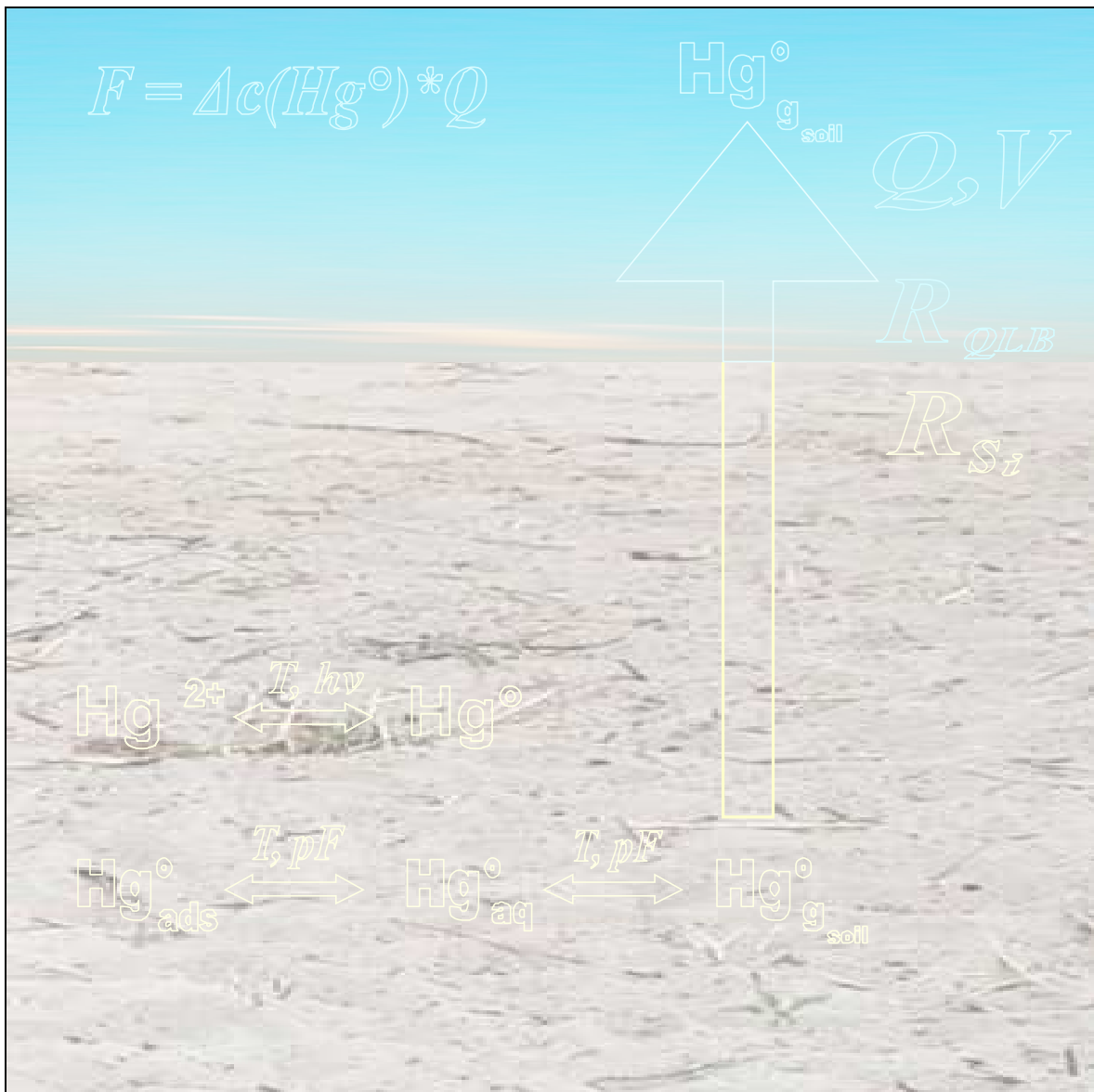


# Aufklärung der Kinetik des Boden-Luft-Transfers von Hg anhand ausgewählter Umweltparameter



Vom Fachbereich IV Umweltwissenschaften / Institut für Ökologie und  
Umweltchemie der Universität Lüneburg als Dissertation angenommene Arbeit



# **Aufklärung der Kinetik des Boden-Luft-Transfers von Hg anhand ausgewählter Umweltparameter**

Vom Fachbereich IV Umweltwissenschaften / Institut für Ökologie und Umweltchemie der  
Universität Lüneburg als Dissertation angenommene Arbeit

Enno Bahlmann  
Davidstrasse 3  
20359 Hamburg

Lüneburg den 12.10.2004



---

Kurzzusammenfassung

abstract

1	Einleitung und Zielstellung .....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	5
2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften des Hg und ihre Bedeutung für das Umweltverhalten .....	5
2.1.1	Elementares Quecksilber (Hg <sup>0</sup> ) .....	6
2.1.2	Hg(I)-Verbindungen .....	7
2.1.3	Hg(II)-Verbindungen .....	8
2.1.4	Photochemische Reaktionen ausgewählter Hg-Verbindungen.....	9
2.1.4.1	Organische Quecksilberverbindungen .....	10
2.1.5	Physikalische Eigenschaften .....	10
2.2	Quecksilber in der Umwelt .....	12
2.2.1	Anthropogene und natürliche Emissionen .....	14
2.2.2	Hg in der Atmosphäre .....	18
2.2.3	Böden und Sedimente .....	19
2.2.3.1	Speziation und Verhalten des Hg in Böden .....	21
2.3	Austauschprozesse.....	29
2.3.1	Methoden zur Quantifizierung von Austauschprozessen.....	30
2.3.2	Theoretische Grundlagen zur Beschreibung von Transport und Austauschprozessen.....	33
2.3.2.1	Transport durch die quasilaminare Grenzschicht .....	39
2.3.2.2	Transportprozesse in der Bodenluft.....	39
2.3.3	Einfluss einzelner Parameter auf die Hg-Emission aus Böden.....	45
2.3.3.1	Wind, Luftbewegungen .....	45
2.3.3.2	Verteilung und Speziation im Boden.....	45
2.3.3.3	Bodentemperatur .....	46

---

2.3.3.4	Lichteinstrahlung .....	49
2.3.3.5	Bodenfeuchtigkeit .....	51
3	Versuchsaufbau und experimenteller Teil .....	56
3.1	Angewandte analytische Methoden.....	56
3.1.1	Bestimmung des Quecksilbers und seiner Spezies in Böden .....	56
3.1.1.1	Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes nach Königswasseraufschluss .....	57
3.1.1.2	Untersuchungen zur Bestimmung der volatilen Hg-Fraktion in Böden .....	58
3.1.2	Weitere Methoden zur Charakterisierung der Böden .....	63
3.1.2.1	Bestimmung des pH-Wertes.....	63
3.1.2.2	Bestimmung des TOC .....	63
3.1.3	Im Flusskammersystem eingesetzte Methoden .....	64
3.1.3.1	Bestimmung des gasförmigen Quecksilbers in der Luft .....	64
3.1.3.2	Bestimmung des TGM in der Bodenluft.....	67
3.1.3.3	Bestimmung des CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> O-Gehaltes in Luft.....	68
3.2	Das Laborflusskammersystem .....	71
3.2.1	Anforderungen an das Flusskammersystem .....	71
3.2.2	Aufbau des Flusskammersystems.....	73
3.2.2.1	Ausführung der Flusskammern .....	73
3.2.2.2	Testgasversorgung .....	75
3.2.2.3	Sonnenlichtsimulation.....	77
3.2.2.4	Analytische Einheit und Messdatenerfassung .....	78
3.2.2.5	Temperaturmessung .....	78
3.2.2.6	Gasflussrate .....	79
3.2.2.7	Bestimmung der Strahlungsintensität und Aufnahme der Spektren .....	79
3.3	Flusskammersystem für Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit .....	80

---

3.3.1	Durchführung der Flusskammermessungen .....	82
3.3.1.1	Vorbereitung der Messungen.....	82
3.3.2	Bestimmung der Kammerblindwerte .....	83
3.3.3	Beispiel einer Flusskammermessung .....	84
3.4	Charakterisierung der untersuchten Bodenproben .....	93
4	Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Die thermisch kontrollierte Hg-Emission .....	97
4.1	Flusskonstanz und Einfluss der Bodenschichtdicke .....	97
4.2	Untersuchungen zum Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf den Hg-Emissionsfluss .....	99
4.2.1	Vorüberlegungen .....	99
4.2.2	Versuchsdurchführung und verwendete Daten.....	101
4.2.3	Ergebnisse .....	103
4.2.3.1	Verhalten der Bodenluftkonzentration.....	103
4.2.3.2	Einfluss der Gasflussrate und Ventilatorspannung .....	104
4.2.3.3	Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte.....	110
4.3	Einfluss der Bodenfeuchtigkeit.....	120
4.3.1	Versuchsdurchführung.....	120
4.3.2	Ergebnisse .....	122
4.4	Untersuchungen zum Einfluss der Bodentemperatur auf die Hg-Emission .....	133
4.4.1	Versuchsdurchführung.....	134
4.4.2	Ergebnisse .....	136
4.4.2.1	Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie.....	137
4.4.2.2	Temperaturabhängigkeit und Lichteinstrahlung.....	142
4.4.2.3	Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die scheinbare Aktivierungsenergie. ....	145

---

4.4.3	Hg-Gehalt und Bodentextur.....	150
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Kinetik der thermisch kontrollierten Hg-Emission .....	159
5	Ergebnisse und Diskussion Teil II: Einfluss der Lichteinstrahlung.....	167
5.1	Überblick über die Ergebnisse.....	167
5.2	Temperaturabhängigkeit des lichtinduzierten Flusses.....	168
5.3	zeitliche Variabilität.....	173
5.4	Abhängigkeit von der Hg-Konzentration .....	174
5.5	Bodenfeuchtigkeit .....	176
5.6	Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich .....	177
5.7	Abhängigkeit von der Strahlungsintensität .....	184
5.8	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Kinetik der lichtinduzierten Hg-Emission .....	185
6	Zusammenfassung aus Ausblick.....	188
7	Literaturverzeichnis .....	192
8	Anhang .....	215
8.1	Abkürzungen und Formelzeichen.....	215
8.2	Abbildungsverzeichnis.....	218
8.3	Tabellenverzeichnis.....	222
	Danksagung .....	224



---

## Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kinetik der Hg-Emission aus Böden und die Bedeutung der nach heutigem Wissenstand relevanten Umweltparameter, i.e. der Hg-Substratkonzentration, der Bodentemperatur, der Bodenfeuchtigkeit, der Lichteinstrahlung und der atmosphärischen Turbulenz, aufzuklären. Hierfür wurde ein Laborflusssystem entwickelt und aufgebaut, mit dem sich der Einfluss dieser Parameter auf die Hg-Emission unter kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen im Labor untersuchen ließ. Mit dieser Arbeit wird die erste systematische Untersuchung aller nach heutigem Wissensstand relevanten Umweltparameter vorgelegt, bei der auch die gegenseitige Wechselwirkung der einzelnen Parameter erfasst und eingehend untersucht werden konnte.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Emission von Hg aus Böden durch zwei unterschiedliche Mechanismen, einen thermischen und einen lichtinduzierten, kontrolliert wird.

Die thermisch kontrollierte Emission folgt einer Kinetik quasi nullter Ordnung. Der Mechanismus lässt sich durch ein klassisches Phasengleichgewicht des Hg<sup>0</sup> zwischen der Bodenmatrix und der Gasphase beschreiben, wobei sich die Bodenfeuchtigkeit über den die Bodenmatrix umschließenden Wasserfilm auf die Kinetik der Phasenreaktion auswirkt. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit lässt sich über die Wasserspannung erklären. Sie wirkt sich über die Schichtdicke des Wasserfilms und die Oberflächenspannung auf die Geschwindigkeit der Phasenreaktion und die Lage des Phasengleichgewichtes aus.

Der zweite Freisetzungsmechanismus basiert auf einer unspezifischen photochemischen Reduktion von Hg-Huminstoffkomplexen zu Hg<sup>0</sup>. Der wahrscheinlichste Mechanismus ist dabei die Reduktion eines Hg-Huminstoffkomplexes. Für die photochemische Reduktion des Hg konnte ein verallgemeinertes solares Wirkungsgradspektrum abgeleitet werden, welches zusammen mit der hier gefundenen Konzentrationsabhängigkeit eine wesentliche Grundlage zur Quantifizierung dieses Mechanismus bildet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in ein Modell eingeflossen, welches in Kombination mit Freilandmessungen einen wichtigen Beitrag zur Quantifizierung der Hg-Emission aus Böden auf lokaler, regionaler und globaler Ebene liefern kann.

---

## abstract

The overall objective of this study was to elucidate the kinetics of mercury soil – atmosphere exchange and to clarify the effect of major environmental variables on the emission of mercury from soils. For this study a laboratory flux chamber system was developed, which allows for simulation and precise control of soil temperature, soil moisture light radiation and atmospheric turbulence which are known to have an overall strong effect on mercury emissions from soils

The emission of mercury from soils is controlled both by a thermal and a photochemical mechanism.

The results of this work reinforce the hypothesis that the thermal controlled emission of mercury is driven by the interfacial equilibrium of  $Hg^0$  between the soil matrix and the soil gas phase. The effect of soil temperature, soil texture and total mercury concentration in the soils can be expressed in terms of the Arrhenius equation, which is in agreement with the underlying assumptions of the Freundlich Isotherm.

Soil moisture has an overall strong effect on the emission of mercury from soils, which is explained in terms of the soil moisture tension. This provides the first well founded hypothesis for the observed decrease of mercury emission fluxes over dry soils.

The light induced emission of mercury from soils shows a strong spectral response in the UV-B and is independent of the soil temperature. This reveal clear evidence for photolytical reduction of divalent mercury species at the soil surface. The most probable mechanism includes the reduction of humic bound mercury species.

The results of this work have been incorporated into a one-dimensional simulation model, which may provide a cornerstone in up scaling fluxes derived from field measurements and thus in improving estimations of emissions from naturally surfaces on local, global and regional scales.

---

## 1 Einleitung und Zielstellung

Quecksilber gilt heute als globaler Umweltschadstoff und wird in vielen Konventionen zum Schutz der Umwelt als prioritärer Schadstoff aufgeführt. Obwohl die Toxizität des Quecksilbers seit langem bekannt ist, kam es erst nach der ersten großen Vergiftungskatastrophe in Minimata zu umwelt- und gesundheitspolitischen Konsequenzen. 1956 kam es auf der japanischen Insel Kyushu an der Minimatabucht zu einer bis dahin unbekanntem Erkrankung des Nervensystems der Bewohner, die bei mehr als 100 der betroffenen zum Tode geführt hat und bei vielen weiteren zu bleibenden Schädigungen geführt hat. Es handelte sich bei dieser Erkrankung eine Vergiftung durch Methylquecksilber. Es stammte aus den Abwässern einer chemischen Fabrik, die von 1932 bis 1986 mehr als 80 t Quecksilber als  $\text{HgSO}_4$  mit Abwässern aus der Acetaldehydproduktion ins Meer geleitet hat. Durch biologische Umwandlungsprozesse hat sich daraus Methylquecksilber gebildet, welches sich schließlich in Fischen einem Hauptnahrungsmittel der Bevölkerung angereichert hatte.

1971/72 folgte ein weiteres schweres Unglück im Irak. Nach dem Verzehr von mit Quecksilber gebeiztem Saatgut erkrankten dort über 6500 Menschen und es wurden 459 Todesfälle registriert.

In den 60er und 70er Jahren wurden erstmalig auch stark erhöhte Quecksilberkonzentrationen in Fischen aus entlegenen Ökosystemen, in die kein direkter Eintrag von Quecksilber erfolgte, beobachtet. Untersuchungen in Skandinavien (Hakanson et al. 1988, Verta et al., 1990), in kanadischen Seen (Mc Murtry 1989) in den Großen Seen Nordamerikas (Lathrop et al. 1989) haben gezeigt dass die Hg-Konzentration in Fischen in einer Vielzahl von Seen den von der Weltgesundheitsorganisation festgesetzten Richtwert von 0,5 mg Hg/kg Trockensubstanz überschreitet. Eine ähnlich bedenkliche Anreicherung von Quecksilber in der Nahrungskette wurde auch in der marinen Umwelt festgestellt. Diese Befunde hatten intensive Studien zur Aufklärung der Transformations- und Transportmechanismen auf lokaler, regionaler und globaler Ebene zur Folge, die wesentlich zu unserem heutigen Verständnis des Umweltverhaltens dieses Elementes beigetragen haben. Es konnte gezeigt werden, dass elementares Quecksilber aufgrund seines hohen Dampfdrucks weiträumig über die Atmosphäre verteilt wird, bevor es nach Transformation zu partikulär

gebundenen oder oxidieren wasserlöslichen Spezies auf der Erdoberfläche deponiert wird. Für das Umweltverhalten des Quecksilbers ist somit nicht nur der direkte Eintrag in die Umwelt -ein Problem, dass heute in vielen Schwellenländern und Entwicklungsländern akut ist, in denen Quecksilber bei der Goldgewinnung eingesetzt wird-, sondern auch der diffuse Eintrag über die Atmosphäre und die nachfolgenden Transformations- und Transportprozesse in den Ökosystemen von fundamentaler Bedeutung.

Modellrechnungen für die schwedischen Seengebiete haben gezeigt, dass ein Rückgang der mittleren atmosphärischen Hg-Konzentration von derzeit etwa  $1,6 \text{ ng/m}^3$  auf  $1,3 \text{ ng/m}^3$  notwendig ist, um den Status Quo zu halten, d.h. eine Verschlechterung der gegenwärtigen Belastungssituation, zu unterbinden und ein Rückgang auf etwa  $0,9 \text{ ng/m}^3$  notwendig wäre, um mittelfristig eine Entlastung der betroffenen Ökosysteme zu erreichen.

Im Gegensatz zu allen anderen Schwermetallen existieren für Quecksilber nicht nur anthropogene, sondern auch bedeutsame natürliche bzw. quasinatürliche Emissionsquellen. Quecksilber wird bei der Gesteinsverwitterung und durch Vulkane und andere geothermale Quellen in die Atmosphäre emittiert. Quecksilber, dass auf der Erdoberfläche deponiert wird kann in Abhängigkeit von den biogeochemischen Randbedingungen zu einem Teil wieder in die Atmosphäre emittiert werden. Da das auf der Erdoberfläche deponierte Quecksilber zunächst sehr effektiv in den obersten Bodenschichten gespeichert wird, besteht die Möglichkeit, dass die anthropogenen Emissionen zu langfristigen Änderungen des natürlichen biogeochemischen Quecksilberkreislaufs führt. Die Tatsache, dass Quecksilber über die Bildung flüchtiger Verbindungen in hohem Maße remobilisiert werden kann, bedeutet auch, dass es für dieses Element in der Umwelt nur wenige langfristige Senken gibt und sich die Quecksilberbelastung auch nach Reduktion der anthropogenen Emissionen nur langsam reduziert. Auf globaler Ebene wird die Emission von Hg aus Ozeanen heute auf 800 – 2400 t/a (Mason 1994, Lamborg, 2002) und aus terrestrischen Ökosystemen auf 700 t/a (Nriagu 1989) angegeben bis 2100 t/a (Bergan, 2001) geschätzt. Der Anteil der natürlichen Emissionen beträgt etwa 30 –60 % der gesamten Emissionen, die zur Zeit auf 5000 – 6000 t/a geschätzt werden. Unter Berücksichtigung aller Quellen ergibt sich für die Hg Emission aus diffusen Flächenquellen eine Spanne 700 – 12000 t/a (Ebinghaus et al. 1995). Im Gegensatz zu den anthropogenen Emissionen lassen sich diese Emissionen kaum kontrollieren. Einer besseren Abschätzung der Emission aus diffusen Quellen kommt daher eine zentrale Bedeutung zu, sowohl für ein besseres Verständnis des

---

globalen Quecksilberkreislaufes, wie auch für die zukünftige Bewertung anthropogener Quecksilberemissionen und der Entwicklung von Belastungsszenarien.

