

# Messung klimarelevanter optischer Eigenschaften von Mineralstaub im Labor

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von  
Dipl.–Met. Marlen Vragel  
aus Löbau

Tag der mündlichen Prüfung:

27. 11. 2009

Referent:

Prof. Dr. Christoph Kottmeier

Korreferent:

Prof. Dr. Thomas Leisner



## **Kurzzusammenfassung**

Aufgrund seines hohen Massenanteiles in der Atmosphäre spielt Mineralstaubaerosol eine wichtige Rolle im Klimasystem. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften zweier natürlicher Wüstenstäube in einer Aerosolkammer am Karlsruher Institut für Technologie untersucht. Für die Streulichtmessungen kam ein integrierendes Nephelometer zum Einsatz. Die Korrektur der systematischen Nephelometerfehler wurde experimentell und numerisch untersucht. Demnach dürfen die Streukoeffizienten von submikrometergroßen, asphärischen, natürlichen Mineralstaubpartikeln mit der Mie-Theorie korrigiert werden. Zur Absorptionsbestimmung aus Extinktions- und Streulichtmessungen eignet sich das Nephelometer jedoch nicht. Die Absorption sollte stattdessen direkt, zum Beispiel fotoakustisch, gemessen werden. Die Streukoeffizienten sind in diesem Fall über die Extinktions- und Absorptionskoeffizienten messtechnisch zugänglich. Anhand selbst synthetisierter, asphärischer, monodisperser Hämatitpartikel wurde nachgewiesen, dass die Partikelform zwar zum spektralen Extinktionsverhalten beiträgt. Die Extinktionsspektren submikrometergroßer Partikel, einschließlich Mineralstaub, können dennoch mit der Mie-Theorie behandelt werden. Mittels zweier Näherungsmethoden wurde der Eisenoxidgehalt der Mineralstaubpartikel eingegrenzt. Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften beider Stäube aus verschiedenen geografischen Regionen sind auf Unterschiede im Eisenoxidgehalt zurückzuführen. Die realistischen Hämatitgehalte erlauben nun die Berechnung realistischer effektiver Brechungsindizes. In Klimamodellen angewendet, gestatten diese die genauere Berechnung der Absorption solarer Strahlung an Mineralstaub. Dies ermöglicht letztendlich Aussagen über den von Mineralstaub verursachten Strahlungseffekt.

## **Abstract**

Mineral dust plays an important role in the climate system because of its high mass fraction in the atmosphere. Within the framework of this PhD thesis the optical properties of two natural desert dusts were investigated in an aerosol chamber at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). For light scattering measurements an integrating nephelometer was employed. The correction of the systematic nephelometer errors was investigated experimentally and numerically. Thus, the scattering coefficients of submicrometer-sized, aspherical, natural mineral dust particles

---

may be corrected using Mie theory. However, the nephelometer is not suitable for the determination of absorption from extinction and light scattering measurements. Instead, the absorption should be measured in a direct way, for example photoacoustically. In this case the scattering coefficients are metrologically available using measured extinction and absorption coefficients. By means of synthesized, aspherical, monodisperse hematite particles it was demonstrated, that indeed the particle shape contributes to the spectral extinction behaviour. Nevertheless, the extinction spectra of submicrometer-sized particles, including mineral dust, may be treated with Mie theory. Using two approximation methods the iron oxide content of the mineral dust particles was enclosed. The different absorption properties of both dusts from different geographic regions were attributed to distinctions in iron oxide content. Now, the realistic hematite contents permit the calculation of realistic effective refractive indices. Applied in climate models, these effective refractive indices permit a more accurate computation of the absorption of solar radiation on mineral dust. Eventually, this enables conclusions about the radiative effect caused by mineral dust.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Mineralstaub in der Atmosphäre . . . . .	1
1.2	Stand der Forschung . . . . .	2
1.3	Ziele und Aufbau der Arbeit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Lichtstreuung und -absorption an kleinen Partikeln . . . . .	7
2.1.1	Mie-Theorie . . . . .	8
2.1.2	Wirkungsquerschnitte und Effizienzen . . . . .	11
2.1.3	Komplexer Brechungsindex . . . . .	14
2.1.4	Effektiv-Medium-Approximationen . . . . .	15
2.2	Numerische Lösung des Streuproblems . . . . .	20
2.3	Größenverteilung . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Synthetische Hämatitpartikel</b>	<b>23</b>
3.1	Herstellung der Eisenoxidpartikel . . . . .	24
3.2	Bildung und Wachstum . . . . .	26
3.3	Morphologie der Partikel . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Instrumentierung und experimentelle Vorgehensweise</b>	<b>29</b>
4.1	Laboraufbau . . . . .	29
4.2	Aerosolkammer NAUA . . . . .	29
4.3	Instrumentierung . . . . .	31
4.3.1	Extinktionsspektrometer LOPES . . . . .	32
4.3.2	Integrierendes Nephelometer . . . . .	33
4.3.3	Fotoakustisches Spektrometer MuWaPAS . . . . .	34
4.3.4	Aerosolcharakterisierung . . . . .	35

4.4	Experimentelle Vorgehensweise . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Nephelometerkorrektur</b>	<b>39</b>
5.1	Systematische Fehler des Nephelometers . . . . .	39
5.1.1	Winkel- und Lampenfehler . . . . .	40
5.1.2	Numerische Bestimmung der Nephelometerkorrektur . . . . .	42
5.2	Sensitivität der Korrektur auf den Brechungsindex und die Größen- verteilung . . . . .	44
5.3	Experimente zur Größenabhängigkeit . . . . .	48
5.4	Experimente zur Formabhängigkeit . . . . .	51
5.4.1	Quarzglaskugeln . . . . .	52
5.4.2	Quarzsplitter . . . . .	58
5.4.3	Hämatitpartikel . . . . .	65
5.5	Zusammenfassung des Nephelometerkorrektur-Kapitels . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Hämatitexperimente</b>	<b>69</b>
6.1	Größenverteilungen und massenspezifische Extinktionsquerschnitte . .	69
6.2	Ableitung der Größenverteilungsparameter aus den Extinktionsspektren	71
6.2.1	Hämatitkugeln . . . . .	75
6.2.2	Hämatitsphäroide AV2 . . . . .	78
6.2.3	Hämatitsphäroide AV3 . . . . .	78
6.2.4	Hämatitpseudokuben . . . . .	81
6.3	Aufgliederung der Extinktion in Absorption und Streuung . . . . .	83
6.4	Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Extinktionsspektren . . .	84
6.5	Gemessene und modellierte Einfachstreueralbedo . . . . .	93
6.6	Agglomerate . . . . .	97
6.7	Zusammenfassung des Hämatitexperimente-Kapitels . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Mineralstaubexperimente</b>	<b>111</b>
7.1	Einführung . . . . .	111
7.1.1	Eintrag von Staub in die Atmosphäre . . . . .	111
7.1.2	Mineralogie des Mineralstaubes und Strahlungsantrieb . . . . .	112
7.1.3	Brechungsindex von natürlichen Mineralstäuben . . . . .	113
7.2	Verwendete Sandproben und mineralogische Zusammensetzung . . . . .	115
7.2.1	Geografische Herkunft der Bodenproben . . . . .	115

7.2.2	Mineralogische Analyse der Proben mit XRD . . . . .	116
7.2.3	Chemische Analyse der Proben mit XRF . . . . .	119
7.3	Vorgehensweise bei der Nephelometerkorrektur . . . . .	120
7.4	Einfachstreueralbedo und Absorption . . . . .	123
7.5	Schätzung des Hämatitgehaltes mit Effektiv-Medium-Approximationen	125
7.6	Zusammenfassung des Mineralstaubexperimente-Kapitels . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	139
8.2	Ausblick . . . . .	143
	<b>Abkürzungen</b>	<b>145</b>
	<b>Formelzeichen und Symbole</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Dank</b>	<b>163</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Mineralstaub in der Atmosphäre

Mit 1,5 Gigatonnen Masseneintrag pro Jahr stellt Mineralstaub nach Seesalzaerosol den größten Anteil an natürlichem atmosphärischen Aerosol dar (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Die Hauptquellgebiete von Mineralstaub befinden sich in den großen Wüstenregionen der Erde. Effektive Staubquellen sind zum Beispiel die Sahara beziehungsweise der Sahel oder die Wüste Gobi in China. Die größte Punktquelle für Mineralstaub ist die Bodélé Depression im Tschad (WASHINGTON et al., 2006). Diesen Quellgebieten ist gemein, dass sie erdgeschichtlich noch recht jung sind (PROSPERO et al., 2002) und ein ausgeprägtes Relief aufweisen. Sie besitzen deshalb einen hohen Anteil kleiner Sandpartikel und bieten eine große Angriffsfläche für Erosion. Verwitterungsprozesse lösen aus Fels und Boden Partikel heraus, die aufgewirbelt und mit dem Wind transportiert werden können. In fünf bis zehn Kilometern Höhe formiert sich zeitweise eine Saharastaubfahne, die nach vier bis sechs Tagen Transportzeit über den Atlantik sogar den amerikanischen Kontinent erreichen kann.

Der geometrische Durchmesser von atmosphärischen Staubpartikeln liegt im Bereich von 200 nm bis einigen Hundert Mikrometern, wobei derart große Partikel noch in Quellennähe sedimentieren. Die wichtigsten mineralogischen Bestandteile in natürlichen Mineralstäuben sind Silikatverbindungen, zum Beispiel Quarz. Darüber hinaus sind Carbonate und eisenhaltige Mineralien, wie zum Beispiel Hämatit und Goethit, enthalten. Die genaue Zusammensetzung variiert dabei je nach geografischer Herkunft und Jahreszeit. Bedingt durch den hohen Massenanteil und die mehrtägige Verweildauer in der Atmosphäre (ANSMANN et al., 2009; REID et al., 2002) trägt Mineralstaub über verschiedene Prozesse signifikant zur globalen Strahlungsbilanz bei. Die konkreten Einflüsse des Staubes auf das Klima sind jedoch noch weitgehend unbekannt (SOLOMON et al., 2007) und werden unter anderem am Institut

für Meteorologie und Klimaforschung des Karlsruher Instituts für Technologie detailliert untersucht. In Wolkentröpfchen oder Eiskristallen eingebunden, verändern Staubpartikel indirekt den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre, indem sie die Wolkeneigenschaften modifizieren (LAFON et al., 2004; LESINS et al., 2002; WURZLER et al., 2000; HAYWOOD UND BOUCHER, 2000). Eine direkte Beeinflussung des Klimas geschieht durch Streuung und Absorption des eingestrahltten Sonnenlichtes und der terrestrischen Ausstrahlung an den Mineralstaubpartikeln. Besonders die Größe und Form der Partikel sowie deren mineralogische Zusammensetzung, welche sich im Brechungsindex ausdrückt, bedingen auf der Partikelebene die optischen Eigenschaften von Stäuben. Zu den wichtigsten optischen Eigenschaften zählen der spektrale Extinktionskoeffizient, die Einfachstreueralbedo und die winkelabhängige Streufunktion. Aus diesen und anderen Eingangsgrößen, wie der Höhe der Staubschicht, ihrer räumliche Ausdehnung, dem Sonnenzenitwinkel sowie der lokalen Erdoberflächenalbedo, kann mit Hilfe von Strahlungstransportmodellen der direkte Strahlungsantrieb, das heißt die Änderung der Netto-Strahlungsflussdichte an der Tropopause, numerisch abgeschätzt werden. FORSTER et al. (2007) geben als globales und jährliches Mittel des direkten Strahlungsantriebes  $-0,56$  bis  $0,1 \text{ W m}^{-2}$  an. Mineralstaub kann also sowohl einen kühlenden als auch einen erwärmenden Effekt auf die untere Atmosphäre ausüben. Aufgrund der irregulären Partikelform können die optischen Aerosoleigenschaften mit numerischen Methoden nicht hinreichend genau beschrieben werden, weswegen experimentellen Messungen eine hohe Priorität zukommt.

## 1.2 Stand der Forschung

### Absorptionsvermögen des Mineralstaubes

Die Absorption von solarer und terrestrischer Strahlung durch Mineralstaub stellt einen Energieeintrag in die Atmosphäre dar. Aus diesem Grund ist der direkte Strahlungsantrieb von Mineralstaub sensitiv auf das Absorptionsvermögen der Stäube (HANSEN et al., 1997). Strahlung wird beim Durchgang durch eine atmosphärische Staubschicht durch Absorption und Streuung abgeschwächt. Man spricht hier von Extinktion (engl. extinction = Auslöschung). Der relative Anteil der Streuung an der Extinktion wird als Einfachstreueralbedo bezeichnet. Bei bekannter Einfachstreu-

albedo erschließt sich also der Absorptionsanteil über

$$\text{Absorptionsanteil} = 1 - \text{Einfachstreualbedo} . \quad (1.1)$$

Die Einfachstreualbedo kann aus bodengebundenen und satellitengestützten Fernerkundungsmessungen abgeleitet werden. Für die Wellenlänge  $\lambda = 500$  nm fanden FOUQUART et al. (1986) den Wert 0,95 und CATTRALL UND CARDER (2003) den Wert  $0,94 \pm 0,02$ . Die Einfachstreualbedo an  $\lambda = 550$  nm geben CATTRALL UND CARDER (2003), KAUFMAN et al. (2001) und TANRÉ et al. (2003) mit  $0,97 \pm 0,02$  an. Die in den Staubmodellen berechneten Einfachstreualbedos sind dagegen deutlich geringer (CATTRALL UND CARDER, 2003). Beispielsweise erhalten TEGEN UND LACIS (1996) und WEAVER et al. (2002) an  $\lambda = 500$  nm einen Wert von 0,86. DUBOVIK et al. (2002) fassen die Einfachstreualbedos verschiedener Modellstudien mit 0,63 bis 0,87 zusammen. In den Modellen wird die Einfachstreualbedo auf der Grundlage von Brechungsindizes berechnet. Diese haben PATTERSON et al. (1977) für Saharastaub im sichtbaren Spektralbereich gemessen. Der das Absorptionsvermögen von Staub bestimmende Imaginärteil scheint darin jedoch zu hoch (BALKANSKI et al., 2007). Das Ableiten der optischen Konstanten aus Fernerkundungsdaten erfordert die Lösung des inversen Streuproblems. Brechungsindizes für Mineralstaub ergeben sich auch durch das geeignete Mischen der optischen Konstanten einzelner Mineralien (SOKOLIK UND TOON, 1999). In dieser Arbeit wurden reproduzierbare, systematische Labormessungen der Absorption und der Extinktion durchgeführt. Die in den Staubmodellen benötigten spektralen Brechungsindizes können aus diesen Datensätzen ermittelt werden. Auf Basis des gemessenen spektralen Absorptionsverlaufes lässt sich der Hämatitgehalt von Staubproben unterschiedlicher geografischer Herkunft eingrenzen. Dies erlaubt eine realitätsnahe Mischung der optischen Konstanten aus den Brechungsindizes einzelner Mineralien.

## Korrektur der Nephelometer-Streukoeffizienten

Die wellenlängenabhängige Lichtstreuung an Aerosolpartikeln kann mit einem integrierenden Nephelometer (Fa. TSI) an drei Wellenlängen gemessen werden ( $\lambda = 450$ , 550 und 700 nm). Das Nephelometer besitzt zwei systematische Fehlerquellen: einen Winkel- und einen Lampenfehler (ANDERSON et al., 1996 und ANDERSON UND

OGREN, 1998). Aus diesem Grund bedürfen die gemessenen Streukoeffizienten einer Korrektur. ANDERSON UND OGREN (1998) entwickelten eine Parametrisierung der Winkelkorrektur, die auf der Wellenlängenabhängigkeit der gemessenen Streukoeffizienten basiert. Die mit der Mie-Theorie berechneten Korrekturfaktoren sind limitiert auf ein Brechungsindex-Intervall von 1,42 bis 1,52 (Realteil) und von 0 bis 0,01 (Imaginärteil). Die Nephelometerkorrektur nach Anderson ist somit nicht auf Mineralstaub-, Latex- und Hämatitpartikel anwendbar, deren komplexe Brechungsindizes teilweise außerhalb dieser Intervalle liegen. Zudem gilt die Anderson-Korrektur nur für kugelförmige Partikel. Eine zweite Nephelometerkorrekturmethode besteht darin, Mie-Rechnungen mit einer bekannten Partikelgrößenverteilung und bekanntem Brechungsindex durchzuführen (LI et al., 1996; auch MOOSMÜLLER UND ARNOTT, 2003). Auch bei dieser Methode werden kugelförmige Partikel zugrunde gelegt. Der Einfluss einer asphärischen Partikelform auf die Winkelkorrektur wurde von QUIRANTES et al. (2008) am Beispiel von Sphäroiden numerisch untersucht. In der Literatur findet sich keine Studie über die Nephelometerkorrektur an irregulär geformten Partikeln, zu denen Mineralstaubpartikel zählen. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der asphärischen Partikelform auf die Nephelometerkorrektur experimentell und numerisch untersucht.

### 1.3 Ziele und Aufbau der Arbeit

Am IMK-AAF, dem Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Bereich Atmosphärische Aerosolforschung, können die optischen Eigenschaften von dispergierten Sandproben in einer Aerosolkammer reproduzierbar untersucht werden. Dafür steht ein umfangreiches Instrumentarium zur optischen und mikrophysikalischen Charakterisierung des Aerosols zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer Aerosolkammer die spektralen Extinktionskoeffizienten, die Streukoeffizienten und die Absorptionskoeffizienten zweier Mineralstäube sowie folgender Modellaerosole vermessen: Latex- und Quarzglas-Kügelchen, Quarzsplitter und synthetische Hämatitpartikel verschiedener Größe und Form. Die Untersuchungen erstrecken sich auf den Spektralbereich zwischen 200 und 1064 nm. Aus Extinktion und Streuung beziehungsweise Absorption errechnet sich die Einfachstreualbedo (siehe Gleichung 2.28), die ein Maß für den direkten Strahlungsantrieb des Staubes darstellt.

Wegen der irregulären Form natürlicher Mineralstaubpartikel und den damit einhergehenden Schwierigkeiten bei der numerischen Berechnung der optischen Eigenschaften ist deren experimentelle Bestimmung umso bedeutsamer. In dieser Arbeit werden die Messergebnisse zweier ausgewählter Sandproben vorgestellt. Vor dem Hintergrund, dass Eisenoxide im Mineralstaubaerosol hauptverantwortlich für die Absorption sind und deshalb die Absorption in Richtung UV-Wellenlängen ansteigt (ALFARO et al., 2004; LAFON et al., 2006), liegt ein besonderes Augenmerk auf der Absorptionsmessung an luftgetragenen Staubpartikeln. Die Absorptionsmessungen dienen dem Ziel, den Hämatitgehalt der beiden Mineralstäube einzugrenzen. Dafür werden zwei gängige Effektiv-Medium-Approximationen genutzt, mit denen der effektive Brechungsindex der intern gemischten Mineralstäube abgeschätzt wird. Vergleiche zwischen berechneten und gemessenen Absorptionsquerschnitten geben so Aufschluss über den Hämatitgehalt der Stäube.

Als Instrument für die Messung des an Mineralstaubpartikeln gestreuten sichtbaren Lichtes dient ein kommerziell verfügbares integrierendes Nephelometer (Fa. TSI). Aus konstruktionstechnischen Gründen sind die Streulichtmessungen mit zwei systematischen Fehlern behaftet, welche von der Partikelgröße und möglicherweise auch von der Partikelform abhängig sind. Im Zusammenhang mit irregulär geformten Mineralstaubpartikeln ergibt sich daraus die Frage, inwieweit die gemessenen fehlerbehafteten Streukoeffizienten korrigiert werden können. Wegen der individuellen Form der Staubpartikel ist man auf eine vereinfachende Korrekturmethode für das gesamte Streuensembel angewiesen. Es wird untersucht, welche Unsicherheitsquellen die Streukorrektur mit sich bringt. Dies mündet in die Frage, wie groß der Unsicherheitsbereich ist, in dem die Einfachstreueralbedo von Mineralstaub experimentell bestimmt werden kann. Um zwischen erwärmendem und abkühlendem Effekt unterscheiden zu können, sollte der Fehler möglichst gering sein.

Bevor die Nephelometerkorrektur auf irregulär geformte, natürliche Mineralstaubpartikel angewendet werden kann, wird sie an einfacheren Modellaerosolen erprobt: Die Abhängigkeit der Nephelometerkorrektur von der Partikelgröße wird durch systematische Laborversuche mit monodispersen Latexkügelchen der Durchmesser 125, 200, 300, 500 und 800 nm untersucht. Die Abhängigkeit von der Partikelform wird

durch Experimente mit runden, monodispersen Quarzglas-Kugeln in Gegenüberstellung mit polydispersen Quarzsplittern überprüft. Gesplitterte Aerosolpartikel haben jedoch den Nachteil, dass ihre geometrische Form nicht exakt bestimmbar ist. Aus diesem Grund soll die Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur an eigens hergestellten synthetischen, monodispersen Hämatitpartikeln – namentlich Kugeln, Sphäroide und Pseudokuben – untersucht werden. Die definierten Formen erlauben zudem die numerische Berechnung der winkelabhängigen Streufunktionen.

Neben der Nephelometerthematik verfolgt diese Arbeit das Ziel, die optischen Eigenschaften der verschieden geformten Hämatitpartikel aufzuzeigen. Dies ist relevant, da Hämatit ein Bestandteil natürlicher Mineralstäube ist und somit auch zu deren optischen Verhalten beiträgt. Es wird überprüft, ob die gemessenen spektralen Extinktionsverläufe mit der Mie-Theorie, das heißt unter Annahme der simplen Kugelform, wiedergegeben werden können. Weiterhin wird untersucht, ob Unterschiede zwischen den spektralen Extinktionsverläufen der einzelnen Hämatitpartikelformen mit dem Einfluss der Partikelgröße oder -form zu erklären sind.

Nach der Behandlung der physikalischen Grundlagen in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die Herstellung und die Morphologie der synthetischen Hämatitpartikel beschrieben. Im vierten Kapitel werden die experimentellen Aufbauten und die Instrumentierung vorgestellt. Das fünfte Kapitel ist dem Nephelometer und dessen systematischen Messfehlern gewidmet. Anhand verschiedener Modellaerosole wird die Größen- und Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur erarbeitet. Kapitel 6 behandelt die optischen Eigenschaften der Hämatitpartikel. Die zuvor eingehend untersuchte Nephelometerkorrektur wird in Kapitel 7 auf Streulichtmessungen von Mineralstaub angewendet. Es wird der Versuch unternommen, mit Hilfe zweier Effektiv-Medium-Approximationen den Hämatitgehalt der Stäube zu ermitteln.

## 2 Physikalische Grundlagen

Partikel wechselwirken mit einfallender elektromagnetischer Strahlung über Absorption und Streuung. Die durch diese Wechselwirkungen auftretende Abschwächung eines Strahlenbündels wird als Extinktion bezeichnet. Streuung ist der Oberbegriff für Reflexion, Beugung und Brechung.

### 2.1 Lichtstreuung und -absorption an kleinen Partikeln

Zur Veranschaulichung der Lichtstreuung an einem isotropen Einzelpartikel kann dessen Oberfläche in infinitesimal kleine Flächenelemente zerlegt werden. Trifft eine ebene elektromagnetische Welle auf das Partikel, wird in jedem Oberflächenelement ein Dipolmoment  $\vec{M}$  induziert. Es ist parallel zum elektrischen Feld  $\vec{E}$  der einfallenden Wellenfront gerichtet und führt mit gleicher Frequenz eine erzwungene Schwingung aus. Amplitude und Phase des induzierten Dipolfeldes hängen von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab sowie von der Polarisierbarkeit des Partikelmaterials, das heißt vom Brechungsindex. Es werden Kugelwellen in den Raum abgestrahlt, deren Superposition an einem Aufpunkt als sogenannte Sekundärstrahlung, als Streulicht, beobachtet wird. Die Phasenrelationen der aus verschiedenen Oberflächenelementen stammenden Teilwellen variieren mit dem Streuwinkel  $\Theta$  und hängen von Größe und Form des Partikels ab. Liegen Partikeldurchmesser und Wellenlänge in der gleichen Größenordnung, spricht man von Mie-Streuung. Nach obigem Modell entstehen viele sich überlagernde Sekundärwellen, deren Phasenbeziehung stark vom Streuwinkel  $\Theta$  abhängt. Ist der Partikeldurchmesser sehr viel kleiner als die Wellenlänge, so ist für jeden beliebigen Zeitpunkt der Feldvektor  $\vec{E}$  der anregenden Welle über die Ausdehnung des Partikels quasi konstant. Man spricht deshalb in diesem Fall vom quasistatischen Grenzfall der Mie-Theorie. Von einem beliebigen Punkt im

Fernfeld aus betrachtet, schwingen alle Teilwellen in Phase. Das Streuverhalten des Partikels ist somit analog zu dem eines Dipols, was als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Die Rayleigh-Streuung ist ein Spezialfall der Mie-Streuung und findet in der Atmosphäre auch an Luftmolekülen statt. Die Streuintensität ist proportional zur vierten Potenz der Strahlungsfrequenz, was das Himmelsblau und die Rotfärbung bei Sonnenauf- und -untergang erklärt. Ist der Partikeldurchmesser sehr viel größer als die Wellenlänge, ergeben sich die Gesetze der geometrischen Optik. Zusammengefasst hängt die Phasenbeziehung der Teilwellen und damit die Phasen- oder Streufunktion von  $\Theta$  ab, der Partikelgröße, der Partikelform, bei nicht runden Partikeln auch ihrer Orientierung sowie dem komplexen Brechungsindex des Partikelmaterials und der Vakuumwellenlänge  $\lambda_0$  des einfallenden Lichtes.

### 2.1.1 Mie-Theorie

Das elektrische Feld  $\vec{E}$  und das magnetische Feld  $\vec{H}$  innerhalb und außerhalb eines Partikels können durch die Lösung der vier Maxwell-Gleichungen bestimmt werden. Analytisch gelingt dies jedoch nur für die Randbedingung der Kugelform. Die Kugel ist dabei optisch homogen und nicht leitend. Die analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen für eine Kugel wurde erstmals 1905 von Gustav Mie durchgeführt, weshalb die Lösung als Mie-Theorie bezeichnet wird (MIE, 1908). Eine moderne Form der Lösung sieht vor, die einfallende elektromagnetische Welle

$$\begin{aligned}\vec{E}_i(\vec{x}, t) &= \vec{E}_0 \exp(j(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_0 t)), \\ \vec{H}_i(\vec{x}, t) &= \vec{H}_0 \exp(j(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_0 t))\end{aligned}\tag{2.1}$$

(worin  $\vec{x}$  den Ort bedeutet,  $t$  die Zeit,  $\vec{k}$  den Wellenvektor und  $\omega_0$  die Kreisfrequenz) und die gestreute elektromagnetische Welle  $\vec{E}_{sca}(\vec{x}, t)$ ,  $\vec{H}_{sca}(\vec{x}, t)$  in Kugelwellenfunktionen zu entwickeln. Dabei ergeben sich zwei Reihenentwicklungskoeffizienten der Einfallswelle und zwei Reihenentwicklungskoeffizienten der Streuwelle (Streukoeffizienten). Diese sind über die sogenannten Mie-Koeffizienten  $a_q$  und  $b_q$  mathematisch verbunden ( $q$  symbolisiert die Dipolanzahl). Die Mie-Koeffizienten hängen vom komplexen Brechungsindex des Partikelmaterials und vom Größenparameter

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}\tag{2.2}$$

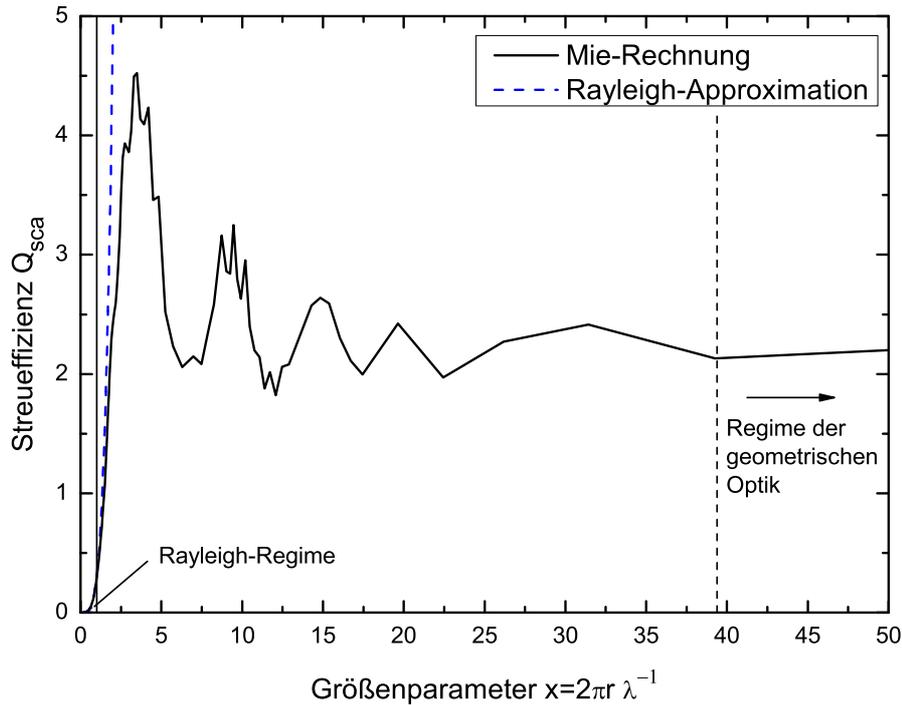
ab, wobei  $r$  den Partikelradius beschreibt. Die optischen Wirkungsquerschnitte beschreiben das Verhältnis zwischen der vom Partikel gestreuten oder absorbierten Leistung und der Intensität der Einfallswelle. Werden die optischen Wirkungsquerschnitte durch die reihenentwickelten Einfalls- und Streuwellen ausgedrückt und durch den geometrischen Partikelquerschnitt  $G$  dividiert, ergeben sich daraus die Extinktions-, Streu- und Absorptionseffizienzen  $Q$  zu

$$Q_{ext} = \frac{2\pi}{Gk^2} \sum_q (2q+1) \operatorname{Re}(a_q + b_q), \quad (2.3)$$

$$Q_{sca} = \frac{2\pi}{Gk^2} \sum_q (2q+1) (|a_q|^2 + |b_q|^2),$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}.$$

Gleichung 2.3 verbindet die optischen Effizienzen mit dem Brechungsindex und dem Größenparameter des Partikels.



**Abbildung 2.1:** Streueffizienz in Abhängigkeit des Größenparameters für ein kugelförmiges 500 nm großes Partikel. Der Realteil des Brechungsindex liegt konstant bei 1,59, der Imaginärteil bei 0. Mie-Rechnung (*schwarz*) und Rayleigh-Approximation (*blau*).

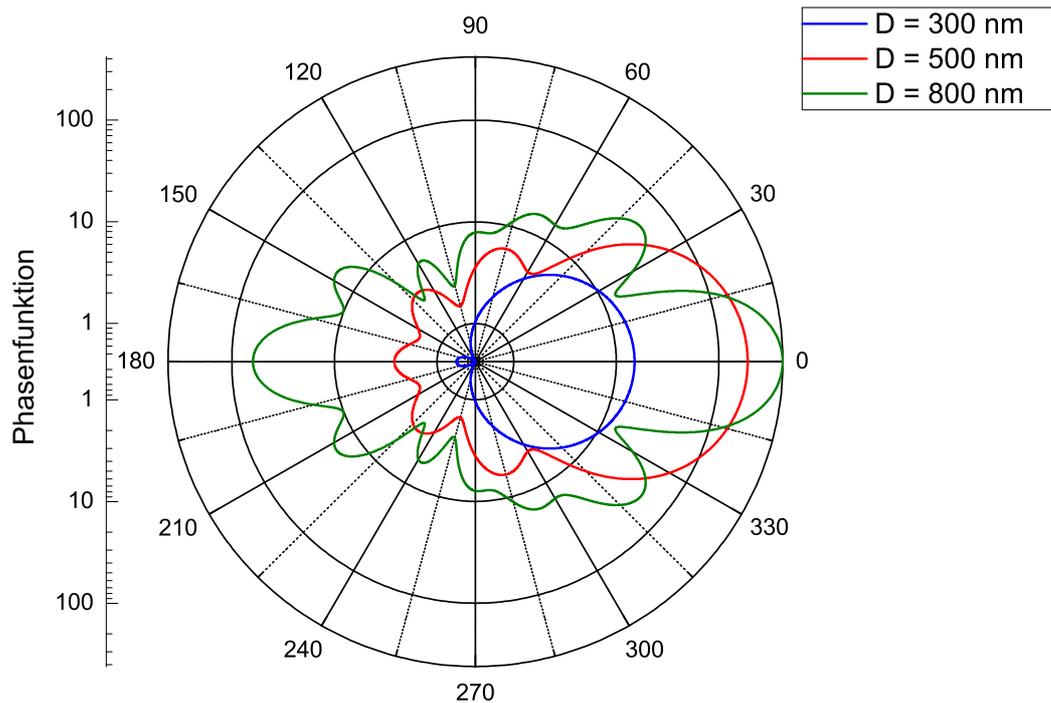
Abbildung 2.1 zeigt exemplarisch einen Verlauf der Streueffizienz in Abhängigkeit des Größenparameters. Die schwarze Linie ist das Ergebnis einer Mie-Rechnung für ein 500 nm großes kugelförmiges, nichtabsorbierendes Partikel. Der Einfachheit halber wird der Brechungsindex spektral konstant gehalten, wobei der Realteil 1,59 beträgt. Die gestrichelte blaue Linie markiert den Effizienzverlauf nach der Rayleigh-Theorie. Für Größenparameter kleiner als Eins stellt die Rayleigh-Theorie eine nahezu exakte Näherung der Mie-Theorie dar. Das Rayleigh-Regime zeichnet sich durch eine  $\lambda^{-4}$ -Abhängigkeit der Streueffizienz aus. Es ist in der Abbildung durch eine schwarze senkrechte Linie gekennzeichnet. Mit zunehmendem Größenparameter nähert sich die Streueffizienz asymptotisch dem Wert 2, der den Beginn des Regimes der geometrischen Optik kennzeichnet. In Abbildung 2.1 ist dieser fließende Übergang mit einer gestrichelten senkrechten Linie angedeutet. Im Bereich der geometrischen Optik ist der Streuquerschnitt eines Partikels doppelt so groß wie sein geometrischer Querschnitt. Während der Rayleigh-Verlauf bereits für Größenparameter oberhalb Eins ins Unendliche ansteigt, beinhaltet die Mie-Theorie sowohl den Rayleigh-Bereich als auch den Bereich der geometrischen Optik.

Das Streueffizienzspektrum in Abbildung 2.1 beinhaltet zudem fünf Mie-Interferenzen sowie eine kleinskaligere Oszillationsstruktur. Diese ist aufgrund der gewählten Größenparameterauflösung nur in den ersten beiden Mie-Interferenzen sichtbar. Es sei erwähnt, dass mit zunehmender Partikelgröße und steigendem Brechungsindex auch die Anzahl der Mie-Interferenzen zunimmt und sich die Maxima in Richtung kleinerer Größenparameter verschieben.

Die von einem Partikel ausgehende Streuung ist winkelabhängig. Dies wird durch den differentiellen Streuquerschnitt  $dC(\Theta)/d\Omega$  beschrieben. Darin steht  $\Theta$  für den Streuwinkel und  $\Omega$  für den Raumwinkel. Die Integration der differentiellen Wirkungsquerschnitte über alle Raumwinkel ergibt den Streuquerschnitt  $C_{sca}$ . Der Quotient aus differentiellem Wirkungsquerschnitt und Streuquerschnitt führt zur dimensionslosen Phasenfunktion (BOHREN UND HUFFMAN, 1998)

$$p = \frac{1}{C_{sca}} \frac{dC(\Theta)}{d\Omega}. \quad (2.4)$$

Die Phasenfunktion beschreibt die Verteilung der Streuintensität im Raum um den im Intervall  $d\Omega$  zentrisch liegenden Winkel. Die Integration über alle Raumwinkel  $\Omega$  ergibt Eins. Abbildung 2.2 zeigt die Phasenfunktionen dreier Latexkugeln unter unpolarisiertem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 450$  nm. Die Intensitätsverteilung im Raum ist kugelsymmetrisch um die  $0^\circ - 180^\circ$ -Achse.



**Abbildung 2.2:** Phasenfunktion dreier Latexkugeln unter unpolarisiertem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 450$  nm. *Blau:* 300 nm Partikeldurchmesser, *rot:* 500 nm, *grün:* 800 nm. Der Mie-Rechnung wurde ein Brechungsindex von 1,59 zugrunde gelegt.

### 2.1.2 Wirkungsquerschnitte und Effizienzen

Bei der Transmission einer Lichtwelle durch ein partikuläres Medium wird ein Teil der Wellenenergie gedämpft (absorbiert) sowie nach allen Seiten gestreut. Auf dem Weg  $x$  schwächt dabei die Ausgangsintensität  $I_i$  der Welle auf den Wert  $I(x)$  ab. Dieser Zusammenhang wird im Bouguer-Beer-Lambert'schen Gesetz

$$I(x) = I_i \exp(-b_{ext} x) . \quad (2.5)$$

durch den Extinktionskoeffizienten  $b_{ext}$  ausgedrückt. Der Extinktionskoeffizient ist demnach messbar über die Abschwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch ein Medium. Das Produkt aus Extinktionskoeffizient und Wegstrecke ist die optische Dicke des Mediums.

Die in alle Raumrichtungen gestreute Leistung ist per Definition diejenige Leistung, die mit der Einfallswelle auf die Fläche  $C_{sca}$  trifft (VAN DE HULST, 1981). Diese Beziehung definiert den Streuquerschnitt  $C_{sca}$ . Der Streuquerschnitt ist also das Verhältnis zwischen gestreuter Leistung  $W_{sca}$  und eingefallener Intensität  $I_i$  (Intensität = Leistung/Fläche):

$$C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_i}. \quad (2.6)$$

Analog können der Absorptionsquerschnitt  $C_{abs}$  und der Extinktionsquerschnitt  $C_{ext}$  festgelegt werden (BOHREN UND HUFFMAN, 1998):

$$\begin{aligned} C_{abs} &= \frac{W_{abs}}{I_i}, \\ C_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_i}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Querschnitte  $C_{sca}$ ,  $C_{abs}$  und  $C_{ext}$  charakterisieren die Wechselwirkung zwischen der einfallenden Lichtwelle und einem Partikel, sie heißen deshalb auch optische Wirkungsquerschnitte. Sie sind eine Funktion der Orientierung des Partikels und des Polarisationszustandes des einfallenden Lichtes. Wegen der Energieerhaltung gilt (VAN DE HULST, 1981):

$$C_{sca} + C_{abs} = C_{ext}. \quad (2.8)$$

Die Wirkungsquerschnitte können mit

$$\begin{aligned} C_{sca} &= \frac{b_{sca}}{N}, \\ C_{abs} &= \frac{b_{abs}}{N}, \\ C_{ext} &= \frac{b_{ext}}{N} \end{aligned} \quad (2.9)$$

aus den experimentell zugänglichen Koeffizienten  $b_{sca}$ ,  $b_{abs}$  und  $b_{ext}$  (in  $\text{m}^{-1}$ ) sowie der gemessenen Partikelanzahlkonzentration  $N$  (in  $\text{P m}^{-3}$ ) errechnet werden. Die Gleichungen 2.9 verdeutlichen, dass die aus der Mie-Theorie berechneten Wirkungsquerschnitte  $C_{sca}$ ,  $C_{abs}$  und  $C_{ext}$  beziehungsweise die Effizienzen  $Q_{sca}$ ,  $Q_{abs}$  und  $Q_{ext}$  mit den gemessenen Koeffizienten  $b_{sca}$ ,  $b_{abs}$  und  $b_{ext}$  zusammenhängen. Teilt man die Wirkungsquerschnitte durch den geometrischen Partikelquerschnitt  $G$  (die vom Partikel abgeschattete Fläche), so erhält man nach MISHCHENKO et al., 2002 die dimensionslosen Effizienzen:

$$\begin{aligned} Q_{sca} &= \frac{C_{sca}}{G}, \\ Q_{abs} &= \frac{C_{abs}}{G}, \\ Q_{ext} &= \frac{C_{ext}}{G} \end{aligned} \quad (2.10)$$

(siehe auch Gleichung 2.3). Statt auf den geometrischen Querschnitt, können die Wirkungsquerschnitte auch auf eine Masse  $m'$  bezogen werden. Daraus ergeben sich die massenspezifischen Wirkungsquerschnitte

$$\begin{aligned} \sigma_{sca} &= \frac{C_{sca}}{m'}, \\ \sigma_{abs} &= \frac{C_{abs}}{m'}, \\ \sigma_{ext} &= \frac{C_{ext}}{m'} \end{aligned} \quad (2.11)$$

mit der Dimension  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Die Gleichungen 2.11 haben den Nachteil, dass die Wirkungsquerschnitte und Massen experimentell nicht direkt zugänglich sind. Stattdessen misst man die entsprechenden Koeffizienten  $b_{sca}$ ,  $b_{abs}$  und  $b_{ext}$  (in  $\text{m}^{-1}$ ) und eine Massenkonzentration  $M$  (in  $\text{g m}^{-3}$ ). Aus diesen Messgrößen berechnen sich die massenspezifischen Wirkungsquerschnitte mit

$$\begin{aligned} \sigma_{sca} &= \frac{b_{sca}}{M}, \\ \sigma_{abs} &= \frac{b_{abs}}{M}, \\ \sigma_{ext} &= \frac{b_{ext}}{M}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

### 2.1.3 Komplexer Brechungsindex

Ein Festkörper lässt sich als Gruppe mikroskopischer Dipole veranschaulichen. Das einfallende elektrische Feld und die elektrischen Felder der umgebenden Dipole regen jeden einzelnen Dipol zu erzwungenen Schwingungen an und induzieren hierbei ein elektrisches Dipolmoment. Die (elektrische) Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  beschreibt die „Aufnahmefähigkeit“ der zugeführten Energie durch einen Dipol, wobei die Polarisierbarkeit von der Wellenlänge abhängt. Über die Lorentz-Lorenz-Beziehung kann die mikroskopische Größe der Polarisierbarkeit mit der makroskopischen Größe des komplexen Brechungsindex  $m$  verknüpft werden (OTTER UND HONECKER, 1996):

$$\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} = \frac{q \alpha_{el}}{3 \epsilon_0}. \quad (2.13)$$

$q$  steht darin für die Dipolanzahl pro Volumen und  $\epsilon_0$  für die elektrische Feldkonstante. Die Gleichung gilt im sichtbaren Spektralbereich. Der wellenlängenabhängige komplexe Brechungsindex lässt sich durch einen Realteil und einen Imaginärteil darstellen:

$$m(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda). \quad (2.14)$$

Der Realteil  $n$  beschreibt das Verhältnis der Phasengeschwindigkeit im Vakuum zu der im Medium. Trifft eine Lichtwelle auf die Grenzfläche zweier Medien, so bewirkt der Unterschied der Phasengeschwindigkeiten eine Richtungsänderung der Welle: Die Welle wird reflektiert und gebrochen. Der Imaginärteil  $k$  beschreibt die Absorption der Lichtwelle innerhalb des Mediums. Zwischen dem Absorptionskoeffizienten und dem Imaginärteil des Brechungsindex besteht die Beziehung

$$b_{abs} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.15)$$

(MISHCHENKO et al., 2002). Der Imaginärteil ist somit ein Maß für den Absorptionskoeffizienten.

Optisch anisotrope Medien wie zum Beispiel Hämatit sind doppelbrechend und besitzen somit zwei Brechungsindizes: Trifft der unpolarisierte Einfallsvektor auf das Medium, spaltet er in orthogonale Basisvektoren bezüglich des Strahlhauptchnittes auf. Der parallel zum Hauptschnitt schwingende  $\vec{E}$ -Vektor kennzeichnet

den sogenannten außerordentlichen Strahl. Der senkrecht zum Hauptschnitt schwingende beschreibt den ordentlichen Strahl. Die Bezeichnungen rühren daher, dass der ordentliche Strahl („o-Strahl“) im Gegensatz zum außerordentlichen („ao-Strahl“) dem Snellius’schen Brechungsgesetz gehorcht. Bei numerischen Berechnungen der optischen Eigenschaften gibt es drei Möglichkeiten, die Anisotropie der Partikel zu behandeln. Mit der DDA-Methode (**D**iskrete **D**ipol-**A**pproximation) kann die Doppelbrechung direkt berücksichtigt werden (Fall 1). Die Orientierung der optischen Achse relativ zum Partikel muss dafür vorher festgelegt werden (NOUSIAINEN et al., 2009). Im Fall 2 nimmt man an, dass 2/3 der Partikel dem ordentlichen Brechungsindex  $m_o$  und 1/3 der Partikel dem außerordentlichen Brechungsindex  $m_{ao}$  gehorchen (externe isotrope Mischung, DRAINE UND MALHOTRA (1993)). Das Verhältnis 2/3:1/3 erklärt sich durch die Identität der (ordentlichen) Brechungsindizes in zwei Raumrichtungen senkrecht zur optischen Achse des Hämatitkristalls (LONGTIN et al., 1988; KLEBER, 1961). Die optischen Wirkungsquerschnitte werden zum Beispiel mit der Mie-Theorie individuell berechnet und anschließend gewichtet. Man mittelt im Fall 3 die ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes im Verhältnis 2/3:1/3 (interne isotrope Mischung) und berechnet anschließend die optischen Wirkungsquerschnitte (LONGTIN et al., 1988). Dieses Vorgehen ist physikalisch nicht exakt, erbringt jedoch nahezu die gleichen optischen Wirkungsquerschnitte wie Fall 2 (MOGIL et al., 2007; NOUSIAINEN et al., 2009). Eigene Untersuchungen in Kapitel 6, Abbildung 6.9 bestätigen dies. NOUSIAINEN et al., 2009 legen dar, dass die DDA-Methode zu geringeren Asymmetrieparametern führt als die isotrope Approximation.

### 2.1.4 Effektiv-Medium-Approximationen

Natürliche Mineralstäube sind eine heterogene Mischung mehrerer Mineralien. Die numerische Bestimmung der Extinktion, Streuung und Absorption setzt die Kenntnis des effektiven Brechungsindex der internen Mischung voraus. Spektrale Brechungsindizes sind in der Literatur nur für sehr wenige in natürlichen Stäuben vorkommende Mineralien veröffentlicht. Selbst für den Fall, dass die Brechungsindizes aller Staubkomponenten bekannt wären und ausreichend Rechenkapazität vorhanden wäre, fehlten meist viele wichtige Informationen für die exakte Lösung der Maxwellgleichungen: Wie hoch ist die Anzahl der Einschlüsse? Wo ist deren Position im

Trägermaterial? Welche Größe, Form und Orientierung weisen sie auf? Gibt es überhaupt räumlich separierte Einschlüsse oder liegen die Mineralien zusammenhängend im Partikel vor? In der Praxis sind oftmals nur maximal drei Informationen über die Mikrostruktur der Inhomogenitäten bekannt: die Mineralarten, deren Massen- oder Volumenanteile sowie deren grundsätzliche räumliche Verteilung im Partikel.

Unter Berücksichtigung dieser drei Informationen können dem heterogenen Partikel mit Hilfe von **Effektiv-Medium-Approximationen/-Theorien** (EMAs) mittlere, das heißt effektive, optische Eigenschaften zugeschrieben werden. Allen EMAs liegt die Annahme zugrunde, dass die Dimension der Inhomogenitäten viel kleiner als die der Wellenlänge ist, also im Rayleigh-Bereich liegt. Für größere Einschlüsse gelten sogenannte **Erweiterte-Effektiv-Medium-Approximationen** (EEMAs), die in dieser Arbeit aber nicht behandelt werden. Die Ungenauigkeit der EMAs ist schwer abschätzbar, da „Approximation“ in diesem Fall nicht bedeutet, dass bestimmte mathematische Terme vernachlässigt werden, deren Größenordnung einen Schätzwert der Unsicherheit ergäbe.

Alle Gleichungen in diesem Abschnitt sind aus CHÝLEK et al. (2000) entnommen. Die Effektiv-Medium-Approximationen gelten für statische beziehungsweise quasi-statische elektrische Felder. Im inhomogenen Medium gilt

$$\int_V \vec{D}(x, y, z) dx dy dz = \int_V \varepsilon_{eff} \vec{E}(x, y, z) dx dy dz. \quad (2.16)$$

Darin steht  $\vec{D}$  für die dielektrische Verschiebung (Flächenladungsdichte),  $\varepsilon_{eff}$  für die effektive Dielektrizitätszahl des Mediums und  $\vec{E}$  für das elektrische Feld.

Die klassischen EMAs sind die Lorentz-Lorenz-, Maxwell-Garnett- und Bruggeman-Approximationen. Nach ASPENS (1982) lassen sie sich in der generischen Form

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_0} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_0} + \dots + f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_0} \quad (2.17)$$

zusammenfassen. Dabei steht  $f$  für die Volumenanteile und  $\varepsilon$  für die Dielektrizitätszahlen der Medien 1 bis  $n$ .

Der komplexe Brechungsindex eines nichtmagnetischen Materials wird über

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon'' &= 2nk\end{aligned}\tag{2.18}$$

mit der komplexen Dielektrizitätszahl in Beziehung gesetzt, wobei  $\varepsilon'$  für den Realteil und  $\varepsilon''$  für den Imaginärteil steht. Die Lösung der analytischen EMAs ergibt effektive komplexe Dielektrizitätszahlen. Gleichung 2.19 führt auf den effektiven Realteil und den effektiven Imaginärteil einer heterogenen Mischung:

$$\begin{aligned}n_{eff} &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}}, \\ k_{eff} &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}}.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Der effektive komplexe Brechungsindex  $m_{eff}$  ergibt sich damit zu

$$m_{eff} = n_{eff} + j k_{eff}.\tag{2.20}$$

Im Folgenden werden einige EMAs vorgestellt mit der Beschränkung auf zwei Medien.

### Lorentz-Lorenz-Approximation

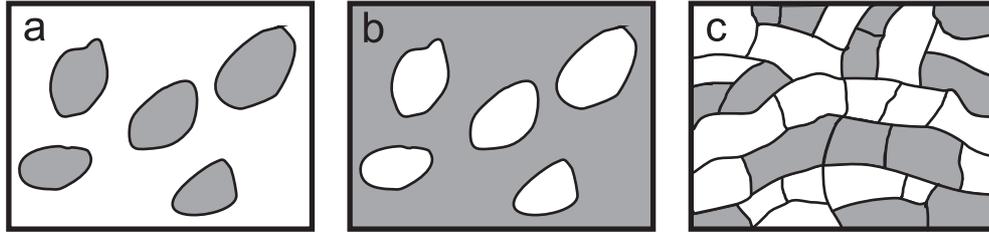
Bei dieser Approximation (LORENTZ, 1880; LORENZ, 1880) ist die zweite Komponente das Vakuum ( $\varepsilon_2 = 1$ )

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = \frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2}.\tag{2.21}$$

### Maxwell-Garnett-Approximation

Diese Effektiv-Medium-Approximation (MAXWELL-GARNETT, 1904) ist die am häufigsten genutzte. Ein Material, zum Beispiel Komponente 1, wird als Trägermedium (Matrix) definiert, in dem das andere Material, zum Beispiel Komponente 2, in Form von räumlich separierten Einschlüssen vorliegt. Das Trägermedium ist homogen (BOHREN UND HUFFMAN, 1998). Die Einschlüsse können sich in Form, Volumen

und Orientierung unterscheiden (SOKOLIK UND TOON, 1999). Abbildung 2.3 verdeutlicht die Anordnung der Einschlüsse, die der Maxwell-Garnett-Approximation zugrunde liegt.



**Abbildung 2.3:** Anordnung der Einschlüsse in einem heterogenen Medium. *a)* Topologie nach Maxwell-Garnett, Medium 1: Einschluss, Medium 2: Trägermedium. *b)* inverse Maxwell-Garnett-Topologie, Medium 1: Trägermedium, Medium 2: Einschluss. *c)* Topologie nach Bruggeman. Abbildung nach CHÝLEK et al., 2000.

Die Berechnungsvorschrift dieser Mischungsregel lautet

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2}. \quad (2.22)$$

Das Vertauschen der beiden Materialien führt zur inversen Maxwell-Garnett-Approximation (Abbildung 2.3 *b*)

$$f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1}. \quad (2.23)$$

### Bruggeman-Approximation

Die Annahme, dass beide Komponenten zufällig verteilt sind, wie in Abbildung 2.3 *c* dargestellt, führt zur Bruggeman-Mischungsregel (BRUGGEMAN, 1935). Sie behandelt beide Materialien gleichwertig, daher ist die Mischungsregel symmetrisch:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \quad (2.24)$$

### Volumen-Mischungsregeln

Den Volumenmischungsregeln liegt die Annahme einer perfekten Mischung zugrunde. Diese kommt in der Natur beispielsweise bei Flüssigkeitstropfen vor, in denen eine zweite Komponente gelöst ist. Man unterscheidet unter anderem folgende Volumenmischungsregeln:

Volumenmischung der Dielektrizitätszahlen

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 + \dots, \quad (2.25)$$

Volumenmischung der Brechungsindizes

$$\sqrt{\varepsilon_{eff}} = f_1 \sqrt{\varepsilon_1} + f_2 \sqrt{\varepsilon_2} + \dots \quad (2.26)$$

und Volumenmischung der dritten Wurzel von  $\varepsilon$

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = f_1 \varepsilon_1^{1/3} + f_2 \varepsilon_2^{1/3} + \dots \quad (2.27)$$

Zudem kann der effektive Brechungsindex numerisch bestimmt werden. Dabei wird das mittlere elektrische Feld in jedem Volumenelement des Partikels berechnet. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass mangels genauer Kenntnis jeder Spezialfall von Größe, Form und Anordnung der Einschlüsse separat betrachtet werden muss. Die numerische Näherung von  $\varepsilon_{eff}$  ist wegen der Mittelung über alle Einzelfälle jedoch nicht präziser als die Bestimmung von  $\varepsilon_{eff}$  mit einer analytischen Mischungsregel.

### Vergleich

Der effektive Brechungsindex einer internen Mischung kann stark von der Anordnung der Einschlüsse, das heißt von der verwendeten Mischungsregel, abhängen. Ist die Differenz der Brechungsindizes zweier Materialien groß, ergeben sich vor allem für den effektiven Imaginärteil große prozentuale Unterschiede zwischen den Mischungsregeln. LESINS et al. (2002) verdeutlichen diesen Effekt am Beispiel eines internen Ruß-Wasser-Gemisches: Abhängig vom Volumenanteil der Ruß-Einschlüsse beträgt die Differenz in  $n_{eff}$  zwischen Maxwell-Garnett und Volumenmischung 0,4%. Der Unterschied in  $k_{eff}$  zwischen Maxwell-Garnett beziehungsweise Bruggeman und der Volumenmischungsregel beträgt dagegen bis zu 15%. Die mit dem effektiven Bre-

chungsindex berechneten optischen Eigenschaften sind jedoch mit weniger als 1 % auf die verwendete Mischungsregel sensitiv. LESIN et al. (2002) empfehlen deshalb, die einfache Volumenmischungsregel anzuwenden. SOKOLIK UND TOON (1999) zeigen anhand hämatithaltiger interner Mineralienmischungen, dass die Volumenmischungsregel den effektiven Imaginärteil im Vergleich zur Bruggeman-Mischungsregel um bis zu 80 % überschätzt. Im Realteil ergeben sich dagegen nur sehr geringe Unterschiede. Die Autoren berechnen zudem die Einfachstreuabedo

$$\omega = \frac{b_{sca}}{b_{ext}} = \frac{b_{ext} - b_{abs}}{b_{ext}} \quad (2.28)$$

der Kompositpartikel. Sie betrachten dafür eine interne Mischung aus 99 Vol-% Quarz und 1 Vol-% Hämatit sowie eine interne Mischung aus 90 Vol-% Quarz und 10 Vol-% Hämatit mit einer Log-Normal-Größenverteilung des Mediandurchmessers 500 nm und der Verteilungsbreite 2. Danach ist an der Wellenlänge 500 nm die nach der Volumenmischungsregel berechnete Einfachstreuabedo um 7 bis 9 % geringer als die nach der Bruggeman-Mischungsregel berechnete. Die Ergebnisse von SOKOLIK UND TOON (1999) stimmen demnach mit den Ergebnissen von LESINS et al. (2002) überein. Da die Bruggeman-Mischungsregel physikalischer ist als die Volumenregel, empfehlen SOKOLIK UND TOON (1999) die Bruggeman-Regel.

