomen van de Zn-houdende deeltjes per sector. De omcirkelde getallen zijn de sectoraanduiding.

A. Pb-houdende deeltjes

In totaal werden er 1570 Pb-houdende deeltjes gevonden. Dit is 3.6% van het totaal aantal geanalyseerde deeltjes. Clustering van deze deeltjes resulteerde in de identificatie van 5 hoofdgroepen, (zie tabel 5.8). Ongeveer 50% van de deeltjes behoort tot het deeltjestype 'puur' Pb en zijn waarschijnlijk metallisch Pb of Pb-oxiden. Andere groepen met hoge abundanties zijn Pb-chloriden, Pb geassocieerd met medium Z-elementen zoals P, Ca en K en Pb geassocieerd met hoge Z-elementen (vooral Zn en soms Cu en Sn). Pb geassocieerd met Si, voorgesteld in de tabel als Si/Pb, komt ook in het merendeel van de sectoren voor maar slechts in kleine abundanties.

Pb wordt zeer intensief gebruikt voor een hele waaier aan toepassingen. De verbranding van Pb-houdende benzine is verantwoordelijk voor 50 % van de Pb emissie, maar met de invoering van de Pb-vrije benzine wordt verwacht dat dit aandeel gradueel zal dalen. Andere belangrijke bronnen zijn koolverbranding, Pb-productie, Cu-Ni-productie, Zn-Cd-productie, staalindustrie en cementproductie (Nriagu en Pacyna, 1988).

Het 'puur' Pb deeltjestype komt voor in al de sectoren en wel met abundanties gaande van 45% voor sector 5 tot 54% voor sector 2. De abundantie voor sector 1 bedraagt 75%, maar vermits het hier slechts om 4 deeltjes gaat kunnen hier geen statistisch relevante conclusies uit getrokken worden. Daar met energie dispersieve X-stralen analyses, zoals de automatische EPXMA analyses, geen elementen met $Z < 11$ kunnen gemeten worden, kunnen de zogenaamde pure Pb-deeltjes in werkelijkheid ofwel metallisch Pb, $PbCO_3$, Pb-oxides of organolood zijn. Deze produkten hebben verschillende bronnen: emissie van elektriciteitscentrales werkend op kolen, cement- en kunstmestproductie, metaalsmeldingsprocessen en het verkeer (Fergusson, 1990). Na verblijf in de atmosfeer wordt het merendeel van de door auto's geproduceerde Pb-houdende aerosolen omgezet in oxy-Pb verbindingen, $PbCO_3$, $(PbO)_2PbCO_3$, $PbSO_4$ en PbO (Harrison, 1986). Het is aldus moeilijk om een exacte bron voor deze pure Pb deeltjes aan te duiden.

Het tweede belangrijkste deeltjestype zijn de Pb-chloriden. Deze deeltjes vinden hun oorsprong in de verbranding van Pb-houdende benzine in automotoren en werden in het verleden intensief bestudeerd (Harrison en Sturges, 1983). Als primaire stof wordt vooral $PbClBr$ uitgestoten. PbO , $Pb(OH)Cl$, $Pb(OH)Br$ en zelfs $PbSO_4$ en Pb komen echter ook voor. $PbClBr$ reageert in de atmosfeer met allerlei verbindingen. Al deze reacties resulteren in het verlies van de haliden en de produktie van Pb-sulfaten, nitraten en oxides (Fergusson, 1990). De abundanties van de verkeersgerelateerde deeltjestypes in de verschillende sectoren correleert goed met de hoeveelheid verkeer in deze sectoren. De sectoren 5 (34.9%) en 3 (32.7%) hebben luchtmassa's die passeren over de dichtbevolkte gebieden van België, Nederland en Duitsland. In sector 4 (23.3%) is er ook veel verkeerspollutie, maar deze bevindt zich op een veel grotere afstand van het bemonsteringsgebied. De deeltjes hebben hier meer tijd om te reageren met atmosferische verbindingen en het vormen van andere Pb-verbindingen. In de mariene luchtmassa's (sector 1) werden geen Pb-haliden aangetroffen.

	Deeltjestype	Totale Abun.	Abundantie (%)	Diameter (µm)	Relatieve concentratie (g%) van de hoofdelementen
Sector 1: N-NW	'puur' Pb	75	75	0.4	Pb(100)
	Al/Pb	25	25	0.6	Al(60), Pb(40)
Sector 2: NO-O	'puur' Pb	53.6	53.6	0.4	Pb(100)
	Pb/hoge-Z	24.1	8.7	0.5	K(4), Zn(64), Pb(27)
			5.6	0.5	Zn(46), Pb(52)
			4.7	0.7	Fe(56), Zn(19), Pb(12)
			3.5	0.5	Cu(54), Zn(5), Pb(38)
			1.6	0.8	Si(5), Cl(3), Sn(66), Pb(23)
	Pb-chlorides	12.3	9.9	0.7	Cl(58), Pb(39)
	Pb/medium-Z	6.6	2.4	0.6	Cl(40), K(11), Zn(22), Pb(27)
3.8			0.6	P(4), Ca(47), Pb(34)	
Si/Pb	3.3	2.8	0.4	K(63), Zn(4), Pb(33)	
		3.3	0.5	Al(5), Si(56), Fe(6), Zn(4), Pb(22)	
Sector 3: ZO-Z	'Puur' Pb	48.4	48.4	0.4	Pb(100)
	Pb-chlorides	32.7	9.6	0.4	Cl(73), Pb(27)
			9.5	0.7	Cl(60), Pb(40)
			6.5	0.8	Cl(49), Pb(51)
			4.2	0.6	Cl(54), Pb(23)
			2.9	0.7	Cl(40), Pb(18), P(4), Ca(5), Fe(10), Zn(25)
	Pb/medium-Z	10.9	3.8	0.3	P(40), Cl(5), Pb(53)
			3.3	0.8	Ca(55), Zn(8), Pb(35)
			2.0	0.5	Al(27), P(13), Ti(4), Cr(8), Sn(3), Pb(40)
	Pb/hoge-Z	6.9	1.8	0.4	Cl(15), K(40), Ca(6), Pb(38)
4.2			0.7	Fe(56), Zn(13), Pb(19)	
Si/Pb	1.1	2.7	0.4	Zn(55), Pb(43)	
		1.1	1.0	Al(6), Si(47), K(4), Fe(7), Zn(14), Pb(20)	
Sector 4: ZW-W	'puur' Pb	49.8	49.8	0.5	Pb(100)
	Pb-chlorides	23.3	23.3	0.7	Cl(52), Zn(3), Br(4), Pb(38)
	Pb/hoge-Z	18.1	10.5	0.5	Fe(3), Zn(46), Pb(48)
			6.6	0.5	P(13), Ca(11), Cu(16), Pb(47)
	Si/Pb	6.3	1.0	0.7	Ca(11), Sn(59), Pb(31)
6.3			0.6	Si(38), Ca(3), Fe(29), Zn(8), Pb(20)	
Pb/medium-Z	2.4	2.4	0.7	Cl(4), K(62), Pb(35)	
Sector 5: Plaatselijk	'puur' Pb	44.7	44.7	0.4	Pb(100)
	Pb-chlorides	34.9	21.1	0.6	Cl(68), Pb(28)
			13.8	0.7	Cl(48), Zn(3), Br(3), Pb(38)
	Si/Pb	11.2	11.2	0.5	Al(1), Si(8), P(5), Mn(2), Fe(13), Zn(24), Pb(36)
	Pb/medium-Z	6.2	3.9	0.3	P(6), Ca(50), Pb(38)
2.3			0.3	K(60), Zn(2), Pb(37)	
Pb/hoge-Z	3.0	3.0	0.4	Cl(6), Cu(54), Pb(38)	

Tabel 5.8: De abundantie, diameter en samenstelling van de Pb-houdende deeltjestypes voor de 5 sectoren.

Een ander gedetecteerd deeltjestype is Pb geassocieerd met P, Ca of K. P- en/of Ca-houdende Pb-deeltjes zijn naar alle waarschijnlijkheid afkomstig van de cement- of kunstmestproductie. Zn en Cl werden soms gevonden in associatie met Pb/K-houdende deeltjes. Deze zouden afkomstig kunnen zijn van vuilverbrandingsinstallaties die een belangrijke bron van zware metalen in de atmosfeer zijn (Greenberg et al., 1978). De Pb-hoge Z deeltjes zijn vooral Pb-deeltjes geassocieerd met Zn, maar ook associatie met ander zware metalen zoals Sn en Cu werden teruggevonden. Dit type deeltjes wordt vooral geëmitteerd door de ijzerlegeringsindustrie. Hun aandeel gaat van relatief laag in sector 5 (3.0%) tot vrij hoog in sector 2 (24.1%).

De Si/Pb-houdende deeltjes kunnen geassocieerd worden met bodemstof. Algemeen wordt aangenomen dat bodemstof door opwaaiing tot 20 000 ton Pb per jaar in de atmosfeer brengt (Pacyna, 1986). Maar er zijn ook nog de vliegassdeeltjes die eveneens hoge concentraties aan zware metalen kunnen bevatten (Norton et al., 1988). Deze vliegassdeeltjes kunnen tot 50% van de Noordzee-aërosolen uitmaken (Rojas en Van Grieken, 1992). Andere mogelijke bronnen voor de Si/Pb-houdende deeltjes zijn metaalsmelting en metaalzuivering (Fergusson, 1990).

B. Zn-houdende deeltjes

De Zn-houdende deeltjes werden aangetroffen in alle sectoren, met uitzondering van sector 1. Een mariene bron voor deze deeltjes is aldus zeer onwaarschijnlijk. In totaal werden er 2815 deeltjes gedetecteerd waarin Zn voorkomt; dit is bijna dubbel zoveel als de Pb-houdende deeltjes. Ook hier werd er een combinatie van de drie clustertechnieken gebruikt voor het indelen van de deeltjes in 7 hoofdgroepen. Deze verschillende deeltjestypes zijn weergegeven in tabel 3.8. de belangrijkste groep zijn de Fe/Zn-deeltjes met een maximale abundantie van 60% voor sector 3. De bijdrage van de Zn-sulfide deeltjes varieert met de windrichting en gaat van 16 tot 32%. Zn-chloriden komen voor in 7 tot 16% van de gedetecteerde deeltjes en zijn meestal geassocieerd met Pb. 'Pure' Zn-deeltjes, Zn-gecorrleerd met Si en Zn gecorrleerd met medium Z elementen zoals Ca en P of met hoge Z elementen zoals Pb en Zn zijn de andere veel voorkomende deeltjestypes, maar hun abundantie zijn wel veel lager dan deze van de vorige groepen.

De Zn-industrie is gebaseerd op de omzetting van het mineraal ZnS in metallisch Zn. Dit Zn wordt vooral gebruikt bij de galvanisering van ijzer en staal, die door coating met een Zn-laag beter bestand worden tegen corrosie. Het wordt ook gebruikt in verschillende Zn-legeringen, die gebruikt worden in toepassingen zoals Zn-Ni batterijen. Andere toepassingen van Zn zijn katalyse van vulkanisatie processen (Zn-oxiden), verf (ZnS), sanitair materiaal en cosmetische en farmaceutische produkten. De natuurlijke Zn-emissie, met opgewaaid bodemstof als belangrijkste bron, is bijna 10 maal lager dan de totale industriële emissie. Bij deze laatste zijn de belangrijkste bronnen de primaire Zn-productie, ijzer- en staalindustrie, industriële Zn-toepassingen, kolen- en houtverbranding en afvalverbranding (Nriagu en Pacyna, 1988).

Het belangrijkste deeltjestype bij de Zn-houdende deeltje is deze met hoge concentraties aan Zn en Fe. Soms komen er ook kleine concentraties aan S en Si voor in deze deeltjes. Fe-houdende mineralen (zoals magnetiet en hematiet) die vrijkomen tijdens de verschillende stadia van de staalproductie bevatten significante hoeveelheden Zn (200 tot 2500 ppm) (Rybicka, 1989). Vermits de ijzer- en staalindustrie de tweede belangrijkste bron in van atmosferisch Zn (Nriagu en Pacyna,

1988) en er grote hoeveelheden staalnijverheid in de directe omgeving van de Noordzee zijn gelegen (noord Frankrijk, het Ruhr gebied en het Manchester gebied), is het niet verwonderlijk dat er hoge concentraties aan Zn/Fe-deeltjes worden teruggevonden.

Zn-sulfiden zijn de tweede belangrijkste groep in de sector 3 en 4. Een mogelijk bron voor deze deeltjes zijn Zn-ertsen, die meestal in open lucht worden opgeslagen en dus zonder al te veel problemen door de wind kunnen worden meegevoerd en die makkelijk reageren tot de vorming van secundaire mineralen. Deze mineralen, zoals $ZnCO_3$, kunnen dan weer bijdragen tot de "pure" Zn-deeltjes. De reactie tussen Zn-oxiden en zwavelzuur, vrijgesteld tijdens staalproductie, kan eveneens bijdragen tot de Zn-sulfiden.

De derde groep zijn de Zn-chloriden. Deze komen voor in de sectoren 3, 4 en 5 met abundanties tussen 6.9 en 16.0%. Het merendeel van deze deeltjes is waarschijnlijk geproduceerd door vuilverbrandingsinstallaties. De verdamping van vluchtige elementen, waaronder een groot deel zware metalen, tijdens de verbranding wordt gevolgd door condensatie van deze elementen op kleine deeltjes aanwezig in de uitlaat van de installatie. Onderzoek op de grove fractie van deeltjes geproduceerd door vuilverbranding toonde aan dat alle deeltjes tenminste kleine concentraties aan Zn, K en Cl bevatten (Mamane, 1988). Het wordt verondersteld dat deze deeltjes ontstaan zijn door de condensatie van de vluchtige elementen Zn, K en Cl op reeds bestaande mineralen.

In de meeste sectoren komen er Zn-deeltjes voor met hoge Si concentraties. Deze zijn waarschijnlijk ontstaan door het opwaaien van bodemstof. Dit bodemstof bevat namelijk 100 ppm, en in sommige gebieden zelfs 1000 ppm, aan Zn (Aubert en Pinta, 1977). Het kunnen natuurlijk ook vlieggas deeltjes zijn, die, zoals reeds bij Pb-houdende deeltjes werd besproken, grote hoeveelheden zware metalen kunnen bevatten. De kleine diameter van deze deeltjes ($0.5 \mu m$) bewijst dat er op z'n minst een deel van deze deeltjes van antropogene oorsprong is. De hoeveelheid vlieggas-deeltjes met concentraties aan zware metalen die hier aangehaald worden is maar een fractie van het totaal aantal van deze deeltjes. De concentraties aan deze metalen zijn niet altijd voldoende om gedetecteerd te worden met EPXMA. De andere deeltjestype bevatten dus ook zware metaal-houdende deeltjes (maar dan wel met lage concentraties metalen) en deze zullen ook bijdragen tot de atmosferische input van deze elementen in de Noordzee.

Een minder voorkomend deeltjestype is dit van Zn in combinatie met Pb, Cr en Sn. In sector 4 zijn deze deeltjes toch nog goed voor 15%. De belangrijkste bron voor deze deeltjes is de productie van ijzerlegeringen. Zn-deeltjes geassocieerd met medium Z elementen zoals Ca en P komt voor in twee sectoren met abundanties van 2.1 en 3.4%. Zoals bij Pb-houdende deeltjes is ook hier de kunstmest en cement industrie de meest waarschijnlijke bron.

	Deeltjestype	Totale Abund. (%)	Abundantie (%)	Diameter (μm)	Relatieve concentratie van de hoofdelementen
Sector 1: N-NW	geen Zn-houdende deeltjes teruggevonden				
Sector 2: NO-O	Fe/Zn	48.5	30.9	0.5	Fe(72), Zn(18)
			17.6	0.5	S(19), Fe(41), Zn(27)
	Zn-sulfiden	25.8	13.5	0.4	S(38), Zn(58)
			12.3	0.5	S(60), Zn(26)
	'puur' Zn	8.7	8.7	0.4	Zn(100)
	Si/Zn	7.8	7.8	0.8	Al(6), Si(23), S(12), K(10), Zn(90), Sn(4)
	Zn/hoge-Z	5.7	5.7	0.5	Cl(4), Zn(51), Pb(38)
	Zn/medium-Z	3.4	3.4	0.5	Cl(12), Ca(59), Zn(11)
Sector 3: ZO	Fe/Zn	59.6	59.6	0.5	S(4), Fe(65), Zn(20)
	Zn-chloriden	16.0	16.0	0.6	Cl(28), Zn(48), Pb(9)
	Zn-sulfiden	15.6	15.6	0.5	S(48), Cl(5), Fe(7), Zn(26)
	Si/Zn	8.8	8.8	0.5	Si(42), Mn(6), Fe(17), Zn(18)
Sector 4: ZW-W	Fe/Zn	45.5	29.6	0.6	Fe(73), Zn(14)
			15.9	0.6	Si(6), S(10), Fe(45), Zn(22)
	Zn-sulfiden	18.8	11.0	0.5	S(59), Ca(6), Zn(20)
			7.8	0.4	S(40), Zn(57)
	Zn/hoge-Z	15.1	6.2	0.7	P(8), Cu(5), Zn(58), Sn(9), Pb(10)
			6.2	0.5	Zn(38), Pb(59)
			2.7	0.4	Cr(58), Fe(28), Zn(8)
	Si/Zn	10.5	10.5	0.9	Al(13), Si(50), S(7), Fe(8), Zn(11)
Zn-chloriden	10.2	10.2	0.7	Si(7), S(12), Cl(49), Zn(20), Pb(5)	
Sector 5: Plaatselijk	Fe/Zn	39.8	16.7	0.5	Fe(63), Zn(28)
			15.8	0.6	Fe(83), Zn(10)
			7.3	0.6	Si(2), S(9), Ca(3), Mn(26), Fe(40), Zn(18)
	Zn-sulfiden	32.1	11.1	0.5	S(34), Cl(30), Zn(32)
			9.2	0.4	S(65), Zn(28), As(4)
			6.0	0.4	S(44), Zn(51)
			5.8	0.6	S(29), Fe(37), Zn(26)
	Si/Zn	8.1	4.9	0.7	Al(16), Si(19), S(9), Fe(25), Zn(13)
			3.2	0.7	Al(8), Si(54), S(6), Fe(6), Zn(16)
	'puur' Zn	7.3	7.3	0.3	Zn(100)
Zn-chloriden	6.9	6.9	0.7	Cl(53), Zn(30), Pb(7)	
Zn/hoge-Z	3.6	3.6	0.4	P(7), K(7), Zn(44), Pb(34)	
Zn/medium-Z	2.1	2.1	0.9	P(12), S(13), Ca(55), Zn(16)	

Tabel 5.9: De abundantie, diameter en samenstelling van de Zn-houdende deeltjes voor de 5 sectoren.

Als besluit kan gesteld worden dat voor deze stalen de combinatie van de drie clusteringstechnieken het mogelijk heeft gemaakt om de verschillende Pb- en Zn-houdende deeltjestypes te karakteriseren. Voor deze Noordzee zware metaal aërosolen werden significante verschillen in abundantie vastgesteld tussen de verschillende windrichtingen. Stalen met een continentale oorsprong bevatten tot 50 maal meer zware metalen dan deze van mariene oorsprong. De hoogste waarden voor zowel de Pb- als Zn-houdende deeltjes werden steeds gedetecteerd onder zuid-oosten wind. Clustering resulteerde in 5 en 7 hoofdgroepen voor respectievelijk de Pb- en Zn-houdende deeltjes. De meeste deeltjestypes konden direct of indirect geassocieerd worden met emissie van de staalnijverheid, die sterk vertegenwoordigd is in het noordelijk deel van Frankrijk, het Ruhr gebied en de industriële centra in het noorden van Engeland. Het overgrote deel van de Pb-houdende deeltjes was afkomstig van het autoverkeer. Minder belangrijke bronnen zijn de cement industrie en de vuilverbrandingsinstallaties. Daar de detectielimiet voor de analyse van zware metalen met EPXMA vrij hoog is (ca. 1000 ppm), zijn enkel de deeltjes met hoge zware metaal concentratie als zodanig geïdentificeerd. Het merendeel van de deeltjes bezit een lagere metaal concentratie. Deze worden hier niet weergegeven, maar dragen wel bij tot de totale zware metaal depositie in de Noordzee.

5.1.3. Suspensie in de waterkolom

5.1.3.1. Algemene resultaten

In deze paragraaf worden de resultaten van de automatische meting van suspensie in de waterkolom weergegeven en de eerste interpretatie van de data. Verder interpretatie zal worden verwerkt in artikels.