Die Emission von Quecksilber aus Böden und Gesteinen mit geogen erhöhten Quecksilbergehalten ( $> 1,0 \mu\text{g/g}$ ) ist seit langem bekannt (Kothny, 1973) und wurde als Indikator für Erzlagerstätten, insbesondere von Zink, Blei und Silber genutzt (McCarthy, 1972). Anfang bis Mitte der 90er Jahre haben unabhängige Messungen an gering belasteten Hintergrundböden gezeigt, dass auch diese unter bestimmten Umweltbedingungen Quecksilber in die Atmosphäre emittieren können (Xiao 1991, Poissant & Casimir 1998, Carpi & Lindberg 1998). Begleitet von methodischen Fortschritten, wie der Entwicklung automatisierter zeitlich hochaufgelöster Analyseverfahren, der Entwicklung und Anpassung von Flusskammern für Labor- und Freilandmessungen sowie mikrometeorologischen Methoden, wurden zahlreiche weiterführende Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt, die darauf hinweisen das die Emissionen aus terrestrischen Ökosystemen bisher erheblich unterschätzt wurden. Quecksilberflussmessungen die in Nevada an drei verschiedenen Standorten über Böden und Ausgangsgesteinen mit natürlich erhöhten Quecksilberkonzentrationen und an drei gering belasteten Standorten durchgeführt wurden, weisen darauf hin, dass die Quecksilberemissionen um 1 – 5 Größenordnungen höher sein können, als bisher für diese geologischen Formationen angenommen wurde (Gustin et al., 2000). Die Hg-Emissionen aus Böden sind mit dem Hg-Gehalt der Böden (Gustin, et al. 1998B) und der Bodentemperatur (Lindberg et al., 1979, 1995) positiv korreliert. Als weitere wichtige Einflussgrößen wurden die Sonneneinstrahlung (Carpi & Lindberg, 1997, Gustin et al. 2002), Niederschlag bzw. Bodenfeuchtigkeit (Lindberg et al., 1999), sowie die atmosphärische Turbulenz (Poissant et al., 1999) identifiziert.

Obwohl die wichtigsten Umweltparameter, die sich auf die Hg-Emission aus Böden auswirken, identifiziert werden konnten, ist eine fundierte Abschätzung der Hg-Emissionen bis heute nicht möglich, weil wenig über die Mechanismen und Prozesse, die die Hg-Emission kontrollieren, bekannt ist. Auch die gegenseitige Abhängigkeit der einzelnen Parameter ist eine bis heute weitgehend ungelöste Frage.

Das primäre Ziel dieser Arbeit besteht darin, diese Mechanismen und Prozesse aufzuklären und belastbare kinetische Daten über den Einfluss ausgewählter Umweltparameter auf die Emission von Hg aus Böden zu gewinnen. Im Einzelnen sollen der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit, der Bodentemperatur, der Sonneneinstrahlung sowie

der atmosphärischen Transferparameter untersucht werden, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den beiden erstgenannten liegt. Das Verständnis des Einflusses der atmosphärischen Transferparameter ist von grundlegender Bedeutung um aus den Emissionsflüssen Aussagen über die Kinetik der bodenseitigen Prozesse i.e. die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen und die Phasenverteilung des  $\text{Hg}^0$ , abzuleiten. Aus der Aufgabenstellung ergibt sich die Notwendigkeit, die Untersuchungen unter kontrollierbaren und reproduzierbaren Bedingungen im Labor durchzuführen. Hierzu wurden Flusskammermessungen mit einem neu entwickeltem Flusskammersystem durchgeführt, welches es erlaubt, die wesentlichen Einflussparameter zu simulieren. Darüber hinaus erfordert die Aufgabenstellung jeweils auch die Applikation und Entwicklung von, den einzelnen Fragestellungen angepassten, analytischen Methoden, sowie aufgrund der Komplexität der Fragestellung die Entwicklung von Simulationsmodellen.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Hg und ihre Bedeutung für das Umweltverhalten

Das Verhalten des Quecksilbers in der Umwelt ist gekennzeichnet durch:

1. eine mittlere atmosphärische Verweilzeit des elementaren Quecksilbers von 0,5 bis 2 Jahren, die eine globale Verteilung dieses Elements über die Atmosphäre ermöglicht,
2. die hohe Flüchtigkeit des  $\text{Hg}^0$  und des Dimethylquecksilbers, die den partiellen Übergang in die Gasphase und damit deren Emission bzw. Remission aus Oberflächen ermöglicht,
3. die reichhaltige Komplexchemie des  $\text{Hg}^{2+}$ , welche die Speziation und das Verhalten des  $\text{Hg}^{2+}$  in der terrestrischen und marinen Umwelt bestimmt,
4. die Bildung methylierter Quecksilberspezies durch biotische und abiotische Prozesse, aus der das hohe ökotoxikologische Gefährdungspotential resultiert.

Quecksilber (Hg von lat. Hydragyrum = flüssiges Silber), (Ordnungszahl 80, Dichte:  $13,534 \text{ g/cm}^3$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) bildet ein natürliches Gemisch aus sieben stabilen Isotopen und hat eine Molmasse von 200,59. Aufgrund seiner Stellung in der Nebengruppe 2B des Periodensystems wird es im Allgemeinen zu den Übergangsmetallen gerechnet (Holleman & Wiberg, 1995). Abweichend hiervon wird die Nebengruppe 2B von Cotton & Wilkinson (1985) zu den Hauptgruppenelementen gerechnet, weil die Elemente dieser Gruppe im Gegensatz zu den "anderen" Übergangsmetallen in ihren Verbindungen aufgrund der vollaufgefüllten D-Schale keine D-Elektronen bereitstellen können und dementsprechend nur in den Oxidationsstufen 0, +1 und +2 auftreten.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> In einigen Amalgamen kann Hg auch negativ geladen sein. In der neueren Literatur werden zudem Quecksilberhydride beschrieben, in denen das Hg negativ geladen ist. Darüber hinaus werden in der Literatur Hg Verbindungen mit nicht ganzzahligen Oxidationszahlen beschrieben und es gibt Hinweise auf die Existenz eines kurzlebigen Komplexes in dem das Hg in der Oxidationsstufe +III auftritt (Cotton & Wilkinson, 1985; Holleman & Wiberg, 1995).

---

Quecksilber weist eine Reihe ungewöhnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften auf.

- Es ist als einziges Metall bei Raumtemperatur flüssig. Es schmilzt bei  $-38,8^{\circ}\text{C}$  und siedet bei  $356,7^{\circ}\text{C}$ .
- Daraus resultiert ein bemerkenswert hoher Dampfdruck von  $0,16\text{ Pa}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Dem entspricht in der Luft eine Sättigungskonzentration von etwa  $15\text{ mg/m}^3$ .
- Es besitzt ein außergewöhnlich hohes Ionisierungspotential. Die 1. Ionisierungsenthalpie ( $1006\text{ kJ /Mol}$ ) ist mit der des Radons ( $1038\text{ kJ /Mol}$ ) vergleichbar.
- Es ist außergewöhnlich edel. Das Standardpotential  $\text{Hg}^{\circ}/\text{Hg}^{2+}$  beträgt  $+0,85\text{ V}$ .

Diese ungewöhnlichen Eigenschaften ergeben sich aus dem Aufbau der Elektronenhülle. Quecksilber besitzt eine abgeschlossene Elektronenhülle ( $5D10\ 6S2$ ). Das bindende  $6s$  Elektronenpaar wird von der  $4f$ -Schale aufgrund der Lanthanidenkontraktion nur relativ schlecht gegen den Kern abgeschirmt. Dies erklärt das hohe Ionisierungspotential des Hg und den so genannten Effekt des inerten Elektronenpaares, nämlich den außergewöhnlich edlen Charakter des Hg und seine niedrige Verdampfungsenthalpie (Cotton & Wilkinson, 1985).

### 2.1.1 Elementares Quecksilber ( $\text{Hg}^{\circ}$ )

Die einzigen Reaktionen, die elementares Quecksilber unter Umweltbedingungen eingehen kann, sind Oxidationsreaktionen. Mit den meisten natürlich vorkommenden Oxidantien reagiert elementares Quecksilber wegen seines hohen Normalpotentials ( $\text{Hg}^{\circ}/\text{Hg}^{2+} +0,85\text{V}$ ) und seiner geringen Affinität gegenüber sauerstoffhaltigen Liganden nur sehr langsam. Es ist gegenüber Luftsauerstoff, Wasser und verdünnten nichtoxidierenden Säuren nahezu inert und wird auch von in Wasser gelöstem Sauerstoff nur sehr langsam oxidiert.

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und des hohen Dampfdrucks wird die Verweildauer des  $\text{Hg}^{\circ}$  in der Atmosphäre durch seine Oxidation zu zweiwertigen Hg-Spezies bestimmt. Als wichtigster atmosphärischer Oxidationsmechanismus gilt die Oxidation durch Ozon, die sowohl in der Gasphase, wie auch in der wässrigen Phase abläuft, wobei letztere quantitativ bedeutsamer ist (Pleijl & Munthe, 1995; Hall, 1995). Aus der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde für  $\text{Hg}^{\circ}$  eine mittlere



---

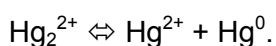
atmosphärische Verweildauer von 1,3 Jahren berechnet. Eine weitere potentiell wichtige Oxidationsreaktion in der Atmosphäre ist die Oxidation durch OH-Radikale. Die Kinetik dieser Reaktion wurde vor kurzem intensiv untersucht und aus der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion eine deutlich kürzere mittlere atmosphärische Verweildauer von 4 - 7 Monaten für  $\text{Hg}^0$  abgeschätzt (Sommar et al., 2001).

Während des arktischen und antarktischen Frühlings treten so genannte MDEs (Mercury Depletion Events), d.h. plötzliche Rückgänge der atmosphärischen Hg-Konzentration häufig bis unter die Nachweisgrenze, auf, die mit dem Rückgang des atmosphärischen Ozons korreliert sind. Es wird vermutet, dass das atmosphärische  $\text{Hg}^0$  hierbei durch reaktive Halogenverbindungen, insbesondere BrO-Radikale, in einer schnellen Reaktion oxidiert und anschließend deponiert wird. (Schroeder & Barrie 1998. Eine ausführliche Diskussion des vermuteten Reaktionsmechanismus findet sich bei Temme (2003). Es gibt Hinweise darauf, dass dieser, oder ein ähnlicher Reaktionsmechanismus auch in tropischen Breiten von Bedeutung ist (Mason et al. 2001), wobei die Reaktion hier durch die Verfügbarkeit reaktiver Halogenverbindungen limitiert ist.

Mit anderen Nichtmetallen wie den Halogenen, Schwefel, Phosphor oder Selen reagiert Quecksilber schon bei Raumtemperatur. Mit fast allen Metallen, ausgenommen einige Übergangsmetalle wie Fe, Co Mn, Mo und W, bildet Quecksilber metallische Lösungen, so genannte Amalgame (Holleman & Wiberg, 1995). Die Amalgamierung des Quecksilbers durch Gold wird analytisch zur Anreicherung von Quecksilber aus der Gasphase ausgenutzt. Das Hg lässt sich aus dem gebildeten Amalgam thermisch bei Temperaturen oberhalb von etwa 600°C freisetzen.

### 2.1.2 Hg(I)-Verbindungen

Das Hg(I)-Ion besitzt keine stabile Elektronenkonfiguration und tritt ausschließlich in der Form seines Dimers  $\text{Hg}_2^{2+}$  auf, in dem eine echte Hg-Hg Bindung vorliegt. Dieses Dimer unterliegt der Disproportionierung gemäß:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt unter Umweltbedingungen naturgemäß sehr weit rechts, da  $\text{Hg}^0$  durch Verflüchtigung aus dem Gleichgewicht entfernt wird und das Hg(II)-Ion in der Regel stabile Komplexe bildet. Hg(I)-Verbindungen sind mit Ausnahme einiger sehr schwer löslicher Verbindungen, wie zum Beispiel den Halogeniden, nur mäßig stabil. Es wird daher allgemein angenommen, dass in der Umwelt fast ausschließlich  $\text{Hg}^0$  und

---

Hg(II) existieren (Kaiser & Tölg, 1980). Bisher konnten Hg(I)-Verbindungen in der Umwelt nur in Hg-Erzen nachgewiesen werden (Wallschläger 1996).

### 2.1.3 Hg(II)-Verbindungen

Die meisten divalenten Verbindungen des Hg besitzen einen überwiegend kovalenten Charakter. Hierzu zählen die Oxide, Hydroxide, Halogenide und die Schwefelverbindungen. Sie lösen sich in Wasser als komplexe Verbindungen oder sind schwer löslich wie zum Beispiel HgS, das ein Löslichkeitsprodukt von nur  $10^{-54} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  besitzt (Hollemann & Wiberg, 1995) und damit zu den am schwersten löslichen Verbindungen zählt.

Die Verbindungen mit stark elektronegativen Anionen wie Fluorid, Nitrat oder Chlorat besitzen einen merklichen Salzcharakter. Sie dissoziieren und hydrolysieren in wässriger Lösung, wenn sie nicht durch Zugabe von Säure stabilisiert werden.

Das  $\text{Hg}^{2+}$ -Kation und das  $\text{MeHg}^+$ -Kation zeigen beide eine ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung. Das  $\text{Hg}^{2+}$ -Kation bildet in der Regel zwei- oder vierfach koordinierte Komplexe, die linear oder tetraedisch gebaut sind. Besonders in den zweifach koordinierten Komplexen besitzen die Hg-Ligand-Bindungen einen ausgeprägt kovalenten Charakter (Cotton & Wilkinson, 1985). Die Komplexe des  $\text{Hg}^{2+}$  mit divalenten Liganden wie  $\text{S}^{2-}$  oder  $\text{O}^{2-}$  besitzen eine polymere Struktur und sind daher vergleichsweise schwer löslich und schwer flüchtig. Die analogen Komplexe des  $\text{MeHg}^+$  sind aufgrund der bereits vorhandenen C-Hg-Bindung monomer und daher besser löslich. Aus diesem Grund kann sich  $\text{MeHg}^+$  im Unterschied zum  $\text{Hg}^{2+}$ , welches in biologischen Systemen durch schwefelhaltige Liganden fixiert wird, in der Nahrungskette anreichern, woraus letztlich auch das hohe ökotoxikologische Potential des  $\text{MeHg}$  resultiert. Die Komplexe des  $\text{Hg}^{2+}$  mit einzähnigen Liganden sind ebenfalls monomer (Carty & Taylor, 1976; in Cotton & Wilkinson, 1985).

Das  $\text{Hg}^{2+}$ -Kation und das  $\text{MeHg}$ -Kation zählen jeweils zu den „weichen“ Lewis-Säuren. Nach der HSAB Theorie (Pearson, 1963) bilden sie daher bevorzugt mit weichen Lewis Basen stabile Komplexe. Dies wird exemplarisch durch einige ausgewählte Komplexbildungskonstanten in Tabelle 1 verdeutlicht. Die ersten fünf Zeilen zeigen, dass die Stabilität der Hg- Komplexe mit zunehmender Weichheit des Liganden zunimmt. Aus den nächsten beiden Zeilen ergibt sich, dass diese Tendenz analog auch für das  $\text{MeHg}^+$ -Kation gilt. Die Stabilitätskonstanten für Cystein und dessen Sauerstoffanalogon Serin

und einem aquatische Huminstoff belegen, dass sich diese Tendenz auch bei biologisch und ökologisch relevanten Liganden fortsetzt. Die letzten drei Zeilen zeigen schließlich, dass Hg eine um Größenordnungen höhere Affinität zum aquatischen DOC besitzt, als andere umweltrelevante Schwermetalle. Wie sich aus der Tabelle ableiten lässt, wird die Speziation des Hg in natürlichen Systemen und damit auch die Mobilität und Verfügbarkeit durch die Art der vorliegenden Liganden determiniert, wobei den schwefelhaltigen Komplexen aufgrund ihrer hohen Stabilität eine herausragende Bedeutung zukommt. Obwohl die Natur der Hg-Huminstoffkomplexe bis heute nicht eindeutig geklärt ist, wird allgemein davon ausgegangen, dass die Bindung des Hg an Huminstoffe primär über sulfhydrylhaltige Gruppen erfolgt. Hierfür sprechen unter anderem die hohen Komplexbildungskonstanten (Wallschläger, 1996).

**Tabelle 1: Stabilitätskonstanten einiger ausgewählter Hg-Komplexe modifiziert nach Wallschläger 1996**

Metallion	Ligand	logK <sub>L</sub>	Quelle
Hg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	5,3	Rabenstein, 1978
Hg <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	10,9	Rabenstein, 1978
Hg <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,86	Toropova, 1954
MeHg <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	5,3	Rabenstein, 1978
MeHg <sup>+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	Rabenstein, 1978
Hg <sup>2+</sup>	Cystein (SH)	20,5	Perkins, 1953
Hg <sup>2+</sup>	Serin (OH)	17,5	Perkins, 1953
Hg <sup>2+</sup>	Aquatischer Huminstoff	18 -21	Munthe, 1991
Hg <sup>2+</sup>	aquatischer DOC	10,37	Lövgren & Sjöberg, 1989
Cd <sup>2+</sup>	aquatischer DOC	2,84	Lövgren & Sjöberg, 1989
Cu <sup>2+</sup>	aquatischer DOC	3,63	Lövgren & Sjöberg, 1989

#### 2.1.4 Photochemische Reaktionen ausgewählter Hg-Verbindungen

Hg(OH)<sub>2</sub> und Hg(SH)<sub>2</sub> werden in wässriger Lösung photochemisch reduziert. Bei der Photolyse schwefelhaltiger Komplexe entsteht Hg<sup>0</sup> neben Metazinnober (Xiao et al., 1994). Die Hg-Huminstoffkomplexe zeigen ein ähnliches photochemisches Verhalten wie Hg(SX)-Verbindungen, was als weiterer Hinweis dafür gewertet werden kann, dass die Bindung an Huminstoffe über schwefelhaltige Gruppen erfolgt (Frimmel 1983). Die Hg-Cl

---

Bindung absorbiert oberhalb von 290 nm nicht. Daher ist das Chlorid photochemisch stabil.  $\text{Hg}^{\circ}$  absorbiert kein Licht oberhalb von 254 nm und ist unter Umweltbedingungen ebenfalls photochemisch stabil (Xiao et al., 1994).

#### 2.1.4.1 Organische Quecksilberverbindungen

Vom  $\text{Hg(II)}$  sind eine Vielzahl organischer Verbindungen bekannt. Sie gehören den Verbindungsklassen  $\text{RHgX}$  oder  $\text{R}_2\text{Hg}$  an. In bezug auf die Umwelt sind insbesondere das Methylquecksilber und das Dimethylquecksilber von Bedeutung, da beide Verbindungen unter natürlichen Bedingungen durch verschiedene biotische und abiotische Prozesse in der Umwelt gebildet und auch abgebaut werden können.