## 2.2 Numerische Lösung des Streuproblems

Der in der vorliegenden Arbeit benutzte Mie-Code basiert auf dem in BOHREN UND HUFFMAN (1998) angegebenen Code für konzentrisch ummantelte Kugeln. Dieser wurde in die Programmiersprache IDL übertragen und um die Ausgabe der winkelabhängigen Streufunktion erweitert.

Für asphärische Partikel mit einer sehr komplexen Geometrie, zum Beispiel Sphäroide, Zylinder und Chebyshev-Partikel, ist das Randwertproblem nicht mehr analytisch lösbar. Hierzu bedarf es numerischer Methoden zur Annäherung der Streufunktion, zum Beispiel der T-Matrix-Methode für rotationssymmetrische Partikel. Deren Details werden in BOHREN UND SINGHAM (1991), MISHCHENKO et al. (1996) und MISHCHENKO UND SASSEN (1998) diskutiert. Da die Maxwell-Gleichungen für zufällig orientierte Partikel gelöst werden, sind T-Matrix-Berechnungen zeitaufwen-

diger als Mie-Rechnungen. Für die Spektralberechnungen in der vorliegenden Arbeit wurde ein frei verfügbares Programm von MISHCHENKO (2000) verwendet.

Eine andere numerische Methode zur exakten Lösung der Maxwell-Gleichungen ist die 1973 von PURCELL UND PENNYPACKER (1973) vorgestellte DDA-Methode. Bei der Diskreten Dipol-Approximation werden die Partikel durch ein Gitter polarisierbarer Punktdipole ersetzt, die von der einfallenden Lichtwelle und den elektrischen Feldern der umgebenen Dipole angeregt werden (BOHREN UND SINGHAM, 1991; DRAINE UND FLATAU, 1994). Während sich die T-Matrix-Methode für spezielle Partikelgeometrien eignet, können mit der DDA-Methode alle beliebigen Geometrien behandelt werden. Detaillierte Beschreibungen der DDA-Methode finden sich zum Beispiel in DRAINE UND FLATAU (1994) und DRAINE UND FLATAU (2004).

## 2.3 Größenverteilung

Die Aerosol-Größenverteilungen werden in dieser Arbeit als Log-Normal-Verteilungen angegeben. Eine Log-Normal-Verteilung (WILLEKE UND BARON, 1993) ist definiert durch

$$\frac{dN}{d \log D} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma} \exp\left(\frac{(\log D - \log cmd)^2}{-2 \log^2 \sigma}\right), \quad (2.29)$$

mit der Partikelanzahlkonzentration  $N$ , dem Partikeldurchmesser  $D$ , der dimensionslosen Verteilungsbreite (Modenbreite)  $\sigma$  und dem Anzahl-Mediandurchmesser  $cmd$ . Der Mediandurchmesser der Anzahlgrößenverteilung geht mit der Hatch-Choate-Beziehung

$$smd = cmd \exp(2 \ln^2 \sigma) \quad (2.30)$$

in den Mediandurchmesser der Oberflächengrößenverteilung  $smd$  über (HINDS, 1999).



### 3 Synthetische Hämatitpartikel

Derzeit sind 15 verschiedene Eisenoxidverbindungen bekannt (SCHWERTMANN UND CORNELL, 2000), von denen 12 in der Natur vorkommen. Die Eisenoxidverbindungen untergliedern sich in drei Gruppen: Eisen-(II, III)-Oxide ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ), Eisenhydroxide ( $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ ) und Eisenoxid-Hydroxide ( $\text{FeOOH}$ ). In der Erdkruste ist Eisen zu 5,1 Gew-% enthalten. In Wüstensanden liegen Eisenoxidverbindungen meist in Form von Hämatit ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Goethit ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ) vor. Nach LAFON et al. (2006) liegen 25 bis 75 Gew-% der Gesamteisenmasse in gebundener Form als Eisenoxide vor. Da jedoch auf Filterproben nur geringe Mengen an Mineralstaubaerosol gesammelt werden können, gestaltet sich die genaue Quantifizierung des Eisengehaltes schwierig. Daraus ergibt sich die Frage, ob der Eisenoxidgehalt des Quellbodens mit dem des Aerosols gleichgesetzt werden kann.

Ein Ziel der MIN07-Messkampagne im Rahmen dieser Arbeit war es, die optischen Eigenschaften von Hämatitaerosol hinsichtlich der Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur zu untersuchen. Die Experimente wurden mit vier Modellaerosolen durchgeführt, deren Partikel eine definierte Form besitzen:

1. sphärischen Hämatitpartikeln (circa 135 – 200 nm Durchmesser, Achsenverhältnis 1,0 – 1,2),
2. pseudokubischen Hämatitpartikeln (circa 570 nm Kantenlänge),
3. prolaten Hämatitsphäroiden (circa 320 – 350 nm Länge, Achsenverhältnis 1,5 – 2,2) und
4. prolaten Hämatitsphäroiden (circa 480 – 570 nm Länge, Achsenverhältnis 2,6 – 2,9).

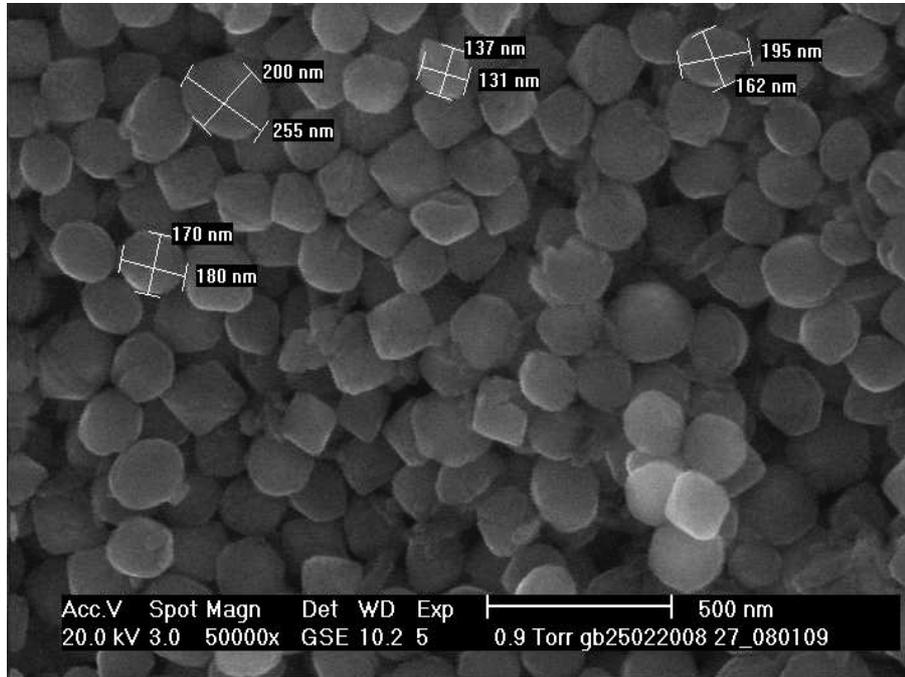
Weil derartige Eisenoxidpartikel nicht kommerziell erhältlich sind, wurden sie im Labor gezüchtet. Die Charge der Pseudokuben ist bereits seit dem Jahr 2004 im

Bestand am IMK-AAF, sie wurde am ITC-WGT (Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie) angefertigt. Die anderen drei Partikelformen wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in den Laboren des ITC-WGT hergestellt.

In der Literatur sind Anleitungen zum Züchten verschiedener Größen und Formen zu finden, zum Beispiel von Sphäroiden und Kugeln (MORALES et al., 1992; OZAKI et al., 1984; OCAÑA et al., 1995; SUGIMOTO et al., 1993a), Pseudokuben (SUGIMOTO et al., 1993b; KANDORI et al., 1991; SUGIMOTO UNS SAKATA, 1992) und Plättchen (OZAKI et al., 1990). Diesen Literaturstellen sind auch die Ausführungen über die Bildung und das Wachstum der Partikel in Kapitel 3.2 entnommen.

## 3.1 Herstellung der Eisenoxidpartikel

Zur Herstellung von sphärischen Hämatitpartikeln wird zunächst eine 0,018 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung durch einen Filter mit 200 nm Porenweite gepresst, um eine eventuell vorhandene Partikelkontamination zu beheben. In verschlossenen Glasflaschen altert die Lösung anschließend zwei Tage lang bei  $100 (\pm 1)^\circ\text{C}$  im Heizofen. Danach wird der rot-orangefarbene, trübe Überstand mit einer Spritze und einer Pipette abgehoben, so dass die auf den Flaschenboden sedimentierten rostbraunen Hämatitpartikel sich nicht mit dem Überstand vermischen. Das Sediment wird mit vollentsalztem (VE-)Wasser redispergiert, anschließend zentrifugiert, der klare Überstand dekantiert. Auf diese Art verliert die Suspension einen großen Teil der überschüssigen Chlorid-Ionen. Um den Ionengehalt weiter zu reduzieren, wird die Suspension in Dialyseschläuche gefüllt und verbleibt solange in der Dialyse, bis sich die Leitfähigkeit des täglich ausgetauschten VE-Wassers nicht mehr ändert, das heißt die Leitfähigkeit das Niveau von VE-Wasser erreicht hat. Dieser Prozess dauert bis zu drei Wochen. Der letzte Schritt in der Herstellung ist die Gefriertrocknung der Hämatitsuspension: Die in Glaskolben umgefüllten Proben rotieren in einem  $-80^\circ\text{C}$  kaltem Isopropanol-Bad und frieren mit großer Oberfläche ein (Rotationsgefrieren); unter Vakuum resublimiert anschließend das in den Proben enthaltene Wasser. Zurück bleibt Hämatitpulver, das im Exsikkator aufbewahrt werden kann. Abbildung 3.1 zeigt eine Mikroskopaufnahme der nahezu runden Hämatitpartikel.



**Abbildung 3.1:** Kugelförmige Hämatitpartikel mit Achsenverhältnis 1,0–1,2. Im Folgenden als „Hämatitkugeln“ bezeichnet.

Man erhält ellipsoid geformte Hämatitpartikel, wenn man der Eisenchlorid-Lösung Natriumdihydrogenphosphat zusetzt, so dass die wässrige Lösung insgesamt 0,018 M  $\text{FeCl}_3$  und  $1 \cdot 10^{-4}$  M oder  $3 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  enthält. Der Phosphat-Ionen-Gehalt bestimmt die Exzentrizität der Hämatitsphäroide: Nach Literaturangaben ergibt  $1 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  Achsenverhältnis zwei,  $3 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  Achsenverhältnis vier. Die Dauer des Alterungsprozesses ist in der Literatur mit sieben Tagen veranschlagt. Eigene Versuche ergaben, dass die Vorläufersubstanz Akaganeit bereits nach vier Tagen zu Hämatit umgewandelt ist und sich daher die Morphologie der Partikel nicht mehr verändert.

Pro Liter angesetzter Eisenchlorid-Lösung der oben genannten Konzentrationen liegt die durchschnittliche Massenausbeute an synthetisiertem Hämatit bei 450 mg.

## 3.2 Bildung und Wachstum

Sowohl bei der Bildung sphärischer als auch sphäroidaler Hämatitpartikel hydrolysiert zuerst  $\text{FeCl}_3$  infolge von Wärmeeinwirkung zu  $\beta$  –  $\text{FeOOH}$  (Akaganeit). Durch ausreichend lange Alterung wandelt sich diese Initialphase in Hämatit um. Nach LAMER UND DINEGAR (1950) verläuft die Bildung sphärischer Hämatitpartikel nach folgendem Schema: Ist die kritische Konzentration der Lösung erreicht, setzt mit hoher Nukleationsrate die Bildung vieler gleich großer Keime ein. Die Übersättigung baut sich schrittweise ab, bis die Nukleationsrate auf Null gesunken ist. Auf diese Weise entsteht zuerst die Vorläufersubstanz Akaganeit und danach durch Nukleation und Wachstum Hämatit. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind noch nicht vollständig verstanden.

Im Falle der Anwesenheit von Phosphat-Ionen, das heißt bei der Bildung sphäroidförmiger Hämatitkristalle, formen sich aus Akaganeit 30 bis 40 nm kleine Hämatitsphäroide. Diese Primärpartikel wachsen nicht, sondern aggregieren entlang ihrer Längsachse. Untersuchungen mit Magnetfeldern legen nahe, dass das Kristallwachstum vermutlich von einem magnetischen Moment entlang der Längsachse gesteuert wird (OZAKI et al., 1986).

Generell entsteht Hämatit nur in einem engen Konzentrations-Bereich von 0,018 bis 0,04 M  $\text{FeCl}_3$  (MORALES et al., 1992). Zu kurze Alterungszeiten bei der Bildung sphärischer Partikel resultieren in einem hohen Akaganeit-Restgehalt. Zu lange in kantigen, rhomboedrischen Kristallformen. Deshalb ist es auch nicht möglich, große, runde Hämatitpartikel mit relativ schmaler Größenverteilung zu erzeugen. Die Partikelgröße ist auf Durchmesser von circa 250 nm limitiert.

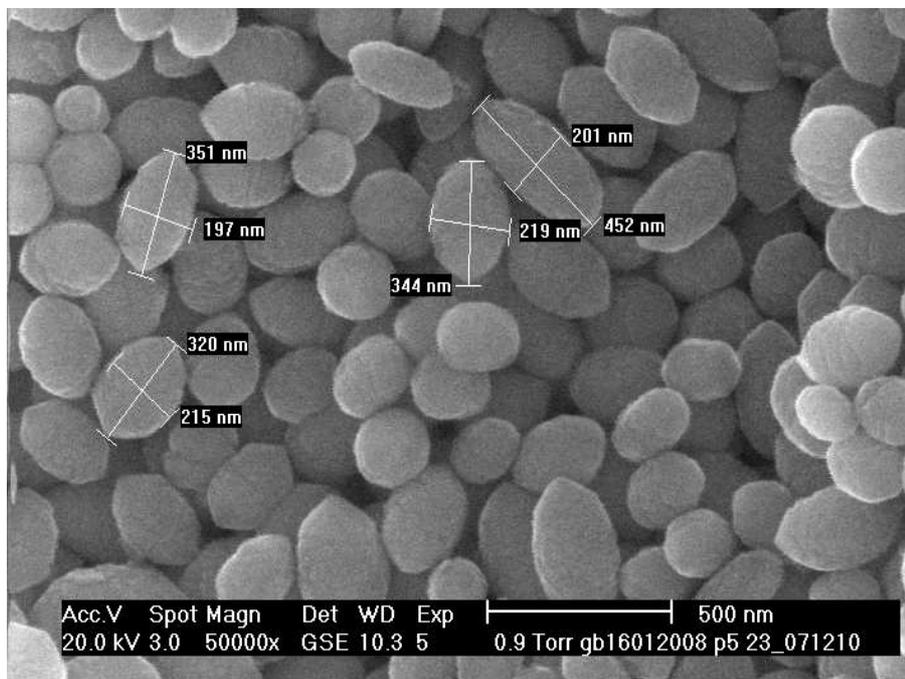
## 3.3 Morphologie der Partikel

Aus insgesamt 37 selbst hergestellten Hämatitproben (Kugeln, kleine und große Sphäroide) wurden für die Aerosolexperimente drei Stück ausgewählt, bei denen unter dem Elektronenmikroskop keine Akaganeit-Rückstände mehr erkennbar sind.

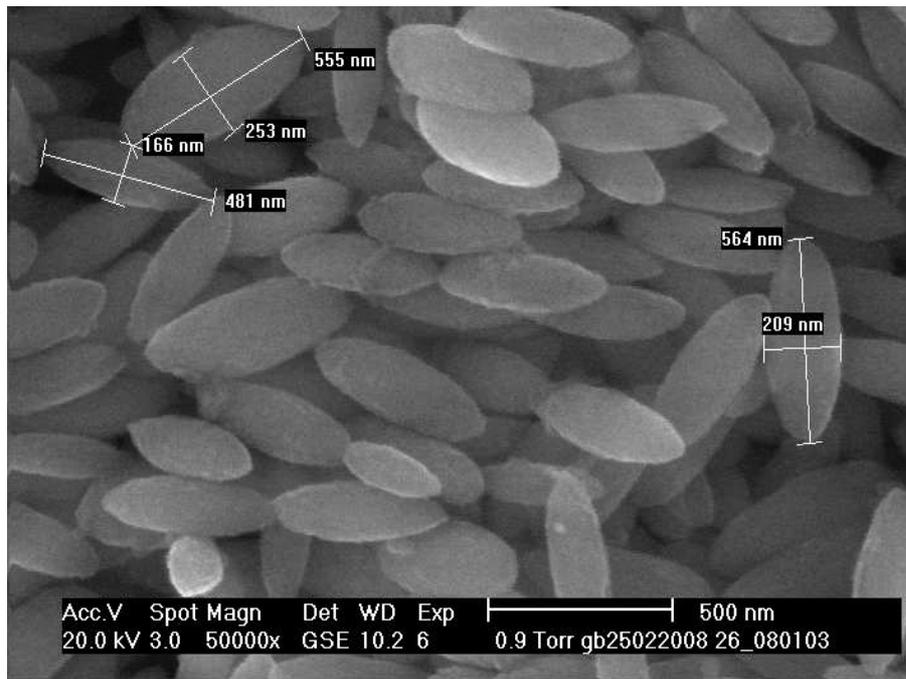
Bei den „kugelförmigen“ Partikeln (Abbildung 3.1) deuten sich vereinzelt rhombo-

edrische Strukturen an. Die meisten Partikel jedoch zeigen deutlich die gewünschte sphärische Form. Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen Mikroskopaufnahmen der kleinen und großen Sphäroide. Die Partikel wurden nach den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Literaturangaben hergestellt. Die tatsächlich erreichten Achsenverhältnisse (AV) weichen leicht von den Literaturwerten ab. Im Weiteren werden diese Proben als „Sphäroide AV2“ und „Sphäroide AV3“ bezeichnet. Obgleich es sich um prolate Sphäroide handelt, werden die Probenbezeichnungen mit ganzzahligen Achsenverhältnissen angegeben. Wenn im Text die oblate Partikelform gemeint ist, wird dies explizit erwähnt.

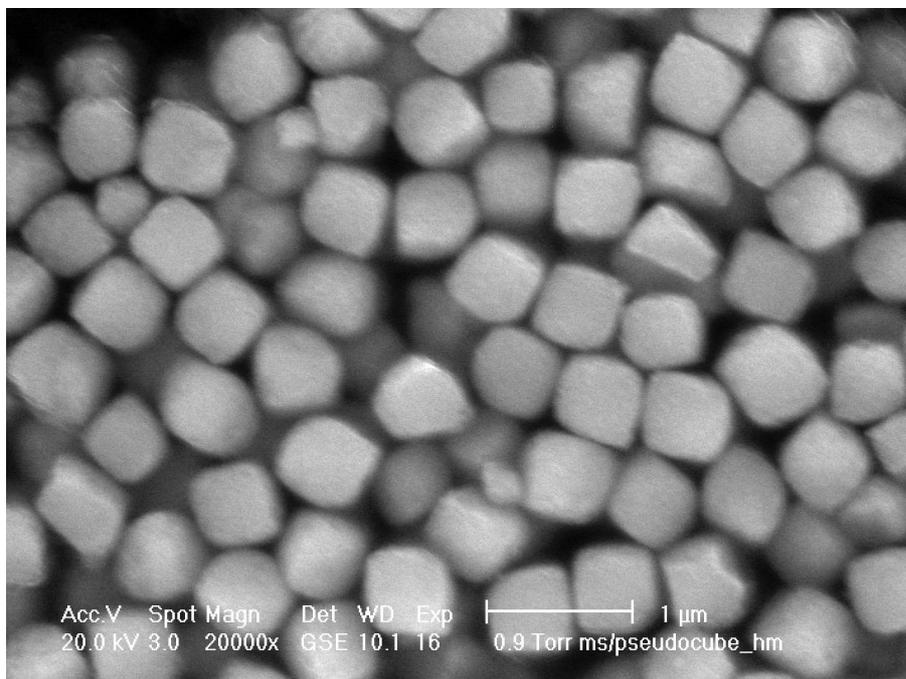
Alle drei Hämatitproben weisen klar definierte geometrische Formen auf sowie relativ schmale Verteilungsbreiten. Damit ist das Ziel erreicht, die Streueigenschaften der Aerosolpartikel mit der Mie-Theorie beziehungsweise der T-Matrix-Methode berechnen zu können. Abbildung 3.4 zeigt eine Mikroskopaufnahme der Pseudokuben-Partikel.



**Abbildung 3.2:** Sphäroidförmige Hämatitpartikel mit Achsenverhältnis 1,5–2,2. Im Folgenden als „Sphäroide AV2“ bezeichnet.



**Abbildung 3.3:** Sphäroidförmige Hämatitpartikel mit Achsenverhältnis 2,6–2,9. Im Folgenden als „Sphäroide AV3“ bezeichnet.



**Abbildung 3.4:** Pseudokubische Hämatitpartikel. Im Folgenden als „Pseudokuben“ bezeichnet.

## 4 Instrumentierung und experimentelle Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an zwei Experimentanordnungen durchgeführt: Die MIN07-Messkampagne an der Aerosolkammer NAUA (18.03.2008 bis 28.04.2008) mit Quarzglas-, Quarz-, Hämatit- und Mineralstaub-Aerosolen und die NEPH01-Kampagne mit Latexaerosolen an einer kleineren, im Aufbau aber ähnlichen Laboranordnung (28.02.2007 bis 31.05.2007). In den folgenden Abschnitten werden die Experimentaufbauten, die optischen Messgeräte sowie die Geräte für die Aerosolcharakterisierung vorgestellt.

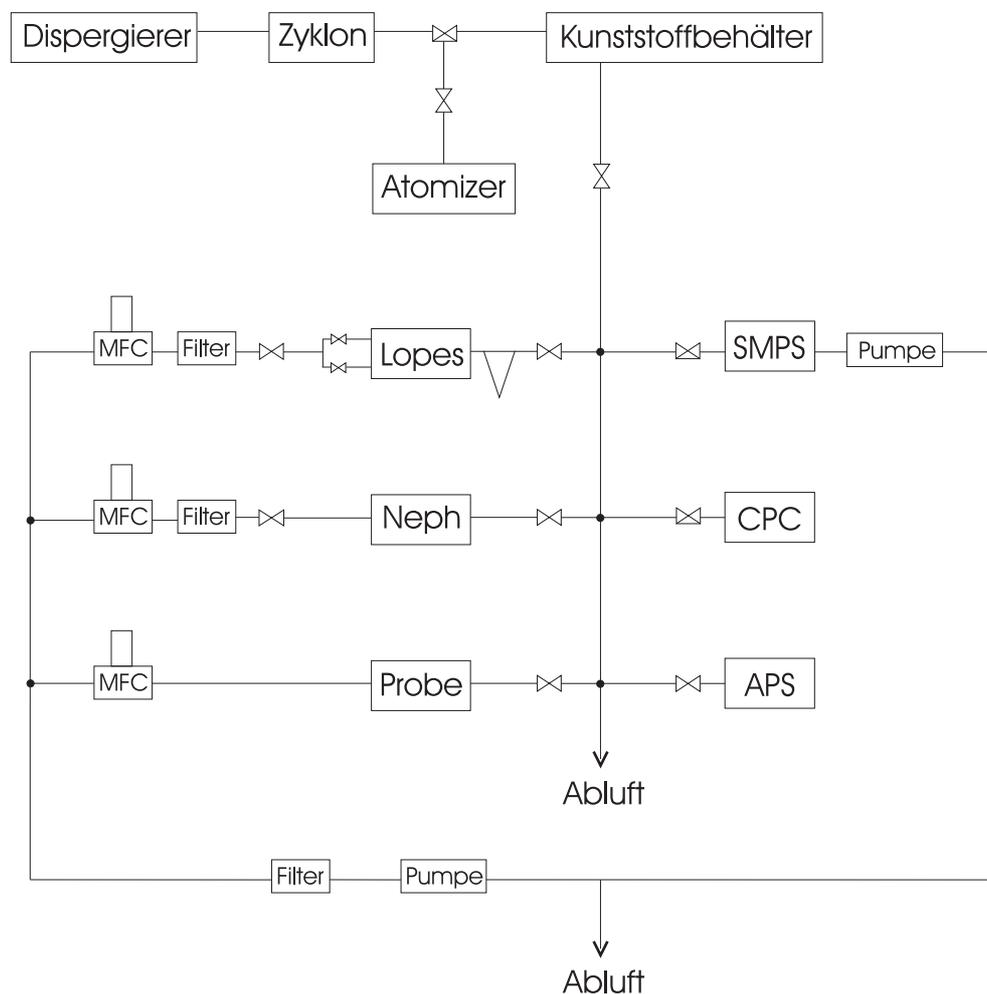
### 4.1 Laboraufbau

Für den Laboraufbau dient ein Kunststoffbehälter mit einem Volumen von 55 l als Aerosolreservoir und Puffervolumen. Der Behälter wird kontinuierlich mit aus einem Atomizer dispergierten Latexaerosol versorgt. Um den Probenahmeffluss der Messgeräte zu gewährleisten, ist die Zufuhr von 20 SLM synthetischer Luft notwendig. Abbildung 4.1 stellt den Laboraufbau schematisch dar.

### 4.2 Aerosolkammer NAUA

Abbildung 4.2 zeigt ein Schema der 3,7 m<sup>3</sup> großen Aerosolkammer NAUA, einer zur AIDA-Versuchsanlage gehörenden Nebenkammer. In der NAUA-Aerosolkammer werden die optischen Eigenschaften der oben genannten Aerosoltypen untersucht. Die Experimente werden bei Raumtemperatur, Bodendruck und circa 30 % relativer Luftfeuchte durchgeführt.

Nach dem Einleiten des Aerosols nehmen die anfänglichen Partikelanzahlkonzentrationen von  $10^3$  bis  $10^4$  P  $\text{cm}^{-3}$  über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden um etwa eine Größenordnung ab. Der durch den Probenahmefluss von 13 bis 20 SLM entstehende Druckverlust wird durch kontinuierliche Zufuhr trockener, partikelfreier synthetischer Luft ausgeglichen. Die Folge ist eine fortschreitende Verdünnung des Aerosols, die die Dauer eines Experimentzyklusses begrenzt. Während der Experimente sorgt ein Mischventilator für eine möglichst homogene räumliche Verteilung der Partikel in der Aerosolkammer.



**Abbildung 4.1:** Schema des Laboraufbaus. MFC: Massenflussregler.

### 4.3 Instrumentierung

Die Schemazeichnung der NAUA-Aerosolkammer in Abbildung 4.2 enthält sämtliche an der MIN07-Messkampagne beteiligten Messgeräte. Im Folgenden werden diejenigen Instrumente vorgestellt, deren Messdaten in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind. Bei den Laborversuchen sind dies das Extinktionsrohr LOPES, das integrierende Nephelometer, Filterprobenahme und weitere Geräte zur Aerosolcharakterisierung (Partikelanzahlzähler CPC und die Größenverteilungsmessgeräte SMPS und APS, jeweils Fa. TSI). Im Rahmen der NAUA-Versuche wurde zusätzlich ein fotoakustisches Spektrometer (MuWaPAS) eingesetzt.

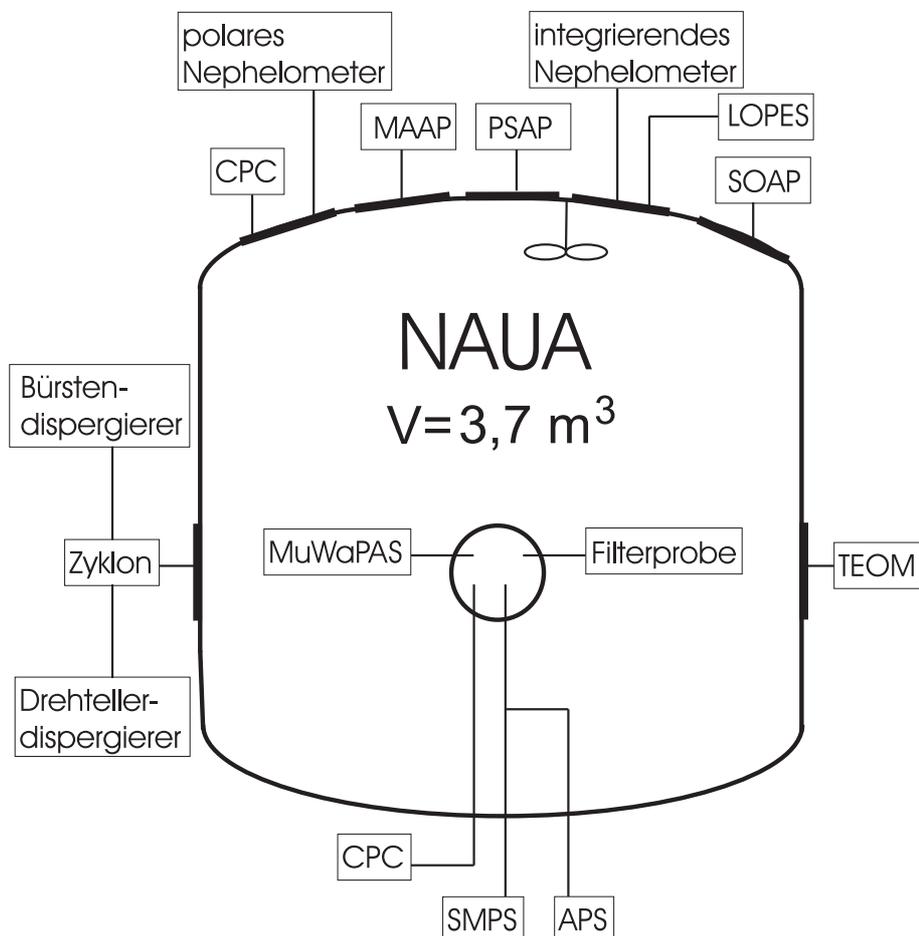
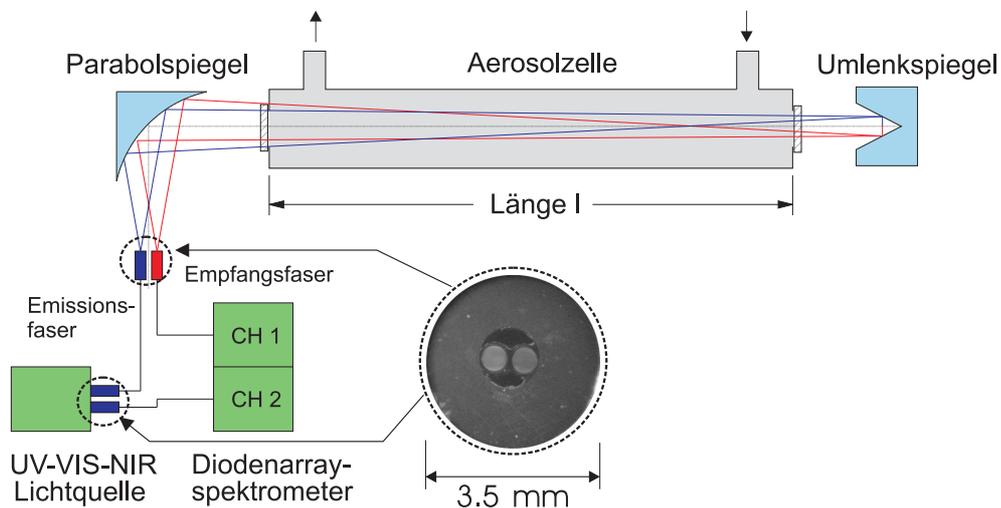


Abbildung 4.2: Schema des NAUA-Aerosolbehälters.

### 4.3.1 Extinktionsspektrometer LOPES

**Methode.** Das **LOng Path Extinction Spectrometer** (LOPES) dient der Messung des Aerosol-Extinktionskoeffizienten im Spektralbereich 200 bis 1000 nm mit einer Auflösung von 2,5 nm (SCHNAITER et al., 2005). Die Nachweisgrenze des Systems liegt bei  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ . Abbildung 4.3 zeigt ein Schema des LOPES-Systems.

Es werden abwechselnd Spektren von partikelhaltiger und partikelfreier Luft aufgezeichnet. Nach dem Bouguer-Beer-Lambert'schen Gesetz ergibt sich daraus der Aerosol-Extinktionskoeffizient. Bezieht man diesen auf die Aerosolmassenkonzentration im Lichtweg, erhält man massenspezifische Extinktionsquerschnitte.



**Abbildung 4.3:** Schema des LOPES-Systems und Querschnitt durch eine optische Faser.

**Technik.** Über eine wasserstoffdotierte optische Faser und einen Parabolspiegel wird Licht aus einer breitbandigen UV-VIS-Strahlungsquelle in eine 3,17 m lange Aerosolzelle eingekoppelt. Durch die Faltung des Lichtweges mittels eines Retroreflektors können optische Weglängen von bis zu 6,34 m realisiert werden. Ein Diodenarrayspektrometer detektiert in zwei Kanälen das vom Aerosol im Extinktionsrohr abgeschwächte Lichtsignal sowie das ungeschwächte Lichtquellensignal. Dadurch können etwaige Drifts der Strahlungsquelle korrigiert werden.

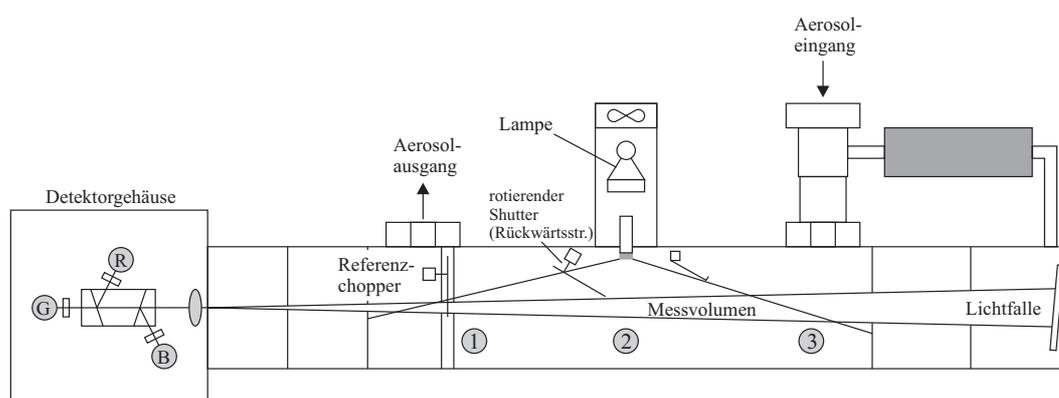
Die energiereiche UV-Strahlung schädigt das Fasermaterial punktuell, wodurch sogenannte Farbzentren entstehen, die die Dämpfung der Faser im mittleren UV-

Bereich erhöhen. Wasserstoffmoleküle diffundieren in die entstandenen Farbzentren und heilen diese aus. Vor Beginn der Experimente ist deshalb eine zwei- bis dreistündige „Aufwärmzeit“ erforderlich, bis ein Gleichgewicht zwischen Schädigungs- und Ausheilungsrate erreicht ist. Während der Experimente wird das Extinktionsrohr mit einem Volumenfluss von 5 SLM betrieben.

### 4.3.2 Integrierendes Nephelometer

**Methode.** Die Aerosol-Streukoeffizienten werden mit einem kommerziell erhältlichen integrierenden Nephelometer (Typ 3563, TSI) bei den Wellenlängen 450, 550 und 700 nm gemessen. Der spezielle Aufbau sorgt dafür, dass das Streulicht des luftgetragenen Aerosols unter  $7^\circ$  bis  $170^\circ$  in die Detektoren einfällt und somit „integriert“ wird, was die Gesamtstreukoeffizienten beziehungsweise die Rückstreukoeffizienten ergibt.

**Technik.** Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Aufbau des integrierenden Nephelometers. Lichtquelle und Detektor stehen senkrecht zueinander. Weitere Bauarten sind in HEINTZENBERG UND CHARLSON (1996) aufgeführt. Die Detektoren erfassen von einem Partikel in Position 1 das Vorwärtsstreulicht, von einem Partikel in Position 2 das unter  $\Theta = 90^\circ$  gestreute Licht und von einem in Position 3 befindlichen Partikel das Rückwärtsstreulicht.



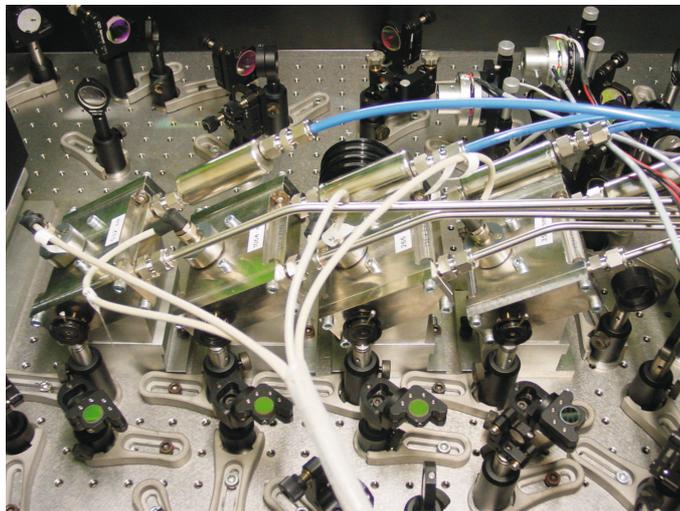
**Abbildung 4.4:** Schema des integrierenden Nephelometers. Abbildung nach ANDERSON et al., 1996.

Mit dem Rückstreushutter können Winkel kleiner als  $\Theta = 90^\circ$  ausgeblendet werden, so dass nur Streulicht aus der Rückwärtshemisphäre detektiert wird.

**Kalibrierung und Kalibrierdriftbereinigung.** Vor Beginn der MIN07-Messkampagne wurde das Nephelometer neu kalibriert und die dabei ermittelten Kalibrierkonstanten auf das Gerät gespielt. Über mehrere Wochen hinweg im Messbetrieb können sich die Konstanten sukzessive verändern. Diesen etwaigen Drifts der Kalibrierkonstanten wird Rechnung getragen, indem täglich eine Driftkorrektur nach ANDERSON et al. (1996) durchgeführt wird. Für die Gerätekalibrierung beziehungsweise für die tägliche Driftkorrektur werden Gase mit bekannter Differenz des Streukoeffizienten eingesetzt. Dies sind CO<sub>2</sub> („high span gas“) und synthetische Luft („low span gas“).

### 4.3.3 Fotoakustisches Spektrometer MuWaPAS

**Methode.** Für die direkte Bestimmung des Aerosol-Absorptionskoeffizienten wird bei der fotoakustischen Methode die Umwandlung von modulierter Lichtstrahlung in Schall bei Absorption durch die Aerosolpartikel ausgenutzt. Die Absorptionsmessung am Fotoakustischen Spektrometer (**M**ulti **W**avelength **P**hoto**A**coustic **S**pectrometer) erfolgt an den Wellenlängen 266, 355, 532 und 1064 nm in vier fotoakustischen Zellen (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5:** Instrumenteller Aufbau des PAS-Systems mit vier fotoakustischen Zellen.

In die einzelnen Zellen wird moduliertes Licht der jeweiligen Wellenlänge eingestrahlt. Die in den Zellen befindlichen Aerosolpartikel absorbieren einen Teil der

Strahlung. Diese Energie geben sie durch Stöße in Form von Wärme wieder an das umgebende Gas ab. Aufgrund periodischer Einstrahlung entsteht eine Druck- beziehungsweise Schallwelle mit einer Frequenz von 4 kHz. Die fotoakustische Zelle ist als ein akustischer Resonator mit einer Eigenfrequenz von 4 kHz gefertigt. Die über die Partikelabsorption induzierte Schallwelle wird also im Resonator verstärkt und von einem Mikrofon detektiert. Jede Zelle des Systems wird an der Wellenlänge 532 nm mit NO<sub>2</sub> kalibriert. Dies ergibt die Güte der Resonatoren in Form von Zellkonstanten. Die Nachweisgrenzen des Systems liegen bei  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$  im sichtbaren und infraroten Spektralbereich sowie bei  $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$  im nahen und fernen UV-Bereich (LINKE et al., 2006).

**Technik.** Ein diodenlasergepumpter Nd:YAG-Laser emittiert mit einer Frequenz von 4 kHz die Fundamentalwellenlänge 1064 nm. Ein nichtlinearer Typ 1 LBO-Kristall (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) verdoppelt die Frequenz der Fundamentalwellenlänge, dies führt zur Wellenlänge 532 nm. Der Durchtritt der 1064 nm- und 532 nm-Strahlen durch einen Typ 2 LBO-Kristall ergibt die Wellenlänge 355 nm. Eine Frequenzverdopplung des 532er-Strahles erzeugt die Wellenlänge 266 nm.

Das Absorptionsspektrometer wird mit einem Gesamtvolumenfluss von 4 SLM betrieben. Die hinter den fotoakustischen Zellen montierten Flussregler sorgen für einen identischen Volumenstrom von 1 SLM durch alle vier Zellen.

#### 4.3.4 Aerosolcharakterisierung

**Partikelanzahlkonzentration und Größenverteilung.** Die Partikelanzahlkonzentration wird kontinuierlich mit zwei CPCs (CPC 3022A, Fa. TSI) verfolgt. Alle fünfzehn Minuten, das bedeutet jeweils fünf Minuten nach Beginn einer Probenphase, wird eine Aerosol-Größenverteilung aufgenommen. Ein SMPS (Fa. TSI) misst den Bereich 15 bis 800 nm des elektrischen Mobilitätsdurchmessers (TSI INC., 1993), ein APS (Fa. TSI) den Bereich 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  des aerodynamischen Durchmessers (TSI INC., 2001). An den Rändern der Messbereiche lassen die Zähleffizienzen beider Geräte nach, so dass bei der Erstellung der Log-Normal-Größenverteilungs-Fits das SMPS bis 500 nm und das APS ab 800 nm berücksichtigt wird.

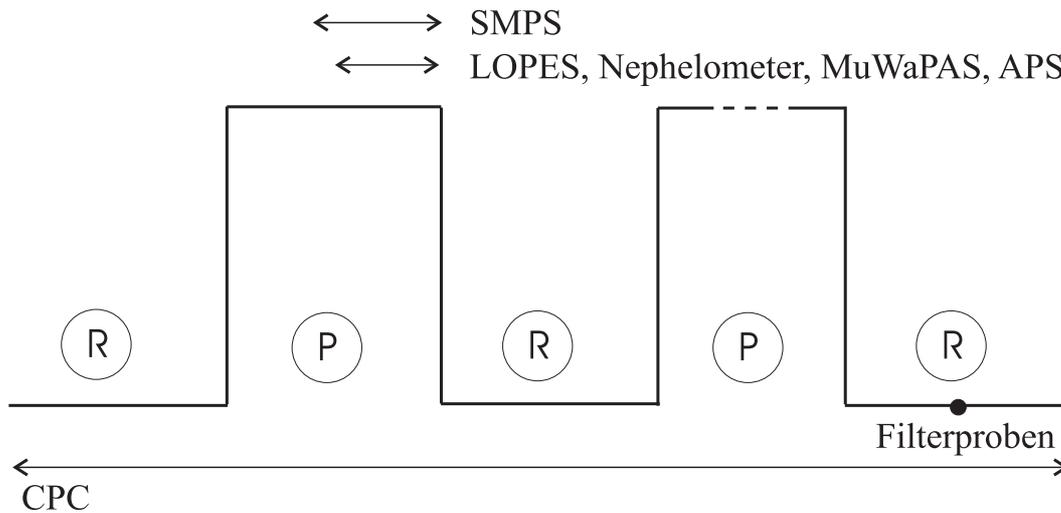
**Röntgenanalysen und Mikroskopie.** Anhand von XRD-Analysen (Röntgenbeugung) verschiedener Bulkproben, das heißt von Siebfractionen der Bodenproben, kann die mineralogische Zusammensetzung ermittelt werden. Die XRF-Analyse (Röntgenfluoreszenzspektroskopie) einer Probe ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung. Technik und Ergebnisse der XRD- und XRF-Untersuchungen werden in Kapitel 7.2 vorgestellt.

Die Form und die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel kann mikroskopisch analysiert werden. Für TEM-Untersuchungen (**T**ransmissionselektronen**m**ikroskopie) wurden entsprechende Proben auf Metallnetze gezogen. Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Eisenoxidphasen an Einzelpartikeln. SEM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) liefern Abbildungen der Staubaerosole und geben damit Auskunft über deren Asphärität. EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) erlaubt mittels einer Analyse der Elementzusammensetzung die Eingruppierung der Mineralien in Calcit, Gips, NaCl, Silikate und Eisenreiche. Eine Unterscheidung einzelner Silikatphasen, wie Tonminerale oder Feldspäte, ist ebensowenig möglich wie die Differenzierung verschiedener Eisenoxidphasen. Eine detaillierte Beschreibung der SEM/EDX-Technik findet sich in HOPPE et al. (2007). Vorsorglich wurden auch Nuclepore-Filter belegt, damit ist eine spätere SEM/EDX-Analyse möglich.

## 4.4 Experimentelle Vorgehensweise

Mineralstaubpartikel der Größenfraktionen  $< 20 \mu\text{m}$  oder  $20 - 75 \mu\text{m}$  werden in die Aerosolkammer dispergiert, bis ausreichende Signale in LOPES, Nephelometer und fotoakustischem Spektrometer erreicht sind. Ein Zyklon mit einer Abscheidkante von  $1,2 \mu\text{m}$  begrenzt dabei den mittleren Durchmesser der eingeleiteten Mineralstaubpartikel. Die Quarzglas-, Quarz- und Hämatitexperimente wurden ohne Zyklon durchgeführt. Die erzielten anfänglichen Partikelanzahlkonzentrationen von  $10^3$  bis  $10^4 \text{ P cm}^{-3}$  nehmen über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden um etwa eine Größenordnung ab.

Abbildung 4.6 veranschaulicht den Ablauf eines Experimentzyklusses. Nach der Aerosoleinleitphase beginnt der Messzyklus, bestehend aus vier bis sechs Teilex-



**Abbildung 4.6:** Schema eines Messzyklusses. R = Referenzphase, P = Probephase.

perimenten. Das Extinktionsrohr LOPES gibt den Messzyklus vor. In den ersten zehn Minuten wird LOPES mit gefilterter Kammerluft betrieben (Referenzphase), während der letzten fünf Minuten wird ein Referenzspektrum aufgezeichnet. In den folgenden zehn Minuten durchströmt partikelhaltige Luft das Extinktionsrohr (Probephase). Nach zwei bis drei Minuten der Probephase ist das Rohr ausreichend mit Aerosol durchmischt, in den letzten fünf Minuten der Probephase erfolgt die Aufnahme der Aerosol-Extinktionsspektren sowie die Absorptions- und Streumessung. Während der optischen Messung wird mit dem APS (fünf Minuten) und SMPS (sechs Minuten) eine Größenverteilung aufgenommen. Der Probephase folgt eine zehnminütige Referenzphase, in welcher das Extinktionsrohr innerhalb der ersten Minuten vom Restaerosol befreit wird. Innerhalb der letzten fünf Minuten wird das zweite Referenzspektrum gemessen. Anschließend beginnt der Zyklus von Neuem. Das Nephelometer und das Absorptionsspektrometer sind den LOPES-Zyklen gleichgeschaltet; die Streu-, Absorptions- und Extinktionsmessungen finden somit gleichzeitig statt. Die Partikelanzahlkonzentration wird kontinuierlich erhoben.

Zur mikroskopischen Untersuchung der Aerosolpartikel werden gegen Ende eines Experimentzyklusses, wenn sich die Partikelanzahlkonzentration stark reduziert hat, TEM- und Nuclepore-Filterproben gezogen.



## 5 Nephelometerkorrektur

Die mit dem Nephelometer gemessenen Streukoeffizienten sind fehlerbehaftet und bedürfen einer Korrektur (ANDERSON UND OGREN, 1998). In diesem Kapitel werden die systematischen Fehlerquellen des Nephelometers vorgestellt und deren numerische Korrektur beschrieben. In diese gehen der komplexe Brechungsindex und die Größenverteilung ein. Eine Sensitivitätsstudie beleuchtet die Sensitivität der Nephelometerkorrektur auf diese Parameter. Die Abhängigkeit der Nephelometerkorrektur von der Partikelgröße wird zudem durch systematische Laborversuche mit monodispersen Latexaerosolen untersucht. Die Abhängigkeit der Nephelometerkorrektur von der Partikelform wird anhand von Quarzglaskugeln, Quarzsplittern und verschiedenen geformten Hämatitpartikeln überprüft. Dabei werden im Fall der Quarzglaskugeln und der Quarzsplitter experimentell und numerisch ermittelte Korrekturen direkt gegenübergestellt, was Aussagen über die Qualität der numerischen Korrektur erlaubt. Für die sich in ihrer Morphologie unterscheidenden Hämatitpartikel werden T-Matrix-Rechnungen angestellt. Das Ziel dieses Kapitels ist es, an Modellaerosolen die Größen- und Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur zu analysieren und daraus eine geeignete Korrekturmethode für reales, natürliches Mineralstaubaerosol zu entwickeln.

### 5.1 Systematische Fehler des Nephelometers

Dieser Abschnitt widmet sich den zwei systematischen Fehlerquellen des Nephelometers. Darüber hinaus existieren noch weitere Fehlerquellen; beispielsweise wird das Streulicht nicht exakt in monochromatische Teilstrahlen zerlegt. Folglich wird auch ein geringer Streulichtanteil im Umfeld der Wellenlängen  $\lambda = 450, 550$  und  $700$  nm detektiert. Diese Unsicherheiten sind jedoch nur von geringem Ausmaß und unabhängig vom verwendeten Aerosol. Deshalb werden sie an dieser Stelle nicht betrachtet. Es sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, zum Beispiel auf ANDERSON

et al. (1996) und auf das Handbuch (TSI INC., 1997).

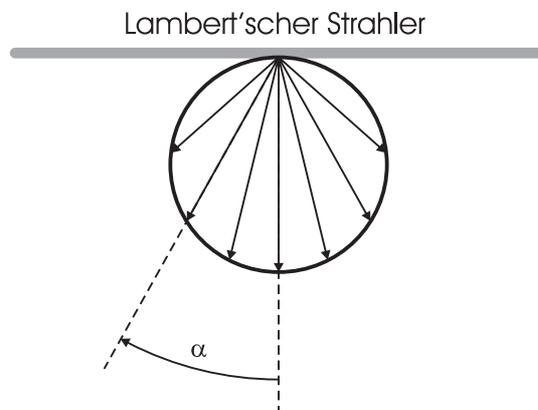
### 5.1.1 Winkel- und Lampenfehler

Im Idealfall darf das von den Partikeln ausgehende Streulicht nur von den Partikeleigenschaften abhängen, nicht von einer eventuell ungleichmäßigen Beleuchtung des Strömungsrohres. Voraussetzung für eine genaue Messung ist deshalb, dass die Helligkeit der Lampe an jedem Punkt im Strömungsrohr gleich ist, die Lichtquelle sollte also ein Lambert'scher Strahler sein. Technisch wird diese Anforderung durch eine vor der Lampe montierte Milchglasscheibe umgesetzt.

Die Lichtintensität  $I$  einer Lambert'schen Lichtquelle weist eine Cosinusabhängigkeit auf:

$$I = I_{max} \cos(\alpha) . \quad (5.1)$$

Unter  $\alpha = 0^\circ$  (bezogen auf die Flächennormale) ist die Lichtintensität maximal, unter schrägem Beobachtungswinkel entsprechend geringer, siehe Abbildung 5.1.



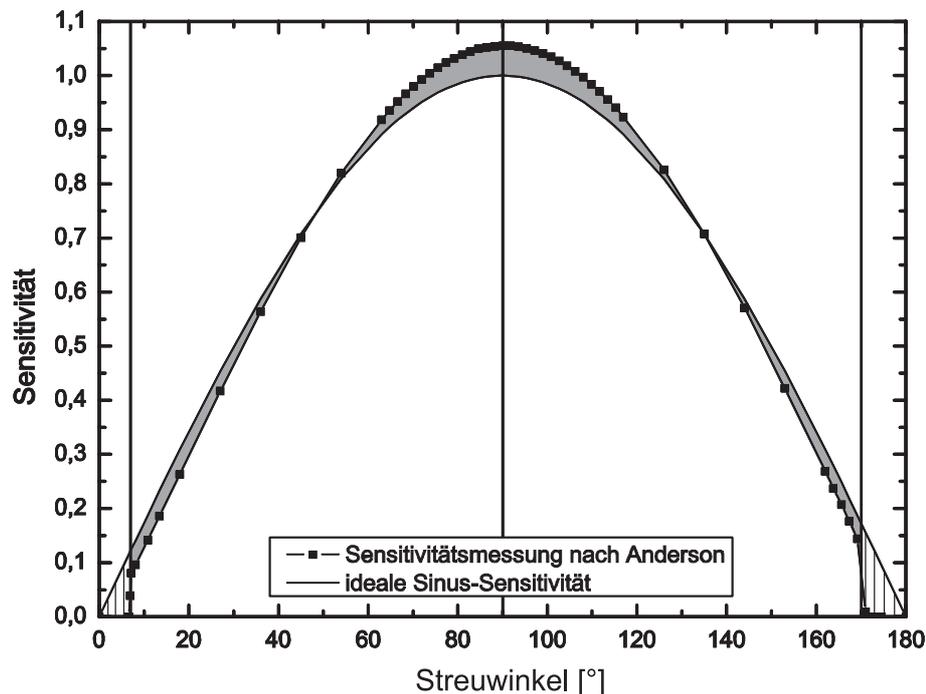
**Abbildung 5.1:** Die *Pfeile* im Kreis visualisieren die von einem Lambert'schen Strahler ausgehende Lichtintensität  $I$ . Sie gehorcht einem Cosinusetz. Senkrecht zur Leuchtfläche ist die Lichtintensität maximal.

Die Leuchtdichte  $L$  („Helligkeit“) ist das Verhältnis von Lichtintensität zu Fläche:

$$L = \frac{I_{max} \cos(\alpha)}{A \cos(\alpha)} . \quad (5.2)$$

Betrachtet man die Lichtquelle unter einem schrägen Winkel, ergibt sich eine um  $\cos(\alpha)$  reduzierte Fläche. Gleichzeitig sinkt die Strahlstärke ebenfalls um  $\cos(\alpha)$ , so dass die Helligkeit unter jedem Winkel konstant ist. Die Milchglasscheibe kann diese Anforderung jedoch nicht vollständig realisieren, weshalb die Lichtquelle im Nephelometer kein idealer Lambert'scher Strahler ist: Das Nephelometer besitzt einen Lampenfehler.

Bedingt durch die Instrumentengeometrie besitzt die Lichtquelle zudem ein eingeschränktes Gesichtsfeld, wie Abbildung 5.2 verdeutlicht. Aus diesem Grund werden Winkel nahe  $0^\circ$  und  $180^\circ$  nicht erfasst (schraffierte Fläche in Abbildung 5.2). Wäre ein uneingeschränktes Gesichtsfeld in diesen Winkelbereichen möglich, bedürfte es eines unendlich langen Strömungsrohres, um das aus diesen Regionen stammende Streulicht zu detektieren. Praktisch jedoch – nicht zuletzt, da das Nephelometer als Feldmessgerät konzipiert ist – sind der Rohrlänge Grenzen gesetzt.



**Abbildung 5.2:** Ideale (*Linie*) und reale (*Quadrate*) Sensitivitätscharakteristik der Streulichtdetektoren im Nephelometer. Die *schraffierten Flächen* kennzeichnen den Winkelfehler, die *grau unterlegten Flächen* den Lampenfehler.

Das Gesichtsfeld des Nephelometers umfasst den Winkelbereich 7 bis 170°, damit fehlen die für große Partikel besonders relevanten Streusignale für Winkel unterhalb 7°.

Aufgrund dieser zwei systematischen Fehler müssen die mit dem Nephelometer gemessenen Streukoeffizienten abhängig von der Partikelgröße und gegebenenfalls auch von der Partikelform korrigiert werden. Die Größen- und Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur wird in den Kapiteln 5.3 und 5.4 ausführlich behandelt.

Somit beeinflussen vier systematische Fehlerquellen die Streulichtmessung: Der Winkel- und Lampenfehler, der Kalibrierfehler und der Fünf-Minuten-Mittelungsfehler. Letzterer entsteht infolge der Aerosolverdünnung während einer Messreihe und wird durch entsprechende Mittelung der Streukoeffizienten berücksichtigt.