Om vergelijking van de verschillende monsters mogelijk te maken, werden ze allen verwerkt volgens hetzelfde principe, namelijk hiërarchische clustering in de Euclidische ruimte volgens de Ward's error sum methode en het Aikake informatie criterium als stopping rule. Vervolgens werden de bekomen groepen benoemd aan de hand van selectie regels. Deze selectieregels zijn gebaseerd op de gemiddelde relatieve X-straal intensiteiten van verschillende karakteristieke deeltjestypes gevonden in riviersuspensie (Xhoffer, 1993). Om een eenduidige benaming van de groepen te verkrijgen werden deze regels verder verfijnd. De selectieregels gebruikt in dit werk zijn weergegeven in tabel 5.10. In de volgende alinea worden de verschillende deeltjestypes en hun mogelijk bronnen verder toegelicht.

Aluminosilicaten Het aluminosilicaat deeltjestype wordt gekarakteriseerd door hoge relatieve X-straal intensiteiten voor de elementen Al, Si, K, Fe en soms Ti en/of Ca. Deze aluminosilicaten hebben verschillende bronnen. Naast de minerale zijn er ook biogene aluminosilicaten, maar deze laatste zijn wel veel kleiner in aantal dan de mineralen.

De minerale aluminosilicaten zijn vooral kleimineralen; dit zijn verweringsprodukten van veldspaten en andere mineralen aanwezig in gesteenten en bodems. Deze kleimineralen dienen als adsorbant voor sporen metalen en als transportmedium voor riviersuspensie naar meren, estuaria en oceanen (Eisma, 1993). De aluminosilicaten worden onderverdeeld in zuivere aluminosilicaten (A1), aluminosilicaten met kleine concentraties K, Fe en/of Ca (A2), Ca- en Ca-rijke aluminosilicaten (A3 en A4), K-rijke aluminosilicaten (A5), Fe-rijke aluminosilicaten (A6), Ti-rijke aluminosilicaten (A7) en Cl-rijke aluminosilicaten.

Tot de groepen A1 en A2 behoren de kleimineralen zoals illiet $((K,H_2O)Al_2(H_2O,OH)_2[AlSi_3O_{10}])$, kaoliniet $(Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}])$ en montmorilloniet (dominant kleimineraal in bentoniet, d.i. gewijzigde vulkanische as) maar ook mica's zoals muscoviet $(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ en biotiet $(K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ (Xhoffer, 1993 en Eisma, 1993). Zuivere aluminosilicaten komen slechts in een beperkt aantal stalen voor terwijl de aluminosilicaten (A2) in al de stalen worden teruggevonden.

De Ca-rijke en Ca-aluminosilicaten worden ook zeer frekwent teruggevonden. De oorsprong van deze types is niet goed gekend, maar er zijn verschillende Ca-houdende mineralen aanwezig in natuurlijke wateren, vb. anorthiet $(CaAl_2Si_2O_8)$, zeolieten, pseudo-zeolieten en epidoot $(Ca_2(Al,Fe)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH))$ (Michard et al., 1986 en Veldeman, 1991).

In circa de helft van de stalen worden K-rijke aluminosilicaten teruggevonden. Deze vinden hun oorsprong in mineralen als leuciet $(K(AlSi_2O_6))$ en microclien en orthoklaas (twee veldspaten met identieke $K(AlSi_3O_8)$).

Fe-rijke aluminosilicaten zijn in relatief kleine hoeveelheden (<10%) aanwezig in het merendeel van de monsters. Het zijn naar alle waarschijnlijkheid chloriet $((Al, Mg, Fe)_3(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}]Mg_3(OH))$ en/of Fe-smectiet deeltjes. Maar het kunnen natuurlijk ook aluminosilicaten zijn waarop grote hoeveelheden Fe geadsorbeerd is.

Deeltjestype	Selectieregels in relatieve X-staal intensiteiten
A. Aluminosilicaten	
A1. Aluminosilicaten	Al+Si>90 en 15<Si<85
A2. Aluminosilicaten (...)	Al+Si+K+Fe>90 en 15<Si<85
A3. Ca-aluminosilicaten	Ca+Si+Al+K+Fe>90 en 15<Ca<40
A4. Ca-rijke aluminosilicaten	Ca+Si+Al+K+Fe>90 en 40<Ca<70
A5. K-rijke aluminosilicaten	Al+Si+K+Fe>90 en K>Al
A6. Fe-rijke aluminosilicaten	Al+Si+K+Fe>90 en Fe>Al
A7. Ti-rijke aluminosilicaten	Al+Si+K+Fe+Ti>90 en Ti>40
A8. Cl-rijke aluminosilicaten	Al+Si+K+Fe+Cl>90 en Cl>40
B. Si-rijk	Si>85
C. Ca-rijk	
C1. Ca-rijk	Ca>90
C2. Ca-aangerijkt	70<Ca<90
D. Fe-rijk	Fe+Mn+S+Cr+Zn+Si+Ni>90 en Fe>50
E. Ti-rijk	Ti+Si+Fe+Mn+Cr+Zn+Ni>90 en Ti>50
F. S-rijk	
F1. S-rijk	S>75
F2. S-Fe-rijk	S>40 en Fe>20
F3. Ba-S-rijk	Ba>40 en S>20
G. Al-rijk	Al>50
H. Mn-rijk	Mn>50
I. Cr-rijk	Cr>50
J. Zn-rijk	Zn>50
K. Pb-rijk	Pb>50
L. Ni-rijk	Ni>50
M. Cl-rijk	Cl>50
Y. Organisch	Som van de X-staal pieken < 1000
Z. Niet geclassificeerd	

Tabel 5.10: Selectieregels gebruikt voor de benoeming van de hiërarchische groepen.

Ti-rijke aluminosilicaten komen in de helft van de monsters in kleine hoeveelheden (<3%) voor. Daar de titaanconcentratie vrij hoog is, zijn deze deeltjes naar alle waarschijnlijkheid ontstaan door adsorptie en/of coagulatie van Ti-rijke deeltjes aan aluminosilicaat deeltjes. Opvallend is wel dat in de meeste monsters Ti-rijke aluminosilicaten en/of Ti-rijke deeltjes voorkomen. Dit wijst ook op een coagulatie van deze Ti-rijke deeltjes aan de aluminosilicaten.

Zeer sporadisch worden ook Cl-rijke aluminosilicaten teruggevonden. Deze zijn waarschijnlijk het resultaat van adsorptie of coagulatie van gekristalliseerd zeezout en aluminosilicaten.

Si-rijke deeltjes De Si-rijke deeltjes hebben naast Si meestal nog een klein percentage onzuiverheden zoals Fe en Ca. Er zijn twee soorten Si-deeltjes, de biogene en de minerale deeltjes. Aan de hand van het spectrum kan er slechts zelden onderscheid gemaakt worden tussen biogene deeltjes, geproduceerd door diatomen, radiolaria en silicoflagellaten (Eisma, 1993), en kwarts deeltjes; ze worden aldus in een zelfde groep geklasseerd. Daar het aantal organismen afhankelijk is van de seizoens cyclus (bloeiperiodes), kan door monsters van verschillende jaargetijden te vergelijken het aandeel van de biogene fractie bepaald worden. De hoeveelheid

kwarts (of zand) blijft namelijk vrij constant en de stijging van het Si-rijke deeltjestype tijdens de bloeiperiodes (gedurende de lente en de herfst), kan dus toegeschreven worden aan de organismen.

De Si-rijke klasse wordt in al de monsters teruggevonden en is met een voorkomingspercentage tussen 10 en 25% de 3de grootste groep (na de aluminosilicaten (A) en de Ca-rijke deeltjes (C)). Daar het merendeel van de stalen buiten de bloeiperiodes zijn gecollecteerd, zullen de Si-rijke deeltjes voor het overgrote deel uit kwarts bestaan.

Ca-rijke deeltjes Deze groep is nog eens onderverdeeld in Ca-rijke (C1) en Ca-aangerijkte (C2) deeltjes. De Ca-rijke deeltjes zijn zuiver of hebben een kleine Si contaminatie, terwijl de Ca-aangerijkte deeltjes meestal Si, Al en Fe bezitten. Daar Ca het hoofdelement in beide groepen is (piekintensiteit hoger dan 70%), worden deze deeltjestypes geïdentificeerd als CaCO_3 . Daar er in het marine milieu twee verschillende kristallijne vormen van CaCO_3 voorkomen, namelijk calciet en aragoniet, is het evenwicht vrij complex. Beide vormen worden in de oceanen teruggevonden, maar calciet domineert. Aragoniet wordt enkel gevormd bij hoge Mg^{2+} concentraties of bij hoge saliniteit van het water. Naast de minerale oorsprong is een deel van het CaCO_3 afkomstig van biogene produktie door plankton-organismen zoals coccolithoferen, foraminifera en pteropods (Eisma, 1993). Dit biogeen calciet draagt eveneens bij tot de Ca-rijke deeltjesgroepen.

Deze Ca-rijke groepen zijn aanwezig in al de monsters en hebben een abundantie tussen 10 en 47%. In de meeste monsters is de hoeveelheid Ca-rijke deeltjes iets hoger dan de Ca-aangerijkte. Daar de Ca-aangerijkte deeltjes vooral Si en Al als andere componenten bezitten, gaat het hier waarschijnlijk over adsorptie van kleine Si-rijke of aluminosilicaat deeltjes aan Ca-rijke deeltjes.

Fe-rijke deeltjes De meeste deeltjes die onder dit deeltjestype geklasseerd worden hebben enkel een Fe-piek in hun spectrum. Het kunnen dus alleen maar ijzer-oxide, -hydroxide of -carbonaat zijn. In zuurstofrijke omgevingen, zoals de Noordzee, vormen hematiet (Fe_2O_3) en goethiet (FeOOH) de grootste fractie. IJzercarbonaat of sideriet (FeCO_3) wordt meestal gevonden vermengd met kleimineralen.

Deze Fe-rijke deeltjes komen frekwent voor, maar wel in lage concentraties (<6%). Als de Fe-rijke aluminosilicaten mee in rekening worden gebracht, is er in al de monster minstens één Fe-houdend deeltjestype aanwezig.

Ti-rijke deeltjes Ti-rijke deeltjes vinden hun oorsprong in pollutiebronnen zoals verf spuitbussen, vlekoplossers en asfaltproduktie, maar kunnen ook afkomstig zijn van het rutiel mineraal (TiO_2). Dit deeltjestype is enkel in kleine concentraties aanwezig, maar het wordt wel in het merendeel van de monsters teruggevonden. Als naast de Ti-rijke deeltjes ook de Ti-rijke aluminosilicaten in beschouwing worden genomen, wordt in elk monster ten minste één Ti-houdend deeltjestype teruggevonden. Als de abundanties van deze twee types worden opgeteld, wordt er nog steeds een laag voorkomingspercentage gevonden. Ti-rijke deeltjes zijn dus zonder twijfel aanwezig in Noordzeewater, maar wel in zeer lage concentraties.

S-rijke deeltjes In een beperkt aantal stalen werden zeer lage concentraties aan S-rijke deeltjes (F1) teruggevonden. Daar er naast S geen andere elementen werden gedetecteerd en de som van de X-staal pieken rond de 1000 lag, zijn dit zeer waarschijnlijk organische deeltjes.

Lage concentraties aan S-Fe-rijke deeltjes (F2) werden teruggevonden in een

representatief aantal stalen. In de meeste marine sedimenten kan door een hoog gehalte aan sulfaten in het water en/of door organische sedimenten met een grote benthale populatie, een anoxische sulfide-rijke omgeving ontstaan. Hierin kunnen verschillende Fe-S-rijke verbindingen voorkomen, zoals pyriet en marcasite (twee vormen van FeS_2). Daar in de Noordzee erosie van de vroegere afzettingen op de zeebodem bijdraagt tot het gesuspendeerd materiaal (Eisma, 1993), kan dit als een mogelijke bron voor deze S-Fe-rijke deeltjes beschouwd worden. Een andere bron voor pyriet deeltjes is de vorming door organismen (vb. diatomen) uit Fe-hydroxiden en organisch materiaal (Degens en Buck, 1986).

Ba-S-rijke deeltjes (F3) werden teruggevonden in een beperkt aantal stalen. Het gaat hier zeer waarschijnlijk om bariet (BaSO_4) dat kan voorkomen onder microkristallijne toestand en het is dan ook de belangrijkste transportvorm van gesuspendeerd Ba in de oceanen (Dehairs et al., 1980). Wanneer het water verzadigd is met Ba slaagt dit neer als BaSO_4 wat dan coaguleert met biogene afvalmateriaal. Bariet wordt echter ook gebruikt (tot 80%) voor het boren van olie- en gasbronnen (Hurlbut, 1971) waardoor anthropogene bronnen niet kunnen worden uitgesloten.

Al-rijke deeltjes Al-rijke deeltjes worden sporadisch teruggevonden. Vermits de som van de X-stralen pieken circa 1000 bedraagt, gaat het hier naar alle waarschijnlijkheid om organische deeltjes of organische deeltjes die geaggregeerd zijn met corundum (Al_2O_3).

Zware metaal-rijke deeltjes In een beperkt aantal stalen worden tevens kleine concentraties aan Mn- (H), Cr- (I), Zn- (J), Pb- (K) of Ni-rijke deeltjes (L) teruggevonden. Deze zijn zeer waarschijnlijk van antropogene oorsprong en worden in §5.1.3.3 in meer detail bestudeerd.

Cl-rijke deeltjes Tot de Cl-rijke deeltjes horen zowel Cl-bevattende organische deeltjes als zeezout deeltjes. Daar normaal al het zeezout door spoeling met gedeïoniseerd water verwijderd wordt, is organisch materiaal meer voor de hand liggend. Dit deeltjestype wordt slechts in een beperkt aantal stalen gedetecteerd. In sommige zijn ook in andere deeltjestypes kleine hoeveelheden Cl aanwezig en kan het dus wel om niet verwijderd zeezout gaan.

Organische deeltjes De elementen C, N en O kunnen niet gedetecteerd worden met de electronen micro-probe. De aanwezigheid van organisch materiaal in een deeltje kan wel teruggevonden worden in de hoge en ruizige achtergrond van het spectrum (Mamane et al., 1986 en Post en Buseck, 1984). Teruggestrooide signalen van dikkere en densere organische deeltjes, zoals biologisch materiaal en micro-organismen, kunnen de drempelwaarde overschrijden die voor het teruggestrooid electronen signaal werd ingesteld in het automatische EPXMA-programma om deeltjes van de Nuclepore filter te onderscheiden. Door behandeling van het monster met een zwaar metaal, zoals Ru, kan het organisch materiaal wel gedetecteerd worden. De resultaten van deze studie worden besproken in §5.1.3.2.

Niet-geclassificeerde deeltjes De deeltjes die in geen enkele van de deeltjestypes, weergegeven in tabel 5.10, thuis horen, worden ondergebracht in deze klasse. Daar de clusteringen en het opsplitsen van de groepen zeer nauwkeurig is uitgevoerd, is het aantal niet-geclassificeerde deeltjes zeer beperkt. Het kleine aantal dat toch nog werd teruggevonden zijn waarschijnlijk aggregaten van deeltjes uit verschillende deeltjestypes.

Uit een vergelijking van de data van al de campagnes blijkt dat de aluminosilicaten overheersen. Samen met de Si-rijke en Ca-rijke deeltjes vertegenwoordigen ze meer dan 90% van de deeltjes. Naast deze grote groepen worden er in elk monster kleine percentages aan Fe-houdende en Ti-houdende deeltjes teruggevonden.

Vergelijking van stalen, geïncubated op dezelfde plaats maar tijdens de verschillende campagnes, duidt op kleine verschillen in anorganische samenstelling. Ook tussen de stalen VI en VIbis van campagne 1, die werden geïncubated met een tijdsinterval van 4 uur en op 1 km van elkaar, zijn enkele kleine verschillen merkbaar.

De invloed van de Schelde op de samenstelling van het Noordzeewater wordt getest aan de hand van de stalen VIII en IX. Enkel verschillen in Ca-rijke en Ti-houdende groepen werden geconstateerd. Het staal nabij de monding (VIII) heeft meer Ca-aangerijkte en Ti-houdende deeltjes. De daling van de hoeveelheid Ti-houdende deeltjes, gaande van VIII naar IX, duidt op een snelle precipitatie van het zeer onoplosbare TiO_2 .

De resultaten van de campagnes 1 t.e.m. 3 werden eerst geclusterd met behulp van DPP (Data Processing Programme). Daar het hier niet alleen om andere software maar ook om ander hardware gaat (DPP werkt onder UNIX en IDAS onder Windows) zijn er verschillen in de clustering mogelijk. Deze verschillen worden duidelijk aangetoond door vergelijking van de resultaten van campagne 3, lokaties II, III, IV, VI, VII, VII en IX, van de clusterings uitgevoerd met DPP (activiteitenverslag september 1994) en met IDAS (tabel 5.15 en 5.16). Vergelijking van de resultaten was dus enkel mogelijk door al de data met hetzelfde programma te verwerken. De data van campagne 1 t.e.m. 3 werden aldus opnieuw verwerkt m.b.v. IDAS. De resultaten van al de campagnes zijn weergegeven in de tabellen 5.12 t.e.m. 30.

De hoeveelheid anorganisch gesuspendeerd materiaal kan berekend worden uit het oppervlak dat doorlopen werd om de 500 deeltjes te analyseren. Deze methode heeft echter twee beperkingen: (1.) ze gaat er van uit dat al de deeltjes gedetecteerd worden en niet enkel diegene die een hoog genoeg teruggestroomde electronen signaal geven en (2.) er wordt een homogene belading van de filter verondersteld. Vergelijking van de diepteprofielen van de twee eerste campagnes levert geen duidelijke trend op. Wel opvallend is de hoeveelheid gesuspendeerd materiaal. Deze is tijdens de tweede campagne beduidend hoger.

Door i.p.v. met het totaal aantal deeltjes per ml te werken met het totaal volume aan deeltjes per ml wordt een beter beeld bekomen van de anorganisch gesuspendeerde fractie. Dit werd echter nog niet uitgerekend voor de suspensiestalen.

Tijdens campagne 2 en 7 werd een blankomonster genomen. De kleine belading van de filterblanco van campagne 2, namelijk 17 deeltjes per mm^2 , duidt reeds op een goede bemonsterings- en bereidingsmethode. In het blankostaal van campagne 2 zijn de aluminosilicaten, Si-rijke en Ca-rijke deeltjes de belangrijkste groepen (samen meer dan 80%). In vergelijking met de monsters is de hoeveelheid organische (7.8%) en Fe-houdende (6.2%) deeltjes vrij hoog. Opvallend is het feit dat de Ca-, Fe-, Al-, S- en Cr-rijke groepen enkel een percentage aan het welbepaalde element bezitten; ze zijn dus makkelijk te onderscheiden van de andere groepen. De blankowaarde werd vervolgens nog verbeterd door de filteropstelling nog beter te spoelen tussen de verschillende monsternamen. Dit resulteerde voor campagne 7 in een zeer kleine belading van de filterblanco, namelijk 3 deeltjes per mm^2 . Het aantal aluminosilicaten, Si-rijke en Ca-rijke deeltjes is ook gedaald tot minder dan 60%, terwijl het aantal organische en Fe-rijke deeltjes is gestegen, respectievelijk 19% en 17%.

Type	I			II			III			IV			VI		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	31 m	3 m	20 m	37 m
A1					9										
A2	20.4	27.2	33.4	35.4	33.4	11.8	19.9	17.2	9.6	37.4	18.8	9.8	21.8	29	26.8
A3	4	5.8	3.8	8.8	6		11.8	11.2	5	4.4		3.8	9.6	4	8
A4	12.6	14.6	8.4		6.2		12.3	13.8	7.6			13.8	5.4	15.8	8.8
A5		3.2	3.4						3			3.2			
A6	10.3	3.4	2.6	3.2	5.4	4.2	5.5	4.4	3.2	3.6	3.6	6.8	8.6	8.4	7.4
A7		1	1					2.2					2.4	2.2	
A8															
B	15.7	14.8	22	24.4	17	25	12.3	22.2	20.8	21.4	23.8	30.8	15.8	13.6	16
C1	21.2	20.6	12.6	12.2	21.8	26.4	36.4	17.6	34.6	18	26.2	24.8	16.8	14	10.4
C2	12.5	8.8	11.4	9.6	9.4	11.6		9.8	11.2	9.2		7.6	9.2	15	18.8
D	1.3	0.6	0.8	1.6	1.4	6.8		0.8	3.4	1.6	4.6	4.8			1.8
E	1.5			1	0.8	2	0.5		1.6		0.6	2		1.6	2
F1															
F2	0.5		0.6					0.6				0.6		1.2	
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y				3.8	1.8		1.3	0.2					2.6	0.4	0.4
Z															

Tabel 5.11: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 1 (15-19 februari 1993).

