

Gesetzmäßigkeiten der geochemischen Zusammensetzung von Aerosolen unterschiedlicher Herkunft

BERND VOLAND, JENS GÖTZE, Freiberg

Veröffentlichung Nr. 2134 der Sektion Geowissenschaften an der Bergakademie Freiberg

Einleitung

Zur Charakterisierung der Spezifik von Aerosolen geochemisch unterschiedlicher Provinzen wurden eigene Untersuchungsergebnisse der Aerosole der Industrielandschaft mit denen anderer Gebiete verglichen. Es waren das Stäube aus vulkanischen Prozessen, aus Wüstengebieten und aus der Polarregion. Der Schwerpunkt lag auf den Gesetzmäßigkeiten der Elementverteilung in den Schwebstäuben.

Analytische Ergebnisse wurden durch theoretische Erkenntnisse untermauert, so daß die Anreicherungsverhältnisse aller Elemente des Periodensystems in den Aerosolen nachgewiesen bzw. vorausgesagt werden konnten.

Aerosole in der Industrielandschaft

Unter der Industrielandschaft verstehen wir die Gebiete, die durch technogene Prozesse weitgehend beeinflußt werden, wodurch der anthropogene Elementeintrag für die Aerosole eine entscheidende Rolle spielt.

Mit Hilfe mehrerer tausend Daten aus Untersuchungen der Vff. und aus der Literatur wurden Durchschnittsgehalte für die Elemente in Aerosolen der Industrielandschaft zusammengestellt. Einer besseren Vergleichbarkeit wegen wurden diese Werte auf den Clarke-Wert der Lithosphäre normiert (im folgenden als Clarke-Konzentration bezeichnet). Auf Grund einer erstmals erkannten Gesetzmäßigkeit können die Elemente in drei Gruppen gegliedert werden:

1. Elemente mit einer Anreicherung gegenüber dem Clarke-Wert: Ag, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Cr, Cs, Cu, Co, Hf, Hg, I, In, Mo, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, U, V, W, Yb, Zn;
2. Elemente mit einer Verarmung gegenüber dem Clarke-Wert: Al, Be, Ga, K, La, Mg, Na, Rb, Sc, Sr, Si, Th, Ti, Y, Zr;
3. Elemente mit Gehalten, die etwa dem Clarke-Wert entsprechen: Fe, Li, Mn, Ta.

Die Elemente der Gruppen 2 und 3, einschließlich der meisten Seltenen Erdmetalle, wurden als „lithophil“ und die angereicherten Elemente der 1. Gruppe als „aerophil“ bezeichnet. Abb. 1 zeigt den charakteristischen Verlauf einer tendenziellen Zunahme der Clarke-Konzentrationen mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode.

Theoretisch läßt sich dieser Verlauf durch zwei grundlegende Prozesse erklären. Einerseits wird die Elementverteilung durch die Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems gesteuert. Elemente, bei denen eine neue Elektronenschale oder ein neues Energieniveau besetzt wird, weisen niedrige Clarke-Konzentrationen auf. Beim Einbau von Elektronen erhöhen sich diese. Andererseits wird die Elementkonzentration durch die Emission aus technogenen Prozessen bestimmt. Teilchen anthropogener Herkunft reichern sich gegenüber geogenen

Partikeln meist in kleineren Korngrößenbereichen an und weisen dadurch höhere Verweilzeiten auf. Durch starke technogene Nutzung (Technophilie) werden einige Elemente stark konzentriert, was sich in einer fast linearen Korrelation zwischen Clarke-Konzentration und anthropogenem Interferenzfaktor widerspiegelt (Abb. 2).

Anhand der Volatilitätstemperatur (Mittelwert aus Schmelz- und Siedepunkt des jeweiligen Elementes) (MÜLLER 1982) läßt sich der Zusammenhang zwischen diesen Faktoren verdeutlichen. Der Volatilisierungs-Kondensationsprozeß spielt eine entscheidende Rolle, da viele Elemente durch Hochtemperaturprozesse in die Atmosphäre emittiert werden. Durch diese Prozesse wird die Verweilzeit und damit auch die Konzentration in der Atmosphäre bestimmt.

Die zusammenfassende Darstellung in Abb. 3 zeigt eindeutig den primären Zusammenhang zwischen der Volatilitätstemperatur und der Clarke-Konzentration der Elemente in Aerosolen der Industrielandschaft. Beide Darstellungen zeigen grundsätzlich den gleichen tendenziellen Verlauf.

