6.3 Charakteristika und Quellen der Partikelgruppen

6.3.1 Seesalzpartikel

Ca. 20 % der Seesalzpartikel (*Abbildung 6-33*) zeigten ein kubisches Erscheinungsbild (*Abbildung 6-33* (B) und (E)), während die anderen meist glatte ovale oder längliche Formen aufwiesen (*Abbildung 6-33* (A)). Gebildet werden Seesalzpartikel beim sogenanneten "bubble bursting"-Mechanismus. Beim Brechen von Wellen werden kleine Wassertröpfchen in die Atmosphäre abgegeben (Blanchard and Woddcock, 1957; Blanchard, 1983; Fitzgerald, 1991; Andreas et al., 1995). Dieser Mechanismus ist effektiver bei hohen Windgeschwindigkeiten. Beim Abtrocknen der Seesalzpartikel kommt es zur fraktionierten Kristallisation (Storms et al., 1984; Bruynseels et al., 1988; Kriews, 1992), wodurch die bei der Analyse untersuchten Seesalzpartikel unterschiedlich hohe Anteile von Na, Mg, K, Ca und Cl enthalten können (Chen et al., 1985; Xhoffer et al., 1995). Maßgeblichen Einfluss auf die Gestalt der Seesalzpartikel hat der Wasseranteil. Bei 20°C und Luftfeuchten über 75 % liegen Seesalzpartikel als Tropfen vor (Tang und Munkelwitz, 1993). Brinkmann (1990) untersuchte systematisch das Kristallisationsverhalten unterschiedlicher kleiner Salztröpfchen. Neben kubischen und unregelmäßigen Formen fand sie dabei auch Hohlkugeln. Diese wurden dadurch erklärt, dass sich beim Abtrocknen an der Außenseite des Partikels zuerst eine Kruste bildet und letztlich nicht mehr genug Material zur Verfügung steht, um die Kugel zu füllen. Derartige Hohlkugeln konnten bei den atmosphärischen Sammlungen nicht gefunden werden. In einem Fall wurden allerdings die Bruchstücke einer solchen Hohlkugel beobachtet (*Abbildung 6-33* (C)). Das deutet darauf hin, dass diese Hohlkugeln grundsätzlich auch in der Natur entstehen können, beim Transport oder der Sammlung aber zerbrechen und so selten im REM zu beobachten sind.

Gealtertes Seesalz ist auf *Abbildung 6-33* (D) zu erkennen. Bei den nitrathaltigen Partikeln (häufig auf dem Kleinen Feldberg) waren morphologisch kaum Unterschiede zu den unveränderten Seesalzpartikeln festzustellen. Bei den sulfathaltigen Partikeln dagegen waren nur sehr wenige kubische Formen vertreten. Das Chlorid wird bei der Reaktion von NaCl-Partikeln mit H_2SO_4 bzw. HNO_3 durch Sulfat bzw. Nitrat ersetzt (Harrison und Sturges, 1984; O´Dowd et al., 1997: Mouri und Okada, 1993; Corbett und Fischbeck, 1997; Clegg et al., 1998; Kerminen et al., 1997, 1998; Ten Brink, 1998). Diese Reaktion läuft bevorzugt in Wolken ab. Bei diesem „cloud coalescence process" reagieren Seesalztropfen mit sulfathaltigen Tropfen (Kerminen et al., 1998). Dieser Prozess liefert auch die Erklärung,

warum ein Großteil des gealterten Seesalzes auf Helgoland keine kubische Form mehr aufweist.