Type	VI bis			VII			X			1-8			1-9		
	3 m	20 m	37 m	3 m	6 m	9 m	3 m	10 m	20 m	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	35 m
A1				2.8											
A2	31.4	28.2	18	52.6	36	48.2	25.8	21.2	37.2	47.8	37.2	47.4	30.6	44.2	38.8
A3	6.6	9.6	11.6				5	8.6	7.4	3.8	8		9.2	10.6	
A4	7	7.2	16.4	4.2	4.2	5	7	26	6.4	4.2	6.6	5.8	10.2	6.8	11.4
A5													5.6		
A6	6.4	3.2	9.6	2.8	16.6	6	3.2		8.8	3	4.4	8.6	6.2	6	7.8
A7			0.6								1.6		1.8	2.4	
A8															
B	11	19.4	19.4	14.4	18.8	16	18.4	15	22.8	13.4	21.4	13.4	16.6	15.2	14.8
C1	17	19.2	15	12.2	14.2	17.4	20	18.8	10.6	19.2	10.6	16	11	7.4	11.8
C2	16.8	10.6	7.6	6.4	7.6	4.8	16.6	7.2		7.8	8	7	7.2	7.4	
D	1.8		1.4	1		1.4		2	1.8		2.2		1.6		
E	2	2.6		0.8	1.6	1.2	1.8		0.4	0.4		1.8			1.2
F1							2.2								
F2															
F3															
G										0.4					
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y			0.4	2.8	1			1.2	4.6						14.2
Z															

Tabel 5.12: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 1 (15-19 februari 1993).

Type	I			II			III			IV			V			blanco
	3 m	6 m	9 m	3 m	11 m	18 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	25 m	
A1																
A2	27.4	34.6	25.6	11	14.8	18.4	14	24.4	30.4	28.2	42	34.6	24.8	18.6	16.6	20.8
A3	4.8	8.6	8	13.8	9.8	10.6	10.6	10.6	3.8	5.8	4.8	6.6	11	9.6	12	
A4	7.2	7.2	13.2	12.2	22.4	3.8	4.4	5	10.2	6	5.2	5.6	8.6	10.4	26.8	
A5						3	4.2			3.6						10
A6	6.8	1.6	4.6	2.4	6.8	6.4	4.2	3.8		3.4	2.4	3.2	6.6	3	6.2	7.4
A7									1	1	1.6		0.8	1.4		
A8								2.4				5				
B	19.2	18.2	19.6	21	13	20.4	22.4	23.4	21.4	23.8	14.6	24.2	17.6	18.6	16	37.2
C1	18.6	22.4	15	30.6	12.2	24.2	29	21.4	27.6	13.4	14	7.4	16.4	22.2	20.2	2.2
C2	12.6	5	11.6	7.4	19.6	9.8	8	9		10.6	8.4	10.6	13.8	14.2		5
D	1.2		1.2	1		2	1.6	1	2.2		2	2.2	0.4	2		6.2
E	1.2	0.8	1.2	0.6	0.6	1.4		1.4		0.8	1.2	0.6			1	1.6
F1																
F2	1	1.2			0.8										1.2	
F3																
G											0.8					0.6
H																
I																0.8
J																0.4
K																
L																
M							1.6		1							
Y																
Z											3					7.8

Tabel 5.13: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 2 (22-26 maart 1993).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	25 m	50 m	3 m	6 m	7 m	3 m	9 m	23 m	3 m	7 m	14 m
	A1	4.4												6.8	8.6
A2	46.6	40.2	28.4	45.8	48.2	45.2	25.6	31.6	38.8		32.6	35.2	33.4	28.8	24.4
A3		3.6	12.4	5.2	6		6.2	4.8	2.6		5	7.2	8.8	4.8	4.4
A4	6.2	14.8	12.4	8.8	15.6	17.2	11.8	20	4		13	7.6	6.6	11	9.6
A5				2.4	3	14			2.4						
A6	11.2	4	8.2	5	1.8		7.2	2.2	12.8		3.8	4	2.4	5.4	11.2
A7	1	1.4	2.6	1.8	0.8		1.6				0.4				
A8															
B	12.6	14.8	11.4	11.6	10.6	12.2	12	18.8	18.6		18.6	13	20	16.4	17
C1	9.6	19.4	12.8	7			22.2	11.4	4		8	14.8	19.6	14.8	17.6
C2	8.4		9.2	10.8	14	10.6	12	9.2	8.6		16.4	17	6.6	9.4	13
D		1.8	2.6				1.4		2.2		1.2	0.8	1	1.2	0.6
E				1		0.8		2	2			0.4	1.6	0.8	2.2
F1															
F2				0.6					1.4		1			0.6	
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M									2.6						
Y															
Z															

Tabel 5.14: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 2 (22-26 maart 1993).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	20 m	3 m	15 m	25 m
A1														5.6	
A2	28	37.4	29.8	35	30.8	28.4	28.6	29	29.6	25.8	28.2	21.6	27	15.4	23.4
A3		3.4			8.6	5	6.6	9.2	10.2		10.6	7.8			4
A4	4.6		4.6	5.8	7.2	4.4	12.6	7.4	9.2	4.4	10.6	6	6	2.2	
A5	11.2	4.2									2.4			4.4	4.4
A6	4.8	4	10	2.2	3.6	6.4	6.6	5.4			9	5.8	5.6	6.6	5.2
A7											1.8				
A8															
B	17.8	23.2	20.8	19.2	19.4	17.6	19.2	18.8	14.6	14.4	14.2	16.8	21.4	25.6	20
C1	18.2	26	19	21.6	18.4	22.6	15.4	25.6	25.8	24.2	12.2	20.6	26.8	27.8	29.2
C2	12.4		14.6	9.6	6.8	8.2	9.2				5.8	7.4	6.4	7	7.6
D	2.2	1.2		3.8	2.4	3	0.8	2.4	4.4	5	1.2	3.2	1.4	1	2.2
E	0.8	0.6	1.2	1.6	1	1.8	1	1.2	1.2			1	1	1.6	1.2
F1								1							
F2														1	1.2
F3															
G															
H													2	1	
I															
J									1	1.2					
K				1.2											
L															
M															
Y					1.8	2.6			4	21.6	4	3.2	2.4	0.8	1.6
Z							3.4		6.6						

Tabel 5.15: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 3 (21-27 augustus 1993).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	40 m	2 m	4 m	6 m	3 m	10 m	20 m	3 m	10 m	20 m
A1							8.8			5.8			6.8		5.4
A2	49.4	43	47.8	30.8	51.4	43	29	38.2	32.4	19	20.4	15.6	14	19.2	23.8
A3	15.6	5.8	7.6			3.6			3.6			9		2.6	
A4			6.8	8	7.6	3.8	3.2	3	4.6			14.8	6.2	3.4	5
A5			4.6	21.8		4		2.8	3.8					5.2	
A6		7.2	6.6			7.8	15.6	3.2	8.6	2.2		8.6	7.2	3.8	
A7	1.2		1.2												
A8															
B	18.4	21.8	13.8	17.6	19.4	18.8	17.6	19.8	20.4	19.8	17	16	18.6	22.2	15.8
C1	8.6	15	10	15	14	17.2	17.4	19	21.4	44	51.4	32.2	29.2	39.6	41
C2	4.4	6.2						9			5.2		12		6.4
D			1.6	3	4	1	2.2	1.2	3.2	2.4	2	1	2	1.6	
E		1		2.2	3.6	0.8	2.2	2	2	0.6	1.2	2	1.2	1	0.8
F1							0.6	1.8							
F2										0.8		0.8			
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y	2.4			1.6			3.4			2			2.8	1.4	1.8
Z										3.4	2.8				

Tabel 5.16: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 3 (21-27 augustus 1993).

Type	I			II			III			IV			V						
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	23 m				
A1	9.2	4			6.6	11			7.2				6.8	4.6	7		9	11	
A2	37.8	18.8	25.2	34.8	22.6	14.8	32.4	26.4	23.2				28	27.2	25.4		17.8	29.8	51.6
A3		5.4	8.2			4.6		4.4							12.4				
A4		4.4	18.6	8.2	4.8		7.6	4.6	4.6				6.4	6.6	5.4				
A5	3.4						4.4												
A6	5.6		5.6	4.8	5.2	5.8		6.4	6.2					4	5		11.2		
A7															1				
A8																			
B	23	16.6	11.8	24.2	21.8	19.6	13.6	15.8	21				21.2	18.6	16.6		21.6	19.4	20.6
C1	15.4	35.8	22.2	16.2	25.4	24	27.2	26.2	28.6				26	33.6	25.6		32.8	31.6	15.6
C2	1.2	9	7	5	2.8	5.4	7.8	11.2	3.2				5.8						5
D	2	2.2		1.6	2.8	3.6	2	1.2	2				2	1.8	1.6		2.2	1.8	2.4
E	2.4	2.8	1.4		0.6	2	0.8	2.2					1.8	1.4			0.6	0.8	1.4
F1					1.4													1.4	
F2		1																	
F3																			2.4
G																			
H																			
I																			
J																			
K																			
L																			
M																			1
Y				5.2	6	9.2	4.2	1.6	4				2	2.2			4.8	4.2	
Z																			

Tabel 5.17: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 4 (12-17 september 1993).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	35 m	3 m	20 m	40 m	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1			5.2	8.2				14.4		7	7.2		3.8	4.6	
A2	50.4	54.2	47.2	25.4	51.2	46.2	31	16.8	34.4	23.8	27.8	26.6	21	14.8	22
A3	6	2.6			2.8	4.6						7.6	2.2	4	8.4
A4	8.2	8.8	6.2	13	9	6.4			4.4		4	5		4.6	12.2
A5				4	3.4		5.6	4.8	4.6	6.8			3.4	3.6	
A6	4.4	7	8.2	11.8	6.4	10.2	10	6.4	4.6		5.6	5.2	2.6	4.2	3.2
A7				1.4											2.6
A8															
B	6.8	12.2	9.4	15.2	12.6	12.8	24.8	27.2	24.6	23	18.4	21.6	24.4	15.6	13.6
C1	13.6	13.2	12.8	15.6	11.8	14.6	15.6	11.8	14	33.4	32.6	25	33.8	37.6	23.8
C2	9.4		10.2				1.4		6.4			7.2	3.8	9.2	11.2
D				3		2	4.4	4.2	2.2	1.6	1	1.2	1.8		1.8
E	1.2	2	0.8	2.4	2.8		3	2.6	2.2	1.2		0.6	2	1.8	
F1										0.8					
F2									0.8						
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y						3.2	4.2	11.8	1.8	2.4	3.4		1.2		
Z															1.2

Tabel 5.18: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 4 (12-17 september 1993).

Type	I			II			III			V			X		
	3 m	6 m	9 m	3 m	10 m	20 m	3 m	15 m	20 m	3 m	10 m	20 m	3 m	10 m	20 m
A1															
A2	18	19.6	41	24.4	15.4	26.8	17	18.4	21.2	17.8	31.4	29.8	19.8	17.8	27.4
A3	7.8	6.4	5.4	5.6	10.2	9	7.4	10.2	15		5	4.6	6.2	10.6	
A4	9	18.4	21.4	10.8	7.2	10	7.8	11.8	15.2	20.2	9.8	8.6	9.6	13.2	13.4
A5															
A6	3	5.6	5.6	2.8	3.2	1.2	4.2	5	2.6	4.8	2.4	3.2	1.4		2.8
A7	2.4	2.8	2					1.4	1.2			1.4		1	
A8							4.6								
B	15.6	14.6		12.8	12.4	7.8	14	16.6	14.4	14.8	11.4	11	14.2	13.2	8.8
C1	25.8	14.4	11	33.6	35	21.6	24.2	28	29.4	29.8	28.2	26.2	35.4	22.6	19
C2	14	18.2	13.6	8.2	14.2	22.2	18.8	7.8		11	11.8	15.2	12.4	20.2	25.8
D	1.6				1.2									1.4	
E				1.2	1.2		2			1.6			1		1
F1															
F2	2.8			0.6											
F3															
G															
H								0.4							
I															
J															
K															
L															
M						1.4		0.4	1						1.8
Y															
Z															

Tabel 5.19: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 5 (8-10 december 1993).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	20 m	35 m	3 m	15 m	30 m	3 m	10 m	20 m
A1	1.6						9							10	
A2	19.6	15.2	19.2	13.4	34.2	14.4	9.8	17.4	14	13.6	20	12.8	16	7.6	10.8
A3	4	7	8.4	7.6		7.2	7.4	7.8	4	8.2	10.6	8.8		5.4	4.4
A4		9.6	15	20.4	9.2	14.8	9.2	10.2	14.6	16.4	10	21	6.4	7	
A5									2.8						
A6	5		3	3.2	0.6			1.2		5.6	3.8	2.4			2.2
A7						1.8									
A8															
B	17.6	12.2	11.6	11.6	9.2	15.4	12.8	15.8	13.2	15.2	6.6	11.8	15.8	8.4	15.2
C1	33	30	22.2	41	19	44.6	41.6	37.6	35.4	24.8	26	24.4	46.4	42.8	49.4
C2	17	22	16.2		26.6		7.2	8.4	13.4	11.4	20.4	16.8	11.2	15.2	14.2
D		1.8	1.6	1		1.8	1.2	1	1	1.8	1		1.6	1.6	
E	1.6	1	2.8	1.8	1.2			0.6	0.6	2.2	1.6	2	1.4	1	1.6
F1							1.8								
F2		1.2													
F3															
G	0.6														
H															
I										0.4					
J															
K															
L															
M									1						
Y															
Z										0.4					

Tabel 5.20: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 6 (21-25 februari 1994).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	35 m	3 m	20 m	40 m	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1		8.2		2									6		
A2	24	24.2	35.8	29	20.4	31.2	25	18.8	28.4	12.8	18.8	24.8	6	20.8	13.8
A3	11.2	8.2		19.6	15.2	6.8	8.6	12	8.4		8.6	5	5.4		6
A4			8.8	4.2	7.8	4.6	7.2		8.8	9.2	4.8	9.2	9	9.6	9.6
A5															
A6				2	5.8	2.4		6.8		11.8					2.4
A7		3.2	1.8						1.6	1			1.6		
A8	11.4	6.2	2		2.2						4.6				
B	16.4	10.6	19.2	17.2	19.4	16.8	13.8	18.2	10.8	14.4	9.4	9.6	10.6	14.2	15
C1	13.8	19.8	28.6	16.2	14.2	17.8	26.6	33.2	30.2	29.8	30.6	30	46.2	43	45.4
C2	11.6	15.4		8.8	11.4	16.4	14.4	8.6	9.6	19	13	17.4	12.6	9.8	6.2
D	2.6	4.2	3.8		1.2	1.8	1.8	2.4	2.2		2.6	1.2	1.8		
E	3			1	2.4	2.2	1.6				1	1.2		0.8	1
F1															
F2							1			2		1.6	0.8	1.8	0.6
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y	6										6.6				
Z															

Tabel 5.21: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 6 (21-25 februari 1994).

Type	I	IV	VII
	9 m	30 m	3 m
A1			
A2	25.8	12.3	38.5
A3	22.6	8.6	17
A4	11.8	4.6	
A5			
A6	4.8		3
A7			
A8	11.6		8.5
B	4.4	5.4	9.7
C1		2.6	4.2
C2	13	4	
D			
E			
F1			
F2			
F3			
G			
H			
I			
J			
K			
L			
M	6	60.8	19.1
Y			
Z		1.7	

Tabel 5.22: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes voor grote gesuspendeerde deeltjes geïncubateerd op Nuclepore filters met 8 µm poriëndiameter tijdens campagne 6 (21-25 februari 1994).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	25 m
A1						9.2									
A2	39	10.2	34	18.6	23.8	27.6	17	21.8	20.8	10.2	23.2	22.6	20	18.2	16.4
A3		5	8.2		7	3.6	9.6	5.2	5.2		22	18.8		4.4	12.8
A4	3.4	4.8	11.2	12.2	8.8		12.8	8.8	14.6	11	14.4	17	10.6	9.2	6.4
A5					3.8										
A6	5	5	6.2	6	3		3.6	5		1.8	4.2	3.8	6	4	3.4
A7					1.4		1.6					2.4			
A8															
B	19.2	14.2	14.2	18.2	11.4	15.6	16	16.8	12.4	9.6	15.8	18	12	18	19
C1	23	34	20.6	26	27.4	17.6	22.4	27.4	37.6	31.6	15.6	13.6	33.8	24.6	24.8
C2		22.4		8	10.6	10.2	14.2	10.2	6.2	6.2			11.8	17.2	12.2
D	4.2	1		1.8	1.6	2.6		2	1.8	2.4	2	2	1.8	1.4	1.2
E	1.4	1.8	1.8	1.8	1.2	1.2	1.6	1.2	1.4	1.6	2.8		1	1.8	2.2
F1						2.4				1.6					
F2	3.6	1.6	1.8				1.2	0.8				1.8	3	1.2	1.6
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M				2.8		10									
Y	1.2			4.6				0.8							
Z			2												

Tabel 5.23: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 7 (5-9 september 1994).

Type	VI			VII			VIII			IX			X			blanco
	3 m	20 m	40 m	3 m	25 m	50 m	3 m	6 m	9 m	3 m	10 m	20 m	3 m	10 m	20 m	
A1								7.6			6.6		10.8			4.8
A2	34.2	43.8	51	52.4	32.6	39.6	31	25.6	29	27.6	12.2	10.6	14	25.2	21.4	13.3
A3	5	6			8.4		7.2	5.2	9.8		4.2	3.8		6.6	7.2	
A4	5.8	4	5.4	3.6	18.8	8.2	13.4	11.2	11	21	4.6	5.6	8	6.8	13.2	
A5	6.4															4.8
A6		9	13.6	4.8	6.2	3.2	3.2	5.6	4.2	7.4	2.2	2.6	2.6	3	2.6	
A7			1.2			1.8	2.4	0.6						1.2		
A8			3.4													
B	14.8	15	19	13.6	14.8	11	8.8	12.4	15	18	13.4	18.6	12	14	15.8	20.4
C1	13.6	20.2	4	15.4	24.8	17.2	23	19.8	13.4	21.8	45.6	37.2	27.6	29.2	35.6	13.3
C2	10.6		1.2	6.6		9.4	9.4	9.8	13.6		8.2	12.8	21.8	12.2		
D	6.8	1.2						1.6		1	2.2	3	1.6		2	16.9
E	2.8	0.8		2.6	2.8	1.2			2.4	1.8	0.8	2	1.6		2.2	1.2
F1																1.2
F2			1.2				1.6	0.6	1.6	1.4		2				
F3																
G																
H																
I																1.2
J																
K																
L																1.2
M												1.8		1.8		2.4
Y				1												19.3
Z																

Tabel 5.24: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 7 (5-9 september 1994).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	20 m	35 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	25 m
A1					7.4	6.8	7.4	12			9.6	11.4		6.8	
A2	50	22.2	19.2	28.4	25	20.8	22	6.8	25.8		18.4	37.4	29	12	37.6
A3		7.8	4.2		3.8	8		8.8	7		5.4	4	3.4	5.6	5.6
A4		11	10.8	7.2	4.6	11.2	6	2.6	3.4		2			6	10.2
A5		4			6.4						5	3.8		4	
A6	7	3	3.4	5.2	3.8	4.2	5.2	7.8	2.4		7.8	7.6	6.8	16.8	5.4
A7	3.8	1.4	1.2												1.8
A8									5						
B	15.6	15	16.6	27.6	17.2	20.4	25.6	20.4	21		29.2	29	26.4	15.4	11
C1	14.4	20.4	32.6	21.8	21.2	26.4	20.6	27.2	12.8		12.6	12.4	10	21.8	9.8
C2	4.6	8.8	7.2	4.4	7.2		7.6	7.8	7.6		3.8	3.8	4	9.6	17
D	2.2	3	1.2	2.6	2.2	1.2	3.2	3.4			3	1	3.2	0.8	1.4
E		1.8	1	1.2	0.6	1	1	1	0.4		2	1	3.2	1.2	
F1															
F2	2.4	1.6	2.2		0.6										
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M								1.2	14.6						
Y			0.4	1.6			1.4	1			1.2				0.2
Z															