Wegen der geringen Polarität der C-Hg Bindung und der schwachen Affinität des Quecksilbers gegenüber Sauerstoff und Sauerstoffdonatoren sind sie gegen Luft, Wasser und verdünnte nichtoxidierende Säuren recht beständig (Craig, 1986b). Sie sind jedoch, aufgrund der niedrigen Bindungsenergien der C-Hg-Bindung von etwa 50 – 200 kJ/mol, thermisch sehr unbeständig. Der Zerfall der Dialkylverbindungen verläuft über eine homolytische Spaltung der C-Hg Bindung und die Weiterreaktion der freien Radikale. Die zweite C-Hg Bindung ist im allgemeinen etwas stabiler als die erste und daher sind die Monoalkylverbindungen des Hg beständiger als die Dialkylverbindungen. Die Stabilität der C-Hg-Bindung der  $\text{RHgX}$ -Verbindungen wird stark durch das jeweilige Gegenanion beeinflusst. Chlorid übt einen stabilisierenden Effekt auf die C-Hg Bindung aus. Die Bindungsenthalpie der ersten C-Hg Bindung beträgt im Dimethylquecksilber 218kJ/mol und steigt für Methylquecksilberchlorid auf 269 kJ/mol an (Craig, 1986). Das Methylquecksilberchlorid ist daher auch unter atmosphärischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum stabil und kann dort nachgewiesen werden.

#### 2.1.5 Physikalische Eigenschaften

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über einige physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Hg-Verbindungen, die für das Verständnis des Umweltverhaltens des Hg von Bedeutung sind. Die in der Tabelle aufgelisteten Eigenschaften des Hg sind in der Regel durch Messungen an Reinstoffsystemen bestimmt worden und lassen sich daher nicht ohne weiteres auf natürliche Bedingungen übertragen. Sie liefern jedoch Anhaltspunkte für das Verhalten der einzelnen Verbindungen in natürlichen Systemen.

Wie die Tabelle zeigt, sind die Wasserlöslichkeiten der organischen Hg-Verbindungen trotz ihres kovalenten Charakter zum Teil beträchtlich. Auch die Löslichkeit des  $\text{HgCl}_2$  ist angesichts des kovalenten Charakters dieser Verbindung erheblich. Das elementare Hg besitzt eine vergleichsweise geringe Löslichkeit, die jedoch um ein vielfaches höher ist, als die unter natürlichen Bedingungen auftretenden Hg-Gesamtkonzentrationen, so dass sie für das Umweltverhalten des Hg nur von theoretischem Interesse ist. Das Quecksilbersulfid ist in reinem Wasser praktisch unlöslich, in Gegenwart von  $\text{Cl}^-$  kann die Löslichkeit jedoch um einige Größenordnungen höher liegen, als es das Löslichkeitsprodukt erwarten lässt. Der Octanol-Wasser-Verteilungs-Koeffizient gilt als Maß für die Lipophilie und damit für die potentielle Bioverfügbarkeit einer Substanz. In dem hohen Octanol/Wasserkoeffizienten der einzelnen Hg-Verbindungen spiegelt sich noch einmal ihr kovalenter Charakter. Für die koordinativ abgesättigten Spezies  $\text{Hg}^\circ$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  ist er deutlich höher als für die anderen Hg-Verbindungen.

**Tabelle 2: Ausgewählte umweltrelevante physikalisch chemische Eigenschaften, einiger Hg-Spezies modifiziert nach: Wallschläger (1996)**

	$\text{Hg}^\circ$	$\text{HgCl}_2$	$\text{HgS}$	$\text{CH}_3\text{HgCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
Wasserlöslichkeit [g/l], 25°C b	59 – 63 *10 <sup>-6</sup>	73	1,9*10-24 a	5-5,93	2,95 (24)
Octanol-Wasser Koeffizient	– 4,2 d	0,5 e	-	2,5 e	180 c
Schmelzpunkt a	-39	276	584 (subl.)	170 (subl.)	-
Siedepunkt a	357	302	-	-	96
Dampfdruck [pa], 25°C b	0,25 – 0,28	0,016 0,017	- -	1,76	8,300
Henry-Koeffizient 25°C b	0,32 – 0,35	107*10-3	-	1,9*10-5 pH=6,4, pCl=3,3)	0,31

a (Weast, 1982)  
b (Yarwood & Niki, 1990) und Referenzen darin  
c (Wasik 1978)  
d Okouchi & Sasaki, 1985  
e (Endo et al., 1989)

Die erhebliche Flüchtigkeit des  $\text{Hg}^\circ$  und vieler seiner Verbindungen ist ein herausragendes Merkmal, wodurch es sich auch in seinem Umweltverhalten deutlich von anderen Schwermetallen unterscheidet. Obwohl, abgesehen vom Dimethylquecksilber, die Schmelzpunkte der Hg-Verbindungen weit oberhalb natürlicher Temperaturen liegen,

weisen sie mit Ausnahme des Sulfids und anderer schwerlöslicher Verbindungen alle erhebliche Dampfdrücke auf, die ihren partiellen Übergang in die Gasphase ermöglichen. Dies gilt jedoch nur für die Reinsubstanzen. Der Henrykoeffizient, ein Maß für die Verteilung einer Substanz zwischen der wässrigen Phase und der Gasphase, zeigt, dass bei den unter natürlichen Bedingungen vorkommenden Konzentrationen praktisch nur  $\text{Hg}^0$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  aus der wässrigen Phase in die Gasphase übertreten können, während für andere Hg-Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  oder  $\text{HgCl}_2$ , aufgrund ihres niedrigen Henrykoeffizienten eher ein entgegengesetztes Verhalten zu erwarten ist.

## 2.2 Quecksilber in der Umwelt

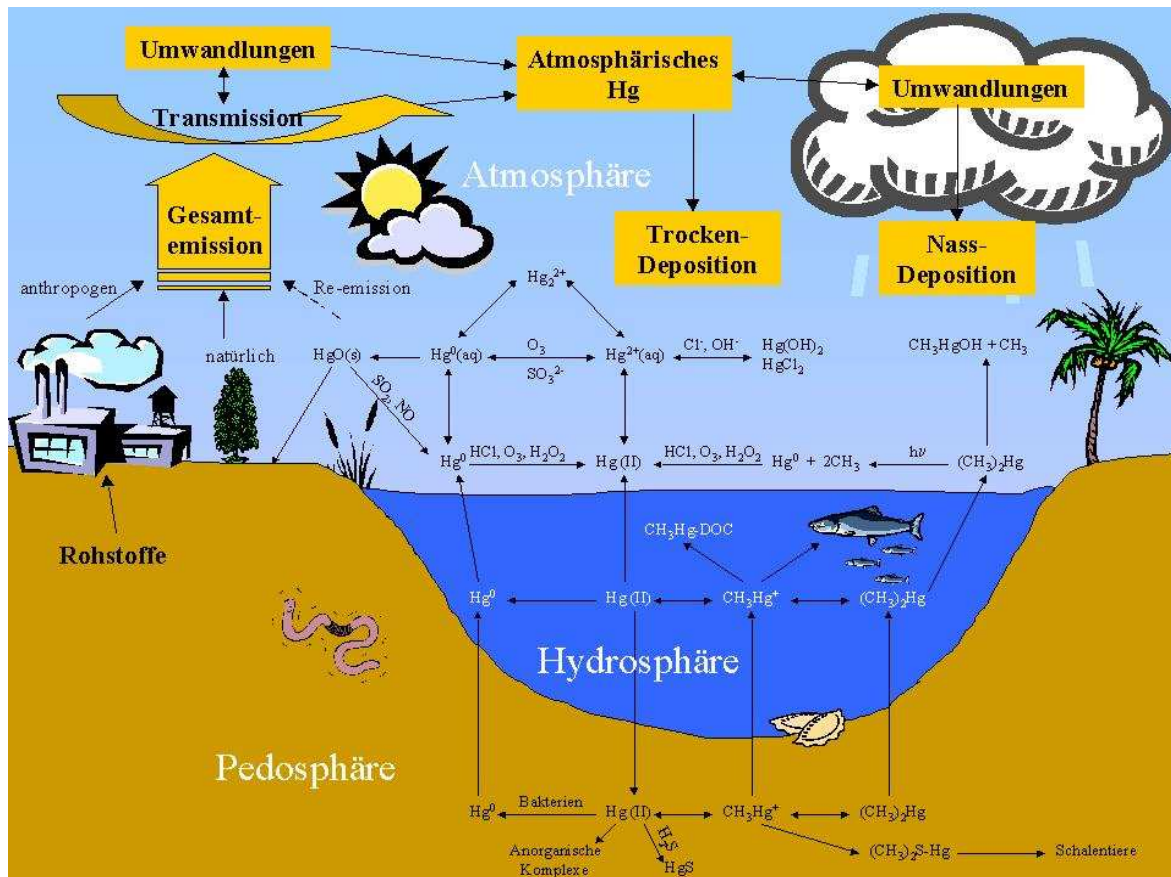


Abbildung 1: Biogeochemischer Kreislauf des Quecksilbers nach Stein

Quecksilber unterliegt im Gegensatz zu allen anderen Schwermetallen aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit einem ausgeprägten biogeochemischen Kreislauf (Abbildung 1). Neben anthropogenen Quellen existieren für atmosphärisches Quecksilber auch zahlreiche natürliche Quellen. Ein Großteil der Quecksilberemissionen gelangt direkt oder

---

indirekt in die Atmosphäre und wird über diese weiträumig verteilt, bevor das Quecksilber auf der Erdoberfläche deponiert wird. Ein Teil des deponierten Quecksilbers wird effektiv in Böden (Fitzgerald, 1995) oder Sedimenten (Aastrup, 1991) fixiert. Ein weiterer Teil des Quecksilbers kann nach Reduktion zum elementaren Quecksilber remittiert werden und unterliegt wiederum dem atmosphärischen Transport. Ein weiterer kleiner, aber ökotoxikologisch relevanter Teil gelangt in Form von Methylquecksilber in die Nahrungskette und reichert sich dort an. Der globale Quecksilberkreislauf ist über Austauschprozesse zwischen der Atmosphäre und den Land- bzw. Wasseroberflächen mit den regionalen und lokalen Kreisläufen dieses Elementes gekoppelt. Die Bilanzierung der Austauschprozesse bildet auf ökosystemarer Ebene die Grundlage für langfristige Prognosen über die Entwicklung der Quecksilberbelastung, dies gilt im Besonderen für Ökosysteme, für die die atmosphärische Deposition der wichtigste Eintragspfad ist. Modellrechnungen für die schwedischen Seengebiete haben gezeigt, dass ein Rückgang der mittleren atmosphärischen Hg-Konzentration von derzeit etwa  $1,6 \text{ ng/m}^3$  auf  $1,3 \text{ ng/m}^3$  notwendig ist, um den Status Quo zu halten und ein Rückgang auf etwa  $0,9 \text{ ng/m}^3$  notwendig wäre, um mittelfristig eine Entlastung der betroffenen Ökosysteme zu erreichen (Meili, 2002). Auf globaler Ebene ist die Bilanzierung der Austauschprozesse für Trendprognosen über die Entwicklung der atmosphärischen Hg-Hintergrundkonzentration von fundamentaler Bedeutung.

Da das auf der Erdoberfläche deponierte Quecksilber in den Oberböden angereichert wird und dadurch das Re-emissionspotential ansteigen kann, können hieraus langfristige Änderungen im Quecksilberkreislauf resultieren. Auf globaler Ebene ist die räumliche Verteilung von Quellen und Senken für Quecksilber von Bedeutung. Es gibt Hinweise darauf, dass Quecksilber aufgrund eines als „Global Distillation“ bezeichneten Prozesses, der die temperaturabhängige Re-emission des Hg von der Erdoberfläche beschreibt, langfristig in den borealen und zirkumpolaren Ökosystemen akkumuliert wird.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Prozesse in den einzelnen Umweltkompartimenten kurz angerissen werden. Auf die Rolle der Ozeane bzw. der Gewässer wird hier nicht explizit eingegangen, da die aquatische Biogeochemie des Hg ein eigenes Forschungsgebiet darstellt und nicht Thema der vorliegenden Arbeit ist. Die Bedeutung der Ozeane im biogeochemischen Kreislauf des Hg wird ausführlich bei Mason et al. (1994, bei Fitzgerald (1986, 1991, 1996 und bei Mason & Fitzgerald (1991, 1993 u. 1996) behandelt. Die Biogeochemie des Hg in Randmeeren und Ästuaren wird bei Bayens & Leermakers (1991, 1996) sowie bei Cossa et al. (1996) behandelt. Ausführliche Darstellungen der Biogeochemie des Hg in Süßwässern finden sich bei Meili (1991), Meili et al. 1991 und bei Watras 1996).

---

## 2.2.1 Anthropogene und natürliche Emissionen

Die Quecksilberemission in die Atmosphäre wird in den globalen Quecksilberemissionsinventorien auf 5000 – 6000 t/a geschätzt. Hiervon entfallen heute etwa 35 – 75 % auf anthropogene und der Rest auf natürliche Emissionsquellen (Nriagu & Pacyna, 1988; Mason et al., 1994a, Bergan, 2001, Nriagu, 2003). Unter Berücksichtigung aller Quellen ergibt sich für die Re-emissionen von der Erdoberfläche eine Spanne von 700 – 12000 t/a (Ebinghaus et al. 1995).

Die mengenmäßig wichtigsten anthropogenen Eintragsquellen sind neben den zahlreichen technischen und industriellen Verwendungen, wie z.B. der Chloralkalielektrolyse, der Blei- und Zinkverhüttung und der Zementproduktion, Verbrennungsanlagen wie, Müllverbrennungsanlagen, Kohlekraftwerke und Krematorien. In Brasilien und einigen afrikanischen und südostasiatischen Ländern sind Emissionen aus der Goldgewinnung durch Amalgamierung quantitativ gesehen, die wichtigsten anthropogenen Emissionsquellen. Weltweit werden nach jüngsten Schätzungen 2100 Tonnen Hg pro Jahr aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert. Es wird angenommen, dass etwa 2/3 der globalen anthropogenen Hg-Emissionen aus Europa, Nordamerika und China stammen, wobei für Europa und Nordamerika ein rückläufiger Trend und für China ein ansteigender Trend zu verzeichnen ist (Pacyna 2003). Global entfallen 80 % auf die nördliche Hemisphäre und 20 % auf die südliche Hemisphäre, was sich in dem interhemisphärischen Gradienten der Hg-Konzentration ausdrückt. Für die Industrieländer wird die Unsicherheit bei dieser Abschätzung mit  $\pm 30$  % angegeben. In bezug auf die Schwellen- und Entwicklungsländer ist die Unsicherheit aufgrund der zum Teil nur lückenhaften Emissionsinventorien deutlich größer. Möglicherweise werden die Emissionen aus diesen Ländern zurzeit unterschätzt. In bezug auf die Emissionsquellen resultieren die größten Unsicherheiten aus der Abschätzung der Emissionen aus der Müllverbrennung und aus der Goldgewinnung. Insgesamt können die letzten Schätzungen mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 40$  % als zuverlässig angesehen werden (Pacyna 2003).

Die Gesamtquecksilberemissionen aus diffusen Flächenquellen werden in den globalen Emissionsinventorien mit etwa 3000 T/a (Nriagu & Pacyna, 1988) bis 3580 T/a (Bergan et al., 2002) veranschlagt und übertreffen damit heute die anthropogenen Emissionen. Sie werden in so genannte natürliche Emissionen und in Re-emissionen eingeteilt. Die natürlichen Emissionen umfassen die Freisetzung und nachfolgende Emission von



---

Quecksilber aus der Verwitterung des Ausgangsgesteines und die Emission von Quecksilber, welches in Gebieten mit erhöhter geothermaler Aktivität durch die Erdkruste an Oberfläche transportiert und anschließend zu einem Teil in die Atmosphäre emittiert wird, sowie die Emissionen durch vulkanische Aktivitäten. Es wird angenommen, dass diese natürlichen Emissionen zeitlich konstant sind, sie beschreiben daher auch die präindustriellen Emissionen. Im Unterschied zu diesen primären Quellen, beschreibt die Remission die insbesondere durch anthropogene Emissionsquellen beeinflusste Emission des Quecksilber von der Erdoberfläche nach vorheriger Deposition, wobei das deponierte Hg sowohl aus natürlichen, wie auch anthropogenen und selbstverständlich auch aus vorheriger Remission stammen kann (Expert Panel on Atmospheric Mercury Processes 1994). Eine Unterscheidung zwischen natürlichen Emissionen und Remissionen ist mit analytischen Methoden bis heute nicht möglich. Die einzige Möglichkeit, zwischen beiden Anteilen zu unterscheiden, besteht letztlich in einer Bilanzierung der jeweiligen Beiträge zur Quellstärke der emittierenden Oberflächen unter Verwendung langfristiger Prognosemodelle. Im Folgenden wird daher weitgehend auf diese Unterscheidung verzichtet und von Oberflächenemissionen gesprochen, mit denen beide Prozesse gemeint sind.

Elementares Quecksilber kann aufgrund seines hohen Dampfdrucks aus dem Erdmantel durch die Erdkruste an die Erdoberfläche transportiert werden. Ein Teil dieses Quecksilbers kondensiert in der oberen Erdkruste wieder aus und wird dort angereichert und ein Teil wird vermutlich direkt in die Atmosphäre emittiert. Der Transport erfolgt dabei in den Riss- und Spaltensystemen der Kontinentalplatten. Besonders augenfällig ist dieses Phänomen entlang der Kontinentalgräben, wo das Quecksilber in der oberen Erdkruste angereichert wurde. In diesen, auch als Quecksilbergürtel bezeichneten Zonen, befinden sich die wichtigsten Quecksilbererzlagstätten wie in Almadén (Spanien), Monte Amiata (Italien) und Idrija (Slovenien).

Von Varenkamp & Buseck (1986) wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Hg-Emissionen aus der Erdkruste mit dem geothermischen Wärmefluss korreliert sind. Auf Grundlage dieser Hypothese wurden von Rasmussen (1994) die Emissionen über diesen Pfad auf 3000 - 6000 T/a geschätzt. Hierin sind die Beiträge aus Vulkanen und aus geothermalen Quellen noch nicht enthalten. Über diesen Prozess wird Quecksilber aus dem "Erdinneren" an die Erdoberfläche transportiert und, weil zumindest in geologischen kurzen Zeiträumen von einigen 100.000 Jahren, kein nennenswerter Transport zurück in

---

das Erdinnere möglich ist, muss sich das Quecksilber, dass über diesen Pfad in die Atmosphäre emittiert wird, langfristig an der Erdoberfläche anreichern. Unter der Annahme, dass sich dieses Quecksilber in der obersten 1m starken Schicht der Böden und Sedimente angereichert hat, ergäbe dies – bei einer Erdoberfläche von 510 Mio. km<sup>2</sup> und bei einer mittleren Dichte von zwei Tonnen pro m<sup>3</sup> – einen mittleren Hg-Gehalt von 3 µg/g, der um fast 2 Größenordnungen höher ist als die tatsächlichen Hintergrundkonzentrationen, so dass diese Schätzung vermutlich zu hoch ausfällt.

Die Hg Emissionen aus Vulkanen werden von Varenkamp & Buseck (1986) global auf 830 T/a geschätzt, wovon etwa 800 T/a aus aktiven und etwa 30 T/a aus nicht aktiven Vulkanen stammen. Diese Schätzungen beruhen auf Hochrechnungen von Emissionsflüssen, die über verschiedenen Vulkanen durchgeführt wurden. Fitzgerald (1996) hat die vulkanischen Hg-Emissionen über das Hg/S-Verhältnis und die Schwefelemissionen aus Vulkanen auf 20 - 90 T/a, daher um 1 Größenordnung niedriger abgeschätzt. Eine neuere Studie von Nriagu & Becker (2003) kommt zu einem ähnlichen Ergebnis.