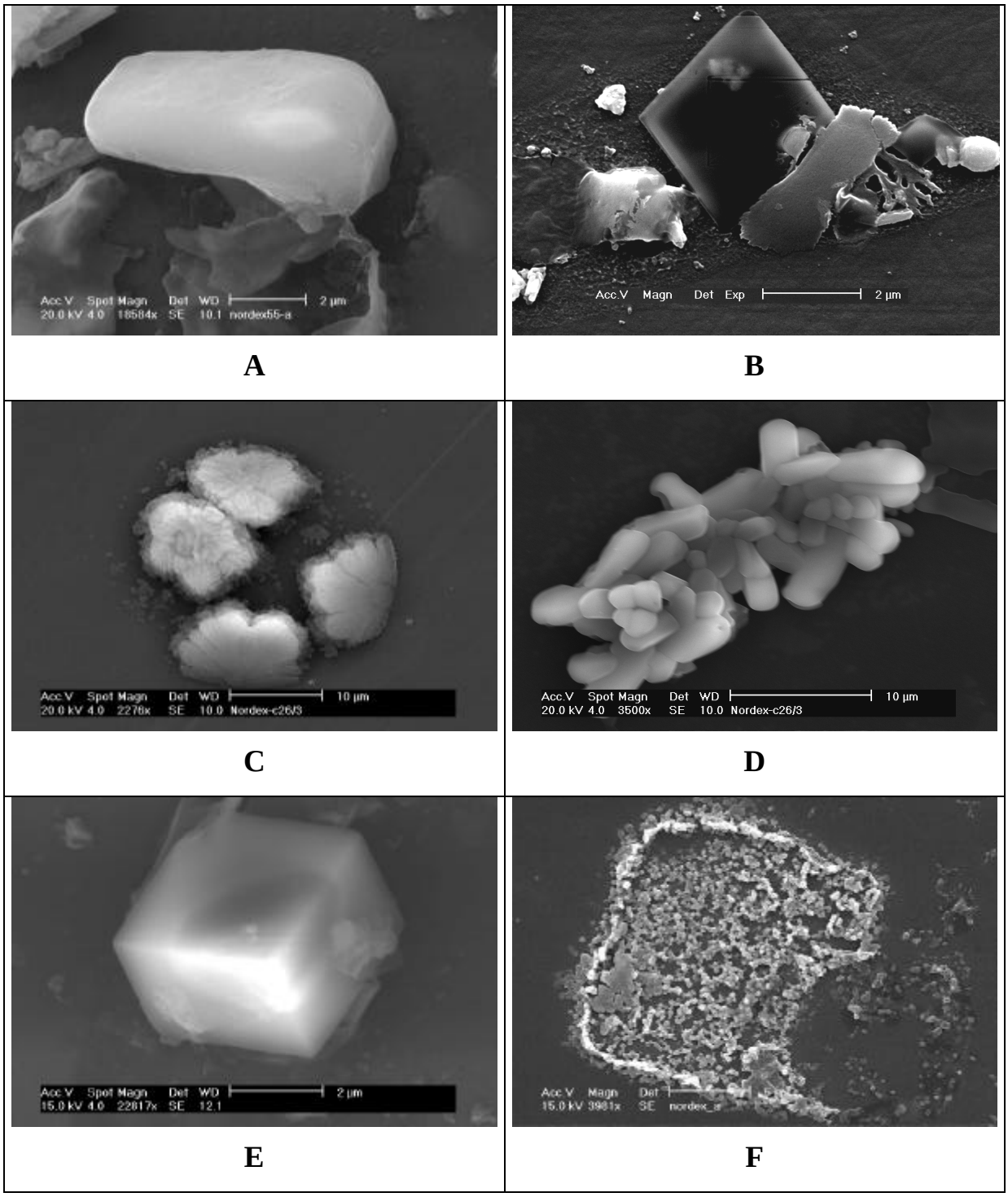

Abbildung 6-33: *SE-Bilder von Seesalzpartikeln: (A) unregelmäßig geformtes Seesalzpartikel; (B) kubisches NaCl-Partikel; (C) Bruchstücke einer Seesalz-Hohlkugel; (D) Agglomerat von gealterten Seesalzpartikeln; (E) kubisches NaCl-Partikel; (F) Silikat/ Seesalz-Mischpartikel.*