Signifikant ist in Abb. 1 der Konzentrationsabfall der Elemente der VII. Hauptgruppe. Das ist damit zu erklären, daß die Gruppe der Elemente vor den Edelgasen wegen ihrer niedrigen Volatilitätstemperatur teilweise gasförmig auftreten kann (30 bis 80%) und dadurch im Feststoffanteil nicht mit erfaßt wird. Ähnlich verhält es sich mit der Gruppe der Alkalimetalle, deren Oxide ebenfalls bei geringen Temperaturen sublimieren. Bei den Elementen ${}^6\text{C}$, ${}^{16}\text{S}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{42}\text{Mo}$ und ${}^{74}\text{W}$ kommt es durch einen erhöhten technologischen Gebrauch (Technophilie $\times 10^8$) zu Maxima im Vergleich zur Volatilisierungskurve. Für Elemente, deren Gehalte in Aerosolen noch nicht bestimmt wurden, lassen sich mit Hilfe der hier erkannten Gesetzmäßigkeiten Konzentrationsbereiche voraussagen.

Neben Untersuchungen zu allgemeinen Konzentrationsverhältnissen der Elemente wurden Messungen zu zeitlichen Schwankungen und Verläufen im regionalen und Höhenprofil durchgeführt. Die untersuchten Aerosole wiesen folgende grundlegende Gesetzmäßigkeiten auf:

1. Die Korngrößenverteilung zeigt einen deutlichen jahreszeitlichen Verlauf. Durch starke Emissionen aus der Kohlefeuerung kommt es in der Heizperiode zum Konzentrationsanstieg der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$, während im Sommer ein Maximum des Grobkornanteils ($> 2 \mu\text{m}$) zu verzeichnen ist.
2. Auch der Elementeintrag ist entsprechend jahreszeitlich modifiziert. Eine klare Differenzierung fällt hier jedoch schwer, da durch den kontinentalen Staubfluß im Sommer und die Kohlefeuerung im Winter im wesentlichen die gleiche Elementpalette angereichert wird (Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Sr).
3. Die Elemente aus industriellen Prozessen und Verkehrsabgasen (Pb, Cd, Zn) zeigen keine deutliche jahreszeitliche Tendenz. Ihre Konzentrationen werden vor allem durch die jeweiligen nutzungsbedingten Emissionsmengen bestimmt. Lokal und regional beein-

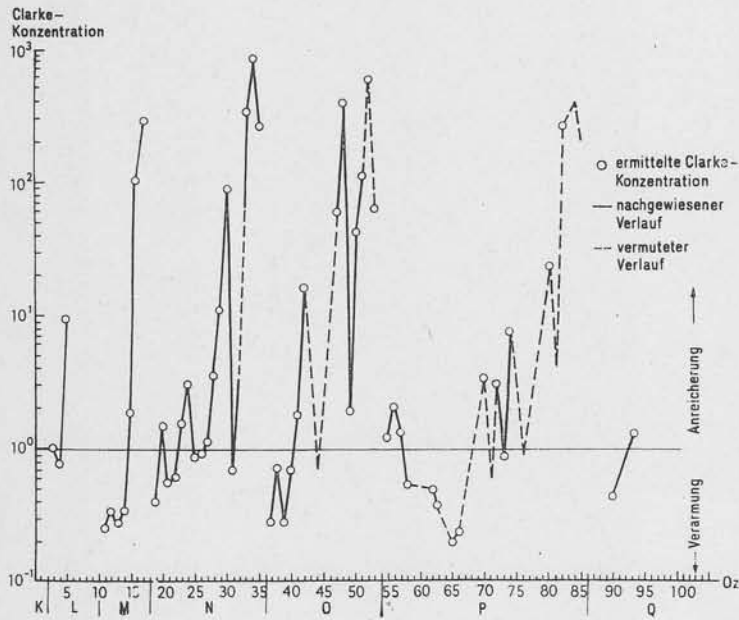


Abb. 1. Durchschnittliche Clarke-Konzentration der Elemente in Aerosolen der Industrielandschaft