Tabel 5.25: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 8 (21 november - 2 december 1994).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	40 m	3 m	5 m	7 m	3 m	10 m	25 m	3 m	7 m	15 m
A1	3.2		8.8	3.2	16.6								7.6	4.4	
A2	42.8	40.8	40.4	49.4	37.6	58	41.6	27.2	35.8	20	29.8	14.4	27.6	15.6	19.6
A3	3.2	4.8			4.4	1.8	6	10.6		2.6			4.6	6.4	9.6
A4	3.6	5.2	4.8	3.4		4.2	8.4	15.4	15.4		6.4	8.2		8.6	5.6
A5		3		5.8						4.6				3.4	
A6	8.6	13.8	8.4	8.8	4.4	8		5.6	3.6	5.2	7.8	20.8	5	3.4	2.2
A7	2.6	2.4													
A8													2.4		
B	17	13.6	18.6	14.8	15.6	17.2	15.8	12.4	7.6	30	23	17	14	16	17.8
C1	9.6	14.8	14.4	8.4	9.8	7.8	10	17.2	14.2	15.4	22.6	15.6	20.2	35.4	28.2
C2	8			3.8	8		11.6	8.4	17.8	8.6	5.4	8.2	10.8	5.8	14.4
D	1.4				2.2		2.4	1.2	2.4	2.8	1	3.4			1
E		1.6	0.8	2.2	1.4	2.8	1.8	1.6	2.2	1.6	3	1.2	0.8	1	0.8
F1						0.2									
F2							2.4	0.4	1	1.4	1		0.8		0.8
F3															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M				0.2											
Y			3.8										4.6		
Z													1.6		

Tabel 5.26: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 8 (21 november - 2 december 1994).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	10m	3 m	15 m	25 m	3 m	20m	35m	3 m	15 m	30m	3 m	15 m	25 m
A1		2.2													
A2	46.4	37	44	25.8	32.8	39.2	39.6	27.2	31.8	27.4	53.6	40.6	31.8	24.6	37.8
A3		4.4				2	7.4					4.4		2.2	2.2
A4			2.2	3.4	3.4		2.4	1.2	4.4	4	2.6	4	6.2	2.6	5.4
A5	4			5.2										3.6	
A6	4.8	9.6	8.8	4.6	12.8	6.4	3.8	5.2	7	8.4		8.2	6.2	3.2	8.2
A7			2		2.2			1							
A8								5							
B	26.4	21.6	19.8	22.8	22	23.4	18.8	33.8	25.8	23.6	20.6	16.6	25.4	26	25.8
C1	7.6	17	20.4	12.2	11.4	11.4	14.8	7.4	14.6	6.6	4.2	15.8	14.2	27	15.8
C2		3.6		7.6	5.2				4				3.4	5	
D	2.2	1.8	1.2	3.4	3.6	2.6	2.2	3	3.4	3.2	3.8	1.4	3.4	3	
E	1.4	1.2		1		1.6	1.2	2.2		1.2	2.4	1.4	2.8	1.4	1
F1										0.8					
F2	1	1.2	1.6										1.4	1	
F3	1.6														
G															1
H									1.6						
I						1.6									
J				2.6	1		2.2			7.2		0.8	1.8	0.4	
K															
L										0.8					
M	0.8							4.8							
Y	3.8	0.4		11.4	5.6	11.8	7.6	10.2	6.4	12.6	12.8	6.8	3.4		2.8
Z															

Tabel 5.27: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 9 (29 mei - 2 juni 1995).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	40 m	2 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1						9.6									
A2	39.2	34.8	41.4	41.4	24.4	40	44	50.8	42.4	14.2	7	16.6	11.2	9.8	10.2
A3	8	5.4	4.2		1.8	5	2.6	4.4	7.4			3.8	29.6	25.4	34
A4	4.4		3.2			5	3	3.2	7.8			4.4	1.2		2.6
A5							2.4						4.6		
A6	3.4	2.4	6	3.6	1.6	4.6	4.6	13	1.8	8.2	5.4	2.6	7.2	5.6	
A7								1.6	2.4						
A8		5.4													
B	16.8	8.4	14.4	24.2	13.4	11.8	19.8	14.8	19.2	20	33.6	16.8	26.8	33.4	26.6
C1	15.4	4.8	8.8	5.8	2.6	10.8	12.4	9.2	15.2	11.2	7.2	9.2	8.8	13.4	16.4
C2		5	7.4							5	3.6		2.4		
D	3.2	1.4	1.2	1.8	5.4	1.6	3.2	0.8	1.4	2.4	1.6	2.2	2.2	3.4	2.4
E	2.6	1.4	1	1.4		1.4	1.6			1.2	2	0.4	1.6	1.4	1.2
F1	0.8			2.8		0.6	1.2								
F2								0.8	1.2				0.6		1.6
F3										1.2					
G															
H								0.6						0.4	
I															
J	1.4			7.4	0.8	0.4	1.2			0.6					0.6
K															
L															
M		29.2	6.8			5.2					0.6				
Y	4.8	1.8	5.6	11.6	50	4	4	0.8	1.2	6.4	5.2	1	3.6	7.2	4.4
Z															

Tabel 5.28: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 9 (29 mei - 2 juni 1995).

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	25 m	3 m	15 m	30 m	3 m	10 m	20 m
A1		8.2		5.8					10.6	10	7	4.6	8.4	6.2	7.4
A2	49	27.2	42.2	23	37	31.2	30.2	37.4	32.4	22.2	25.4	36.2	21.8	23.4	18.6
A3			5	5.2	2.4	3.6	8.6	5.8			8.6	4.6			
A4	1.8	2.2	4.8	7.6	5.4	8		5.8	8.2		11	4		4	4
A5	4.4	4.2		3.4	2.6					2.6	2.4		5.2	1.8	4.2
A6	7.8	12.4	8.6	3.8	2.4	4.2	2.4	4.4	1.6	7	7.2	4	2.4	5.2	7.4
A7	1.2		2.2			1.2			1.8			0.8			
A8															
B	22.2	25.2	17	19.8	19.4	23	25	23.6	15.8	29	13.2	18.2	25.4	25.2	21.8
C1	9.8	14.8	11.2	29.4	23.6	25.8	19.2	18.4	19.6	11.6	16	14.6	27	27.4	28.8
C2			4.8		5.2		6.2		5.6	2.8	6.4	10.6	5.8	4.2	4.2
D	2	1.6	3	0.4		1.2	2.2	1.6	1.6	3.4	1.6	1.4	2.8	1.6	2
E	1.2	3	0.6	1	0.6		0.6	1		1.6	1.2	1	1.2	0.6	1.6
F1							4.2								
F2	0.6			0.6											
F3															
G									0.6						
H			0.6												
I															
J															
K															
L															
M						1.8	1.4								
Y		1.2			1.4			2	2.2	9.8				0.4	
Z															

Tabel 5.29: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 10 (13-17 november 1995).

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	40 m	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1				7.2		4.2	9.2	3.2					5.4		3.8
A2	45.6	47.6	42.8	49.2	45.4	37.2	45.2	43.8	47.8	38.2	41	39.6	21.8	29	28.2
A3	3.6	4.4	10	4.2	5.4		7	3.6	5.2	4.2			10.8	6.6	3
A4	4.6	7	10.2	2.6	4.6	12.4	3.8	2.8		6.8	6.8	4.6	2.6	7.8	3.2
A5	5.2	2.4	2.4										4		
A6	4.2	3.4	4.2	8.8	4	14.8	2.6	14.2	6.6	5	3.6	7.2	2.2		2.2
A7			2.4	2.6	1.2	1.8		3		2.6				1.6	2
A8														3.2	4.2
B	13.6	15.4	11.6	13	13.4	11.8	13	13.4	19.6	17.6	16.6	19.6	15.8	15.6	14.8
C1	13.8	10.8		4	13.4	8.4	15.6	8.8	10.6	14.2	12.2		35	24.4	24.6
C2	6	7	16.4	7	7.8	8.4		4.2	6.8	8.4	10	12		7.8	11.4
D	1.6			0.8	2.6	1	1	3	2	1.2	1.6	1	1	1.8	1.8
E	1.6	2		0.6	1.2		1.4		1.4	1.2	1.2	1.8	0.8	0.8	
F1															
F2					1		1.2			0.6		1		0.4	
F3															
G	0.2												0.4		
H															
I															
J															
K															
L															
M															
Y										2.2			0.2	1	0.8
Z															

Tabel 5.30: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes tijdens campagne 10 (13-17 november 1995).

5.1.3.2. Resultaten ruthenium-gekleurde stalen

Door de stalen te kleuren met rutheniumtetroxide (zie §2.3.3) kunnen zowel de anorganische als de organische fractie gedetecteerd worden in de electronenprobe. Deze bereiding werd uitgevoerd op de stalen van de campagnes 6, 7 en 9, dus op een campagne gecollecteerd in de winter (februari), in het najaar (november) en in het voorjaar (mei-juni).

Om de data te verwerken werd de Ru-piek verwijderd uit de datamatrix. Dit resulteert dan in een clustering vergelijkbaar met deze van de niet-gekleurde stalen, waar het organisch materiaal wordt ook gekarakteriseerd als deeltjes met een som van de X-staalpieken lager dan 1000 tellen. Op deze wijze wordt wel informatie over de organische fractie bekomen, maar kan niets gezegd worden over het organisch materiaal aanwezig in of op anorganische deeltjes. Dit was wel mogelijk als het Ru werd meegenomen in de verwerking van de data. Maar Ru was aanwezig in al de gedetecteerde deeltjes en bij clustering was er dan ook een opsplitsing gebaseerd op het percentage Ru in de deeltjes en werden geologisch verschillende deeltjes in eenzelfde groep ondergebracht. Om dit probleem te onderscheppen werd dan ook besloten om de data te clusteren zonder Ru, maar Ru wel te verwerken in de resultaten van de clustering. De resulterende groepen zijn aldus gebaseerd op de geologische samenstelling van de deeltjes en de concentratie aan organisch materiaal per groep is weergegeven door het gemiddeld percentage Ru gedetecteerd in die groep.

Om deze data eenduidig te kunnen benoemen was een kleine aanpassing van de selectieregels noodzakelijk. Het Si-rijke deeltjes type werd opgesplitst in Si-rijk (B1) met Si > 85%, en Si-aangerijkt (B2) met Si > 50% + kleine hoeveelheden Fe en Ca en er werden twee types bijgevoegd, namelijk het Ca-S-rijke deeltjestype (F4) en het K-rijke deeltjestype (N). Deze laatste twee types bevatten een grote hoeveelheid organisch materiaal en werden aldus niet gedetecteerd in de niet-gekleurde stalen.

De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in tabel 5.31 t.e.m. 5.36. Zoals reeds eerder werd vermeld, werd er in al de deeltjes organisch materiaal gedetecteerd. Dit is een extra bevestiging van het voorkomen van een organische coating op gesuspendeerd materiaal in natuurlijke waters. Tevens werd er een correlatie gevonden tussen de zware metaal- en de organische deeltjes daar er tijdens campagne 9, gecollecteerd in de bloeiperiode van de algen, in verhouding met de ander campagnes veel meer zware metaal bevattende deeltjes werden gedetecteerd. Deze correlatie werd tevens teruggevonden in de principale factor analyse die werd uitgevoerd op de data en bevestigt de complexatie van zware metalen aan organisch materiaal (Xhoffer et al., 1992 en Hood, 1967) en de hoge affiniteit van (sub)-micrometrische organische deeltjes voor de adsorptie van zware metalen (Eisma, 1993).

De hoeveelheid organisch materiaal dat gecoaguleerd is met de deeltjes blijkt afhankelijk van het seizoen. In het najaar en de winter werden enkel grote hoeveelheden organisch materiaal (i.e. een Ru relatieve piek intensiteit groter dan 30%) teruggevonden in de deeltjestypes S-rijk (F1) en Ca-S-rijk (F4), die beide van organische oorsprong zijn, en in de Mn-rijke (H) en Cr-rijke (I) deeltjestypes. In de zomer, daarentegen, werden niet alleen grotere hoeveelheden organische deeltjes gedetecteerd (abundanties tot 50%), maar waren er ook grotere hoeveelheden organisch materiaal gecoaguleerd met andere deeltjes zoals de S-houdende, zware metaal-rijke en Fe-rijke deeltjes. De hoeveelheid organisch materiaal kan tevens gebruikt worden om de oorsprong van de Si- en Ca-rijke deeltjes na te gaan. In het voorjaar werd er slechts in de helft van zowel de Si- als de Ca-rijke deeltjes een grote hoeveelheid organisch materiaal teruggevonden wat wijst op de aanwezigheid van ongeveer gelijke hoeveelheden materie van minerale en biogene oorsprong.

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	20m	35m	3 m	15 m	30m	3 m	10m	20m
A1	11.6														
A2	4.8	27.8	27.8	35.6	14.6	6.8	21.8	19	11	25	23.6	26	27	26.4	24.2
A3	14	22.4	14.4	20.6	20.4	25	7.4	19.2	24.2	6.8	8.4	19.4			
A4	7	12.2	13.6	9.4	13.6	9.6	5	8	6.4	5.6	6.8	9.8		10	9.8
A5							3								6.8
A6	6.4			1.8	3.4	3.2		2.8	2.4	2.6	6.2		1.6	4.2	
A7													1.4	1.2	
A8															
B	18.4	9.8	12.4	7.4	15.4	18.8	12.6	10	15.4	14.4	12	8.8	10.4	12.6	18.4
B2	6	6.8	11.2		5	9.4				5.8	3.6		7.4		
C1	21.2	8.6	11	19.4	16	16.6	36.6	26.2	30.2	23	25	26	44	32	29.2
C2	3.2	7.4	3.4	2.8	7.2	6.8	10.4	12	3.8	10.8	11.6	5.8	6.4	12	9
D	0.6	1.4	1.4	1		1.4	2	1.2	0.8	2.4	1.2	2.2		1.6	2
E	0.8	1.8	2.6	1.6	1.2	1.8	1.2	1.6	0.6	2	1.6	1.4			0.6
F1															
F2	0.6												1.8		
F3															
F4		0.8	2.2												
G															
H															
I						0.6									
J															
K															
L															
M															
N															
Y	5.4	1		0.4	3.2				5.2	1.6		0.6			
Z															

Tabel 5.31: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 6.

Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	35 m	3 m	20 m	40 m	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1					8.2								4.6		
A2	29.2	54	41	34.4	20.2	47.2	25.8	37	27.6	18.8	16.2	35.6	11.6	12.8	16
A3	19.8	11.8	21.6	9.8	3	8.8	6.8	16.2	21	22.6	11.8	4.2	4.8	16.4	13.6
A4	5	2	4.4	6.4		4.6	5	2.4	5	5.2	5	7.6		11.8	13.8
A5	2.6														
A6	10.6	4.6	3.2	8.6	1	4.4	6.6	3.8	5.2	3.8	5.6	2.4	1.4	4.8	
A7		2.2				1.6				0.8					
A8															
B	19	13	12	12	17.4	7.6	14.6	7.2	11.6	12.8	8.6	13.6	16.6	11	10.2
B2				6.4	3.4		4.6				5.4		10.4	7.4	5.6
C1	9	7.6	13.4	16	5.8	14.6	25.4	26.2	25.2	26.4	39.2	25	34.4	23.8	27.6
C2					1.2	6.6	8	6.4		8	7.4	9.4	15.2	9.8	10.6
D	1.8	2.2	2.2	2.6	1	2.4	0.8		0.8					0.6	1.4
E	2.2	1.4	1	1	0.4		1.2	0.8	0.8	1.6		1	1	1.6	1.2
F1															
F2	0.8	0.8	0.6				1.2			0.8		1.2			
F3															
F4						1									
G				0.8											
H															
I															
J						0.2									
K															
L															
M															
N															
Y		0.4	0.6	2	38.4	1			2.8						
Z															

Tabel 5.32: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 6.

Type	I			II			III			IV			V			
	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	30m	3 m	15 m	30m	3 m	15 m	30m	3 m	15 m	25 m	
A1					9.4											
A2	56.8	19.8	42.6	13.6	19.6	17.2	36.8	17.8	17.2	40.6	39	35.8	30	14.8	34.4	
A3	8.6	25.8	11	13.6	1.8	16.4	5.4	18.4	22.4	5.8	19	11.2	10.8	21.4	16.6	
A4	7.8		7	6.4		4.6				7.6	6.6	13.6	11.4	7.6		
A5			4													
A6	4.6	4.8	7.2			2.4	3.6	5.2	3.4	5.6	3.4	3.6	4.2	2.8	2.2	
A7							1		1.2		2.4					
A8																
B	7.8	9.6	11.8	4.8	12	24.6	22.6	14	12.6	15.2	8.4	10.4	8.2	16	11	
B2		7.6			2.2								8.6	14.4		
C1	7.6	21.2	9.2	41	13.4	20.2	17.8	34.8	37.8	12.6	7.6	12.6	18	14.6	23.2	
C2		5	2.6	6.2	1.6		4.8	4.4		6.8	11.6	7.6	2.8		10.2	
D	1.2	1.2	2.2	1.2	0.2	1.8	1	2.8	2.6	2		1.8	1.4	2	0.8	
E	1.8	2	0.4	1		0.6	1.6	1.2	2	0.6		2.6	1.6	0.8	0.4	
F1						0.6					1					
F2	3.8	3	2						0.8	1.6		0.8	3	2.2	1.2	
F3																
F4				4.2				1.4								
G				0.8												
H							0.8							1.6		
I						1										
J																
K																
L																
M																
N																
Y				7.2	39.8	10.6	4.6			1.6	1				1.8	
Z																

Tabel 5.33: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 7.

Type	VI			VII			VIII			IX			X			Blanco
	3 m	20 m	40 m	3 m	25 m	50 m	3 m	6 m	9 m	3 m	10 m	20 m	3 m	10 m	20 m	
A1	12.8															
A2	37.2	45.8	58.8	51.8	47.2	46.2	48.6	61.6	29.6	48.8	29.2	29.2	36.4	31.8	27.2	
A3						9.2		3.8	4.6	6.2			5.6	8.2	4.8	
A4	4	2.6	2.8	5.4	5.4	8.8	4.8			5.4			2.2		8	
A5				4			1.8				3.4				3.2	
A6	4.6	7.4	9.8	9.8	17.6	6.6	7.6	4.2	7.2	2.6	6.2		2.6	1.8	5	10.1
A7		2.4	2.6	1.8	3.8	1.8	1	1.8			2.4			0.4		
A8																
B	14.6	12.2	10	15.2	10.4	12.4	9.2	9.6	17.2	11.6	12.6	18.4	18	16.2	19.6	10.9
B2												6				2.7
C1	17.2	21	12.4	9.8	7.2	13.6	17	9.6	26.4	6.6	29	26	21	23.8	22.8	10.9
C2	3.6	5			8.4		4.8	4.8	4.8	14.4	7.6	11.8	10.2	12.6	4.8	14.7
D	2.2						0.4	2	2.4		3.2	4	1.6	0.8	2.4	6
E	2	2.2		2.2			0.6	0.8	1.4		2.2	1	1		0.6	0.7
F1																12.8
F2		1.4				1.4	4.2		4.4	1.8	4					
F3																
F4															1.6	11.6
G																0.5
H										0.4	1					
I																5.3
J																
K																
L																
M																
N																
Y	1.8		3.6					1.8	2		0.4	3.6	1.4	4.4		13.8
Z																

Tabel 5.34: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 7.

Type	I			II			III			IV			V		
	3 m	6 m	10 m	3 m	15 m	25 m	3 m	20 m	35 m	3 m	15 m	30 m	3 m	15 m	25 m
A1		8	11.4	6.2		6.2	18.8	6.6	5.2	8.8	8.6	13	5.4	8	12.8
A2	45.2	45	12.2	24.6	43.6	30.2	33.4	26.4	31.4	17	34.2	23.2	28.2	38.8	41.4
A3		6.8	9		2				12.8		2.6	2	3.6		
A4			3												
A5				3.6											
A6	12.8		11.8	3	4	7		5	2.8		3.2	3	3.2	4.4	1.6
A7															
A8															
B	23.8	17.8	19.8	17.8	24.6	23.4	21.2	31.2	26.6	41.6	24.6	31.6	23.8	28.4	24.6
B2		3				2.4				1.6		1	6	3	6.2
C1	5	8.8	13.8	12.6	8.4	2.6	7.4	6.6	5.4	3.6	5	8.6	16.6	6	6.2
C2		1.8					3.2		2.6						3
D	2	4.4	1	6	3.4	2.6		6	0.8	2	2.6	2	3.8	1.6	1
E	3.6	1.4	1.2	3.6	2	2	0.6	2.2	1.2	1	2.2	2	2.6	0.8	0.8
F1								2.4							
F2	1.6	0.8	1.4				1.2				1		1.2	1.4	
F3															
F4											1.6				
G															
H				0.8		0.6	2.6	1.4	1.8						
I			13.6												
J				4.8	1		1	2.2		1.6			1		
K															
L															
M															
N															
Y	6	2.2	1.8	17	11	23	10.6	10	9.4	22.8	14.4	13.6	4.6	7.6	2.4
Z															

Tabel 5.35: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 9.