Aus dem Natriumsulfattropfen entsteht durch Kristallisation nicht das kubische System wie beim NaCl. Bei dem selten beobachteten kubischen, gealtertem Seesalz muss es sich bei der Chloridverdrängung um eine gas/fest- oder flüssig/fest-Oberflächenreaktion gehandelt haben, bei der auf einem beibehaltenen Kern Schichten von Sulfaten bzw. Nitraten aufgewachsen sind oder Cl^- durch SO_4^{2-}/NO_3^- ersetzt wurden (Bruynseels und Van Grieken, 1985; Mamane und Gottlieb, 1992; Pakkanen et al., 1996). Auf Helgoland wurde meist eine Mischung von frischem und gealtertem Seesalz gefunden, während bei dem weit im Landesinneren gelegenen Kleinen Feldberg im Taunus fast ausschließlich gealtertes Seesalz vorlag. Ebenfalls beobachtet wurden Mischpartikel mit Anteilen von frischem und gealtertem Seesalz (siehe *Abbildung 6-34*) (Storms et al., 1984).

Bei der dritten Untergruppe der Seesalzpartikel handelt es sich um Seesalz/Silikat-Mischpartikel. Ein Beispiel für ein solches Mischpartikel ist in *Abbildung 6-33* (F) zu sehen. Nur selten sind silikatische Bestandteile und Seesalzteile in einem Mischpartikel noch morphologisch zu unterscheiden. Allerdings sind die silikatischen Bestandteile in Mischpartikeln auch nicht homogen verteilt, was sich durch Punktmessungen des EDX-Systems im REM klar nachweisen lässt. Dies spricht dafür, dass sich die Koagulation des silikatischen und des Seesalzpartikels in flüssigem Zustand vollzogen hat. Hierdurch kam es zu einer Durchmischung der beiden Komponenten bzw. zur Bildung einer Salzhülle.