### 5.1.2 Numerische Bestimmung der Nephelometerkorrektur

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Aerosol-Streukoeffizienten mit einem integrierenden Nephelometer gemessen. Aufbau, Kalibrierung und die systematischen Fehler des Instrumentes sind in den Kapiteln 4.3.2 und 5.1 beschrieben. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Winkel- und Lampenfehler ( $WF$  und  $LF$ ) der Streumessung. Beide Fehler erfordern eine Korrektur der gemessenen Streukoeffizienten. Die Korrekturfaktoren für die drei Nephelometerwellenlängen werden auf numerischem Wege bestimmt.

Dafür muss zunächst die Größenverteilung des Aerosols, das heißt der Median-durchmesser und die Verteilungsbreite, bekannt sein. Eine Mie-Rechnung unter Verwendung des komplexen Aerosol-Brechungsindex ergibt die Phasenfunktion  $p$  in Abhängigkeit des Streuwinkels. Auf dieser Grundlage werden folgende Korrekturfaktoren  $C_{mie}$  berechnet:

$$C_{mie}^{WF} = \frac{\text{integrierte Streuintensität } 0^\circ - 180^\circ}{\text{integrierte Streuintensität } 7^\circ - 170^\circ} \quad (5.3)$$

$$C_{mie}^{WF+LF} = \frac{\text{integrierte Streuintensität } 0^\circ - 180^\circ}{\text{integrierte sensitivitätsgewichtete Streuintensität } 0^\circ - 180^\circ}$$

$$C_{mie,RSV}^{WF+LF} = \frac{\text{wahres Rückstreuverhältnis } 0^\circ - 180^\circ}{\text{fehlerbehaftetes gemessenes Rückstreuverhältnis } 0^\circ - 180^\circ}$$

$C_{mie}^{WF}$  berücksichtigt ausschließlich das eingeschränkte Gesichtsfeld des Nephelometers.

Für  $C_{mie}^{WF+LF}$  ist die „wahre“ Mie-berechnete Streuintensität einer sensitivitätsgewichteten Streuintensität gegenübergestellt: Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, verläuft die streuwinkelabhängige Sensitivitätscharakteristik nicht wie eine Sinuskurve, sondern weicht von diesem Ideal ab. Diese Abweichung ist in Abbildung 5.2 schraffiert (Winkelfehler) und grau unterlegt (Lampenfehler): ANDERSON et al. (1996) haben an vier baugleichen Nephelometerlichtquellen die Leuchtdichte im Winkelbereich  $0^\circ - 180^\circ$  vermessen. Daraus ergibt sich eine Sensitivitätscharakteristik (Quadrate in Abbildung 5.2), mit der die „wahre“ Mie-berechnete Streuintensität gewichtet werden kann. Diese Vorgehensweise berücksichtigt sowohl den Winkel- als auch den Lampenfehler des Nephelometers.

Das mit dem Nephelometer gemessene fehlerbehaftete Rückstreuverhältnis (RSV) wird korrigiert, indem das über den vollen Winkelbereich berechnete „tatsächliche“ Rückstreuverhältnis ins Verhältnis gesetzt wird zu dem auf den Anderson-Messungen basierenden fehlerbehafteten Rückstreuverhältnis. Anders als  $C_{mie}^{WF}$  und  $C_{mie}^{WF+LF}$  ist  $C_{mie,RSV}^{WF+LF}$  kleiner als Eins. Das bedeutet, die Nephelometermessung überschätzt das tatsächliche Rückstreuverhältnis.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Streudaten wurden mit  $C_{mie}^{WF+LF}$  korrigiert, da beiden Fehlerquellen Rechnung getragen werden muss. Die Abhängigkeit der Korrektur vom Brechungsindex und von der Größenverteilung wird separat in Kapitel 5.2 behandelt.

## 5.2 Sensitivität der Korrektur auf den Brechungsindex und die Größenverteilung

Über den Brechungsindex von Mineralstaub gibt es in der Literatur zahlreiche Angaben, deshalb wird zunächst eine Sensitivitätsstudie zur Nephelometerkorrektur durchgeführt. Deren Fragestellung lautet: Welche Auswirkungen haben Veränderungen des komplexen Brechungsindex und Variationen der Größenverteilungsparameter auf den Nephelometerkorrekturfaktor?

### 1. Variation des Realteils

Eine Literaturrecherche über die Feld- und Laborstudien der vergangenen 30 Jahre zum komplexen Brechungsindex von Saharastaub ergibt die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Mittelwerte (MÜLLER et al., 2009; PETZOLD et al., 2009; KANDLER et al., 2007; BALKANSKI et al., 2007; CARLSON UND BENJAMIN, 1980; CARLSON UND CAVERLY, 1977; MOULIN et al., 2001; PATTERSON et al., 1977; PATTERSON, 1981). Im Rahmen der SAMUM-Feldmesskampagne wurden Staub-Brechungsindizes aus SOAP-Daten (**S**pectral **O**ptical **A**bsorption **P**hotometer, MÜLLET et al., 2009) bestimmt. Sie sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Da in der NAUA-Mineralstaubkampagne MIN07 unter anderem auch SAMUM-Sande optisch vermessen wurden, wird die Nephelometer-Sensitivitätsstudie auf Grundlage der SAMUM-Brechungsindizes durchgeführt. Für die Wellenlänge  $\lambda = 450$  nm ist die höchste Nephelometerkorrektur zu erwarten, daher beschränkt sich die Sensitivitätsuntersuchung auf ebendiese Wellenlänge. Mit  $cmd = 280$  nm und  $\sigma = 1,7$  beziehungsweise 1,8 werden der Mie-Rechnung realistische Größenverteilungsparameter der MIN07-Kampagne zugrunde gelegt. Tabelle 5.3 gibt die Nephelometerkorrekturfaktoren für  $\lambda = 450$  nm in Abhängigkeit realistischer Real- und Imaginärteile, dem mittleren Partikeldurchmesser und der Verteilungsbreite  $\sigma$  an.

Bei festem Imaginärteil führt eine Erhöhung des Realteils von 1,53 auf 1,59 zu einer Verminderung des 450 nm-Nephelometerkorrekturfaktors um 0,9%. Ist die Wellenlänge konstant, ist der Korrekturfaktor somit in diesem Realteilbereich kaum auf Veränderungen sensitiv, vgl. Abschnitt 7.3.

## 5.2 Sensitivität der Korrektur auf den Brechungsindex und die Größenverteilung

$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
$n$	1,53 – 1,59		
$n$ Mittelwert	1,56		
$k$	$3,1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$
$k$ Mittelwert	$5,55 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 5.1:** In der Literatur veröffentlichte Brechungsindizes von Saharastaubaerosol; Realteil  $n$ , Imaginärteil  $k$ .

$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
$n$	1,53	1,53	1,53
$k$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 5.2:** In der SAMUM-Feldmesskampagne gemessene Staub-Brechungsindizes (MÜLLER, 2008).

$n$	$k$	$cmd = 280 \text{ nm}$		$cmd = 1000 \text{ nm}$	
		$C_{mie}^{\sigma=1,7}$	$C_{mie}^{\sigma=1,8}$	$C_{mie}^{\sigma=1,7}$	$C_{mie}^{\sigma=1,8}$
1,53	$5,05 \cdot 10^{-3}$	1,162	1,181	1,542	1,616
1,59	$5,05 \cdot 10^{-3}$	1,151	1,169	1,547	1,621
1,53	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,161	1,179	1,518	1,582
1,53	$8 \cdot 10^{-3}$	1,163	1,183	1,579	1,665

**Tabelle 5.3:** Nephelometerkorrekturfaktor  $C_{mie}$  bei  $\lambda = 450 \text{ nm}$  in Abhängigkeit von für Saharastaub realistischen Real- und Imaginärteilen ( $n, k$ ). Betrachtet wurden zwei Partikeldurchmesser  $cmd$  und zwei Verteilungsbreiten  $\sigma$ .

## 2. Variation des Imaginärteils

Auch Angaben über den Imaginärteil des Brechungsindex an einer festen Wellenlänge schwanken in der Literatur. Deshalb wird die Abhängigkeit des Korrekturfaktors innerhalb eines Wertebereiches von  $3,1 \cdot 10^{-3}$  bis  $8 \cdot 10^{-3}$  untersucht. Die in Tabelle 5.3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei 280 nm kleinen Partikeln und festem Realteil eine Erhöhung des Imaginärteils von  $3,1 \cdot 10^{-3}$  auf  $8 \cdot 10^{-3}$  zu einer Erhöhung des 450 nm-Nephelometerkorrekturfaktors um 0,2 % bei  $\sigma = 1,7$  führt. Bei  $\sigma = 1,8$  kommt es zu einer Erhöhung des Nephelometerkorrekturfaktors um 0,3 %. Somit ist der Korrekturfaktor bei konstanter Wellenlänge in diesem Imaginärteilmereich kaum auf Veränderungen sensitiv. Für 1000 nm große Partikel dagegen ist die Sensitivität des Nephelometerkorrekturfaktors auf Änderungen des Imaginärteils mit 4 % bei  $\sigma = 1,7$  und mehr als 5 % bei  $\sigma = 1,8$  erheblich.

## 3. Variation der Verteilungsbreite

Tabelle 5.3 zeigt, dass die erforderliche Nephelometerkorrektur auch von der Größenverteilungsbreite  $\sigma$  abhängt. Für 280 nm kleine Partikel beträgt die Erhöhung des Nephelometerkorrekturfaktors circa 1,5 %, wenn  $\sigma$  von 1,7 auf 1,8 zunimmt. Demgegenüber erhöht sich für Größenverteilungen mit einem hohen Mediandurchmesser von 1000 nm der Nephelometerkorrekturfaktor um rund 5 %, wenn  $\sigma$  von 1,7 auf 1,8 erhöht wird.

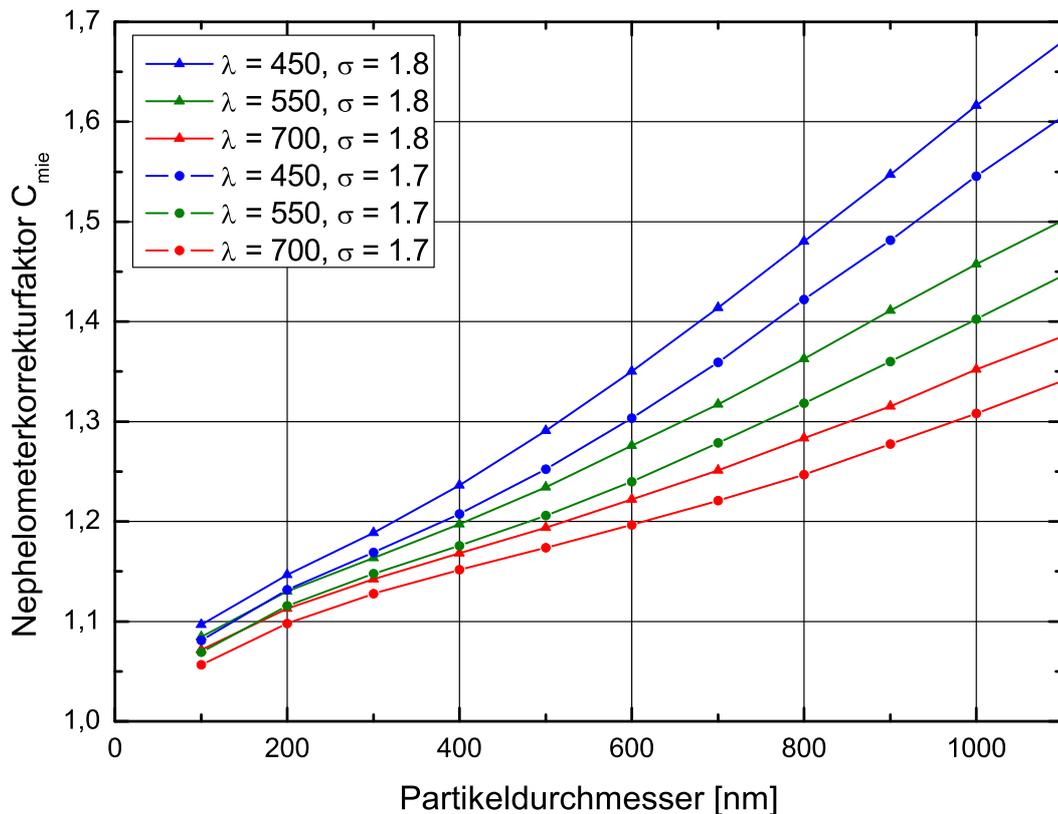
Bei der Ermittlung der Nephelometerkorrektur im NAUA-relevanten Partikelgrößenbereich sollte demnach die Verteilungsbreite bis mindestens auf die erste Nachkommastelle bekannt sein. Die Größenverteilungsauswertung ist jedoch fehlerbehaftet, so dass diese Anforderung nicht immer erfüllt werden kann, besonders bei atmosphärisch relevanten breiten Größenverteilungen. Soll das Nephelometer bei Aerosolen mit großen Mediandurchmessern eingesetzt werden, erfordert das die Kenntnis der Verteilungsbreite auf mindestens zwei Nachkommastellen genau. Dies stößt jedoch an praktische Grenzen bei der Anpassung der SMPS- und APS-Größenverteilungen. Darüber hinaus ist eine Log-Normal-Verteilung nicht immer das beste Modell, um eine gemessene Größenverteilung zu beschreiben. Die Bestimmung der Verteilungsbreite ist in solchen Fällen von vornherein nicht möglich.

#### 4. Variation des Mediandurchmessers

Jene praktischen Grenzen der Größenverteilungsbestimmung gelten auch für den mittleren Partikeldurchmesser  $cmd$ , besonders bei breiten Verteilungen. Die Ursache der Ungenauigkeit ist die nicht exakt bekannte Dichte der Staubpartikel. Es ist deshalb denkbar, dass sich Unsicherheiten bei der  $cmd$ -Bestimmung auch auf den Nephelometerkorrekturfaktor niederschlagen. Unter Verwendung der Staub-Brechungsindizes aus Tabelle 5.2 und der Verteilungsbreiten  $\sigma = 1,7$  und  $\sigma = 1,8$  wurde für Mediandurchmesser von 100 bis 1200 nm die Nephelometerkorrektur für die Wellenlängen 450, 550 und 700 nm berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 aufgetragen. Danach besteht im NAUA-relevanten Partikelgrößenbereich von 200 bis 350 nm für  $\lambda = 450$  nm eine  $cmd$ -Spanne von 40 bis 50 nm, innerhalb derer sich der Nephelometerkorrekturfaktor um 0,02 erhöht. Der Mediandurchmesser sollte also auf genauer als 40 nm ermittelt werden. Für  $\lambda = 550$  nm gilt eine Spanne von 60 nm, für  $\lambda = 700$  nm gilt ein Bereich von rund 70 nm. Die in der praktischen Auswertung tatsächlich erreichbare Unsicherheit des Mediandurchmessers ist etwas höher aufgrund der Unsicherheiten in der Dichte, des aerodynamischen Formfaktors sowie der SMPS- und APS-Anpassungsfaktoren. Größenverteilungen mit hohen Mediandurchmessern ab 600 nm erfordern eine  $cmd$ -Genauigkeit von mindestens 30, 40, beziehungsweise 55 nm. Die engeren Toleranzen bei hohen Mediandurchmessern liegen begründet im steileren Anstieg des Korrekturfaktors im Bereich hoher  $cmds$  im Gegensatz zum geringeren Anstieg im Bereich niedrigerer  $cmds$ .

#### 5. Zusammenfassung

Die Sensitivitätsstudien mit Saharastaub-Brechungsindizes haben gezeigt, dass der Nephelometerkorrekturfaktor kaum auf geringe Variationen des komplexen Brechungsindex sensitiv ist, wenn der Mediandurchmesser mit 280 nm verhältnismäßig klein ist. Bei einem Mediandurchmesser von 1000 nm ist der Korrekturfaktor dagegen deutlich empfindlicher auf Veränderungen des Brechungsindex, vor allem des Imaginärteils. Variationen der Größenverteilungsparameter haben ergeben, dass der Mediandurchmesser bis auf circa 50 nm, die Verteilungsbreite mindestens bis auf die erste Nachkommastelle bekannt sein sollte, was bei atmosphärisch relevanten, breiten Größenverteilungen jedoch nicht immer sichergestellt werden kann.



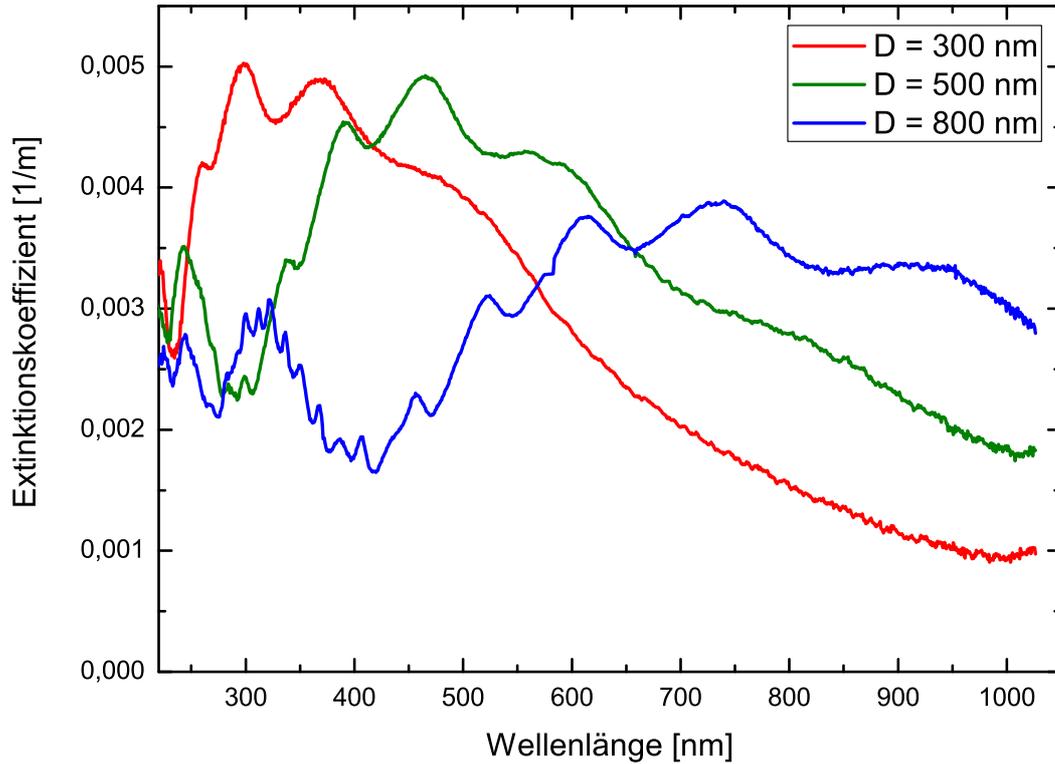
**Abbildung 5.3:** Nephelometerkorrekturfaktoren in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers, der Nephelometerwellenlänge und der Verteilungsbreite  $\sigma$ .

### 5.3 Experimente zur Größenabhängigkeit

Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, müssen die mit dem Nephelometer gemessenen Streukoeffizienten abhängig vom Partikeldurchmesser korrigiert werden. Um die Abhängigkeit der Nephelometerkorrekturfaktoren von der Partikelgröße zu untersuchen, wurden im Rahmen der NEPH01-Messkampagne systematische Laborversuche mit monodispersen Latexkugeln der Durchmesser 125 nm, 200 nm, 300 nm, 500 nm und 800 nm durchgeführt.

Abbildung 5.4 zeigt die Extinktionsspektren der 300-, 500- und 800 nm-Latexaerosole. Es fällt auf, dass die Spektren von Mie-Interferenzen und einer kleinskaligen Oszillationsstruktur durchzogen sind.

Die experimentelle Bestimmung der Nephelometerkorrektur basiert auf der Eigenschaft, dass Latex im Spektralbereich 200 bis 1000 nm keine Absorption aufweist. Es trägt demnach nur die Streuung zur Extinktion bei. Ohne den systematischen

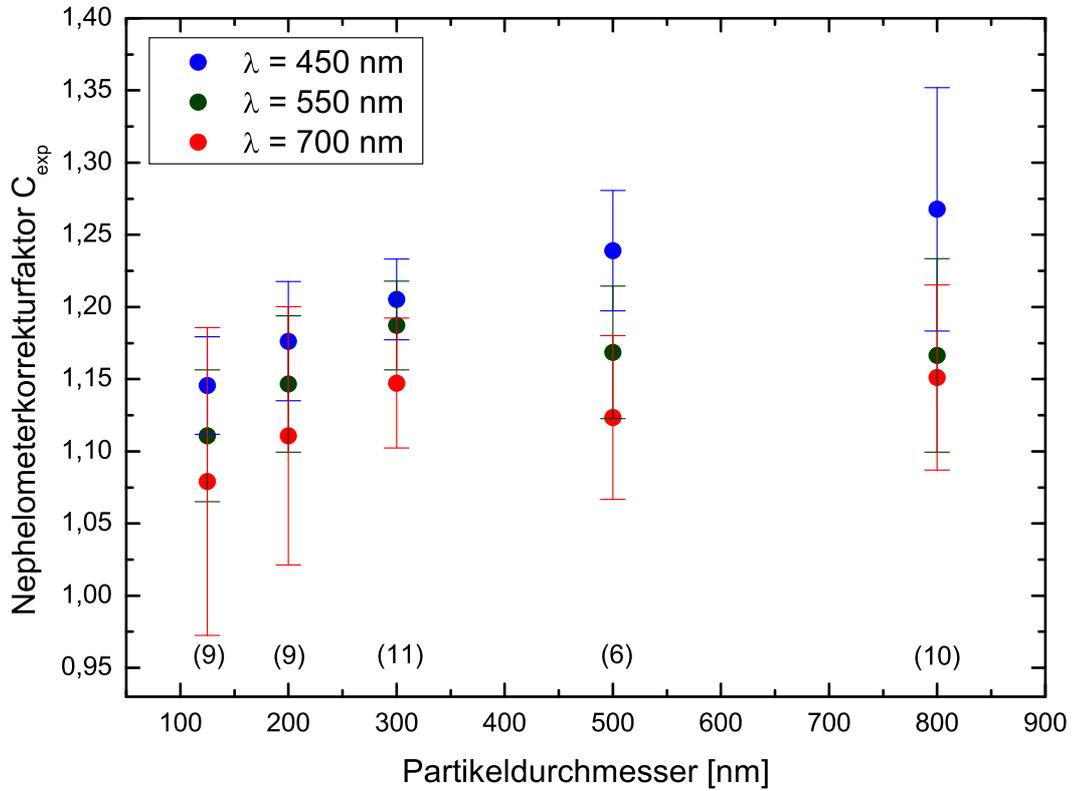


**Abbildung 5.4:** Gemessene Extinktionsspektren der 300-, 500- und 800 nm-Latexaerosole.

Fehler des Nephelometers müsste der gemessene Streukoeffizient mit dem am Extinktionsrohr gemessenen Extinktionskoeffizienten übereinstimmen. In diesem Fall ist die Einfachstreueralbedo gleich Eins. Die reale Streumessung ist dagegen fehlerbehaftet, wodurch ein geringerer Streukoeffizient gemessen wird. Folglich ergibt sich die gemessene Einfachstreueralbedo  $\omega_{Neph}$  zu einem Wert kleiner als Eins:

$$b_{sca} < b_{ext} ; \omega_{Neph} < 1. \quad (5.4)$$

Der Nephelometerkorrekturfaktor  $C_{exp}$  ist derjenige Faktor, der die mit LOPES und Nephelometer gemessene, fehlerbehaftete Einfachstreueralbedo  $\omega_{Neph}$  auf den Zielwert



**Abbildung 5.5:** Experimentell bestimmte Nephelometerkorrekturen für monodisperse Latexkügelchen verschiedenen Durchmessers. Die Farben *Blau*, *Grün* und *Rot* symbolisieren die Wellenlängen des Nephelometers. Die *Zahlen in Klammern* geben die Anzahl der Teilergebnisse an, die der jeweiligen Auswertung zugrunde liegen.

Eins korrigiert:

$$\omega_{ziel} = 1 = C_{exp}(\lambda) \cdot \omega_{Neph}(\lambda) . \quad (5.5)$$

Der Korrekturfaktor bestimmt sich also aus der inversen gemessenen Einfachstreu-albedo

$$C_{exp}(\lambda) = \frac{b_{ext}(\lambda)}{b_{sca}(\lambda)} = \frac{1}{\omega_{Neph}(\lambda)} . \quad (5.6)$$

Die auf diese Weise ermittelten Korrekturfaktoren sind in Diagramm 5.5 als Funktion der Partikelgröße und der Wellenlänge aufgetragen. Die Fehlergrenzen der Korrekturfaktoren ergeben sich aus den mittleren Fehlern der Einzelergebnisse und beinhalten somit die Messfehler der Extinktion und Streuung. Aus der Grafik geht

hervor, dass mit der Partikelgröße auch der Nephelometerkorrekturfaktor zunimmt. Dieser systematische Messfehler hängt von der Wellenlänge ab und ist im blauen Spektralbereich ausgeprägter als im roten. Die Ursache dafür ist, dass sich bei konstantem Partikelradius mit zunehmender Wellenlänge der Größenparameter verringert. Die Partikel erscheinen deshalb unter vergleichsweise langwelliger Strahlung optisch kleiner und die Streukoeffizienten müssen schwächer korrigiert werden. Im Diagramm ist zu erkennen, dass die Korrekturfaktoren der 500 und 800 nm großen Latexpartikel den steilen Anstieg der kleineren Durchmesser nicht fortsetzen. Dieser Effekt ist besonders bei der grünen und roten Wellenlänge zu beobachten und lässt sich mit den Mie-Interferenzen in den Latex-Extinktionsspektren erklären: Die Mie-Interferenzen verlaufen bei kleinen Streuwinkeln sehr steil. Das Nephelometer integriert deshalb aufgrund des Winkelfehlers über unterschiedlich viele Mie-Interferenzen, abhängig von der Partikelgröße und der Wellenlänge. Die experimentell ermittelten Korrekturfaktoren der 500 und 800 nm großen Latexpartikel folgen somit nicht dem erwarteten linearen Anstieg, sondern verlaufen wegen der Interferenzstruktur flacher.

Anhand der monodispersen Latexpartikel konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die erforderliche Nephelometerkorrektur mit der Partikelgröße zunimmt. Im Zusammenhang mit den in den NAUA-Experimenten zu erwartenden Aerosol-Größenverteilungen bedeutet das, dass vor allem die großen, oberflächenreichen Partikel auf der rechten Flanke der Größenverteilungen die Nephelometerkorrektur signifikant beeinflussen. Der Korrekturfaktor an der blauen Wellenlänge ist dabei stets größer als der an der roten.

## 5.4 Experimente zur Formabhängigkeit

Das integrierende Nephelometer wird auch bei Mineralstaubexperimenten eingesetzt. Daher gilt es zu untersuchen, ob die asphärische Form der Mineralstaubpartikel die Nephelometerkorrektur beeinflusst. Sollte dies der Fall sein, würde dies die Korrektur der Streudaten erschweren, da sich die irregulären Partikelformen im Ensemble nicht genau beschreiben lassen und der exakte Streuquerschnitt deshalb nicht numerisch bestimmt werden kann.

Zur Untersuchung des Formeinflusses auf die Nephelometerkorrektur wurden Experimente mit Partikeln verschiedener Morphologie durchgeführt:

- Quarzglaskugeln,
- Quarzsplitter (BCR66) mit asphärischer, aber kompakter Form,
- Hämatitkugeln,
- Hämatitsphäroide mit Achsenverhältnis 2,
- Hämatitsphäroide mit Achsenverhältnis 3,
- Hämatitpseudokuben.

### 5.4.1 Quarzglaskugeln

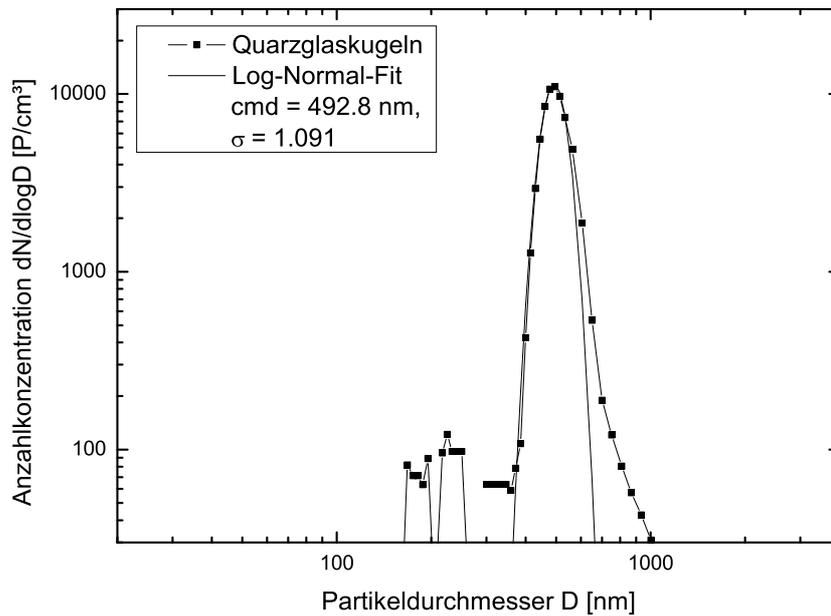
Runde Partikel stellen die einfachste Partikelform dar, ihre Phasenfunktion kann mit der Mie-Theorie exakt berechnet werden. Deshalb sollte der im blinden Winkelbereich des Nephelometers befindliche Streulichtanteil mit einer Mie-Rechnung exakt quantifiziert und somit korrigiert werden können. Abbildung 5.7 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der verwendeten Quarzglas-Partikel (Merck: Monospheres<sup>®</sup> 500). Die Partikel sind exakt rund, ihr Durchmesser stimmt überein mit der vom Hersteller angegebenen Nominalgröße 480 nm bei 5% Standardabweichung. Die Quarzglas-Partikel wurden mit dem Drehtellergenerator ohne nachgeschaltetem Zyklon in die Aerosolkammer dispergiert. In Diagramm 5.6 ist die Anzahlgrößenverteilung der Aerosolphase dargestellt. Die SMPS- und APS-Messungen wurden mit den Parametern Dichte  $\rho = 1,9 \text{ g cm}^{-3}$  und aerodynamischer Formfaktor 1,0 aneinander angepasst. Der Größenverteilung wurde eine Log-Normal-Verteilung einbeschrieben. Der Mediandurchmesser  $cmd = 493 \text{ nm}$  und die Modenbreite  $\sigma = 1,1$  stimmen mit der Nominalgröße der Partikel gut überein.

Die Vorgehensweise zur experimentellen Ermittlung der Nephelometerkorrektur gestaltet sich analog zu der für Latexaerosole (vgl. Abschnitt 5.3). Der Auswertung liegen 14 Teilexperimente zugrunde, deren Extinktionsspektren mit der Mie-Theorie

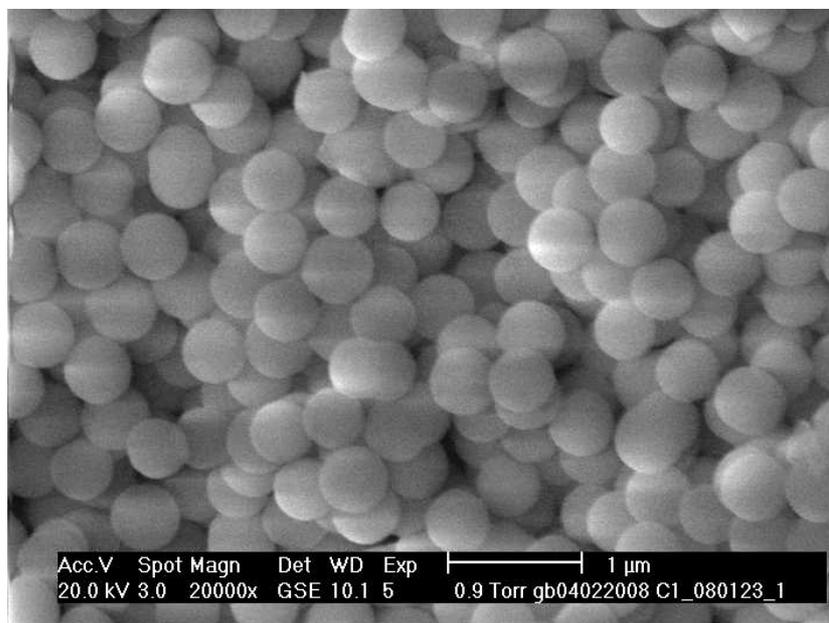
reproduzierbar sind (siehe Kapitel 6.2). Tabelle 5.4 stellt die experimentell und rechnerisch ermittelten Korrekturfaktoren gegenüber. Der Messfehler der Streuung und Extinktion mündet für jedes der 14 Telexperimente in eine Standardabweichung des experimentell ermittelten Korrekturfaktors  $C_{exp}$ . Das Mittel dieser Standardabweichungen ergibt den in Tabelle 5.4 angegebenen Fehlerbereich. Somit beinhaltet die Standardabweichung von  $C_{exp}$  die über 14 Telexperimente gemittelten Messfehler von Streuung und Extinktion.

Für die gleichen Experimente wurden Mie-Rechnungen durchgeführt, um den Korrekturfaktor auch auf numerischem Wege zu bestimmen. Dazu bedarf es der Kenntnis der spektralen optischen Konstanten. Nach Herstellerangaben beträgt die Dichte der Quarzglaskugeln  $1,9 \text{ g cm}^{-3}$ , über den Brechungsindex gibt es keine Information. BANGS LABORATORIES (2008) geben für Quarzglas der Dichte  $1,9 \text{ g cm}^{-3}$  als Brechungsindex 1,37 an der Wellenlänge 589 nm an. Für die Mie-Rechnungen sind jedoch spektrale Brechungsindizes im Wellenlängenbereich 200 bis 1000 nm erforderlich. Spektrale Brechungsindizes von Quarzglas wurden von PALIK, 1985 veröffentlicht. Sie beziehen sich jedoch auf Quarzglas („fused silica“) der Dichte  $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ . Diese spektralen Brechungsindizes wurden mit einem Faktor 0,94 derart nach unten skaliert, dass sich bei der Wellenlänge 589 nm der Brechungsindex 1,37 ergibt (siehe auch SCHNAITER et al. (2005)). Durch Interpolation wurden dann die optischen Konstanten an den LOPES-Wellenlängen ermittelt.

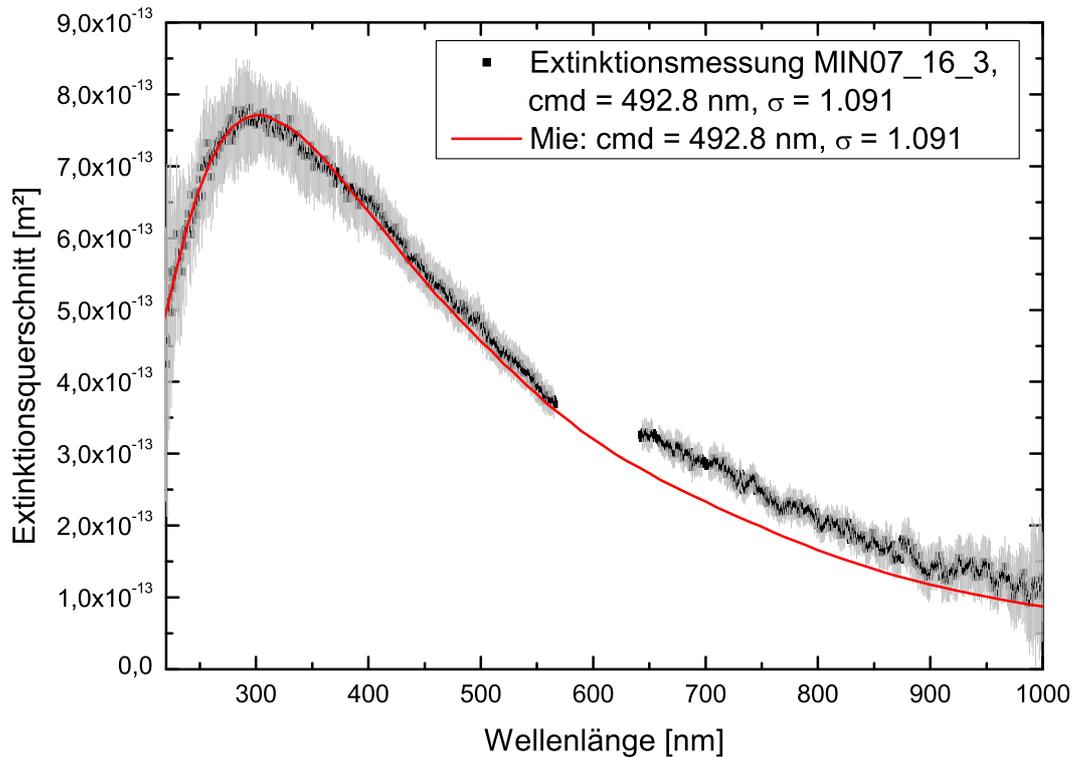
Abbildung 5.8 zeigt den gemessenen Extinktionsverlauf eines Quarzglaskugel-Experimentes und den zugehörigen Mie-Fit. Die zugehörige Bestimmung von Größenverteilungsparametern aus den Extinktionsspektren ist in Kapitel 6.2 erläutert. Mit SMPS und APS ergibt sich die Größenverteilung zu  $cmd = 493 \text{ nm}$  und  $\sigma = 1,09$ . Bis zu einer Wellenlänge von  $\lambda = 550 \text{ nm}$  deckt sich das Mie-Spektrum innerhalb des Extinktionsmessfehlers mit dem gemessenen Spektrum. Oberhalb von  $\lambda = 550$  verläuft das Mie-Spektrum etwas steiler als das gemessene Spektrum. Mit dem spektralen Brechungsindex sowie der gemessenen Größenverteilung ist das Extinktionsspektrum durch eine Mie-Rechnung demnach sehr gut reproduzierbar. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelten spektralen Brechungsindizes korrekt sind. Die gemessene Partikelanzahlkonzentration beträgt  $1035 \text{ P cm}^{-3}$ . Die für den Fit erforderliche Partikelanzahlkonzentration stimmt mit der CPC-Genauigkeit überein.



**Abbildung 5.6:** Anzahlgrößenverteilung des Quarzglaskugel-Aerosols. *Quadrate:* gemessene Verteilung. *Linie:* Log-Normal-Fit. Die Größenverteilung aus Experiment 16, Telexperiment 3 steht exemplarisch für alle Quarzglaskugel-Größenverteilungen.



**Abbildung 5.7:** Mikroskopaufnahme der Quarzglaskugeln (Bulkmaterial).



**Abbildung 5.8:** Extinktionsspektrum der Quarzglaskugeln (*schwarz mit grauen Fehlerbalken*) mit angepasstem Mie-Extinktionsverlauf (*rot*). Das Spektrum wurde während der MIN07-Messkampagne, Experiment 16, Telexperiment 3 aufgezeichnet.

Wie in Abschnitt 5.1.2 erläutert, werden die Korrekturfaktoren mit einer IDL-Routine errechnet, in die Winkel- und Lampenfehler des Nephelometers einbezogen werden. Für jedes Telexperiment wurden so mit dessen jeweiliger Größenverteilung durch eine Mie-Rechnung drei individuelle Korrekturfaktoren für  $\lambda = 450, 550$  und  $700$  nm bestimmt. Die Standardabweichung des Mie-Korrekturfaktors (siehe Tabelle 5.4) repräsentiert die Streubreite über alle 14 Telexperimente. Sie ist aufgrund der über alle Telexperimente fast identischen Größenverteilungen sehr gering.

Abbildung 5.9 stellt die Resultate aus Experiment und Mie-Rechnung grafisch dar. Aus den experimentell bestimmten Korrekturfaktoren (Quadrate) ergibt sich das Mittel (durchgezogene Linie) sowie die Fehlergrenzen (gestrichelte Linie). Die Dreiecke kennzeichnen die numerisch bestimmten Korrekturfaktoren. Aus Tabelle 5.4

$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
$C_{exp}$	1,18 ( $\pm 0,06$ )	1,12 ( $\pm 0,06$ )	1,06 ( $\pm 0,08$ )
$C_{mie}$	1,169 ( $\pm 0,002$ )	1,127 ( $\pm 0,001$ )	1,084 ( $\pm 0,001$ )

**Tabelle 5.4:** Experimentell ( $C_{exp}$ ) und numerisch ( $C_{mie}$ ) gewonnene Korrekturfaktoren für das Quarzglaskugel-Aerosol. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

und Abbildung 5.9 wird deutlich, dass die experimentell und rechnerisch ermittelten Nephelometerkorrekturfaktoren innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Demnach ist es möglich, die mit dem Winkel- und Lampenfehler behaftete Streumessung an sphärischen Partikeln durch Mie-Rechnungen zu korrigieren. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis der Größenverteilung sowie der spektralen optischen Konstanten des Aerosols. Nach Anwendung des Korrekturfaktors  $C_{mie}$  auf die gemessene, fehlerbehaftete Einfachstreueralbedo  $w_{Neph}$ ,

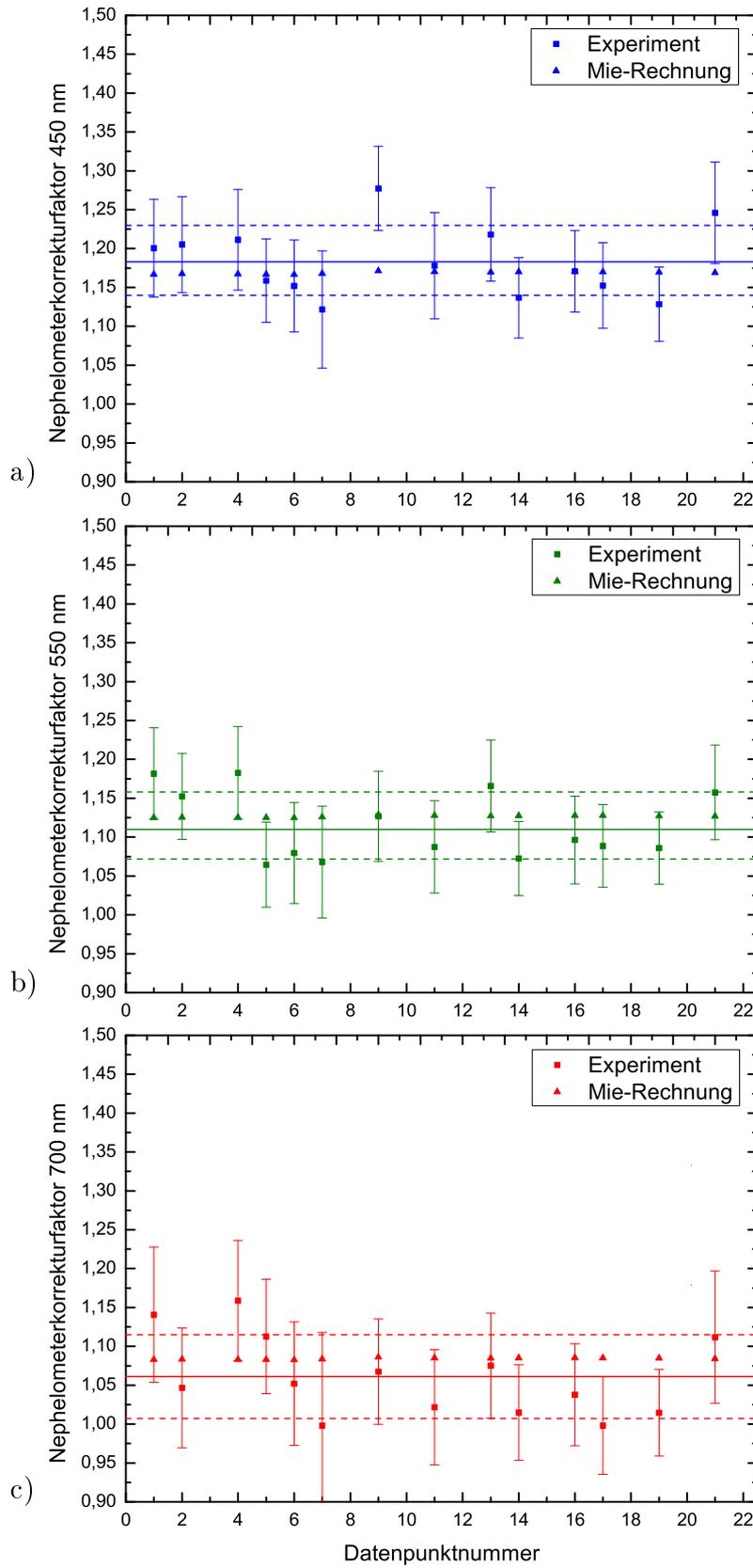
$$w_{kor} = w_{Neph} \cdot C_{mie}, \quad (5.7)$$

sollte die korrigierte Einfachstreueralbedo  $w_{kor}$  gleich Eins sein. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen von  $w_{kor}$ , welche auf dem Messfehler von  $w_{Neph}$  basieren, auch erfüllt.

In Tabelle 5.5 sind die experimentell ermittelten Korrekturfaktoren der 500 nm großen Latexkugeln und der ebenso großen Quarzglaskugeln gegenübergestellt. Es fällt auf, dass bei konstanter Wellenlänge der Latex-Korrekturfaktor den Quarzglas-Korrekturfaktor leicht übersteigt, wobei sich die Fehlerspannen jedoch deutlich überschneiden. Diese Relation ist mit dem Brechungsindexunterschied zwischen beiden Materialien erklärbar: Latexkugeln wirken mit einem Brechungsindex von circa 1,59 optisch größer als Quarzglaskugeln mit einem Brechungsindex von cir-

---

**Abbildung 5.9:** Experimentell (*Quadrate*) und numerisch ermittelte (*Dreiecke*) Quarzglaskugel-Nephelometerkorrekturfaktoren für die Wellenlängen a) 450, b) 550 und c) 700 nm. *Durchgehende Linie*: Mittelwert der experimentell bestimmten Korrekturfaktoren, *gestrichelte Linien*: mittlere experimentelle Fehlergrenzen.



ca 1,37. Die Latex-Streukoeffizienten müssen deshalb stärker korrigiert werden. Die Sensitivitätsstudie an kugelförmigen Staubpartikeln in Abschnitt 5.2 ergab, dass der Nephelometerkorrekturfaktor in einem Brechungsindexintervall von 1,53 bis 1,59 nahezu konstant bleibt (bei konstanter Wellenlänge). Der Brechungsindexunterschied zwischen Latex und Quarz ist dagegen deutlich größer, woraus sich ein – wenn auch geringfügiger – Unterschied in den Korrekturfaktoren ergibt.

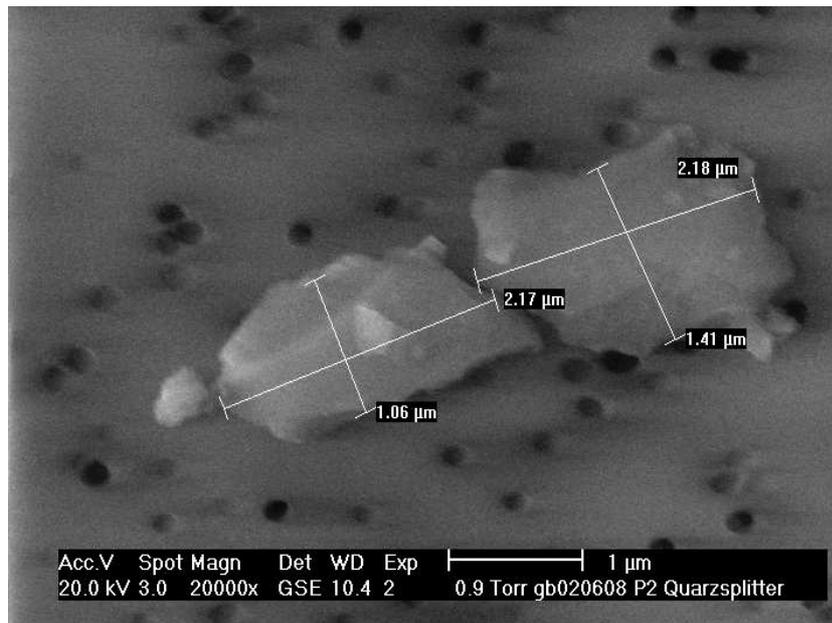
$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
$C_{exp}^{Latex500}$	1,24 ( $\pm 0,04$ )	1,17 ( $\pm 0,05$ )	1,12 ( $\pm 0,06$ )
$C_{exp}^{Quarzglaskugeln}$	1,18 ( $\pm 0,06$ )	1,12 ( $\pm 0,06$ )	1,06 ( $\pm 0,08$ )

**Tabelle 5.5:** Experimentell an 500 nm großen Latexkugeln ( $C_{exp}^{Latex500}$ ) und an ebenso großen Quarzglaskugeln ( $C_{exp}^{Quarzglaskugeln}$ ) bestimmte Korrekturfaktoren. Die Werte in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen.

### 5.4.2 Quarzsplitter

Im vorangegangenen Kapitel wurde am Beispiel sphärischer Quarzglas-Partikel gezeigt, dass sich die Mie-Theorie zur Nephelometerkorrektur eignet. Nun gilt es zu prüfen, ob die Mie-Theorie auch dann zur Korrektur des Nephelometerfehlers dienen kann, wenn die Aerosolpartikel nicht rund, sondern asphärisch geformt sind. Dies geschieht mit Blick auf asphärische Mineralstaubpartikel, deren fehlerbehaftete Streukoeffizienten aufgrund der geringen Partikelgröße eventuell durch Mie-Rechnungen korrigiert werden können. Da die Extinktion von Mineralstaub jedoch eine Absorptionskomponente besitzt, ist die experimentelle Bestimmung der Nephelometerkorrektur auf Basis der Gleichheit von Extinktions- und Streukoeffizient nicht möglich. Als Modellaerosol dienen stattdessen Quarzsplitter. Wie für Quarzglas gilt auch für dieses Aerosol, dass es im UV-NIR keine Absorption aufweist und deshalb die Extinktion ausschließlich eine Streukomponente besitzt. Die Nephelometerkorrektur wird nach Gleichung 5.6 bestimmt.

In den Experimenten wurden Quarzsplitter der Firma LGC Standards GmbH eingesetzt. Das Quarzpulver wurde mit dem Drehtellergenerator ohne nachgeschaltetem Zyklon in die Aerosolkammer dispergiert. Die Elektronenmikroskopaufnahme der

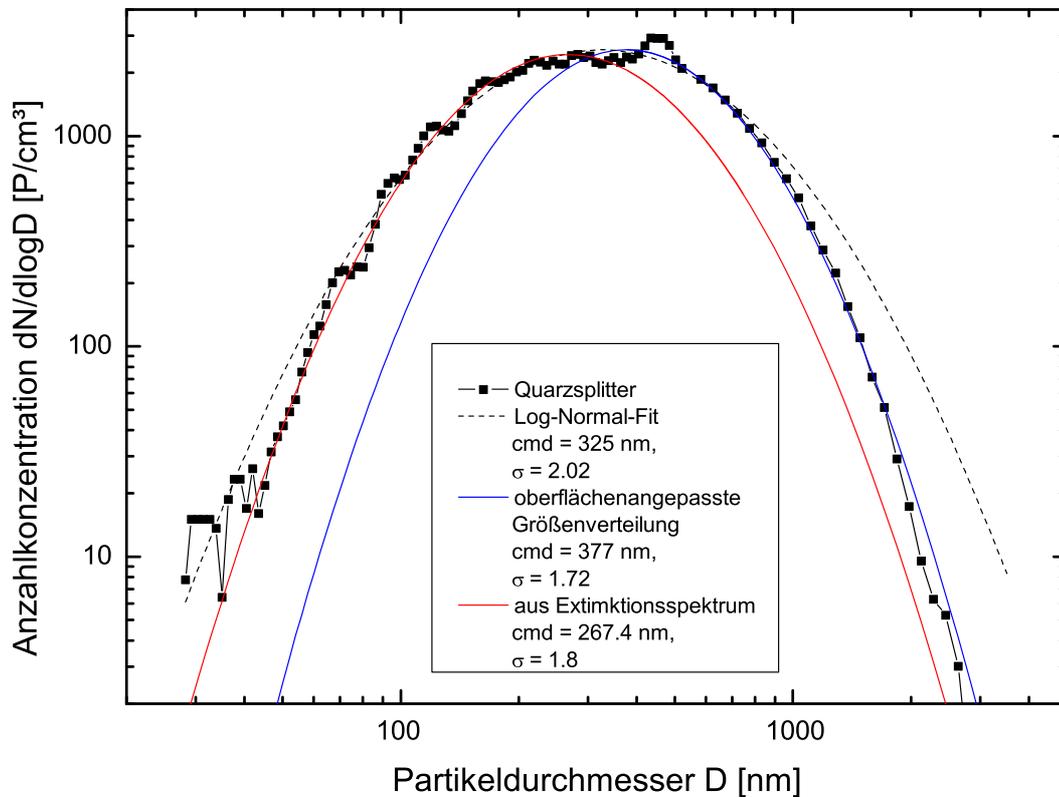


**Abbildung 5.10:** Mikroskopaufnahme des Quarzsplitter-Aerosols.

Aerosolphase in Abbildung 5.10 zeigt, dass die Splitter eine ausgeprägt asphärische Form aufweisen. Sie sind flach und an ihrer schmalen Seite kantig. Das Bulkmaterial enthält nach Herstellerangaben Partikel des kugeläquivalenten Durchmessers  $0,35$  bis  $3,5 \mu\text{m}$ . Die Aerosolgrößenverteilung in Abbildung 5.11 offenbart dagegen eine Minimalgröße von  $0,03 \mu\text{m}$ , während die Maximalgröße mit der Nominalgröße übereinstimmt. Die Oszillationen in den SMPS-Daten deuten auf eine nicht funktionierende Ladungskorrektur hin. Die SMPS- und APS-Messungen wurden mit den Parametern Dichte  $2,62 \text{ g cm}^{-3}$  und aerodynamischer Formfaktor  $1,1$  angepasst. Die Parameter der einbeschriebenen Log-Normal-Verteilung ergeben sich in Experiment MIN07\_12\_1 zu  $cmd = 325 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 2,02$  (gestrichelte Linie in Abbildung 5.11). Diese Verteilung überschätzt allerdings diejenigen Partikel, deren Durchmesser  $1 \mu\text{m}$  überschreitet.

Tabelle 5.6 fasst die experimentell ermittelten Korrekturfaktoren  $C_{exp}$  zusammen. Deren Unsicherheit beinhaltet die Messfehler der Streuung und Extinktion.

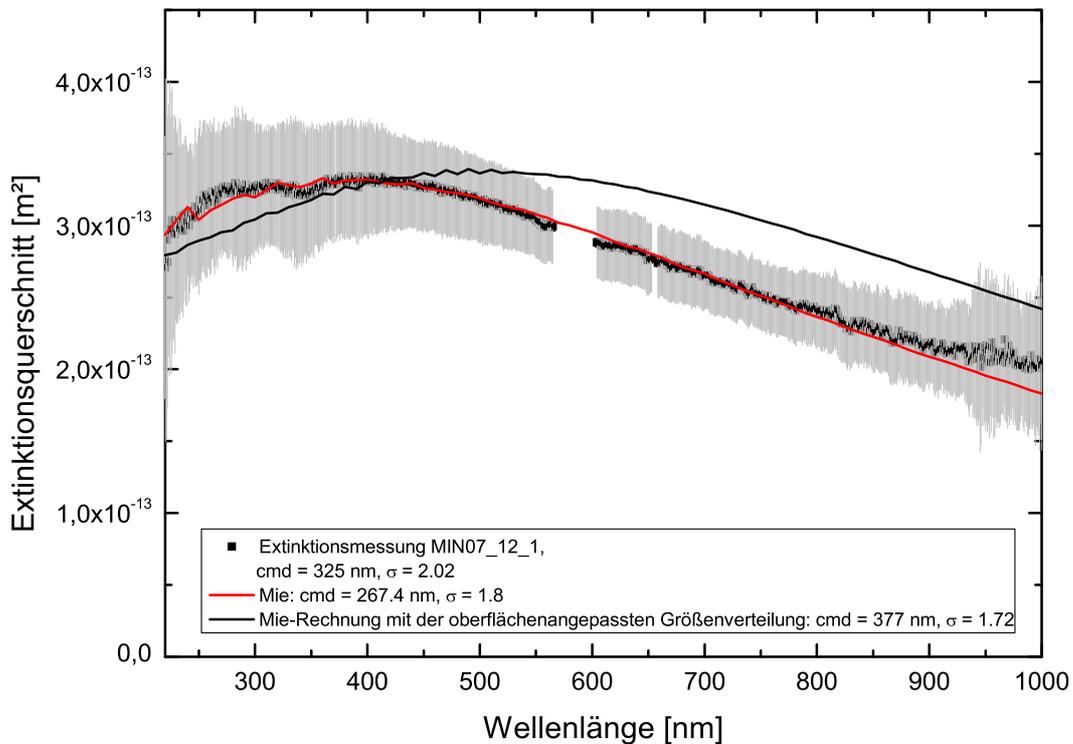
An dieser Stelle wird zunächst das Extinktionsspektrum in Abbildung 5.12 betrachtet und daran eine optisch wirksame Größenverteilung angepasst. Die für die



**Abbildung 5.11:** Anzahlgrößenverteilung des Quarzsplitters-Aerosols (*schwarze Quadrate*). Der Log-Normal-Fit an die Anzahlgrößenverteilung (*gestrichelte Linie*) ragt über die rechte Flanke der Verteilung hinaus, wohingegen der an die Oberflächengrößenverteilung gelegte Log-Normal-Fit (*blaue Linie*) die rechte Flanke genau wiedergibt. Die *rote Linie* stellt die ans Extinktionsspektrum angepasste Größenverteilung dar.