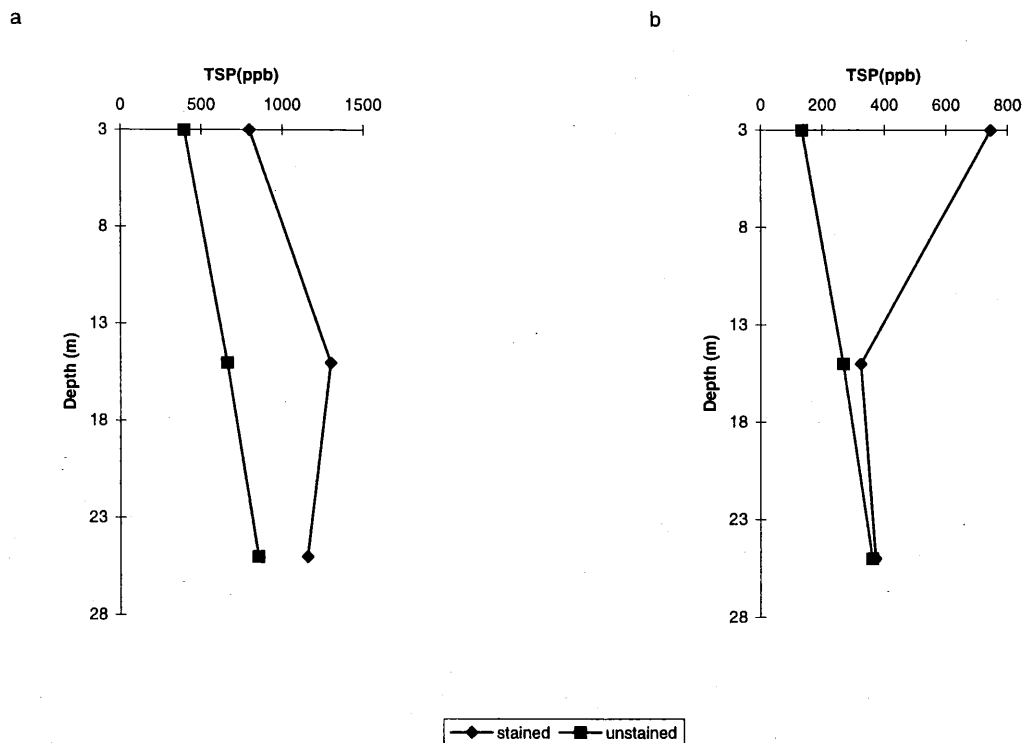
Type	VI			VII			VIII			IX			X		
	3 m	20 m	40 m	3 m	20 m	40 m	3 m	6 m	9 m	3 m	15 m	25 m	3 m	10 m	20 m
A1	8.6	8.8	7.4	2.6			6		15.8	12.8	7.6	11.2	8.8	6	6.6
A2	33	20.4	15.4	18.4	8.2	47.6	45.6	58	30.4	28.6	26.6	24	17		6.8
A3		7.2	7.6			2.2	2.8		10.6		8.6				
A4	4.2							2.8							
A5														4	3.8
A6	8.4		2		1.4	8	4	4	4.2	6.6	11	10.4	10	5.6	
A7							2.2	1.4							
A8															
B	13.6	17.8	33.2	28	4.4	18.8	21.8	16.2	21.6	21.8	31.6	18.8	29.8	26.2	32.8
B2		3.2	2	2.6					2.8	4.4			4.6	3.6	2.4
C1	8.2	5	5	0.8	1.6	6.2	7.4	8.2	6.2	9.6	9.2	23.8	3.2	3	4.6
C2		2.6	3.2						2.4			3.2			0.8
D	3.8	4.6	2.4	5.6	1.4	2.8	3.4	2	1.2	3.2	1	2.6	1.8	2.4	1.6
E	0.6	1	1.2	1		3	1	1.6	0.8	1.4	0.6	1	0.8		
F1	1			2.4		0.8				1.4					
F2							0.8		1		1	1	0.8		
F3															
F4															
G															
H															
I		1.4				2				2					
J				5	1										
K															
L															
M															
N						49.8									
Y	18.6	28	20.6	33.6	32.2	8.6	5	5.8	3	8.2	2.8	2.2	19.6	49.2	40.6
Z															

Tabel 5.36: Percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde stalen van campagne 9.

Daar het oppervlakte van de filter gekend is waarop 500 deeltjes werden gedetecteerd, kan de belading van de filter en dus ook het aantal deeltjes per ml water worden berekend. Nauwkeurigere berekeningen worden bekomen als de diameter van de deeltjes in beschouwing wordt genomen en aldus het volume deeltjes per ml water wordt berekend. Deze berekeningen zullen nog altijd maar een schatting geven van de hoeveelheid totaal gesuspendeerd materiaal (TSP) daar enkel de gedetecteerde deeltjes met een diameter groter dan 0.4 μm in rekening worden gebracht en er tevens een homogene belading van de filter wordt verondersteld. Maar deze berekende gesuspendeerde massa blijft zeer nuttig voor de evaluatie van de fluctuaties in functie van plaats, tijd en diepte.

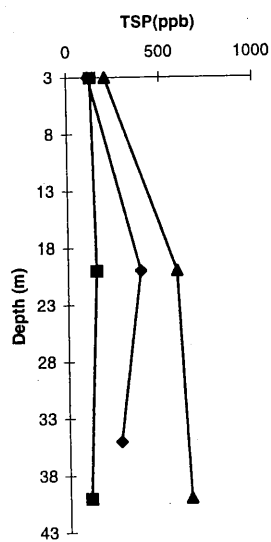
Door nu de TSP waarden van de gekleurde en de niet-gekleurde stalen te vergelijken wordt een schatting bekomen van de hoeveelheid organisch deeltjes. Zoals verwacht is het volume deeltjes groter in de gekleurde stalen en is er een seizoensafhankelijkheid. In de winter is er een kleine verhoging van het TSP terwijl in de voorjaar er een grotere, maar tevens meer variabele, verhoging werd vastgesteld. Figuur 5.3 geeft ter illustratie de diepteprofielen voor lokatie IX in februari en in mei.

De variatie van de TSP met diepte en seizoen toont voor zowel de Ru-gekleurde als de ongekleurde stalen een kleine hoeveelheid in november, een intermediaire en meer variabele hoeveelheid in mei en een maximum in februari. Dit verloop is in overeenstemming met vroegere studies (Eisma en Kalf, 1979) en kunnen verklaard worden door de hogere windsnelheden en grotere golfbewegingen in de winter. Als voorbeeld van deze tendensen worden in figuur 5.4 de diepteprofielen voor de lokaties VI, VIII, IX en X weergegeven.

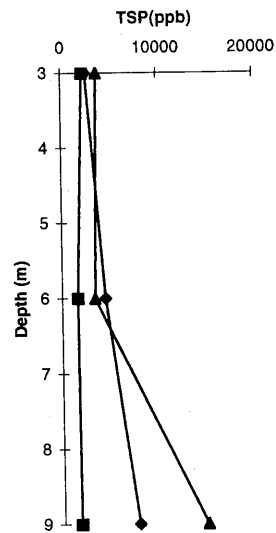


Figuur 5.3: Vergelijking van het totaal berekend gesuspendeerd materiaal (TSP) voor Ru-gekleurde en niet-gekleurde stalen gecollecteerd op lokatie IX in februari (a) en in mei (b).

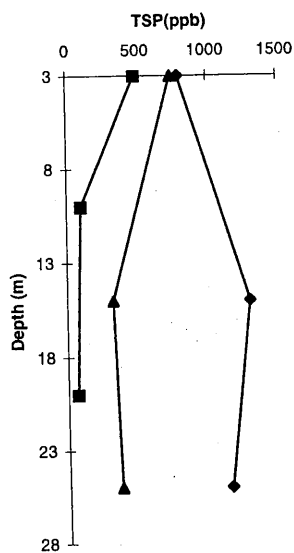
a



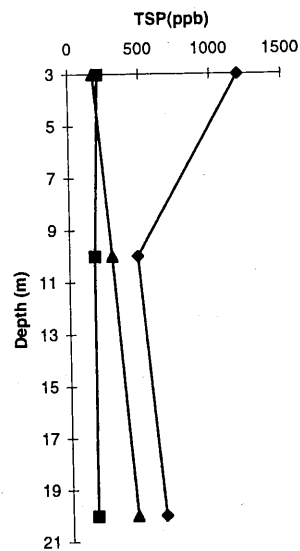
b



c



d



◆ February ■ November ▲ May

Figuur 5.4: Vergelijking van het totaal berekend gesuspenseerd materiaal voor Ru-gekleurde stalen gecollecteerd op de lokaties VI (a), VIII (b), IX (c) en X (d).

5.1.3.3. Resultaten zware metaalstudie

Om de zware metalen in meer detail te kunnen bestuderen is het noodzakkelijk deze te extraheren uit de grote datamatrix. De hoeveelheid zware metaal-houdende deeltjes is namelijk klein en deze zitten dan ook verborgen in de rest van de data. Deze extractie werd uitgevoerd door in het Data Processing Program (DPP) een routine uit te voeren waarbij per monster al de deeltjes die V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba en/of Pb bevatten worden geselecteerd. Vermits het aantal zware metaal deeltjes per monster te klein is voor interpretatie werden deze gegroepeerd per bemonsteringslokatie en per campagne. De bekomen datamatrices werden vervolgens geclusterd met IDAS. Om zoveel mogelijk informatie uit de clustering te halen werd er niet enkel op de totale samenstelling van de deeltjes geclusterd, maar werd er tevens een clustering uitgevoerd enkel op de zware metalen. Deze laatste geeft weer aan welke deeltjestypes het metaal is geadsorbeerd.

Deze data moet nog verder geïnterpreteerd worden, maar het is reeds duidelijk dat het merendeel van de zware metalen aanwezig in Noordzee suspensie geadsorbeerd of geaguleerd zijn met aluminosilicaten. Tevens werden er vooral Mn-houdende deeltjes teruggevonden en zeer weinig Ba- en Pb-houdende deeltjes.

5.1.4. Depositiestalen

5.1.4.1. Algemene resultaten

De depositiestalen van al de campagnes (i.e. de campagnes waar er voldoende neerslag kon worden geïncollateerd) werden geanalyseerd met automatische EPXMA (500 deeltjes per filter) en de data werd geclusterd m.b.v. IDAS. Details over de bemonsteringslokaties en tijden zijn weergegeven in §3.3.

De resultaten van de clusterings werden vervolgens geklasseerd met behulp van selectieregels die lichtjes verschillen van deze voor suspensie. Zo wordt het criterium voor organische deeltjes (Y) opgesplitst in :

Y1: Organisch met geen gedetecteerde elementen

Y2: Organisch met $Cl > 50$

Y3: Organisch met $S > 50$

Y4: Organisch met $P > 50$

Y5: Organisch met $K > 30$ en $Cl > 30$

Y6: Organisch met $K > 30$ en $P > 30$

Y7: Organisch met $K > 30$ en $S > 30$

Tabel 5.37 en 5.38 geven een overzicht van de resultaten van hiërarchische clustering. Daar deze stalen een mooi afgerond geheel vormen, werd hierop een vergelijking van hiërarchische clustering en niet-hiërarchische clustering uitgevoerd. Niet-hiërarchische clustering, met de resultaten van de hiërarchische clustering als "center points", wordt normaal als aanvulling van de hiërarchische clustering gebruikt om meer informatie te krijgen over de werkelijke structuur van de data. De test op de depositiestalen toonde aan dat in sommige gevallen de niet-hiërarchische clustering betere groepen oplevert, maar dat deze extra clustering in het algemeen in eenzelfde en soms zelfs een slechtere opsplitsing van de groepen resulteert. Hiërarchische clustering volstaat aldus voor het onderverdelen van de deeltjes in representatieve groepen.

Als de resultaten van de depositiestalen vergeleken worden met deze van aerosolen en suspensie, valt onmiddellijk op dat er slechts in enkele depositiestalen kleine hoeveelheden Ca-houdende deeltjes aanwezig zijn. In de aerosolstalen daarentegen worden wel Ca-houdende deeltjes teruggevonden en dan vooral gips deeltjes en Ca-rijke aluminosilicaten. De (bijna) afwezigheid van deze deeltjes in de natte depositie wijst op de oplosbaarheid van deze deeltjes. Deze bevinding bevestigt ook dat de Ca-houdende deeltjes in de Noordzee suspensie ofwel van mariene oorsprong zijn, vermits ze evenmin teruggevonden worden in zoetwatersedimenten (Van Put et al., 1994), ofwel verweringsprodukten van calciet rotsen zoals die in Dover, Engeland.

Ook opvallend zijn de grote hoeveelheden organische (zelfs tot 76%), Fe-houdende (tot 58%) en Ti-houdende deeltjes (tot 11%). De organische deeltjes werden in alle monsters (met uitzondering van N10/R3S) gedetecteerd. De abundanties zijn wel zeer variabel. Zo werd in staal N4/R6B slechts 3% organische deeltjes teruggevonden terwijl dit in staal N4/R2 meer dan 75% is. Dit laatste staal werd wel gedeeltelijk geïncollateerd in de haven van Zeebrugge, maar wanneer het vergeleken wordt met de twee staalnamen in de haven van Ipswich (R3/R1 en N3/R2), met abundanties voor de organische deeltjes van 5.8% en 40.6%, kan dit niet als oorzaak van deze hoge concentratie worden aangeduid. De aluminosilicaat en Si-rijke deeltjesgroepen zijn ook hier in al de monsters aanwezig (met uitzondering van de Si-rijke deeltjes in staal N4/R2). In elk staal wordt de hoofdgroep gevormd door ofwel de organische deeltjes ofwel de aluminosilicaten.

Type	Campagne 2		Campagne 3			Campagne 4							
	N2/R1	N2/R2	N3/R1	N3/R2	N3/R3	N4/R1	N4/R2	N4/R3	N4/R4	N4/R5	N4/R6A	N4/R6B	N4/R6C
	A1				4		12.2			6.6			
A2	25.8	55.8	71	37.6	13.8	26	5.4	12.6	14.8	30.2	40.8	39.8	48.6
A5													
A6	11.6	8.8	4.2	3.2	8	5.6						20.4	4.4
A7			1.8	1.4								2	
B	15	13.2	17.2	9.6	7.4	19		11	10.6	10.4	9.4	10	14.6
C1													
C2													
D	8.4	11.6		3.6	24.2	12.4	3.6	9.2	13	13.2	30.2	25	18.4
E	1.4	1			0.8	8	3	5.4		7.4	5.2		7
F1	2.6	3.6									1.8		
F2													
G										0.4			
H													
J													
M	6.6						11.4						
Y1	2.4	6		40.6	32	8.8	32.8	50.2	45.4	34.2	12.6	2.8	7
Y2	26.2				11	4.4	34						
Y3						3.6			4	4.2			
Y4			1.2						3.2				
Y5					2.8		5.2						
Y6			4.6					5.6	2.4				
Y7							4.6	6					
Z													

Tabel 5.37: Overzichtstabel met het percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de depositie monsters van de campagnes 2, 3 en 4.

Type	Campagne 10 Bakboord						Campagne 10 Stuurboord						Blanco		
	N10/R1		N10/R2A		N10/R2B		N10/R1		N10/R2A		N10/R2B			N10/R3	
A1	12.2	17	12.6	10.8					19.4	4.8	6.6			4.8	
A2	15.2	16.4	13.2	9.2			38.8	11.4	21	12.4				4.4	
A5														3.6	
A6	6.6	4.6	7.4	17				9	4.6	26.6				2.2	
A7								2.4							
B	12.6	10.2	11.8	18.2			12.8	11.6	16.6	18.4				17.4	
C1		1	1.4											1	
C2							2		1						
D	27.4	28.6	28	18.4			29.6	27.6	35.8	28				8.8	
E	3.8	5	10.6	6.2			4	6.2	3.8	2.4				1.2	
F1		2.4	2.4				2		2.2						
F2		1								3.6					
G	1.4	0.8	0.8	1			0.6	0.6							
H	1.8	0.4	2					2.2	2.2	2					
J									0.8					1	
M															
Y1	8.8	8.2	7.2	12				6.6	5.8					52.6	
Y2	1.2		0.6	4.8			2.8		1.4					1	
Y3	9			2.4			4.8							1.4	
Y4		4.4	2					3						0.6	
Y5															
Y6															
Y7															
Z							2.6								

Tabel 5.38: Overzichtstabel met het percentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de depositie monsters gecollecteerd aan bakboord en stuurboord tijdens campagne 10.

Fe-houdende deeltjes worden ook in al de stalen teruggevonden. Opvallend is wel dat het hier vooral om Fe-rijke deeltjes gaat en maar in mindere mate om Fe-rijke aluminosilicaten (enkel in staal N2/R1 zijn er meer Fe-rijke aluminosilicaten dan Fe-rijke deeltjes). De abundanties van de Fe-houdende en Ti-houdende deeltjes zijn ook veel hoger dan voor de Noordzee suspensie stalen. Dit kan verklaard worden door de verdunning van de natte depositie fractie met marine- en riviersuspensie deeltjes.

Aan het einde van campagne 10 werd er een blanco-depositiestaal bereid door 25 ml gedeïoniseerd water te filteren en de filter de zelfde behandelingen te laten ondergaan als de depositiestalen. Deze blanco bevat veel organische deeltjes (56%) en ook een redelijke

hoeveelheid Si-rijke deeltjes (17%). De lage belading van het blancostaal (30 deeltjes per mm²) en de gevonden deeltjestypes duiden op een beperkte contaminatie van de stalen door achtergebleven deeltjes van vorige monsters. Een betere spoeling van de filteropstelling kan deze blanco nog verbeteren.

De stalen N4/R6A, N4/R6B en N4/R6C zijn opeenvolgend gecollecteerd tijdens een lange en in het begin hevige regenbui. De collectie werd gestart op 16/09/93 om 4.00u, onderbroken om 8.20u en 10.35u en stopgezet aan het eind van de regenperiode om 13.30u. Tijdens de eerste 2.20 u werd ca. 2 liter regenwater opgevangen, terwijl dit voor de volgende twee periodes slechts 500 ml en 200 ml bedroeg. Ook de stalen N10/R2AB en N10/R2BB en N10/R2AS en N10/R2BS zijn afkomstig van eenzelfde regenbui. Al deze stalen zijn gecollecteerd voor de Belgische kust en worden gekarakteriseerd door hoge abundanties aan aluminosilicaten en Fe-rijke deeltjes. Er is geen echte tendens waar te nemen in de verschillende deeltjestypes. De hoeveelheid Fe-rijke deeltjes daalt wel gaande van N4/R6A naar N4/R6C en van N10/R2AB naar N10/R2BB, maar als ook de Fe-rijke aluminosilicaten in beschouwing worden genomen is er geen sprake meer van een trend. Enkel de Si-rijke deeltjes ondergaan een lichte stijging in de tijd.

De hoeveelheid anorganische deeltjes in de depositiestalen werd berekend aan de hand van de oppervlakte doorlopen voor de analyse van 500 deeltjes. Op deze waarden werd een zeer grote spreiding vastgesteld, gaande van 2 500 tot 150 000 deeltjes per ml. Voor een deel van de stalen werd de hoeveelheid gesuspendeerd materiaal in volume eenheden berekend. Deze worden besproken in §5.1.4.2. De andere stalen zullen in de nabije toekomst verder worden verwerkt en de resultaten zullen worden gebruikt in de te publiceren artikels.

5.1.4.2. Resultaten ruthenium-gekleurde stalen

Een deel van de regenwaterstalen, namelijk deze die de verschillende fasen van een regenbui omvatten, werden ook geanalyseerd na Ru-kleuring. Daar er in deze stalen ook kleine hoeveelheden Cl-rijke deeltjes aanwezig waren, was er wel een overlap van deze deeltjes met de organische (deze hebben nu een Ru-piek). Maar vermits zeezout oplosbaar is in water, zijn deze Cl-rijke deeltjes vooral van organische oorsprong en is de gemaakte fout door overlap verwaarloosbaar.

De resultaten van deze clusterings zijn weergegeven in tabel 5.39. Zoals verwacht is het aantal organische deeltjes hoger in de Ru-gekleurde stalen dan in de niet-gekleurde stalen. De Fe-rijke deeltjes daarentegen zijn in kleinere abundanties aanwezig in de gekleurde stalen. Voor de andere deeltjestypes zijn geen grote verschillen waar te nemen. Door evaluatie van de hoeveelheid Ru aanwezig in de verschillende deeltjestypes kon tevens geconcludeerd worden dat de S-rijke, S-Fe-rijke en Cr-rijke deeltjes grote hoeveelheden organisch materiaal bevatten. Dit werd ook reeds teruggevonden in de suspensiestalen gecollecteerd in de waterkolom en kan weer verklaard worden door de organische oorsprong van de S- en S-Fe-rijke deeltjes en de sterke affiniteit van organisch materiaal voor de adsorptie van zware metalen (zie §5.1.2.2).