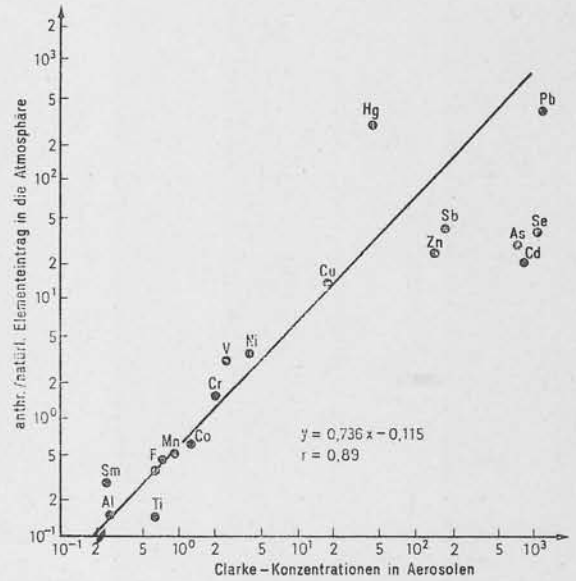


Abb. 2. Korrelationsverhältnisse des anthropogenen Interferenzfaktors zur durchschnittlichen Clarke-Konzentration der Elemente in Aerosolen der Industrielandschaft

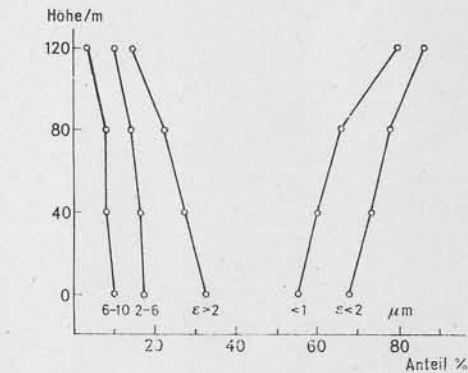
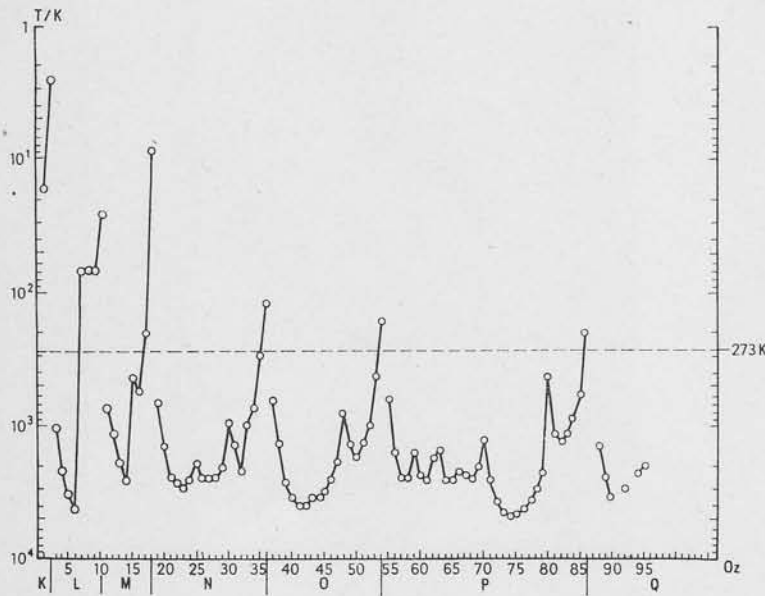


Abb. 4. Korngrößenabhängige Partikelverteilung von Aerosolen der Industrielandschaft im Höhenprofil

flüssen Großemittenten und klimatische Gegebenheiten (z. B. Hauptwindrichtung) die Konzentrationsverläufe der Elemente. Mit zunehmender Entfernung vom Emittenten ist ein geochemisch bedingtes elementspezifisches Konzentrationsgefälle zu verzeichnen.

4. Die Partikelverteilung im Höhenprofil zeigt eine deutliche Differenzierung der Fein- und Grobkornanteile (Abb. 4). Während sich die überwiegend geogenen Grobteilchen ($> 2 \mu m$) in den bodennahen Schichten konzentrieren, steigt der Gehalt der feindispersen Fraktion ($< 2 \mu m$) entsprechend den Verweilzeiten mit zunehmender Höhe. An diese Fraktion ist der Hauptanteil der anthropogenen Stoffe gebunden.

5. Der Anteil der organischen Fraktion nimmt mit zunehmender Höhe stark ab (Abb. 5) und zeigt damit einen analogen Verlauf wie die Grobfraction.