Während die Emissionen aus den zuvor beschriebenen "geothermalen" Quellen eindeutig als natürliche Emissionen klassifiziert werden können, ist dies für die Emissionen aus Land- und Wasseroberflächen deutlich schwieriger, weil die dort auftretenden Emissionen immer die Summe aus natürlichen Emissionen und Remissionen darstellen.

Quecksilber ist mit einer mittleren Konzentration von 0,01 – 0,05 µg/g in der Erdkruste enthalten. Es wird bei der Bodenmineralisierung kontinuierlich freigesetzt und kann anschließend zum Teil in die Atmosphäre emittiert werden. Ausgehend von einem mittleren Hg Gehalt von 0,02 µg/g in der kontinentalen Kruste haben Stepanov und Vild'yayev (1980) eine mittlere Hg-Emission von 0,036 ng/m<sup>2</sup>h aus der Gesteinsverwitterung berechnet. Dies entspricht etwa einer jährlichen Emission von 40 T/a. Von Lindqvist (1991) wurden für unbelastete Hintergrundböden Emissionsraten von weniger als 1 ng/m<sup>2</sup>h und für die Böden des Quecksilbergürtels mit geogen erhöhten Quecksilberkonzentrationen Emissionsraten von 1 - 5 ng/m<sup>2</sup>h angenommen, woraus global eine Hg-Emission von 700 t/a aus Böden berechnet wurde, die bis Mitte der 90er Jahre in den globalen Emissionsinventorien verwendet wurde.

Bei zahlreichen Freilandmessungen wurden deutlich höhere Emissionsraten festgestellt. Hochrechnungen auf der Grundlage von Flussmessungen, haben gezeigt, dass möglicherweise allein aus landwirtschaftlich genutzten Böden und aus Waldböden jährlich zwischen 500 und 1260 T Hg in die Atmosphäre emittiert werden, wobei zusätzliche

---

Emissionen aus geogen angereicherten Substraten nicht berücksichtigt wurden (Lindberg et al. 1996). Von Gustin und Mitarbeitern wurden in Nevada um bis zu 6 Größenordnungen höhere Emissionsflüssraten gemessen, als von Lindqvist geschätzt wurde (Gustin et al. 2000 a). Insgesamt zeigen zahlreiche Messungen, die in den letzten Jahren durchgeführt wurden, dass die Hg-Emissionen aus Böden möglicherweise deutlich höher ausfallen, als bisher auf der Grundlage der Arbeiten von Lindqvist angenommen wurde (Lindberg 1996, Gustin et al. 2000 c).

Neben der direkten Emission von Quecksilber aus Böden ist möglicherweise auch der Transport über die Vegetation von Bedeutung. Mikrometeorologische Messungen die von Lindberg et al. (1996) über Wäldern durchgeführt wurden, weisen darauf hin, dass über die Vegetation erheblich größere Quecksilbermengen in die Atmosphäre emittiert werden können als über den Waldboden selbst. Jedoch sind diese Messungen aufgrund des äußerst geringen Hg-Konzentrationsgradienten von weniger als 0,05 ng/m<sup>2</sup>h mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet und zum anderen wurden diese Messungen bisher nicht durch andere Arbeitsgruppen bestätigt, so dass der Quecksilbertransport über die Vegetation bis heute als weitgehend ungeklärt betrachtet werden muss. Nach Hochrechnungen der Autoren können über diesen Pfad global zwischen 850 und 2000 T/a in die Atmosphäre emittiert werden.

Neben den Emissionen aus Landoberflächen sind auch die Emissionen aus Wasseroberflächen von Bedeutung. Da die Ozeane rund 2/3 der Erdoberfläche bedecken, sind hier auf globaler Ebene vor allem die Emissionen aus den Ozeanen Interesse. Die Emissionen aus Süßwässern und aus Randmeeren fallen global kaum ins Gewicht, sind für die Bilanzierung lokaler bzw. regionaler Quecksilberkreisläufe jedoch von erheblicher Bedeutung (Schmolke, 1996, Petersen, 1992). Die Hg-Emissionen aus den Ozeanen wurden global auf 2000 - 2300 T/a abgeschätzt (Fitzgerald & Mason, 1996). Da ein Teil des emittierten Hg in den oberflächennahen Luftschichten durch reaktive Halogenverbindungen, die photolytisch aus marinen Aerosolen freigesetzt werden, wieder reoxidiert und anschließend redeponiert werden kann (Mason, 2001), wurden die Hg-Emissionen aus Ozeanen von den Autoren jüngst nach unten korrigiert. Aktuell werden diese Emissionen auf etwa 800 T/a geschätzt (Lamborg et al., 2002). Dem entspricht, um die Größenordnung und damit auch die Problematik dieser Abschätzung zu verdeutlichen, eine mittlere Emissionsrate von 0,25 ng/m<sup>2</sup>h.

Tabelle 3 gibt einen Gesamtüberblick über die oben diskutierten Oberflächenemissionen. Eine Gesamtbeurteilung dieser Schätzungen muss aufgrund der geringen Datenbasis und

der teilweise erheblichen Differenzen zwischen den einzelnen Angaben sehr vorsichtig ausfallen. Für keinen der oben besprochenen Emissionspfade reicht die Datenbasis aus, um zeitliche und räumliche Variabilitäten ausreichend erfassen und beurteilen zu können. Insofern können die zitierten Schätzungen nur einen Eindruck von der möglichen Größenordnung dieser Prozesse liefern.

**Tabelle 3: Quecksilberemissionen aus Flächenquellen**

Quelle	Emissionen T/a	Ref
Vulkane	20 - 90	Fitzgerald, 1996
Vulkane	830	Varekamp & Buseck, 1986
Andere Geothermale Quellen	60	Varekamp & Buseck, 1986
Bodenmineralisierung	400	Varekamp & Buseck, 1986
total	1290	Varekamp & Buseck, 1986
Transport durch die Erdkruste	3000 - 6000	Rasmussen, 1994
Böden „mercuriferous belt“	500	Lindqvist, 1991
Hintergrundböden	200	Lindqvist, 1991
Böden gesamt	700	Lindqvist, 1991
Wälder (über Vegetation)	850 - 2000	Carpi & Lindberg, 1998
Waldböden	80 - 160	Carpi & Lindberg, 1998
Böden außer Waldböden	500 - 1100	Carpi & Lindberg, 1998
Ozeane	2000 - 2300	Mason et al., 1994
Ozeane	800	Mason et al., 2001; Lamborg, 2002
Flächenquellen gesamt	3000 - 3600	Niriagu & Pacyna, 1988
Natürlich Land	1320	Bergan et al., 2002
Natürlich Wasser	1100	Bergan et al., 2002
Remissionen	1260	Bergan et al., 2002

## 2.2.2 Hg in der Atmosphäre

In der Nordhemisphäre sind die atmosphärischen Quecksilberkonzentrationen seit Mitte der 70er Jahre von etwa 2 ng/m<sup>3</sup> bis Ende der 80er Jahre kontinuierlich bis auf etwa 3 ng/m<sup>3</sup> angestiegen. Im weiteren Verlauf sind die Hg-Konzentrationen bis 1996 auf etwa 1,7 ng/m<sup>3</sup> zurückgegangen und seitdem konstant auf diesem Niveau geblieben. Die Hg-Konzentrationen in der südlichen Hemisphäre sind für den gesamten Zeitraum um etwa 1/3 niedriger als in der nördlichen Hemisphäre. Insgesamt weisen diese Daten darauf hin,

---

dass die globalen Hg-Emissionen bis zum Ende der 80er Jahre zugenommen haben, im Zeitraum bis 1996 zurückgegangen und seitdem in etwa konstant geblieben sind (Slemr, 1996; Slemr et al., 2003).

Langzeitmessungen der bodennahen atmosphärischen Hg Konzentration in Mace Head (Irland) weisen darauf hin, dass die durchschnittliche Konzentration im Sommerhalbjahr mit etwa  $1,8 \text{ ng/m}^3$  um  $0,2 \text{ ng/m}^3$  höher als die mittlere Konzentration im Winterhalbjahr (Ebinghaus et al. 1996). Dies weist auf zyklische Differenzen zwischen der Emission und der Deposition des Hg hin. Global müssen die mittleren jährlichen Depositionen jedoch den jährlichen Emissionen entsprechen, da sich das System zurzeit in einem quasistationären Zustand befindet. Der atmosphärische Hg-Pool wird basierend auf einer mittleren Hg-Konzentration von  $1,7 \text{ ng/m}^3$  in der nördlichen Hemisphäre und einer mittleren Konzentration von  $1,3 \text{ ng/m}^3$  in der südlichen Hemisphäre global auf ca. 5.000t geschätzt (Mason, et al., 1994, Fitzgerald & Mason, 1996, Lamborg 2002).

90-95 % des gesamten atmosphärischen Hg liegen als  $\text{Hg}^0$  in der Gasphase vor (Fitzgerald & Mason, 1996; Slemr, 1996). Darüber hinaus existieren in der Atmosphäre gasförmige, divalente Hg-Spezies, vermutlich primär  $\text{HgCl}_2$ , partikelgebundenes Hg und  $\text{MeHgCl}$  (Peterson, 1992; Wallschläger 1996, Lindberg & Stratton, 1998). Während elementares Quecksilber eine mittlere atmosphärische Verweilzeit zwischen 0,5 und 1,3 Jahren besitzt (vgl. 2.1.1.1.), werden die oxidierten und partikelgebundenen Hg-Spezies effektiv sowohl durch trockene wie auch durch nasse Deposition ausgetragen. Ihre mittlere atmosphärische Verweilzeit liegt im Bereich von wenigen Tagen bis Wochen. Die Trockendeposition erfolgt über zwei Mechanismen, nämlich die Sedimentation von Partikeln und die Adsorption gasförmiger Hg-Spezies an Oberflächen, insbesondere durch die Vegetation (Lindberg et al., 1992, 1994). Für Waldböden bewegen sich die experimentell bestimmten Depositionsraten für die Nass- und die Trockendeposition etwa in derselben Größenordnung (Lindberg et al., 1994). Für Gewässer kann die relative Bedeutung beider Depositionsmechanismen nur schwer abgeschätzt werden, da hierüber kaum Messdaten vorliegen. Für die Nordsee wurde jedoch angenommen, dass die Trockendeposition ca. 30 % der Nassdeposition entspricht (Cossa & Coquery, 1996).

### 2.2.3 Böden und Sedimente

Böden und Sedimente wirken nach bisherigem Kenntnisstand im biogeochemischen Kreislauf mittelfristig als Senke für Quecksilber. Ein Großteil des atmosphärisch deponierten Hg ( 75 – 80%) wird sehr effektiv in der obersten Humusschicht des Bodens

gebunden (Meili, 1991). Ein Teil des deponierten Hg wird nach Transformation in flüchtige Hg-Spezies wieder in die Atmosphäre remittiert. Ein anderer Teil kann von Böden mit dem Oberflächenabfluss in aquatische Systeme eingetragen werden. Der Austrag des Hg mit dem Oberflächenabfluss ist wegen der hohen Affinität des Hg zu Huminstoffen streng an den Austrag von organischem Kohlenstoff gebunden. Lösungsprozesse spielen hierbei keine Rolle. Gleiches gilt für die vertikale Verlagerung des Hg in Böden mit dem Sickerwasser (Meili et al. 1991).

Quecksilber gelangt nicht nur über anthropogene Einträge sondern auch durch natürliche Prozesse in Böden. Die wesentlichen Prozesse wurden bereits genannt: die Freisetzung des Hg bei der Verwitterung des Ausgangsgesteins und der Transport von elementarem Quecksilber durch die Erdkruste an die Bodenoberfläche. Die aus diesen natürlichen Prozessen resultierende Quecksilberkonzentration wird als geogene Hintergrundkonzentration bezeichnet. Sie liegt im allgemeinen zwischen 0,02 und 0,05 µg/g (Wallschläger 1996). In Böden über vulkanischem Ausgangsgestein über Erzlagerstätten, sowie in Regionen erhöhter geothermaler Aktivität können die geogenen Hintergrundwerte bis auf etwa 1,0 µg/g ansteigen, wobei punktuell auch höhere natürlich bedingte Hg-Konzentrationen von bis zu 40 µg/g gefunden werden (Engle 2002, Turekian & Wedepohl 1961)

Der atmosphärische Eintrag von Quecksilber in Böden führt zu einer Erhöhung der Quecksilberkonzentration in den obersten humusreichen Bodenhorizonten in denen das Quecksilber sehr effektiv durch Huminstoffe gebunden wird. Die atmosphärische Deposition hängt zum einen von der Entfernung zu bedeutenden Emissionsquellen und zum anderen von den Rezeptoreigenschaften der Ökosysteme ab. In Ballungsgebieten liegen die Quecksilbergehalte in Böden zwischen 0,1 und 0,4 µg/g. In der Nähe von erzverarbeitenden Industrien steigen die sie bis auf 1,6 µg/g und in der Humusschicht schwedischer Waldböden ist der Hg-Gehalt aufgrund der atmosphärischen Deposition bis 0,5 µg/g angestiegen. Für landwirtschaftlich genutzte Böden ist neben dem atmosphärischen Eintragspfad auch der Eintrag über die Verwendung von Klärschlamm zur Bodenmelioration von Bedeutung. Bis 1981 war zudem die Verwendung Hg-haltiger Fungizide im Getreideanbau erlaubt, die hierbei applizierten Mengen haben jedoch nicht zu einem signifikanten Anstieg der hg-Konzentration in Böden geführt. Im allgemeinen werden in Deutschland in landwirtschaftlich genutzten Böden gegenüber den geogenen Hintergrundwerten leicht erhöhte Hg-Konzentrationen von im Mittel 0,1 - 0,2 µg/g gefunden. Vereinzelt können durch die Verwendung von Klär- und Hafenschlämmen auch höhere Quecksilbergehalte von bis 10 µg/g auftreten (Scheffer Schachtschabel 1998).

---

Der Eintrag von Hg in Gewässer führt zunächst zu einer Belastung der Sedimente und sekundär durch den Eintrag des belasteten Sedimentmaterials auch zu einer Belastung der Auenböden. Dies führte beispielsweise in den Auenböden der Elbe zu einem Anstieg der Hg-Konzentration auf 1 bis 10 µg/g (Wallschläger, 1996)

Extrem hohe Quecksilberkonzentrationen zwischen 100 und 5000 µg/g werden in Böden in der Umgebung von Industrieanlagen wie zum Beispiel Chloralkalielektrolyseanlagen über Kyanisierplätzen in Abraumhalden von Quecksilberbergwerken, sowie in Abraumhalden von Goldminen in denen Quecksilber zur Goldgewinnung verwendet wird gefunden.

In vielen Böden wird ein typisches Hg-Konzentrationsprofil gefunden, welches die Belastungshistorie widerspiegelt. Die höchsten Hg-Konzentrationen werden erwartungsgemäß in den obersten Bodenschichten gefunden. Mit zunehmender Bodentiefe nimmt die Hg-Konzentration bis zum geogenen Hintergrundwert ab (Wallschläger, 1996).

#### **2.2.3.1 Speziation und Verhalten des Hg in Böden**

Der weitaus größte Teil des Hg im Boden liegt nach heutigem Wissenstand in oxidierter Form, gebunden an organische Substanz oder sulfidisch gebunden vor. Ein geringer Teil liegt in Form von Methylquecksilber und ein vermutlich ebenfalls geringer Teil in Form von elementarem Hg vor.

Die Bestimmung definierter Spezies in realen Böden und Sedimenten beschränkt sich im wesentlichen auf die Bestimmung von Organo-Hg-Verbindungen, wie Monomethylquecksilber und Dimethylquecksilber, sowie auf die Bestimmung von Hg<sup>0</sup> in der Bodenluft. Über die genaue Speziation des anorganischen Hg in Böden ist bisher wenig bekannt, weil eine zweifelsfreie Bestimmung der Hg-Spezies in situ mit den heute verfügbaren Methoden mangels Nachweisstärke nicht möglich ist. Die Bestimmung diskreter mineralischer Phasen, wie HgS, HgO oder HgSO<sub>4</sub>, ist in Feststoffen prinzipiell mit der EXAFS und weiteren hochspezialisierten strukturanalytischen Methoden möglich, jedoch sind diese Methoden aufgrund ihrer Nachweisgrenze von etwa 1 µg/g für Umweltproben nur beschränkt einsetzbar.

Da bis heute keine hinreichend nachweisstarken Methoden zur Bestimmung definierter anorganischer Quecksilberverbindungen existieren verbleiben für die Praxis verschiedene Fraktionierungsmethoden. Mit diesen Methoden, in der Literatur häufig noch als operationell definierte Speziationsschemata bezeichnet, lassen sich Fraktionen mit

ähnlichen physikalischen und / oder chemischen Eigenschaften unterscheiden. Über die physikalisch chemischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen sowie über den Vergleich mit Modellverbindungen lassen sich, ohne dass ein Nachweis der Speziesidentität erfolgt, Aussagen über die Speziation und das Verhalten des Quecksilbers in realen Böden machen. Zur Anwendung kommen hierbei zum einen sequentielle Extraktionsmethoden, bei denen die Hg-Fraktionen nach ihrer Löslichkeit in unterschiedlichen Extraktionsmitteln differenziert werden und die im wesentlichen auf das Extraktionsschema von Tessier (1979) zurückgehen. Dieser Ansatz wurde von verschiedenen Gruppen für die Fraktionierung von Hg in Böden und Sedimenten weiterentwickelt und modifiziert (Gambrell, 1980, Di Gulio & Ryan, 1987, Jackson, 1989, Wallschläger, 1996)

Eine andere Methode, die sequentielle thermische Analyse, erlaubt eine Unterscheidung der Hg-Fraktionen in Böden nach ihrem Volatilisierungspotential. (Biester et al., 1996, Lechler et al. 1995, Azzaria & Aftabi, 1991, Bombach, 1994). Bei diesem Verfahren wird die Probe in einem Inertgasstrom auf definierte Temperaturen erhitzt und die dabei verflüchtigte Hg-Menge bestimmt. Die Verflüchtigung des Hg kann sequentiell bei definierten Temperaturstufen (Azzaria & Aftabi 1991) oder kontinuierlich mit einer definierten Heizrate durchgeführt werden (Biester et al. 1996). Vergleiche mit Modellsubstanzen weisen darauf hin, dass bei Temperaturen bis 180°C vorwiegend originäres Hg<sup>0</sup> freigesetzt wird. (Biester et al., 1996, Lechler et al. 1995), so dass diese Fraktion häufig als Hg<sup>0</sup>-Fraktion bezeichnet wird.

Die Speziation des Quecksilbers in Böden wird durch seinen Charakter als weiche Lewis Base und die daraus resultierende hohe Affinität des Quecksilbers zu weichen Lewis Säuren bestimmt. Die wichtigsten Prozesse, die die Speziation des Hg in Böden beeinflussen sind die Interaktion des Hg mit Sulfid, die Interaktion mit Huminstoffen und biologische Prozesse (Wallschläger 1996).

Die Reaktion des Hg<sup>2+</sup> mit S<sup>2-</sup> führt zum schwerlöslichen HgS. Bei einem Überschuss von Sulfidionen entstehen geringe Mengen wasserlöslicher Polysulfide, wodurch sich die Löslichkeit des Hg in Gegenwart von Sulfid signifikant erhöht. In alkalischen Polysulfidlösungen kann HgS vollständig gelöst werden. Zusätzlich geht auch Hg<sup>0</sup> nach Reaktion als Polysulfid in Lösung. Die Interaktion zwischen Hg und Schwefelspezies ist unter anoxischen Bedingungen, daher in Sedimenten und zeitweise überfluteten Auenböden, sowie in Böden über sulfidhaltigem Ausgangsubstrat von Bedeutung. In dieser Arbeit wurden nur gut durchlüftete Oberböden untersucht, in denen Sulfid als



---

Ligand nur von untergeordneter Bedeutung ist, so dass die Interaktion des Hg mit Huminstoffen hier von zentraler Bedeutung ist.