Het blancostaal, gecollecteerd gedurende campagne 10, werd tevens onderzocht na Ru-kleuring. De hoeveelheid organisch materiaal is nog groter dan zonder kleuring, namelijk 81% i.p.v. 56% en de belading is gestegen naar 160 deeltjes per mm². Het grootste deel van de contaminatie is dus duidelijk organisch materiaal.

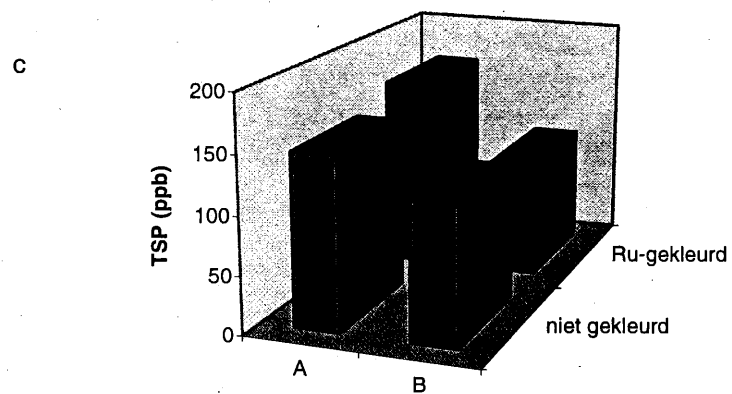
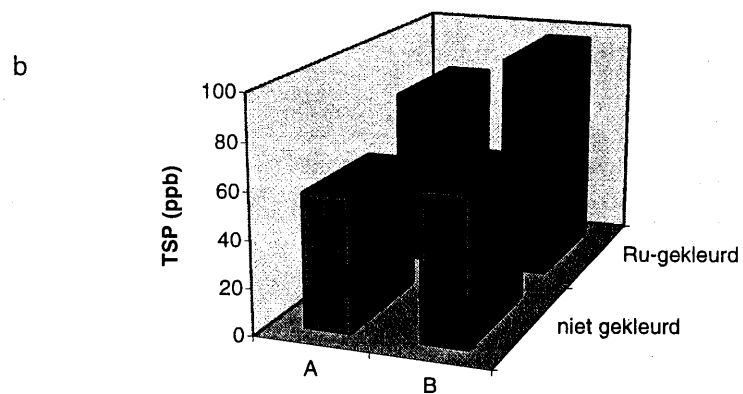
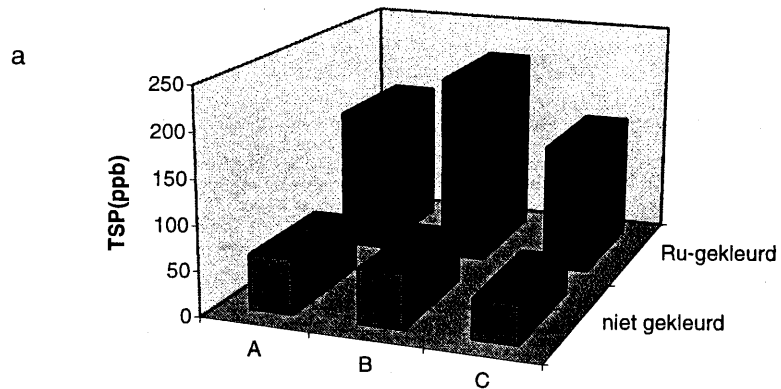
Type	Campagne 4			Campagne 10 Bakboord		Campagne 10 Stuurboord		Blanco
	N4/R6A	N4/R6B	N4/R6C	N10/R2A	N10/R2B	N10/R2A	N10/R2B	
A1	12.4		11.6	5	5	7.2	4.8	3.6
A2	8.2	28.6	32.8	22.4	16.6	21	22.6	
A6	4.8	8.2		7.4	3.6	7.4	6.4	
A7		2.6						
B	16.2	24	22.6	9.4	13.6	12.2	14.8	6.8
C1						2.4		1.6
C2					1.2			
D	25.4	13.4	13	24.4	24.8	23.4	27.8	3.2
E	6.8	2.6	6.4	7.6	8	4.8	4.2	1
F1		2.6			2.6		1.4	1.8
F2					1.2		1.2	
G				0.6	1.2		0.4	
H					0.8		1.4	
I	0.8							0.8
Y1	25.4	18	13.6	16.4	17.4	19	13	80.2
Y3				2				
Y4				4.8	4	2.6	2	1
Z								

Tabel 5.39: Overzichtstabel met het procentueel voorkomen van de verschillende deeltjestypes in de Ru-gekleurde depositiemonsters.

De totaal gesuspendeerde massa (TSP), uitgedrukt in volume ppb en berekend aan de hand van de belading van de filters en de diameters van de deeltjes, werd vergeleken voor de Ru-gekleurde en de niet-gekleurde depositiestalen. Figuur 5.5 geeft aan dat er geen echte trend zichtbaar tijdens één regenbui. Voor de stalen van N4/R6 is er eerst een licht stijging en dan een daling van het deeltjesvolume, terwijl er voor N10/R2 een daling is aan de bakboord en een stijging aan de stuurboord. Ook opvallend is het groot volume aan organische deeltjes aanwezig in N4/R6, het deeltjesvolume in de gekleurde stalen is ca. 3 keer groter dan dat van de niet-gekleurde stalen. Dit verschil is veel minder groot voor de stalen van N10/R2. Voor N10/R2B aan stuurboord is er zelfs een daling gaande van niet-gekleurd naar gekleurd, maar deze daling is klein en is te verklaren door beperkingen van de TSP-berekeningsmethode.

5.1.4.3. Resultaten zware metaalstudie

Om vergelijking tussen aerosolen, suspensie in de waterkolom en in het regenwater mogelijk te maken zal op de regenstalen in de nabije toekomst ook een detailstudie naar zware metalen worden uitgevoerd. De resultaten zullen worden gepubliceerd in een artikel.



Figuur 5.5: Berekende totaal gesuspendeerd massa (TSP) in volume ppb voor de Ru-gekleurde en niet gekleurde stalen van (a) N4/R6 en N10/R2 bakboord (b) en stuurboord (c).

5.2. Micro-PIXE op aërosolstalen

Micro protonen-geïnduceerde X-stralen emissie (Micro-PIXE) werd gebruikt voor een uitgebreide studie van de lucht-water interactieprocessen in het laagste gedeelte van de troposfeer. De nucleaire scanning microprobe van het CEC-JRC, Instituut voor Referentie Materialen en Metingen (IRMM) te Geel, werd gebruikt om de samenstelling (in ppm's) van aërosolen van dezelfde grootte-orde te bepalen. Door de lage achtergrond (weinig Bremsstrahlung) in micro-PiXE zijn detectielimieten tot 50 fg haalbaar. Deze 50 fg werd behaald voor Ti, V en Cr en correspondeert met een massa van 10 ppm in een deeltje van 15 μm diameter (veronderstellende dat $\rho = 3 \text{ g cm}^{-3}$ en de totale massa van het deeltjes ca. 5 ng). Het hoog detectievermogen en de mogelijkheid voor elementmapping (over spatiale intervallen van enkele micrometers) maken micro-PIXE tot een zeer waardevolle methode voor de kwantitatieve schatting van de atmosferische inbreng van zware metalen in het Noordzeemilieu en voor de bepaling van de natuurlijke en interne heterogeniteit van de deeltjes die verantwoordelijk zijn voor deze inbreng.

Ongeveer 150 deeltjes, met een grootte tussen 8 en 20 μm , zijn tot nu toe geanalyseerd. Volgende elementen werden bepaald: S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu en Zn. kwantitatieve evaluatie gecombineerd met multivariate technieken, zoals niet-lineaire mapping met hoofdcomponenten analyse, resulteerde in drie aërosoltypes die representatief zijn voor de Noordzee-atmosfeer, namelijk zeezout deeltjes, zeezout gecombineerd met hoge concentraties S, K en Ca en deeltjes rijk aan zware metalen (Ti, Cr, Fe, Ni). De verschillende types en hun mogelijke elementconcentraties zijn weergegeven in tabel 5.40.

Door de zeer rechtlijnige beweging van de protonen in de materie kunnen de elementen doorheen het ganse reuze-deeltje, met een constante resolutie van 3 μm , bepaald worden. Met behulp van deze laterale elementdistributies werden agglomeraten met volledig verschillende samenstellingen geanalyseerd. De agglomeratie van grote deeltjes tot één reuze deeltje kan aan de hand van de heterogene elementmappings zeer makkelijk gevisualiseerd worden.

Groep	Elementconcentratie (pg)		
Zeezout	(Na)Cl 50-390		
Zeezout + gips	S 10-33 K 5-17	Cl 20-390 Ca 1-4	
Geagglomereerde aërosolen	S 2-20 Ca 1-7 Cr 0.2-2.6 Zn 0.01-0.52	Cl 8-100 Ti 0.1-3.8 Fe 0.2-1.1	K 1-16 V 0.1-0.3 Ni 0.01-0.08

Tabel 5.40: De spreiding van de elementconcentraties (pg) voor de drie representatieve deeltjesgroepen die teruggevonden worden in de troposfeer boven de Noordzee.

5.3. Scanning transmissie elektronen microscopie (STEM)

5.3.1. Aërosolen

Daar deze techniek nog niet geautomatiseerd is, wordt voor het bekomen van chemische informatie van elk individueel aërosoldeeltjes manueel een X-stralen spectrum opgenomen. Voor het bekomen van morfologische informatie kunnen naast X-stralen spectra ook electronen beelden van individuele aërosolpartikels of groepen deeltjes opgenomen worden. Deze beelden worden opgenomen via het beeldverwerkingssysteem, vermits er zo een betere beeldresolutie kan bekomen worden dan wanneer er foto's rechtstreeks van de CRT-monitors worden genomen en er extra informatie (zoals nummering van de deeltjes) op de beelden kan worden aangebracht.

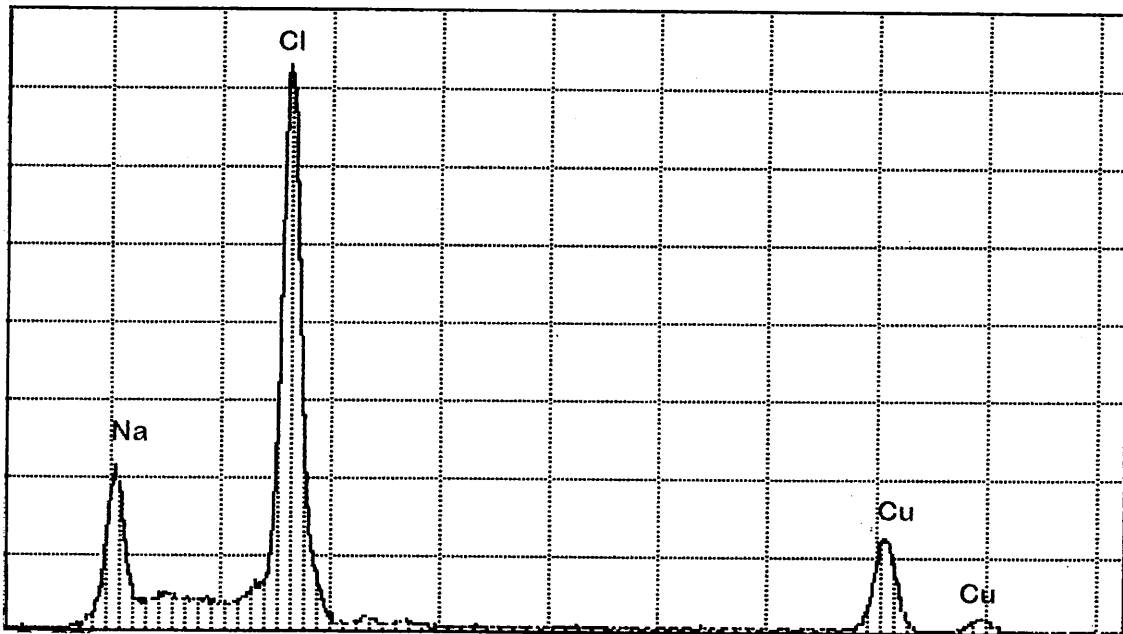
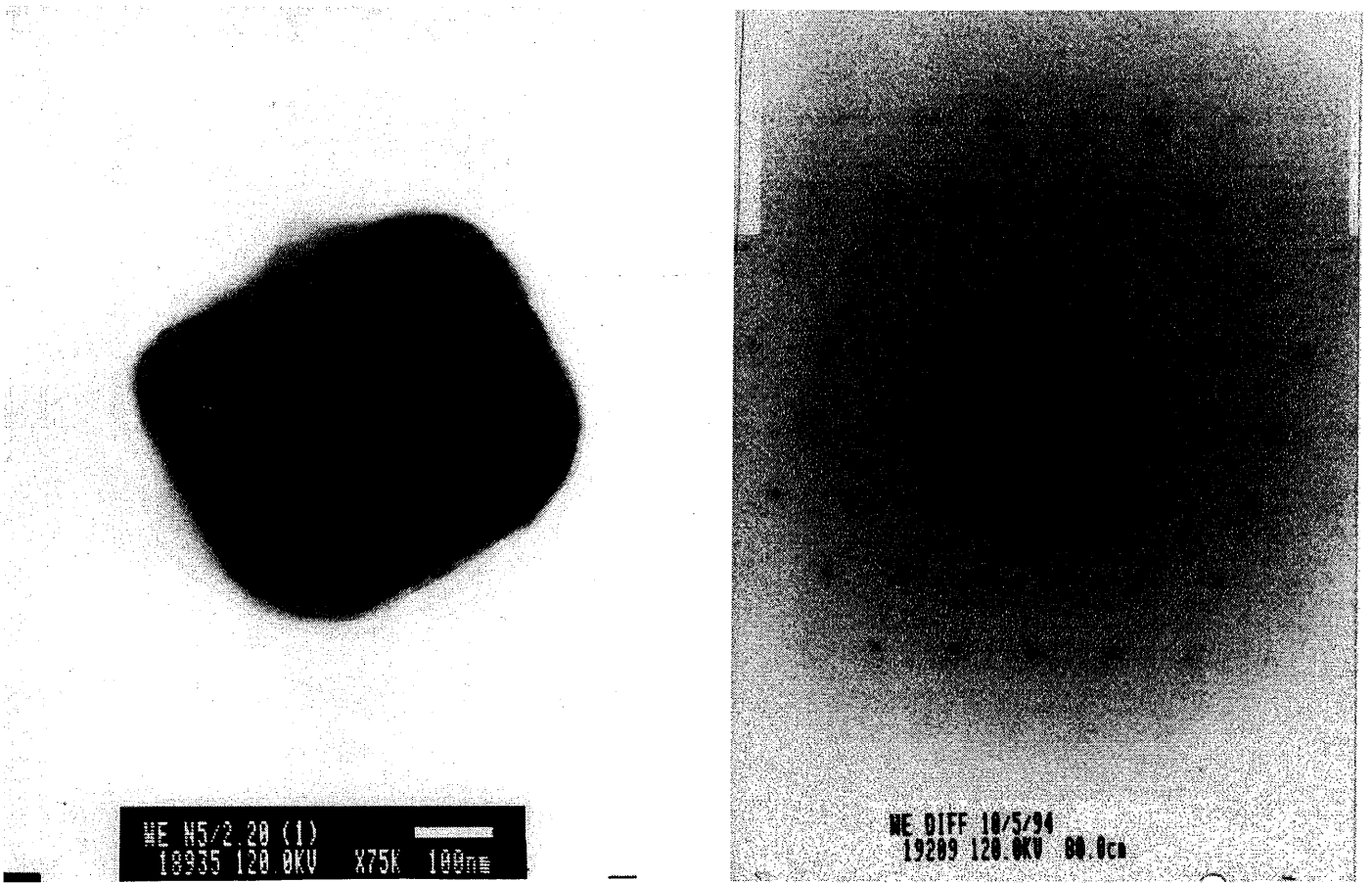
De grootte van de invallende bundel van de JEOL 1200 (ca. 0.5 μm) verhindert analyse van zeer kleine deeltjes, i.e. deeltjes met een diameter van 0.1 μm . Om tevens deze deeltjes te karakteriseren werd samengewerkt met EMAT, het elektronen microscoop centrum van het RUCA. De Philips CM 20-FEG heeft een veld emissie bron i.p.v. een W-fillament en laat toe om deeltjes tot 1 nm te analyseren.

In totaal werden een 100 tal deeltjes gekarakteriseerd. De zeer kleine deeltjes met een diameter van ca. 0.1 μm werden gedomineerd door S-rijke deeltjes, terwijl de iets grotere fractie, i.e. diameters tussen 0.5 en 1 μm , vooral bestond uit Si-rijke deeltjes en aluminosilicaten afkomstig van verbrandingsprocessen.

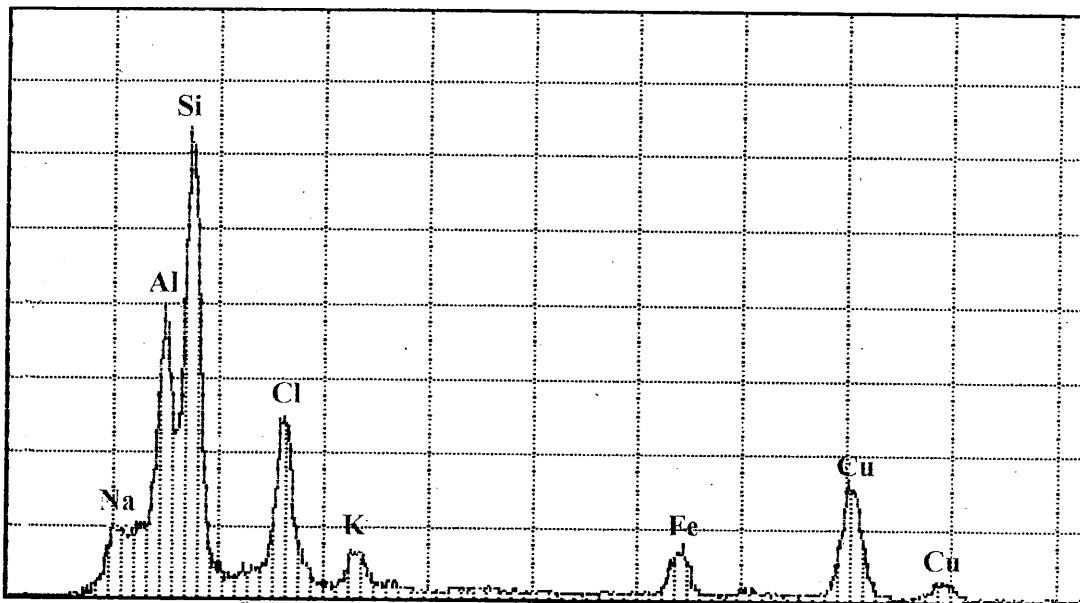
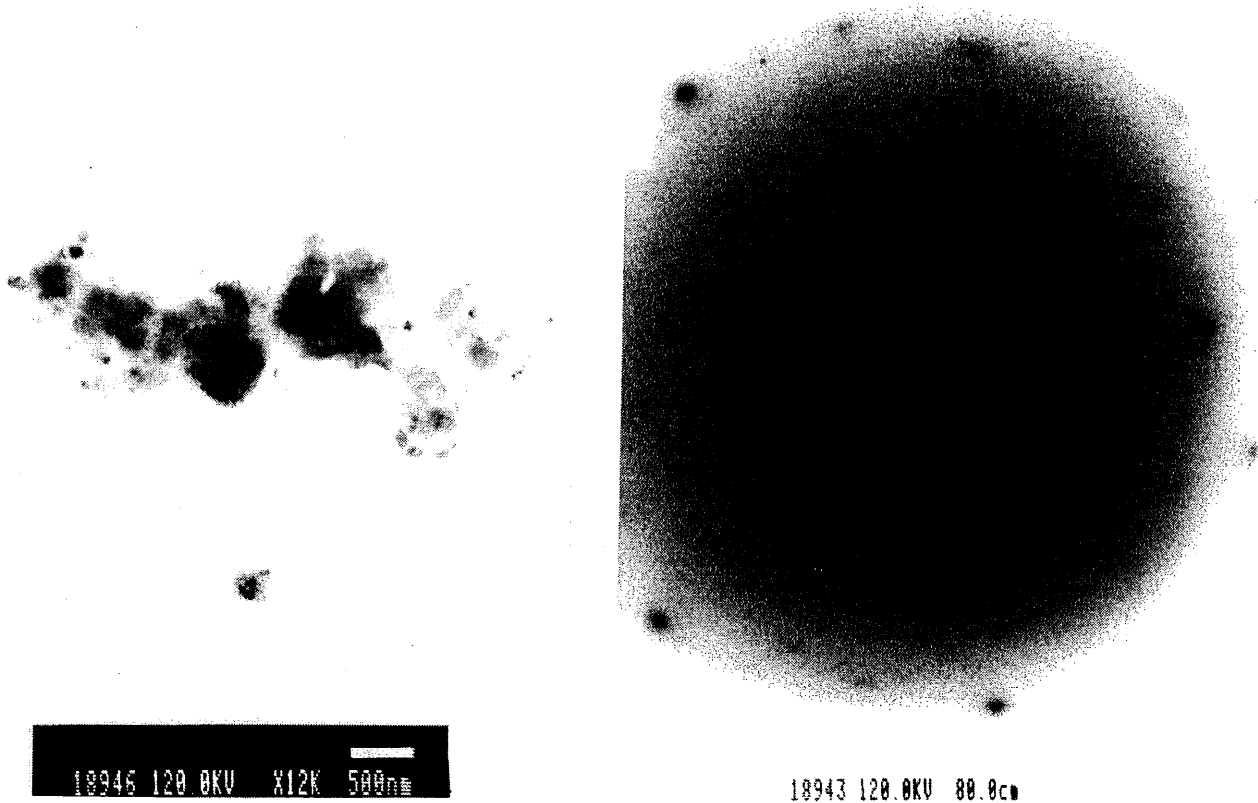
5.3.2. Suspensie in de waterkolom

In totaal werden er ca. 200 suspensiedeeltjes in detail onderzocht, namelijk ca. 150 ingebed in Nanoplast hars en ca. 50 bemonsterd via directe centrifuge. Het aantal bereid met directe centrifuge is iets lager dan die ingebed in Nanoplast, maar vermits er met directe centrifuge meer deeltjes van 1 μm aanwezig zijn op de stalen kon er van ongeveer evenveel deeltjes (i.e. 50 per bereiding) een diffractiepatroon worden opgenomen. Het uitlezen van deze diffractiepatronen is zeer tijdrovend en al de resultaten zijn aldus nog niet beschikbaar.