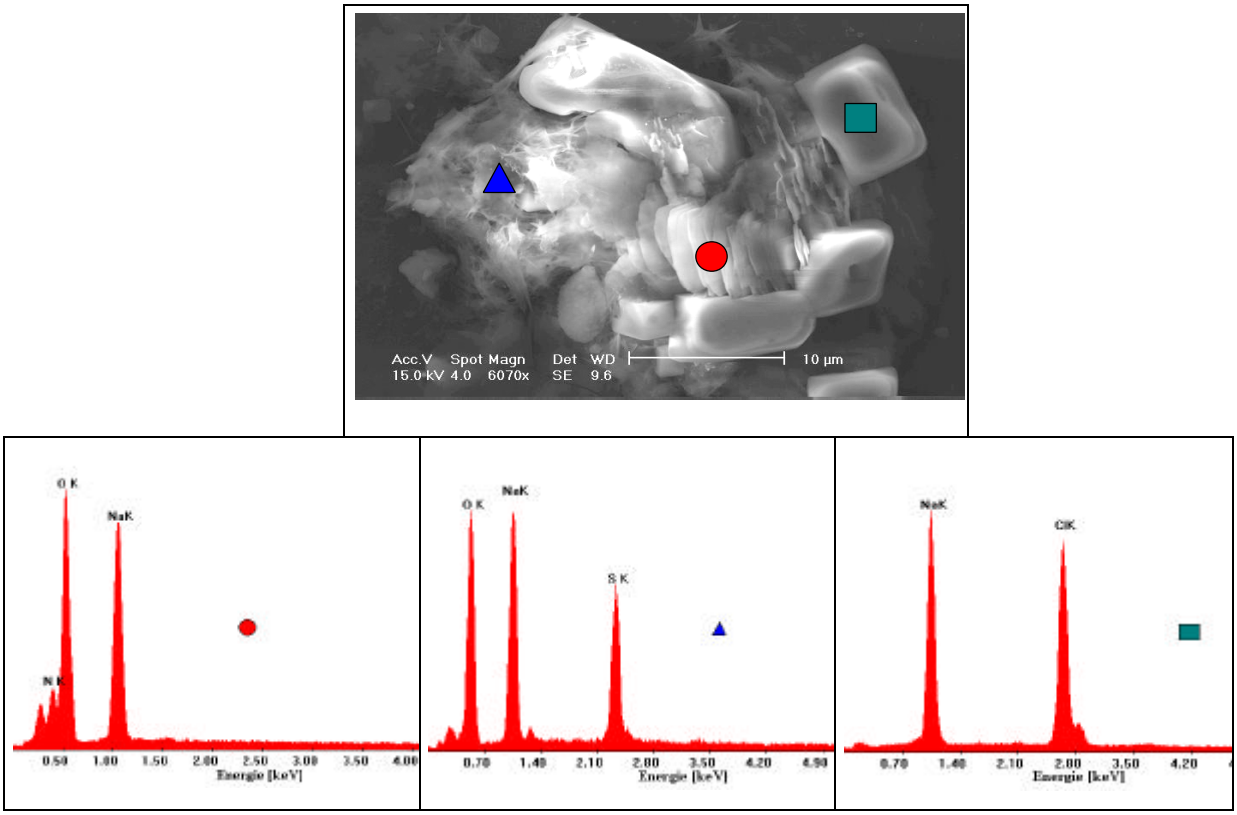

Abbildung 6-34: *Seesalzpartikel mit nitrathaltigen- (●), sulfathaltigen- (▲) und chloridhaltigen (■) Bereichen.*

Wolkenprozesse wie „droplet coalescence“ werden auch von Andreae et al. (1986) als Entstehungsmechanismus dieser Partikel diskutiert. Die Gruppe der Seesalzmischpartikel kann durchaus große Bedeutung erlangen. So betrug der PGA dieser Gruppe in einer Untersuchung der atmosphärischen Partikelzusammensetzung vor Hawaii von Andreae et al. (1986) zwischen 80 und 90 %.

	Seesalz	Gealtertes Seesalz	Seesalz/ Silikat-Mischpartikel
Hauptelemente	Na, Cl	O, Na	O, Na, Si, Cl,
fallweise oder als Nebenbestandteile auftretende Elemente	Mg, K, Ca	N, S, Cl	N, Na, Mg, Al, S, K, Ca, Ti, Fe
Durchmesser [µm]	0,4 - 25	0,4 - 10	0,4 - 10
Habitus	teilw. kubisch, teilw. abgerundete Kanten, glatte Oberfläche	abgerundete Kanten, glatte Oberfläche, Agglomeratbildung	Unregelmäßig, Agglomeratbildung

Tabelle 6-10: *Chemische und morphologische Charakteristika von Seesalzpartikeln.*

6.3.2 Quarz

Quarzpartikel (*Abbildung 6-35*) besitzen zwei unterschiedliche Hauptquellen. Im Größenbereich oberhalb 1 µm dominieren natürliche Bodenstäube (Quarzsand). Bodenstäube sind meist unregelmäßig geformt (siehe *Abbildung 6-35* (C)) und zeigen gelegentlich scharfe Bruchkanten. Die zweite Art von Quarzpartikeln, die ebenso wie Bodenstaub in fast allen Probenahmen gefunden wurde, sind Flugaschekugeln. Bei Hochtemperaturprozessen, wie z.B. der Kohleverbrennung verbrennt die Kohlenstoffgrundmatrix unter Sauerstoffzufuhr zu Kohlendioxid. Mineralische Einschlüsse werden bei den hohen Temperaturen verflüssigt. Die durch einen Schornstein emittierten Silikattropfen erstarren beim Abkühlen und bilden so die typischen Schmelzkugeln (Flugasche siehe *Abbildung 6-35* (D)). Allerdings ist die Temperatur nicht immer ausreichend um die silikatischen Anteile vollständig zu verflüssigen, wodurch auch nicht sphärische Flugaschepartikel entstehen (Fisher et al., 1976; Mamane und Dzubay, 1988, Buffle and van Leeuwen, 1992A+B). Diese anthropogenen Partikel können bei der angewandten Klassifizierung nicht von den natürlichen Bodenstaubpartikel unterschieden werden. Daher können sie bei der Abschätzung des anthropogenen Anteils irrtümlich als natürlich klassifiziert werden.