Huminstoffe (HS) spielen in der Geochemie des Hg aufgrund ihrer Omnipräsenz und ihrer Komplexbildungsfähigkeit für Hg eine zentrale Rolle. Neben der Komplexbildung sind die Reduktion und die Methylierung des Hg durch Huminstoffe weitere umweltrelevante Reaktionen.

Huminstoffe entstehen beim Abbau pflanzlichen Materials. Sie können am besten als hochmolekulare komplexe Substanzgemische mit einer im wesentlichen aromatischen bzw. chinoiden Grundstruktur, die eine Vielzahl sauerstoffhaltiger und in geringerem Maße S- und N-haltiger funktioneller Gruppen besitzen, beschrieben werden. Das Molekulargewicht schwankt zwischen wenigen 100 und einigen Millionen Dalton. Das durchschnittliche Reduktionspotential eines Huminstoffes beträgt  $-0,7$  V für eine Humin- und  $-0,5$  V für eine Fulvinsäure (Schäffer & Schachtschabel 1996) und ist damit ausreichend, um  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^0$  zu reduzieren.

Die biologisch induzierten Reaktionen können zu methylierten Hg-Spezies und zum elementaren Hg führen. Eine Differenzierung zwischen biologisch induzierten und abiotischen Transformationsprozessen ist für natürliche Systeme in der Regel wenig sinnvoll, weil die Art und Verfügbarkeit potentieller Liganden ebenfalls in starkem Maße von biologischen Prozessen abhängt.

Die in Tabelle 1 (Kap. 2.1.1.3.) aufgeführten Stabilitätskonstanten der Hg-Huminstoffkomplexe belegen die außerordentlich hohe Stabilität dieser Komplexe, die erwarten lässt, dass die Bindung des Hg durch Huminstoffe praktisch irreversibel ist. Die außergewöhnliche Stabilität dieser Komplexe äußert sich auch darin, dass sich Hg selbst in Gegenwart eines 10fachen molaren Überschusses an anderen umweltrelevanten Schwermetallen nicht aus den Huminstoffkomplexen verdrängen lässt (Kerndorff & Schnitzer, 1980) und auch bei hohen Chloridkonzentrationen nicht in Form von Chlorokomplexen freigesetzt wird (Lindberg, 1975).

Die Natur der Hg-Huminstoffkomplexe ist bis heute nicht vollständig geklärt. Die hohe Stabilität dieser Komplexe weist jedoch darauf hin, dass die Bindung des Hg über schwefelhaltige Gruppen erfolgt. Gestützt wird diese Hypothese durch die Bildung von Metazinner bei der Bestrahlung von Hg-Huminstoffkomplexen mit UV-Licht, auch wenn sich daraus nicht zwangsläufig schließen lässt, dass die Bindung des Hg über schwefelhaltige Gruppen erfolgt (Frimmel, et al. 1978).

---

Die Hg-Huminstoffe sind über den gesamten in natürlichen Böden vorkommenden pH-Bereich stabil. Die maximale Adsorption von  $\text{Hg}^{2+}$  an Huminstoffen wird bei pH-Werten zwischen 4,7 und 6,5 beobachtet. In diesem Bereich sind die schwefelhaltigen Gruppen deprotoniert und die Bindung des Hg wird noch nicht durch die Bildung von Hydroxokomplexen behindert (Xu & Allard, 1991).

Die Bindungsfähigkeit der Huminstoffe nimmt im Allgemeinen mit steigenden Huminstoff-Mw-Fractionen zu. Dieser Befund wird darauf zurückgeführt, dass der Anteil schwefelhaltiger Liganden in HS-Molekülen mit zunehmendem Molekulargewicht ebenfalls zunimmt. Die Komplexierungskapazität eines aquatischen Huminstoffes für Hg wurde auf 4- 8% (m/m) geschätzt. (Frimmel & Geywitz, 1983) und für eine Bodenhuminsäure auf 15 Gewichtsprozent geschätzt (Kerndorf & Schnitzer, 1980). Damit sind Huminstoffe in den meisten natürlichen Böden prinzipiell in der Lage, das gesamte vorhandene Hg vollständig zu komplexieren.

EH-pH Stabilitätsberechnungen zeigen, dass Hg in der Bodenlösung in Form von Hydroxo und Chlorokomplexen vorliegen kann (Schuster, 1991). Da bei diesen Berechnungen der Einfluss organischer Liganden nicht berücksichtigt wurde, sind sie rein theoretischer Natur. Aufgrund des zuvor diskutierten Verhaltens der Hg-Huminstoffe ist zu erwarten, dass diese auch in der Bodenlösung die dominierenden Spezies sind und das andere Hg-Spezies keine Rolle spielen. (Schuster, 1991, Wallschläger 1996). In wässrigen Sättigungsextrakten von zahlreichen Bodenproben wurden Hg-Konzentrationen von 0,2 bis 11  $\mu\text{g/L}$  gefunden, während im Drainwasser von Böden im allgemeinen Hg-Konzentrationen im sub  $\text{ng/L}$ -Bereich gefunden werden. Dies weist darauf hin, dass das Hg in Sättigungsextrakten in Form von Hg-Fulvinsäurekomplexen vorliegt. In  $\text{CaCl}_2$ -Extrakten von Bodenproben ließ sich kein Hg nachweisen. Auch nach Zugabe von 5  $\text{mg/L}$  Hg ließ sich in diesen Extrakten nach zweimonatiger Gleichgewichtseinstellung kein Hg nachweisen (z.a. Scheffer & Schachtschabel, 1998). Für Böden der Elbauen konnte gezeigt werden, dass der im wässrigen und sauren lösliche Anteil im Mittel nur 1,7 % des Gesamtquecksilbergehaltes ausmacht und von diesen 1,7 % wiederum mehr als 90 % in Form von Hg-Fulvinsäurekomplexen vorliegen (Wallschläger 1996). Insgesamt weisen diese Befunde darauf hin, dass die Speziation und damit auch das Verhalten des divalenten Hg in Böden ausschließlich durch Huminstoffe und schwefelhaltige Liganden bestimmt wird. Freie Hg-Ionen oder dissoziierbare Hg-Salze spielen hier nach heutigem Wissensstand keine Rolle.

---

Monomethylquecksilber tritt in Böden und Sedimenten ubiquitär auf und ist mit dem Gesamtquecksilbergehalt korreliert. In Böden beträgt der Anteil des MMM 1%- 3% des Gesamtquecksilbergehaltes, in Sedimenten kann dieser Anteil auf bis zu 10% ansteigen. Der aktuelle Methylquecksilbergehalt in diesen Matrices ist immer das Ergebnis gleichzeitig ablaufender biotischer und abiotischer Methylierungs- und Demethylierungsprozesse. Ein Überblick über die einzelnen Prozesse findet sich bei Wallschläger (1996). Wegen seiner hohen Affinität zu Huminstoffen liegt MMM in Böden nicht als solvatisiertes Kation sondern in Form von Huminstoffkomplexen vor.

Aufgrund ihres Dampfdrucks und ihres Henrykoeffizienten können unter natürlichen Bedingungen primär  $\text{Hg}^0$  und DMM partiell in die Gasphase übertreten, d.h. auch in die Atmosphäre emittiert werden. Die Existenz und das Verhalten von DMM in der Umwelt sind nicht zuletzt wegen seiner chemischen Instabilität bis heute weitgehend ungeklärt. Von Wallschläger (1996) konnte DMM erstmalig halbquantitativ in Suspensionen von Auenböden nachgewiesen werden. Nach bisherigem Wissensstand wird DMM nur in alkalischen, stark wasserbeeinflussten Böden unter reduzierenden Bedingungen und unter Beteiligung sulfatreduzierender Bakterien gebildet und ist demnach auf Sedimente, Auenböden und andere stark wasserbeeinflusste Böden beschränkt. In der Bodenluft lassen sich im Vergleich zur Atmosphäre deutlich erhöhte TGM-Konzentrationen messen (Steubing, 1997). Aufgrund des oben diskutierten Auftretens von DMM in Böden kann für die meisten Standorte davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei ausschließlich um  $\text{Hg}^0$  handelt. Die TGM<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft ist eng mit dem Hg-Gesamtgehalt des Bodens korreliert. (Steubing 1997). Dies koinzidiert mit der Beobachtung, dass die Hg Emissionen aus Böden mit dem Gesamtquecksilbergehalt der Böden korreliert sind. ( 1998 b, 1999, 2000 c, Rasmussen 1998).

Mehrere Untersuchungen an belasteten Standorten zeigen, dass der Anteil der volatilen Fraktion ( $\text{Hg}^0$ -Fraktion) in Böden und Sedimenten nach heutigem Wissensstand zwischen 1% und 30% variiert und in Ausnahmefällen bis auf mehr als 90% des Gesamtquecksilbergehaltes ansteigen kann (Biester,1996; Lechler,1999a,b, Azzaria,1991; Gustin, 1998 a, Lindberg et al. 1995.). Auch wenn diese Ergebnisse wegen der methodischen Unsicherheit sehr vorsichtig zu interpretieren sind, lassen sie darauf schließen, dass  $\text{Hg}^0$  in Böden eine größere Rolle spielen könnte, als bisher allgemein angenommen wurde. Die bisherigen Messungen lassen aufgrund der geringen Datenbasis nur wenig Rückschlüsse über die Verteilung des  $\text{Hg}^0$  in Böden zu. Allgemein

---

scheint der Anteil der  $\text{Hg}^\circ$ -Fraktion in Böden mit zunehmendem TOC-Gehalt in Böden abzunehmen. Dies ist möglicherweise auf die in Konkurrenz zur Reduktion ablaufende Komplexbildung divalenter Hg-Spezies zurückzuführen. In Regionen mit erhöhter geothermischer Aktivität kann  $\text{Hg}^\circ$  in den obersten Bodenschichten auskondensieren, so dass hier allgemein mit einem erhöhten  $\text{Hg}^\circ$ -Anteil zu rechnen ist.

Wesentlich besser als das Auftreten und die Verteilung von  $\text{Hg}^\circ$  in Böden ist die Reduktion des Hg durch biotische und abiotische Prozesse untersucht. Huminstoffe sind in der Lage, in Konkurrenz zur Komplexbildung, erhebliche Mengen  $\text{Hg(II)}$  zu reduzieren. In Laborversuchen wurden unter optimalen Bedingungen Reduktionsausbeuten von 20 – 25% erzielt (Skogerboe & Wilson, 1981; Xiao et al., 1994). Die Methylierung der funktionellen Gruppen und die selektive Komplexbildung O-haltiger Gruppen durch  $\text{Eu(III)}$  vermindern die Hg-Reduktion durch einen HS, unterdrücken sie jedoch nicht. Durch die Methylierung wird der Elektronentransfer durch freie Radikale und durch die Komplexbildung der Elektronentransfer durch sauerstoffhaltige Gruppen unterbunden. Dies deutet daraufhin, dass zuerst ein Hg-HS-Komplex gebildet wird, bevor die Reduktion des Hg als intramolekularer Prozess abläuft (Allard & Arsenie 1991).

Wird Hg sukzessiv zu einem gelösten Huminstoff hinzugegeben, wird es mit gleichen Reaktionsausbeuten, jedoch mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit reduziert. Dies deutet daraufhin, dass die redoxaktiven Gruppen im HS-Molekül mit zunehmender Absättigung des HS schlechter zugänglich sind (Skogerboe & Wilson, 1981).

Für die Reduktion von Hg durch einen Huminstoff wurde gezeigt, dass sich die Gesamtreaktion aus zwei Teilreaktionen, einer schnellen und einer langsamen, zusammensetzt, was auf mindestens zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen hinweist. (Mathiesen 1996). Es wird angenommen, dass nur die reaktiven Gruppen an der Oberfläche des Huminstoffes umgesetzt werden. Bei Zugabe von  $\text{Hg(II)}$  zu einem Huminstoff ist dies zunächst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Danach wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Umorientierung des HS-Moleküls bestimmt, durch die neue reaktive Gruppen an die Oberfläche des HS gelangen und somit abreagieren können (Skogerboe & Wilson, 1981, Mathiesen; 1996). Diese Hypothese setzt voraus, dass in der Lösung freie bzw. leicht reduzierbare Hg-Spezies vorhanden sind.

Die Reduktion von  $\text{Hg}^{2+}$  durch Huminstoffe hängt vom HS/Hg Massenverhältnis ab. Bei Massenverhältnissen kleiner 0,5:1 ist die Reduktion des Hg vermutlich durch die Verfügbarkeit redoxaktiver Gruppen limitiert. Bei Massenverhältnissen zwischen 5:1 und 100:1 ist die relative  $\text{Hg}^\circ$  Freisetzung unabhängig vom Massenverhältnis und bei

---

Massenverhältnissen größer 1000:1 wurde keine messbare Freisetzung von  $\text{Hg}^\circ$  beobachtet, was darauf hinweist, dass in diesem Bereich entweder das  $\text{Hg}^{2+}$  aufgrund der konkurrierenden Komplexierung nicht mehr verfügbar ist, oder das gebildete  $\text{Hg}^\circ$  physiosorbiert wird (Miller et al. 1975).

$\text{Hg}^{2+}$  kann in Gegenwart von Huminstoffen auch photolytisch reduziert werden. Dieser Reaktionsmechanismus wurde bisher primär für aquatische Huminstoffe in bezug auf die Bildung flüchtiger Hg-Spezies in Wässern untersucht. Grundsätzlich sollten sich diese Ergebnisse jedoch auf terrestrische Systeme übertragen lassen. Huminstoffe können bei Bestrahlung mit Licht freie Elektronen generieren. Aufgrund ihrer chinoiden Grundstruktur besitzen sie ausgedehnte Elektronentransfersysteme, über die dann an verschiedenen Stellen im Molekül unspezifische Redoxprozesse ablaufen können. Für die photolytische Reduktion des Hg durch einen aquatischen Huminstoff wurde gezeigt, dass sich die Reaktionskinetik aus einer schnellen und einer, möglicherweise auch zwei, langsameren Teilreaktionen zusammensetzt, was auf mindestens zwei verschiedene Reaktionsmechanismen hinweist, wobei, wie bei den zuvor diskutierten Redoxreaktionen, unklar ist, ob diese Unterschiede strukturell oder durch unterschiedliche Bindungsstellen begründet sind. Die Reaktionskinetik ist unabhängig davon, ob das Hg als  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  oder als  $\text{HgCl}_2$  zum Huminstoff gegeben wird, was darauf hinweist, dass das Hg zunächst komplexiert wird und die Reaktion anschließend als intramolekularer Prozess abläuft. Für die schnellere Teilreaktion wurde eine Halbwertszeit von etwa 6h und für die langsamere Teilreaktion eine Halbwertszeit von etwa 490h, jeweils auf südschwedische Lichtverhältnisse bezogen, ermittelt (Xiao, 1995).

Die mikrobiell induzierte Reduktion von Hg konnte bisher bei zahlreichen Bakterienstämmen (Mason et al., 1995; Silvermann & Mistra, 1988), sowie bei eu- und prokaryotischen Algen (Mason et al., 1994b; Ben-Masset & Mayer, 1987) festgestellt werden. Bei Bakterienstämmen, die relativ hohen Hg-Konzentrationen ausgesetzt waren, konnte ein Plasmid-codierter, enzymatisch gesteuerter Hg-Reduktionsmechanismus entdeckt werden, der sowohl  $\text{MeHg}^+$  wie auch  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^\circ$  reduzieren kann (Silvermann & Mistra, 1988; Tesuka & Tonomura, 1979; Beliveau und Trevors, 1989). Die Hg-C-Bindung des  $\text{MeHg}$  wird vor der Reduktion protolytisch durch eine Organoquecksilberlyase gespalten. Daran anschließend werden die Hg(II)-Ionen durch die Hg(II)-Reduktase in einer  $\text{NADPH}^+$ -abhängigen Reaktion gespalten.

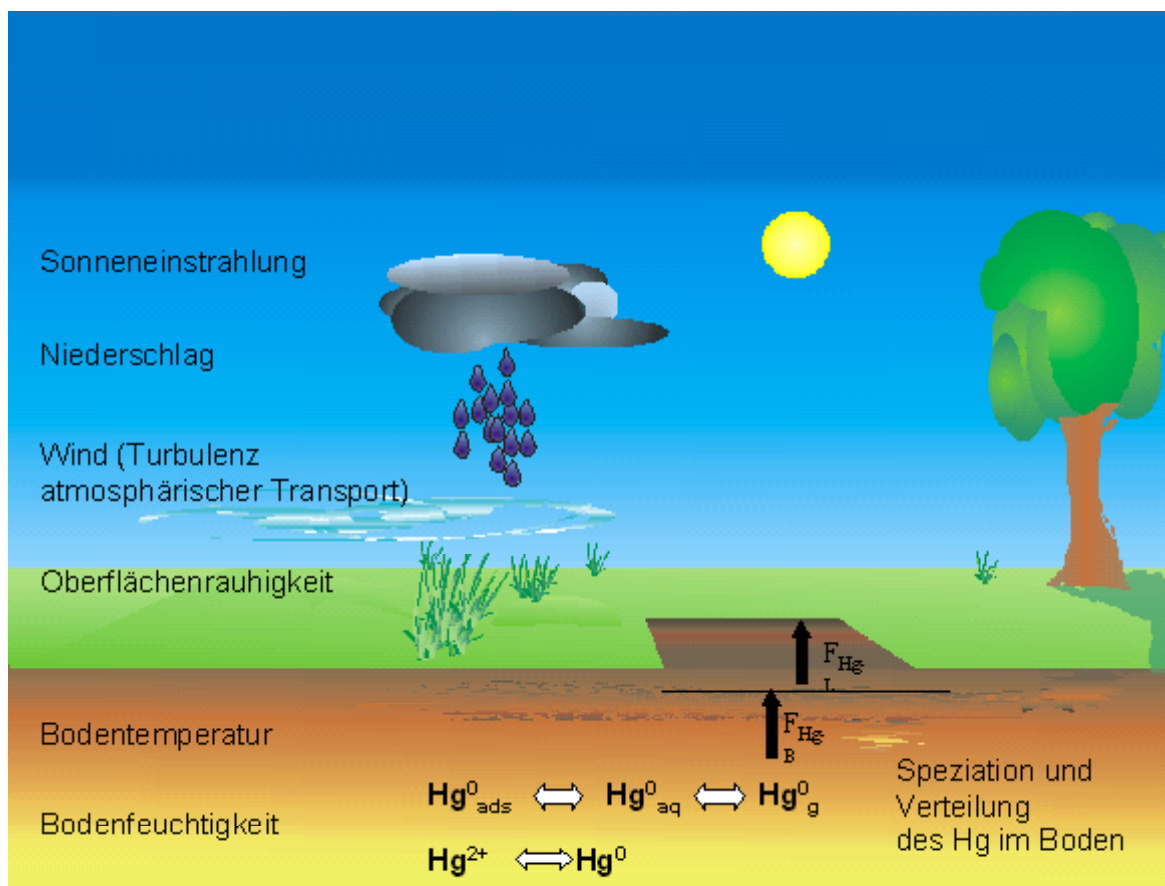
Die Reduktion des Quecksilbers muss nicht notwendigerweise intrazellulär, sondern kann auch extrazellulär an der Zellwand ablaufen oder durch Zellexsudate mediiert werden. (Mason et al. 1994b)

Es wird allgemein angenommen, dass die mikrobiell induzierte Reduktion von  $\text{Hg}^{\circ}$  ein wesentlicher Mechanismus für die Bildung von  $\text{Hg}^{\circ}$  in aquatischen Ökosystemen ist. Die Bedeutung dieses Mechanismus für terrestrische Ökosysteme ist bis heute weitgehend ungeklärt. Grundsätzlich sollte dieser Mechanismus jedoch auch in Böden von Bedeutung sein.