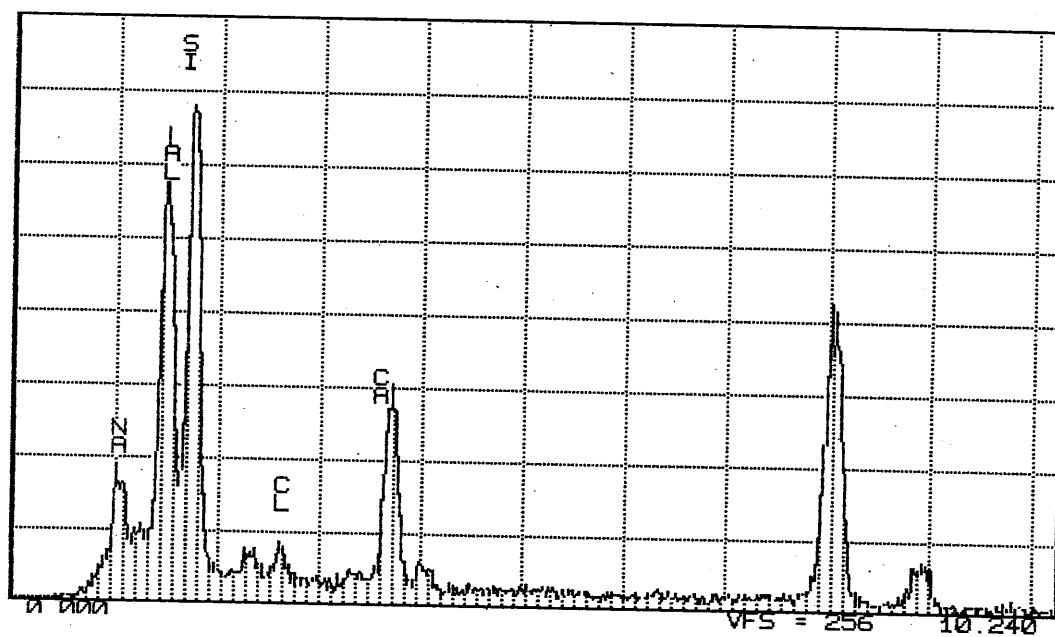
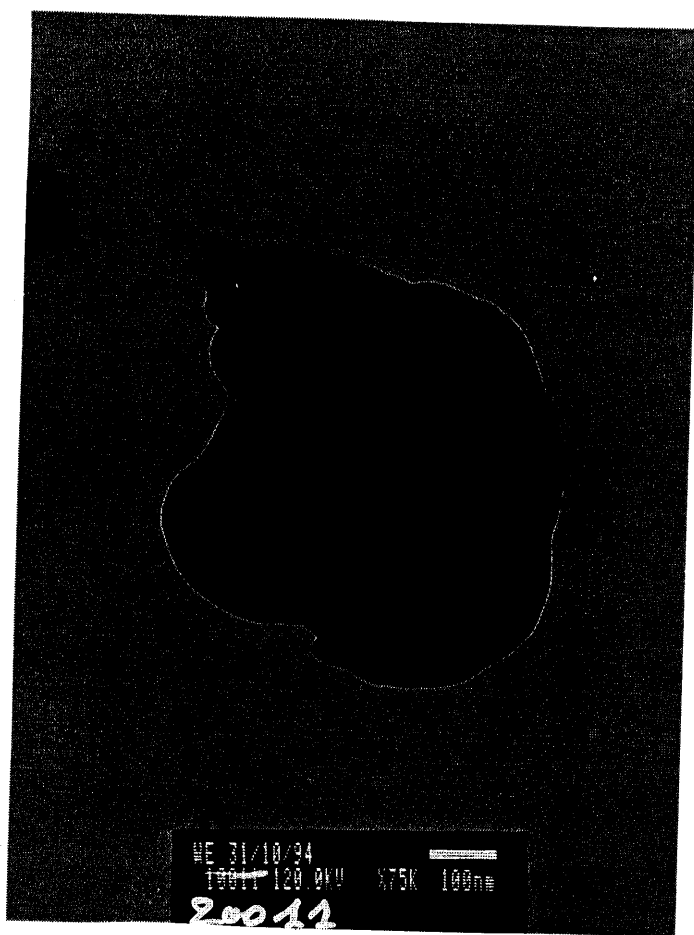
De tot nu toe gekarakteriseerde deeltjes waren vooral Si-rijke deeltjes, maar er werden ook enkele aluminosilicaten, Ti-rijke deeltjes, Fe-rijke deeltjes en zelfs enkele Mg-Si-deeltjes gevonden. Deze laatste geven zeer mooie diffractiepatronen, maar vermits deze nog niet werden uitgelezen kan op dit moment nog geen uitspraak worden gedaan over de structuur van deze deeltjes. Enkele mogelijke minerale vormen zijn: chloriet, serpentijn en natuurlijk talk. De analyse van de aluminosilicaten werd bemoeilijkt door de dikte van de deeltjes. Er kon van deze deeltjes wel een spectrum opgenomen worden, maar de deeltjes waren te dik om ook maar iets van de gediffracteerde straling waar te nemen. Tevens werden er in de Nanoplast ingebedde monsters vele NaCl deeltjes en ook een groot aantal Al-rijke deeltjes gedetecteerd. Het NaCl is uitgekristalliseerd zeezout en de Al-deeltjes zijn waarschijnlijk contaminatie van de horizontale microcentrifuge.



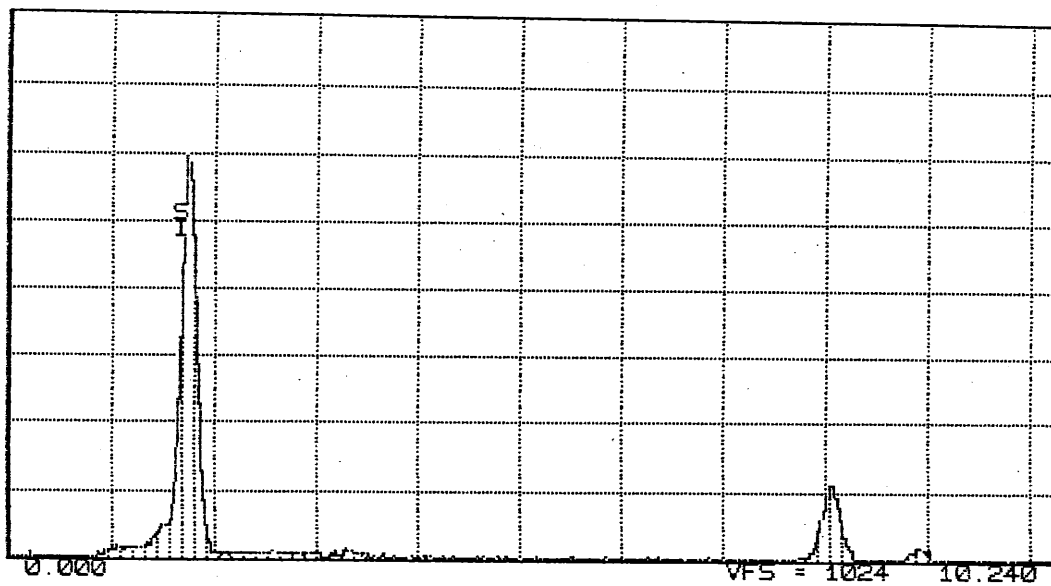
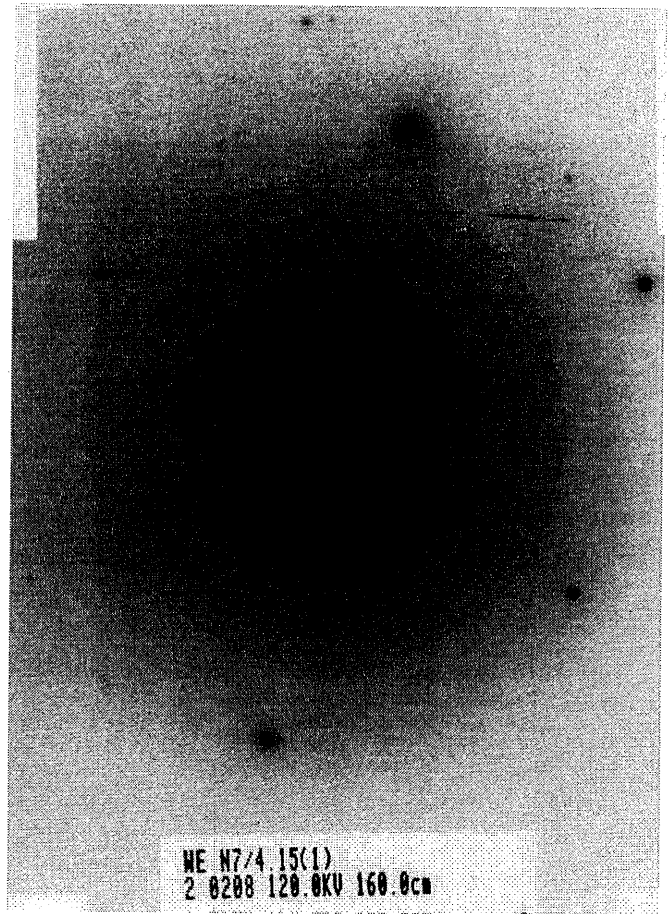
Figuur 5.6: Transmissie beeld, diffractiepatroon en X-stalen spectrum van een haliet deeltje.



Figuur 5.7: Transmissie beeld, diffractiepatroon en X-stralen spectrum van een aggregaat bestaande uit twee aluminosilicaten.



Figuur 5.8: Transmissie beeld en X-stralen spectrum van een Ca-aluminosilicaat.



Figuur 5.9: Transmissie beeld, diffractiepatroon en X-stralen spectrum van een β -kwarts deeltje.

Ter illustratie zijn in de figuren 5.6 t.e.m. 5.9 de transmissiebeelden, diffractiepatronen en X-stralen spectra van een zeezout deeltje (haliet), een aggregaat van aluminosilicaten (namelijk van orthoklaas en chloriet), een Ca-aluminosilicaat en een β -kwarts deeltje bijgevoegd. Het diffractiepatroon van het aggregaat (figuur 5.7) is spijtig genoeg niet zo duidelijk; het is nogal donker en dit geeft problemen bij het inlezen in de computer (dit heeft geen invloed op de uitlezing van het patroon, want die gebeurt rechtstreeks op het negatief). Er werd toch gekozen om dit voorbeeld te tonen daar het aantoont dat er zelfs in de kleinere deeltjes aggregaten voorkomen. Het X-stralen spectrum van het aggregaat geeft ook aan dat er Na en Cl aanwezig zijn. Dit is waarschijnlijk een coating van zeezout op het aggregaat. Tijdens de verharding van het inbeddingshars moet het water verdampt worden en blijkt het zeezout achter wat vervolgens kristalliseert of zich afzet op reeds bestaande deeltjes. Dat het hier niet om uitgekristalliseerd zeezout gaat kan afgeleid worden uit het ontbreken van de karakteristieke diffractiespots van haliet. Deze coating met zeezout is ook zichtbaar in het spectrum van het Ca-aluminosilicaat (figuur 5.8).

Om ook een idee te krijgen over de samenstelling van de zeer kleine gesuspendeerde fractie (ca. 0.1 μm diameter) werd er met de Philips CM 20-FEG een analyse uitgevoerd op 40 deeltjes. Het merendeel van deze kleine fractie blijken S-rijke deeltjes (ca. 80%), maar er werden ook enkele aluminosilicaten, Si-rijke deeltjes, Fe-rijke en Ti-rijke deeltjes gedetecteerd. Deze S-rijke deeltjes bevatten ook dikwijls kleine hoeveelheden Si en Al (waarschijnlijk geadsorbeerde Si-rijke deeltjes of aluminosilicaten) en zijn zeer waarschijnlijk van organische oorsprong. Deze organische oorsprong wordt bevestigd door het voorkomen van enkele K-S-rijke deeltjes.

6. Aanvullende bulk analyses

6.1. Zeewaterstalen

6.1.1. Opgeloste fractie

Om aanvullende informatie te krijgen over de opgeloste fractie van de door ons onderzochte suspensiestalen, werd besloten om van twee campagnes (d.i. campagne 7 en 8 gehouden in september 1994 en november-december 1995) het filtraat te analyseren met inductief gekoppeld plasma - optische emissie spectrometrie (ICP-OES). Analyse met ICP-OES bleek echter onmogelijk daar er te veel interferenties optreden door de hoge concentraties aan Na en Ca en Mg. Daar vooral het Na voor problemen zorgde werd geprobeerd dit te verwijderen, maar deze procedure is zeer ingewikkeld en tijdrovend.

Isotoop	Staal N8/VII.3	Literatuur	
		Oceaan ^a	Zuidelijke Bocht v/d Noordzee ^b
²⁷ Al	1.4 mg/l	5 µg/l	
¹⁰ B	5.3 mg/l	4.5 mg/l	
⁴⁴ Ca	524.1 mg/l	422 mg/l	
¹¹¹ Cd	3 µg/l	0.05 µg/l	7-58 ng/l
⁵² Cr	23 µg/l	0.6 µg/l	
⁶³ Cu	0.1 mg/l	3 µg/l	280-487 ng/l
⁵⁶ Fe	< DL	3 µg/l	
²⁰² Hg	< DL	0.05 µg/l	<0.5-8 ng/l
K	*	416 mg/l	
²⁵ Mg	-	1330 mg/l	
⁵⁵ Mn	4.5 µg/l	2 µg/l	0.76 µg/l
⁶⁰ Ni	0.3 mg/l	2 µg/l	241-839 ng/l
P	*	70 µg/l	
S	*	928 mg/l	
Si	*	1 mg/l	
Ti	*	1 µg/l	
²⁰⁸ Pb	10 µg/l	0.03 µg/l	41-45 ng/l
⁶⁴ Zn	*	5 µg/l	250-2000 ng/l

Tabel 6.1: ICP-MS resultaten voor de opgeloste fractie van Noordzeewater en vergelijking met de literatuur (a) Riley en Chester, 1971 en (b) Kersten et al., 1988. * = geen analyse wegens te veel interferentie.

Vervolgens werd geprobeerd deze stalen in het Institut für Spectrochemie und Angewendte Spektroskopie (ISAS) te Dortmund met ICP-MS te analyseren. Uit een test bleek dan het zeewater met deze techniek te analyseren is, maar dat interferenties het meten van de elementen K, P, S, Si, Ti en Zn onmogelijk maakt. Deze interferenties kunnen vermeden worden door te werken met een dubbel focuserende massa spectrometer. Daar het enkel de bedoeling was aanvullende informatie te verzamelen werd besloten geen kostbare tijd op dit zeer druk bezette toestel op te eisen. Tabel 6.1 geeft de resultaten van de ICP-MS meting op het teststaal (dit is geïncubeerd tijdens campagne 8 op positie VII op 3 meter diepte = N8/VIII.3) en de waarden weergegeven in de literatuur voor de oceaan in het algemeen (Riley en Chester, 1971) en voor de Zuidelijke Bocht van de Noordzee (Kersten, et al., 1988). Uit deze gegevens blijkt dat de gemeten concentraties hoog zijn in vergelijking met de waarden weergegeven in de literatuur.

Element	Bemonsteringsplaats I Concentratie in µg/l					
	Campagne 7			Campagne 8		
	3m	6m	9m	3m	6m	9m
Mg	174	184	276	170	189	167
Al	619	591	920	589	628	585
Si	2160	1890	3260	1910	2064	1880
P	17	20	30	16	17	<DL
S	33	30	56	27	31	28
Cl	8.1	9.2	12	8.7	9.4	9.7
K	368	322	575	317	342	307
Ca	2230	2050	3890	1760	1990	1650
Ti	64	54	97	52	56	48
V	2.5	2.0	3.2	2.3	2.5	1.6
Cr	4.7	3.8	6.0	3.9	3.9	4.5
Mn	18	16	29	13	15	13.5
Fe	658	571	1070	559	603	559
Co	<DL	1.7	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	1.2	1.2	1.7	1.2	1.2	1.2
Cu	0.7	0.7	1.2	0.9	1.6	1.2
Zn	4.4	3.2	7.3	3.6	3.6	3.3

Tabel 6.2: XRF-resultaten voor de suspensiestalen geïncubeerd tijdens de campagnes 7 en 8 op plaats I.

Element	Bemonsteringsplaats VIII Concentratie in µg/l					
	Campagne 7			Campagne 8		
	3m	6m	9m	3m	6m	9m
Mg	70	124	169	582	492	572
Al	289	400	608	1760	1590	1780
Si	1090	1390	1990	5840	5350	6070
P	11	14	18	53	41	45
S	22	23	30	94	87	107
Cl	8.6	10	9.4	30	19	21
K	177	224	342	1110	1040	1210
Ca	931	1210	1440	5890	5320	6690
Ti	30	39	56	195	186	213
V	1.2	1.5	2.5	7.6	5.7	8.9
Cr	3.1	3.5	4.8	9.4	6.8	11
Mn	11	15	22	58	52.6	64
Fe	321	427	631	2160	2010	2380
Co	1.3	<DL	1.7	<DL	<DL	<DL
Ni	0.7	0.9	1.2	2.5	2.2	2.6
Cu	0.6	0.6	0.7	1.9	1.9	2.0
Zn	2.0	2.6	3.9	11	10	12

Tabel 6.3: XRF-resultaten voor de suspensiestalen geïncubated tijdens de campagnes 7 en 8 op plaats VIII.

6.1.2. Suspensie

Daar er op de collectieplaatsen I en VIII slechts 10 ml wordt gefilterd voor EPXMA-meting, volstond dit filtraat niet voor de geplande analyse met ICP-OES. Op deze plaatsen werd aldus een extra staal gefilterd van 100 ml. Deze filters zijn reeds zwaar beladen en konden geanalyseerd worden met X-stralen fluorescentie analyse (XRF). De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in de tabellen 6.2 en 6.3. Op bemonsteringsplaats I zijn er geen grote concentratieverschillen merkbaar tussen de twee campagnes. Wel is er tijdens campagne 7 voor bijna alle elementen een hogere concentratie op 9 meter waargenomen. Voor campagne 8 is het verschil tussen de drie dieptes kleiner met maximale waarden op 6 meter. Voor de bemonsteringsplaats VIII werden tijdens beide campagnes maximale waarden genoteerd op diepte 9 meter. Het verschil tussen de twee campagnes is hier wel veel groter. De concentraties van campagne 8 zijn gemiddeld 4 maal hoger dan deze van campagne 7. Deze verhoging is het gevolg van een verhoging van de hoeveelheid gesuspendeerd materiaal. Vermits dit enkel voor

punt VIII en niet voor punt I werd vastgesteld, gaat het waarschijnlijk over een verhoogde toevoer van suspensie via de Schelde (bemonsteringspunt VIII ligt voor de monding van de Schelde).