$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
$C_{exp}$	1,29 ( $\pm 0,07$ )	1,23 ( $\pm 0,06$ )	1,19 ( $\pm 0,07$ )
$C_{mie}$	1,199 ( $\pm 0,006$ )	1,173 ( $\pm 0,004$ )	1,150 ( $\pm 0,004$ )

**Tabelle 5.6:** Experimentell ( $C_{exp}$ ) und numerisch ( $C_{mie}$ ) gewonnene Korrekturfaktoren für Quarzsplitters-Aerosol.  $C_{mie}$  wurde mit der oberflächenangepassten Größenverteilung ermittelt. Die *Werte in Klammern* geben die Standardabweichungen an.



**Abbildung 5.12:** Extinktionsspektrum der Quarzsplitter (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) mit angepasstem Mie-Extinktionsverlauf (*rot*) und dem aus der oberflächenangepassten Größenverteilung berechnetem Extinktionsspektrum (*schwarze Linie*, skaliert).

Mie-Rechnungen benötigten spektralen Brechungsindizes sind aus PALIK (1985) entnommen. Sie wurden auf Stützstellen im Wellenlängenbereich 200 bis 1000 nm interpoliert, wobei  $\Delta n = 10$  nm beträgt. Wie in Abbildung 5.12 an der roten Linie zu erkennen ist, gelingt die Reproduktion des gemessenen Spektrums mit der Größenverteilung  $cmd = 267$  nm,  $\sigma = 1,8$  und nicht mit der gemessenen Größenverteilung  $cmd = 325$  nm,  $\sigma = 2,02$  (nicht eingezeichnet). Es fällt auf, dass das Mie-Extinktionsspektrum (rote Linie) über den gesamten Wellenlängenbereich den gemessenen Spektralverlauf widerspiegelt. Als Ursache ist denkbar, dass sich die asphärischen Partikel bei der Größenverteilungsmessung im Luftstrom ausrichten, ihre Translationsgeschwindigkeit geringer ist im Vergleich zu kugelförmigen Partikeln und sie in der Folge größeren Durchmessern zugeordnet werden. Ein Vergleich der Quarzglas- und Quarzsplitter-Spektren zeigt zudem, dass das Extinktionsspektrum der Splitter

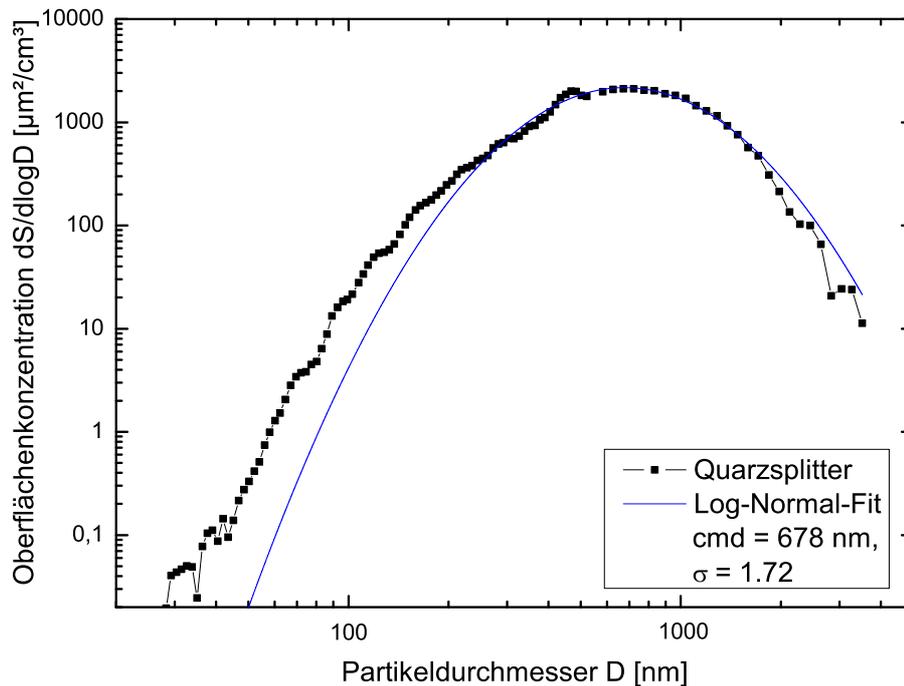
wesentlich flacher verläuft als das der Quarzglaskugeln. Dies ist Ausdruck der breiteren Größenverteilung des Splitteraerosols.

Für die numerische Bestimmung der Nephelometerkorrektur wurden zwei Methoden eingesetzt. Die erste Methode besteht darin, die Nephelometerkorrektur mit der ans Extinktionsspektrum angepassten Größenverteilung durchzuführen. Diese ist mit  $cmd = 267$  nm,  $\sigma = 1,8$  für alle Quarzsplitter-Experimente gleich. Bei der zweiten Methode der Nephelometerkorrektur wird die Oberfläche der das Streuverhalten dominierenden großen Aerosolpartikel stärker in Betracht gezogen. Dazu wird die mit den Parametern Dichte und Formfaktor angepasste gemessene Anzahlkonzentrationsverteilung (Quadrate in Bild 5.11) in eine Oberflächenkonzentrationsverteilung (Quadrate in Bild 5.13) überführt. Dieser wird ein Log-Normal-Fit einbeschrieben, der die rechte Flanke der Oberflächenverteilung wiedergibt (blaue Linie in Abbildung 5.13). Der Oberflächenmediandurchmesser  $smd$  wird mit der Hatch-Choate-Beziehung

$$cmd = \frac{smd}{\exp(2 \ln(\sigma)^2)} \quad (5.8)$$

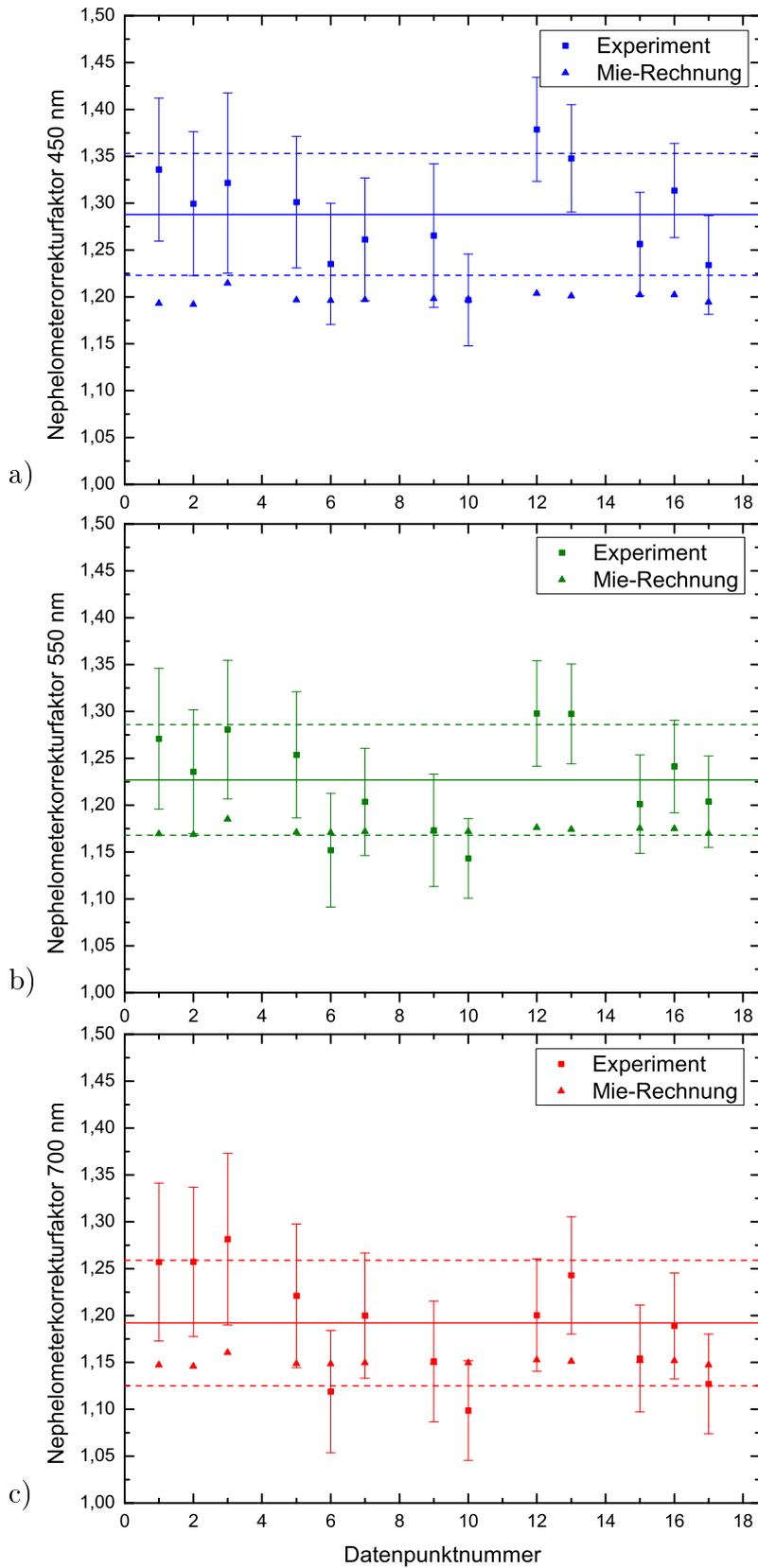
in einen Anzahlmediandurchmesser umgerechnet. Die auf diese Weise gewonnene Größenverteilung heißt „oberflächenangepasste Größenverteilung“ und ist in Abbildung 5.11 als blaue Linie eingetragen. Es wird deutlich, dass die für das Streuverhalten ausschlaggebenden großen Partikel jetzt besser berücksichtigt werden als in der ursprünglichen Log-Normal-Anpassung (gestrichelte Linie). Die Mie-Rechnung zur Bestimmung der Nephelometerkorrektur erfolgt dann mit den Parametern  $cmd$  und  $\sigma$  der oberflächenangepassten Größenverteilung. Aus Abbildung 5.12 ist ersichtlich, dass das mit einer oberflächenangepassten Größenverteilung berechnete Extinktionsspektrum (schwarze Linie) nicht mit dem gemessenen Extinktionsspektrum übereinstimmen muss. Die Ergebnisse der Mie-basierten Nephelometerkorrektur mit den oberflächenangepassten Größenverteilungen sind als  $C_{mie}$  in Tabelle 5.6 aufgelistet. Die Standardabweichungen der Mie-Korrekturfaktoren repräsentieren die Streubreite über alle Telexperimente.

Abbildung 5.14 stellt die experimentellen und numerischen Resultate grafisch dar. Der Aufbau der Grafik ist analog zu Abbildung 5.9. Tabelle 5.6 und Abbildung 5.14 belegen, dass die fehlerbehaftete Nephelometermessung im Fall der grünen und roten



**Abbildung 5.13:** Gemessene Oberflächengrößenverteilung des Quarzsplitter-Aerosols (*schwarze Quadrate*). Die *blaue Linie* kennzeichnet den angelegten Log-Normal-Fit.

Wellenlänge durch eine Mie-Rechnung korrigiert werden kann. Im Fall der blauen Wellenlänge ist die Mie-Korrektur zu niedrig. Die gleiche Aussage ergibt sich, wenn für die Mie-Rechnungen die an die Extinktionsspektren angepassten Größenverteilungen verwendet werden. Die oberflächenangepasste Größenverteilung ist jedoch repräsentativer für das optische Verhalten der Partikel. Konkret ergibt sich, dass für  $\lambda = 450 \text{ nm}$  der Mie-basierte Korrekturfaktor  $C_{mie}(\lambda = 450 \text{ nm})$  im Mittel um 7,4% unter dem experimentell ermittelten zurückbleibt.  $C_{mie}(\lambda = 550 \text{ nm})$  müsste um 4,6% und  $C_{mie}(\lambda = 700 \text{ nm})$  um 3,7% erhöht werden. Dies ist jedoch nicht notwendig, da der numerische und experimentelle Korrekturfaktor innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Diskrepanz zwischen experimentell und numerisch bestimmter Nephelometerkorrektur im blauen Kanal deutet darauf hin, dass die Nephelometerkorrektur von der Partikelform abhängt. Dagegen ist im Fall des Quarzglas-Kugeln-Aerosols eine nachträgliche Anpassung der Mie-Korrekturfaktoren nicht erforderlich, da dort, wie aus Tabelle 5.4 und Abbildung 5.9 hervorgeht, die



**Abbildung 5.14:** Experimentell (*Quadrate*) und numerisch ermittelte (*Dreiecke*) Quarzsplinter-Nephelometerkorrekturfaktoren für die Wellenlängen *a)* 450, *b)* 550 und *c)* 700 nm. *Durchgehende Linie:* Mittelwert der experimentell bestimmten Korrekturfaktoren, *gestrichelte Linien:* mittlere experimentelle Fehlergrenzen.

experimentell und rechnerisch ermittelten Nephelometerkorrekturfaktoren im Bereich der Fehlergrenzen übereinstimmen. KALASHNIKOVA UND SOKOLIK (2002) zeigen, dass Partikel mit scharfen Ecken einen erhöhten Vorwärtsstreuanteil gegenüber kugelförmigen und sphäroidförmigen Partikeln aufweisen. Dazu untersuchten sie Staubpartikel des mittleren volumenäquivalenten Durchmessers  $0,5 \mu\text{m}$  und der Modenbreite  $\sigma = 2$ . In diesem Größenbereich liegen auch die MIN07-Stäube. Daher ist für sie eine zu gering ausfallende Nephelometerkorrektur zu erwarten. Die Autoren betrachten die Wellenlänge  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . An der grünen Nephelometerwellenlänge stimmen die Mie-Korrekturfaktoren des Quarzsplinter-Aerosols in der Tat nur sehr knapp mit den experimentellen Korrekturfaktoren überein. Für  $\lambda = 450 \text{ nm}$  führt die Kugelannahme in der Mie-Theorie dagegen eindeutig auf zu geringe Nephelometerkorrekturen, was auf eine Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur hinweist.

### 5.4.3 Hämatitpartikel

Die Frage nach der Morphologieabhängigkeit der Nephelometerkorrektur wird anhand verschieden geformter Hämatitpartikel untersucht. Das Streuverhalten der Hämatitsphäroide kann mit der T-Matrix-Methode berechnet werden.

Eine experimentelle Bestimmung der Nephelometerkorrektur ist auch für Hämatitpartikel möglich. Der wichtigste Unterschied zu der Vorgehensweise bei den Latexaerosolen besteht darin, dass für Hämatit die Zieleinfachstreueralbedo, bei Latex gleich Eins, zunächst unbekannt ist. Die Referenzeinfachstreueralbedo kann deshalb über

$$\omega_{PAS}(\lambda) = \frac{(b_{ext}(\lambda) - b_{abs}(450))}{b_{ext}(\lambda)} \quad (5.9)$$

aus den Extinktions- und Absorptionsmessungen berechnet werden. Dabei müssten

jedoch die an  $\lambda = 532$  nm gemessenen Absorptionskoeffizienten mit den Absorptionskoeffizienten an den Nephelometerwellenlängen  $\lambda = 450$  nm und  $550$  nm gleichgesetzt werden. Dies ist wegen der Absorptionskante, die Hämatit in diesem Wellenlängenbereich aufweist, problematisch. Division von  $\omega_{PAS}$  durch die mit LOPES und Nephelometer gemessene fehlerbehaftete Einfachstreueralbedo  $\omega_{Neph}$  ergäbe den Nephelometerkorrekturfaktor

$$C_{PAS}(\lambda) = \frac{\omega_{PAS}(\lambda)}{\omega_{Neph}(\lambda)}. \quad (5.10)$$

Um bei absorbierendem Aerosol die Nephelometerkorrektur experimentell zu bestimmen, würden demnach die Daten dreier Messgeräte benötigt, die ihrerseits mit Messfehlern behaftet sind.

Unabhängig von den oben genannten Einschränkungen stellt sich die Frage, ob es prinzipiell sinnvoll ist, Experimente mit verschiedenen Partikelformen durchzuführen und auf diesem Wege die Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur zu untersuchen. Um einen Größeneinfluss auf die  $C_{PAS}$ -Daten auszuschließen, müssten die Oberflächengrößenverteilungen für alle Achsenverhältnisse identisch sein. Es müsste also gelingen, oberflächenäquivalente Hämatitpartikel der jeweils gewünschten Achsenverhältnisse herzustellen. Dieser unrealistischen Anforderung dürfte schwer zu entsprechen sein. Dennoch bestünde durchaus die Möglichkeit, trotz eines vorhandenen Größeneffekts einen Formeffekt zu beobachten, wenn dieser signifikant wäre. Die Agglomeratbildung der Hämatitpartikel macht dieses Vorhaben jedoch von vornherein unmöglich. Zusammengefasst ist die experimentelle Bestimmung der Nephelometerkorrektur bei asphärischen Partikeln nur schwer zu realisieren. Demgegenüber bietet die T-Matrix-Methode die Möglichkeit, die Nephelometerkorrektur fehlerfrei zu berechnen. Aus diesem Grund werden Modellrechnungen durchgeführt.

Um die Nephelometerkorrektur numerisch zu untersuchen, werden für Hämatit-sphäroide verschiedener Exzentrizität die winkelabhängigen Streumatrixelemente  $S_{11}$  berechnet. Das Produkt mit dem Sinus des Streuwinkels wird anschließend sowohl über den vollen Winkelbereich  $0-180^\circ$  als auch über den eingeschränkten Nephelometerwinkelbereich  $7-170^\circ$  integriert. Der Quotient  $C_{tm}^{WF}$  stellt den Korrekturfaktor für den Winkelfehler dar. Den Rechnungen liegt die Größenvertei-

Achsenverhältnis AV	$C_{tm}^{WF}(\lambda = 450 \text{ nm})$	$C_{tm}^{WF}(\lambda = 550 \text{ nm})$	$C_{tm}^{WF}(\lambda = 700 \text{ nm})$
1/3 (prolat)	1,021	1,017	1,013
1/2,5 (prolat)	1,020	1,016	1,013
1/2 (prolat)	1,020	1,016	1,013
1/1,5 (prolat)	1,020	1,016	1,014
1	1,019	1,016	1,014
1,5 (oblat)	1,020	1,016	1,014
2 (oblat)	1,020	1,016	1,013
2,5 (oblat)	1,021	1,017	1,014
3 (oblat)	–	1,017	1,014
Mittelwert	1,020	1,016	1,014

**Tabelle 5.7:** Mit T-Matrix-Rechnungen ermittelte Korrekturfaktoren  $C_{tm}^{WF}$  an den drei Nephelometerwellenlängen für oberflächenäquivalente Hämatitpartikel verschiedener Achsenverhältnisse. Die Größenverteilung beträgt  $cmd = 230 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1,18$ . Die Korrekturfaktoren umfassen den Winkelfehler des Nephelometers.

lung  $cmd = 230 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1,18$  zugrunde. Dies ist diejenige Größenverteilung, mit der das Extinktionsspektrum der AV2-Sphäroide reproduziert werden kann (siehe Kapitel 6.2.2). Die T-Matrix-Rechnungen werden für oberflächenäquivalente Sphäroide durchgeführt. In Tabelle 5.7 sind die auf diese Weise ermittelten Korrekturfaktoren aufgelistet.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Nephelometerkorrektur nicht von der Partikelform abhängt. Diese Aussage gilt zumindest für die berechneten kleinen, sphäroidförmigen Partikel mit schmaler Größenverteilung. Die Nephelometerkorrekturfaktoren können also auch durch Mie-Rechnungen bestimmt werden. Dieses Resultat ist konsistent zu den Ergebnissen von QUIRANTES et al. (2008), die prolate und oblate Sphäroide des Achsenverhältnisses  $AV = 1,8$  mit dem Brechungsindex  $m = 1,55 + 0,001 i$  numerisch untersucht haben.

## 5.5 Zusammenfassung des Nephelometerkorrektur-Kapitels

In diesem Kapitel konnte durch Versuche mit monodispersen Latexpartikeln die Abhängigkeit der Nephelometerkorrektur von der Partikelgröße demonstriert werden. Übertragen auf die in den NAUA-Experimenten zu erwartenden Aerosol-Größenverteilungen bedeutet das, dass vor allem die großen, oberflächenreichen Partikel (ab circa  $1\ \mu\text{m}$  aufwärts) auf der rechten Flanke der Größenverteilungen die Nephelometerkorrektur signifikant beeinflussen.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Frage aufgeworfen, ob die Mie-Theorie auch bei asphärischen Partikeln zur Nephelometerkorrektur genutzt werden kann. Diese Frage nach der Formabhängigkeit der Nephelometerkorrektur lässt sich nun wie folgt beantworten: Mindestens bei kleinen, sphäroidalen Partikeln existiert keine Formabhängigkeit im Vergleich zur Kugelform. Da die Hämatitsphäroide keine scharfen Kanten aufweisen, spricht nichts gegen die Verwendung der Mie-Theorie. Bei un stetigen, kantigen Partikeln ist dagegen ein Formeffekt vorhanden. Dies konnte anhand der Quarzsplitter gezeigt werden, welche ein Modell für natürliche Mineralstaubpartikel darstellen. In solchen Fällen reicht eine Mie-Rechnung für eine exakte Nephelometerkorrektur nicht aus. Besonders die Streukoeffizienten an der blauen Nephelometerwellenlänge werden um circa 7,4% unterschätzt. Für kantige Partikel wie Quarzsplitter oder Mineralstaub steht jedoch neben den Mie- und T-Matrix-Rechnungen keine alternative Berechnungsmethode zur Verfügung, bei der die Partikelform für das gesamte Ensemble verallgemeinert werden kann. Natürliche Mineralstaubpartikel lassen sich mit Achsenverhältnissen um 1,6 (OTTO et al., 2007) approximieren. KANDLER et al. (2009b) führten im Rahmen der SAMUM-Feldmesskampagne Mikroskopuntersuchungen an Staubpartikeln durch und kamen für Durchmesser größer als 500 nm zu dem gleichen Ergebnis. In Richtung kleinerer Partikeldurchmesser nimmt nach ANDLER et al. (2009b) das Achsenverhältnis ab bis auf circa 1,3 für 300 nm große Partikel. Sehr kleine Staubpartikel dieser Größenordnung, wie sie in den NAUA-Experimenten vorkommen, werden deshalb mit der Mie-Theorie behandelt.

## 6 Hämatitexperimente

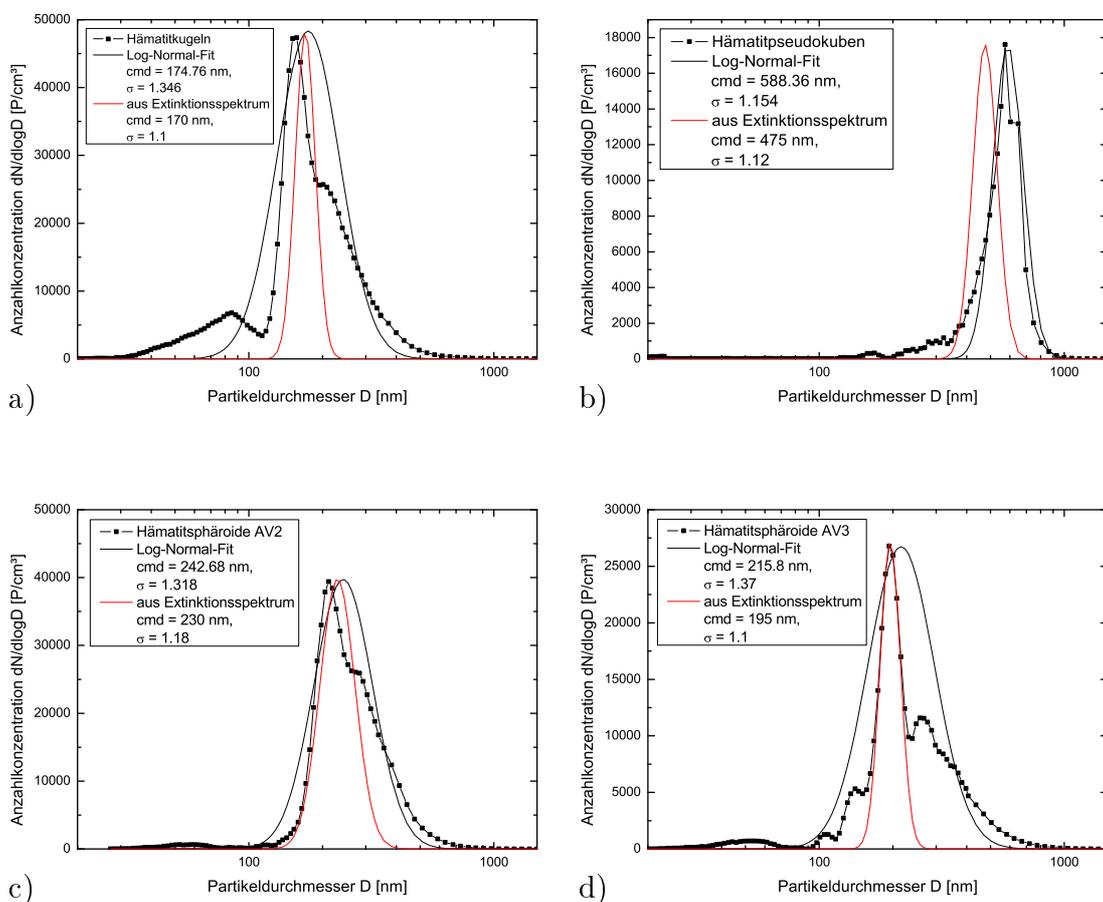
Hämatit ist ein Bestandteil natürlicher Mineralstäube und trägt demzufolge auch zu deren optischem Verhalten bei. In diesem Kapitel wird das optische Verhalten eigens hergestellter synthetischer Hämatitpartikel untersucht, die als Modellaerosole dienen und eine schmale Größenverteilung aufweisen. Anhand der gemessenen optischen Parameter Extinktion und Einfachstreueralbedo werden Antworten auf folgende Fragen gesucht: Ist die Mie-Theorie für die Extinktions- und Einfachstreueralbedoberechnung auch in solchen Fällen anwendbar, in denen die Partikel nicht kugelförmig sind? Können die an Bulkmaterial gemessenen optischen Konstanten auf die Aerosolphase übertragen werden? Darüber hinaus wird diskutiert, ob die in den Extinktionsspektralverläufen sichtbaren Unterschiede auf den Einfluss der Partikelform oder der Partikelgröße zurückzuführen sind. Ebenso wird der Frage nachgegangen, inwieweit numerische Berechnungen der Einfachstreueralbedo die in den Hämatitexperimenten gemessenen Daten wiedergeben. Am Ende des Kapitels wird auf eine unerwartete Besonderheit in der Partikelstruktur eingegangen, die Agglomeratstruktur.

### 6.1 Größenverteilungen und massenspezifische Extinktionsquerschnitte

#### Größenverteilungen

Abbildung 6.1 zeigt die Anzahlgrößenverteilungen der verschiedenen Hämatitaerosole. Die SMPS- und APS-Messungen wurden mit folgenden Parametern aneinander angepasst: Dichte  $5,25 \text{ g cm}^{-3}$ , APS-Anpassungsfaktor 1,0, aerodynamischer Formfaktor 1,2 (Hämatitkugeln), 1,0 (Pseudokuben), 1,1 (Sphäroide AV2) und 1,25 (Sphäroide AV3). Wie in Kapitel 6.6 dargelegt wird, lagen die Hämatitkugeln und beide Sphäroidtypen in den Experimenten als Agglomerate vor, was nach DECARLO et al. (2004) die aerodynamischen Formfaktoren beeinflusst. Die jeweils rechten

Moden in den Größenverteilungen *a*, *c* und *d* sind der Agglomeratstruktur dieser Hämatisaerosole geschuldet. Den Größenverteilungen wurden Log-Normal-Funktionen einbeschrieben (schwarze Linien), deren Parameter *cmd* und  $\sigma$  in den Legenden angegeben sind. Aufgrund der polymodalen Struktur repräsentieren diese Log-Normal-Funktionen die gemessenen Verteilungen jedoch nicht. Die roten Linien markieren die Größenverteilungen, die aus den Extinktionsspektren abgeleitet werden können.



**Abbildung 6.1:** Anzahlgrößenverteilungen aller vier Hämatisformen. *a)* Hämatiskugeln, *b)* Pseudokuben, *c)* Sphäroide AV2, *d)* Sphäroide AV3. Den gemessenen Verteilungen (*schwarze Quadrate*) sind Log-Normal-Fits einbeschrieben (*schwarze Linien*). Zusätzlich sind die aus den Extinktionsspektren abgeleiteten Log-Normal-Größenverteilungen eingezeichnet (*rote Linien*).

### Massenspezifische Querschnitte

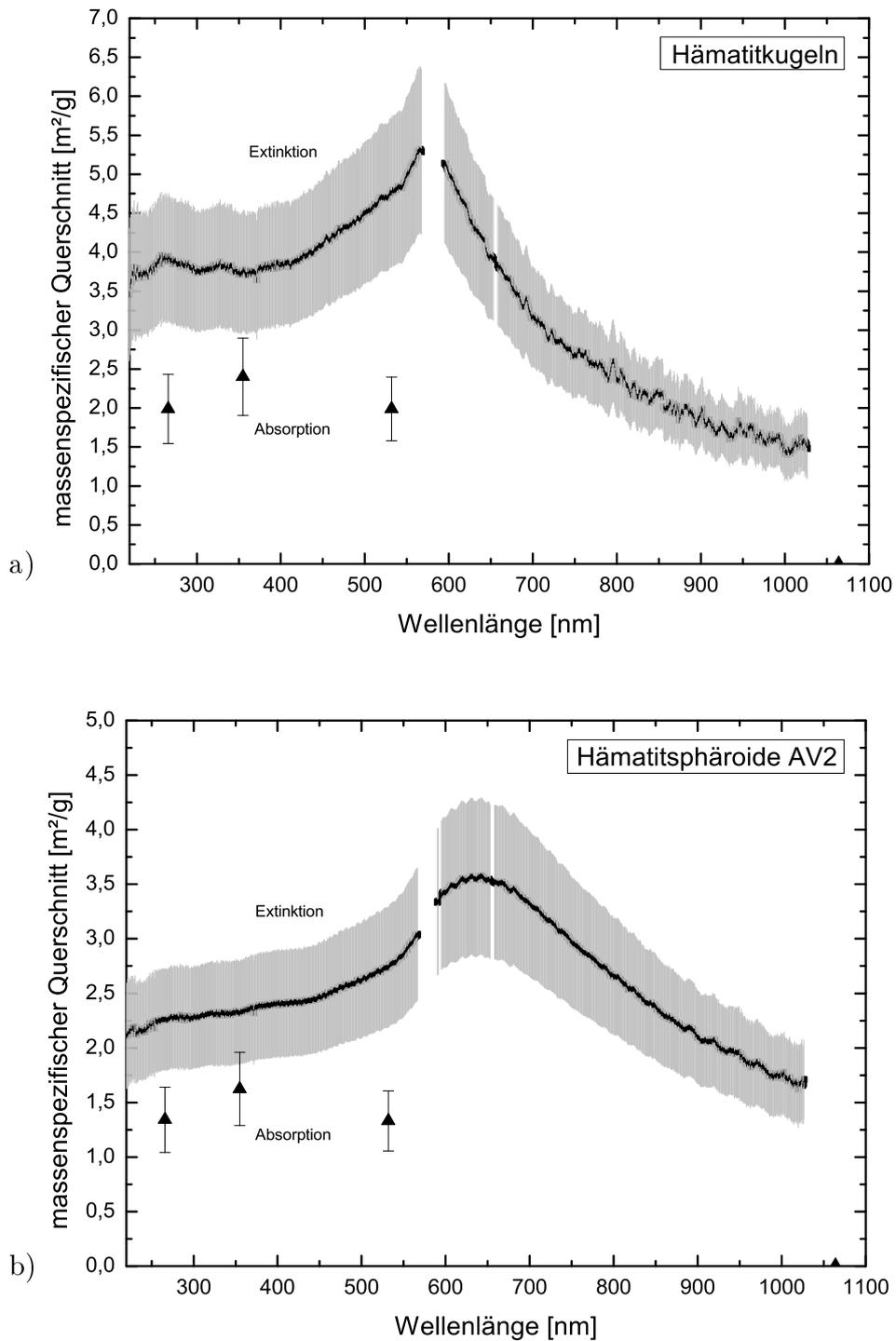
Im nächsten Abschnitt werden die Spektren der „partikelspezifischen“ Extinktionsquerschnitte diskutiert. Die Analyse von  $C_{ext}$  hat den Vorteil, dass die stark fehlerträchtige Massenkonzentration nicht in die Betrachtungen einfließt. In der Literatur ist es dagegen üblich, die massenspezifischen Extinktionsquerschnitte anzugeben. Um dem zu entsprechen, sind in den Grafiken 6.2 und 6.3 die Spektren der massenspezifischen Extinktionsquerschnitte abgebildet.

## 6.2 Ableitung der Größenverteilungsparameter aus den Extinktionsspektren

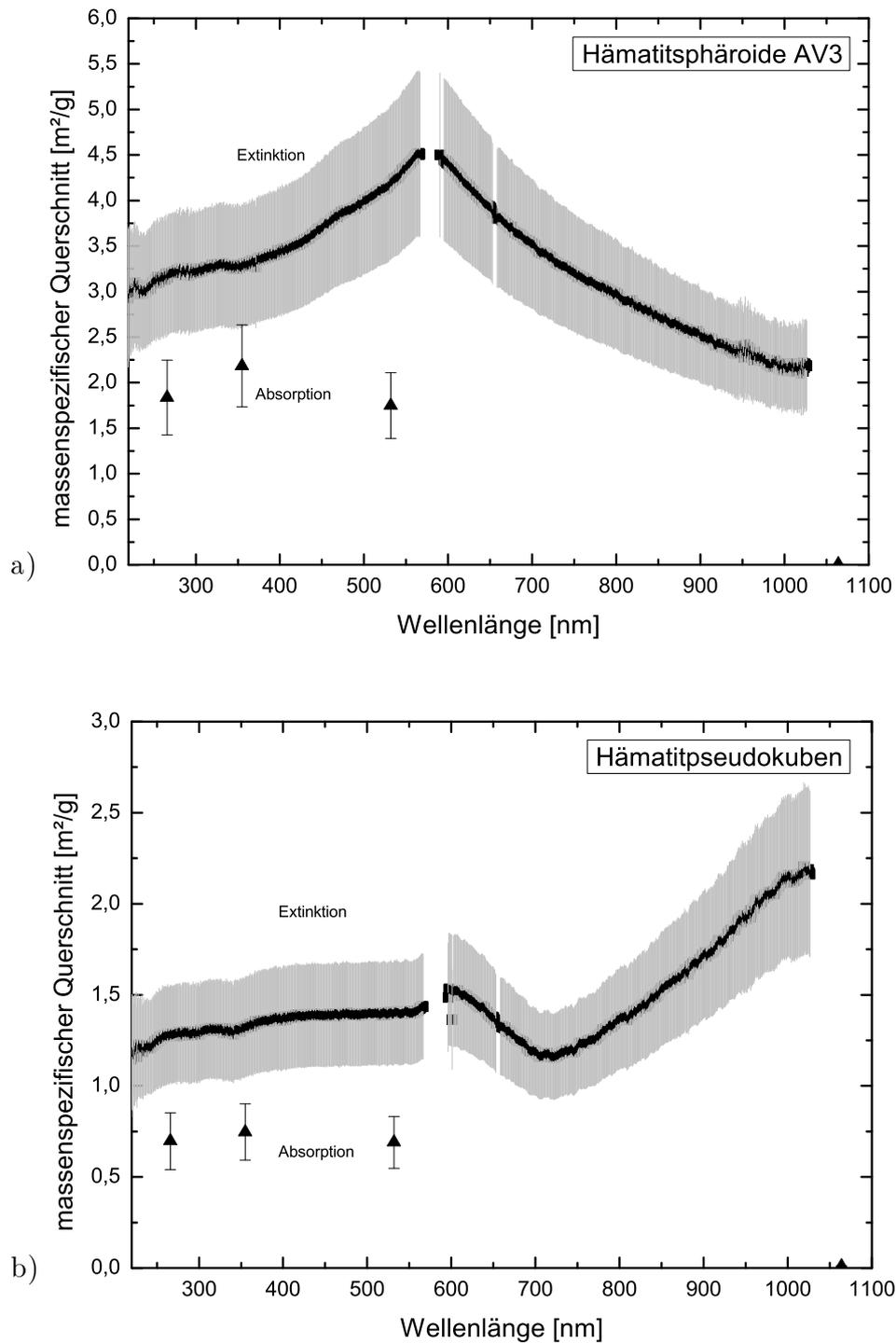
In diesem Abschnitt werden die gemessenen spektralen Extinktionsquerschnitte der vier Hämatitformen vorgestellt. Im Hinblick auf asphärische natürliche Mineralstaubpartikel soll überprüft werden, ob die Mie-Theorie zur Berechnung der optischen Eigenschaften geeignet ist. Eine zweite Fragestellung ist, ob die an Bulkmaterial ermittelten optischen Konstanten von Hämatit (QUERRY, 1985) auf die Aerosolphase übertragen werden dürfen.

Es soll eine Partikelgrößenverteilung gefunden werden, die den gemessenen spektralen Extinktionsverlauf bestmöglich wiedergibt. Zu diesem Zweck werden neben T-Matrix-Rechnungen insbesondere auch Mie-Rechnungen durchgeführt. In Klimamodellen werden die optischen Eigenschaften von Aerosolen ebenfalls mit Mie-Rechnungen bestimmt, bei den meisten hier vorgestellten Hämatittypen entspricht die Approximation der Partikelform als Kugel jedoch nicht der Realität. Da die Mittelung der optischen Parameter über alle Orientierungen entfällt, bietet die Mie-Rechnung aber eine rechenzeit- und ressourcenschonende Möglichkeit, die Strahlungseigenschaften eines Aerosols zu bestimmen.

Die Größenverteilung, mit der der Spektralverlauf der Extinktion am besten reproduziert werden kann, stellt die *optisch* wirksame Größenverteilung dar und muss nicht zwangsläufig mit der *mobilitäts*-beeinflussten Größenverteilung übereinstimmen, die mit SMPS und APS gemessen wurde. Voraussetzung für die Anpassung



**Abbildung 6.2:** Gemessene massenspezifische Extinktionsquerschnitte (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) und Absorptionsquerschnitte (*Dreiecke*) a) des Hämaitkugel-Aerosols, b) des AV2-Aerosols.



**Abbildung 6.3:** Gemessene massenspezifische Extinktionsquerschnitte (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) und Absorptionsquerschnitte (*Dreiecke*) *a)* des AV3-Aerosols, *b)* des Pseudokuben-Aerosols.

einer Größenverteilung an den Extinktionsverlauf ist die Kenntnis des Aerosolbrechungsindex. Für Quarz und Hämatit ist der spektrale Brechungsindex bekannt. Die verbleibenden zwei unbekannt Parameter für die Mie- beziehungsweise T-Matrix-Rechnungen sind der Partikeldurchmesser  $cmd$  und die Modenbreite  $\sigma$ . Die angepassten Extinktionsspektren der Quarzglaskugel- und Quarzsplitter-Aerosole wurden in den Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 vorgestellt. Im vorliegenden Kapitel stehen die Hämatitspektren im Mittelpunkt.

### Vorgehensweise

Die Mie-Rechnung erbringt die optischen Parameter nicht in Form von Koeffizienten, sondern als optische Querschnitte. Das berechnete Extinktionsquerschnittsspektrum bezieht sich dabei auf *ein* für die gewählte Größenverteilung repräsentatives Partikel. Die mit LOPES gemessenen spektralen Extinktionskoeffizienten  $b_{ext}(\lambda)$  richten sich dagegen nach der Partikelanzahl im Extinktionsrohr, das heißt nach der optischen Dicke. Bezieht man die gemessenen spektralen Extinktionskoeffizienten auf die gemessene Partikelanzahlkonzentration  $N$ , ergibt dies die „gemessenen“ spektralen Extinktionsquerschnitte  $C_{ext}(\lambda)$  eines Partikels:

$$\frac{b_{ext}(\lambda)}{N} = C_{ext}(\lambda) . \quad (6.1)$$

Das berechnete Mie-Extinktionsquerschnittsspektrum kann nun mit dem gemessenen Extinktionsquerschnittsspektrum verglichen werden. Das Mie-Spektrum bildet eventuell nicht die spektralen Charakteristika des gemessenen Extinktionsspektrums ab. Zu den „spektralen Charakteristika“ zählen der Extinktionsanstieg im Bereich der kurzen Wellenlängen, die Position des Extinktionsmaximums sowie der Abfall des Spektralverlaufes auf der langwelligen Seite des Spektrums. Daraufhin werden Mie-Rechnungen mit veränderten Größenverteilungsparametern durchgeführt. Die Extinktionsspektren in dieser Arbeit werden „von links“ angefitet, das heißt es wird eine Größenverteilung ermittelt, deren Spektralverlauf zuerst die kurzwellige Seite des Spektrums und die Position des Extinktionsmaximums reproduziert. Stimmt der Spektralverlauf der Mie-Extinktionsquerschnitte mit dem Spektralverlauf der LOPES-Extinktionsquerschnitte überein, stellt die Größenverteilung, mit der die Mie-

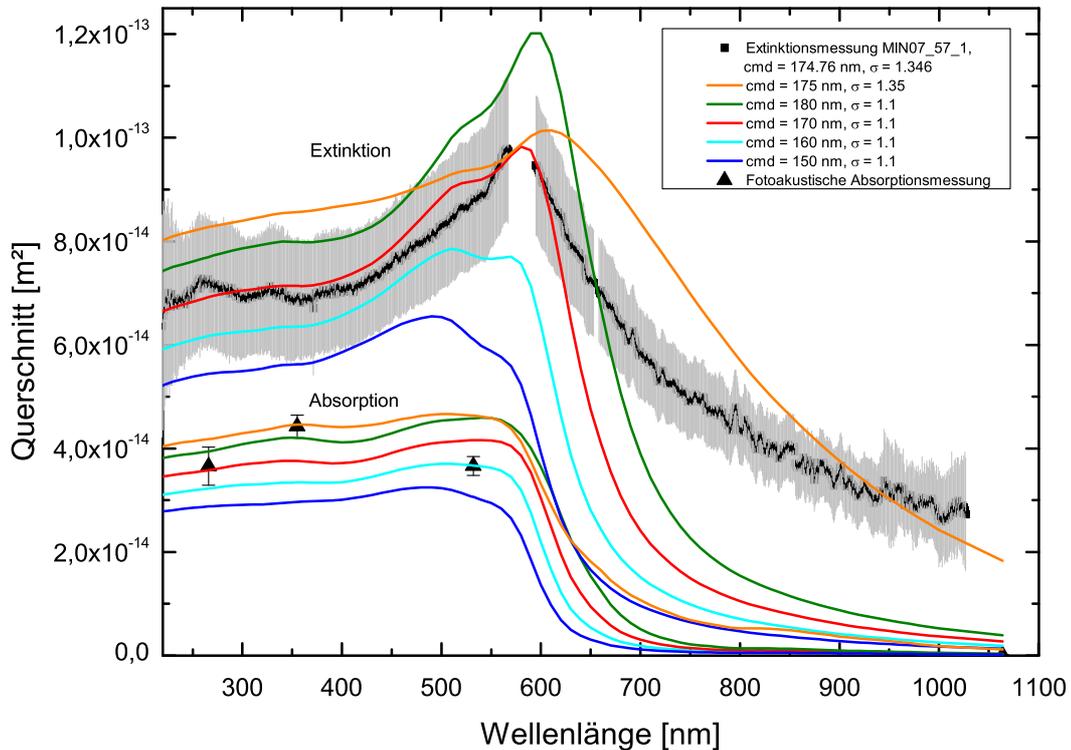
Rechnung durchgeführt wurde, die optisch wirksame Größenverteilung dar. Idealerweise stimmt diese Größenverteilung mit der am SMPS und APS gemessenen Verteilung überein und die auf die gemessenen Extinktionskoeffizienten angewendete Partikelanzahlkonzentration (Gleichung 6.1) liegt im Bereich des CPC-Fehlers von 30 %. Abweichungen von diesem Idealfall werden in Abschnitt 6.6 behandelt: Stimmt das Extinktionsquerschnittsniveau der berechneten und gemessenen Spektren nicht überein, liegt ein Spektrum also „höher“ als das andere, wird in Gleichung 6.1 die Partikelanzahlkonzentration variiert. Hohe Anzahlkonzentrationen verschieben das LOPES-Spektrum dabei in Richtung kleinerer Extinktionsquerschnitte.

### 6.2.1 Hämatitkugeln

Die Diagramme 6.4 und 6.5 zeigen die in einem Hämatitkugel-Experiment bestimmten Extinktions- (schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken) und Absorptionsquerschnitte (Dreiecke). Das Extinktionsmaximum befindet sich zwischen  $\lambda = 550$  nm und  $\lambda = 600$  nm. Der Extinktionsanstieg auf der kurzwelligen Seite des Spektrums verläuft flacher als auf der langwelligen Seite. Mit SMPS und APS wurde die Größenverteilung zu  $cmd = 175$  nm und  $\sigma_g = 1,35$  gemessen. Das mit diesen Verteilungsparametern berechnete Mie-Spektrum (orange) gibt jedoch nicht die Position des Extinktionsmaximums wieder und weist im kurzwelligen Spektralbereich einen zu flachen Anstieg auf. Mit  $cmd = 170$  nm und  $\sigma = 1,1$  (rote Linie) kann der gemessene Extinktionsverlauf bis  $\lambda = 600$  nm am besten dargestellt werden. Dies gilt jedoch nur für die kurzwellige Seite des Extinktionsspektrums. Damit das gemessene Spektrum reproduziert werden kann, ist eine rund doppelt so hohe Partikelanzahlkonzentration erforderlich als mit den CPCs gemessen wurde.

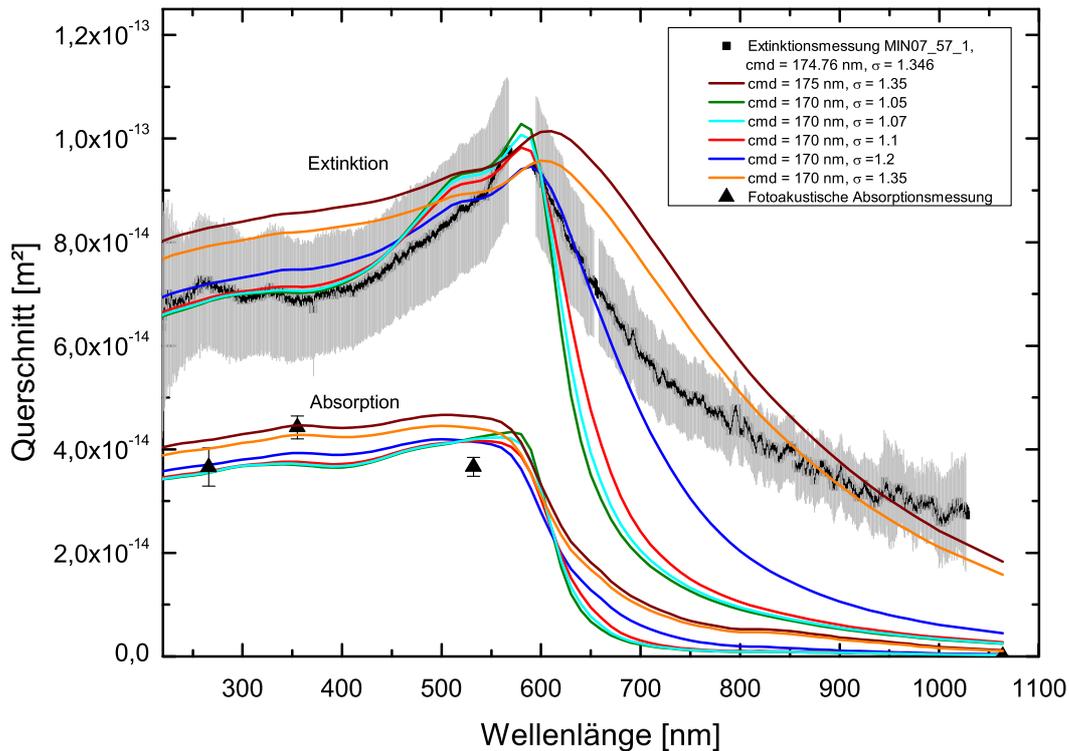
Die Abbildungen verdeutlichen die Sensitivität des Spektralverlaufs auf die Größenverteilungsparameter. In Abbildung 6.4 wurde der Mediandurchmesser variiert, in Abbildung 6.5 die Modenbreite. Der jeweils andere Parameter wird konstant gehalten. Aus Bild 6.4 ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Durchmesser des Partikels sein Extinktionsquerschnitt wächst. In der Absorption ist der Zuwachs zwar ebenfalls erkennbar, ist dort aber schwächer ausgeprägt. Daraus folgt, dass dieser Effekt hauptsächlich auf der Zunahme des Streuquerschnittes beruht. Der Mediandurchmesser wird in Schrittweiten von 10 nm erhöht. Die Position des Extinktions-

maximums reagiert darauf sehr sensitiv, sie verlagert sich zu größeren Wellenlängen. Es ist demnach möglich, die optisch wirksame Größenverteilung, besonders den Mediandurchmesser, recht genau einzugrenzen.



**Abbildung 6.4:** Aus dem gemessenen Hämatiskugel-Extinktionsspektrum (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) wird durch Mie-Rechnungen mit variablen Partikeldurchmessern  $cmd$  und konstanter Verteilungsbreite  $\sigma$  (*farbige Linien*) eine optisch wirksame Größenverteilung abgeleitet. *Rote Linie*: angepasste Größenverteilung. Die Differenz oberhalb  $\lambda = 600$  nm wird in Kapitel 6.6 diskutiert. *Orangefarbene Linie*: mit SMPS und APS gemessene Größenverteilung.

Soweit nicht anders erwähnt, werden in diesem Kapitel 6.2 nur die kurzwelligen Seiten der Extinktionsspektren bis einschließlich der Extinktionsmaxima betrachtet. Aus Abbildung 6.5 geht hervor, dass der Spektralverlauf der Extinktion auf Änderungen in der Verteilungsbreite kaum sensitiv ist. Die Verteilungsbreite der optisch wirksamen Größenverteilung kann daher nur relativ grob bestimmt werden. So ist beispielsweise der Unterschied zwischen  $\sigma = 1,1$  (rote Linie, Abbildung 6.5) und  $\sigma = 1,05$  (grüne Linie, Abbildung 6.5) nur schwer auszumachen. Die braun- und oran-



**Abbildung 6.5:** Aus dem gemessenen Hämatitkugel-Extinktionsspektrum (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) wird durch Mie-Rechnungen mit variablen Verteilungsbreiten  $\sigma$  und konstantem Partikeldurchmesser  $cmd$  (*farbige Linien*) eine optisch wirksame Größenverteilung abgeleitet. *Rote Linie*: angepasste Größenverteilung. *Braune Linie*: mit SMPS und APS gemessene Größenverteilung.

gefarbenen Mie-Spektren demonstrieren, dass der langwellige Teil des Spektrums durch hohe Modenbreiten angenähert werden kann, wohingegen er von Änderungen des Mediandurchmessers nicht beeinflusst wird (Abbildung 6.5).

Generell verhindert der Extinktionsmessfehler die exakte Bestimmung der Verteilungsparameter. Zusammengefasst lässt sich die optisch wirksame Größenverteilung anhand des gemessenen Extinktionsspektrums gut ermitteln. Die Absorptionsquerschnitte sind dafür weniger geeignet. Dies liegt insbesondere daran, dass die Absorption bis zu einer Wellenlänge von circa 550 nm gleichförmig verläuft, wohingegen die Extinktion einen Anstieg vollzieht. Dennoch geben die gemessenen Absorptionsdaten den allgemeinen Spektralverlauf gut wieder. Zu diesem gehört neben dem Plateau bis zur Absorptionskante auch, dass der Absorptionsquerschnitt an der Wellenlänge

$\lambda = 1064$  nm fast Null ist.

### 6.2.2 Hämatitsphäroide AV2

In den Abbildungen 6.6 *a* und *b* sind die gemessenen Extinktionen und Absorptionen (jeweils in schwarz) des AV2-Aerosols dargestellt. Die Position des Extinktionsmaximums befindet sich zwischen 600 und 650 nm und ist gegenüber dem des Hämatitkugel-Aerosols um circa 50 nm in Richtung größerer Wellenlängen verschoben. Während sich im Kugel-Spektrum die kurz- und langwelligen Extinktionsanstiege deutlich voneinander unterscheiden, fallen sie im AV2-Sphäroid-Spektrum ähnlich stark aus.