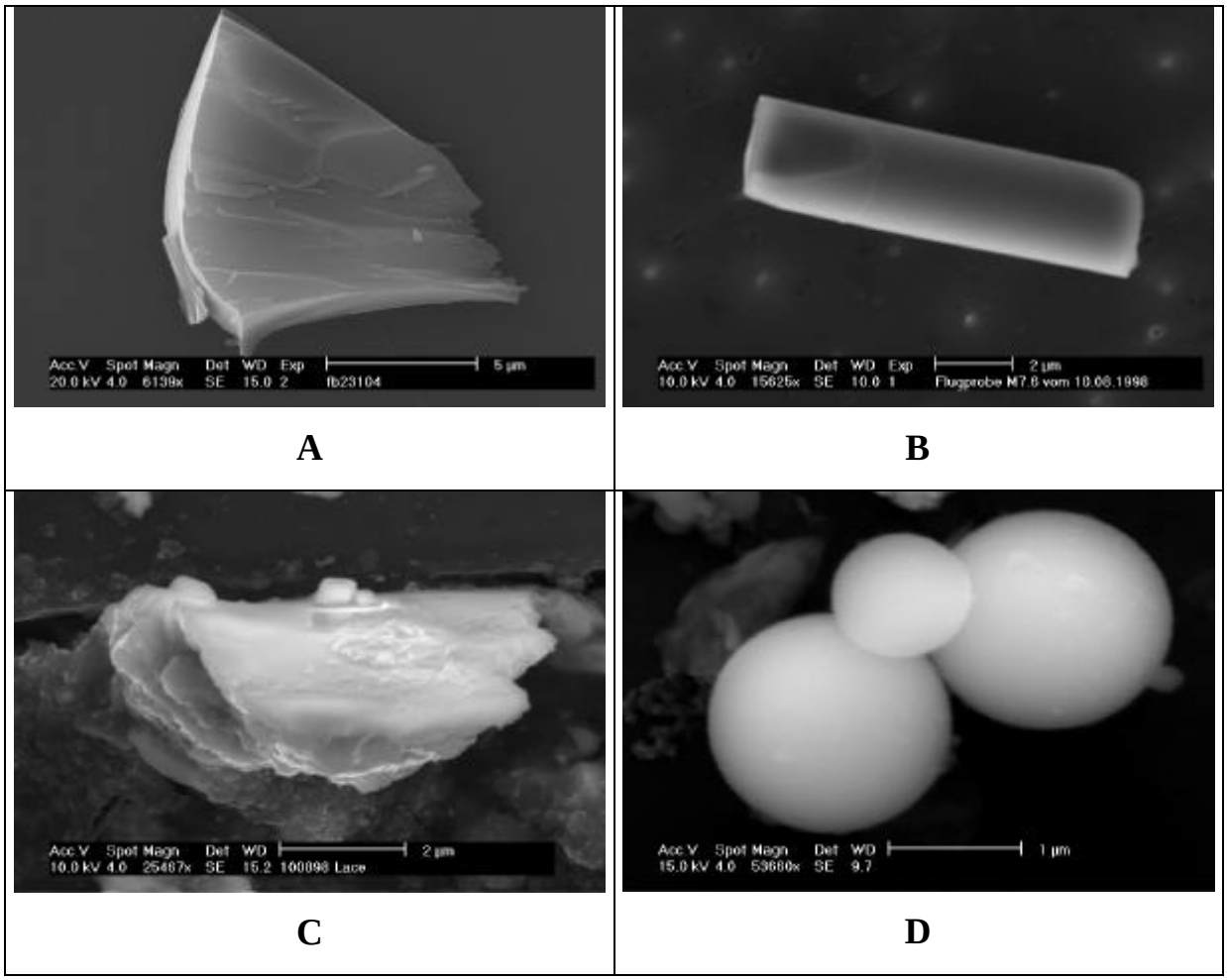

Abbildung 6-35: *SE-Bilder von Quarzpartikeln: (A) Platte mit glasartigen Bruchflächen; (B) Quarzsäule; (C) unregelmäßig geformtes Partikel; (D) Flugaschekugeln.*