Door vergelijking van de resultaten van de XRF-analyse op het filtraat en ICP-MS analyse op de suspensie van het staal N8/VIII.3 kunnen de verschillen tussen de twee fasen onderzocht worden. Er kon echter geen algemeen trend vastgesteld worden. In de opgeloste fase werden voor de elementen Ca, Cr en Cu hogere concentraties genoteerd, terwijl voor Fe, Mn en Ni deze veel lager waren dan in de gesuspendeerde fractie. Voor Al werd dan weer in beide fasen een vergelijkbare waarden gevonden.

De resultaten van de XRF analyses werden ook gebruikt om de aanrijdingsfactoren (EF= enrichment factors) t.o.v. de aardkorst te berekenen met Al als referentie element. De EF-waarden worden berekend met volgende formule:

$$EF_X = \frac{(C_X/C_{Al})_{susp}}{(C_X/C_{Al})_{aarde}}$$

hierin zijn C_X en C_{Al} de concentraties van het element X en van Al in het suspensiestaal en in de aarde. Als gemiddelde samenstelling van de aardkorst werden de waarden genomen weergegeven door Manson (1966).

Daar een grootste fractie van de zware metalen in de Noordzee wordt aangevoerd via de lucht, werd er tevens een EF-waarden voor deze zware metalen berekend, gebaseerd op de totale emissies van deze zware metalen in België, Nederland, Frankrijk, Duitsland en het Verenigd Koninkrijk en met Zn als referentie-element (Pacyna et al., 1984). Tabel 6.4 geeft de gemiddelde samenstelling van de suspensiestalen gemeten met XRF en de EF waarden t.o.v. van Al en Zn.

Deze EF-waarden geven een indicatie van de hoeveelheid van element X dat afkomstig is van de aarde of van luchtpollutie. Voor EF = 1 is allicht 100% afkomstig van de gerefereerde bron, voor EF = 2 is dit nog 50% en voor EF = 10 slechts 10%. Mg en Si zijn aldus voor ca. 100% van minerale oorsprong. Dit is een extra bewijs dat in het najaar en de winter de minerale Si-rijke deeltjes domineren op de biogene. K, Ti, Fe en Cu hebben naast hun minerale bron ook nog een mariene (voor K) en een antropogene bron. Enkel P en S hebben een zeer kleine bijdrage van aardmateriaal. De EF-waarden voor pollutie bevestigen de belangrijkheid van de lucht als toevoeroute voor Cu, V en Ni en in mindere mate voor Cr en Co.

6.2. Depositiestalen

De filtraten van de depositiestalen werd eveneens bijgehouden voor analyse. Daar er hier minder interferenties van eventuele opgeloste zouten voorkwamen, werden deze stalen eerst geanalyseerd met ICP-OES. Deze metingen werden aangevuld met ionen chromatografie en pH-meting voor de bepaling van de opgeloste zouten en de zuurtegraad en de resultaten zijn weergegeven in tabel 6.5. Er werd ook getracht om Al te bepalen met ICP-OES, maar de concentratie was steeds lager dan de detectielimiet van 1 ppm. Door een probleem met de standaardoplossingen kon er geen K gemeten worden voor de stalen van campagne 10. Voor de stalen van campagne 2, 3 en 4 werd er wel P gemeten, maar deze waarden zijn niet weergegeven daar ze allen onder de detectielimiet lagen.

Element	Gem. conc. ($\mu\text{g/l}$)	EF _{aarde} (t.o.v. Al)	EF _{pollutie} (t.o.v. Zn)
Mg	530	1.2	
Al	1700	1.0	
Si	5800	0.99	
P	47	2100	
S	95	17	
Cl	26	9.4	
K	1100	1.9	
Ca	5800	7.6	
Ti	180	1.9	
V	6.9	2.4	2.0
Cr	11	5.1	5.0
Mn	55	2.7	26
Fe	2000	1.9	
Co	0.78	1.5	3.7
Ni	3.0	1.9	2.0
Cu	2.3	2.0	1.7
Zn	11	7.5	1.0

Tabel 6.4: Gemiddelde concentratie ($\mu\text{g/l}$) voor de suspensiestalen van campagne 7 en 8 gemeten met XRF en aanrijkingfactoren (EF) t.o.v. Al en Zn.

Opvallend aan deze resultaten is de duidelijke daling aan opgeloste concentratie in de drie opeenvolgende stalen N4/R6A t.e.m. C terwijl voor N10/R2A en B de concentraties ongeveer constant blijven. Tijdens campagne 10 zijn er redelijke verschillen genoteerd in de Cl-concentratie en de pH-waarden van de bakboord- en stuurboord stalen.

De concentraties aan zware metalen in het regenwater werden gemeten met de PlasmaQuad (Fisons, England) ICP-MS van het departement geologie van het Koninklijk Museum voor Midden Afrika, Tervuren en de resultaten zijn weergegeven in de tabellen 6.6 en 6.7. Deze resultaten tonen een verhoogde zware metaal concentratie in staal N3/R3. Dit staal werd geïncubated midden op zee en de backtrajectories van die dag tonen aan dat de luchtmassa's uit noord-noordwestelijke richting komen en aldus passeerden tussen Schotland en Noorwegen. Een mogelijk oorzaak van deze hoge waarden is de uitlaat van de dieselmotor van het schip. Maar daar in dit staal tevens hoge concentraties aan Cl, SO_4 , Na en K (ontstaan door sea-spray) werden teruggevonden, kunnen de zware metalen ook afkomstig zijn van de oppervlaktelaag van de zee. In deze zeer dunne laag is er een aanrijking van zware metalen en organisch materiaal (Xhoffer et al., 1992 en Xhoffer, 1993) die door "bubble-bursting" kunnen getrasfereerd worden naar de lucht. Voor de opeenvolgende stalen is er ook voor de zware

metalen een verschil tussen N4/R6 en N10/R2. Voor de eerste serie is er over het algemeen een dalende trend waar te nemen, terwijl er voor de tweede reeks eerder een stijging in de concentraties aanwezig is.

De resultaten van de ICP-OES, IC en ICP-MS metingen werden tevens gebruikt om de aanrijksfactoren in regenwater te berekenen. Voor deze regenstalen werd geen Al, Si of Fe bepaald en kon er dus ook geen EF-waarde t.o.v. van de aardkorst worden berekend. De Al-concentratie was lager dan de detectielimiet voor ICP-OES en voor Si en Fe waren er problemen met standaarden voor ICP-OES en Fe kon tevens door interferenties niet worden gemeten met ICP-MS. De gemiddelde EF-waarden t.o.v. zeewater, met Na als referentie-element en concentraties voor zeewater van Riley en Chester (1971), en t.o.v. pollutie, met Zn als referentie-element, zijn weergegeven in tabel 6.8. Dit gemiddelde is berekend over al de regenwaterstalen en geven een algemeen beeld van de bronnen van de elementen. De EF's per staal werden ook berekend, maar werden nog niet geïnterpreteerd. Tabel 6.8 bevat ook de EF-waarden voor N en S. Deze werden berekend uit de NO_3^- en SO_4^{2-} concentraties door aan te nemen dat N enkel aanwezig is als nitraat en S enkel als sulfaat.

Deze EF-waarden tonen aan dat het Mg, Cl en Ca gedetecteerd in regenwater vooral afkomstig is van sea-spray, maar dat ook voor S en K de zee een belangrijke bron is. P en zware metalen daarentegen zijn zeker niet afkomstig van de zee. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat er wordt gerefereerd naar bulk zeewater er de aanrijking in de oppervlakte laag nog wel degelijk een bron kan zijn van zware metalen zoals voor staal N3/R3. Voor de EF-waarden voor pollutie is enkel een correlatie met Ni zichtbaar. Voor Pb moet wel opgemerkt worden dat de referentiewaarden afkomstig zijn van begin jaren 80 (Pacyna et al., 1984) en er sindsdien door het gebruik van Pb-vrij benzine een serieuze daling van Pb werd vastgesteld.

Element	N2/R1	N2/R2	N3/R1	N3/R2	N3/R3	N4/R1	N4/R2	N4/R3	N4/R4	N4/R5	N4/R6A	N4/R6B	N4/R6C
Na	190	27	3.2	ND	190	36	180	20	13	47	46	27	19
Mg	28	3.9	ND	ND	ND	4.1	23	2.6	1.2	ND	5.7	2.7	2.2
Cl	420	57	8.3	4.9	1100	67	340	39	24	11	79	47	41
K	28	6.5	ND	ND	43	17	13	5.6	12	ND	ND	25	23
Ca	11	5.4	1.7	ND	ND	3.1	8.9	1.6	0.82	ND	3.0	1.1	0.93
NO ₃	31	9.3	6.4	1.8	ND	12	ND	4.8	4.6	3.8	9.4	2.3	2.4
SO ₄	84	35	7.9	2.3	220	13	56.5	6.9	5.0	1.7	13	6.2	5.8
pH	3.6	5.8	4.2	4.4	4.2	6.1	5.5	5.3	5.4	4.6	4.9	4.7	4.4

Element	Bakboord			Stuurboord			
	N10/R1	N10/R2A	N10/R2B	N10/R3	N10/R2A	N10/R2B	N10/R3
Na	5.0	9.0	8.9	14	9.1	8.5	11
Mg	ND	1.3	1.1	2.0	1.1	1.2	1.1
P	ND	2.4	5.0	ND	2.2	ND	ND
Cl	11	23	27	25	18	15	16
Ca	0.92	ND	ND	0.63	ND	ND	ND
NO ₃	7.0	0.71	1.9	1.1	1.5	2.0	1.1
SO ₄	5.0	3.7	3.5	4.6	3.6	3.7	2.6
pH	4.2	6.5	6.7	4.7	5.4	4.9	5.4

Tabel 6.5: Concentratie aan opgeloste elementen (mg/l) gemeten met ICP-OES en IC en de pH-waarden van de regenwaterstalen. ND = onder de detectielimiet.

Element	N2/R1	N2/R2	N3/R1	N3/R2	N3/R3	N4/R1	N4/R2	N4/R3	N4/R4	N4/R5	N4/R6A	N4/R6B	N4/R6C
V	11	5.0	1.2	0.43	20	3.8	3.5	1.7	2.4	1.3	1.3	0.78	1.4
Mn	26	15	18	3.7	110	10	16	5.8	7.2	3.4	12	2.3	2.2
Co	2.8	0.84	1.9	0.73	3.3	5.2	1.4	1.3	0.88	1.7	1.3	0.95	0.57
Ni	32	23	10	4.1	190	13	41	15.7	11	3.8	23	5.3	5.1
Cu	38	27	16	7.5	52	11	14	11.5	6.9	6.8	9.3	6.6	7.0
Zn	950	350	230	81	1400	390	350	120	65	42	190	68	120
As	3.6	1.0	0.36	0.17	12	1.8	2.2	1.3	0.69	0.45	0.72	0.73	1.0
Cd	2.8	1.6	0.79	8.3	4.3	3.0	1.2	0.74	0.89	0.36	1.0	0.76	0.62
Ba	40	13	30	80	31	170	12	24	14	37	31	25	18
Hg	0.08	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	54	4.3	15	15	42	48	6.5	6.7	5.1	68	26	6.2	10

Tabel 6.6: Concentratie aan opgeloste zware metalen ($\mu\text{g/l}$) in de regenwaterstalen van de campagne 2, 3 en 4 gemeten met ICP-MS. ND = onder de detectielimiet.

Element	Bakboord				Stuurboord			
	N10/R1	N10/R2A	N10/R2B	N10/R3	N10/R1	N10/R2A	N10/R2B	N10/R3
	V	0.42	0.33	0.82	0.72	0.98	0.49	0.75
Mn	1.2	4.5	2.0	1.3	7.9	2.7	2.8	6.0
Co	0.35	0.23	0.49	0.13	0.33	0.33	0.21	0.27
Ni	1.3	1.2	1.7	1.8	6.0	2.8	3.7	7.5
Cu	2.7	2.3	2.2	4.3	4.6	1.8	2.8	2.4
Zn	43	29	59	41	140	26	46	19
As	0.24	0.22	0.36	0.20	0.29	0.26	0.28	0.15
Cd	0.09	0.11	0.33	0.12	0.27	0.08	0.18	0.05
Ba	23	24	49	21	290	150	29	28
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	5.7	0.27	3.9	4.0	1.1	2.2	5.5	0.71

Tabel 6.7: Concentratie aan opgeloste zware metalen (ppb) in de regenwaterstalen van campagne 10 gemeten met ICP-MS. ND = onder de detectielimiet.

Element	Gemid. conc. (ppb)	EF _{zee} (t.o.v. Na)	EF _{pollutie} (t.o.v. Zn)
N	1700	650	
Na	58000	1.0	
Mg	5600	0.80	
S	13000	2.6	
P	300	820	
Cl	180000	1.7	
K	11000	4.9	
Ca	2900	1.3	
V	4.5	570000	0.04
Mn	19	1800000	0.28
Co	1.4	3400000	0.21
Ni	29	2700000	0.58
Cu	17	1100000	0.39
Zn	360	14000000	1.0
As	1.9	160000	0.09
Cd	2.0	7500000	0.18
Pb	20	120000000	0.04

Tabel 6.8: Gemiddelde concentratie ($\mu\text{g/l}$) en aanrijksfactoren voor regenwater t.o.v. Na (voor zeewater) en t.o.v. Zn (voor pollutie).

Referenties

- Andreae M.O., Charlson R.J., Bruynseels F.B., Storms H., Van Grieken R. en Maenhaut W., Internal mixture of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 1986, **232**, 1620.
- Aubert H. en Pinta M., *Trace Elements in Soils*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.
- De Bock L.A., Treiger B., Van der Auwera L. en Van Grieken R.E., Extraction of environmental information from large aerosol data sets through combined application of cluster and factor analyses, *Anal. Chim. Acta*, 1996, submitted.
- Degens E. en Buck B., Smear-sliding around Sumbawa, Cruise SO 45-B rapport, Lembar-Sumbawa Bear-Surabaya, 1986.
- Dehairs F., Chesselet R. en Jebwab J., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1980, **49**, 528.
- Eisma D., *Suspended Matter in the Aquatic Environment*, Springer-verlag, Berlijn, 1993.
- Eisma D. en Kalf J., Distribution and particle size of suspended matter in the Southern Bight of the North Sea and the eastern Channel, *Neth. J. Sea Research*, 1979, **13**, 298.
- Fergusson J.E., *The Heavy Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- GESAMP-IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Rep. Stud. GESAMP* **38**, 1989
- Goldstein J.I. en Williams D.B., Quantitative X-ray analysis, in *Principles of analytical electron microscopy* (Eds. Joy D.C., Romig A.D. Jr. en Goldstein J.I.), Plenum Press, New York, 1986, pp. 155-217.
- Greenberg R.R., Zoller W.H. en Gordon G.E., Composition and size distribution of particles released in refuse incineration, *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 566.
- Harrison R.M., Chemical speciation and reaction pathways of metals in the atmosphere, in *Toxic Metals in the Atmosphere* (Eds. Nriagu J.O. en Davidson C.I.), J. Wiley and Sons, New York, 1986.
- Harrison R.M. en Sturges W.T., The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles, *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 311.
- Hayat, M.A., *Principles and Techniques of Electron Microscopy*, MacMillan Press Ltd., London, 1989.

Hurlbut C.S. Jr., Dana's Manual of Mineralogy, J. Wiley & Sons, New York, 1971.

Hood D.W., Chemistry of the oceans: some trace metal-organic oxidations and chemical parameter differences in top one meter of surface, *Environ. Sci. Technol.*, **1967**, *1*, 303.

Kersten M., Dicke M., Kriews M., Naumann K., Schmidt D., Schulz M., Schwikowski M. en Steiger M., Distribution and fate of heavy metals in the North Sea, in *Pollution of the North Sea: An assessment* (Eds. Salomons W., Bayne B.L., Duursma E.K. en Förstner U.), Springer-Verlag, Berlijn, 1988.

Lavoie D.M., Computerized oceanic particle characterization using heavy metal staining, SEM, EDXS and image analysis, *Deep-Sea Research*, 1992, **39**, 1668.

Leppard G.G., Evaluation of electron microscope techniques for the description of aquatic colloids, in *Environmental Particles, Volume 1* (Eds., Buffle J., en Van Leeuwen H.P.), Lewis Publishers, Chelsea MI, 1992.

Mamane Y., Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosols I Source analysis, *Atmos. Environ.* 1988, **22**, 2411.

Mamane Y., Miller J. en Dzubay T.G., Characterisation of individual fly-ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 2125.

Manson B., Principles of Geochemistry, Wiley & Sons, New York, 1966.

Michaerd G., Sanjuan B., Criaud A., Fouillac C., Pentcheva E.N., Petrov P.S. en Alexieva R., *Geochem. J.*, 1986, **20**, 159.

Moore J.W. en Ramamoorthy S., *Heavy Metals in Natural Waters*, Springer-Verlag, New York, 1984.

Nomizu T. en Mizuike A., Electron microscopy of submicron particles in natural waters - specimen preparation by centrifugation, *Mikrochim. Acta*, 1986, **I**, 65.

Norton G.A., Malaby K.L. en Dekalb E.L., Chemical characterisation of ash produced during combustion of refuse-derived fuel with coal, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, **22**, 1279.

Nriagu J.O. en Pacyna J.M., Quantitative assessment of world-wide concentration of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 1988, **333**, 134.

OSPARCOM, Guide to the North Sea: Quality Status Report, North Sea Task Force, ICES, 1993.

Pacyna J.M., Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 41.

Pacyna J.M., Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources, in *Toxic Metals in the Atmosphere* (Eds. Nriagu J.O. en Davidson C.I.), J. Wiley and Sons, New York, 1986.

Pacyna J.M. en Nriagu J.O., Atmospheric emissions of chromium from natural and anthropogenic sources, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 1988, **20**, 105.

Pacyna J.M., Semb A. en Hanssen J.E., Emission and long-range transport of trace elements in Europe, *Tellus*, 1984, **36B**, 163.

Perret D., Leppard G.G., Müller M., Belzile N., De Vitre R. en Buffle J., Electron microscopy of aquatic colloids : non-perturbing preparation of specimens in the field, *Wat. Res.*, 1991, **25**, 1333.

Post E.J. en Buseck P.R., Characterisation of individual particles in the Phoenix urban aerosol using electron beam instruments, *Environ. Sci. Technol.*, 1984, **18**, 35.

Riley J.P. en Chester R., *Introduction to Marine Chemistry*, Academic Press, London, 1971.

Rojas C.M. en Van Grieken R.E., Electron microprobe characterisation of individual aerosol particles collected by aircraft above the Southern Bight of the North Sea, *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**, 1231.

Rybicka E.H., Metals and their chemical and mineralogical forms in industrial pollutants of the atmosphere, *Environ. Technol. Lett.*, 1989, **10**, 921.

Salomons W., Impact of atmospheric inputs on the hydrospheric trace metal cycle, in *Toxic Metals in the Atmosphere* (Eds. Nriagu J.O. en Davidson C.I.), J. Wiley and Sons, New York, 1986.

Slinn S.A. en Slinn W.G.N., predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.*, 1980, **14**, 1013.

Struyf H., Van Roy W., Van Vaeck L., Van Grieken R., Gijbels R. en Caravatti P., Laser microprobe Fourier transform mass spectrometer with external ion source for organic and inorganic microanalysis, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **283**, 139.

Struyf H., Van Roy W., Van Vaeck L., Van Grieken R. en Caravatti P., The Fourier transform laser microprobe mass spectrometer with external ion source as a tool for inorganic microanalysis, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 1994, **8**, 32.

Usero J., Rosa F., Ternero M. en Gracia I., A determination of the sources in the Seville urban aerosol, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1988, **33**, 233.

Veldeman E., Geochemical characterisation of hydrothermal systems in a granitic environment, *Doctoraatsthesis, Universitaire Instelling Antwerpen, Antwerpen*, 1991.

Van Malderen H., De Bock L., Injuk J., Xhoffer C. en Van Grieken R., North Sea aerosol characterization by single particle analysis techniques. In Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Sciences, Brussels, 1993, pp. 119-135.

Van Put A., Van Grieken R., Wilken R.-D. en Hudec B., Geochemical characterization of suspended matter and sediment samples from the Elbe river by EPXMA, *Wat. Res.*, 1994, **28**, 643.

Van Roy W., Struyf H., Van Vaeck L., Gijbels R. en Caravatti P., Desorption-ionisation of organic compounds studied by Fourier transform laser microprobe mass spectrometry, *Rapid Comm.Mass Spectrom.*, 1994, **8**, 40.

Xhoffer C., Bernard P. en Van Grieken R., Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1470.

Xhoffer C., Wouters L. en Van Grieken R., Characterization of individual particles in the North Sea surface microlayer and underlying seawater : comparison with atmospheric particles, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 11, 215.

Xhoffer C., Chemical characterisation of individual particles by electron probe X-ray micro-analysis and electron energy-loss spectrometry, Doctoraatsthesis, Universitaire Instelling Antwerpen, Antwerpen, 1993.