Im jahreszeitlichen Verlauf tritt während der Vegetationsperiode im Frühjahr/Sommer ein Maximum auf, das auf den verstärkten natürlichen Eintrag organischer Substanz zurückzuführen ist (Abb. 5).

6. Vergleiche von absolutem Staubgehalt und täglichen Niederschlagsmengen ergaben, daß während und nach Niederschlagsereignissen der Staubgehalt im Vergleich zum Durchschnittswert um fast eine Zehnerpotenz absinkt.

In Abb. 6 sind die wichtigsten Kenndaten der Schwebstäube in der Industrielandschaft zusammengefaßt.

Aerosole vulkanischer Herkunft

Die natürlichen Aerosole aus vulkanischen Prozessen zeigen bedeutende Gemeinsamkeiten mit den Aerosolen der Industrielandschaft. Eine zentrale Stellung nimmt auch hier der Volatilierungs-Kondensationsprozeß ein, was sich sowohl in der Elementverteilung als auch im Korngrößenspektrum widerspiegelt. KOTRA u. a. (1983) fanden im Vulkanstaub des El Chichon (Mexiko) die volatilen Elemente S, Cl, As, Se, Br, Sb, I, W und Hg im Vergleich zum gesamten klastischen Material um den Faktor 60 bis 20000 angereichert. Abb. 7 zeigt, daß die meisten Elemente in natürlichen Hochtemperaturprozessen noch stärker als durch technologische Nutzung angereichert werden. Das betrifft nicht nur die flüchtigen Elemente, sondern bezieht sich auch auf die typischen lithophilen Elemente. Das Verhältnis der Clarke-Konzentrationen in vulkanischen Stäuben zu den durchschnittlichen Clarke-Konzentrationen der Aerosole der Industrielandschaft beträgt für Na 2,72:0,25; Al 1,81:0,27; K 3,16:0,40; Ca 1,82:1,49; Rb 1,93:0,28; Sr 3,82:0,63 und Cs 3,51:1,43.

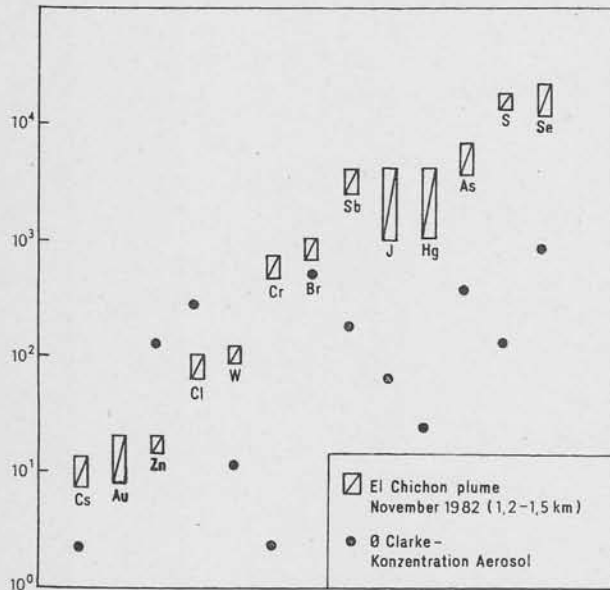


Abb. 7. Anreicherungs-faktoren relativ zur vulkanischen Asche für ausgewählte volatile Elemente von Partikeln des El Chichon Plume (nach KOTRA u. a. 1983) im Vergleich mit den durchschnittlichen Clarke-Konzentrationen in Aerosolen der Industrielandschaft. Beachte: Bei Au entspricht \varnothing -Clarke-Konzentration dem unteren Teil des Rechtecks

Tab. 1. Elementgehalte von Aerosolen der Beer-Sheva-Region (aus KUSHELEVSKY, SHANI & HACCOUN 1983) verglichen mit den Untersuchungsergebnissen von Aerosolen der Industrielandschaft