Wie groß der Anteil der nicht sphärischen Flugaschepartikel liegt, ist schwer abzuschätzen, da dies von lokalen Quellen abhängig ist. Da aber sphärische und unregelmäßig geformte Quarzpartikel stark unterschiedliche Größenverteilungen aufweisen (sphärische zeigen ein Maximum bei 0,2 – 0,4 µm und unregelmäßig geformte bei 1- 2 µm) kann der Fehler in keinem Falle dominierend sein. Für die optischen Betrachtungen spielt dies keine Rolle, da hierfür nur die chemische Zusammensetzung des Quarzes eine Rolle spielt und nicht deren Quelle. Bei den Sammlungen auf dem Kleinen Feldberg wurden vereinzelt zwei andere Arten von Quarzpartikeln gefunden. Zu einem handelt es sich um Platten mit typisch glasartigen Bruchflächen (*Abbildung 6-35* (A)) und um glatte säulenförmige Quarzpartikel (*Abbildung 6-35* (B)).

Die säulenförmigen Partikel werden häufig bei Filtersammlungen beobachtet. Bei beiden Partikeltypen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Artefakte handelt. Es könnte sich um Glassplitter bzw. Bruchstücken von Glasfaser oder Glaswolle handeln. Da sich im

Umfeld des Sammelgerätes eine große Anzahl anderer Sammelapparaturen befanden, die mit diesen Materialien bestückt waren, ist eine Kontamination durch diese Quelle naheliegend. Die Anteile dieser speziellen Quarzpartikel waren aber gegenüber dem Bodenstaub- und Flugascheanteil immer sehr gering, wodurch sie kaum zu einem Fehler beitragen. Eine Zusammenfassung der beobachteten Quarzpartikel ist in *Tabelle 6-11* gegeben.

	Quarz	
	Flugasche	Bodenstaub
Hauptelemente	O, Si	O, Si
Durchmesser [µm]	0,1 - 3	0,5 - 25
Habitus	Kugeln mit glatter Oberfläche	teilw. unregelmäßig, teilw. kristallin mit Bruchkanten

Tabelle 6-11: *Chemische und morphologische Charakteristika von Quarzpartikeln.*

6.3.3 Silikate

Auch im Falle der Silikate (*Abbildung 6-36*) stellen Bodenstäube (Gillette und Walker, 1977; Mamane et al., 1980; Mamane und Dzubay, 1988) und Flugaschepartikel die beiden Hauptquellen dar. Die Formenvielfalt im Erscheinungsbild der Silikatpartikel ist aufgrund der Vielzahl von in der Natur vorkommenden Silikaten sehr groß. So ist in *Abbildung 6-36*(A) ein plattenförmig aufgebautes Schichtsilikat zu erkennen, während die Bodenstaubpartikel in *Abbildung 6-36*(B + D) einen gänzlich andersartigen Aufbau zeigen.

Neben solchen sehr regelmäßig kristallinen Partikeln wird allerdings eine große Anzahl von sehr uncharakteristischen, unregelmäßig geformten Partikeln gefunden (*Abbildung 6-36*(F)). Bei den größeren Partikeln (>1 µm) handelt es sich meist um Bodenstaub, dessen Bruchkanten im Laufe des atmosphärischen Transportes soweit verloren gingen, dass diese nicht mehr zu erkennen sind. Bei kleineren Partikeln gelten die selben Überlegungen wie für Quarzpartikel, was die Unterscheidung von natürlichen Silikaten und anthropogenen Flugaschepartikeln (*Abbildung 6-36*(E)) betrifft. In *Abbildung 6-36*(C) ist ein ca. 0,7 × 0,9 µm großes Alumosilikatteilchen mit hell erscheinenden kugelförmigen Aufwachsungen (Durchmesser ≈ 100 nm) zu erkennen. An diesem Teilchen zeigt sich eine weitere Schwierigkeit bei der exakten Klassifizierung innerhalb der EPA. Während das große Teilchen klar als Alumosilikat zu identifizieren ist, zeigen die kleinen anhaftenden Partikel zusätzlich hohe Anteile an Eisen und Vanadium. Aufgrund des hohen Untergrundsignals von