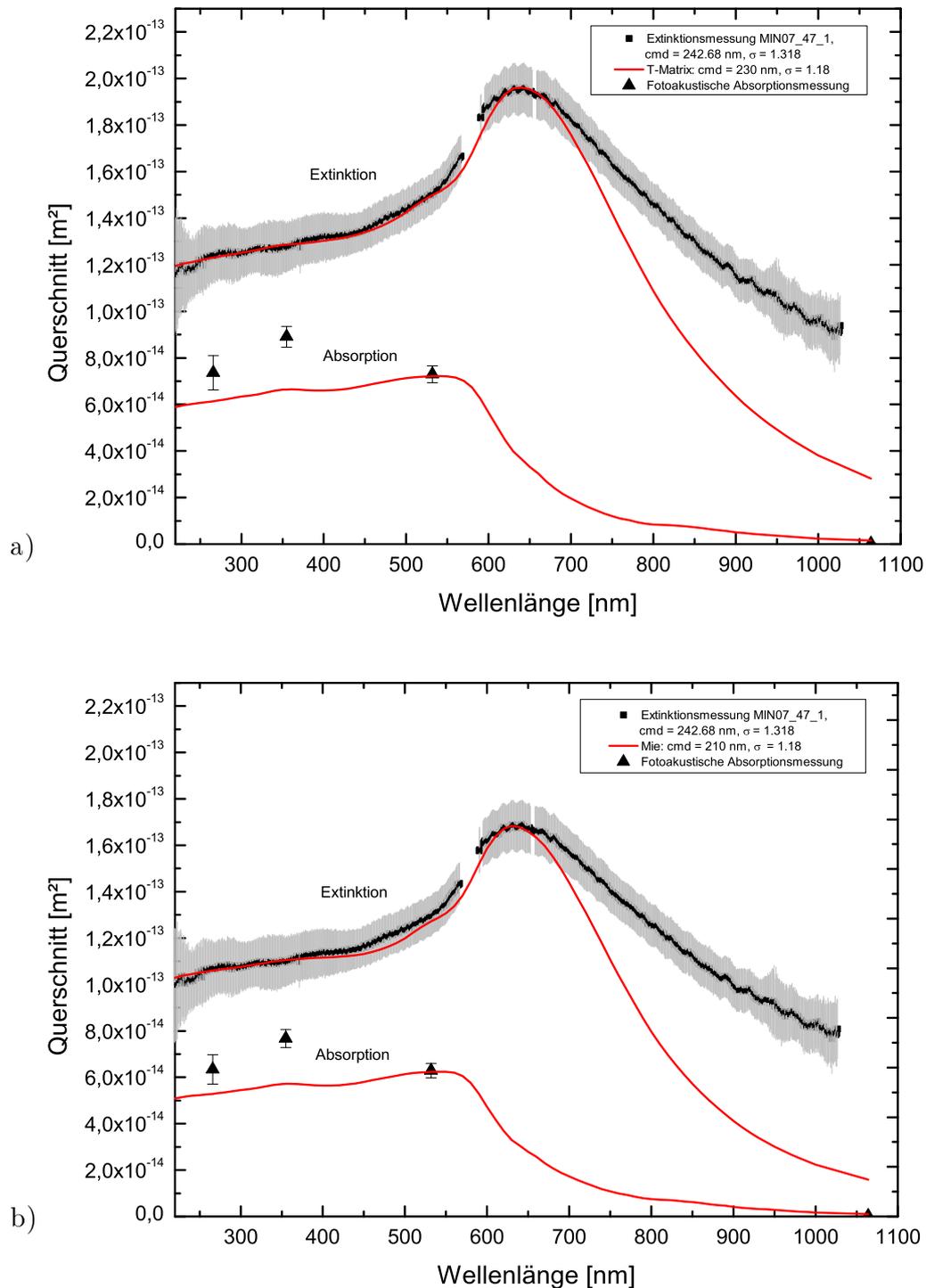
Da es sich bei dieser Hämatitform um Sphäroide handelt, wurde das Extinktionsspektrum mit der T-Matrix-Methode angepasst (Abbildung 6.6 *a*). Das hierfür benötigte Achsenverhältnis geht aus der Mikroskopaufnahme des Bulkmaterials in Abbildung 3.2 hervor. Dabei drückt das Achsenverhältnis AV2 einen Mittelwert aus. Die T-Matrix-Rechnungen wurden mit zur Kugelform oberflächenäquivalenten Sphäroiden ausgeführt. Die rote Linie bezeichnet die am besten angepasste Größenverteilung  $cmd = 230$  nm und  $\sigma = 1,18$ . Mit SMPS und APS wurde stattdessen eine Größenverteilung von  $cmd = 243$  nm und  $\sigma = 1,32$  bestimmt. Die angepasste Partikelanzahlkonzentration ist rund doppelt so hoch wie die CPC-Anzahlkonzentration.

Bei der Anpassung des Extinktionsspektrums bis  $\lambda = 650$  nm mit der Mie-Theorie ergeben sich die Größenverteilungsparameter zu  $cmd = 210$  nm und  $\sigma = 1,18$  (rote Linie in Abbildung 6.6 *b*). Die erforderliche Partikelanzahlkonzentration ist auch hier fast doppelt so hoch wie die CPC-Anzahlkonzentration.

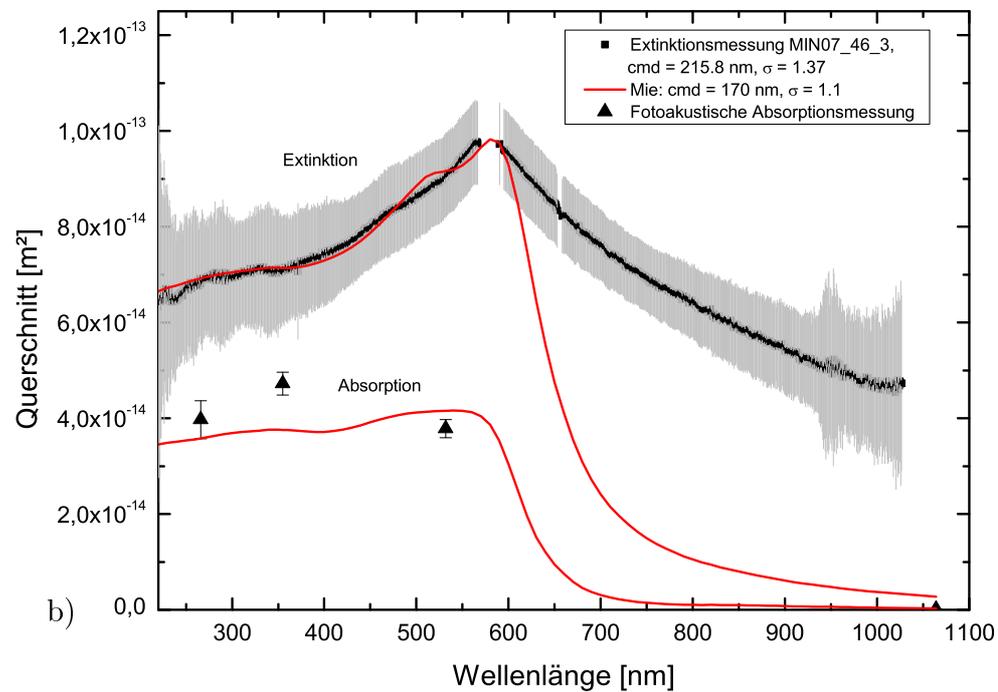
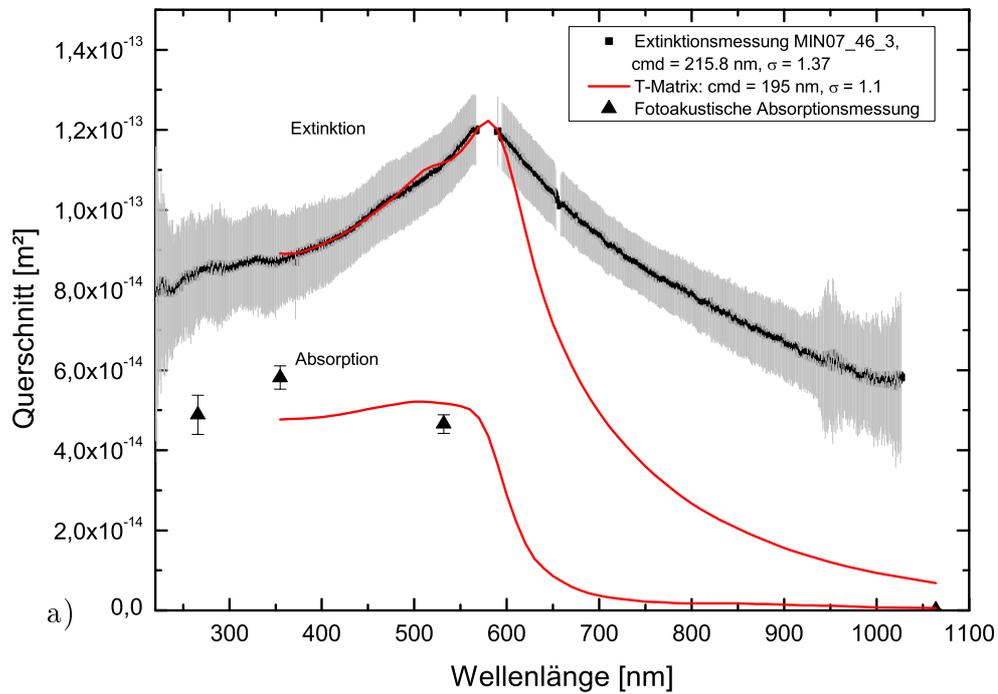
### 6.2.3 Hämatitsphäroide AV3

Die Hämatitpartikel mit Achsenverhältnis AV3 führen zu dem in den Grafiken 6.7 *a* und *b* dargestellten Extinktionsspektrum. Die Flanken laufen wie beim Kugel-Aerosol spitz zu, das Maximum liegt zwischen  $\lambda = 550$  und 600 nm. Im kurzwelligen Spektralbereich verläuft der Anstieg etwas flacher als beim Kugel-Aerosol, aber leicht steiler im Vergleich zum AV2-Aerosol.

## 6.2 Ableitung der Größenverteilungsparameter aus den Extinktionsspektren



**Abbildung 6.6:** Gemessene Extinktion (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) und Absorption (*Dreiecke*) des AV2-Aerosols. *a)* Rot: T-Matrix-Fit, *b)* Rot: Mie-Fit. Die Differenz oberhalb  $\lambda = 650$  nm wird in Kapitel 6.6 diskutiert.



**Abbildung 6.7:** Gemessene Extinktion (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) und Absorption (*Dreiecke*) des AV3-Aerosols. *a) Rot:* T-Matrix-Fit, *b) Rot:* Mie-Fit. Die Differenz oberhalb  $\lambda = 600$  nm wird in Kapitel 6.6 diskutiert.

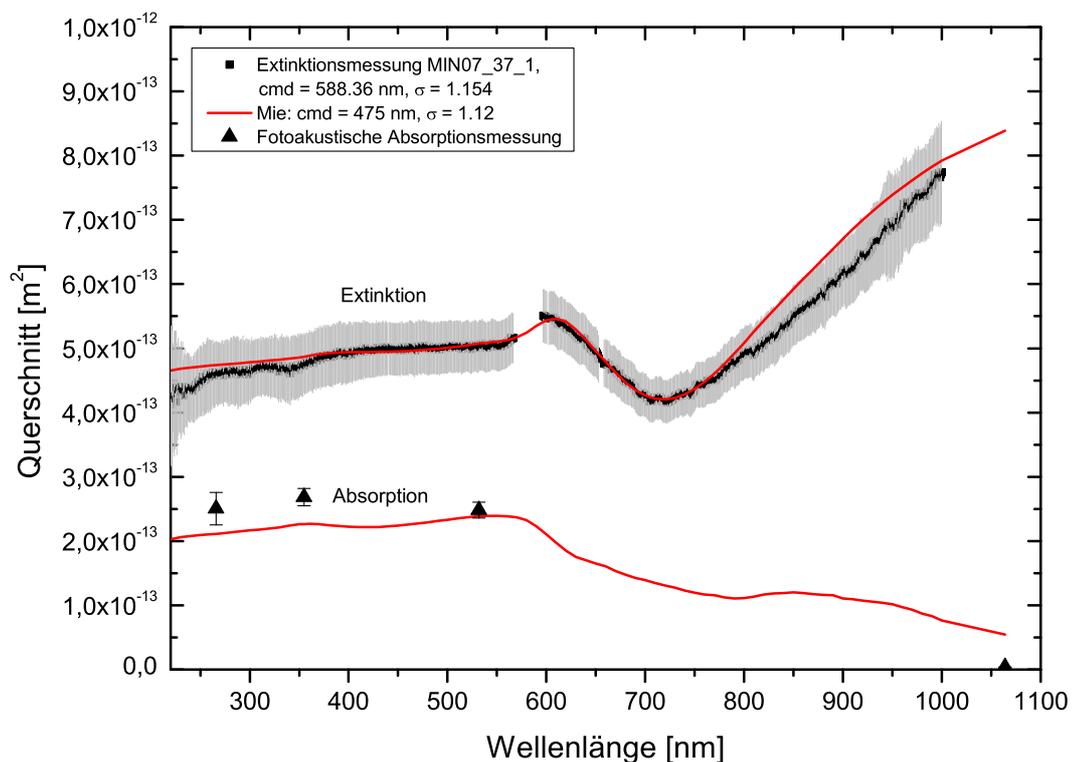
Die mit SMPS und APS gemessenen Größenverteilungsparameter ergeben sich bis  $\lambda = 600$  nm zu  $cmd = 216$  nm und  $\sigma = 1,37$ . Analog zu den kleinen Sphäroiden AV2 wird das Extinktionsspektrum der AV3-Sphäroide ebenfalls mit der T-Matrix-Methode und der Mie-Theorie gefittet. Das für die T-Matrix-Rechnungen benötigte Achsenverhältnis leitet sich aus der Mikroskopaufnahme des Bulkmaterials (Abbildung 3.3) zu  $AV = 2,8$  ab. Wegen des hohen Brechungsindex-Imaginärteils liefert die T-Matrix-Rechnung erst oberhalb von circa 450 nm Resultate (Abbildung 6.7 a). Deshalb können die Größenverteilungsparameter nur bedingt aus dem LOPES-Spektrum abgeleitet werden. Die Parameter  $cmd = 195$  nm,  $\sigma = 1,1$  und ein Faktor 4 zwischen gemessener und abgeleiteter Partikelanzahlkonzentration reproduzieren das Extinktionsquerschnittsspektrum annähernd (rote Linie in Abbildung 6.7 a). Legt man die Mie-Theorie zugrunde, lauten die Verteilungsparameter  $cmd = 170$  nm,  $\sigma = 1,1$  (rote Linie in Abbildung 6.7 b) und der Faktor in der Anzahlkonzentration beläuft sich auf 3.

### 6.2.4 Hämatitpseudokuben

Mit circa 570 nm Kantenlänge sind die Hämatitpseudokuben im Vergleich zu den übrigen vorgestellten Hämatitpartikeln sehr groß und in ihrer Form kompakt, verglichen mit den Sphäroiden. Daher weist ihr Extinktionsspektrum in Abbildung 6.8 eine völlig andersartige Struktur auf. Das in den anderen Spektren um  $\lambda = 600$  nm herum befindliche Maximum liegt bereits jenseits von  $\lambda = 1000$  nm. Im Pseudokuben-Spektrum ist um  $\lambda = 600$  nm herum stattdessen das erste Nebenmaximum der Mie-Interferenzstruktur ausgeprägt. Der Grund, weswegen im Pseudokuben-Spektrum zwei Mie-Interferenzen vorhanden sind anstelle einer einzigen wie in den Spektren der anderen Hämatittypen, liegt am größeren Durchmesser der Pseudokuben. Wie im Theoriekapitel 2.1.1 erklärt, verschieben sich die Maxima mit zunehmender Partikelgröße in Richtung des langwelligen Spektralbereiches und es bilden sich zusätzliche Maxima aus. Der hohe Brechungsindex von Hämatit verstärkt diesen Größeneinfluss. Die Partikel wirken demnach optisch noch größer.

Mit SMPS und APS wird die Größenverteilung zu  $cmd = 588$  nm und  $\sigma = 1,15$  bestimmt. Aus dem Spektrum leiten sich die Größenverteilungsparameter  $cmd = 475$  nm

und  $\sigma = 1,12$  ab. Im Gegensatz zu den Hämatitkugeln und Sphäroiden reproduziert das modellierte Extinktionsspektrum vollständig das gemessene Spektrum. Der Faktor zwischen CPC-gemessener und aus dem Extinktionsspektrum abgeleiteter Partikelanzahlkonzentration beläuft sich auf 1,4. Dies ist der geringste Faktor aller Hämatitaerosole. Die Absorptionskante kann mangels eines Messkanales im fraglichen Spektralbereich mit dem MuWaPAS-Gerät nicht erfasst werden. Stattdessen liegen für die Hämatitpseudokuben jedoch SOAP-Messungen aus der MIN07-Messkampagne vor. SOAP ist ein Instrument zur filterbasierten Messung der Aerosol-Absorption im Wellenlängenbereich 300 bis 800 nm (MÜLLER et al., 2009). Die SOAP-Daten lassen einen steilen Abfall der Absorption um 80 % zwischen  $\lambda = 550$  nm und  $\lambda = 700$  nm erkennen. Demgegenüber scheint der Mie-modellierte Absorptionsverlauf zu flach.



**Abbildung 6.8:** Gemessene Extinktion (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*) und Absorption (*Dreiecke*) des Pseudokuben-Aerosols. *Rot:* Mie-Fit.

### Zusammenfassung

Die gemessenen Hämatit-Extinktionsspektren werden durch modellierte Spektralverläufe wiedergegeben. Dabei zeigt sich, dass die Extinktionsspektren der Hämatitkugel- und Sphäroid-Aerosole lediglich im kurzwelligen Spektralbereich bis zum Extinktionsmaximum reproduzierbar sind. Diese und andere Auffälligkeiten werden später in Kapitel 6.6 diskutiert. Es ist deutlich geworden, dass die Extinktionsspektren aller vier Hämatitformen mit der Mie-Theorie wiedergegeben werden können. Die Spektren der Hämatitsphäroide sind darüber hinaus erwartungsgemäß mit der T-Matrix-Methode reproduzierbar. Die mit der Mie-Theorie und der T-Matrix-Methode abgeleiteten Größenverteilungen unterscheiden sich dabei nur geringfügig. Folglich darf der Extinktionsspektralverlauf mit der Mie-Theorie behandelt werden, wenn die Morphologie der submikrometergroßen Aerosolpartikel unbekannt ist oder nicht für alle Partikel eines Ensembles verallgemeinert werden kann. Dieses Ergebnis wird später auf Mineralstaubaerosole angewendet. Für die Mie-Theorie spricht zusätzlich auch die kurze Rechenzeit. Die an *Bulk*material ermittelten optischen Konstanten von Hämatit (QUERRY, 1985) erwiesen sich als geeignet für die Reproduktion der *Aerosol*-Extinktionsspektren.

## 6.3 Aufgliederung der Extinktion in Absorption und Streuung

Bedingt durch den Spektralverlauf des komplexen Brechungsindex von Hämatit tragen Streuung und Absorption je nach Wellenlänge in unterschiedlichem Maße zur Extinktion bei. In Abbildung 6.9 sind die Extinktions- (schwarz), Streu- (blau) und Absorptionsspektren (rot) der Hämatitaerosole aufgetragen. Den Mie- und T-Matrixrechnungen liegen die aus den Extinktionsspektren abgeleiteten Größenverteilungen zugrunde (siehe Tabelle 6.1). Als optisch anisotropes Medium besitzt Hämatit zwei Brechungsindizes, die sich an den optischen Achsen im Kristall orientieren: Die gestrichelten und gepunkteten Linien symbolisieren den ordentlichen beziehungsweise außerordentlichen Brechungsindex. Die durchgehenden Linien repräsentieren eine 2/3:1/3-Mischung der optischen Konstanten. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Spektralverläufe der mit den reinen Brechungsindizes berechneten Quer-

schnitte leicht verschoben und in der Amplitude verändert sind gegenüber den mit dem gemischten Brechungsindex errechneten Spektren. Werden die mit den reinen Brechungsindizes berechneten Spektren im Verhältnis 2/3:1/3 gemittelt, resultiert ein Spektrum, welches identisch ist zu dem mit dem gemischten Brechungsindex berechneten Spektrum.

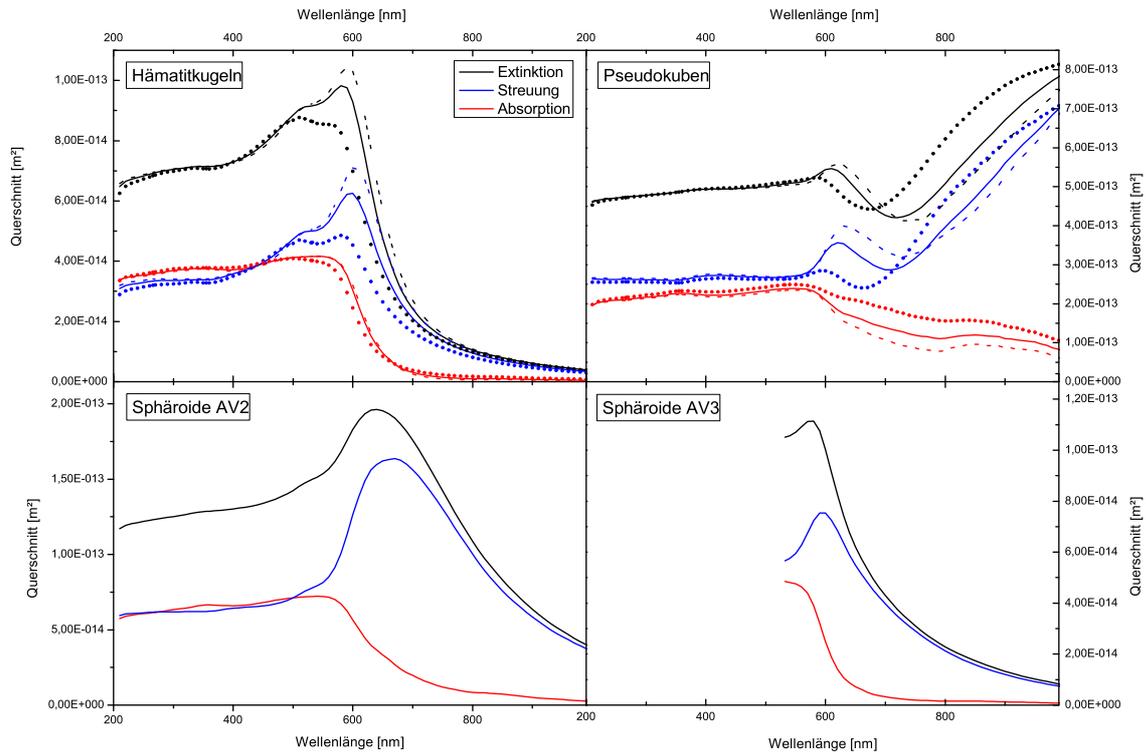
Bis zu einer Wellenlänge von circa 500 nm tragen Absorption und Streuung nahezu gleichberechtigt zum Extinktionsquerschnitt bei. Der teils steile Extinktionsanstieg wird bis zum Absorptionsknick an  $\lambda = 560$  bis 570 nm hauptsächlich von der Streuzunahme bestimmt. Hinter dem Absorptionsknick dominiert der Streueinfluss den Extinktionsverlauf. Am Punkt des Extinktionsmaximums wächst die Streuung noch an, während die Absorption bereits abklingt. Das Streumaximum befindet sich 10 bis 30 nm hinter der Extinktionsspitze. Mit dem Streuquerschnitt fällt auch die Extinktion rasch ab. Mit Ausnahme der großen Pseudokuben-Partikel ist der Absorptionsbeitrag ab  $\lambda = 700$  nm bis  $\lambda = 800$  nm fast Null. Der weitere Extinktionsverlauf wird vom Streuanteil beherrscht.

Den obenstehenden Rechnungen vom Ultravioletten bis in den nahen Infrarotbereich liegen Brechungsindizes von QUERRY (1985) zugrunde. Brechungsindizes für den infraroten Spektralbereich sind in LONGTIN et al. (1988) angegeben. Danach steigt bis zum Absorptionsband bei  $\lambda = 20 \mu\text{m}$  der Imaginärteil auf Werte bis  $k = 4$  an und mit ihm die Absorption. Der Realteil und somit die Streuung und Extinktion nehmen bis  $15 \mu\text{m}$  langsam ab (SOKOLIK UND TOON, 1999).

### 6.4 Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Extinktionsspektren

Die gemessenen Extinktionsspektren der Hämatitkugel- und Sphäroid-Aerosole unterscheiden sich in der Position der Extinktionsmaxima. Das Extinktionsspektrum der Pseudokuben weist eine gänzlich andere Charakteristik auf. In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit sich diese sichtbaren Unterschiede auf den Einfluss der jeweiligen Partikelform und -größe zurückführen lassen. Um Aussagen darüber treffen zu können, wird im ersten Teil dieses Abschnittes nur der Einfluss der Partikelform

## 6.4 Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Extinktionsspektren



**Abbildung 6.9:** Spektralverhalten der Extinktions- (*schwarz*), Streu- (*blau*) und Absorptionsquerschnitte (*rot*) des Hämatitkugel-, Pseudokuben- und Sphäroid-Aerosols. Die Rechnungen zu den Hämatitkugeln und Pseudokuben wurden mit der Mie-Theorie ausgeführt, die Berechnungen zu den Sphäroiden mit der T-Matrix-Methode. Es liegen die aus den Extinktionsspektren abgeleiteten Größenverteilungen zugrunde. *Striche*: ordentlicher Brechungsindex, *Punkte*: außerordentlicher Brechungsindex, *durchgehende Linie*: 2/3 : 1/3 gemischter Brechungsindex.

auf den Extinktionsverlauf betrachtet. Anhand von systematischen Modellrechnungen wird überprüft, ob ein vorhandener Formeinfluss innerhalb der Messunsicherheit der Extinktion auch experimentell nachweisbar ist. Im zweiten Teil dieses Abschnittes werden schließlich die gemessenen Extinktionsspektren untereinander verglichen und die sich unterscheidenden Spektralverläufe auf den Einfluss von Partikelform und -größe zurückgeführt.

### Numerische Tests zum Formeinfluss

Zunächst wird der Einfluss der Partikelexzentrizität auf den spektralen Extinktionsverlauf analysiert. Dazu werden T-Matrix-Rechnungen an oberflächenäquivalenten Partikeln mit variierenden Achsenverhältnissen durchgeführt. Die rote Linie in Abbildung 6.10 kennzeichnet die Größenverteilung, die nach der T-Matrix-Methode aus dem Extinktionsspektrum des AV2-Aerosols abgeleitet wurde (siehe Kapitel 6.2.2). Unter Annahme des Achsenverhältnisses AV2 erwies sich dort der beste Fit zu  $cmd = 210$  nm,  $\sigma = 1,18$ . Diese Größenverteilung wurde konstant gehalten und die Achsenverhältnisse von  $AV = 3$  (prolate Partikel, durchgehende Linien) über  $AV = 1$  (Kugelform, hellblau) bis zu  $AV = 3$  (oblate Partikel, gestrichelte Linien) in 0,5er-Schritten variiert. Der Formeinfluss zeigt sich bereits an Wellenlängen unterhalb  $\lambda = 600$  nm. Die Messunsicherheit der Extinktion, in den gemessenen Spektren als graue Fehlerbalken dargestellt, verhindert jedoch, dass der vergleichsweise schwache Effekt experimentell nachgewiesen werden kann. Im Bereich des Extinktionsmaximums zwischen  $\lambda = 600$  nm und  $\lambda = 700$  nm ist der Formeffekt signifikanter. Die Position und der Krümmungsradius des Maximums skaliert mit dem Achsenverhältnis. Dabei gilt: Mit zunehmender Deformierung des Partikels verschiebt sich das Extinktionsmaximum in Richtung kleinerer Wellenlängen. Die Achsenverhältnisse wurden zwar in 0,5er-Schritten variiert, die Positionen der zugehörigen Extinktionsmaxima unterscheiden sich jedoch nur moderat. Ein Vergleich von Grafik 6.10 mit Grafik 6.4 demonstriert, dass mit zunehmender Asphärizität die Partikel hinsichtlich der Position des Extinktionsmaximums optisch kleiner wirken; aus diesem Grund ist die Anpassung der Spektren mit der Mie-Theorie möglich. Aus Abbildung 6.10 ist ersichtlich, dass ab Wellenlängen oberhalb von circa  $\lambda = 650$  nm die zunehmende Asphärizität zu schmalere Extinktionsmaxima führt. Somit ließe sich anhand des Spektralverlaufs oberhalb  $\lambda = 650$  nm das Achsenverhältnis der Partikel zumindest eingrenzen, wenn die Größenverteilung der Partikel bekannt ist und keine Agglomerate vorhanden sind.

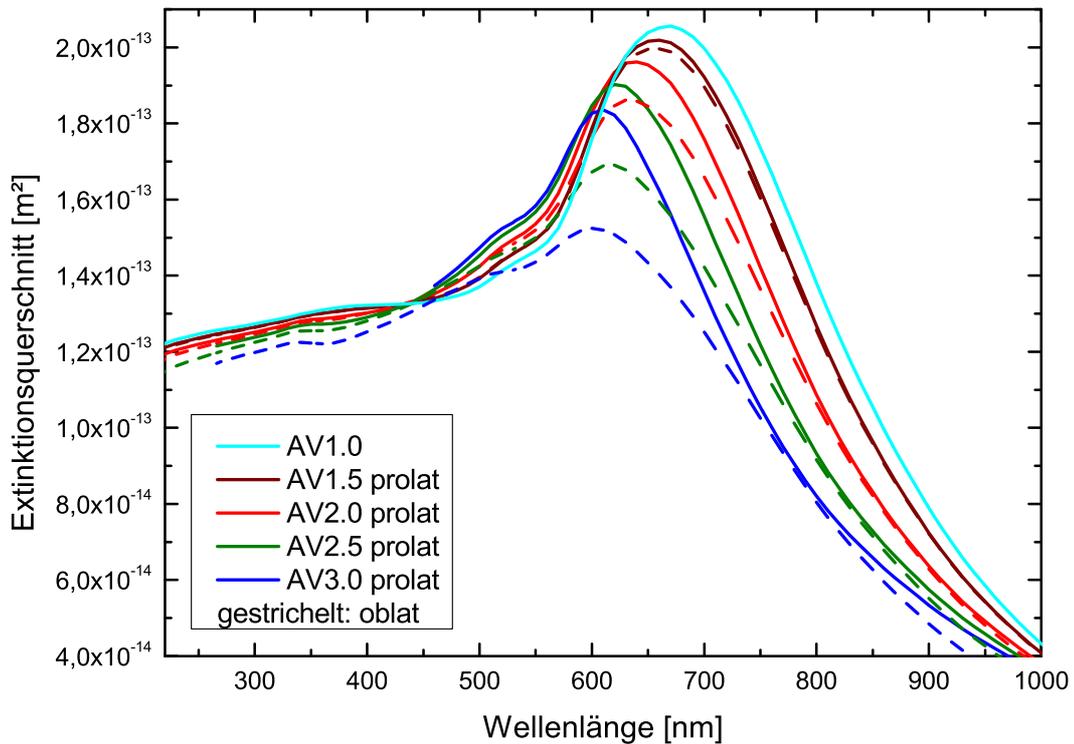
Wäre für das Ableiten der Größenverteilung aus dem gemessenen Extinktionsspektrum (Kapitel 6.2.2) ein anderes Achsenverhältnis zugrunde gelegt worden, hätte dieses zu einer geringfügig anderen das Extinktionsspektrum reproduzierenden Größenverteilung geführt. Aus den Mikroskopaufnahmen des Bulkmaterials sind neben

$AV = 2$  durchaus auch die Achsenverhältnisse  $AV = 1,5$  und  $AV = 2,5$  ableitbar. Mehr noch: Die Spektren der Hämatitsphäroide können auch mit der Mie-Theorie reproduziert werden. Es sind nur geringfügig kleinere Mediandurchmesser erforderlich, um den sich bei der Kugelform weiter „rechts“ befindlichen Extinktionspeak auszugleichen. Die in Tabelle 6.1 auf Seite 99 aufgelisteten Fit-Ergebnisse aller Hämatittypen unterstreichen diesen Zusammenhang. Solange die Größenverteilung nicht exakt bekannt ist, lässt sich für fast jedes realistische Achsenverhältnis eine Größenverteilung ermitteln, die das gemessene Extinktionsspektrum wiedergibt. ZAKHAROVA UND MISHCHENKO (2000) berechnen für asphärische Partikel verminderte Extinktionseffizienzen im Vergleich zur Kugelform und schließen, dass die Bestimmung der Partikelgröße einzig auf Basis eines Extinktionsspektrums zu falschen Ergebnissen führen könnte. Dies betreffe Fernerkundungsverfahren und vor allem astronomische Anwendungen, bei denen Größenverteilungsmessungen von extraterrestrischen Partikeln naturgemäß fehlen und somit ausschließlich Informationen über deren optisches Verhalten vorliegen.

Abbildung 6.10 zeigt, dass die Extinktion im Fall von oblaten Partikeln (gestrichelte Linien) flacher verläuft als für prolate Partikel (durchgezogene Linien). Besonders groß ist der Unterschied für Sphäroide mit hoher Exzentrizität (dunkelblaue Linien).

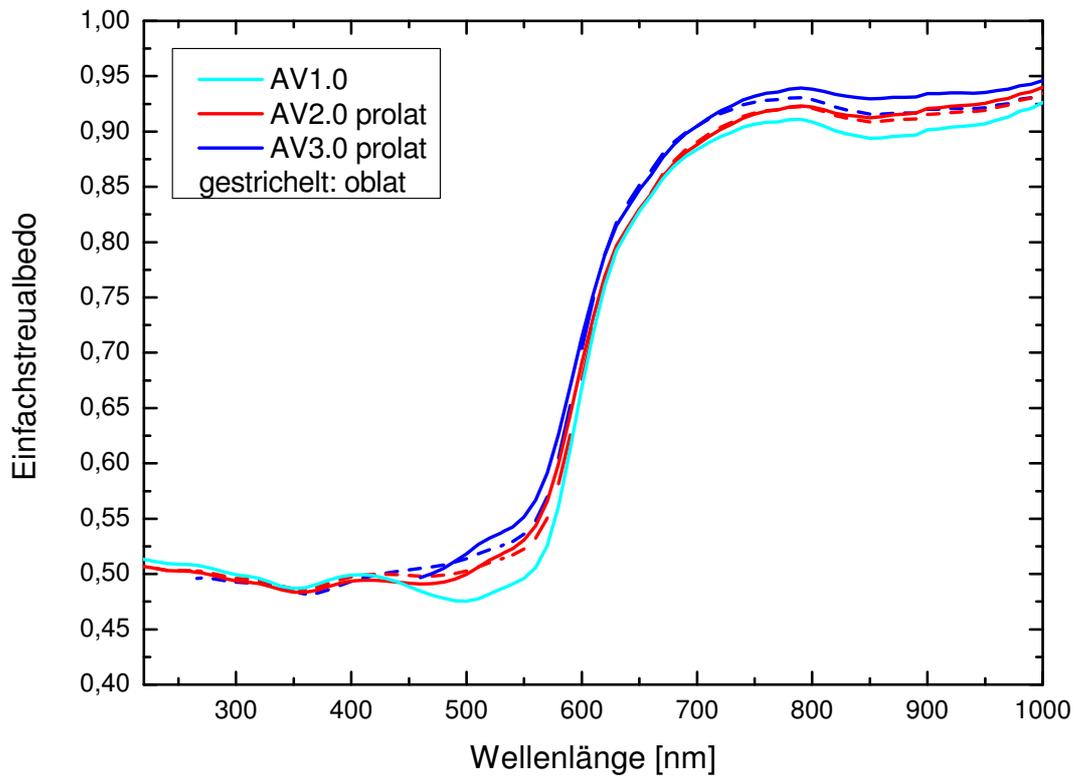
Im Bereich des Extinktionsmaximums sowie des langwelligen Teils des Spektrums beträgt der Streuanteil an der Extinktion nahezu 100 % (siehe Abbildung 6.9). Die anhand der spektralen Extinktionsquerschnitte getroffenen Aussagen über den Formeinfluss sind deshalb auf die spektralen Streuquerschnitte übertragbar.

Nach Abbildung 6.11 besteht an der Wellenlänge  $\lambda = 550$  nm zwischen der Einfachstreueralbedo einer Kugel (hellblaue durchgehende Linie) und der eines prolaten Sphäroids (dunkelblaue durchgehende Linie) ein Unterschied von 10 %. Der Messfehler der Einfachstreueralbedo bei dieser Wellenlänge ist mit  $\pm 5$  % ebenso groß. Die gemessene Einfachstreueralbedo beinhaltet dabei Streukoeffizienten, die nicht des systematischen Nephelometerfehlers bereinigt sind. Durch die Korrektur der Streudaten nimmt der Unsicherheitsbereich der Einfachstreueralbedo weiter zu. Somit ist in den Daten der experimentell bestimmten Einfachstreueralbedo der Einfluss verschiedener Partikelexzentrizitäten nicht nachweisbar.



**Abbildung 6.10:** Einfluss der Partikelform auf den Spektralverlauf der Extinktion. Die farbigen Verläufe kennzeichnen oberflächenäquivalente T-Matrix-Rechnungen mit  $cmd = 230$  nm,  $\sigma = 1,18$  und variierendem Achsenverhältnis AV. Durchgehende Linien: prolate Partikelform, gestrichelte Linien: oblate Partikelform.

Die numerischen Tests haben ergeben, dass die Partikelexzentrizität einen Einfluss auf das Extinktions- und Streuspektrum ausübt. Bei Wellenlängen kleiner als  $\lambda = 600$  nm ist dieser Einfluss jedoch äußerst gering und in Messungen nicht nachweisbar. Oberhalb von  $\lambda = 650$  nm verhindert die Agglomeratstruktur der Hämatitpartikel die experimentelle Nachweisbarkeit der Partikelform. Berechnungen der Einfachstreueralbedo zeigen ebenfalls nur eine geringe Abhängigkeit von der Partikelform, ein Formeinfluss ist deshalb im Experiment nicht nachweisbar.



**Abbildung 6.11:** Einfluss der Partikelform auf den Spektralverlauf der Einfachstreueralbedo. Die farbigen Verläufe kennzeichnen oberflächenäquivalente T-Matrix-Rechnungen mit  $cmd = 230$  nm,  $\sigma = 1,18$  und variierendem Achsenverhältnis AV. Durchgehende Linien: prolate Partikelform, gestrichelte Linien: oblate Partikelform.

### Größen- und Formeffekt in den gemessenen Spektren

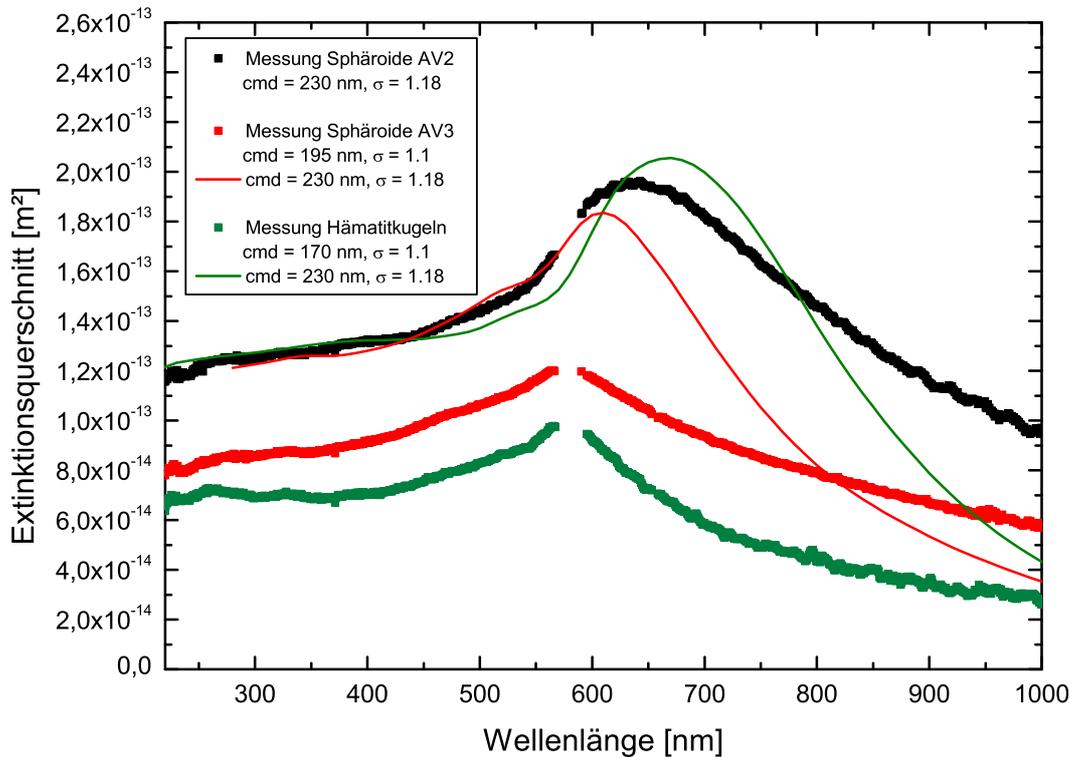
Im vorigen Abschnitt erwiesen Modellrechnungen, dass sich Variationen der Partikelexzentrizitäten im Spektralverlauf der Extinktion manifestieren, besonders in der spektralen Position der Extinktionsmaxima. Der vorliegende Abschnitt wendet sich den gemessenen Extinktionsspektren zu. Inwieweit lassen sich die zwischen ihnen sichtbaren Unterschiede auf den Einfluss der Partikelgröße beziehungsweise der Partikelform zurückführen? In Abbildung 6.12 sind die LOPES-Extinktionsspektren der Hämatitkugel- (grüne Quadrate), AV2- (schwarze Quadrate) und AV3-Aerosole (rote Quadrate) dargestellt. In der Legende gibt die jeweils erstgenannte Größenverteilung eines Aerosols die aus dem gemessenen Extinktionsspektrum abgeleitete optisch wirksame Größenverteilung an (siehe Kapitel 6.2):  $cmd = 170$  nm,

$\sigma = 1,1$  für die Hämatitkugeln,  $cmd = 230$  nm,  $\sigma = 1,18$  für die Sphäroide AV2 und  $cmd = 195$  nm,  $\sigma = 1,1$  für die Sphäroide AV3. Die optisch wirksame Größenverteilung der Hämatitkugeln wurde dabei mit der Mie-Theorie bestimmt, diejenigen der Sphäroide mit der T-Matrix-Methode. Bedingt durch ihre Herstellung unterscheiden sich die Hämatitpartikel sowohl in ihrer Morphologie als auch in ihrer Größe. Aus diesem Grund sind die Extinktionsspektren hinsichtlich eines Größen- oder Formeinflusses zunächst nicht direkt miteinander vergleichbar.

Nach den Erkenntnissen aus Abbildung 6.10 müsste das Extinktionsmaximum der Hämatitkugeln bei größeren Wellenlängen liegen als die Maxima der Sphäroide, identische Größenverteilungen vorausgesetzt. Tatsächlich befindet es sich bei kleineren Wellenlängen neben dem AV2-Maximum. Um das gemessene AV2-Spektrum und das gemessene Kugel-Spektrum miteinander vergleichen zu können, wird nun eine Kugel berechnet, die die gleiche Größenverteilung aufweist wie die AV2-Partikel: Eine Mie-Rechnung mit den Parametern  $cmd = 230$  nm,  $\sigma = 1,18$  ergibt den als grüne Linie markierten Spektralverlauf. Dieses berechnete Kugel-Spektrum ist nun aufgrund identischer Größenverteilungen mit dem gemessenen AV2-Spektrum vergleichbar. Die grüne Kurve zeigt: Wenn die im Experiment verwendeten Hämatitkugeln einen optischen Durchmesser von 230 nm gehabt hätten, befände sich ihr Extinktionsmaximum wie erwartet tatsächlich auf der langwelligen Seite des AV2-Maximums, genauer gesagt 30 nm „rechts“ des gemessenen AV2-Maximums und 90 nm „rechts“ des real gemessenen Kugel-Maximums. Die Ungleichheit der gemessenen Kugel- und AV2-Spektren ist demnach sowohl mit einem Einfluss der Größe als auch der Form begründbar, wobei der Größeneffekt überwiegt.

Das gemessene Kugel-Spektrum und das gemessene AV3-Spektrum besitzen ihre Extinktionsmaxima an der gleichen Stelle. Eine zu der oberen analoge Berechnung ergibt, dass Größen- und Formeinfluss hier gerade so zusammenspielen, dass die beiden Maxima zusammenfallen.

Nach Abbildung 6.10 verlagert sich bei gleicher Größenverteilung das Extinktionsmaximum mit zunehmender Partikelexzentrizität in Richtung kleinerer Wellenlängen. Dieses Merkmal ist auch an den gemessenen Sphäroid-Spektren in Abbildung 6.12 zu beobachten (schwarze und rote Quadrate). Um zu ermitteln, ob die un-

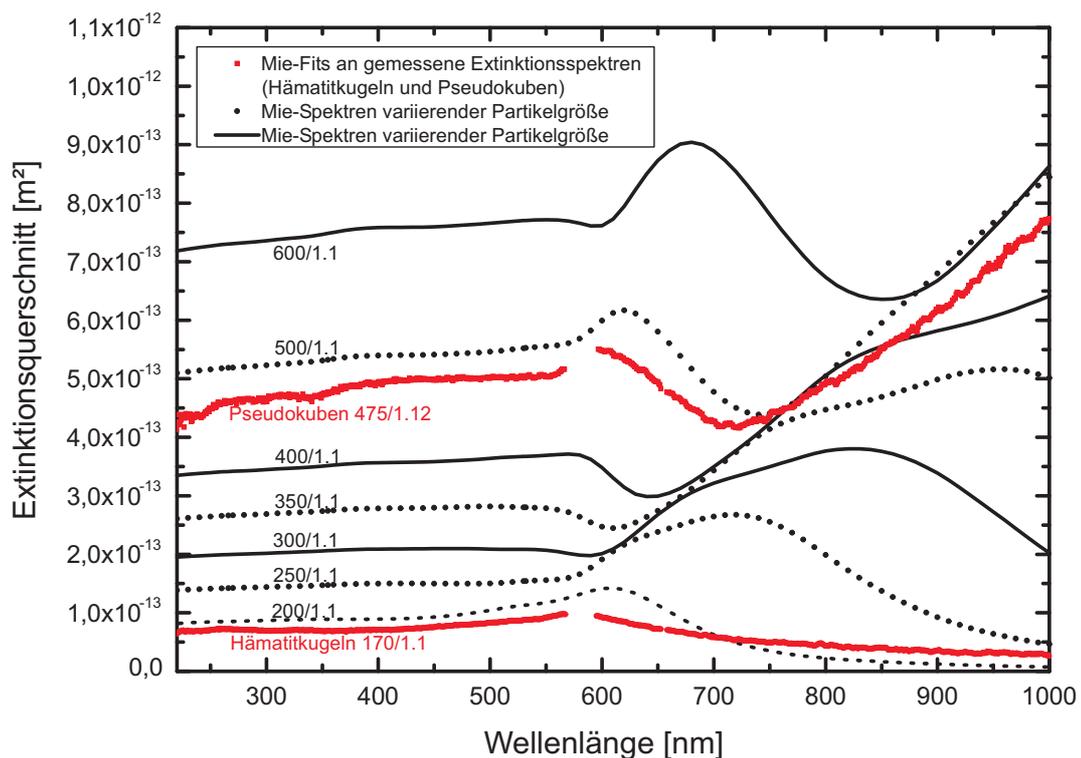


**Abbildung 6.12:** Spektrale Extinktionsquerschnitte von kugel- und sphäroidförmigen Hämataerosolen. *Quadrate:* Gemessene Spektren; die zugehörigen Größenverteilungen stellen die mit der Mie-Theorie oder der T-Matrix-Methode aus den Spektren abgeleiteten optisch wirksamen Größenverteilungen dar. *Grüne Linie:* Mie-Rechnung für Kugel-Partikel, aber mit der optisch wirksamen Größenverteilung des AV2-Aerosols. *Rote Linie:* T-Matrix-Rechnung für Sphäroide AV = 3, aber mit der optisch wirksamen Größenverteilung des AV2-Aerosols.

gleichen Extinktionsverläufe der Sphäroide mit einem Größen- oder Formeinflusses erklärbar sind, müssen auch hier identische Größenverteilungsparameter sichergestellt werden. Aus diesem Grund wird eine T-Matrix-Rechnung für AV3-Partikel durchgeführt, jedoch mit der optisch wirksamen Größenverteilung des AV2-Aerosols ( $cmd = 230 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1,18$ ). Das Resultat ist in Abbildung 6.12 als rote Linie eingetragen. Hätten die im Experiment verwendeten AV3-Sphäroide einen optischen Durchmesser von 230 nm besessen, befände sich ihr Extinktionsmaximum wie erwartet bei auf der kurzwelligen Seite des AV2-Maximums. Der Abstand zwischen den beiden Maxima beträgt 30 nm. Dies beweist einen Formeffekt. Das Extinktionsmaximum des berechneten AV3-Spektrums (rote Linie) ist gegenüber dem des gemess-

senen AV3-Spektrums (rote Quadrate) um circa 30 nm in Richtung des langwelligen Spektralbereiches verlagert. Dies beweist einen Größeneffekt. Die unterschiedlichen Spektralverläufe der gemessenen AV2- und AV3-Spektren gehen demnach aus den gleichwertigen Einflüssen von Größe und Form hervor.

Nach der Diskussion der Kugel- und Sphäroid-Extinktionsspektren folgt nun eine Gegenüberstellung der Kugel- und Pseudokuben-Extinktionsspektren. Die roten Grafen in Abbildung 6.13 verdeutlichen die gemessenen Kugel- und Pseudokuben-Spektren. Sie sind mit den aus den Spektren abgeleiteten Größenverteilungen beschriftet (siehe Kapitel 6.2). Ausgehend vom Kugel-Spektrum wird nun die optisch wirksame Partikelgröße schrittweise erhöht und jeweils eine Mie-Rechnung durchgeführt. Anhand der schwarzen durchgehenden und gepunkteten Linien lässt sich nachvollziehen, wie das Extinktionsspektrum des Kugel-Aerosols sukzessive ins Spektrum



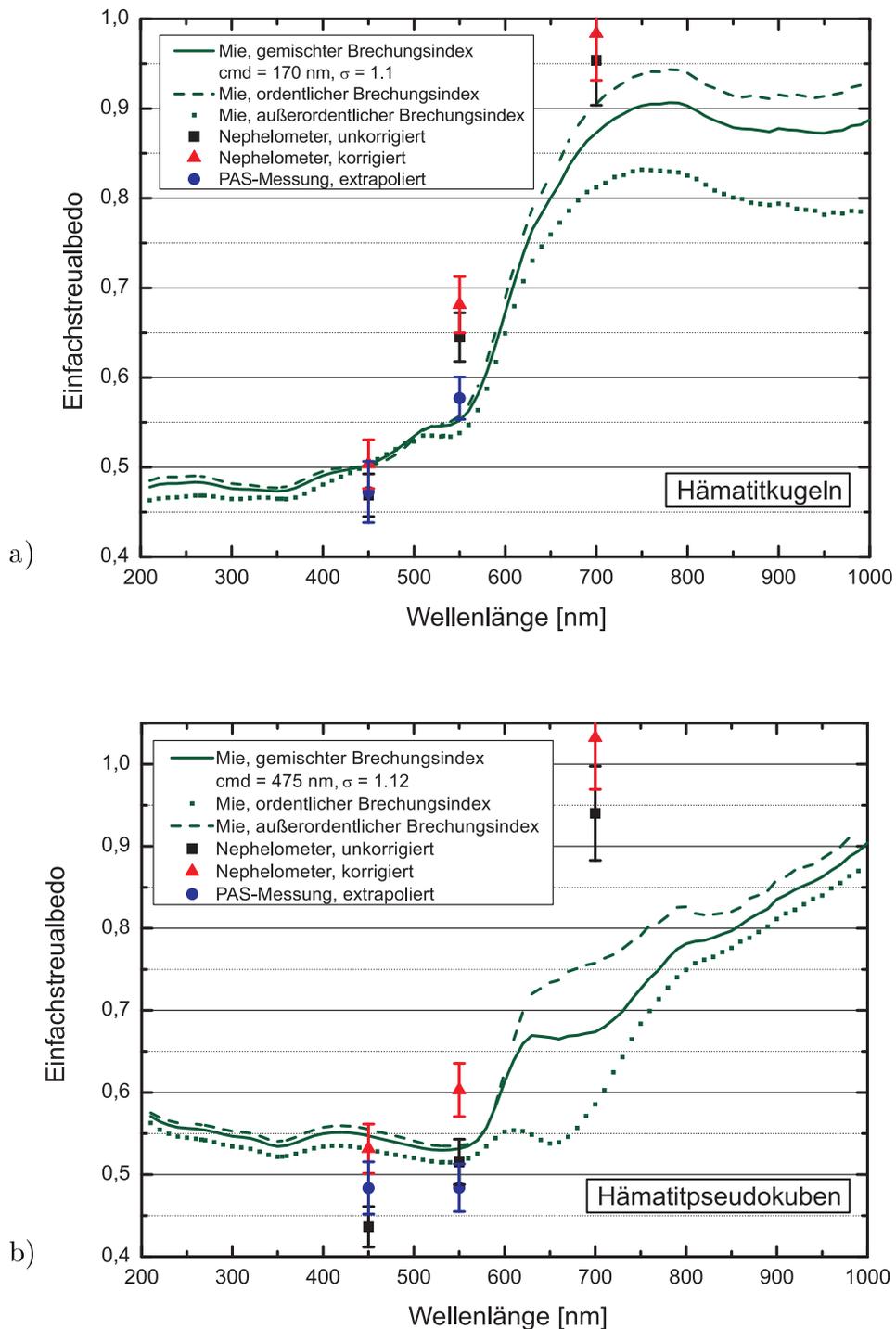
**Abbildung 6.13:** Spektrale Extinktionsquerschnitte der Kugel- und Pseudokuben-Aerosole mit den zugehörigen Größenverteilungsparametern  $cmd$  und  $\sigma$ . *Rot:* Gemessene Spektren mit den aus den Spektren abgeleiteten Größenverteilungen. *Schwarz:* Mie-Rechnungen.

der Pseudokuben übergeht. Dies bestätigt die Erwartung, da beide Spektren mit der Mie-Theorie, das bedeutet unter Annahme kugelförmiger Partikel, reproduzierbar sind. Es wird deutlich, dass die besondere Charakteristik des Pseudokuben-Spektrums mit dem verhältnismäßig großen optischen Durchmesser der Pseudokuben-Partikel erklärbar ist. Dem durch die pseudokubische Gestalt der Partikel eventuell hervorgerufenen Formeffekt könnte mit detaillierten DDA-Rechnungen nachgegangen werden.

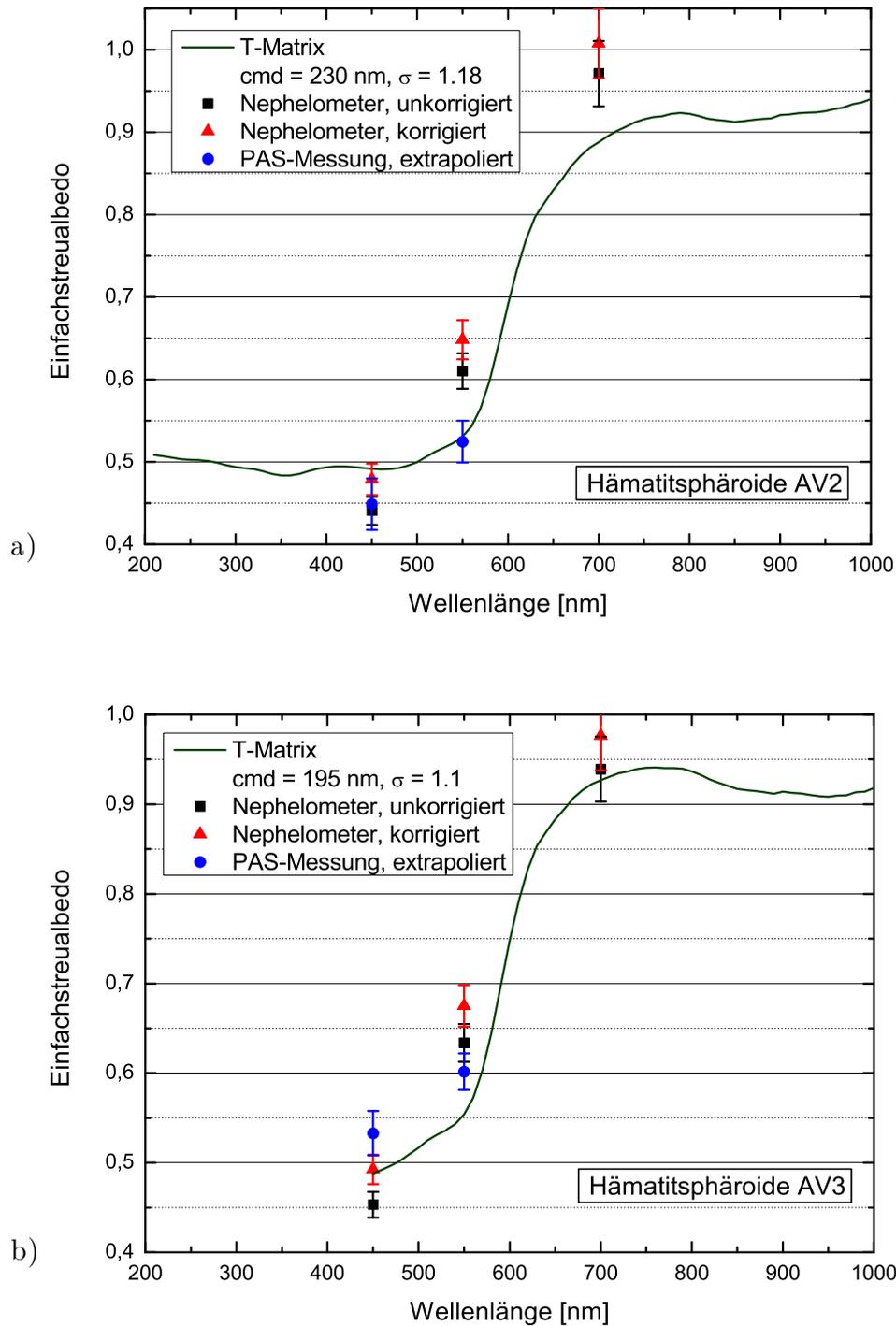
## 6.5 Gemessene und modellierte Einfachstreuabedo

Nun wird der Frage nachgegangen, inwieweit numerische Berechnungen der Einfachstreuabedo die in den Hämatitexperimenten gemessenen Daten wiedergeben. Dazu sind in den Abbildungen 6.14 und 6.15 die mit Mie- und T-Matrix-Rechnungen ermittelten Spektralverläufe der Einfachstreuabedo abgetragen. Die Rechnungen mit den im Verhältnis  $2/3:1/3$  gemischten Hämatit-Brechungsindizes ergeben die als durchgehende grüne Linien dargestellten Spektralverläufe. Die Mie-Rechnungen für die Hämatitkugeln und Pseudokuben wurden zudem mit ordentlichen (gestrichelte grüne Linien) und außerordentlichen Brechungsindizes (gepunktete grüne Linien) ausgeführt. Die schwarzen Quadrate markieren die mit LOPES und Nephelometer bestimmte, unkorrigierte Einfachstreuabedo. Sie erfährt durch die Nephelometerkorrektur einen Zuwachs (rote Dreiecke). Aus der Differenz aus Extinktion und Absorption geht die Einfachstreuabedo  $\omega_{PAS}$  hervor (blaue Kreise). Für die Modellrechnungen wurden die aus den Extinktionsspektren abgeleiteten Größenverteilungen genutzt. Für die Mie-Korrekturen der Nephelometerdaten wurden dagegen die oberflächenangepassten Verteilungen verwendet, da diese die großen Partikel berücksichtigen. Der sich daraus im spektralen Einfachstreuabedoverlauf ergebende Unterschied ist minimal.