Die Adsorptionsfähigkeit der Bodenmatrix für  $\text{Hg}^{\circ}$  nimmt aufgrund der unpolaren Natur des  $\text{Hg}^{\circ}$  in der Reihenfolge Organische Substanz > Tonminerale > Oxide ab (Trost & Bisque 1972; Fänge, 1978; 1981) und nimmt erwartungsgemäß mit steigender innerer Oberfläche des Bodens zu (Trost & Bisque; 1972). Von Bodeck (1988) wird die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Adsorptionskapazität eines sandigen Bodens mit einem TOC-Gehalt von 0,79% mit 0,32 mg/g und für einen tonigen Boden mit einem TOC-Gehalt von 2,98% mit 2,46 mg/g angegeben. Demnach sind Böden in der Lage weitaus mehr Quecksilber in Form von  $\text{Hg}^{\circ}$  zu adsorbieren, als dort normalerweise vorliegt. An der Bodenmatrix adsorbiertes  $\text{Hg}^{\circ}$  kann durch verschiedene biotische und abiotische Prozesse wieder reoxidiert werden (Holm & Cox, 1975; Fänge, 1978, 1981).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass  $\text{Hg}^{\circ}$ , obwohl es sich im Boden nicht direkt nachweisen lässt, einen erheblichen Anteil am Gesamtquecksilbergehalt im Boden ausmachen kann.

## 2.3 Austauschprozesse



**Abbildung 2: Einfluss einzelner Umweltparameter auf die Hg Emission aus Böden**

Nachdem im vorherigen Kapitel die Bedeutung und die Größenordnung von Austauschprozessen im globalen Kontext diskutiert wurde, sollen diese im Folgenden detaillierter betrachtet werden, wobei sich die Ausführungen im wesentlichen auf die Austauschprozesse zwischen dem Boden und der Atmosphäre beschränken.

An Hintergrundstandorten lassen sich sowohl Depositionsflüsse wie auch Emissionsflüsse gasförmiger Hg-Spezies beobachten, wobei die Deposition auch in Form von  $\text{Hg}^0$  erfolgen kann. Über Waldböden in Südschweden wurden Hg-Flüsse zwischen  $-2$  und  $2 \text{ ng/m}^2\text{h}$  gemessen. Die Deposition überwog hier. Im Sommerhalbjahr wurden tendenziell höhere Flüsse gemessen als im Winterhalbjahr (Xiao, 1991). Von Poissant & Casimir (1998) wurden über einem geringfügig belasteten Ackerboden in Kanada ebenfalls Depositions- und Emissionsflüsse beobachtet, wobei die hier Emission überwog. An geogen oder anthropogen belasteten Standorten werden fast ausschließlich Emissionsflüsse beobachtet. Generell nimmt die Emission von Hg mit steigender Hg-Konzentration zu.

---

Über hochbelasteten Böden können Emissionsflüsse zwischen 100 und 10.000 ng/m<sup>2</sup>h gemessen werden (Lindberg 1979, Gustin 1998, Engle 2002).

Die Hg-Emission unterliegt einem ausgeprägtem diurnalen und annuellem Zyklus. Tagesmaxima treten in der Regel mittags zwischen 12:00 und 16:00 Uhr auf, Tagesminima werden meist frühmorgens zwischen 02:00 und 06:00 Uhr beobachtet. Im Jahresverlauf werden im Sommerhalbjahr deutlich höhere Emissionsflüsse gemessen, als im Winterhalbjahr. Die Quecksilberemissionsflüsse zeigen damit ein ähnliches zyklisches Verhalten, wie Evaporationsflüsse und CO<sub>2</sub>-Flüsse.

Insgesamt lassen die beobachteten diurnalen und annuellen Variationen der Hg-Emissionsflüsse auf eine enge Kopplung mit den entsprechenden Tages- und Jahresgängen der Sonneneinstrahlung und der Bodentemperatur schließen. Weitere Faktoren, die sich auf die Hg-Emission aus Böden auswirken können sind:

- Speziation und Verteilung des Hg im Boden einschließlich der chemischen und biologischen Prozesse, die die Bildung flüchtiger Spezies im Boden kontrollieren.
- Wind ( Stärke und Turbulenz)
- Temperaturdifferenz Boden / Luft
- Bodenfeuchtigkeit
- Einfluss der Vegetation.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die unterschiedlichen Methoden und Ansätze zur Messung von Phasenflüssen eingegangen und anschließend werden die bisher durchgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet diskutiert und insbesondere auf den Einfluss einzelner Umweltparameter eingegangen.

### 2.3.1 Methoden zur Quantifizierung von Austauschprozessen

Eine exakte Ermittlung von Phasenflüssen würde eine kontinuierliche Messung der Konzentration des interessierenden Stoffes auf beiden Seiten der Phasengrenze voraussetzen. Dies ist für Hg wie auch für die meisten anderen Verbindungen praktisch nicht möglich, so dass andere experimentelle Ansätze entwickelt wurden, um Phasenflüsse abschätzen zu können.

Die experimentell einfachste Methode zur Bestimmung von Quecksilberflüssen zwischen dem Wasser und der Luft ist die Berechnung über die Hg<sup>0</sup>-Konzentration im Wasser und



---

der überstehenden Luft über Dünnschichtmodelle unter Berücksichtigung hydrologischer und meteorologischer Randbedingungen ( Liss, 1983, Fitzgerald, 1986; Baeyens et al., 1991; Vandal, 1995). Diese Dünnschichtmodelle beruhen alle auf dem Fickschen Diffusionsgesetz in der Form:

$$F = k(C_w - C_A/H) \quad 2.-1$$

Hierbei ist F der Hg-Fluss vom Wasser in die Atmosphäre in  $\text{ng/m}^2 \cdot \text{h}$ ,  $C_w$ , der Hg-Gehalt der interessierenden Spezies im Wasser in  $\text{ng/m}^3$ ,  $C_A$  dementsprechend der Gehalt dieser Spezies in der überstehenden Luft in  $\text{ng/m}^3$ , H der Henrykoeffizient, der temperaturabhängig ist und k der Transferkoeffizient in  $\text{cm/h}$ . Eine weiterführende Beschreibung dieser Modelle erfolgt im nächsten Kapitel

Diese Berechnungen beruhen weitgehend auf theoretischen Annahmen, die an idealisierten Reinstoffsystemen gewonnen wurden. Insbesondere der Einfluss von Schwebstoffen und organischen Verbindungen, die potentiell mit dem  $\text{Hg}^0$  in der Wasserphase in Wechselwirkung treten können, werden hierbei nicht berücksichtigt. Die Möglichkeit, diesen Ansatz zur Bestimmung von Phasenflüssen über Böden heranzuziehen, ist verschiedentlich diskutiert worden (Wallschläger 2001) die Erfolgsaussichten müssen zur Zeit jedoch sehr kritisch beurteilt werden.

Ein Ansatz, Hg-Flüsse direkt zu messen, ist die Flusskammermethode ( Xiao et al. 1991, Carpi & Lindberg, 1998). Sie wurde von Hill (1967) entwickelt, um den Gasaustausch von Pflanzen zu bestimmen und zählt seither zu den häufigsten Methoden zur Bestimmung von Depositions- und Emmissionsflüssen von Spurenstoffen an natürlichen und künstlichen Oberflächen. Bei der Flusskammermethode wird der Luftraum über der zu untersuchenden Fläche mit einer Kammer isoliert. Über die zu untersuchende Fläche wird Luft gepumpt oder gesaugt, die mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt. Die Bestimmung der Flüsse erfolgt über die Bilanzierung des Zielanalyten vor und nach Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Material und Korrektur um den Systemblindwert. Flusskammermessungen werden in der Regel über einer kleinen chemisch und physikalisch gut definierten Oberfläche durchgeführt. Weil die Flusskammer ferner ein nahezu abgeschlossenes System darstellt ist sie prädestiniert für die Untersuchung des Einflusses einzelner Umweltparameter, wie z.B. Licht, Temperatur und Feuchtigkeit. Mit einem geeigneten Flusskammersystem lässt sich der Einfluss dieser und auch anderer Umweltparameter unter kontrollierten Bedingungen im Labor systematisch untersuchen. Dies ist daher für die kinetischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit

die Methode der Wahl. Der wesentliche Nachteil der Flusskammermessungen besteht darin, dass das natürliche System Boden/Luft, insbesondere die Strömungsbedingungen an der Grenzfläche, gestört werden, so dass eine Abschätzung der Stoffflüsse unter natürlichen, d.h. ungestörten Bedingungen immer mit großen Unsicherheiten verbunden ist. Ferner findet in der Flusskammer in Abhängigkeit von der Emissionsrate und der Gasflussrate durch die Kammer im Vergleich zur freien Atmosphäre eine Aufkonzentrierung der emittierten Verbindungen statt, die über den treibenden Konzentrationsgradienten zu einer Unterdrückung des Emissionsflusses führen kann.

Dieses Problem der Flusskammermessungen wird bei mikrometeorologischen Messungen umgangen. Der Hg-Fluss wird hierbei als Produkt aus der turbulenten Diffusion und dem Hg-Konzentrationsgradienten in der Atmosphäre, der typischerweise in 2 Höhen über der Grenzfläche gemessen wird, berechnet. Bei der so genannten "Modified Bowen Ratio Methode" wird die turbulente Diffusion über den Transport und den Konzentrationsgradienten einer anderen kontinuierlich messbaren Substanz wie z.B. H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> bestimmt, wobei angenommen wird, dass sich Hg hinsichtlich des atmosphärischen Transportes genau wie die Referenzsubstanz verhält (Lindberg et al., 1995). Einen weiteren mikrometeorologischen Ansatz stellt die so genannte „Relaxed Eddy Accumulation Methode“ dar. Hierbei wird die Konzentration der interessierenden Analyten getrennt in den aufsteigenden und den herabsinkenden Luftmassen gemessen und der Fluss über die Konzentrationsdifferenz zwischen den Luftmassen ermittelt. Um dies zu erreichen, werden zwei parallel laufende Analysatoren über ein 3D-Ultraschallanemometer so angesteuert, dass ein Gerät nur die aufsteigenden Luftmassen und das zweite nur die herabsinkenden Luftmassen beprobt. Da sich mit dieser Methode die Konzentrationsdifferenzen prinzipiell über einen längeren Zeitraum integrieren lassen, eröffnen sich hiermit neue Möglichkeiten, die Depositionsflüsse einzelner Hg-Spezies oder Fraktionen wie z.B. des RGM zu messen. Diese Methode wurde erstmalig von Cobos et al. (2002) für die Untersuchung von Hg-Austauschprozessen verwendet.

Der Vorteil mikrometeorologischer Methoden besteht darin, dass die Bedingungen an der Phasengrenzfläche praktisch nicht durch die Messung beeinflusst werden, und dass sich räumliche Inhomogenitäten sehr gut ausgleichen lassen. Auf der anderen Seite sind sie sehr geräteintensiv, stellen sehr hohe Anforderungen an die Präzision, da die Hg-Konzentrationsgradienten häufig in einem Bereich von weniger als 0,1 ng/m<sup>3</sup> liegen, und liefern nur unter bestimmten meteorologischen Bedingungen zuverlässige Ergebnisse.

---

Ein in Reno (Nevada, USA) durchgeführter Methodenvergleich zwischen Flusskammermethoden und mikrometeorologischen Methoden hat gezeigt, dass letztere einen etwa um eine Größenordnung höheren Fluss liefern als die Flusskammermessungen (Gustin et al. 1999 b). Nach heutiger Einschätzung geben die mikrometeorologischen Messungen ein realistischeres Bild der ungestörten Austauschprozesse wieder, als Flusskammermessungen, ihre Anwendbarkeit ist jedoch, wie oben diskutiert, begrenzt.

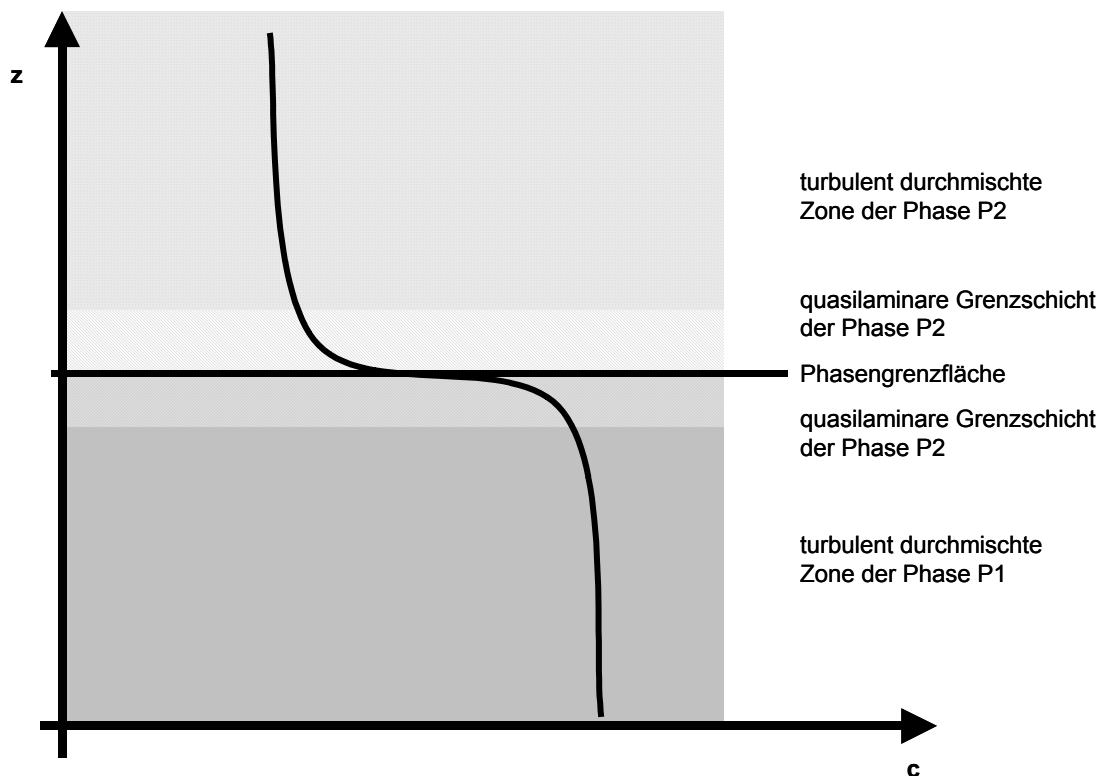
### 2.3.2 Theoretische Grundlagen zur Beschreibung von Transport und Austauschprozessen

Aufgrund der Komplexität des Themas, ist es nicht möglich, den Einfluss der einzelnen Parameter allein aufgrund von Experimenten zu untersuchen. Einzelne Umwelteinflüsse, wie beispielsweise die Bodenfeuchtigkeit oder die Lichteinstrahlung, können sich über vollkommen unterschiedliche Mechanismen auf die Hg-Emission auswirken. Erschwerend für die Untersuchung des Einflusses der einzelnen Parameter auf die Hg-Emission kommt hinzu, dass sich die einzelnen Einflussparameter wechselseitig beeinflussen können. Um den Einfluss der einzelnen Parameter adäquat beschreiben zu können und um Rückschlüsse auf die Kinetik der Hg-Freisetzung im Boden zu ziehen, ist es notwendig, einen Zusammenhang zwischen dem Hg-Emissionsfluss (der Messgröße) und der Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft herzustellen. Hierzu wird ein Transportmodell für den Boden-Luft Transfer des Hg benötigt. Aus dem Modell sollen zum einen überprüfbare Hypothesen für die durchzuführenden Untersuchungen abgeleitet werden, und zum anderen soll das Modell durch die Messungen auf seine Gültigkeit überprüft werden und anhand der Messergebnisse parametrisiert werden.

Der Boden/Luft Transfer von Spurenstoffen wird durch zahlreiche unterschiedliche Prozesse beeinflusst, die sich zunächst wie folgt unterteilen lassen:

1. chemische, biochemische, und oder physikalische Wechselwirkungen im Boden und an der Bodenoberfläche,
2. der Transport im Boden,
3. der Transport innerhalb der quasilaminaren Grenzschicht (typische Dicke zwischen 0 und wenigen mm) durch laminare Diffusion,
4. der Transport innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht durch turbulente Diffusion

Im Folgenden sollen zunächst die Transportprozesse näher betrachtet werden. Grundsätzlich erfolgt ein Stofftransport immer durch Diffusion und/oder Konvektion. Die fundamentalen Beziehungen zur Beschreibung solcher Prozesse sind daher die Fickschen Diffusionsgesetze sowie die fluidmechanischen Gleichungen zur Beschreibung des konvektiven Transportes. Die treibende Kraft für den Transport zwischen zwei Kompartimenten ist immer ein Potentialgefälle, im Fall des Stofftransportes durch laminare Diffusion eine Konzentrationsdifferenz und bei turbulenter Diffusion zusätzlich ein Druckgradient.



**Abbildung 3: Idealisierter Konzentrationsverlauf an einer Phasengrenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen**

Der Phasentransfer, bzw. allgemeiner des Austausch eines Stoffes zwischen zwei Umweltkompartimenten, lässt sich häufig durch ein Dünnschichtmodell beschreiben (Liss, 1983). Wie in Abbildung 3 angedeutet, gehen diese Modelle von der Annahme aus, dass sich auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche eine quasilaminare Grenzschicht ausbildet, innerhalb derer der Stofftransport ausschließlich durch molekulare Diffusion erfolgt, während der Stofftransport innerhalb der Phasen durch turbulente Diffusion erfolgt. Weil der Transport durch laminare Diffusion wesentlich langsamer ist, als der Transport durch turbulente Diffusion, ist erster der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine weitere

Konsequenz aus den unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten besteht darin, dass sich innerhalb der beiden Grenzschichten ein sehr steiler Konzentrationsgradient ausbildet, während sich innerhalb der beiden Phasen ein vernachlässigbar kleiner Konzentrationsgradient ausbildet, so dass die Konzentration des interessierenden Stoffes auf beiden Seiten in erster Näherung unabhängig von der Messtiefe (bzw. der Messhöhe) ist und als Näherung für die Grenzkonzentration an der quasilaminaren Grenzschicht verwendet werden kann. Der Stofftransport lässt sich unter diesen Voraussetzungen durch zwei hintereinander folgenden Transportschritte beschreiben. Wird die erste Phase mit P1 bezeichnet und die zweite Phase mit P2, erfolgt bei einem Stofffluss von P1 nach P2 zunächst der Transport durch die quasilaminare Grenzschicht von P1 zur Grenzfläche gefolgt, vom Transport durch die quasilaminare Grenzschicht von P2. In Analogie zum Ohmschen Gesetz, kann jeder Transportschritt durch einen Transportwiderstand beschrieben werden.