| Element | \varnothing -Gehalt Beer-Sheva, in ppm | Clarke-Konzentration Beer-Sheva | \varnothing -Gehalt Industrielandschaft, in ppm | \varnothing -Clarke-Konzentration Industrielandschaft |
|---------|--|---------------------------------|---|---|
| Si | 170000 | 0,58 | 95000 | 0,32 |
| Ca | 160000 | 5,4 | 44000 | 1,49 |
| Fe | 23000 | 0,49 | 42480 | 0,91 |
| K | 13000 | 0,52 | 9960 | 0,40 |
| S | 11000 | 23,4 | 50330 | 107 |
| Cl | 10000 | 58,8 | 49000 | 288 |
| Na | 4300 | 0,17 | 6250 | 0,25 |
| Ti | 2300 | 0,51 | 2700 | 0,6 |
| Zn | 1475 | 17,8 | 7530 | 90,8 |
| Br | 660 | 314,3 | 563 | 268 |
| Mn | 326 | 0,33 | 844 | 0,84 |
| Pb | 300 | 18,8 | 4233 | 265 |
| V | 240 | 2,7 | 138 | 1,53 |
| Rb | 109 | 0,73 | 42 | 0,28 |
| Hf | 70 | 70 | 3,1 | 3,1 |
| Ni | 62 | 1,07 | 209 | 3,6 |
| Hg | 52 | 626,5 | 2,0 | 24,1 |
| Cr | 46,5 | 0,56 | 261 | 3,14 |
| La | 34 | 1,17 | 39 | 1,34 |
| Co | 12 | 0,67 | 20,8 | 1,16 |
| Sm | 10 | 1,25 | 4,0 | 0,5 |
| Sb | 8 | 16 | 56,4 | 113 |
| Ga | 7 | 0,37 | 13,1 | 0,69 |
| Se | 5 | 0,5 | 5,6 | 0,56 |
| Lu | 3 | 3,75 | — | — |
| Ta | 2,9 | 1,16 | 2,2 | 0,88 |
| Yb | 2,8 | 8,5 | 1,1 | 3,5 |
| Cs | 2,1 | 0,57 | 5,3 | 1,43 |
| Se | 0,9 | 18 | 43 | 860 |
| Au | 0,26 | 60,5 | — | — |

Quellen hin, dagegen lassen niedrige Korrelationen (< 0,1) bei Br, Sb und Hg die Herkunft aus primären Quellen lokaler Industrie vermuten.

Aerosole arktischer Gebiete

Für die Untersuchung anthropogen und krustal relativ unbeeinflusster Aerosole bieten sich die arktischen Gebiete an. Da die Zirkulation in der arktischen Region durch die Polar-

Tab. 2. Elementgehalte im Anreicherungsmodus (0,08–2 μ m) des arktischen Sommer-Aerosols (aus LANNEFORS, HEINTZENBERG & HANSSON 1983) verglichen mit den durchschnittlichen Clarke-Konzentrationen in den Aerosolen der Industrielandschaft

| Element | Gehalt, in ng/m ³ | Clarke-Konzentration | \varnothing -Clarke-Konzentration, der Industrielandschaft |
|---------------------|------------------------------|----------------------|--|
| Schwebstaub total | 1900 | | |
| C total | 4,5 | 10 | |
| S | 99 | 110 | 107 |
| Cl (> 0,08 μ m) | 910 | 2820 | 288 |
| K (nichtmarin) | 2,6 | 0,05 | 0,40 |
| Ca (nichtmarin) | 2,7 | 0,05 | 1,49 |
| Ti | 0,16 | 0,02 | 0,6 |
| Fe | 1,1 | 0,01 | 0,91 |
| Ni | < 0,058 | < 0,5 | 3,6 |
| Cu | 0,041 | 0,4 | 11,25 |
| Zn | 0,14 | 0,85 | 90,8 |
| Pb | 0,14 | 4,4 | 265 |