Wie in Kapitel 6.3 gezeigt, nimmt der Absorptionseinfluss ab circa  $\lambda = 600$  nm teils rapide ab und die Streuung dominiert fortan das Extinktionsverhalten. Folglich gestaltet sich der Spektralverlauf der Einfachstreuabedo für alle Partikelformen relativ ähnlich. Weiterhin fällt auf, dass die Modellverläufe die gemessenen Anstiege der spektralen Einfachstreuabedo prinzipiell recht gut nachbilden. An der Wellenlän-



**Abbildung 6.14:** Spektrale Einfachstreueralbedo. *a)* Hämatitkugeln, *b)* Pseudokuben. *Grün:* Mie-Rechnungen mit 2/3 : 1/3 gemischtem Brechungsindex (*Linie*), ordentlichem Brechungsindex (*gestrichelte Linie*) und außerordentlichem Brechungsindex (*gepunktete Linie*). *Schwarz, rot und blau:* experimentell ermittelte Einfachstreueralbedos.



**Abbildung 6.15:** Spektrale Einfachstreuabede. a) Sphäroide AV2, b) Sphäroide AV3. Grün: Mie-Rechnungen mit 2/3:1/3 gemischtem Brechungsindex. Schwarz, rot und blau: experimentell ermittelte Einfachstreuabedes.

ge  $\lambda = 450$  nm liegt die unkorrigierte Einfachstreueralbedo bei allen Hämatitformen erwartungsgemäß unterhalb des Modellwertes, die korrigierte Einfachstreueralbedo stimmt stets mit den Modellwerten überein. Die auf den Absorptionsmessungen beruhende Einfachstreueralbedo  $\omega_{PAS}$  verfehlt den Modellwert entweder oder fällt knapp mit ihm zusammen. Dies trifft auch auf  $\omega_{PAS}$  an der Wellenlänge  $\lambda = 550$  nm zu. Dass an diesen beiden Wellenlängen die  $\omega_{PAS}$ -Messwerte nicht exakt mit den Modellwerten übereinstimmen, könnte zum einen mit der Berechnungsgrundlage von  $\omega_{PAS}$  erklärt werden: Der an  $\lambda = 532$  nm gemessene Absorptionskoeffizient wird gleichgesetzt mit den Absorptionskoeffizienten an  $\lambda = 550$  nm und  $\lambda = 450$  nm. Der nach Abbildung 6.9 flache spektrale Absorptionsverlauf zwischen  $\lambda = 200$  nm und 450 nm berechtigt in erster Näherung dazu. Dennoch wird der Absorptionskoeffizient an  $\lambda = 450$  nm leicht überschätzt, was zu einer leichten Unterschätzung der Einfachstreueralbedo an dieser Wellenlänge führt. Zum anderen befindet sich der an  $\lambda = 532$  nm gemessene Absorptionskoeffizient nah an der Hämatit-Absorptionskante. Das Gleichsetzen mit dem Absorptionskoeffizienten an  $\lambda = 550$  nm ist deshalb unsicher. Wegen diesen beiden Einschränkungen ist es nicht sinnvoll, die  $\omega_{PAS}$ -Daten als Referenz für die spektrale Absorption und folglich für die spektrale Einfachstreueralbedo zu interpretieren. Dies bedeutete in der Mehrzahl der Fälle, die nephelometergemessenen Streukoeffizienten nach unten zu korrigieren, was unrealistisch ist.

Im Fall der Pseudokuben verlaufen Absorption und Streuung bis zum Absorptionsknick gleichmäßig, während bei anderen Hämatitformen der Streueinfluss bereits zunimmt (siehe Abbildung 6.9). Daher bleibt die Einfachstreueralbedo des Pseudokuben-Aerosols zwischen  $\lambda = 450$  nm und  $\lambda = 550$  nm fast konstant. Die  $\omega_{PAS}$ -Daten in Abbildung 6.14 *b* bilden diese Eigenschaft ab. Die unkorrigierten und demzufolge auch die korrigierten Einfachstreueralbedos an  $\lambda = 550$  nm liegen bei den Hämatitkugeln und den Sphäroiden generell etwas höher als die Modellrechnungen. An  $\lambda = 700$  nm zeigt sich ein ähnliches Bild: Auch hier werden die korrigierten Einfachstreueralbedos nicht exakt durch die Modellwerte reproduziert. Die Qualität der korrigierten Einfachstreueralbedos ist jedoch eingeschränkt. Dies lässt sich durch die mit  $\omega = 0,9$  recht hohe Einfachstreueralbedo von Hämatit an  $\lambda = 700$  nm erklären: Nach SCHNAITER et al. (2005) besitzen bei Aerosolen, deren Einfachstreueralbedo größer als 0,7 ist, die mit dem Nephelometer bestimmten Streukoeffizienten eine hohe absolute Unsicherheit. Diese schlägt sich auch auf die Einfachstreueralbedo nieder. Aus diesem Grund

sind die Absolutfehler der Einfachstreueralbedo an  $\lambda = 700$  nm recht hoch.

Die Mie-Rechnungen mit den ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes lassen eine spektrale Charakteristik erkennen (Abbildung 6.14 *a* und *b*). Während bis  $\lambda = 600$  nm die Wahl des Brechungsindex nicht relevant ist, zeigen sich ab  $\lambda = 600$  nm Differenzen in der Einfachstreueralbedo von bis zu 0,20. Im Bereich geringer Absorption macht sich demnach die Anisotropie von Hämatit im Realteil des Brechungsindex bemerkbar.

Es lässt sich zusammenfassen, dass sich die Einfachstreueralbedo-Spektralverläufe aller Hämatittypen ähneln und die Modellverläufe die gemessenen Anstiege prinzipiell wiedergeben. Dennoch gibt es Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten Einfachstreueralbedos. Die Ursache dieser Diskrepanzen könnte in der Gleichsetzung der Absorptionskoeffizienten an  $\lambda = 450$  nm,  $\lambda = 532$  nm und  $\lambda = 550$  nm liegen. An  $\lambda = 700$  nm können sie der hohen absoluten Messunsicherheit der Einfachstreueralbedo geschuldet sein.

## 6.6 Agglomerate

Dass drei der vier Hämatittypen in der Aerosolphase als Agglomerate vorlagen, wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits mehrfach erwähnt. Zur Erklärung der beobachteten Besonderheiten bei der Extinktionsspektrenanpassung werden die Größenverteilungsmessungen, ein Modellvergleich und Mikroskopaufnahmen herangezogen.

### **Unzulänglichkeiten beim Ableiten von Größenverteilungsparametern aus den Extinktionsspektren**

In Kapitel 6.2 wurde die Vorgehensweise des Anpassens eines Mie-Extinktionsspektrums an das gemessene Extinktionsspektrum dargelegt. Das Ziel dieser Rechnungen war das Ableiten einer optisch wirksamen Größenverteilung. Kapitel 6.2 schildert den Idealfall der Extinktionsspektrenanpassung. Es kommt jedoch vor, dass gemessene Extinktionsspektren nur mit gewissen Einschränkungen reproduziert werden können. Es treten folgende Auffälligkeiten auf:

1. Das Anpassen einer Größenverteilung gelingt nicht mit der am SMPS und APS gemessenen Größenverteilung, sondern mit einem kleineren *cmd* und einer deutlich geringeren Verteilungsbreite  $\sigma$ .
2. Die Anzahlkonzentration, mit der der Extinktionsquerschnitt eines Partikels ermittelt wird (Gleichung 6.2), stimmt nicht mit der am CPC gemessenen überein, sondern ist um einen Faktor von 2 bis 4 größer. Erst unter Verwendung dieser erhöhten Partikelanzahlkonzentration liegen das Mie- und das gemessene Extinktionsspektrum auf demselben Niveau.
3. Das gemessene Extinktionsspektrum kann nicht über den gesamten Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm reproduziert werden, sondern nur von 200 bis je nach Aerosol circa 600 nm. Im rechten Teil des Spektrums fällt der Mie-Fit sehr viel steiler ab als das gemessene Spektrum.

Wenn vorhanden, treten diese Merkmale stets gemeinsam auf.

Eine vollständige Reproduktion des gemessenen Extinktionsspektrums, also das Anfitzen des gesamten Wellenlängenbereichs mit der gemessenen Partikelanzahlkonzentration und der gemessenen Größenverteilung, gelingt für Quarzkugeln (Abbildung 5.8), Quarzsplitter (Abbildung 5.12) und zum Teil für Hämatitpseudokuben (Abbildung 6.8). Eine eingeschränkte Reproduktion, bei der sich die Merkmale 1 bis 3 zeigen, betrifft die Spektren der Hämatitkugeln (Abbildung 6.5) und der Hämatit-sphäroide AV2 und AV3 (Abbildungen 6.6 und 6.7). Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der Hämatitaerosole zusammen.

Im Folgenden wird gezeigt, dass es sich bei den Einschränkungen der Extinktionsspektrenanpassung um Merkmale für das Auftreten von Partikelagglomeraten handelt. Die Aerosole der Kugeln sowie der Sphäroide AV2 und AV3 lagen damit nicht als Monomere in der Aerosolkammer vor, sondern in Form von Agglomeraten aus Einzelpartikeln. Dafür sprechen zunächst die auf den Mikroskopaufnahmen des Hämatit-Bulkmaterials (Abbildungen 3.1 bis 3.4) sichtbaren, beinahe monodispersen Partikel, welche folglich in der Aerosolphase eine nur geringe Modenbreite aufweisen müssten. Stattdessen ergeben die Größenverteilungsmessungen Modenbreiten zwischen 1,32 und 1,37. Die aus den Extinktionsspektren abgeleiteten Modenbreiten

	Größenverteilung $cmd/\sigma$		$\lambda$ [nm]	Faktor in $N$	
	gemessen	abgeleitet		200– 600/650 nm	1000 nm
Aerosol					
Kugeln	175/1,35	170/1,1	600	2,1	14
Sphäroide	243/1,32	210/1,18 (Mie)	650	2,1 (Mie)	8,4 (Mie)
AV2		230/1,18 (TM)		1,8 (TM)	4,3 (TM)
Sphäroide	216/1,37	170/1,1 (Mie)	600	3,9 (Mie)	49 (Mie)
AV3		195/1,1 (TM)		3,0 (TM)	15 (TM)
Pseudo- kuben	588/1,15	475/1,12	UV- NIR	1,4	1,4

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der mit SMPS und APS *gemessenen* und aus den Hämatitextinktionsspektren mit der Mie-Theorie und der T-Matrix-Methode (TM) *abgeleiteten* Größenverteilungen.  $\lambda$  gibt an, bis zu welcher Wellenlänge das gemessene und berechnete Extinktionsspektrum übereinstimmen. Die *fünfte und sechste Spalte* geben die Faktoren zwischen den gemessenen und abgeleiteten Partikelanzahlkonzentrationen  $N$  an; sie sind gleichbedeutend mit der Extinktionsüberhöhung im jeweiligen Wellenlängenbereich.

dagegen sind mit 1,1 bis 1,8 sehr schmal und scheinen vielmehr die Monomerpartikel zu repräsentieren.

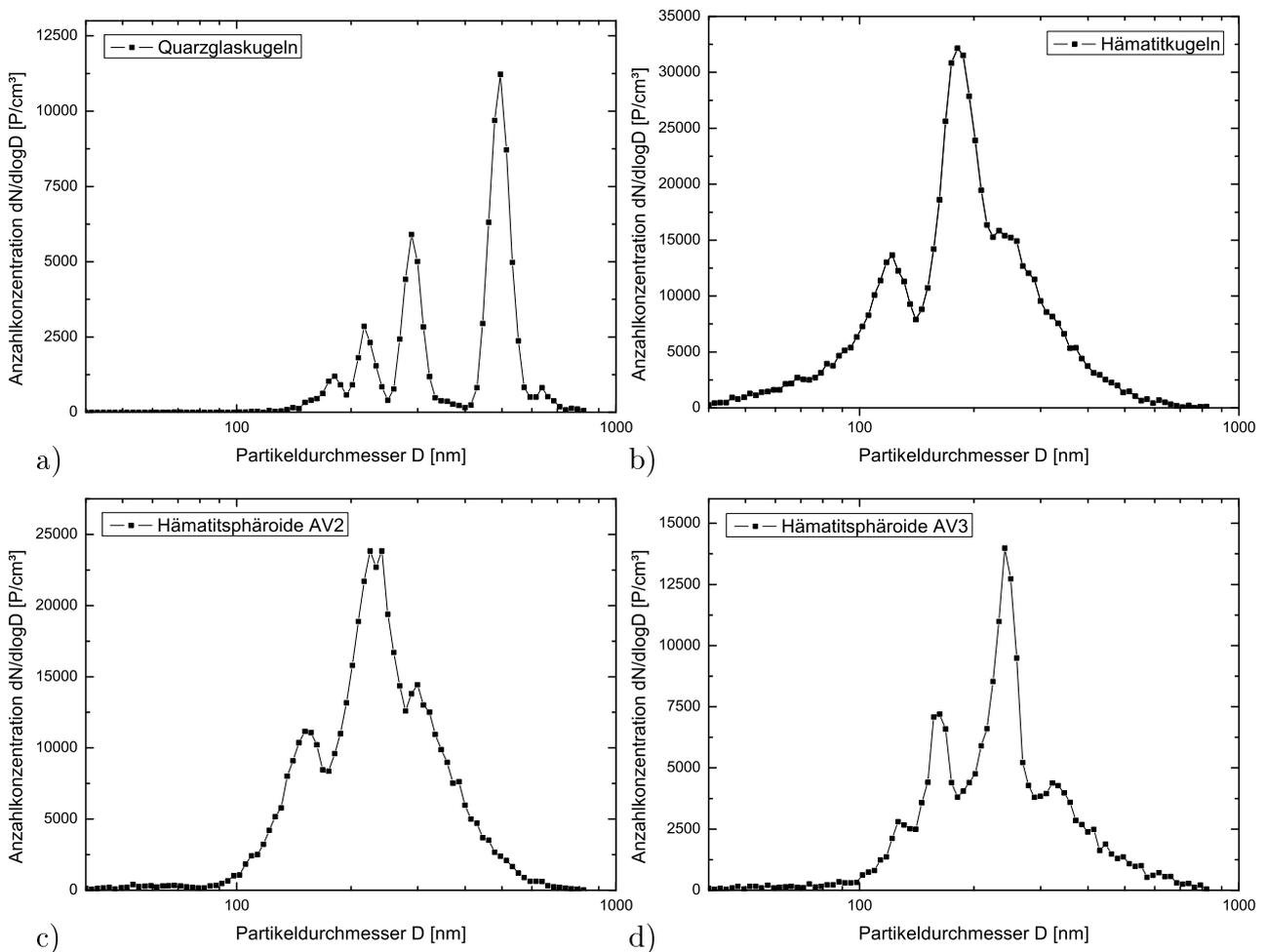
### Schultern in den nicht ladungskorrigierten Größenverteilungen

Das Auftreten der drei Agglomeratmerkmale im Zusammenhang mit den Extinktionsspektren ist eine Folge des optischen Verhaltens der Agglomerate. Ein optikunabhängiges Kriterium für das Vorhandensein von Agglomeraten stellt die Größenverteilungsmessung dar. Betrachtet wird die nicht ladungskorrigierte Größenverteilung. In dieser machen sich Agglomerate in Form von Schultern bemerkbar. Die Schultern zeigen sich als kleineres kompaktes Anhängsel an einen vorhergehenden steilen Peak. Im Zuge der automatischen Ladungskorrektur kann es vorkommen, dass die agglomeratbedingte Schulter fälschlicherweise als Mehrfachladung interpretiert und korrigiert wird, so dass sie in der ladungskorrigierten Verteilung nicht mehr sichtbar ist. Abbildung 6.16 *a* zeigt die nicht ladungskorrigierte Größenverteilung des Quarz-

glaskugel-Aerosols. Die vier Maxima stellen Mehrfachladungen dar, in der Verteilung ist keine Schulter vorhanden. Dagegen sind in den Grafiken 6.16 *b–d* die Schultern rechts neben den Hauptmaxima deutlich zu erkennen. Je asphärischer die Partikelform ist, umso größer ist der Abstand zwischen Hauptmaximum und Schulter. Das aerodynamische Verhalten der Agglomerate unterscheidet sich von dem der Monomere insofern, als Agglomerate im Luftstrom einen höheren Strömungswiderstand erfahren, ihre elektrische Mobilität also herabgesetzt ist. Die Schulter tritt demnach bei höheren Partikeldurchmessern auf als der Monomerpeak. Unzweifelhaft existieren – wie auf Monomeren – auch auf den Agglomeratpartikeln Mehrfachladungen. Diese resultieren in der nicht ladungskorrigierten Größenverteilung jedoch nicht in mehreren, klar voneinander getrennten Maxima – wie beim Quarzglaskugel-Aerosol in Abbildung 6.16 *a* –, sondern die elektrischen Mobilitäten verwischen zu den in den Abbildungen 6.16 *b–d* erkennbaren breiten, auslaufenden Schultern. In der hier nicht gezeigten ladungsunkorrigierten Größenverteilung der Pseudokuben ist keine Schulter erkennbar, obwohl die abgeleiteten Verteilungsparameter nicht mit den gemessenen übereinstimmen. Aufgrund der Partikelgröße würde eine Schulter jedoch auch nicht mehr in den Messbereich des SMPS fallen. Darüber hinaus ist die abgeleitete Verteilungsbreite gegenüber der gemessenen um lediglich 3% reduziert, verglichen mit den anderen Hämatitaerosolen ein geringer Wert. Es kann deshalb geschlossen werden, dass die Hämatitpseudokuben nicht oder allenfalls sehr wenig agglomeriert waren.

### **Abschätzung der Agglomeratanteile**

Die Agglomeratanteile in den Hämatitaerosolen lassen sich anhand der Größenverteilungen abschätzen. Dazu wurden den nicht ladungskorrigierten Größenverteilungen der Kugel-, AV2- und AV3-Aerosole bimodale Log-Normal-Verteilungen beschrieben. Die Fläche unter den Moden ist ein Maß für die Anzahlkonzentration der Monomere beziehungsweise der Agglomerate. Es stellt sich heraus, dass die Partikel dieser drei Hämatittypen überwiegend agglomeriert vorlagen. Die Agglomeratanteile belaufen sich auf circa 77% (Hämatitkugeln), 89% (AV2-Partikel) und 83% (AV3-Partikel). Die angegebenen Agglomeratanteile sind Schätzgrößen. Die Ordnung der Agglomerate, also der Anteil der Di-, Tri- und Polymere, lässt sich nicht feststellen.



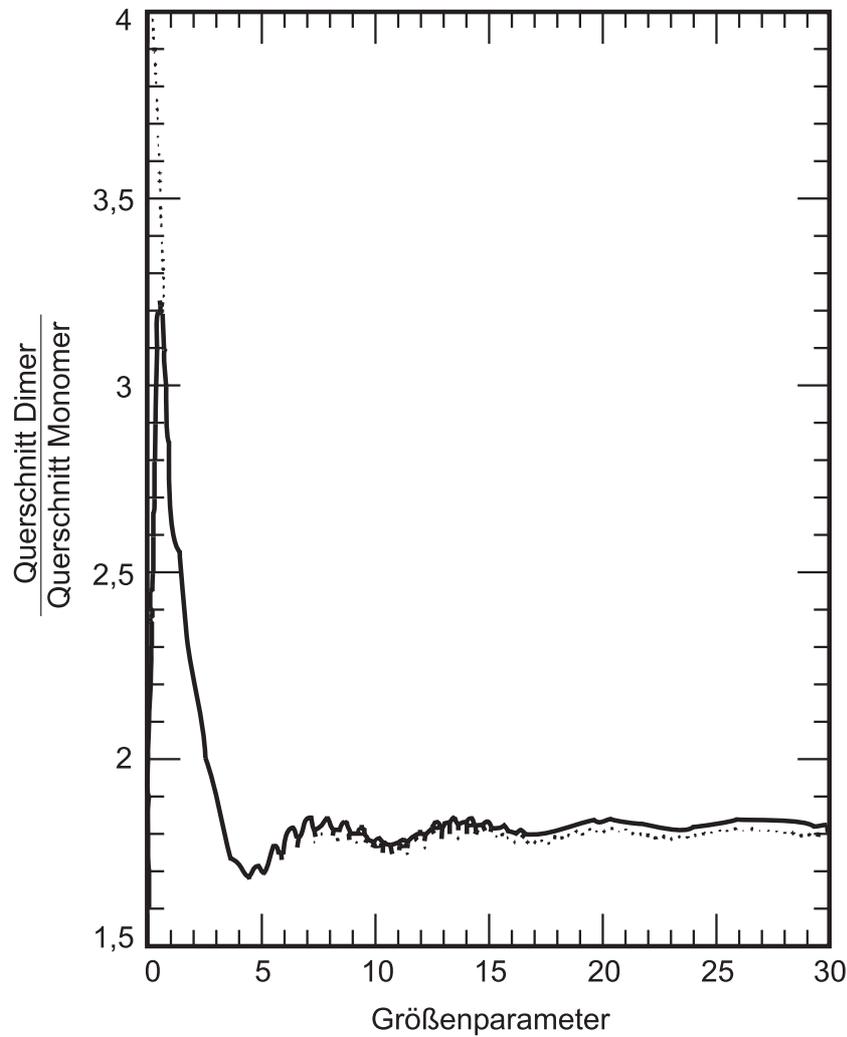
**Abbildung 6.16:** Nicht ladungskorrigierte SMPS-Größenverteilung verschiedener Aerosole. Agglomerate offenbaren sich als Schulter rechts des Hauptmaximums. *a)* Quarzglaskugel-Partikel, *b)* Hämatitkugeln, *c)* Hämatitsphäroide AV2, *d)* Hämatitsphäroide AV3.

### Extinktionsüberhöhungen

Für das Ableiten von Größenverteilungsparametern aus den Extinktionsspektren ist eine um einen bestimmten Faktor höhere Partikelanzahlkonzentration erforderlich als gemessen wurde. Die fünfte Spalte in Tabelle 6.1 gibt diesen Faktor an. Er bezieht sich auf den Wellenlängenbereich 200 bis circa 600 nm, in dem gemessenes und berechnetes Extinktionsspektrum übereinstimmen. Bei den sphäroidalen Hämatitpartikeln ergeben sich Unterschiede zwischen der Anpassung des Extinktionsspektrums mit der Mie-Theorie oder der T-Matrix-Methode. Die erhöhte Partikelanzahlkonzentration ist gleichbedeutend mit einer Extinktionsüberhöhung, die nur durch eine

höhere Partikelanzahl abgefangen werden kann.

Neben der veränderten Größenverteilung und der Extinktionsüberhöhung im Spektralbereich 200 bis circa 600 nm weist auch der Umstand, dass das LOPES-Extinktionsspektrum nur im „kurzwelligen“ Spektralbereich angepasst werden kann, auf die Anwesenheit von Agglomeraten hin. Im langwelligen Spektralbereich ist die gemessene Extinktion der berechneten Extinktion um einen weitaus höheren Faktor überlegen als im „kurzwelligen“ Bereich. Die rechte Spalte in Tabelle 6.1 enthält die Extinktionsüberhöhungsfaktoren an 1000 nm. Je größer die Wellenlänge, umso ausgeprägter ist auch die Extinktionsüberhöhung. Anschaulich bedeutet das, dass die gemessenen und berechneten Extinktionen mit zunehmender Wellenlänge auseinanderlaufen. Die Extinktionsspektren in Kapitel 6.2 zeigen diesen Effekt deutlich. Laboruntersuchungen von SCHNAITER UND WURM (2002) ergaben, dass die Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Extinktionsspektrum im nahen Infrarot ein Anzeichen für Agglomerate ist. In der Arbeit von MISHCHENKO et al. (1995) wird der Extinktionsquerschnitt eines Dimers mit demjenigen eines Monomers ins Verhältnis gesetzt (durchgehende Linie in Abbildung 6.17). Die Grafik gilt für „staubähnliches“ Aerosol mit einem komplexen Brechungsindex von  $1,5 + 0,005i$ . Für Größenparameter kleiner als fünf steigt das Extinktionsverhältnis zwischen Dimeren und Monomeren rapide an, vom Grenzwert der geometrischen Optik 1,85 bis auf 3,2. Wegen des von Hämatit abweichenden Brechungsindex sind anhand dieser Grafik keine quantitativen Aussagen für Hämatitaerosol möglich. Hinzu kommt, dass die Hämatitpartikel in den Experimenten in Form von Agglomeraten höherer Ordnung als Zwei vorlagen. Qualitativ aber lässt sich die Extinktionsüberhöhung in Richtung kleinerer Größenparameter experimentell nachvollziehen: An der Wellenlänge  $\lambda = 1000$  nm beträgt der Größenparameter der Hämatitmonomere rund 0,5. Bei einem komplexen Brechungsindex von  $2,7 + 0,02i$ , das heißt vermehrter Streuung und Absorption gegenüber „staubähnlichem“ Aerosol, sind für Hämatit erheblich größere Extinktionsüberhöhungen zu erwarten als in Grafik 6.17 dargestellt. Tatsächlich sind an  $\lambda = 1000$  nm die Extinktionsquerschnitte der Agglomerate gegenüber den Extinktionsquerschnitten von Monomeren um Faktoren von bis zu 49 erhöht (rechte Spalte in Tabelle 6.1).



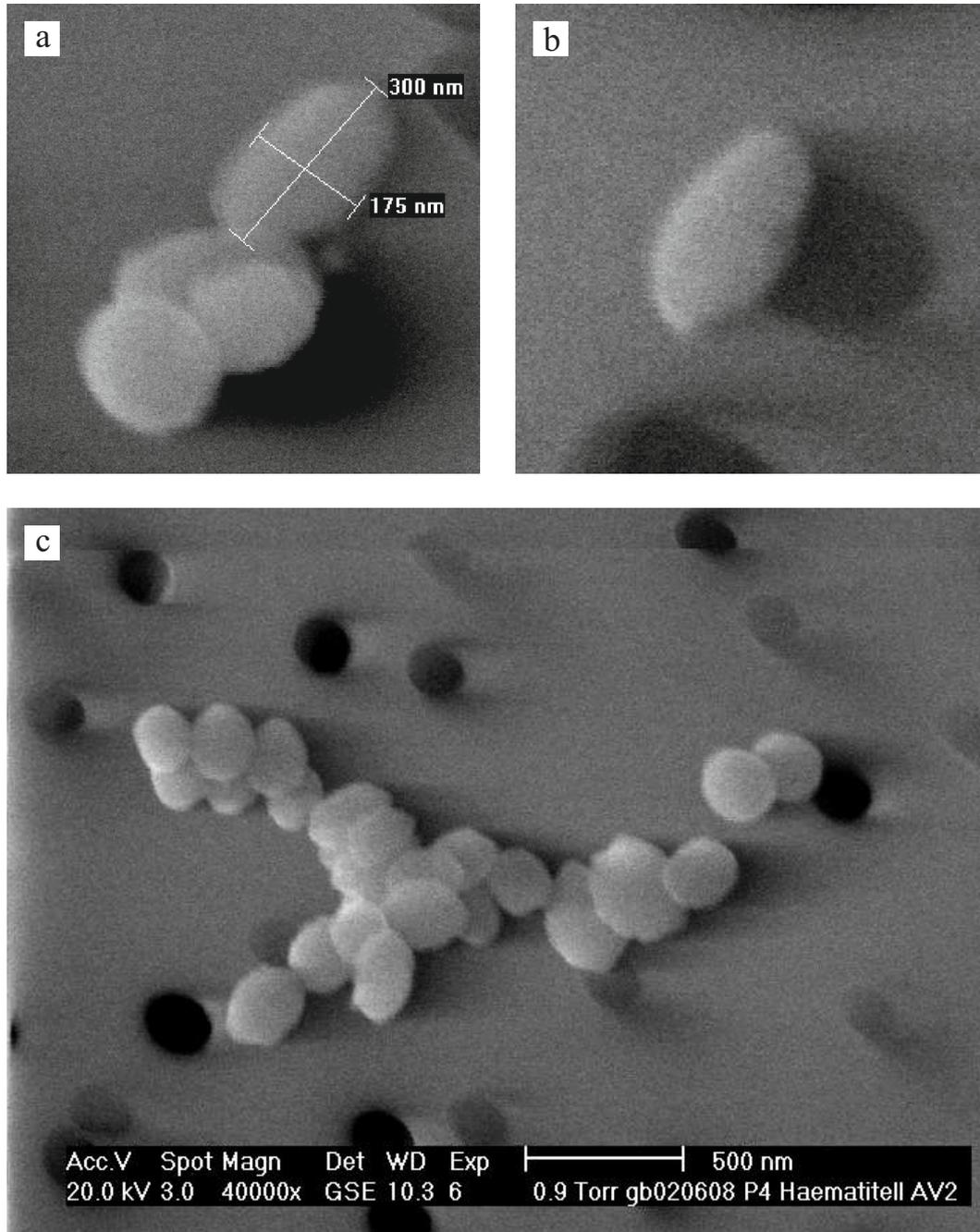
**Abbildung 6.17:** Verhältnis der Extinktions- (*durchgehende Linie*) und Streuquerschnitte (*gepunktete Linie*) zwischen monodispersen zufällig orientierten Dimeren und monodispersen Einzelpartikeln in Abhängigkeit des Größenparameters. Im Fall der Dimere bezieht sich der Größenparameter auf eine Dimerkomponente. Ein Dimer besteht aus zwei sich berührenden Komponenten. Abbildung nach MISHCHENKO et al. (1995).

### Mikroskopaufnahmen der Aerosolphase

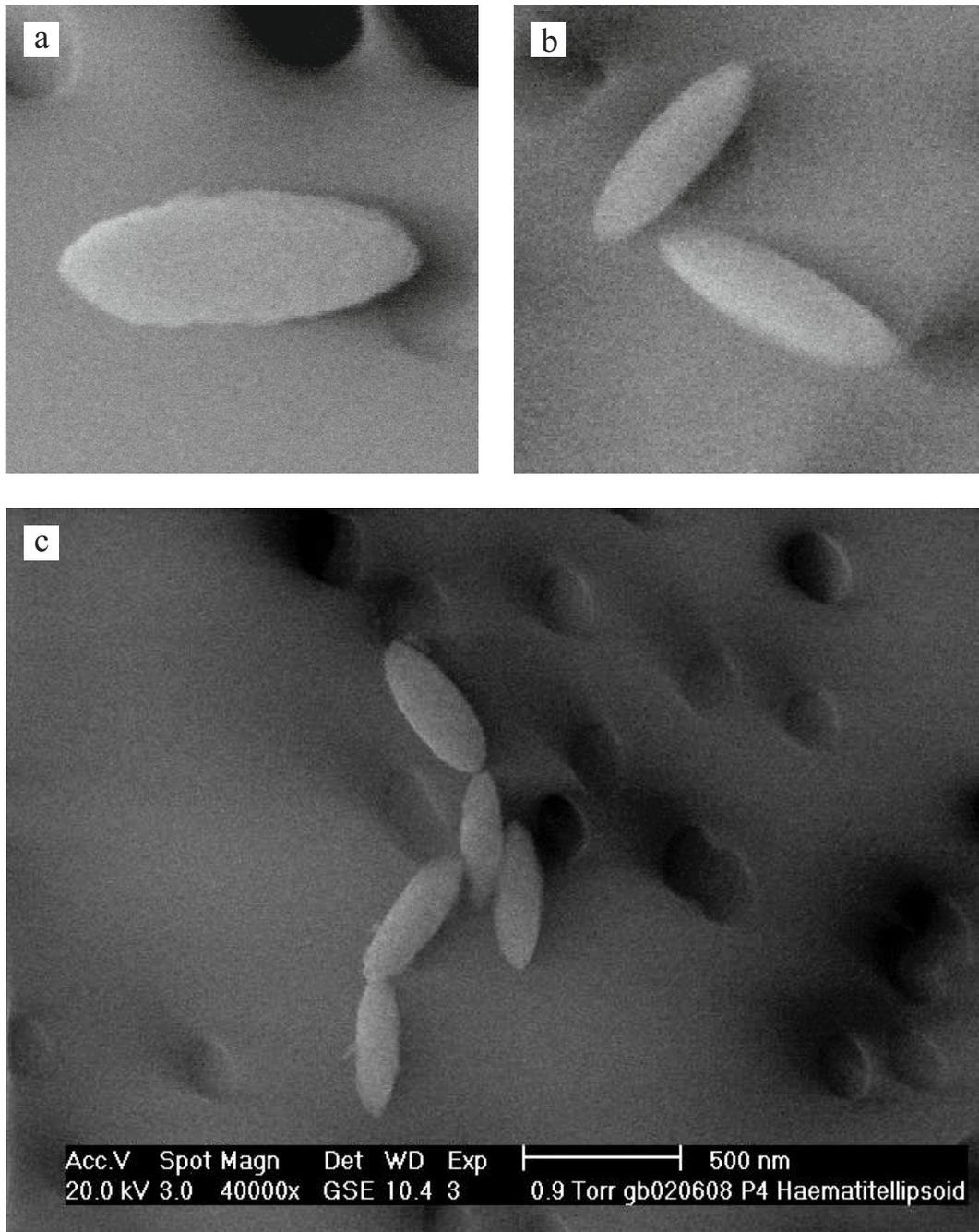
Anhand von Mikroskopaufnahmen der Aerosolphase lässt sich das Auftreten von Agglomeraten in den Experimenten überprüfen. Aus den Abbildungen 6.18 (Sphäroide AV2) und 6.19 (Sphäroide AV3) ist ersichtlich, dass die Hämatitpartikel nicht nur in Form von Monomeren, sondern teilweise auch als Agglomerate vorlagen. Die Agglomerate sind mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in der Aerosolkammer entstanden, sondern konnten beim Aerosoleinleitvorgang nicht vollständig dispergiert werden. Vor allem das große Agglomerat in Abbildung 6.18 *c* ist sehr wahrscheinlich während des Einleitens entstanden. Offenbar tragen die sehr kleinen Hämatitpartikel elektrische Ladungen, weswegen sie sich elektrostatisch anziehen. Bei den länglichen Sphäroiden in 6.19 *c* scheinen die Ladungen vorwiegend an den Spitzen der Partikel zu sitzen. Die Hämatitpseudokuben in Abbildung 6.20 *c* scheinen nur zufällig an der gleichen Stelle der Filterprobe zu haften. Wie bereits beschrieben, sind diese Partikel recht groß und kompakt und besitzen keine Spitzen, an denen sich Ladungen sammeln könnten. Es ist nicht auszuschließen, dass längliche Agglomerate im Zuge der Filterprobenahme entstehen. Mehrere Partikel könnten sich im Luftstrom im Windschatten eines anderen fortbewegen und möglicherweise aneinanderheften. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass dabei große Agglomerate wie in Abbildung 6.18 *c* entstehen. Abschließend muss einschränkend erwähnt werden, dass die wenigen Mikroskopaufnahmen der Aerosolphase keinen repräsentativen Schnitt durch die Aerosolpartikel der jeweiligen Experimente darstellen: Die Filternetze waren bedauerlicherweise nur schwach belegt.

### Zusammenfassung

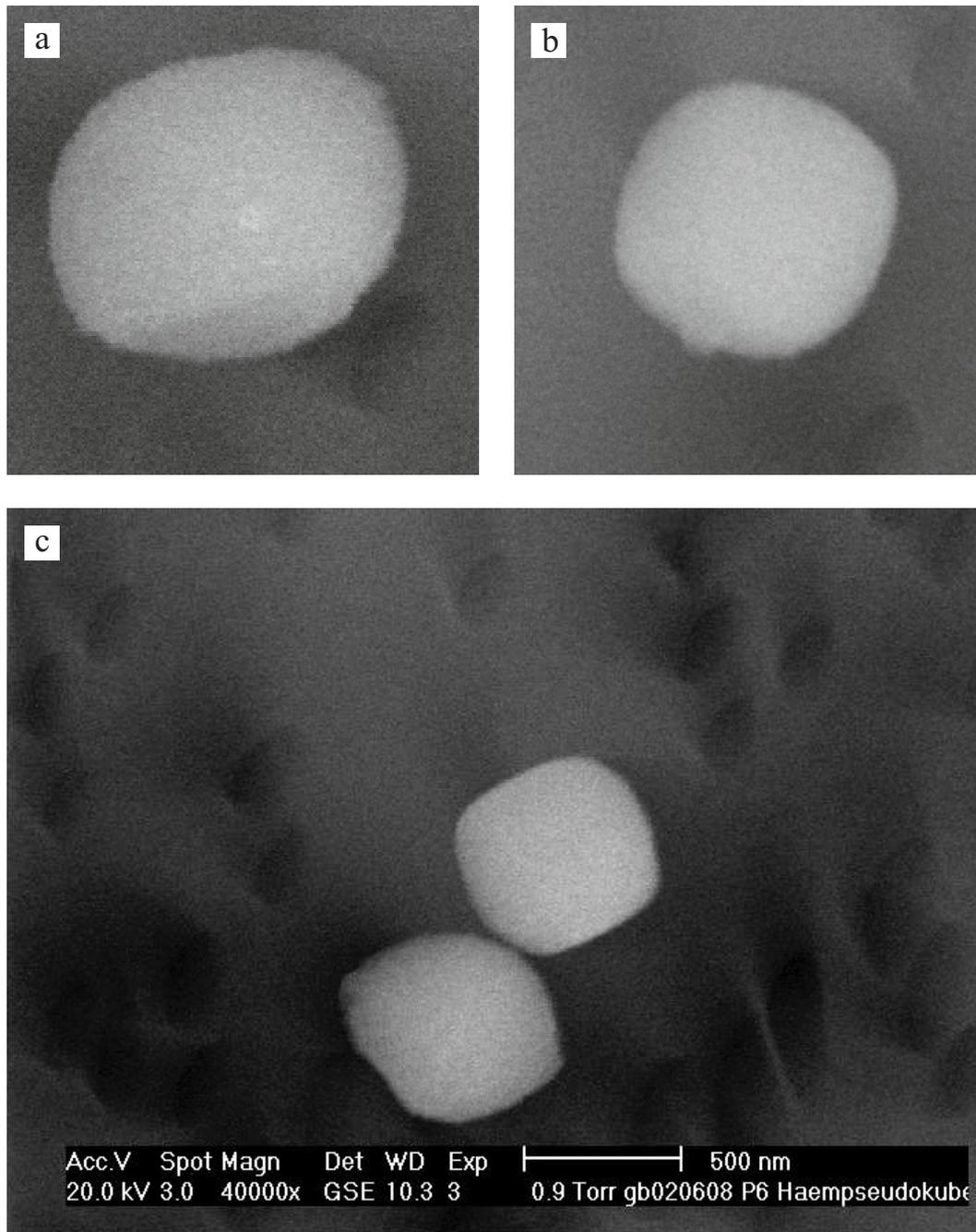
Das Ableiten von Größenverteilungsparametern aus den gemessenen Extinktionsspektren der Hämatitkugel- und Sphäroid-Aerosole hat gezeigt, dass der kurzwellige Teil des Spektrums von Monomeren beeinflusst wird. „Kurzwellig“ bedeutet in diesem Zusammenhang Wellenlängen von 200 bis circa  $\lambda = 600$  nm oder Größenparameter zwischen 3 und 1. Monomere bedeuten sowohl einzeln auftretende Partikel wie auch einzelne Partikel innerhalb von Agglomeraten. Um diesen Teil des Spektrums mit der Mie-Theorie oder der T-Matrix-Methode anzufitten, bedarf es, verglichen mit den Größenverteilungsmessungen, sehr enger Verteilungsbreiten. Der „langwellige“ Teil der Extinktionsspektren, das heißt Wellenlängen von circa 600 bis



**Abbildung 6.18:** Mikroskopaufnahmen des AV2-Aerosols. Die Größenskalen der Bilder *a* und *b* stimmen nicht mit der Größenskala des Bildes *c* überein.



**Abbildung 6.19:** Mikroskopaufnahmen des AV3-Aerosols. Die Größenskalen der Bilder *a* und *b* stimmen nicht mit der Größenskala des Bildes *c* überein.



**Abbildung 6.20:** Mikroskopaufnahmen des Pseudokuben-Aerosols. Die Größenskalen der Bilder *a* und *b* stimmen nicht mit der Größenskala des Bildes *c* überein.

$\lambda = 1000$  nm oder Größenparameter zwischen 1 und 0,5, ist vom optischen Verhalten der Agglomerate gekennzeichnet. Um diesen Bereich anzufitten, sind große Verteilungsbreiten und höhere Partikelanzahlkonzentrationen als für den „kurzwelligen“ Spektralbereich notwendig.

### 6.7 Zusammenfassung des Hämatitexperimente-Kapitels

Die Extinktionsspektren der Hämatitkugel-, Pseudokuben- und Sphäroid-Aerosole AV2 und AV3 können im Wellenlängenbereich 200 bis circa  $\lambda = 600$  nm mit der Mie-Theorie wiedergegeben werden, die Spektren der Sphäroid-Aerosole darüber hinaus mit der T-Matrix-Methode. Aus den Experimenten mit den submikrometergroßen Hämatitsphäroiden und Pseudokuben geht hervor, dass sich die Mie-Theorie zur Anpassung der Extinktionsspektren eignet. Dieses Ergebnis wird später auf Mineralstaubpartikel übertragen, deren irreguläre Morphologie unbekannt ist beziehungsweise nicht für alle Partikel eines Ensembles verallgemeinert werden kann.

Im Rahmen des Anpassens der gemessenen Extinktionsspektren erweist sich, dass die an *Bulkmaterial* ermittelten optischen Konstanten von Hämatit (QUERRY, 1985) für die Reproduktion der *Aerosol*-Extinktionsspektren geeignet sind. Diese Schlussfolgerung ergibt sich auch aus dem Vergleich zwischen gemessener und numerisch berechneter Einfachstreueralbedo, wonach die gemessenen Anstiege der spektralen Einfachstreueralbedo mit Modellrechnungen prinzipiell recht gut wiedergegeben werden können.

Numerische Tests zum Einfluss des Achsenverhältnisses auf den Extinktionsverlauf zeigen, dass sich das Extinktionsmaximum in Richtung kleinerer Wellenlängen verlagert, wenn bei konstanter Größenverteilung die Exzentrizität der Partikel zunimmt. Dagegen lässt sich aus einem gemessenen Extinktionsspektrum, zu dem weder die optisch wirksame Größenverteilung noch das Achsenverhältnis der Partikel genau bekannt sind, keine genaue Aussage über die Partikelform oder die Größenverteilung ableiten: Solange die Größenverteilung nicht exakt bekannt ist, lässt sich für jedes realistische Achsenverhältnis eine Größenverteilung ermitteln, die das ge-

gemessene Extinktionsspektrum wiedergibt. Vergleicht man hingegen die gemessenen Extinktionsspektren der Hämatitkugeln und -sphäroide untereinander und hält dabei entweder das Achsenverhältnis oder die Größe konstant, zeigt sich, dass sich die Spektren sowohl aufgrund von Unterschieden in der Partikelgröße als auch der -form unterscheiden.

Die Hämatitkugel- und Sphäroid-Aerosole lagen in der Aerosolkammer als Agglomerate vor. Ihre Extinktionsspektren werden von  $\lambda = 200$  nm bis circa  $\lambda = 600$  nm von Monomeren beeinflusst, das heißt von Einzelpartikeln und einzelnen Partikeln innerhalb des Agglomeratverbandes. Zwischen  $\lambda = 600$  nm und  $\lambda = 1000$  nm bestimmt die Agglomeratstruktur den Extinktionsverlauf.



## 7 Mineralstaubexperimente

In diesem letzten Kapitel wird die zuvor eingehend untersuchte Nephelometerkorrektur auf Streulichtmessungen natürlicher Mineralstäube angewendet. Es wird untersucht, mit welchem Unsicherheitsbereich die experimentell aus Extinktions- und Streumessungen bestimmte Einfachstreueralbedo behaftet ist. Damit Aussagen über das Vorzeichen des Strahlungsantriebes getroffen werden können, muss die Einfachstreueralbedo auf 1% genau messbar sein. Der zweite Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der Gegenüberstellung zweier Effektiv-Medium-Approximationen. Dabei werden numerisch errechnete mit direkt gemessenen Absorptionen verglichen und so die Hämatitgehalte zweier Mineralstaubaerosole abgeschätzt.

### 7.1 Einführung

Nachdem die Mineralstaubthematik bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit kurz angesprochen wurde, wird an dieser Stelle ein detaillierterer Einblick in die Themenkomplexe Staubtransport, Staubmineralogie, Strahlungsantrieb und Bestimmung des Brechungsindex gegeben.

#### 7.1.1 Eintrag von Staub in die Atmosphäre

Der atmosphärische Mineralstaub hat seinen Ursprung in den großen Wüstenregionen der Erde. Die räumlich und zeitlich variable Partikelgrößenverteilung der Stäube ist neben dem spektralen Brechungsindex ein essenzieller Parameter in der Modellierung des von Staub verursachten Strahlungsantriebes (TEGEN UND LACIS, 1996). Aus diesem Grund ist eine detaillierte Parametrisierung der Staubemission erforderlich, wie sie zum Beispiel in der Arbeit von VOGEL et al. (2006) erstellt wurde. Die Aufwirbelung der Staubpartikel geschieht oberhalb einer kritischen Windgeschwindigkeit, welche von der Korngrößenverteilung am Boden, der Rauigkeit des Geländes

und der Bodenfeuchte beeinflusst wird.

GLACCUM UND PROSPERO (1980) beschreiben die meteorologischen Aspekte des Saharastaubtransportes: Starke solare Einstrahlung löst Turbulenz aus, die dadurch aufgewirbelten losen Staubpartikel erreichen Höhen von fünf bis zehn Kilometer. 1000 bis 1500 Kilometer breite Staubfahnen verlassen die afrikanische Westküste. Die Saharastaubschicht übersteigt die in niedrigen Höhen wehenden Passatwinde und an der Staubschichtunterkante bildet sich eine Inversion aus. Die Staubwolke bewegt sich in Breiten zwischen  $10^{\circ}$  N und  $25^{\circ}$  N westwärts. Nach circa vier bis zwölf Tagen Transportzeit über den Atlantik kann sie sogar die Karibik und Südamerika erreichen (ANSMANN et al., 2009; REID et al., 2002).

### 7.1.2 Mineralogie des Mineralstaubes und Strahlungsantrieb

Durch Streuung und Absorption des eingestrahnten Sonnenlichtes sowie der terrestrischen Ausstrahlung an den Mineralstaubpartikeln wird das Klima direkt beeinflusst. Zur Festlegung des direkten Strahlungsantriebes von Mineralstaub werden in Strahlungstransportmodellen unter anderem die optischen Eigenschaften der Partikel benötigt. Wichtige optische Parameter sind dabei der spektrale Extinktionskoeffizient, die Einfachstreueralbedo sowie die winkelabhängige Streufunktion. Wegen der irregulären Partikelform können die optischen Aerosoleigenschaften mit numerischen Methoden nicht hinreichend genau beschrieben werden. Nach FORSTER et al. (2007) beträgt der direkte Strahlungsantrieb von Mineralstaub im globalen und jährlichen Mittel  $-0,56$  bis  $0,1 \text{ W m}^{-2}$ .

Mineralstaubpartikel sind unregelmäßig geformte Agglomerate, deren Hauptbestandteil Silikate, wie Quarz und Tonminerale, sind. Zu den Tonmineralen zählen zum Beispiel Illit, Kaolinit und Montmorillonit. Weitere mineralogische Komponenten sind Carbonate (Calzit, Dolomit, Feldspäte) und eisenhaltige Mineralien (wie zum Beispiel Hämatit und Goethit). Besonders in gealtertem Staub sind auch organisches Material und Ruß enthalten, da sich die Staubfahne während des Transportes mit zum Teil aus anthropogenen Quellen stammenden Aerosolen mischt. Die optischen Eigenschaften von natürlichen Mineralstäuben und mit ihnen das Vorzeichen des Strahlungsantriebes hängen von der Morphologie der Staubpartikel ab,

wie Größe, allgemeiner Form, Oberflächentextur und Rundheit der Ecken und Kanten (BARRETT, 1980) sowie von der mineralogischen Zusammensetzung, die sich im Brechungsindex ausdrückt. Die mineralogische Zusammensetzung ist räumlich und zeitlich ausgesprochen variabel. So zeichnet sich Saharastaub durch hohe Mengen an Illit und calciumhaltigen Mineralien aus, während Mineralstaub aus der Sahelzone reich an Kaolinit und Eisenoxiden ist (FORMENTI et al., 2008; CAQUINEAU et al., 1998). Im Staub enthaltene dunkle Mineralien wie Eisenoxide tragen zu einer geringen, aber nicht vernachlässigbaren Absorption bei (ALFARO et al., 2004; LAFON et al., 2006).

Neben den Partikeleigenschaften beeinflussen die Partikelanzahlkonzentration, die Höhe der Staubschicht, ihre horizontale und vertikale Ausdehnung, der Sonnenzenitwinkel sowie die lokale Erdoberflächenalbedo den direkten Aerosolstrahlungsantrieb (SOKOLIK UND TOON, 1996). In Abhängigkeit vom Absorptionsanteil des Mineralstaubes und der Erdoberflächenalbedo kann Mineralstaub sowohl erwärmend als auch abkühlend wirken. Aus diesem Grund ist die genaue Kenntnis des Absorptionsanteils an der Extinktion entscheidend, um diesen Einfluss zu quantifizieren.

### 7.1.3 Brechungsindex von natürlichen Mineralstäuben

Eine wichtige Eingangsgröße für Strahlungstransportrechnungen ist der komplexe Brechungsindex des Mineralstaubes, da er unter anderem das Absorptionsvermögen beschreibt. Der Brechungsindex kann experimentell bestimmt werden anhand

1. der Transmission von Strahlung durch dünne Schichten (FISHER, 1976),
2. der Transmission durch ein KBr-Pellet, in dem der zu vermessende Sand als Suspension enthalten ist (VOLZ, 1973),
3. durch Messung der Reflexion von Strahlung an einer gepressten Sandprobe (PATTERSON et al., 1977) und
4. durch Rückrechnung aus den an luftgetragendem Staub gemessenen optischen Eigenschaften (zum Beispiel DUBOVIK et al. (2002)).

Der Brechungsindex variiert dabei je nach Messtechnik und Datensatz (SOKOLIK et al., 1998).

Im Zusammenhang mit Messungen an Bodenproben ist nicht endgültig bewiesen, dass die mineralogische Zusammensetzung des Mineralstaubes mit der Zusammensetzung des Sandes am Boden übereinstimmt und daher die optischen Konstanten auf die Aerosolphase übertragen werden können. Darüber hinaus mangelt es an räumlich aufgelösten Daten über Brechungsindizes, so dass ein bestimmter Brechungsindex nicht unbedingt für das Aerosol in einem großen räumlichen Gebiet repräsentativ ist. Zusätzlich sind die gemessenen Brechungsindizes zeitlich variabel, da sich im Jahresverlauf die Windverhältnisse an einem Ort ändern können. Ändert sich während des Transportes die mineralogische Zusammensetzung der Mineralpartikel, reicht ein Satz optischer Konstanten nicht aus, um die optischen Eigenschaften des Staubes zu modellieren.

Das Rückrechnen des Brechungsindex aus gemessenen optischen Eigenschaften wird dadurch erschwert, dass zwischen Brechungsindex und optischen Eigenschaften ein nichtlinearer Zusammenhang besteht (SOKOLIK et al., 1998). Allgemein nimmt man an, die Partikel wären eine homogene Mischung verschiedener Mineralien und durch Annahme einer bestimmten mineralogischen Zusammensetzung wird ein „effektiver Brechungsindex“ bestimmt, der die realen optischen Eigenschaften des Staubes am besten charakterisiert (SOKOLIK UND TOON, 1999). Die Effektiv-Medium-Approximationen wurden in Kapitel 2.1.4 vorgestellt.

Die in der Literatur veröffentlichten Brechungsindizes von Saharastaubaerosol sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Über die Dichte des Mineralstaubes variieren die Angaben in der Literatur zwischen  $2,5$  und  $2,86 \text{ g cm}^{-3}$  (PHADNIS UND CARMICHAEL, 2000; SEISEL et al., 2004). Am häufigsten wird  $2,6 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben (LINKE et al., 2006; TEGEN UND FUNG, 1995).

## 7.2 Verwendete Sandproben und mineralogische Zusammensetzung

Während der MIN07-Messkampagne wurden insgesamt sechs verschiedene Mineralstäube optisch vermessen. Die Ergebnisse der zwei Bodenproben „SAMUM\_B3“ und „Burkina Faso“ werden in dieser Arbeit vorgestellt. Der Begriff „Bodenprobe“ meint hier nicht eine repräsentative Probe des Bodens im geologischen Sinne – also des Untergrundes, Unter- und Oberbodens –, sondern im aerosolphysikalischen Sinn eine Probe der oberen Sandschicht, aus der durch Windeinfluss Staubaerosol entsteht.

### 7.2.1 Geografische Herkunft der Bodenproben

#### SAMUM\_B3

Die Probe „SAMUM\_B3“ stammt aus der SAMUM-1-Feldmesskampagne, die von Mai bis Juni 2006 im Süden Marokkos stattfand (HEINTZENBERG, 2009). Die Entnahmestelle (Koordinaten  $29^{\circ} 51,72' N / 6^{\circ} 9,46' W$ ) befindet sich im Grenzbereich zwischen dem Lac Iriqui, einer trockenen Lehmebene, und den „Uferhängen“. Die 2kg schwere Probe wurde am 24.05.2006 entnommen und ein Teil davon von Lothar Schütz dem IMK-AAF zur Verfügung gestellt. Der Sand hat eine gelbbraune Farbe. Die beim Trockensieben entstandenen Größenfraktionen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

#### Burkina Faso

Die Bodenprobe „Burkina Faso“ wurde im Rahmen der AMMA-Feldmesskampagne (Juni bis August 2006) am 20.08.2006 entnommen. Die Region, aus der die Probe stammt, liegt südlich der Sahelzone im Savannengebiet der Sudanzone. Die Entnahmestelle befindet sich 200 m Luftlinie von der Station in Dano (Stationskoordinaten  $11^{\circ} 09' 45'' N / 3^{\circ} 04' 34'' W$ ) entfernt im unbewachsenen Böschungsbereich eines Stausees, der nicht überflutet wird. Es ist somit ausgeschlossen, dass die Probe mit Sedimentablagerungen des Stausees kontaminiert ist (KÖHLER, 2009). Der Sand hat eine dunkle, rot-rostbraune Farbe. Die Probe umfasste circa 2,2kg Material. Die Siebfraktionen sind in Tabelle 7.1 angegeben.