Die Grundgleichung für den Stofftransport unter quasistationären Bedingungen lässt sich in Analogie zum Ohmschen Gesetz folgendermaßen formulieren:

$$F = \Delta c/R = \Delta c \cdot h \quad 2.-2$$

Für das 1. Ficksche Diffusionsgesetz ist die Leitfähigkeit durch den Quotienten aus dem Diffusionskoeffizienten und der Diffusionsstrecke gegeben.

$$h = 1/R = D/z \quad 2.-3$$

Für den Transport eines Stoffes A durch die quasilaminare Grenzschicht von P1 zur Grenzfläche (g) gilt:

$$F_{p1-g} = ([A_{p1}] - [A_g]) \cdot h_{p1} \quad 2.-4$$

mit:

$$R_{p1} = z_{p1}/D_{p1} \quad 2.-5$$

Dementsprechend gilt für den Transport von der Grenzfläche durch die Phasengrenzschicht der Phase P2:

$$F_{g-p2} = ([A_g] - [c_{p2}])/R_{p2}$$

---

mit

$$R_{p2} = z_{p2}/D_{p2} \quad 2.-8$$

Solange an der Grenzfläche keine Stoffe gebildet, gespeichert oder verbraucht werden gilt:

$$F_{p1 \rightarrow p2} = F_{p1-g} = F_{g-p2} \quad 2.-9$$

Der gesamte Transportprozess lässt sich formulieren als:

$$F_{p1 \rightarrow p2} = ([A]_{p1} - [A]_{p2}) * R_{p1p2} \quad 2.-10$$

In Analogie zum Ohmschen Gesetz gilt:

$$1/h_{p1p2} = 1/h_{p1} + 1/h_{p2} = R_{p1p2} = R_{p1} + R_{p2} \quad 2.-11$$

Und damit ergibt sich die allgemeine Gleichung für den Stofftransport zwischen zwei Phasen:

$$F_{p1 \rightarrow p2} = ([A]_{p1} - [A]_{p2}) / (R_{p1} + R_{p2}) \quad 2.-12$$

Die Transportgleichung gilt streng genommen nur für den Phasentransfer zwischen zwei fluiden Phasen, da nur hier die Voraussetzung erfüllt ist, dass der Transport innerhalb der Phasen durch turbulente Diffusion erfolgt. Dieses Konzept ist auch auf den Stofftransfer zwischen dem Boden und der Atmosphäre übertragen worden (Thibodeaux 1996) und von Zhang et al. (2003) zur Modellierung des Boden-Luft Transfers von Hg verwendet worden. Hierbei werden die bodenseitige Grenzkonzentration und der bodenseitige Transferwiderstand als Anpassungsparameter verwendet (Zhang et al., 2003; Scholz, 2003). Da der Transport gasförmiger Verbindungen in der Bodenluft fast ausschließlich durch molekulare Diffusion erfolgt, erfordert die Übertragung dieses Konzeptes auf den Boden-Luft-Transfer, wie später gezeigt wird, eine andere Herleitung des bodenseitigen Transferwiderstandes.

Für den Boden-Luft Transfer von Hg wird die Gleichung im Folgenden in der Form geschrieben:

$$F = ([Hg]_{BL} - [Hg]_A) / (R_B + R_A) \quad 2.-13$$

Die im Modell verwendeten Variablen und Indizes werden in der folgenden Tabelle erläutert.

**Tabelle 4: Verzeichnis der im Modell verwendeten Variablen und Indizes**

Variable	Einheit	Beschreibung	Index	Beschreibung
			→	Übergang, Reaktionsrichtung
$\varepsilon$	V / V	volumetrischer Luftgehalt des Bodens	←	Reaktionsrichtung
$\tau$	-	Tortosität des Porensystems	A	Atmosphäre
$\theta$	V / V	volumetrischer Wassergehalt	ads	adsorbierte Phase
[A] <sub>o</sub>	pmol m <sup>-3</sup>	Konzentration des Stoffes a	aq	wässrige Phase
[Hg <sup>o</sup> ]	pmol m <sup>-3</sup>	Hg <sup>o</sup> -Konzentration	B	Boden
A	m <sup>2</sup>	Fläche	BL	Bodenluft
D	(m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	Diffusionskoeffizient	eq	Gleichgewicht
dc	pmol/m <sup>3</sup>	Konzentrationsdifferenz	G	Grenzschicht
			g	Gasphase
F	pmol/m <sup>2</sup> h	Fluss	i	Bezug auf i-te Komponente
h	m/h	Leitfähigkeit	in	Kammereingang
k		Geschwindigkeitskonstante	k	Kammer
L		Rauhigkeitslänge	L	Luft
n	mol, pmol	Stoffmenge	out	Kammerausgang
			p1	Phase 1
pv	-	Porenvolumen	p2	Phase 2
Q	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Gasflussrate		
R	h/m	Widerstand	QLG	quasilaminare Grenzschicht
R	kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Gaskonstante	0	Ausgangszustand Normalzustand
Re		Reynoldszahl		
S		Querschnitt der Kammer		
Sc		Schmidtsche Zahl		
T	K	absolute Temperatur		
t	h	Zeit		
V	m <sup>3</sup>	Volumen		
v		Geschwindigkeit		
v		kinematische Viskosität		
vc		Strömungsgeschwindigkeit		
z	m	Tiefenkoordinate, Schichtdicke		
c		Konzentration		

Für Flusskammermessungen lässt sich die allgemeine Transportgleichung mit der Massenbilanz der Flusskammer kombinieren, (Zhang et al. 2003) die wie folgt formuliert werden kann:

$$dn_k + (F_{in} + F_{out} + F_{BL \rightarrow A})dt + n_0 = 0 \quad 2.-14$$

Flüsse in die Kammer erhalten hier ein positives Vorzeichen und Flüsse aus der Kammer heraus ein negatives.

$n_k$ : Hg° Menge in der Kammer,

$$n_k = c_k/V_k \quad 2.-15$$

$F_{out}$ : Hg-Fluss am Kammerausgang

$F_{BL \rightarrow A}$ : Hg-Emissionsfluss aus dem Boden

Für den Hg-Fluss am Kammereingang gilt:

$$F_{in} = [Hg^{\circ}_{in}] * Q_a \quad 2.-16$$

$$\text{mit } Q_a = Q/A \quad 2.-17$$

Wenn die Konzentration am Kammereingang 0 ist wird auch  $F_{in}$  0.

Unter der Annahme, dass die Hg° Konzentration am Ausgang der Hg°-Konzentration in der Kammer entspricht ergibt sich für den Hg-Fluss am Kammerausgang:

$$F_{out} = [Hg^{\circ}_k] * Q_a = n_k/V_k * Q_a \quad 2.-18$$

Die Gleichung für den Hg Emissionsfluss aus dem Boden lautet:

$$F_{B \rightarrow L} = ([Hg^{\circ}_{BL}] - [Hg^{\circ}_K]) / (R_b + R_k) \quad 2.-19$$

die Konzentrationen lassen sich wie vorher durch die Stoffmenge ausdrücken

$$F_{B \rightarrow L} = (n_{BL}/V_{BL} - n_k/V_k) / (R_b + R_k) \quad 2.-20$$

Durch Einsetzen in die Massenbilanz ergibt sich

$$dn_k + ((n_{BL}/V_{BL} - n_k/V_k) / (R_b + R_k) + n_k/V_k * Q_a) dt = 0 \quad 2.-21$$



Für quasistationäre Bedingungen ist  $dn_k = 0$  und nach Auflösen der Gleichung erhält man

$$n_k = (n_{BL} V_k / V_{BL}) / (1 + Q_a (R_B + R_k)) \quad 2.-22$$

oder

$$F_k = [Hg^{\circ}_{BL}] * Q_a / (1 + Q_a (R_B + R_k)) \quad 2.-23$$

### 2.3.2.1 Transport durch die quasilaminare Grenzschicht

Wie einleitend ausgeführt, bildet sich an der Grenzschicht Boden-Luft eine quasilaminare Grenzschicht aus innerhalb derer der Stofftransport durch molekulare Diffusion erfolgt, wobei die Diffusionsstrecke  $z$  der Schichtdicke der quasilaminaren Grenzschicht entspricht. Damit ergibt sich für den luftseitigen Widerstand:

$$\text{mit } 1/R_L = 1/h_L = z_{QLG}/D_L \quad 2.-24$$

Der Transferwiderstand der quasilaminaren Grenzschicht ist unter ungestörten Bedingungen eine Funktion der Oberflächenrauigkeit der Windgeschwindigkeit und der Turbulenz. Er lässt sich aus der Boundary-Layer-Theory (Thibodeaux, 1996, Seinfeld 1986) berechnen.

In der freien Atmosphäre erfolgt der weitere Transport durch turbulente Diffusion und lässt sich analog zur Diffusion durch die quasilaminare Grenzschicht beschreiben, wobei der molekulare Diffusionskoeffizient durch den laminaren Diffusionskoeffizient ersetzt werden muss.

Von Zhang et al. 2003 wurde dieser Ansatz auf Flusskammermessungen übertragen. Dies ist kritisch zu beurteilen, da dies die Gleichheit der Strömungsverhältnisse voraussetzt. In dieser Arbeit wird der luftseitige Transferwiderstand daher als empirischer Parameter aufgefasst, der Drehzahl bzw. Betriebsspannung des Ventilators in der Flusskammer abhängt.

### 2.3.2.2 Transportprozesse in der Bodenluft

Die ungleichmäßige Verteilung der einzelnen Gaskomponenten innerhalb der Bodenluft, als Folge von Lage, geometrischer Ausbildung, Intensität der Quellen und Senken drängt auf einen Ausgleich. Dieser erfolgt durch Konvektion und Diffusion sowohl in vertikaler wie

auch in horizontaler Richtung. In der Regel ist der Gastransport durch Diffusion von größerer Bedeutung als die Konvektion, da hier keine Druckgradienten innerhalb der gesamten Gasphase sondern lediglich Partialdruck- und damit Konzentrationsgradienten die treibende Kraft darstellen. Hierbei ist wiederum die Diffusion innerhalb der Bodenluft von wesentlich größerer Bedeutung als die Diffusion in der Bodenlösung, da letztere etwa um das 10.000fache geringer ist. Dies hat zur Folge, dass der diffusive Gastransport innerhalb des Bodens stark von der Menge und der Verteilung des Wassers im Bodenraum abhängt (Scheffer & Schachtschabel 1998).

In bezug auf Transportprozesse können Böden als poröse Substrate beschrieben werden, die aus räumlich und zeitlich variablen Anteilen einer festen Bodenmatrix, einer flüssigen Phase - der Bodenlösung und einer Gasphase - der Bodenluft bestehen. Letztere teilen sich das Porenvolumen des Bodens. Im Gegensatz zur Diffusion in einer reinen Gasphase wirken sich auf die Diffusion in der Bodenluft in erheblichem Masse der Porendurchmesser und die Porengeometrie aus. Neben der freien Diffusion können im Boden in Abhängigkeit vom Porendurchmesser auch Knudsen-Diffusion, Oberflächendiffusion Grenzfilmdiffusion sowie Korndiffusion auftreten.

Einen vereinfachten Ansatz zur Modellierung von Diffusionsprozessen in Böden bietet das Modell der tortuosen Makropore (Richter & Grossgebauer 1978). Hierbei wird der Diffusionskoeffizient auf das luftegefüllte Porenvolumen des Bodens bezogen. Dem Umstand, dass die Poren im Boden keine ideale zylindrische Form besitzen, sondern mehr oder weniger stark tortuos (gekrümmt) sind, wird durch Einführung eines Korrekturfaktors, des so genannten Tortuositätsfaktors, Rechnung getragen.

Ist  $D_a$  der Diffusionskoeffizient eines Stoffes in Luft und  $D_B$  der Diffusionskoeffizient in der Bodenluft so gilt, mit:  $V_p$  Porenvolumen des Bodens [%], mit  $V_{H_2O}$  Wassergehalt des Bodens [%] und mit  $\tau^{-1}$  als Korrekturfaktor

$$D_B = D_A(V_p - V_{H_2O})/100 * \tau^{-1} \quad 2.-25$$

Für die Diffusion von  $CO_2$  im Boden wurde für  $k$  empirisch ein Wert von  $\sim 0,66$  gefunden. (Richter, 1986) Da es sich hierbei um ein stoffunabhängiges Strukturmaß handelt kann es auch für die Beschreibung des Transportes von anderen Spurengasen wie z.B.  $Hg^\circ$  (Zhang et al. 2003) im Boden herangezogen werden.

Konvektiver Transport kann im Boden als Folge barometrischer oder temperaturbedingter Volumenänderung der Bodenluft auftreten. Windwirkung auf vegetationsarmen oder freien Böden kann durch Turbulenz Konvektion im Oberboden verursachen. Konvektive

Bewegungen treten weiterhin auf, wenn in den Boden einsickerndes Regenwasser die Bodenluft verdrängt. Auch Überstauung infolge von Niederschlägen kann zu lokalen Druckzunahmen und infolgedessen zu konvektiver Bewegung führen. Eine formale Beschreibung des konvektiven Transports in der Bodenluft ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und soll hier nicht weiter verfolgt werden, da damit auch eher seltene Ausnahmen beschrieben werden.

Wie zuvor ausgeführt, wird der bodenseitige Transferwiderstand häufig als Anpassungsfaktor verwendet. Hierzu wird vereinfachend angenommen, dass die oberste Bodenschicht mit einer mehr oder weniger willkürlich festgelegten Schichtstärke ( $z_B$ ) als Transportwiderstand wirkt, so dass für den bodenseitigen Transportwiderstand gilt:

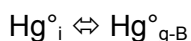
$$R_B = z_B / ((D_B(\epsilon - V_{H_2O}) / 100 * \tau^{-1}) \quad 2.-26$$

Die Annahme impliziert, dass sich im Boden unter quasistationären Bedingungen in einer Tiefe von  $z_B$  unabhängig vom Phasentransferfluss eine konstante Konzentration einstellt. In dieser Form abstrahiert das Phasentransfermodell vollkommen von der Kinetik der im Boden ablaufenden Reaktionen und muss für kinetische Untersuchungen um eben diese Prozesse erweitert werden.

Die Emission von Hg wird letztlich von der  $Hg^0$ -Konzentration in der Bodenluft bestimmt. Aufgrund seines Henrykoeffizienten und seines Dampfdrucks wird  $Hg^0$  nur partiell in die Gasphase übergehen. Ganz allgemein lässt sich die Bildung von  $Hg^0$  und der Übergang in die Gasphase durch ein Redoxgleichgewicht und ein nachgelagertes Phasengleichgewicht beschreiben.



Die Kinetik komplexer Reaktionen lässt sich häufig durch ein integriertes Geschwindigkeitsgesetz ausdrücken. Hierzu wird der Reaktionsmechanismus vereinfacht, wobei Hg<sub>i</sub> für eine beliebige Hg-Spezies steht.



Diese Vereinfachung ist hier auch praktisch gerechtfertigt, da mit dem Hg-Emissionsfluss nur eine Messgröße verfügbar ist und der Gesamtprozess daher zunächst nur durch ein integriertes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden kann.

Als weitere Vereinfachung soll angenommen werden, dass sich die Geschwindigkeit jeder Teilreaktion durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung darstellen lässt. Damit gilt für die Geschwindigkeit der Hinreaktion ( $v_{\rightarrow}$ )

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} * [Hg_i] \tag{2.27}$$

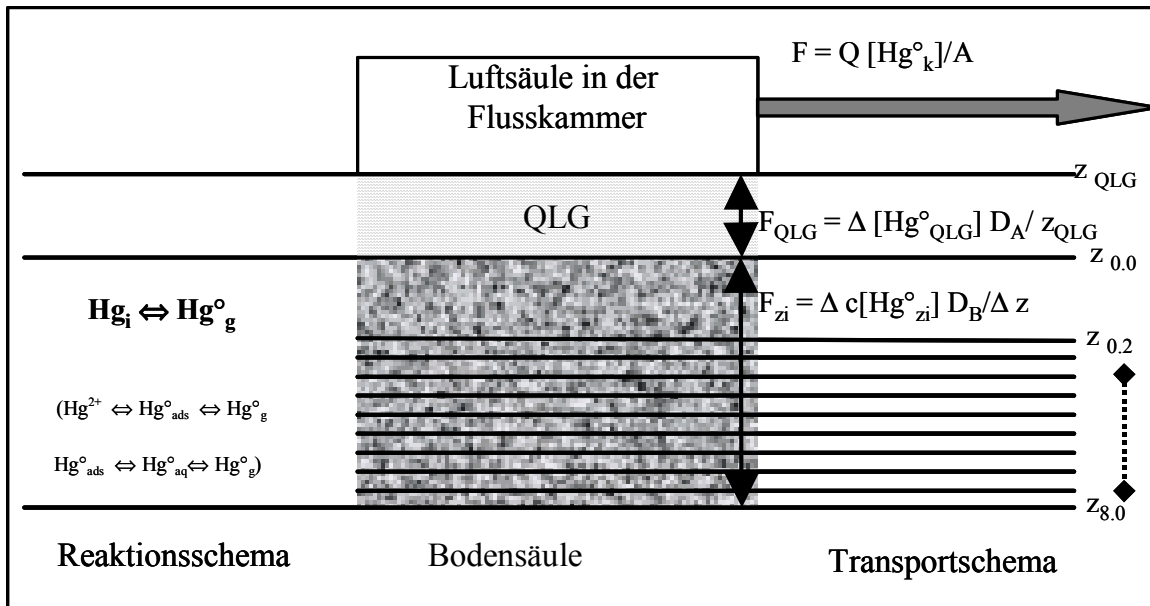
und entsprechend für die Geschwindigkeit der Rückreaktion ( $v_{\leftarrow}$ )

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} * [Hg^{\circ}_{g-B}] \tag{2.28}$$

Die Nettogeschwindigkeit der Gesamtreaktion ( $v_n$ ) ist dann:

$$v_n = k_{\rightarrow} * [Hg_i] - k_{\leftarrow} * [Hg^{\circ}_{g-B}] \tag{2.29}$$

Um den Reaktionsmechanismus in das Modell zu integrieren, wurde ein 1-dimensionales Kompartimentmodell verwendet, dessen allgemeine Struktur in der folgenden Abbildung gezeigt wird.



**Abbildung 4: Struktur des Kompartimentmodells**

Um den Gesamtprozess zu modellieren, wird der Boden in mehrere Kompartimente, in diesem Fall Schichten zerlegt und die Nachlieferung des  $Hg^{\circ}$  in die Bodenluft sowie der Transport für jede Schicht separat berechnet. Das Modell basiert auf einem System von Differenzgleichungen. In der hier vorliegenden Form operiert es mit 32 Bodenschichten und umfasst insgesamt eine Bodenschicht von 8 cm Stärke. Die obersten 20 Schichten besitzen eine Schichtdicke von jeweils 1 mm (0,001m) und die nachfolgenden 12 Schichten haben eine Schichtstärke von jeweils 5 mm (0,005m). Diese Struktur erlaubt eine räumlich hochaufgelöste Analyse der Prozesse in den obersten 2 cm des Bodens,

von denen angenommen wird, dass sie die Emission des Hg maßgeblich kontrollieren (Schlüter 1995).

Der luftseitige Transport und der bodenseitige Transport werden in gleicher Weise, wie zuvor beschrieben modelliert. Die Nachlieferung von Hg<sup>0</sup> in die Bodenluft wird durch obiges Geschwindigkeitsgesetz beschrieben. Die Massenbilanz für jedes Schichtelement lautet dementsprechend

$$n_{zi}(t) = n_{zi}(t-1) + (v_{n-zi} + F_{zi-1} - F_{zi}) dt \quad 2.-30$$

Für den Emissionsfluss gilt zu jeder Zeit:

$$F = \sum (v_{nzi} + dn_{zi}) \quad 2.-31$$

Das heißt, der Emissionsfluss ist gleich der Summe der Nettobildungsgeschwindigkeit und der Konzentrationsänderung des Hg<sup>0</sup> in der Bodenluft.

Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist offensichtlich unabhängig von den Transferwiderständen; diese können sich nur über den, durch den Emissionsfluss induzierten, Hg<sup>0</sup>-Konzentrationsgradienten in der Bodenluft auf die Geschwindigkeit der Rückreaktion bzw. über die Änderung der Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft auf den Emissionsfluss auswirken.