Aluminium und Silizium ist in diesem Fall sehr schwer zu bestimmen, wie hoch der Gehalt der entsprechenden Elemente in den kleinen Partikeln selbst ist. Vanadium spricht fast immer

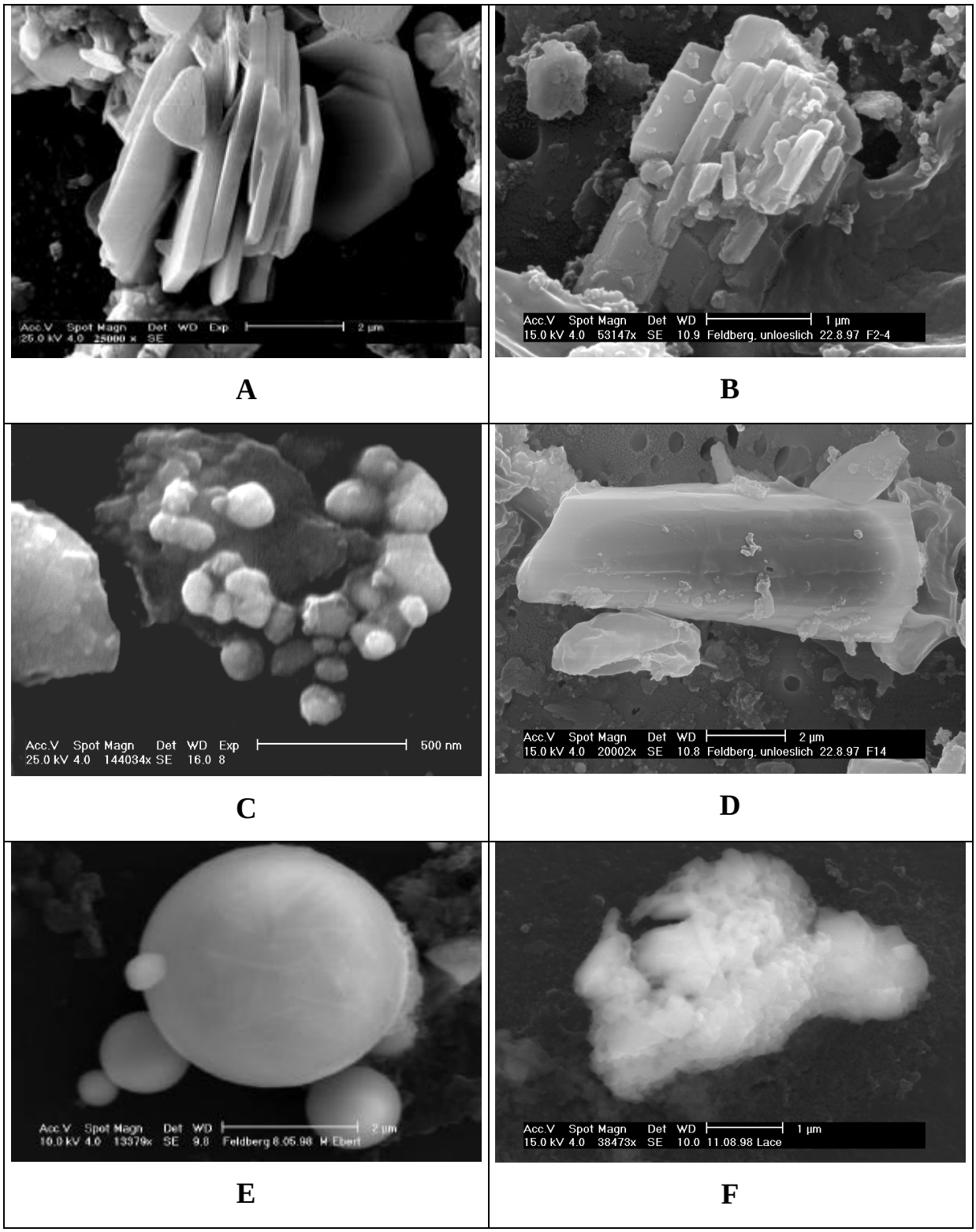

Abbildung 6-36: *SE-Bilder von Alumosilikatpartikeln: (A) Schichtsilikat; (B) Partikel mit ausgeprägten kristallinen Strukturen; (C) Alumosilikat mit hohem Vanadiumanteil; (D) Bodenstaubpartikel; (E) Flugaschekugeln; (F) unregelmäßig geformtes Partikel.*

für industrielle Schwerölverbrennung, die für über 90% der anthropogenen Vanadium-Gesamtemission in Europa verantwortlich ist. Das Partikel (*Abbildung 6-36*(C)) stammt von einer Helgolandprobe. Auf Helgoland befindet sich ein Schwerölkraftwerk, welches zur Strom- und Fernwärmeerzeugung auf der Insel genutzt wird. Schweröl wird aber auch aus Kostengründen im Schiffsverkehr als Motorbrennstoff eingesetzt, wodurch Schiffe in der Deutschen Bucht maßgeblich an den dortigen Vanadinemissionen beteiligt sind (Schulz et al., 1988; Steiger, 1991; Corbett et al., 1997).

	Silikate	
	Flugasche	Bodenstaub
Hauptelemente	O, Si	O, Si
fallweise oder als Nebenbestandteile auftretende Elemente	Na, Mg, Al, S, K, Ca, Fe	Na, Mg, Al, S, K, Ca, Fe
Durchmesser [µm]	0,1 - 3	0,5 - 25
Habitus	Kugeln mit glatter Oberfläche	teilw. unregelmäßig, teilw. kristallin mit Bruchkanten