Siebfraktion	SAMUM_B3 Anteil [Gew-%]	Burkina Faso Anteil [Gew-%]
> 150 $\mu\text{m}$	57,2	90,5
75 – 150 $\mu\text{m}$	38,0	4,7
20 – 75 $\mu\text{m}$	4,6	4,6
< 20 $\mu\text{m}$	0,2	0,2

**Tabelle 7.1:** Anteile der einzelnen trocken gesiebten Siebfraktionen an der Gesamtmasse der Probe.

Beide Proben weisen einen niedrigen Schluffanteil von weniger als 5 Gew-% auf, dagegen einen Sandanteil von rund 95 Gew-%. Der Großteil der Burkina-Faso-Probe besteht aus grobem Material > 150  $\mu\text{m}$ , während in der SAMUM\_B3-Probe die Siebfraktion 75 – 150  $\mu\text{m}$  in großer Menge vorhanden ist.

### 7.2.2 Mineralogische Analyse der Proben mit XRD

Das Bulkmaterial, das heißt die Siebfraktionen der Sande, und die auf TEM-Netzen gesammelten Aerosolpartikel wurden einer XRD-Untersuchung unterzogen. Die Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter der Mineralien ermöglicht die Unterscheidung von Mineralphasen.

#### Bulkmaterial

Im ersten Analyseschritt wird eine Probe hergestellt, bei der die enthaltenen Tonminerale in eine Vorzugsrichtung orientiert sind. Die kleinen, plättchenförmigen, kristallinen Tonmineralpartikel erzeugen im unorientierten Zustand nur eine schwache Reflexion der Röntgenstrahlung (MOORE UND REYNOLDS, 1997). Durch das Ausrichten erhöht sich die Intensität der Röntgenpeaks, woraufhin die Tonminerale identifiziert werden können. Im zweiten Schritt wird die Probe gravimetrisch in eine Fraktion < 2  $\mu\text{m}$  (Tonfraktion) und eine Fraktion > 2  $\mu\text{m}$  getrennt. Wiegen ergibt den Gehalt der Tonfraktion an der Gesamtprobe. Nach Tabelle 7.2 beträgt dieser bei der Burkina-Faso-Probe 6 bis 36 Gew-%, je nach Siebfraktion. In der Tonfraktion befinden sich neben Tonmineralen auch die Nebengemenge Quarz und Feldspäte

(JÄCHEL, 2008). Die daraus resultierende Unsicherheit des Tonmineralgehaltes spiegelt sich in den Fehlerangaben der Mineralquantitäten wider: 20 % für Tonminerale, 10 % für die Hauptminerale. Nachdem der Tonmineralgehalt bekannt ist, erfolgt im dritten Schritt die Quantifizierung der Tonminerale mittels einer weiteren XRD-Analyse, diesmal an der zufällig orientierten Probe der Tonfraktion. Die Resultate der XRD-Analysen sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Da Tonmineralpartikel diejenigen Partikel kleiner als  $2\ \mu\text{m}$  sind, nimmt der Anteil der Tonmineralfraktion mit abnehmender Korngröße zu. Aus diesem Grund bestehen die aus den Sanden generierten Aerosole zu einem großen Teil aus Tonmineralen. Anders als die SAMUM\_B3-Probe enthält die Burkina-Faso-Probe Eisenoxide, was schon phänologisch an der leuchtend roten Farbe des Sandes erkennbar ist. Die Massenanteile von Hämatit und Goethit liegen jedoch unterhalb von 10 Gew-%, was der Größenordnung des XRD-Messfehlers entspricht. Somit kann aus der XRD-Analyse lediglich geschlossen werden, dass diese Eisenoxide im Sand vorhanden sind. Eine genauere Quantifizierung war in dieser Untersuchung nicht möglich.

Die in den Siebfraktionen der Sande enthaltenen Mineralanteile sind nicht durch Extrapolation auf die Aerosolfraktion übertragbar, da der Zusammenhang nicht linear ist. So liefert zum Beispiel der Hämatitgehalt der  $< 20\ \mu\text{m}$ -Fraktion des Burkina-Faso-Sandes nur einen Anhaltspunkt zum Hämatitgehalt der Aerosolfraktion.

### **Aerosolphase**

An den während der Mineralstaubexperimente gezogenen TEM-Proben sind ebenfalls XRD-Analysen durchgeführt worden. In Verbindung mit den Ergebnissen der Siebfraktionen geben sie Aufschluss über den Volumenanteil von Eisenoxid in der Probe. Danach beträgt der Eisenoxidgehalt des Burkina-Faso-Aerosols circa 2,8 Vol-% und der Eisenoxidgehalt des SAMUM\_B3-Aerosols circa 1,3 Vol-% (KANDLER et al., 2009a). Der Eisenoxidanteil kann dabei nicht unbedingt mit dem Hämatitanteil gleichgesetzt werden, da in Mineralstäuben mehrere Eisenoxidverbindungen vorkommen können, zum Beispiel auch Goethit.

## a) SAMUM\_B3

Mineralphasen	> 150 $\mu\text{m}$	150 – 75 $\mu\text{m}$	75 – 20 $\mu\text{m}$	< 20 $\mu\text{m}$
Quarz	47	42	43	18
Mikroklin	22	20	23	29
Albit	4	6	8	3
Kalzit	2	2	4	9
Gips	4	5	8	18
Muskovit	19	22	8	7
<i>Chlorit</i>	1	2	4	13
<i>Pyrophyllit</i>	1	1	2	3

## b) Burkina Faso

Mineralphasen	> 150 $\mu\text{m}$	150 – 75 $\mu\text{m}$	75 – 20 $\mu\text{m}$	< 20 $\mu\text{m}$
Quarz	21	65	52	41
Hämatit	33	2	12	1
Goethit	21	5	3	3
Muskovit	19	22	8	19
<i>Kaolinit</i>	4	4	19	23
<i>Illit</i>	2	2	6	13

**Tabelle 7.2:** Massenanteile (in Gew-%) der Mineralphasen in verschiedenen Siebfraktionen der Sande a) SAMUM\_B3, b) Burkina Faso. Die Messunsicherheit für die kursiv gedruckten Tonminerale beträgt  $\pm 20\%$ , für die Hauptminerale  $\pm 10\%$ .

### 7.2.3 Chemische Analyse der Proben mit XRF

Die XRF-Analyse einer Bulkprobe ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung. Mittels Röntgenstrahlung werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen, woraufhin Elektronen aus höheren Energieniveaus zurückfallen und die Lücke schließen. Dabei senden sie elementspezifische Röntgenstrahlung aus (Röntgenfluoreszenz). Die identifizierten Elemente werden Oxidverbindungen zugeordnet. Deshalb ist zum Beispiel keine Unterscheidung zwischen einzelnen Eisenoxidphasen wie Hämatit oder Goethit möglich. Auch das im Kristallgitter der Tonminerale vorkommende Eisen wird der Gruppe der Eisenoxide zugeordnet.

Die 20–75  $\mu\text{m}$ -Siebfraktionen der Sande SAMUM\_B3 und Burkina Faso wurden am Institut für Materialforschung (IMF I, Dr. Christel Adelhelm) untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 7.3 angegeben.

	SAMUM_B3	Burkina Faso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,02 (± 0,01)	14,05 (± 0,38)
CaO	7,54 (± 0,02)	0,22 (± 0,01)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,19 (± 0,04)	8,39 (± 0,02)
K <sub>2</sub> O	1,96 (± 0,01)	0,39 (± 0,01)
MgO	2,55 (± 0,01)	< 0,1
Na <sub>2</sub> O	< 0,5	< 0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12 (± 0,01)	0,05 (± 0,01)
SiO <sub>2</sub>	65,52 (± 0,02)	74,13 (± 0,06)
TiO <sub>2</sub>	1,56 (± 0,01)	1,24 (± 0,02)

**Tabelle 7.3:** Massenanteile (in Gew-%) der Elementoxide in den 20–75  $\mu\text{m}$ -Siebfraktionen der SAMUM\_B3- und Burkina-Faso-Sande.

### 7.3 Vorgehensweise bei der Nephelometerkorrektur

Die Nephelometerkorrektur der Staubdaten wird erschwert durch den nur unzureichend bekannten Brechungsindex sowie durch die Notwendigkeit, in der Größenverteilung speziell die großen Partikel zu berücksichtigen. Die Streudaten aller Staubexperimente werden wellenlängenabhängig mit einem einheitlichen Brechungsindex korrigiert (siehe Tabelle 5.1, „Mittelwert“): In Tabelle 5.1 sind Ober- und Untergrenzen von Saharastaub-Imaginärteilen aufgelistet, die in der Literatur zu finden sind. Daraus ergeben sich als Mittelwerte die Imaginärteile  $5,55 \cdot 10^{-3}$  (450 nm),  $4,8 \cdot 10^{-3}$  (550 nm) und  $4,12 \cdot 10^{-3}$  (700 nm). Angaben über den Realteil von Saharastaub-Brechungsindizes bewegen sich in der Literatur in einem Bereich von 1,53 (MÜLLER et al., 2009; SCHLADITZ et al., 2009) und 1,59 (KANDLER et al., 2007). Obgleich sich die Realteile von Staub zu Staub unterscheiden können, wird die Nephelometerkorrektur, um allen Stäuben Rechnung zu tragen, mit dem Mittelwert 1,56 durchgeführt (siehe Tabelle 5.1). Was die Größenverteilung betrifft, so wird für die Nephelometerkorrektur die oberflächenangepasste Größenverteilung genutzt, mit der die für die Nephelometerkorrektur besonders wichtigen großen Partikel berücksichtigt werden. Die irreguläre Form der Mineralstaubpartikel kann nicht für das gesamte Ensemble verallgemeinert werden. Deshalb wird die Nephelometerkorrektur mit der Mie-Theorie durchgeführt. Die Korrekturfaktoren werden durch eine Mie-Rechnung und anschließender Einbeziehung des Winkel- und Lampenfehlers ermittelt. Die Korrektur der gemessenen fehlerbehafteten Staub-Streukoeffizienten bringt zwei Fehler mit sich: Die Brechungsindizes von Mineralstaub sind nicht exakt bekannt und die Größenverteilung kann nicht genau bestimmt werden.

#### Unsicherheit der Staub-Brechungsindizes

Die für die Nephelometerkorrektur genutzten Staub-Brechungsindizes sind Mittelwerte. Die Unsicherheit der Staub-Brechungsindizes führt zu einer Unsicherheit der Nephelometerkorrekturfaktoren. Um diese Fehlerfortpflanzung abzuschätzen, werden an jeder Nephelometerwellenlänge vier Brechungsindexpaare gebildet, bestehend aus den extremalen Real- und Imaginärteilen (siehe Tabelle 5.1). Am Beispiel von sechs Mineralstaubexperimenten wurden die Korrekturfaktoren und ihre Fehler berechnet. An jeder Wellenlänge unterscheiden sich die resultierenden Korrekturfaktoren aufgrund der Unsicherheiten in den Staub-Brechungsindizes um circa 1%. Die

in Tabelle 7.4 angegebenen Standardabweichungen werden pauschal auf die Korrekturfaktoren aller Staubexperimente angesetzt.

$\lambda$	450 nm	550 nm	700 nm
Standardabweichung	0,007	0,006	0,008

**Tabelle 7.4:** Für die Nephelometerkorrektur der Gesamtstreuoeffizienten wird in allen Staubexperimenten dieselbe Standardabweichung des Nephelometerkorrekturfaktors  $C_{mie}$  angesetzt. Diese beschreibt die Unsicherheiten der Staub-Brechungsindizes.

### Unsicherheit der Größenverteilung

Eine zweite wichtige Unsicherheitsquelle bei der Nephelometerkorrektur der Stäube besteht in der fehlerhaften Anpassung der SMPS- und APS-Größenverteilungen: Die Wahl der systeminternen Einflussfaktoren, wie des SMPS- und APS-Anpassungsfaktors sowie der mikrophysikalischen Einflussfaktoren, wie der Dichte und des aerodynamischen Formfaktors, definiert letzten Endes die Nephelometerkorrektur. Die Parameter bestimmen die Position der angepassten Größenverteilung hinsichtlich des Mediandurchmessers und der Verteilungsbreite. Der Anteil der Partikel mit hohem Durchmesser beeinflusst daraufhin direkt die Höhe der Nephelometerkorrektur.

Wie sich die fehlerhafte Größenverteilungsanpassung auf den Unsicherheitsbereich der korrigierten Streukoeffizienten  $b_{sca}^{kor}$  niederschlägt, wurde exemplarisch anhand dreier Telexperimente eines SAMUM\_B3-Versuches überprüft. Eine solche Fehlerfortpflanzungsbetrachtung müsste theoretisch für jedes einzelne Telexperiment eines jeden Experimentzyklusses separat erfolgen, was jedoch zeitaufwendig ist. Deshalb sollen die Resultate der exemplarischen Analyse auf andere Staubexperimente übertragen werden.

Das oben beschriebene Korrekturverfahren mit Berücksichtigung der Brechungsindex-Unsicherheit führt zunächst zu einer unteren und oberen Fehlergrenze des korrigierten Streusignals:  $b_{sca}^{kor-min'} < b_{sca}^{kor} < b_{sca}^{kor-max'}$ . Im nächsten Schritt wurden die

systeminternen und mikrophysikalischen Parameter so gewählt, dass in der Anzahlgrößenverteilung die Extremfälle „minimale Masse“ und „maximale Masse“ entstehen. Die extremalen Anzahlgrößenverteilungen wurden in oberflächenangepasste Größenverteilungen überführt. Mie-Rechnungen mit diesen zwei extremalen Größenverteilungen ergeben einen minimalen und einen maximalen Nephelometerkorrekturfaktor. Diese werden auf den gemessenen fehlerbehafteten Streukoeffizienten angewendet, es ergeben sich ein minimaler und maximaler korrigierter Streukoeffizient:  $b_{sca}^{kor-min}$  und  $b_{sca}^{kor-max}$ . Im betrachteten Beispiel des SAMUM\_B3-Experimentes ist  $b_{sca}^{kor-min}$  um circa 0,9 % kleiner als  $b_{sca}^{kor-min'}$  und  $b_{sca}^{kor-max}$  ist um circa 6 % größer als  $b_{sca}^{kor-max'}$ . Der Fehlerbalken um  $b_{sca}^{kor}$  muss demnach an allen drei Nephelometerwellenlängen um 0,9 % nach unten und um 6 % nach oben verlängert werden, was zu  $b_{sca}^{kor-min} < b_{sca}^{kor} < b_{sca}^{kor-max}$  führt.

Zusammengefasst werden die Staub-Streukoeffizienten folgendermaßen korrigiert:

1. Mie-Rechnungen mit dem Realteil  $1,56$ , den Imaginärteilen  $5,55 \cdot 10^{-3}$  (450 nm),  $4,8 \cdot 10^{-3}$  (550 nm) und  $4,12 \cdot 10^{-3}$  (700 nm) sowie der oberflächenangepassten Größenverteilung ergeben drei Korrekturfaktoren.
2. Um die Unsicherheit der Staub-Brechungsindizes zu berücksichtigen, werden diese Korrekturfaktoren mit den in Tabelle 7.4 aufgeführten Standardabweichungen belegt. Daraus resultieren drei Korrekturfaktoren  $C_{mie}$  mit jeweils einer Standardabweichung.
3. Die gemessenen fehlerbehafteten Streukoeffizienten werden mit  $C_{mie}$  korrigiert. An jeder Nephelometerwellenlänge entsteht  $b_{sca}^{kor-min'} < b_{sca}^{kor} < b_{sca}^{kor-max'}$ .
4. Der Fehler in der Größenverteilungsauswertung wird berücksichtigt, indem der Fehlerbalken von  $b_{sca}^{kor}$  um 0,9 % nach unten und um 6 % nach oben verlängert wird. Dies führt an jeder Nephelometerwellenlänge zu  $b_{sca}^{kor-min} < b_{sca}^{kor} < b_{sca}^{kor-max}$ .

Die korrigierten Streukoeffizienten der Mineralstäube beinhalten vier sich summierende Unsicherheiten:

- den Fehler der Kalibrierdriftkorrektur,
- die Aerosolverdünnung während der optischen Messung,

- die Unsicherheit des Staub-Brechungsindex und
- den Fehler in der Größenverteilungsauswertung.

Die Messfehler betragen zusammen circa 3 bis 4%, die Korrekturf Fehler zusammen circa 5%. In der Summe sind die korrigierten Streukoeffizienten deshalb mit einer Unsicherheit von 8 bis 9% behaftet.

## 7.4 Einfachstrealbedo und Absorption

### Einfachstrealbedo

Aus der Extinktion und dem korrigierten Streusignal wird die korrigierte Einfachstrealbedo errechnet. In Tabelle 7.5 sind die unkorrigierten und korrigierten Einfachstrealbedos zweier Mineralstäube gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Standardabweichung der Einfachstrealbedo im Verlauf eines Experimentes ansteigt. Die Ursache dafür ist, dass die Verdünnung des Aerosols mit der Zeit fortschreitet, folglich nehmen die Messfehler in Extinktion und Streuung zu, und mit ihnen der Fehler der Einfachstrealbedo.

Die gemessene Streuung, und damit die gemessene Einfachstrealbedo, ist fehlerbehaftet und bedarf deshalb einer Korrektur. Der durchschnittliche Unsicherheitsbereich der auf Basis einer Mie-Rechnung korrigierten Einfachstrealbedo  $\omega_{kor}$  ist mit  $\pm 12\%$  doppelt so groß wie der durchschnittliche Unsicherheitsbereich von  $\omega_{Neph}$  mit  $\pm 6\%$ , da die Korrektur zwei zusätzliche Fehlerquellen mit sich bringt: Neben den bestehenden Messfehlern in der Extinktion und Streuung kommen die Unsicherheit des Staub-Brechungsindex sowie der Größenverteilungsanpassung (Dichte, aerodynamischer Formfaktor, SMPS- und APS-Anpassungsfaktoren) hinzu. Der Unsicherheitsbereich der korrigierten Einfachstrealbedo umfasst daraufhin die große Spanne von 0,9 bis 1. Die Messunsicherheit überstreicht damit die natürliche Variabilität der Einfachstrealbedo von Mineralstaub. Zusammengefasst erscheint das Nephelometer für Staub-Anwendungen somit prinzipiell ungeeignet, da bei einem derart großen Fehlerbereich keine Aussage über eine erwärmende oder abkühlende Wirkung der Staubschicht mehr möglich ist. Um eine solche Aussage zu ermöglichen, müsste die Einfachstrealbedo auf 1% genau ermittelt werden können.

## 7 Mineralstaubexperimente

---

### a) MIN07\_30 Burkina Faso

	$\omega_{Neph}^{\lambda=450\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=450\text{ nm}}$	$\omega_{Neph}^{\lambda=550\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=550\text{ nm}}$	$\omega_{Neph}^{\lambda=700\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=700\text{ nm}}$
1	$0,77 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,08$	$0,85 \pm 0,04$	$0,97 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,11$
2	$0,75 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,09$	$0,88 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,12$
4	$0,73 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,10$	$0,81 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,11$	$0,86 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,15$

### b) MIN07\_35 SAMUM\_B3

	$\omega_{Neph}^{\lambda=450\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=450\text{ nm}}$	$\omega_{Neph}^{\lambda=550\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=550\text{ nm}}$	$\omega_{Neph}^{\lambda=700\text{ nm}}$	$\omega_{kor}^{\lambda=700\text{ nm}}$
1	$0,80 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,10$	$0,87 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,10$	$0,93 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,12$
2	$0,82 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,11$	$0,97 \pm 0,06$	$1,10 \pm 0,14$
4	$0,91 \pm 0,10$	$1,08 \pm 0,19$	$1,00 \pm 0,10$	$1,18 \pm 0,18$	$1,02 \pm 0,12$	$1,18 \pm 0,22$

**Tabelle 7.5:** Mit LOPES und Nephelometer gemessene ( $\omega_{Neph}$ ) und korrigierte ( $\omega_{kor}$ ) Einfachstreueralbedo am Beispiel zweier Staubexperimente. Der *zweite Wert* bezeichnet die Standardabweichung. Die erste Spalte gibt die Nummer des Teilexperimentes an.

### Absorptionsbestimmung mit der Differenzmethode

Die Einfachstreueralbedo kann experimentell mit einer Unsicherheit von circa  $\pm 12\%$  bestimmt werden. Da die Einfachstreueralbedo von Mineralstaub zwischen 0,9 und 1 liegt, beträgt der Absorptionsanteil an der Extinktion circa 0,1. Er ist damit ebenso groß wie der Messfehler der Einfachstreueralbedo. Wird der Absorptionsanteil aus der Differenz zwischen Extinktion und Streuanteil errechnet, beträgt die Unsicherheit des Absorptionsanteils 100 %. Somit kann aus der korrigierten Einfachstreueralbedo der Absorptionsanteil an der Extinktion nicht hinreichend genau abgeleitet werden. Er muss deshalb direkt und genau gemessen werden, zum Beispiel mit filterbasierten Methoden oder fotoakustisch in der Aerosolphase.

Die Streukoeffizienten und Einfachstreueralbedos der Stäube sind auch ohne die Verwendung eines Nephelometers messtechnisch zugänglich, nämlich über die Messung der Extinktion und der Absorption.

## 7.5 Schätzung des Hämatitgehaltes mit Effektiv-Medium-Approximationen

Natürliche Mineralstäube stellen eine interne Mischung mehrerer Mineralien dar. Die optischen Eigenschaften der Stäube können mit einem effektiven Brechungsindex beschrieben werden. Dieser kann, wie in Kapitel 2.1.4 vorgestellt, mit Hilfe von Effektiv-Medium-Approximationen abgeschätzt werden. Da sie auf verschiedenen physikalischen Konzepten basieren, sind zwischen den Effektiv-Medium-Approximationen Abweichungen in den berechneten optischen Eigenschaften zu erwarten. Das Ziel des Kapitels ist, diese Unterschiede anhand der Absorption herauszustellen. Es werden die Bruggeman- und die Volumenmischungsregel verglichen, beide Methoden münden in eine Abschätzung des Hämatitgehaltes zweier Mineralstäube.

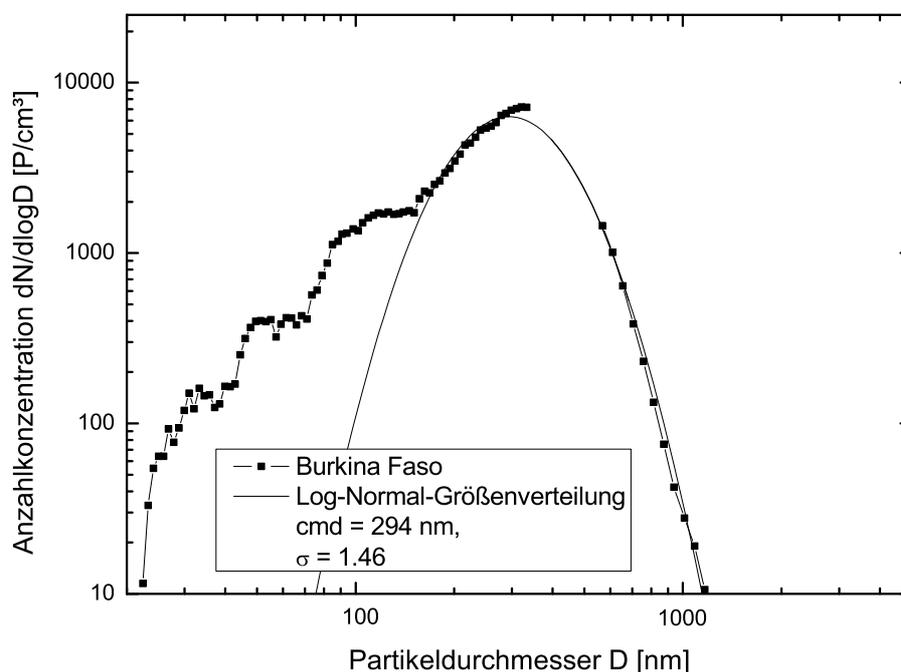
### Vorgehen

Der Vergleich der numerischen Methoden erfolgt an zwei unterschiedlich stark absorbierenden Mineralstäuben. Der helle Sand SAMUM\_B3 (Experiment MIN07\_35\_1) besitzt an  $\lambda = 266$  nm einen geringeren Absorptionsquerschnitt als der dunkelrotbraune Sand Burkina Faso (Experiment MIN07\_30\_1). Zur Vereinfachung wird die mineralogische Zusammensetzung beider Stäube stark idealisiert: Illit steht stellvertretend für die Gruppe der Tonminerale, Hämatit repräsentiert die im UV absorbierenden Eisenoxide.

Die spektralen optischen Konstanten von Illit sind aus EGAN UND HILGEMAN (1979) entnommen. Die spektralen Brechungsindizes von Hämatit stammen aus QUERRY (1985). Die ordentlichen und außerordentlichen Komponenten des Brechungsindex werden im Verhältnis 2/3:1/3 gemischt. Aus den Brechungsindizes und den Volumenanteilen von Illit und Hämatit werden nach der Bruggeman- (Gleichung 2.24) sowie der Volumenmischungsregel (Gleichung 2.26) effektive spektrale optische Konstanten ermittelt. Der Volumenanteil von Hämatit variiert dabei zwischen 0 bis 10 Vol-%.

Unter Verwendung der an die Anzahlgrößenverteilungen angepassten Log-Normal-Verteilungen ergeben sich mit der Mie-Theorie spektrale Extinktionsverläufe. Un-

abhängig vom Hämatitgehalt stimmen sie jedoch nicht mit den gemessenen Extinktionsspektren überein, sondern sind zu flach. Deshalb werden die oberflächenangepassten Größenverteilungen verwendet, die die rechte Flanke der Anzahlgrößenverteilungen besser wiedergeben. Abbildung 7.1 verdeutlicht die gemessene (Quadrate) und die oberflächenangepasste Anzahlgrößenverteilung (Linie) des Burkina-Faso-Aerosols. Analog gibt Abbildung 7.2 die Größenverteilung des SAMUM\_B3-Aerosols an.



**Abbildung 7.1:** Gemessene (*Quadrate*) und oberflächenangepasste Anzahlgrößenverteilung (*Linie*) des Burkina-Faso-Aerosols.

Die aus verschiedenen Hämatitgehalten resultierenden Mie-Extinktionsspektren werden zunächst zum gemessenen Spektrum in Beziehung gesetzt. Grafik 7.3 zeigt das Burkina-Faso-Extinktionsspektrum und mehrere auf der Bruggeman-Mischungsregel basierende Mie-Spektren. Vor allem die Spektren von Mischungen mit hohem Hämatitanteil verlaufen zu flach und sind zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Aus dem konkreten Beispiel in der Abbildung ist ersichtlich, dass für eine bestimmte Partikelanzahlkonzentration nur bestimmte Hämatitgehalte infrage kommen, in der Abbildung 2 bis 5 Vol-%. Das arithmetische Mittel der für diese Extink-

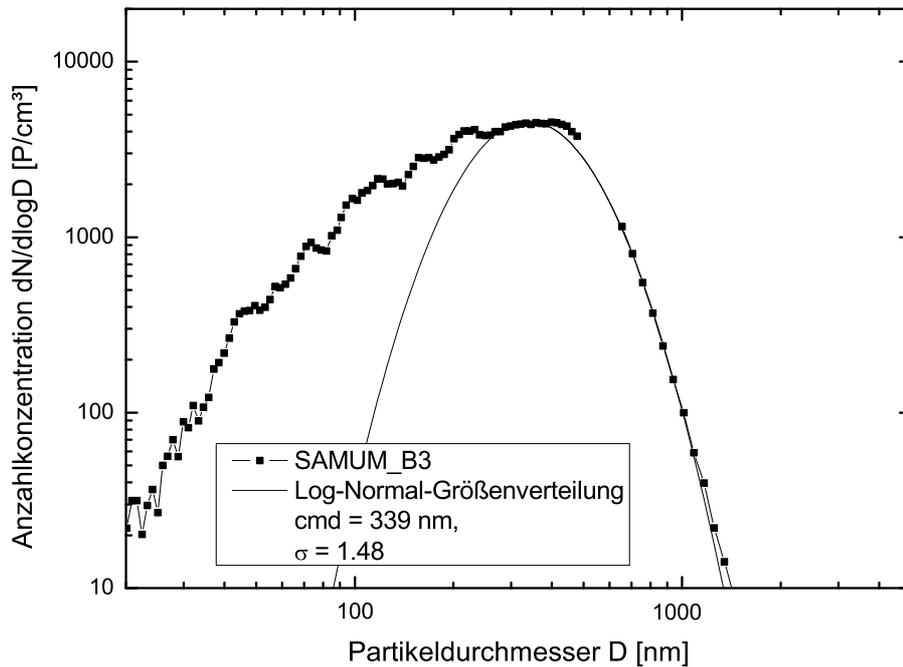


Abbildung 7.2: Gemessene (*Quadrate*) und oberflächenangepasste Anzahlgrößenverteilung (*Linie*) des SAMUM\_B3-Aerosols.

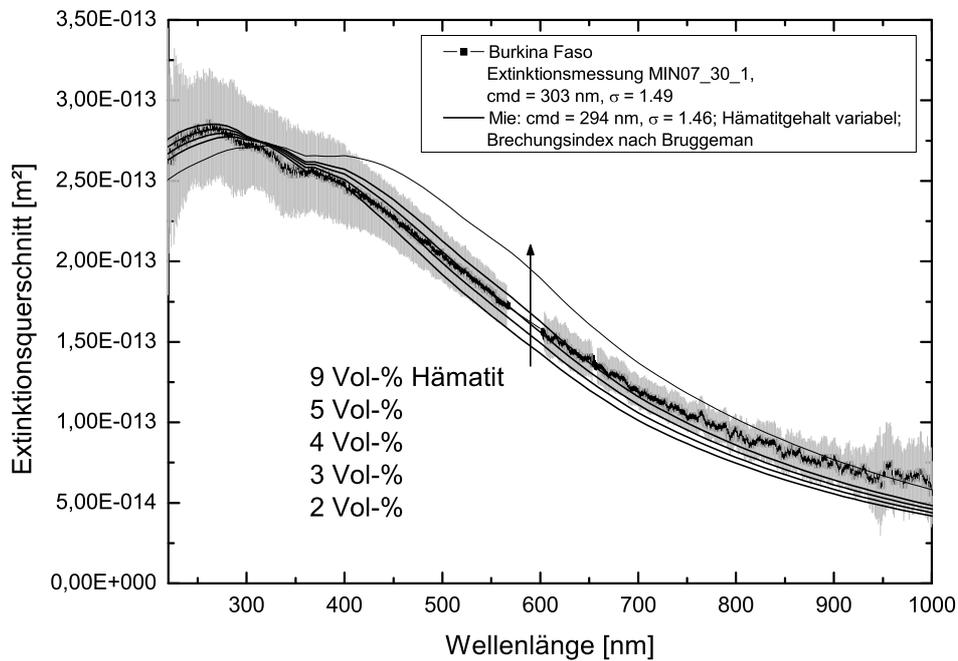
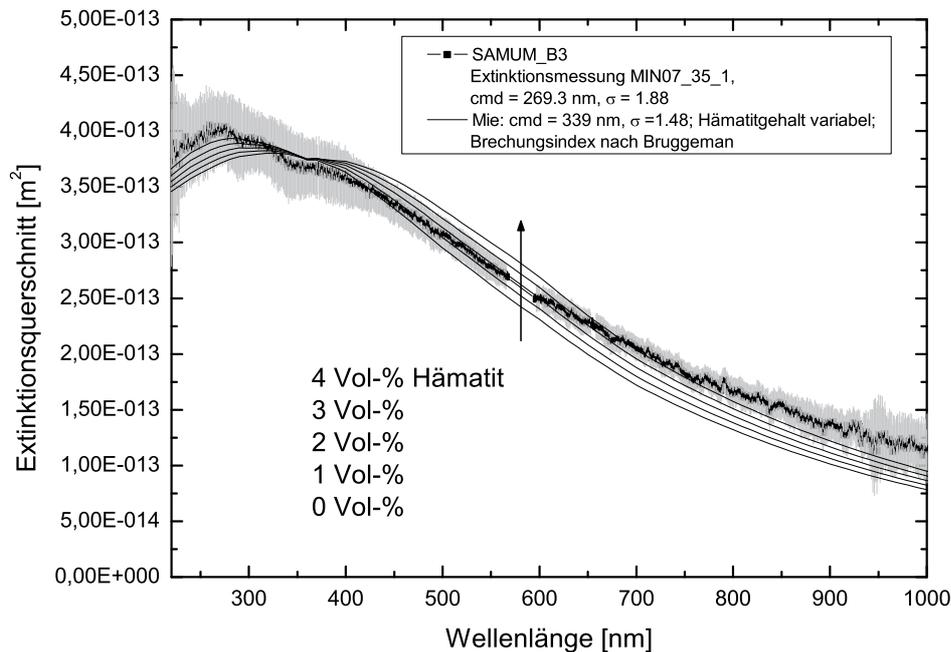


Abbildung 7.3: Gemessenes Extinktionsspektrum des Burkina-Faso-Aerosols (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*). Die *Linien* kennzeichnen die für variierende Hämatitgehalte berechneten Spektren.



**Abbildung 7.4:** Gemessenes Extinktionsspektrum des SAMUM\_B3-Aerosols (*schwarze Quadrate mit grauen Fehlerbalken*). Die *Linien* kennzeichnen die für variierende Hämatitgehalte berechneten Spektren.

tionsanpassungen erforderlichen Partikelanzahlkonzentrationen, für Burkina Faso  $6100 \pm 300 \text{ P cm}^{-3}$ , dient der Berechnung der Absorptionsquerschnitte (Gleichung 2.9). Da die Extinktionsspektren hauptsächlich vom Streuvermögen der Aerosolpartikel dominiert sind, können sie nicht direkt zur Bestimmung des Hämatitgehaltes herangezogen werden. Die Extinktion ist nur unzureichend sensitiv auf Variationen des Hämatitgehaltes. Grafik 7.4 zeigt das gemessene Extinktionsspektrum des SAMUM\_B3-Aerosols. Die erste Näherung deutet auf Hämatitgehalte von 0 bis 4 Vol-% hin. Analog zum Burkina-Faso-Aerosol dient das arithmetische Mittel der für diese Extinktionsanpassungen erforderlichen Partikelanzahlkonzentrationen der Berechnung der Absorptionsquerschnitte (Gleichung 2.9).

## Ergebnisse

Für den Fall „Burkina Faso und Bruggeman-Mischungsregel“ sind in Abbildung 7.5 *a* die fotoakustisch gemessenen (Quadrate) und die Mie-basierten (Linien) Absorptionsquerschnitte zusammengetragen. Die Absorptionsmessfehler betragen  $\pm 10\%$  an  $\lambda = 266 \text{ nm}$  und  $\pm 5\%$  an  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . Der Fehler der

Experiment	Sand	EMA	Hämatitgehalt [Vol-%]
MIN07_30	Burkina Faso	Bruggeman	5–8
		Volumenmischung	4–7
MIN07_35	SAMUM_B3	Bruggeman	2–3,5
		Volumenmischung	1,5–3

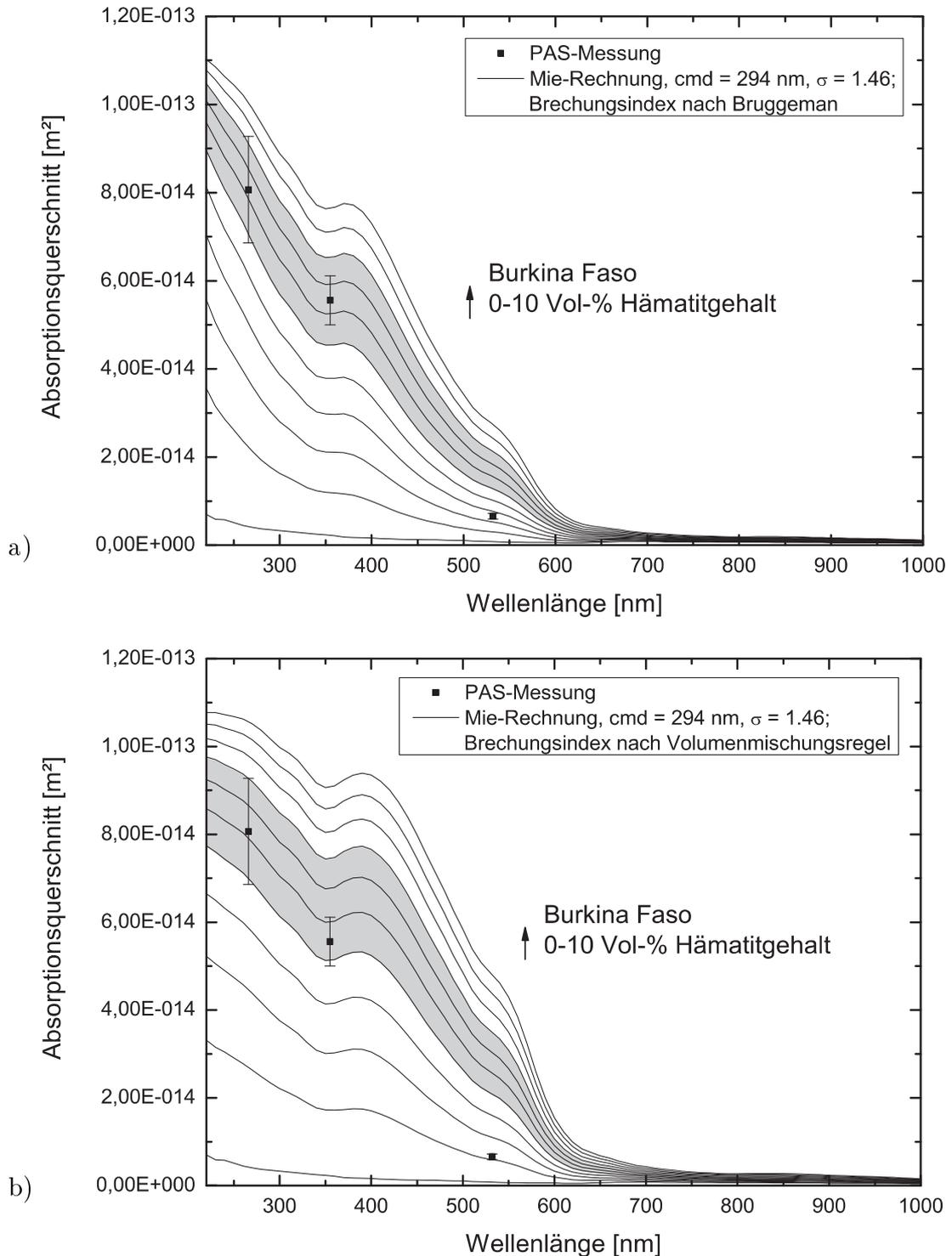
**Tabelle 7.6:** Hämatitvolumengehalt nach der Bruggeman- und Volumenmischungsregel für die Sande Burkina Faso und SAMUM\_B3.

fotoakustisch ermittelten Absorptionsquerschnitte beinhaltet demnach den Absorptionsmessfehler und die Unsicherheit der Partikelanzahlkonzentration (im Beispiel  $\pm 300 \text{ P cm}^{-3}$ ). Der Hämatitgehalt des Burkina-Faso-Staubes ergibt sich bei Verwendung der Bruggeman-Mischungsregel zu 5 bis 8 Vol-% (grau markierte Fläche). Wird der effektive Brechungsindex hingegen nach der Volumenmischungsregel ermittelt (Abbildung 7.4 b), führt das zu einem geschätzten Hämatitgehalt von 4 bis 7 Vol-%. Eine analoge Auswertung der Absorptionsquerschnitte des SAMUM\_B3-Staubes (Grafik 7.7) resultiert in einem Hämatitgehalt von 2 bis 3,5 Vol-% nach der Bruggeman-Regel beziehungsweise 1,5 bis 3 Vol-% nach der Volumenmischungsregel. Tabelle 7.6 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Abbildungen 7.6 und 7.8 verdeutlichen die Auswirkung des Hämatitgehaltes auf die Einfachstreueralbedo. Diese wurde aus den Messwerten der Extinktion und Absorption berechnet.

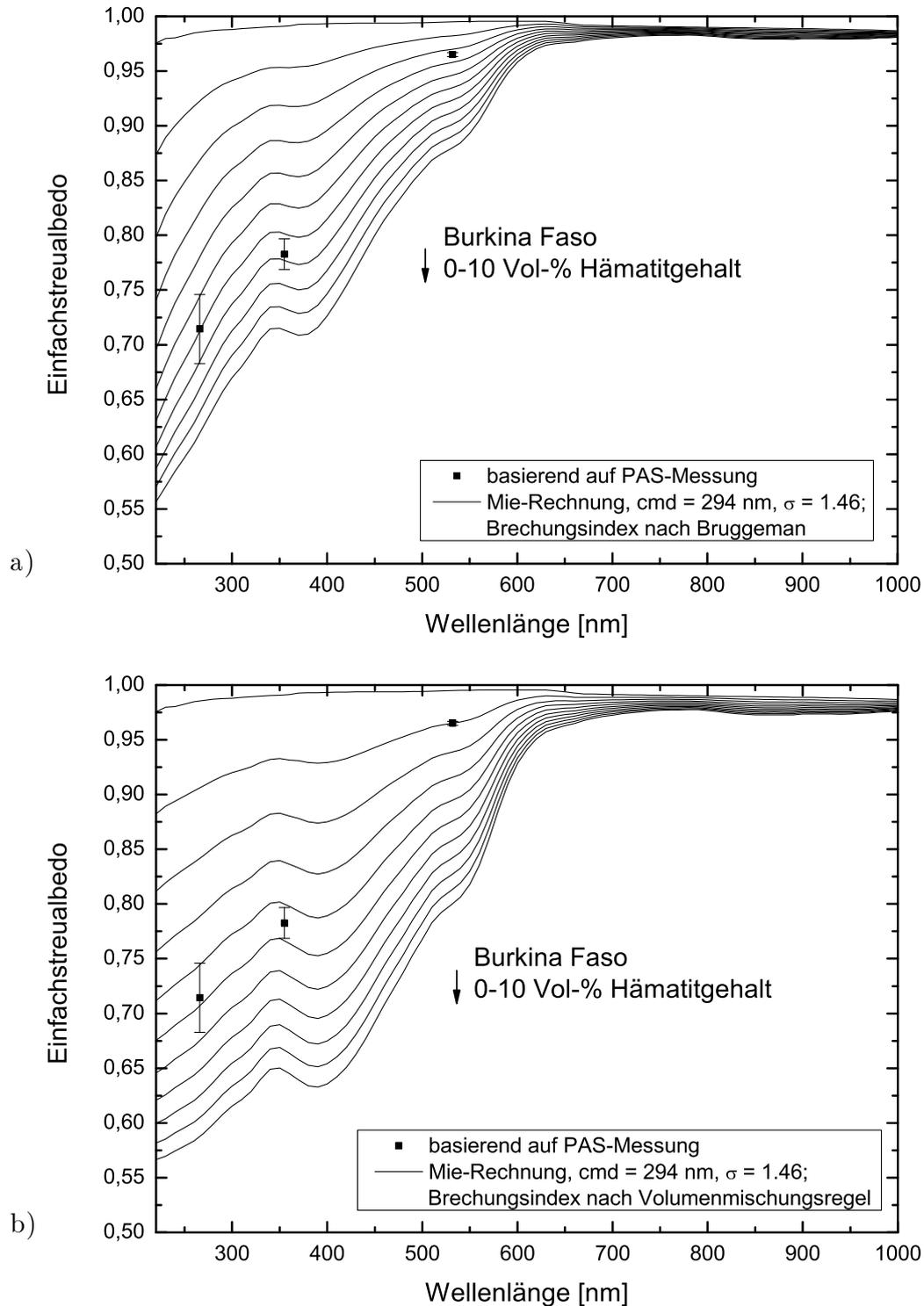
Zur Beurteilung des Hämatitgehaltes wurden die PAS-Wellenlängen  $\lambda = 266 \text{ nm}$  und  $355 \text{ nm}$  herangezogen. Die Wellenlängen  $\lambda = 532 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  erlauben keine Aussage über das Absorptionsvermögen der Stäube, da Hämatit im diesem Spektralbereich nur schwach absorbiert und die Absorption deshalb unempfindlich auf den Hämatitgehalt reagiert.

## Diskussion

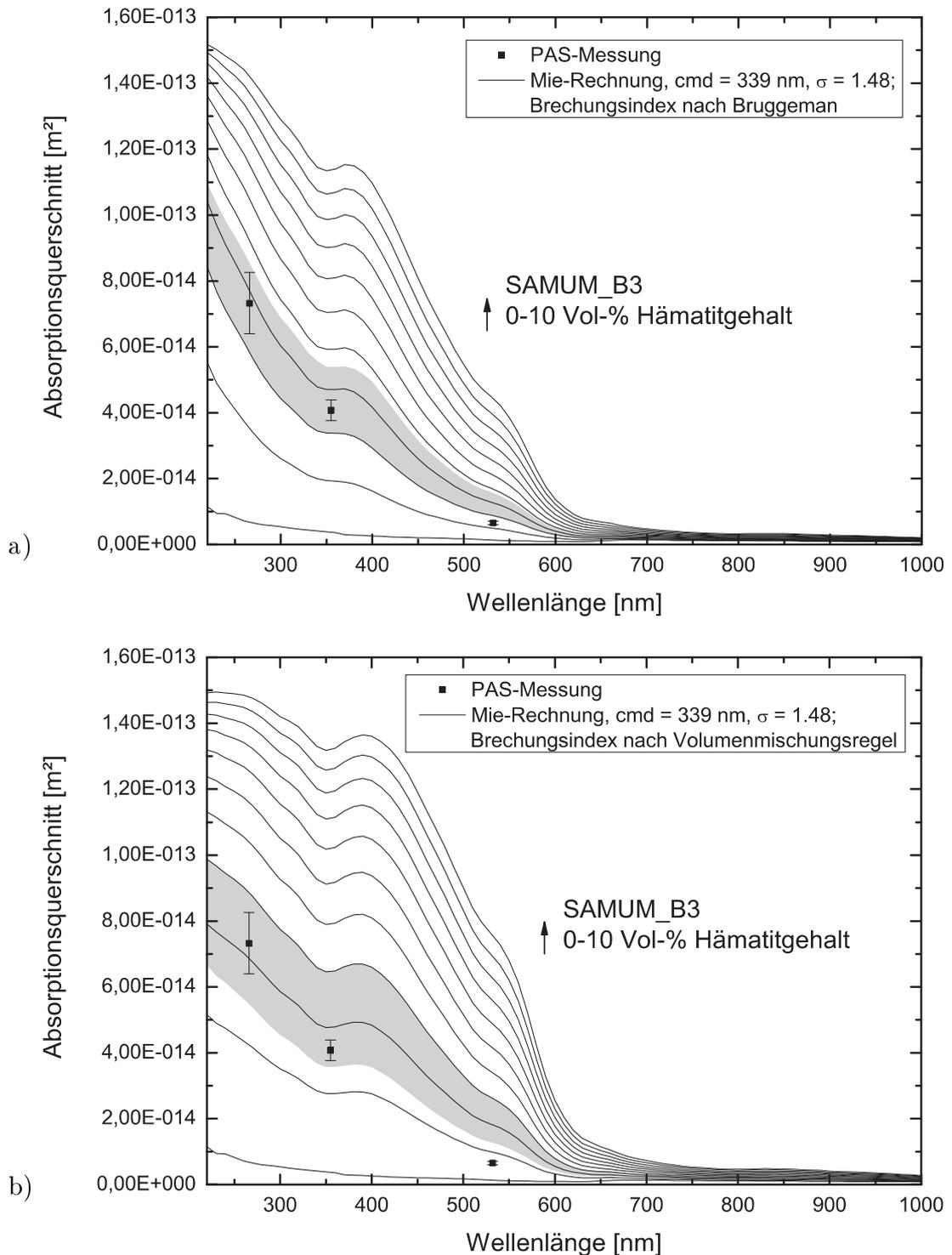
Die Mie-Kurven geben das gemessene optische Verhalten der Stäube nicht exakt wieder. Vor allem die schwache Absorption an  $\lambda = 532 \text{ nm}$  deutet auf einen wesentlich geringeren Hämatitgehalt hin als die Absorptionen an den Wellenlängen  $\lambda = 266 \text{ nm}$



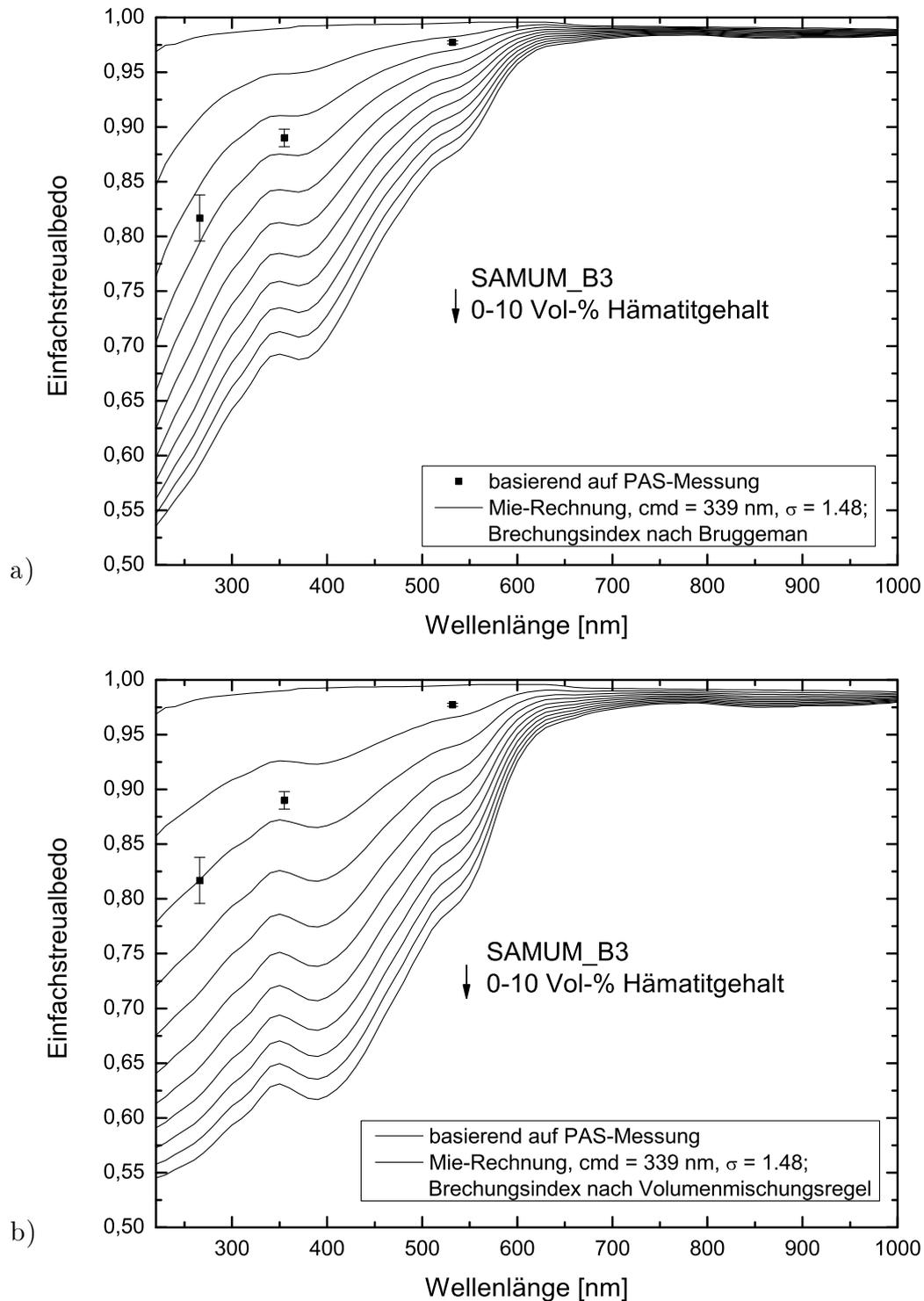
**Abbildung 7.5:** Gemessene (*Quadrate*) und für variierende Hämatitgehalte berechnete Absorptionsquerschnitte (*Linien*) für das Burkina-Faso-Aerosol. *a)* mit den Bruggeman-Brechungsindizes, *b)* mit den Volumenmischungs-Brechungsindizes.



**Abbildung 7.6:** Gemessene (*Quadrate*) und für variierende Hämatisgehalte berechnete Einfachstreueralbedos (*Linien*) für das Burkina-Faso-Aerosol. *a)* mit den Bruggeman-Brechungsindizes, *b)* mit den Volumenmischungs-Brechungsindizes.



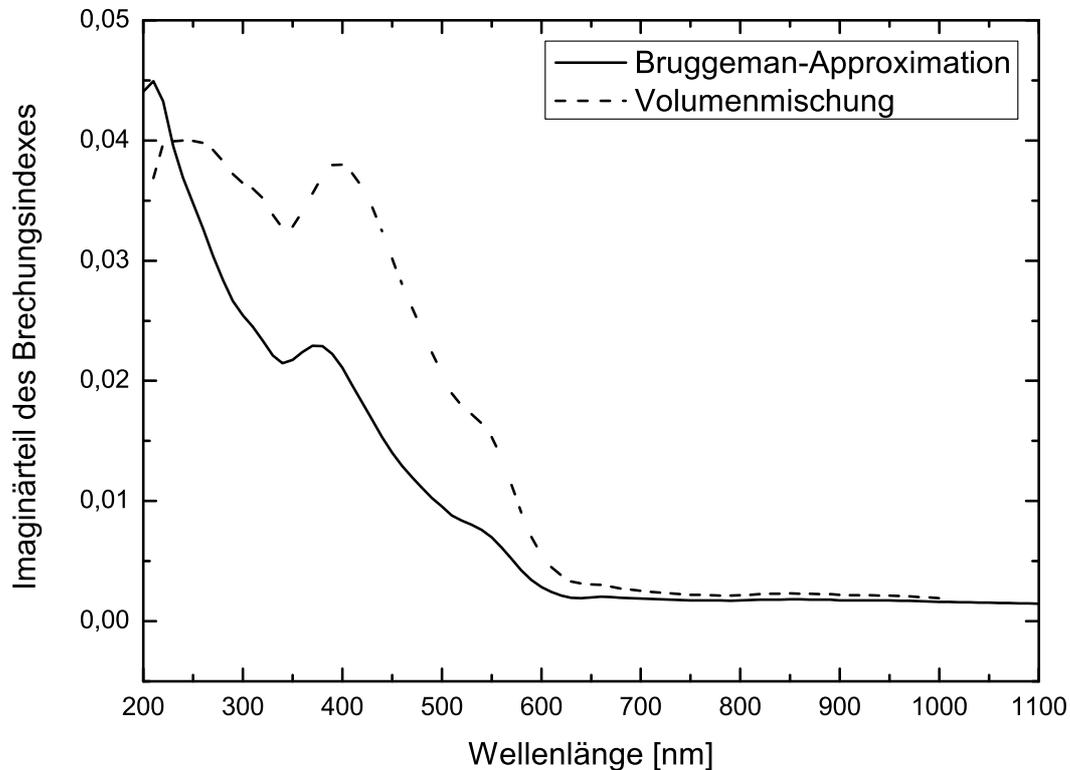
**Abbildung 7.7:** Gemessene (*Quadrate*) und für variierende Hämatitgehalte berechnete Absorptionsquerschnitte (*Linien*) für das SAMUM\_B3-Aerosol. *a)* mit den Bruggeman-Brechungsindizes, *b)* mit den Volumenmischungs-Brechungsindizes.



**Abbildung 7.8:** Gemessene (*Quadrate*) und für variierende Hämatisgehalte berechnete Einfachstreueralbedos (*Linien*) für das SAMUM\_B3-Aerosol. *a*) mit den Bruggeman-Brechungsindizes, *b*) mit den Volumenmischungs-Brechungsindizes.

und 355 nm. Diese Diskrepanz weist auf die sehr starke mineralogische Vereinfachung des komplexen Systems Mineralstaub hin: Zwar enthält die  $< 20 \mu\text{m}$ -Siebfraction des Burkina-Faso-Sandes Hämatit, allerdings auch das ebenfalls im UV absorbierende Eisenoxid Goethit. Für Goethit sind in der Literatur jedoch keine spektralen Brechungsindizes erhältlich. In der  $< 20 \mu\text{m}$ -Siebfraction des SAMUM\_B3-Sandes ist kein Eisenoxid enthalten, dennoch wurde das Absorptionsvermögen des Aerosols einem Hämatitanteil zugeschrieben. Das Ziel dieser numerischen Untersuchung besteht schließlich nicht darin, ein realistisches Abbild der realen Staubmineralogie zu geben, sondern im Vergleich zweier numerischer Brechungsindex-Mischungsregeln. Für das Tonmineral Illit ist die Argumentation ähnlich: Es ist nicht das einzige Tonmineral in der  $< 20 \mu\text{m}$ -Siebfraction des Burkina-Faso-Sandes und kommt in der  $< 20 \mu\text{m}$ -Siebfraction des SAMUM\_B3-Sandes überhaupt nicht vor. Auch für Tonminerale sind spektrale Brechungsindizes in der Literatur kaum verfügbar. Die Abschätzung des Hämatitgehaltes mit der beschriebenen optischen Methode setzt zudem voraus, dass die Messfehler des Absorptionskoeffizienten und der Partikelanzahlkonzentration möglichst gering sind.