front von anderen abgegrenzt ist, bleiben die Aerosole vor allem im Sommer ziemlich unbeeinflusst von anthropogenem Eintrag und können als reales Untergrund-Aerosol betrachtet werden. Im Winter verschiebt sich die Polarfront weiter nach Süden, so daß ein stärkerer Einfluß durch europäische Luftmassen eintritt. LANNEFORS, HEINTZENBERG & HANSSON (1983) untersuchten die Zusammensetzung arktischer Sommer-Aerosole. Für einige wichtige Elemente sind die Ergebnisse in Tab. 2 zusammengestellt und mit Gehalten unserer Gebiete verglichen. Es zeigt sich, daß nicht nur die absoluten Gehalte in den arktischen Gebieten weit unter den mitteleuropäischen Werten liegen, auch in der Relation zueinander sind deutliche Verschiebungen festzustellen. So repräsentiert das Cl in den arktischen Aerosolen mit fast 50% den Hauptelementanteil. LANNEFORS, HEINTZENBERG & HANSSON (1983) nennen drei maßgebliche Einflußfaktoren für die arktische Aerosolbildung. Zunächst können menschliche Siedlungen als Quellen für Kondensationskerne dienen. Der Eintrag der Elemente Cl, K und Ca erfolgt vorwiegend aus dem See-Spray, und als Indikatoren für den sogenannten „long-range transport“ aus Mitteleuropa gelten vor allem die Elemente C, S, Ni, Cu, Zn und Pb. Diese Verunreinigungsindikatoren liegen in den Wintermonaten um eine Größenordnung höher als im Sommer.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, durch den Vergleich der Aerosole unterschiedlicher geochemischer Provinzen den Entstehungsmechanismus der Schwebstäube weiter zu klären. Die Aerosole werden durch zahlreiche Faktoren beeinflusst und stellen deshalb ein sehr komplexes Material dar. Für bestimmte Gebiete ergaben sich spezifische Hauptmechanismen der Aerosolbildung. So spielt für die Stäube der Industrielandschaft und aus vulkanischen Prozessen der Volatilisierung-Kondensationsprozeß die entscheidende Rolle, die Anreicherung der Elemente in Wüstengebieten erfolgt überwiegend durch den Eintrag krustalen Materials, und in der arktischen Region bestimmen vor allem See-Aerosole und Elemente des „long-range transport“ aus Mitteleuropa die Charakteristik der Schwebstäube. Durch die Kenntnis dieser Prozesse lassen sich Rückschlüsse auf bestimmte Emissionsquellen ziehen. Für die Industrielandschaft wurde ein theoretisches Modell der Aerosolbildung geschaffen und durch eigene Untersuchungsergebnisse belegt. Neben diesen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten konnten Haupttendenzen in der zeitlichen und räumlichen Veränderlichkeit der Aerosol-Zusammensetzung nachgewiesen werden.

Резюме

Целью работы явилось дальнейшее выяснение механизма возникновения аэрозолей в различных геохимических провинциях. Было установлено, что аэрозоли находятся под

воздействием многих факторов и являются поэтому сложным материалом. Определенные районы характеризуются специфическими вариантами возникновения аэрозолей. Главную роль в формировании аэрозолей промышленных районов и районов с вулканической деятельностью играют процессы испарения и конденсации. Обогащение элементов в пустынных областях происходит за счет привноса материала разрушения земной коры. В Арктике характер аэрозолей определяют, главным образом, морские аэрозоли и элементы „длительного переноса“ из центрально-европейских районов. Знание этих процессов позволяет выявлять источники эмиссии. Для промышленных центров была создана теоретическая модель возникновения аэрозолей, которая была подтверждена результатами исследований автора. Кроме этих общих закономерностей были выявлены главные тенденции изменчивости состава аэрозолей во времени и в пространстве.

Summary

Aim of this work was to explain the mechanism of aerosol-formation by comparing dust from various geochemical provinces. It became obvious, that because of the influence of many factors aerosols are composed very complexly. For particulare areas special aerosol-formation processes were found.

For dusts of industrial regions and volcanic processes the volatilisation-condensation process plays an important role. The enrichment of elements in desert aerosols occurs through inflow of crustal material and in the arctic region especially seaspray and elements of the "long-range transport" from Europe influence to composition of aerosols. Knowledge of these processes allows to identify emission sources.

For industrial areas a theoretic model of aerosol-formation was developed, which was proved to be relevant by own investigation results. Beyond these common laws tendencies in temporal and spatial variability of aerosol composition were found.

Literatur

- KOTRA, J. P. u. a.: El Chichon — Composition of plume gases and particles. — Science, Washington 222 (1983) 4627, S. 1018—1021
- KUSHELEVSKY, A.; SHANI, G.; HACCOUN, A.: Effect of meteorologic conditions on total suspended particulate (TSP) levels and elemental concentration of aerosols in a semiarid zone (Beer-Sheva, Israel). — Tellus, Stockholm 35 B (1983) 1, S. 55—64
- LANNEFORS, H.; HEINTZENBERG, J.; HANSSON, H. C.: A comprehensive study of physical and chemical parameters of the arctic summer aerosol; results from the Swedish expedition Ymer-80. — Tellus, Stockholm 35 B (1983) 1, S. 40—54
- MÜLLER, J.: Größenverteilung und atmosphärische Verweilzeit von schwebstaubgebundenen Stoffen. — VDI-Ber. 429 Schwebstoffe und Stäube — analytische und technische Aspekte, Düsseldorf (1982) S. 231—234