Tabelle 6-12: *Chemische und morphologische Charakteristika von silikatischen Partikeln.*

6.3.4 Metalloxidische Partikel

Metalloxidische Partikel (*Abbildung 6-37*) wurden auf Helgoland fast nur in Form von Eisenoxidschmelzkugeln gefunden (*Abbildung 6-37*(A)). Während diese neben Eisen und Sauerstoff meist keine mit dem EDX-System detektierbaren Nebenbestandteile aufwiesen, wurden auf dem Kleinen Feldberg häufig Zn und Mn (*Abbildung 6-37*(B)) und selten Cr, Ni und Cu als Begleiter des Eisens gefunden (Hoffmann et al., 1996).

Außerdem traten unregelmäßig geformte eisenreiche Partikel (teilweise mit Schwefelanteilen) auf (*Abbildung 6-37*(E)).

Auch bei diesen Untersuchungen waren über 70 % der gefundenen eisenreichen Partikel Eisenoxidschmelzkugeln. Daraus folgt, dass der geogene Anteil der Eisenoxidpartikel sehr gering war. Dafür spricht auch die mit Hilfe der TRFA bestimmte Massenverteilung für Eisen. Diese zeigt ein Maximum der Eisenkonzentration für kleine Partikel (< 1,8 µm). Dies war nicht zu erwarten, da Eisen bei anderen Sammlungen häufig bevorzugt bei großen Partikeln gefunden wurde und geogenen Quellen zugeordnet wurde (Duce et al., 1979; Einax et al., 1994). Ähnliches gilt für Titandioxid, welches als einziges Metalloxid neben Eisenoxid