Aus Tabelle 7.6 ist ersichtlich, dass sich die auf der Bruggeman- und der Volumenmischungsregel gründenden Hämatitgehalte leicht unterscheiden. Die volumenmischungs-basierten Mie-Absorptionskurven verlaufen auf höherem Niveau als die Bruggeman-basierten (siehe zum Beispiel Abbildungen 7.5). Verglichen mit den Messdaten resultiert für die Volumenmischung deshalb ein geringerer Hämatitgehalt. Die nicht übereinstimmenden Ergebnisse der beiden Mischungsregeln drücken aus, dass die numerischen Methoden auf verschiedenen physikalischen Konzepten beruhen: Während beim Volumenmischungskonzept keinerlei Wechselwirkungen zwischen beiden Substanzen stattfinden, treten bei der Bruggeman-Approximation Interaktionen an den Grenzflächen Hämatit-Illit auf, welche das Polarisationsfeld der einfallenden Lichtwelle modifizieren. Diese Wechselwirkungen scheinen die Absorption der UV-Strahlung zu behindern. Es bedarf somit eines höheren Hämatitvolumenanteils, um die Messdaten widerzuspiegeln. Diese Beobachtung wird bekräftigt durch eine Gegenüberstellung der effektiven Brechungsindex-Imaginärteile nach der Bruggeman- und der Volumenmischungsregel, wie sie in Abbildung 7.9 für einen 3 Vol-%igen Hämatitgehalt dargestellt ist. Bis auf einen Bereich unterhalb von  $\lambda = 230 \text{ nm}$  ist der Bruggeman-Imaginärteil geringer als der Volumenmischungs-Imaginärteil.



**Abbildung 7.9:** Imaginärteil des effektiven Brechungsindex nach der Bruggeman- und der Volumenmischungsregel. Das Kompositpartikel ist eine interne Mischung aus 97 Vol-% Illit und 3 Vol-% Hämatit.

Daher ist bei gleichem Hämatitgehalt die Bruggeman-Absorption geringer als die Volumenmischungs-Absorption. Während der prozentuale Unterschied des Imaginärteils zwischen Bruggeman und Volumenmischung nach

$$\frac{1 - k_{eff}^{Bruggeman}}{k_{eff}^{Volumenmischung}} \quad (7.1)$$

an  $\lambda = 500$  nm bei über 50 % liegt, beträgt der Realteilunterschied mit circa 1 % nur einen Bruchteil dessen. SOKOLIK UND TOON (1999) kommen für Kompositpartikel aus Quarz beziehungsweise Kaolinit und Hämatit zu einem ähnlichen Ergebnis. Die Differenz im Realteil ist im Bereich  $\lambda = 570$  nm maximal, im Imaginärteil ist sie zwischen  $\lambda = 450$  nm und 580 nm am stärksten ausgeprägt. Die Auswirkungen auf den berechneten Absorptionsquerschnitt verdeutlicht Tabelle 7.7: Er hängt stark von

der gewählten Mischungsmethode ab, vor allem an  $\lambda = 500$  nm. Aber auch im UV unterscheiden sich die Bruggeman- und volumenmischungs-basierten Absorptionsquerschnitte um 15 % beziehungsweise 28 %, im roten Wellenlängenbereich um 26 %. Die aus den Absorptionsquerschnitten errechneten Einfachstreueralbedos wären demnach mit einer Unsicherheit behaftet. Die Einschätzung, ob sich eine Staubschicht kühlend oder erwärmend auf das Klima auswirkt, wäre also erschwert.

$\lambda$ [nm]	266	355	500	700
$1 - \frac{C_{abs}(\text{Bruggeman})}{C_{abs}(\text{Volumenmischung})}$ [%]	15	28	52	26

**Tabelle 7.7:** Prozentuale Differenz im Absorptionsquerschnitt  $C_{abs}$  zwischen Bruggeman-Absorption und Volumenmischungs-Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge. Burkina-Faso-Aerosol, interne Mischung aus 97 Vol-% Illit und 3 Vol-% Hämatit. Mie-Rechnungen mit  $cmd = 294$  nm,  $\sigma = 1,46$ .

In natürlichen Mineralstaubaerosolen sind die Mineralien zufällig im Partikel verteilt. Dies entspricht derjenigen Morphologie, wie sie der Bruggeman-Mischungsregel zugrunde liegt. Deshalb ist die Bruggeman-Mischungsregel der Volumenmischungsregel vorzuziehen.

Nach einer XRD-Analyse beträgt der Eisenoxidgehalt des Burkina-Faso-Aerosols 2,8 Vol-% und der Eisenoxidgehalt des SAMUM\_B3-Aerosols 1,3 Vol-% (KANDLER et al., 2009a). Der Eisenoxidanteil entspricht dabei nicht unbedingt dem Hämatitanteil, da in Mineralstäuben mehrere Eisenoxidverbindungen vorkommen können. In erster Näherung dürfen die XRD-Eisengehalte aber durchaus mit den Effektiv-Medium-Hämatitgehalten verglichen werden. Die Gegenüberstellung ergibt, dass bei beiden Mineralstaubaerosolen mit der Röntgenbeugungsmethode ein etwas geringerer Eisenoxid- beziehungsweise Hämatitgehalt diagnostiziert wird als mit der Effektiv-Medium-Methode. Es sei jedoch bemerkt, dass es sich bei beiden Methoden um Näherungsverfahren handelt und die ermittelten Eisenoxid- beziehungsweise Hämatitgehalte als Abschätzungen zu verstehen sind. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass mit beiden Verfahren ein signifikanter Unterschied zwischen den zwei Mineral-

stäuben im Eisenoxid- beziehungsweise Hämatitgehalt nachweisbar ist. Für einen solchen Unterschied sprechen auch die verschiedenen Farben der Bodenproben.

## 7.6 Zusammenfassung des Mineralstaubexperimente-Kapitels

Messunsicherheiten und Unsicherheiten bei der Nephelometerkorrektur führen dazu, dass sich der Fehler der Staub-Einfachstreueralbedo auf den Bereich zwischen 0,9 und 1,0 erstreckt. Infolge dieses großen Fehlerbereiches ist keine Aussage über eine positive oder negative Wirkung auf den Strahlungshaushalt möglich. Das Nephelometer erweist sich somit als ungeeignet für Streulichtmessungen an Mineralstäuben. Wegen des hohen Fehlers des Streuanteils ist die Differenz zwischen Extinktion und Streuanteil, der Absorptionsanteil, mit einer Unsicherheit von 100 % behaftet. Die Absorption sollte deshalb direkt gemessen werden, zum Beispiel fotoakustisch. Die Streukoeffizienten und Einfachstreueralbedos der Mineralstäube sind jedoch auch ohne die Verwendung eines Nephelometers messtechnisch zugänglich, nämlich über die Messung der Extinktion und der Absorption.

Der Vergleich zweier Effektiv-Medium-Approximationen erbrachte für das Burkina-Faso-Aerosol einen Hämatitgehalt von circa 4–8 Vol-% und für das SAMUM\_B3-Aerosol einen Hämatitgehalt von circa 1,5–3,5 Vol-%. Nach der Volumenmischungsregel ergibt sich stets ein geringerer Hämatitgehalt als nach der Bruggeman-Mischungsregel. Die Bruggeman-Mischungsregel ist dabei der Volumenmischungsregel vorzuziehen, da die Mineralien in natürlichen Mineralstäuben zufällig im Partikel verteilt sind. Auch die XRD-Analysen der Aerosolphasen zeigen einen signifikanten Unterschied im Eisenoxidgehalt beider Stäube auf: Der Eisenoxidanteil beträgt im Burkina-Faso-Aerosol circa 2,8 Vol-% und im SAMUM\_B3-Aerosol circa 1,3 Vol-%.

Auf Basis des gemessenen spektralen Absorptionsverlaufes konnte der Hämatitgehalt von Staubproben unterschiedlicher geografischer Herkunft eingegrenzt werden. Dies erlaubt zum einen eine realitätsnahe Mischung der optischen Konstanten mittels Effektiv-Medium-Approximationen. Zum anderen konnte bestätigt werden, dass die Annahme eines 2 Vol-%igen Hämatitgehaltes realistisch ist, wie sie zum Beispiel

in STANELLE (2008) für die Simulation der von Mineralstaub beeinflussten Strahlungsflüsse getroffen wurde.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untergliedert sich in die drei Schwerpunkte der Korrektur der systematischen Nephelometerfehler, der optischen Eigenschaften von Hämatis-Modellaerosolen und des Vergleiches zweier Effektiv-Medium-Approximationen hinsichtlich des Absorptionsvermögens zweier Mineralstäube.

### 8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Streuvermögen von Mineralstaub zählt zu dessen klimarelevanten optischen Eigenschaften. Zur Messung der Streueigenschaften von Aerosolpartikeln wird ein integrierendes Nephelometer verwendet. Dieses besitzt mit dem Winkel- und Lampenfehler zwei systematische Fehlerquellen. Die gemessenen Streukoeffizienten sind demnach fehlerbehaftet und bedürfen einer Korrektur. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Untersuchung der Nephelometerkorrektur an Modellaerosolen und ihre Anwendung auf natürliche, asphärische Mineralstaubpartikel. Anhand systematischer Laborversuche mit monodispersen Latexkügelchen konnte zunächst die Abhängigkeit der Korrektur von der Partikelgröße experimentell belegt werden. Das Streuvermögen von Partikeln, und somit die erforderliche Nephelometerkorrektur, hängt empfindlich von der Partikeloberfläche ab. Deshalb muss der gemessenen Größenverteilung eine Log-Normal-Verteilung einbeschrieben werden, welche die rechte Flanke, also die oberflächenreichen Partikel, repräsentiert. Mit den so ermittelten Verteilungsparametern wird anschließend die Nephelometerkorrektur numerisch berechnet. Die Abhängigkeit der Nephelometerkorrektur von der Partikelform wurde durch Experimente mit runden Quarzglas-Partikeln und Quarzsplittern untersucht. An den nichtabsorbierenden Quarzglas- und Quarzsplitter-Aerosolen lässt sich die Nephelometerkorrektur experimentell aus der geforderten Identität von Extinktions- und Streukoeffizient bestimmen und mit den Ergebnissen aus Mie-Rechnungen vergleichen. Es erweist sich, dass die experimentell und rechnerisch ermittelten wellen-

längenabhängigen Nephelometerkorrekturen im Fall der runden Quarzglas-Partikel innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, eine Korrektur der Streudaten mit der Mie-Theorie also möglich ist. Im Fall der Quarzsplinter unterschätzt die Mie-Korrektur besonders an der blauen Wellenlänge den tatsächlichen Korrekturbedarf (um 7,4% an  $\lambda = 450$  nm). Besitzen die Partikel scharfe Kanten, beeinflusst die Form demnach offenbar die Nephelometerkorrektur. Ein anderes Bild ergibt sich bei den asphärischen, aber stetigen Hämatitsphäroiden. T-Matrix-Rechnungen ergeben für Sphäroidpartikel der Größenverteilung  $cmd = 230$  nm und  $\sigma = 1,18$  keinen Einfluss des Achsenverhältnisses auf die Nephelometerkorrektur. Die Streulichtmessungen an Sphäroiden dieses Größenbereiches können demnach mit der Mie-Theorie korrigiert werden. Da irregulär geformte, natürliche Mineralstaubpartikel als Sphäroide approximierbar sind, werden die Streulichtmessungen der Mineralstäube mit der Mie-Theorie korrigiert. Der Vorteil der Mie-Theorie ist, dass die Partikelform für das gesamte Ensemble verallgemeinert werden kann.

Die Fehler der korrigierten Streukoeffizienten beinhalten Unsicherheiten der Nephelometer-Kalibrierdriftkorrektur, der Aerosolverdünnung während des Messzeitraumes, Unsicherheiten im Brechungsindex und Unsicherheiten der Größenverteilungsauswertung. Zu letzteren gehören die Massendichte des Aerosolmaterials, der aerodynamische Formfaktor und SMPS- und APS-Anpassungsfaktoren. Aufgrund dieser Fehlerquellen und des Extinktionsmessfehlers erstreckt sich der Unsicherheitsbereich der korrigierten Einfachstrealbedo auf das Intervall 0,9 bis 1,0. Er überstreicht damit die natürliche Variabilität der Einfachstrealbedo von Mineralstäuben. Diese Angaben sind zu unkonkret, als dass eine Aussage über die Klimawirksamkeit der Stäube möglich wäre. Sollen auf Basis von Extinktions- und Streulichtmessungen Aussagen über das Absorptionsvermögen der Mineralstäube getroffen werden, erweist sich das Nephelometer somit als ungeeignet. In den Laborexperimenten betrug die maximale Partikelgröße circa  $1 \mu\text{m}$ . Für die in natürlichen Staubbahnen vorkommenden Partikelgrößen bis  $30 \mu\text{m}$  oder größer gilt diese Schlussfolgerung umso mehr. Die Einfachstrealbedo müsste auf 1% genau bestimmt werden, um Aussagen über das Vorzeichen des Strahlungsantriebes treffen zu können. Wird der den Strahlungsantrieb von Mineralstaub bestimmende Absorptionsanteil aus der Differenz zwischen Extinktion und Streuanteil errechnet, so ist der Absorptionsanteil mit einer Unsicherheit von 100% behaftet. Der Absorptionsanteil

von Mineralstaub sollte deshalb mit einer direkten und genaueren Messmethode bestimmt werden, zum Beispiel filterbasiert oder fotoakustisch. Die Streukoeffizienten und Einfachstreueralbedos der Stäube können somit aus Extinktions- und Absorptionmessungen bestimmt werden.

Das Eisenoxid Hematit zählt zu den Bestandteilen natürlicher Mineralstäube und trägt daher auch zu deren optischem Verhalten bei. Aus diesem Grund liegt ein zweiter Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf den optischen Eigenschaften von selbst hergestellten prolaten monodispersen Hematit-Modellaerosolen. Die spektralen Extinktionsverläufe der Hematitkugeln und der Hematitpseudokuben sind mit der Mie-Theorie reproduzierbar. Die spektralen Extinktionsverläufe der Hematit-spheroide mit Achsenverhältnis AV2 und der Spheroide mit Achsenverhältnis AV3 können sowohl mit der T-Matrix-Methode, als auch mit der Mie-Theorie beschrieben werden. Die mit diesen numerischen Methoden aus den Spektren abgeleiteten Mediandurchmesser der Größenverteilungen unterscheiden sich jeweils nur um wenige Nanometer voneinander. Folglich spricht nichts dagegen, die Extinktionsspektren solch kleiner asphärischer Partikel mit der Mie-Theorie zu behandeln. Daher werden in dieser Arbeit die Extinktionsspektren der Mineralstäube mit Hilfe der Mie-Theorie approximiert. Beim Ableiten von optisch wirksamen Größenverteilungen aus den Extinktionsspektren können die Spektren der Spheroide und Kugeln nur bis circa  $\lambda = 600$  nm statt bis  $\lambda = 1000$  nm reproduziert werden. Hinzu kommt, dass die angepasste Verteilungsbreite deutlich schmalere ist als die gemessene. Zudem ist eine im Vergleich zur Messung stark erhöhte Partikelanzahlkonzentration erforderlich. Diese drei Merkmale sind Anzeichen dafür, dass jene Partikel in der Aerosolkammer nicht als Einzelpartikel, sondern als Agglomerate vorlagen. Mikroskopaufnahmen bestätigen dies. Die Agglomeratstruktur bestimmt den spektralen Extinktionsverlauf oberhalb  $\lambda = 600$  nm. Ein Vergleich zwischen den gemessenen Extinktionsverlaufen der vier Hematitformen ergibt, dass die verschiedenartigen Verläufe sowohl mit dem Einfluss der Partikelform als auch mit dem Einfluss der Partikelgröße erklärbar sind. Das heißt, die Partikelform trägt zwar zum spektralen Extinktionsverhalten bei, ein konkretes Extinktionsspektrum kann jedoch auch vereinfachend mit der Mie-Theorie wiedergegeben werden. Der Einfluss der Partikelform auf die Einfachstreueralbedo ist nicht detektierbar, da der Messfehler der nicht nephelometerkorrigierten Einfachstreueralbedo in derselben Größenordnung liegt wie der Einfluss der Partikelform.

Die optischen Eigenschaften intern gemischter Mineralien lassen sich unter Verwendung eines effektiven Brechungsindex numerisch berechnen, welcher durch Mischungsregeln aus den Brechungsindizes der Einzelkomponenten approximiert wird. Im dritten Schwerpunkt der Arbeit wurden zwei Effektiv-Medium-Approximationen an stark vereinfachten Kompositpartikeln aus Illit und Hämatit getestet. Die beiden Effektiv-Medium-Approximationen basieren auf verschiedenen physikalischen Konzepten: Während die einfache Volumenapproximation von einer perfekten Mischung beider Einzelkomponenten ausgeht, liegt der Bruggeman-Approximation eine zufällige Verteilung der Einschlüsse zugrunde. Der Hämatitgehalt der Illit-Hämatit-Mischung wurde variiert und die berechneten Absorptionen mit Messdaten zweier natürlicher Stäube verglichen. Demnach sind für die beiden Stäube aus verschiedenen geografischen Regionen Unterschiede im Hämatitgehalt nachweisbar. Bei Verwendung der Volumenmischungsregel wird dabei stets ein geringerer Hämatitgehalt diagnostiziert als bei Verwendung der Bruggeman-Regel. Dies führt zu der Vermutung, dass die in der Bruggeman-Regel einbegriffenen Wechselwirkungen zwischen den Polarisationsfeldern der Einzelkomponenten das Absorptionsvermögen beeinträchtigen. Die mit den Effektiv-Medium-Approximationen abgeschätzten Hämatitgehalte sind in erster Näherung mit XRD-Analysen der Aerosolfraction vergleichbar. Im Fall des SAMUM\_B3-Aerosols unterscheiden sich die Ergebnisse beider Analysemethoden geringfügig: Die Effektiv-Medium-Approximationen ergeben einen Hämatitgehalt von circa 1,5–3,5 Vol-%, die XRD-Analyse führt zu einem Eisenoxidgehalt von circa 1,3 Vol-%. Im Fall des Burkina-Faso-Aerosols weichen die Ergebnisse beider Methoden ebenfalls leicht voneinander ab: Die Effektiv-Medium-Approximationen liefern circa 4–8 Vol-%, die XRD-Untersuchung circa 2,8 Vol-%. Beide Näherungsmethoden sind sensitiv auf geringe Änderungen des Hämatitgehaltes. Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften beider Stäube sind auf Unterschiede im Eisenoxidgehalt zurückzuführen. Mit den auf Basis der gemessenen spektralen Absorptionsverläufe eingegrenzten Hämatitgehalte lassen sich nun die effektiven Staub-Brechungsindizes realitätsnah aus den Brechungsindizes der Einzelmineralien zu mischen. In Klimamodellen angewendet, gestatten sie die genauere Berechnung der Absorption solarer Strahlung an Mineralstaub.

## 8.2 Ausblick

Um die Absorptionseigenschaften von Mineralstaub möglichst genau bestimmen zu können, sollte die Messgenauigkeit der Absorption, vor allem an  $\lambda = 266$  nm, weiter verbessert werden. Darüber hinaus erscheint es wichtig, am Absorptionsspektrometer zukünftig weitere Wellenlängenkanäle zu installieren, um die spektrale Absorptionscharakteristik der Stäube erfassen zu können. Es bietet sich eine zusätzliche Wellenlänge im UV an, wo dunkle Mineralien wie Hämatit verstärkt absorbieren, und eine Wellenlänge um  $\lambda = 650$  nm herum, wo sich die Absorptionskante von Eisenoxiden befindet.

Es ist möglich, den Eisenoxidgehalt der beiden Sand- beziehungsweise Aerosolproben mit einem geringeren Fehler anzugeben als bisher. Hierfür sind in naher Zukunft XRD-Analysen unter Verwendung einer Kupfer-Elektronenstrahlröhre geplant.

Dem in der Literatur bestehenden Mangel an Brechungsindexdaten verschiedener Staubkomponenten lässt sich durch gezielte Laborversuche mit reinen Mineralien begegnen. Deren optische Konstanten ließen sich mit einem Inversionsmodell bestimmen: In einem vierdimensionalen Raum aus Partikeldurchmesser, Achsenverhältnis sowie Real- und Imaginärteil des Brechungsindex werden vorab die spektralen optischen Eigenschaften berechnet. Dazu zählen die Extinktion, Absorption, Streuung, Phasenfunktion und die Streumatrix. Auf Grundlage der gemessenen Größenverteilungen werden die spektralen größengemittelten optischen Eigenschaften errechnet und mit den aus den Experimenten bekannten Daten wie Partikelform, Extinktion, Absorption und Streuung abgeglichen. Durch Variation des Real- und Imaginärteiles können die spektralen Brechungsindizes identifiziert werden. Die Inversionsmethode ließe sich auch auf interne Mineralienmischungen anwenden, das heißt auf reale Mineralstäube. Die so gewonnenen effektiven spektralen Brechungsindizes beschreiben die optischen Eigenschaften der Stäube. Mit Strahlungstransportmodellen lassen sich daraus Informationen über den direkten Strahlungsantrieb natürlicher Mineralstäube ableiten.



# Abkürzungen

AIDA	<b>A</b> erosol <b>I</b> nteractions and <b>D</b> ynamics in the <b>A</b> tmosphere
AMMA	<b>A</b> frican <b>M</b> onsoon <b>M</b> ultidisciplinary <b>A</b> nalysis
ao-Strahl	außerordentlicher Strahl
APS	<b>A</b> erodynamic <b>P</b> article <b>S</b> izer
AV	<b>A</b> chsenverhältnis
BCR66	Quarzsplitter, zertifiziert vom <b>C</b> ommunity <b>B</b> ureau of <b>R</b> eference
CPC	<b>C</b> ondensation <b>P</b> article <b>C</b> ounter
DDA	<b>D</b> iscrete <b>D</b> iploe <b>A</b> pproximation
EEMA	<b>E</b> rweiterte- <b>E</b> ffektiv- <b>M</b> edium- <b>A</b> pproximation
EMA	<b>E</b> ffektiv- <b>M</b> edium- <b>A</b> pproximation
EDX	<b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray spectroscopy,
IDL	<b>I</b> nteractive <b>D</b> ata <b>L</b> anguage
IPCC	<b>I</b> ntergovernmental <b>P</b> anel on <b>C</b> limate <b>C</b> hange
IMK-AAF	<b>I</b> nstitut für <b>M</b> eteorologie und <b>K</b> limaforschung, Bereich <b>A</b> tmosphärische <b>A</b> erosolforschung
ITC-WGT	<b>I</b> nstitut für <b>T</b> echnische <b>C</b> hemie, Bereich <b>W</b> asser- und <b>G</b> eotechnologie, seit 01.01.09 Institut für Funktionelle Grenzflächen
LF	<b>L</b> ampenfehler des Nephelometers
LOPES	<b>L</b> ong <b>P</b> ath <b>E</b> xinction <b>S</b> pectrometer
MFC	<b>M</b> ass <b>F</b> low <b>C</b> ontroller
MIN07	siebente <b>M</b> ineralstaub-Messkampagne am IMK-AAF
MuWaPAS	<b>M</b> ulti <b>W</b> avelength <b>P</b> hoto <b>A</b> coustic <b>S</b> pectrometer
NAUA	<b>N</b> ach- <b>U</b> nfall- <b>A</b> tmosphäre

## Abkürzungen

---

Nd:YAG-Laser	<b>N</b> eodym-dotierter <b>Y</b> ttrium- <b>A</b> luminium- <b>G</b> ranat-Laser
NIR	<b>N</b> aher <b>I</b> nfraroter Spektralbereich
o-Strahl	<b>o</b> rdentlicher Strahl
PAS	Kurzform von MuWaPAS
RSV	<b>R</b> ückstreuverhältnis
SAMUM	<b>S</b> Aharan <b>M</b> ineral <b>D</b> Ust <b>E</b> xperiment
SAMUM-1	Teil 1 der SAMUM-Feldmesskampagne (von Mai bis Juni 2006)
SAMUM_B3	Bodenprobe Nr. 3 der SAMUM-Feldmesskampagne
SEM	<b>S</b> cattering <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
SLM	<b>S</b> tandardliter pro <b>M</b> inute
SMPS	<b>S</b> canning <b>M</b> obility <b>P</b> article <b>S</b> izer
SOAP	<b>S</b> pectral <b>O</b> ptical <b>A</b> bsorption <b>P</b> hotometer
TEM	<b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
UV	<b>U</b> ltravioletter Spektralbereich
VE-Wasser	<b>v</b> ollentsalztes Wasser
VIS	<b>v</b> isible, sichtbarer Spektralbereich
WF	<b>W</b> inkelfehler des Nephelometers
XRD	<b>X</b> - <b>R</b> ay <b>D</b> iffraction
XRF	<b>X</b> - <b>R</b> ay <b>F</b> luorescence spectroscopy

## Formelzeichen und Symbole

$a_q$	Mie-Koeffizient	[ 1 ]
$b_{abs}$	} optische Koeffizienten	[ m <sup>-1</sup> ]
$b_{ext}$		
$b_{ext}$		
$b_{sca}^{kor}$	korrigierter Streukoeffizient	[ m <sup>-1</sup> ]
$b_{sca}^{kor-min}$	} minimaler und maximaler Wert des korrigierten Streukoeffizienten (Fehlerbereich)	[ m <sup>-1</sup> ]
$b_{sca}^{kor-max}$		
$b_{sca}^{kor-min'}$	Vorläuferwert von $b_{sca}^{kor-min}$	[ m <sup>-1</sup> ]
$b_{sca}^{kor-max'}$	Vorläuferwert von $b_{sca}^{kor-max}$	[ m <sup>-1</sup> ]
$b_q$	Mie-Koeffizient	[ 1 ]
$C_{abs}$	} optische (Wirkungs)Querschnitte	[ m <sup>2</sup> ]
$C_{ext}$		
$C_{sca}$		
$C_{exp}$	experimentell bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor	[ 1 ]
$C_{mie}$	durch eine Mie-Rechnung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor	[ 1 ]
$C_{mie}^{WF}$	durch eine Mie-Rechnung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor, der den Winkelfehler des Nephelometers berücksichtigt	[ 1 ]
$C_{mie}^{WF+LF}$	durch eine Mie-Rechnung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor, der den Winkel- und Lampenfehler des Nephelometers berücksichtigt	[ 1 ]

$C_{mie,RSV}^{WF+LF}$	durch eine Mie-Rechnung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor für das Rückstreuverhältnis, der den Winkel- und Lampenfehler des Nephelometers berücksichtigt	[ 1 ]
$C_{tm}^{WF}$	durch eine T-Matrix-Rechnung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor, der den Winkelfehler des Nephelometers berücksichtigt	[ 1 ]
$C_{PAS}$	auf Basis der fotoakustischen Absorptionsmessung bestimmter Nephelometerkorrekturfaktor	[ 1 ]
$dC(\Theta)/d\Omega$	differenzieller Streuquerschnitt	[ m <sup>2</sup> sr <sup>-1</sup> ]
$cmd$	count median diameter: Mediandurchmesser einer Anzahlgrößenverteilung	[ m ]
$D$	Partikeldurchmesser	[ m ]
$\vec{D}$	dielektrische Verschiebung (Flächenladungsdichte)	[ A s m <sup>-2</sup> ]
$\vec{E}$	elektrisches Feld	[ V m <sup>-1</sup> ]
$f$	Volumenanteil einer Komponente in einem heterogenen Medium	[ 1 ]
$G$	geometrischer Partikelquerschnitt	[ m ]
$\vec{H}$	magnetisches Feld	[ V s m <sup>-2</sup> ]
$i$	imaginäre Einheit	[ 1 ]
$I$	Lichtintensität	[ W m <sup>-2</sup> ]
$k$	Imaginärteil des Brechungsindex	[ 1 ]
$\vec{k}$	Wellenvektor	[ m <sup>-1</sup> ]
$k_{eff}$	Realteil des effektiven Brechungsindex	[ 1 ]
$L$	Leuchtdichte (Helligkeit)	[ cd m <sup>-2</sup> ]
$l$	Länge des Extinktionsspektrometers LOPES	[ m ]
$M$	Massenkonzentration	[ kg m <sup>-3</sup> ]
$\vec{M}$	Dipolmoment	[ C m ]
$m$	komplexer Brechungsindex	[ 1 ]
$m'$	Masse	[ kg ]
$m_{ao}$	außerordentlicher Brechungsindex	[ 1 ]

---

$m_{eff}$	effektiver komplexer Brechungsindex	[ 1 ]
$m_o$	ordentlicher Brechungsindex	[ 1 ]
$N$	Partikelanzahlkonzentration	[ P m <sup>-3</sup> ]
$n$	Realteil des Brechungsindex	[ 1 ]
$\Delta n$	Stützstellenweite	[ m ]
$n_{eff}$	Realteil des effektiven Brechungsindex	[ 1 ]
$p$	Phasenfunktion	[ 1 ]
$Q$	optische Effizienz	[ 1 ]
$q$	Dipolanzahl	[ m <sup>-3</sup> ]
$r$	Partikelradius	[ m ]
Re	Realteil	[ 1 ]
$smd$	surface median diameter: Mediandurchmesser einer Oberflächengrößenverteilung	[ m ]
$t$	Zeit	[ s ]
$W$	Leistung	[ kg m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> ]
$x$	Lichtweg	[ m ]
$\vec{x}$	Ortsvektor	[ m ]
$x$	Größenparameter	[ 1 ]
$\alpha$	Beobachtungswinkel auf eine Lambert'sche Lichtquelle	[ ° ]
$\alpha_{el}$	elektrische Polarisierbarkeit	[ A s m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl	[ 1 ]
$\varepsilon'$	Realteil der Dielektrizitätszahl	[ 1 ]
$\varepsilon''$	Imaginärteil der Dielektrizitätszahl	[ 1 ]
$\varepsilon_{eff}$	effektive Dielektrizitätszahl	[ 1 ]
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante	[ A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
$\Theta$	Streuwinkel	[ ° ]
$\lambda$	Wellenlänge	[ m ]
$\rho$	Dichte	[ kg m <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	Verteilungsbreite einer Größenverteilung	[ 1 ]

## Formelzeichen und Symbole

---

$\sigma_{abs}$	}	massenspezifische Wirkungsquerschnitte	[ m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ]
$\sigma_{ext}$			
$\sigma_{sca}$			
$\Omega$	Raumwinkel	[ sr ]	
$\omega$	Einfachstreueralbedo	[ 1 ]	
$\omega_0$	Kreisfrequenz	[ rad s <sup>-1</sup> ]	
$\omega_{kor}$	korrigierte Einfachstreueralbedo	[ 1 ]	
$\omega_{Neph}$	auf Basis einer Nephelometermessung bestimmte, fehlerbehaftete Einfachstreueralbedo	[ 1 ]	
$\omega_{PAS}$	auf Basis der fotoakustischen Absorptionsmessung berechnete Einfachstreueralbedo	[ 1 ]	
$\omega_{ziel}$	Zielwert der Einfachstreueralbedo, bei rein streuen- den Aerosolen gleich Eins	[ 1 ]	
Index <i>abs</i>	Absorption		
Index <i>ext</i>	Extinktion		
Index <i>i</i>	einfallendes Licht		
Index <i>sca</i>	Streuung		

## Literaturverzeichnis

- Alfaro, S., S. Lafon, J. Rajot, P. Formenti, A. Gaudichet, and M. Maillé, 2004: Iron Oxides and Light Absorption by Pure Desert Dust: An Experimental Study. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D08208.
- Anderson, T., D. Covert, S. Marshall, M. Laucks, R. Charlson, A. Waggoner, J. Ogren, R. Caldow, R. Holm, F. Quant, G. Sem, A. Wiedensohler, N. Ahlquist, and T. Bates, 1996: Performance Characteristics of a High-Sensitivity, Three-Wavelength, Total Scatter/Backscatter Nephelometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **13**, 967–986.
- Anderson, T. and J. Ogren, 1998: Determining Aerosol Radiative Properties Using the TSI 3563 Integrating Nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, **29**, 57–69.
- Ansmann, A., H. Baars, M. Tesche, D. Müller, D. Althausen, R. Engelmann, T. Pauliquevis, and P. Artaxo, 2009: Dust and Smoke Transport from Africa to South America: Lidar Profiling over Cape Verde and the Amazon Rainforest. *Geophysical Research Letters*, **36**, L11802.
- Aspens, D., 1982: Local-Field Effects and Effective-Medium Theory: A Microscopic Perspective. *American Journal of Physics*, **50**, 704–709.
- Balkanski, Y., M. Schulz, T. Claquin, and S. Guibert, 2007: Reevaluation of Mineral Aerosol Radiative Forcings Suggests a Better Agreement with Satellite and AERONET Data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 81–95.
- Bangs Laboratories Inc., 2008: <http://www.bangslabs.com/files/bangs/docs/pdf/104.pdf>. TechNote No. 104.
- Barrett, P., 1980: The Shape of Rock Particles, a Critical Review. *Sedimentology*, **27**, 291–303.

- Bohren, C. and D. Huffman, 1998: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, John Wiley & Sons, Inc., New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto.
- Bohren, C. and S. Singham, 1991: Backscattering by Nonspherical Particles: A Review of Methods and Suggested New Approaches. *Journal of Geophysical Research*, **96(D3)**, 5269–5277.
- Bruggeman, D., 1935: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen: I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, **24**, 636–664.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes, M. Magonthier, and B. Chatenet, 1998: Saharan Dust: Clay Ratio as a Relevant Tracer to Assess the Origin of Soil-Derived Aerosols. *Geophysical Research Letters*, **25(7)**, 983–986.
- Carlson, T. and S. Benjamin, 1980: Radiative Heating Rates for Saharan Dust. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **37**, 193–213.
- Carlson, T. and R. Caverly, 1977: Radiative Characteristics of Saharan Dust at Solar Wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, **82**, 3141–3152.
- Cattrell, C. and K. Carder, 2003: Columnar Aerosol Single-Scattering Albedo and Phase Function Retrieved From Sky Radiance over the Ocean: Measurements of Saharan Dust. *Journal of Geophysical Research*, **108**, No. D9, 4287.
- Chýlek, P., G. Videen, D. Geldart, S. Dobbie, and H. Tso, 2000: Effective Medium Approximations for Heterogeneous Particles. *Light Scattering by Nonspherical Particles*, Mishchenko, M., J. Hovenier, and L. Travis, Eds., Academic Press.
- DeCarlo, P., J. Slowik, D. Worsnop, P. Davidovits, and J. Jimenez, 2004: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 1185–1205.
- Draine, B. and P. Flatau, 1994: Discrete-Dipole Approximation for Scattering Calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, **11**, No. 4, 1491–1499.

- 
- , 2004: <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0409262v2>. User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 6.1.
- Draine, B. and S. Malhotra, 1993: On Graphite and the 2175 Å Extinction Profile. *The Astrophysical Journal*, **414**, 632–645.
- Dubovik, O., B. Holben, T. Eck, A. Smirnov, Y. Kaufman, M. King, D. Tanré, and I. Slutsker, 2002: Variability of Absorption and Optical Properties of Key Aerosol Types Observed in Worldwide Locations. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **59**, 590–608.
- Egan, W. and T. Hilgeman, 1979: *Optical Properties of Inhomogeneous Materials – Applications to Geology, Astronomy, Chemistry, and Engineering*. Academic Press, New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto.
- Fisher, K., 1976: The Optical Constants of Atmospheric Aerosol Particles in the 7,5–12 µm Spectral Region. *Tellus*, **28**, 266–274.
- Formenti, P., J. Rajot, K. Desboeufs, S. Caquineau, S. Chevaillier, S. Nava, A. Gaudichet, E. Journet, S. Triquet, S. Alfaro, M. Chiari, J. Haywood, H. Coe, and E. Highwood, 2008: Regional Variability of the Composition of Mineral Dust from Western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO Field Campaigns. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D00C13.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor, and H. Miller, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Fouquart, Y., B. Bonnel, C. Brognietz, L. Buriez, L. Smith, and J. Morcette, 1986: Observations of Saharan Aerosols: Results of ECLATS Field Experiment, Part II, Broadband Radiative Characteristics of the Aerosols and Vertical Radiative Flux Divergence. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, **25**, 28–37.

- Glaccum, R. and J. Prospero, 1980: Saharan Aerosols Over the Tropical North Atlantic – Mineralogy. *Marine Geology*, **37**, 295–321.
- Hansen, J., M. Sato, and R. Ruedy, 1997: Radiative Forcing and Climate Response. *Journal of Geophysical Research*, **102(D6)**, 6831–6864.
- Haywood, J. and O. Boucher, 2000: Estimates of the Direct and Indirect Radiative Forcing Due to Tropospheric Aerosols: A Review. *Reviews of Geophysics*, **38**, 4, 513–543.
- Heintzenberg, J., 2009: The SAMUM-1 Experiment over Southern Morocco: Overview and Introduction. *Tellus*, **61B**, 2–11.
- Heintzenberg, J. and R. Charlson, 1996: Design and Applications of the Integrating Nephelometer: A Review. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **13**, 987–1000.
- Hinds, W., 1999: *Aerosol Technology – Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2d ed., John Wiley & Sons, Inc., New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto.
- Hoppe, P., R. Sinreich, K. Violaki, and M. Vragel, 2007: Nano- and Microparticle Analysis; NanoSIMS. *Measurement Techniques in Atmospheric Chemistry*, Röckmann, T. and J. Lelieveld, Eds., Max Planck Institute for Chemistry IMPRS.
- Jäckel, S., 2008: . persönliche Mitteilung.
- Kalashnikova, O. and I. Sokolik, 2002: Importance of Shapes and Compositions of Wind-Blown Dust Particles for Remote Sensing at Solar Wavelengths. *Geophysical Research Letters*, **29**, No. 10, 1398.
- Kandler, K., N. Benker, U. Bundke, E. Cuevas, M. Ebert, P. Knippertz, B. Rodríguez, L. Schütz, and S. Weinbruch, 2007: Chemical Composition and Complex Refractive Index of Saharan Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) Derived by Electron Microscopy. *Atmospheric Environment*, **41**, 8058–8074.
- Kandler, K., M. Ebert, S. Jäckel, K. Lieke, and S. Weinbruch, 2009a: Chemical Composition and Shape of Single Aerosol Particles Generated from Different Saharan

- Soil Samples During the „Mineral Dust Campaign 2008 – AIDA Chamber Facility, Karlsruhe“. *Proceedings of the European Aerosol Conference 2009, Karlsruhe, Abstract T052A08*.
- Kandler, K., L. Schütz, C. Deutscher, M. Ebert, H. Hofmann, S. Jäckel, R. Jaenicke, P. Knippertz, K. Lieke, A. Massling, A. Petzold, A. Schladitz, B. Weinzierl, A. Wiedensohler, S. Zorn, and S. Weinbruch, 2009b: Size Distribution, Mass Concentration, Chemical and Mineralogical Composition and Derived Optical Parameters of the Boundary Layer Aerosol at Tinfou, Morocco, During SAMUM 2006. *Tellus*, **61B**, 32–50.
- Kandori, K., Y. Kawashima, and T. Ishikawa, 1991: Characterization of Monodispersed Haematite Particles by Gas Adsorption and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87**, No. **14**, 2241–2246.
- Kaufman, Y., D. Tanré, O. Dubovik, A. Karnieli, and L. Remer, 2001: Absorption of Sunlight by Dust as Inferred from Satellite and Ground-Based Remote Sensing. *Geophysical Research Letters*, **28**, No. **8**, 1479–1482.
- Kleber, W., 1961: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin.
- Kohler, M., 2009: . persönliche Mitteilung.
- Lafon, S., J. Rajot, S. Alfaro, and A. Gaudichet, 2004: Quantification of Iron Oxides in Desert Aerosol. *Atmospheric Environment*, **38**, 1211–1218.
- Lafon, S., I. Sokolik, J. Rajot, S. Caquineau, and A. Gaudichet, 2006: Characterization of Iron Oxides in Mineral Dust Aerosols: Implications for Light Absorption. *Journal of Geophysical Research*, **111**, **D21207**.
- LaMer, V. and R. Dinegar, 1950: Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, **72**, 4847–4854.
- Lesins, G., P. Chýlek, and U. Lohmann, 2002: A Study of Internal and External Mixing Scenarios and its Effect on Aerosol Optical Properties and Direct Radiative Forcing. *Journal of Geophysical Research*, **107**, No. **D10**, **4094**.

- Li, X., H. Maring, D. Savoie, K. Voss, and J. Prospero, 1996: Dominance of Mineral Dust in Aerosol Light-Scattering in the North Atlantic Trade Winds. *Nature*, **380**, 416–419.
- Linke, C., O. Möhler, A. Veres, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, and M. Schnaiter, 2006: Optical Properties and Mineralogical Composition of Different Saharan Mineral Dust Samples: A Laboratory Study. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **6**, 3315–3323.
- Longtin, D., E. Shettle, J. Hummel, and J. Pryce, 1988: *A Wind Dependent Desert Aerosol Model: Radiative Properties*. AFGL-TR-88-0112, Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA.
- Lorentz, H., 1880: Über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte. *Annalen der Physik und Chemie*, **245**, Issue 4, 641–665.
- Lorenz, L., 1880: Über die Refractionsconstante. *Annalen der Physik und Chemie*, **247**, Issue 9, 70–103.
- Maxwell-Garnett, J., 1904: Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, **203**, 385–420.
- Mie, G., 1908: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, **330**, Issue 3, 377–445.
- Mishchenko, M., 2000: [http://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t\\_matrix.html](http://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t_matrix.html).
- Mishchenko, M., D. Mackowski, and L. Travis, 1995: Scattering of Light by Bispheres with Touching and Separated Components. *Applied Optics*, **34**, No. 21, 4589–4599.
- Mishchenko, M. and K. Sassen, 1998: Depolarisation of Lidar Returns by Small Ice Crystals: An Application to Contrails. *Geophysical Research Letters*, **25**(3), 309–312.
- Mishchenko, M., L. Travis, and A. Lacis, 2002: *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press.

- Mishchenko, M., L. Travis, and D. Mackowski, 1996: T-Matrix Computations of Light Scattering by Nonspherical Particles: A Review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **55**, No. 5, 535–575.
- Mogili, P., K. Yang, M. Young, P. Kleiber, and V. Grassian, 2007: Environmental Aerosol Chamber Studies of Extinction Spectra of Mineral Dust Aerosol Components: Broadband IR-UV Extinction Spectra. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D21204.
- Moore, D. and R. Reynolds, 1997: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, New York.
- Moosmüller, H. and W. Arnott, 2003: Angular Truncation Errors in Integrating Nephelometry. *Review of Scientific Instruments*, **74**, No. 7, 3492–3501.
- Morales, M., T. González-Carreño, and C. Serna, 1992: The Formation of  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  Monodispersed Particles in Solution. *Journal of Materials Research*, **7**, No. 9, 2538–2545.
- Moulin, C., H. Gordon, V. Banzon, and R. Evans, 2001: Assessment of Saharan Dust Absorption in the Visible from SeaWiFS Imagery. *Journal of Geophysical Research*, **106**, No. D16, 18 239–18 249.
- Müller, T., 2008: . persönliche Mitteilung.
- Müller, T., A. Schladitz, A. Massling, N. Kaaden, K. Kandler, and A. Wiedensohler, 2009: Spectral Absorption Coefficients and Imaginary Parts of Refractive Indices of Saharan Dust During SAMUM-1. *Tellus*, **61B**, 79–95.
- Nousiainen, T., E. Zubko, J. Niemi, K. Kupiainen, M. Lehtinen, K. Muinonen, and G. Videen, 2009: Single-Scattering Modeling of Thin, Birefringent Mineral-Dust Flakes Using the Discrete-Dipole Approximation. *Journal of Geophysical Research*, **114**, D07207.
- Ocaña, M., M. Morales, and C. Serna, 1995: The Growth Mechanism of  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  Ellipsoidal Particles in Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **171**, 85–91.

- Otter, R., G. und Honecker, 1996: *Atome–Moleküle–Kerne*, Vol. 2 Molekül- und Kernphysik. B. G. Teubner, Stuttgart.
- Otto, S., M. de Reus, T. Trautmann, A. Thomas, M. Wendisch, and S. Borrmann, 2007: Atmospheric Radiative Effects of an In Situ Measured Saharan Dust Plume and the Role of Large Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 4887–4903.
- Ozaki, M., S. Kratochvil, and E. Matijević, 1984: Formation of Monodispersed Spindle-Type Hematite Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **102 No. 1**, 146–151.
- Ozaki, M., N. Ookoshi, and E. Matijević, 1990: Preparation and Magnetic Properties of Uniform Hematite Platelets. *Journal of Colloid and Interface Science*, **137, No. 2**, 546–549.
- Ozaki, M., H. Suzuki, K. Takahashi, and E. Matijević, 1986: Reversible Ordered Agglomeration of Hematite Particles due to Weak Magnetic Interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **113 No. 1**, 76–80.
- Palik, E., 1985: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Orlando, FL.
- Patterson, E., 1981: Optical Properties of the Crustal Aerosol: Relation to Chemical and Physical Characteristics. *Journal of Geophysical Research*, **86, No. C4**, 3236–3246.
- Patterson, E., D. Gillette, and B. Stockton, 1977: Complex Index of Refraction Between 300 and 700 nm for Saharan Aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **82(21)**, 3153–3160.
- Petzold, A., K. Rasp, B. Weinzierl, M. Esselborn, T. Hamburger, A. Dörnbrack, K. Kandler, L. Schütz, P. Knippertz, M. Fiebig, and A. Virkkula, 2009: Saharan Dust Absorption and Refractive Index from Aircraft-Based Observations During SAMUM 2006. *Tellus*, **61B**, 118–130.
- Phadnis, M. and G. Carmichael, 2000: Numerical Investigation of the Influence of Mineral Dust on the Tropospheric Chemistry of East Asia. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **36**, 285–323.

- Prospero, J., P. Ginoux, T. O., S. Nicholson, and T. Gill, 2002: Environmental Characterization of Global Sources of Atmospheric Soil Dust Identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Absorbing Aerosol Product. *Reviews of Geophysics*, **40**, **1**, 1002.
- Purcell, E. and C. Pennypacker, 1973: Scattering and Absorption of Light by Non-spherical Dielectric Grains. *Astrophysical Journal*, **186**, 705–7141.
- Querry, M., 1985: *Optical Constants*. U.S. Army CRDEC, Contractor Report, Aberdeen Proving Ground, Md.
- Quirantes, A., F. Olmo, H. Lyamani, and L. Alados-Arboledas, 2008: Correction Factors for a Total Scatter/Backscatter Nephelometer. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **109**, 1496–1503.
- Reid, J., D. Westphal, J. Livingston, D. Savoie, H. Maring, H. Jonsson, D. Eleuterio, J. Kinney, and E. Reid, 2002: Dust Vertical Distribution in the Caribbean During the Puerto Rico Dust Experiment. *Geophysical Research Letters*, **29**, **No. 7**, 1151.
- Schladitz, A., T. Müller, N. Kaaden, A. Massling, K. Kandler, M. Ebert, S. Weinbruch, C. Deutscher, and A. Wiedensohler, 2009: In Situ Measurements of Optical Properties at Tinfou (Morocco) During the Saharan Mineral Dust Experiment SAMUM 2006. *Tellus*, **61B**, 64–78.
- Schnaiter, M., O. Schmid, A. Petzold, K. Klein, M. Andrae, G. Helas, A. Thielmann, M. Gimmler, O. Möhler, C. Linke, and U. Schurath, 2005: Measurement of Wavelength-Resolved Light Absorption by Aerosols Utilizing a UV-VIS Extinction Cell. *Aerosol Science and Technology*, **39**, 249–260.
- Schnaiter, M. and G. Wurm, 2002: Experiments on Light Scattering and Extinction by Small, Micrometer-Sized Aggregates of Spheres. *Applied Optics*, **41**, **No. 6**, 1175–1180.
- Schwertmann, U. and R. Cornell, 2000: *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.

- Seinfeld, J. and S. Pandis, 1998: *Atmospheric Chemistry and Physics – from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons Inc.
- Seisel, S., C. Börensen, R. Vogt, and R. Zellner, 2004: The Heterogeneous Reaction of HNO<sub>3</sub> on Mineral Dust and  $\gamma$ -Alumina Surfaces: A Combined Knudsen Cell and DRIFTS Study. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, **6**, 5498–5508.
- Sokolik, I. and O. Toon, 1996: Direct Radiative Forcing by Anthropogenic Airborne Mineral Aerosols. *Nature*, **381**, 681–683.
- , 1999: Incorporation of Mineralogical Composition into Models of the Radiative Properties of Mineral Aerosol from UV to IR Wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, **104**, No. 8, 9423–9444.
- Sokolik, I., O. Toon, and R. Bergstrom, 1998: Modeling the Radiative Characteristics of Airborne Mineral Aerosols at Infrared Wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, **103(D8)**, 8813–8826.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor, and H. Miller, 2007: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press; Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Stanelle, T., 2008: Wechselwirkungen von Mineralstaubpartikeln mit Thermodynamischen und Dynamischen Prozessen in der Atmosphäre über Westafrika. Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe.
- Sugimoto, T., A. Muramatsu, K. Sakata, and D. Shindo, 1993a: Characterization of Hematite Particles of Different Shapes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **158**, 420–428.
- Sugimoto, T. and K. Sakata, 1992: Preparation of Monodisperse Pseudocubic  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, **152**, No. 2, 587–590.
- Sugimoto, T., K. Sakata, and A. Muramatsu, 1993b: Formation Mechanism of Monodisperse Pseudocubic  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, **159**, 372–382.

- Tanré, D., J. Haywood, J. Pelon, J. Léon, B. Chatenet, P. Formenti, P. Francis, P. Goloub, E. Highwood, and G. Myhre, 2003: Measurement and Modeling of the Saharan Dust Radiative Impact: Overview of the Saharan Dust Experiment (SHADE). *Journal of Geophysical Research*, **108**, No. D18, 8574.
- Tegen, I. and I. Fung, 1995: Contribution to the Atmospheric Mineral Aerosol Load from Land Surface Modification. *Journal of Geophysical Research*, **100**, No. D9, 18 707–18 726.
- Tegen, I. and A. Lacis, 1996: Modeling of Particle Size Distribution and its Influence on the Radiative Properties of Mineral Dust Aerosol. *Journal of Geophysical Research*, **101**, No. D14, 19 237–19 244.
- TSI Inc., 1993: *Model 3934 SMPS (Scanning Mobility Particle Analyzer) Instruction Manual*.
- , 1997: *Model 3550/3560 Series, Integrating Nephelometer Instruction Manual*.
- , 2001: *Model 3321, Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Instruction Manual*.
- van de Hulst, H., 1981: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc.
- Vogel, B., C. Hoose, H. Vogel, and C. Kottmeier, 2006: A Model of Dust Transport Applied to the Dead Sea Area. *Meteorologische Zeitschrift*, **15**, No. 6, 611–624.
- Volz, F., 1973: Infrared Optical Constants of Ammonium Sulfate, Sahara Dust, Volcanic Pumice, and Flyash. *Applied Optics*, **12**, No. 3, 564–668.
- Washington, R., M. Todd, G. Lizcano, I. Tegen, C. Flamant, I. Koren, P. Ginoux, S. Engelstaedter, C. Bristow, C. Zender, A. Goudie, and A. Warren, 2006: Links Between Topography, Wind, Deflation, Lakes and Dust: The Case of the Bodélé Depression, Chad. *Geophysical Research Letters*, **33**, L09401.
- Weaver, C., P. Ginoux, N. Hsu, M. Chou, and J. Joiner, 2002: Radiative Forcing of Saharan Dust: GOCART Model Simulations Compared with ERBE Data. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **59**, 736–747.

Willeke, K. and P. Baron, 1993: *Aerosol Measurement – Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Wurzler, S., T. Reisin, and Z. Levin, 2000: Modification of Mineral Dust Particles by Cloud Processing and Subsequent Effects on Drop Size Distributions. *Journal of Geophysical Research*, **105(D4)**, 4501–4512.

Zakharova, N. and M. Mishchenko, 2000: Scattering Properties of Needlelike and Platelike Ice Spheroids with Moderate Size Parameters. *Applied Optics*, **39, No. 27**, 5052–5057.

# Danke!

Nun ist es Zeit, all jenen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben, auch denen, die ich vergesse zu erwähnen. Die Atmosphäre am Institut war im wahrsten Sinne des Wortes sehr angenehm, das hat sich seit meiner Zeit als Diplomandin nicht geändert.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Kottmeier für die Übernahme des Referats gegenüber der Universität Karlsruhe und für die hilfreichen Korrekturen.

Bei meinem Korreferenten Prof. Leisner bedanke ich mich für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die konstruktive Kritik.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Martin Schnaiter und Claudia Linke. Beide standen mir sehr engagiert zur Seite, hatten immer ein offenes Ohr und ich habe viele fruchtbare Diskussionen mit ihnen geführt. Die gute Stimmung während der Messkampagnen wird mir besonders in Erinnerung bleiben.

Peter „der Meister hat gesprochen und entfernt sich jetzt aus dem Labor“ Weidler fertigte die Hämatitpseudokuben an und hat mich bei der Herstellung der anderen Hämatitpartikel sehr unterstützt. Ich danke ihm, dass er trotz seines Auslandsaufenthaltes jederzeit erreichbar war. An dieser Stelle bedanke ich mich bei Katja Emmerich dafür, dass ich die Labore und Geräte am Institut für Funktionelle Grenzflächen nutzen durfte. Sie, Andreas, Kerstin und Annett haben mir tatkräftig weitergeholfen und mir die vielen Stunden im Labor angenehm gemacht. Frank Kirschhöfer, Frank Friedrich und Günter Beuchle (ITC) danke ich für das Gefrier-trocknen beziehungsweise für das Mikroskopieren der Partikel.

Die Mikroskopanalysen der Mineralstaubproben wurden am Institut für Angewand-

## *Dank*

---

te Geowissenschaften der TU Darmstadt von Konrad Kandler und Simon Jäckel durchgeführt. Konrad Kandler wurde nicht müde, mich geduldig in die Geheimnisse der Mineralstaubmikroskopie einzuweihen.

Ottmar Möhler danke ich für das Bereitstellen der Auswerteprogramme für die Größenverteilungen.

Harald Saathoff, Helmut Bunz, Monika Niemand und Robert Wagner danke ich wieder einmal für das Badmintontraining.

Dank dem deutschen Ingenieur Steffen Vogt, der Fachkompetenz im Karohemd, kann ich nun auf ein Sammelsurium an Lebensweisheiten zurückgreifen.

Steffen Vogt, Rainer Buschbacher, Tomasz Chudy, Olga Dombrowski, Meinhard Koyro und Georg „Schorsch“ Scheurig standen mir stets für Reparaturen und Installationen aller Art zur Seite, was einen besonderen Dank verdient.

Mit Olga Dombrowski habe ich mir sehr gerne das Büro geteilt. Danke für die schöne Zeit im „grünsten“ Büro des Instituts.

Links herum oder rechts herum, jede Woche die gleiche Frage. Sofern Andreas Co-mouth und Jens Nadolny ihre Sportsachen nicht vergessen hatten (...), joggtten wir zu viert mit Monika Niemand am Zaun des Forschungszentrums entlang. Immer schön den Betriebsausweis einstecken! Ich werde unsere Läufe sehr vermissen.

Ich möchte mich auch bei den anderen Kollegen bedanken, die mit ihrer herzlichen und offenen Art für gute Stimmung und lustige Kaffeepausen gesorgt haben. Stellvertretend seien hier Stefan Benz, Caroline Oehm, Daniel Rzesanke, Christiane Wender, Maren Brinkmann, Susanne Bolz und Betty Kranz genannt.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung.

Jochen Wüst danke ich von Herzen für das allabendliche Zuhören, die LaTeX-Nothilfe, das Korrekturlesen, die liebevolle moralische Unterstützung, ..., ... .