Wenn die Geschwindigkeit der Rückreaktion ( $v_{\leftarrow}$ ) vernachlässigbar klein ist d.h. die Nachlieferung über eine einsinnige Reaktion verläuft, gilt können sich die Transferwiderstände nur noch über die Änderung der Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft auf die Hg-Emission auswirken.

Wenn die Nachlieferung des Hg<sup>0</sup> in die Bodenluft über eine Gleichgewichtsreaktion verläuft lässt sich für jeden Moment eine Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft (Hg<sup>0</sup><sub>g-eq</sub>) angeben bei der gilt:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [Hg_i] = k_{\leftarrow} * [Hg^0_{g-eq}]. \quad 2.-32$$

Durch Substitution lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz aus Gl. 2-29 vereinfachen zu:

$$v_n = k_{\leftarrow} * ([Hg^0_{g-eq}] - [Hg^0_{g-B}]). \quad 2.-33$$

Die Annahme einer Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft ist an dieser Stelle äquivalent mit der Annahme einer konstanten Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft, die bei der Herleitung des Widerstandsmodells eingeführt wurde. Praktisch betrachtet stellt sich

ein quasistationärer Zustand ein, wenn das Gleichgewicht sehr weit auf der linken Seite ist und der Hg-Emissionsfluss klein ist im Vergleich zu Konzentration von  $Hg_i$  im Boden. Unter diesen Voraussetzungen kann die Geschwindigkeit der Hinreaktion als konstant angesehen werden.

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [Hg_i] = k_{\leftarrow} * [Hg^{\circ}_{g-eq}] = \text{const.}, \quad 2.-34$$

da  $[Hg_i] = \text{const.}$

Wenn in das Widerstandsmodell die  $Hg^{\circ}$ -Gleichgewichtskonzentration eingesetzt wird, lässt sich der bodenseitige Transferwiderstand ( $R_b$ ) als Funktion der Geschwindigkeitskonstante, des Diffusionskoeffizienten und des Bodenluftvolumens beschreiben. Das Kompartimentmodell liefert folgenden Ausdruck für den bodenseitigen Transferwiderstand:

$$R_B = (D_A/\tau * k_{\leftarrow})^{-0,5} * \varepsilon^{-1} \quad 2.-35$$

Wie der Vergleich mit dem herkömmlichen Ausdruck für den bodenseitigen Transferwiderstand zeigt, wird die zuvor willkürlich festgelegte Schichtdicke  $z$  der Grenzschicht durch den Ausdruck  $1/(D_a/\tau * k_{\leftarrow})$  substituiert. Dies lässt sich anschaulich so deuten, dass sich die Bodentiefe  $z$  in der sich die  $Hg^{\circ}$ -Gleichgewichtskonzentration bei gegebenem Emissionsfluss einstellt, von der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und dem effektiven Diffusionskoeffizient  $D_a/\tau$  abhängt.

Das Transportmodell, das als Grundlage für die folgenden Untersuchungen dient lässt sich durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:

$$F = [Hg^{\circ}_{g-eq}] * Q_a / (1 + Q(R_i)) \quad 2.-36$$

$$R_i = R_A + R_B \quad 2.-37$$

$$R_A = f(V, Q_a) \quad 2.-38$$

$$R_B = (D_B^2 * k_{\leftarrow})^{-0,5} * \varepsilon^{-1} \quad 2.-39$$

---

## 2.3.3 Einfluss einzelner Parameter auf die Hg-Emission aus Böden

### 2.3.3.1 Wind, Luftbewegungen

Die Windwirkung bzw. allgemeiner die Wirkung turbulenter Luftströmungen auf den Boden-Luft Austausch von Spurenstoffen ist ein zentraler Forschungsgegenstand der Mikrometeorologie. Der Transport innerhalb der Atmosphäre erfolgt durch turbulente Diffusion. Diese ergibt sich aus dem Zusammenwirken von Wind (Advektion) und thermischer Konvektion. Ganz allgemein wirkt sich die Turbulenz der Atmosphäre über den Konzentrationsgradienten des interessierenden Stoffes in der Atmosphäre und über die Schichtdicke der quasilaminaren Grenzschicht auf die Emission aus. Über allen Grenzflächen bildet sich eine quasilaminare Grenzschicht aus, innerhalb derer der Transport ausschließlich durch laminare Diffusion erfolgt. Da der Transport durch laminare Diffusion wesentlich langsamer ist, als der Transport durch turbulente Diffusion wirkt die laminare Grenzschicht als sehr effektiver Transportwiderstand, der letztlich von der Dicke dieser Grenzschicht und dem Diffusionskoeffizienten der interessierenden Verbindung bestimmt wird. Die Schichtdicke der quasilaminaren Grenzschicht hängt von der Oberflächenrauigkeit und der Windgeschwindigkeit ab. Die theoretischen Grundlagen zur Berechnung des Transportwiderstandes liefert die "Boundary Layer Theory" (Thibodeaux, 1996, Seinfeld, 1983). Bei Flusskammermessungen ist an Stelle der Windwirkung der Einfluss der Gasflussrate durch die Flusskammer zu betrachten. Untersuchungen von Lindberg et al. (2002) zeigen, dass die Gasflussrate bei Flusskammermessungen einen erheblichen Einfluss auf die Höhe des Emissionsflusses unter sonst konstanten Bedingungen besitzt und der Emissionsfluss in Abhängigkeit von der Gasflussrate um mehr als eine Größenordnung variieren kann.

### 2.3.3.2 Verteilung und Speziation im Boden

Die Verteilung und Speziation des Hg in Böden wurde bereits ausführlich im vorhergehenden Abschnitt besprochen. Für die Freisetzung von Hg aus dem Boden sind zwei Reaktionsmechanismen von Bedeutung: zum einen Redoxreaktionen, die die Bildung von Hg<sup>0</sup> im Boden kontrollieren und zum anderen die Phasenverteilung des Hg<sup>0</sup> im Boden. Die Bedeutung beider Mechanismen für die Freisetzung wird aufgrund der unterschiedlichen scheinbaren Aktivierungsenergien, die für die Freisetzung von Hg aus Böden gefunden wurden (siehe nächstes Kapitel) kontrovers diskutiert.

Ausführliche Untersuchungen von Gustin et al. (1998 b, 2000 b ) haben gezeigt, dass zwischen der Hg-Konzentration im Boden und dem Emissionsfluss ein log/log

Zusammenhang besteht. Ergebnisse kanadischer Untersuchungen (Rasmussen 1998) bestätigen diesen Zusammenhang. Dies deutet darauf hin, dass sich die Emission bodenseitig durch eine Freundlich-Isotherme beschreiben lässt und somit der Phasenübergang des  $\text{Hg}^0$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

### **2.3.3.3 Bodentemperatur**

Die Bodentemperatur hängt von der Sonneneinstrahlung, der Albedo, der Vegetationsdecke sowie zahlreichen pedologischen Parametern wie der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmekapazität und dem Wassergehalt des Bodens ab. Sie lässt sich prinzipiell aus der Strahlungsbilanz an der Bodenoberfläche sowie der Gleichung für den Wärmetransport berechnen.

Die Bodentemperatur kann sich direkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der im Boden ablaufenden Reaktionen, d.h. auf die Bildung flüchtiger Hg-Spezies und deren Phasenverteilung zwischen Bodenmatrix, Bodenlösung und Bodenluft auswirken. Die enge Korrelation der Hg-Emission mit der Bodentemperatur ist aus der Literatur seit langem bekannt; in allen bis heute publizierten Untersuchungen zu dieser Frage wurde eine enge positive Korrelation zwischen beiden Größen gefunden, wobei in der Regel ein exponentielles Ansteigen der Hg-Emission mit steigender Temperatur beobachtet wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emissionsflüsse lässt sich durch einen arrheniusartigen Ausdruck darstellen, so dass sich hierfür auch eine "Aktivierungsenergie" berechnen lässt, die Rückschlüsse auf die Natur des Freisetzungsmechanismus erlaubt. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die bis heute publizierten Aktivierungsenergien für die Freisetzung von Hg aus Böden.

Mit Ausnahme der von Gustin et al. publizierten Daten für lichtinduzierte Quecksilberflüsse über HgS-haltigen Substraten wurden Aktivierungsenergien zwischen 44 und 132 kJ/mol gefunden. Die Verdampfungsenthalpie des  $\text{Hg}^0$  beträgt 62 kJ/mol bei 25°C. Der häufig zitierte Wert von 57 kJ/mol bezieht sich auf den Siedepunkt des Quecksilbers (Aylward & Findlay). Die Aktivierungsenergie für die Emission von Hg über Substraten mit geogen erhöhten Hg-Gehalten liegt mit 44 bzw 54 kJ/mol im Bereich der Verdampfungsenthalpie des  $\text{Hg}^0$ , während über Böden von Hintergrundstandorten höhere Aktivierungsenergien gefunden werden. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Emission von  $\text{Hg}^0$  über den geogen mit Hg angereicherten Substraten primär durch die Desorption von  $\text{Hg}^0$  kontrolliert wird (Siegel & Siegel, 1988; Lindberg 1979), während die Emission von Hg über Hintergrundstandorten von zusätzlichen Prozessen, wie



intermediären Transportprozessen (Carpi & Lindberg, 1998) oder Reduktionsprozesse (Poissant & Casimir, 1998 Schlüter 2000) beeinflusst werden.

**Tabelle 5: Scheinbare Aktivierungsenergien für die Hg-Emission aus Böden**

Ökosystem /Standort	Methode	<i>E<sub>a</sub></i>	Quelle
Wald /Oak Ridge TN	Flusskammer Feld	95,9	Carpi & Lindberg (1998)
Ackerland /Oak Ridge TN	Flusskammer Feld	75,3 / 104,2	Carpi & Lindberg (1998)
Ackerland / St. Ancient Ontario / Can.	Flusskammer Feld	85,9	Poissant & Casimir (1998)
Vulkanischer Boden / Hawaii	Flusskammer Labor	54,4	Siegel & Siegel, (1988)
kontaminierter Boden	MBR	104,2	Lindberg et al. (1995)
Waldboden TN	MBR	74,1	Kim et al. (1995)
	Flusskammer Labor,		Gustin et al. 2002
Mill tailings	Dunkelbedingungen	44,4	
Hg-Erz verarbeitet	Dunkelbedingungen	51,9	
Hg Erz	Dunkelbedingungen	132,3	
Andesit	Dunkelbedingungen	125,6	
Andesit	Lichteinstrahlung	197,6	
Mineralboden	Dunkelbedingungen	73,3	
Mineralboden	Lichteinstrahlung	227,7	
Mill Tailings Carson River Site	Dunkelbedingungen	79,1	
Mill Tailings Carson River Site	Lichteinstrahlung	636,3	
Hintergrundböden	Flusskammer Feld	123,1	Zhang et al. 2001 WAS-Pol 126

Für die Temperaturabhängigkeit der Desorption physiosorbierter Stoffe ist allgemein ein arrheniusähnlicher Ausdruck zu erwarten, wobei die Aktivierungsenergie etwa der Desorptionsenthalpie entsprechen sollte und im Bereich der Verdampfungsenthalpie liegen sollte. Insbesondere bei inhomogenen Substraten die eine Vielzahl energetisch unterschiedlicher Sorptionsplätze bieten ist zu erwarten, dass die Desorptionsenthalpie mit steigendem Bedeckungsgrad, daher mit steigender Konzentration, abnimmt, da zunächst die energetisch tiefliegenden Sorptionsplätze belegt werden und mit zunehmendem Bedeckungsgrad energetisch ungünstigere Sorptionsplätze besetzt werden. Entsprechend der Adsorptionshypothese von Freundlich sollte die Aktivierungsenergie der Desorption daher mit steigendem Bedeckungsgrad exponentiell abnehmen. Der Tatsache, dass die Aktivierungsenergie mit abnehmendem Hg-Gehalt im Boden ansteigt, lässt sich, somit eben so gut über die Abhängigkeit der scheinbaren

Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad, respektive der Hg-Konzentration im Boden, erklären, wenn ein Desorptionsmechanismus angenommen wird.

Die Aktivierungsenergie für die Reduktion des Hg wird wesentlich von der Speziation des divalenten Hg bestimmt und lässt sich daher nicht in dem Maße eingrenzen, wie die Aktivierungsenergie der Desorption. Wenn die Reduktion von einem Hg-Huminstoffkomplex ausgeht, muss zunächst die Bindung gespalten werden, was aufgrund der hohen Stabilität des Hg-Huminstoffkomplexes eine hohe Aktivierungsenergie im Bereich der Bindungsenthalpie erwarten lässt. Entsprechend ist für die Reduktion eines Hydroxokomplexes eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie zu erwarten.

Gustin et al. haben für photochemisch induzierte Hg-Flüsse über unterschiedlichen Substraten deutliche höhere Aktivierungsenergien zwischen 190 und 700kJ/mol Zahlen überprüfen gefunden und daraus auf eine zusätzliche photochemisch kontrollierte Freisetzung des Hg geschlossen. Die Proben wurden bei diesen Experimenten mit Licht unterschiedlicher Intensität bestrahlt und die Aktivierungsenergie über die gemessenen Flüsse und die jeweilige Substrattemperatur berechnet. Die Berechnung der Aktivierungsenergie für photochemische Prozesse über experimentell gewonnene thermische Daten, ist wenig sinnvoll, weil eine photochemisch induzierte Reaktion in erster Näherung von der Temperatur unabhängig ist. Zwar lässt sich auch für elektronisch angeregte Zustände eine Aktivierungsenergie annehmen und ggf. auch berechnen, jedoch bezieht sich diese nicht auf einen temperaturabhängigen Übergangskomplex sondern auf einen elektronisch angeregten Übergangszustand. Von daher sollte der Terminus in diesem Zusammenhang vermieden werden. Der deutliche Anstieg des Hg-Flusses bei Lichteinstrahlung im Vergleich zu Dunkelbedingungen weist zwar auf einen zusätzlichen photochemisch induzierten Fluss hin, die hieraus berechneten Aktivierungsenergien lassen jedoch keine Rückschlüsse mehr auf die Kinetik des Gesamtprozesses bzw. einzelner Teilprozesse zu.

Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie ist experimentell alles andere als trivial und mit verschiedenen Unsicherheiten versehen, die den direkten Vergleich der angegebenen Aktivierungsenergien erschweren. Die Aktivierungsenergie ist streng genommen ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion. Sie wird für die Emission von Hg im Allgemeinen jedoch direkt aus der Temperaturabhängigkeit des gemessenen Hg-Flusses hergeleitet womit impliziert wird, dass der Hg-Fluss von einer Reaktion pseudo nullter Ordnung kontrolliert wird. Dies wurde in den hier zitierten Arbeiten stillschweigend vorausgesetzt.

---

Zweitens wird die Aktivierungsenergie nicht unter Gleichgewichtsbedingungen sondern unter quasistationären Bedingungen ermittelt. Dies kann zumindest in bezug auf Phasengleichgewichte zu einer Unter- oder Überschätzung der tatsächlichen Aktivierungsenergie führen.

Drittens wirkt sich prinzipiell jeder Parameter, der sich auf den Hg-Fluss auswirkt, auch auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie aus, wenn er während der Messung variiert. Wie oben am Beispiel der Lichteinstrahlung diskutiert, kann dies zu Fehlern bei der Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie führen und schränkt die Vergleichbarkeit der in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien deutlich ein.

Die scheinbare Aktivierungsenergie nimmt eine Schlüsselrolle bei der Aufklärung der Freisetzungskinetik ein. Die in der Literatur angegebenen Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie reichen von 44 kJ/mol bis 132 kJ/mol. Ein Vergleich dieser Werte ist aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen nur bedingt möglich, so dass sich diese Unterschiede bis heute nicht zufrieden stellend erklären lassen. Für die weitere Aufklärung der Freisetzungskinetik ist eine präzise Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie unter Berücksichtigung des Einflusses weiterer Umweltparameter notwendig.

#### **2.3.3.4 Lichteinstrahlung**

Viele mikroklimatische Größen wie beispielsweise die Bodentemperatur und die thermische Konvektion sowie biologische Prozesse, die sich auf den Phasentransfer von Spurenstoffen auswirken können, sind direkt oder indirekt an die Sonneneinstrahlung gekoppelt. Aufgrund dieser engen Kopplung ist es schwierig zwischen photochemischen und sekundären thermischen Prozessen zu unterscheiden. Wie eingangs erwähnt, unterliegen Hg-Emissionsflüsse einem ausgeprägtem diurnalen Zyklus, der sich gleichermaßen auf thermische, wie auf photochemische Effekte zurückführen lässt. Carpi und Lindberg (1997, 1998) fanden über offenen, der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzten Böden bei Feldmessungen signifikant höhere Flüsse als über beschatteten Waldböden mit vergleichbarem Hg-Gehalt und haben dies als Hinweis auf einen photochemisch induzierten Fluss gewertet. Gillis & Miller (2000) haben bei Freilandmessungen Beschattungsversuche durchgeführt und ebenfalls eine deutliche Reaktion auf die Lichteinstrahlung festgestellt, diese jedoch auf den Anstieg der Bodentemperatur zurückgeführt. Die bisher einzige systematische Untersuchung zum Einfluss der Lichteinstrahlung auf den Hg-Fluss unter kontrollierten Bedingungen ist die bereits zitierte Arbeit von Gustin. Bei dieser Studie wurden über natürlich mit Hg

---

angereicherten Böden, sowie über dotierten Proben unter dem Einfluss der Lichteinstrahlung ( $600 \mu\text{mol photonen/m}^2\text{s}$ ) ein Anstieg des Hg-Flusses um das 5 – 10fache im Vergleich zum Dunkelfluss beobachtet. Ferner wurde gezeigt, dass der lichtinduzierte Anstieg des Hg-Flusses proportional zur Lichtintensität ansteigt. Diese Ergebnisse liefern einen klaren Beleg für einen zusätzlichen photochemisch induzierten Hg-Fluss über HgS-haltigen Substraten. Unklar bleibt jedoch die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf andere Substrate und die Bedeutung der Lichteinstrahlung unter natürlichen Bedingungen.

Die an der Erde empfangene extraterrestrische Bestrahlungsstärke wird als Solarkonstante ( $E_s$ ) bezeichnet und wurde durch Satellitenmessungen zu  $1367 \text{ W/m}^2$  ( $\pm 4,4\%$ ) bestimmt. Das extraterrestrische solare Spektrum stimmt sehr gut mit dem Spektrum eines schwarzen Strahlers von  $5777 \text{ K}$  überein. Beim Durchgang durch die Atmosphäre wird die extraterrestrische Strahlung entsprechend der spektralen Durchlässigkeit geschwächt. Die Schwächung hängt von der Weglänge des Lichtes in der Atmosphäre und damit vom Einstrahlwinkel ab. Unterhalb von  $285 \text{ nm}$  wird praktisch die gesamte Strahlung durch  $\text{O}_3$  absorbiert, oberhalb von  $800 \text{ nm}$  wird ein erheblicher Teil der Strahlung durch  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert. Dies führt zu der bekannten Spektralverteilung des Sonnenlichts an der Erdoberfläche. Beim Durchgang durch das Blätterdach eines Waldes verringert sich nicht nur die Intensität des Sonnenlichtes; sie kann bis auf  $1 \%$  der über dem Laubdach zur Verfügung stehenden Strahlungsintensität zurückgehen; sondern durch die spezifische Absorption durch die Blattpigmente ändert sich auch die spektrale Zusammensetzung des Lichtes. Dieser Effekt wird in der Literatur häufig als Grünschaten bezeichnet. In krautigen und strauchigen Vegetationseinheiten wird das einfallende Licht bis auf  $5\text{-}20 \%$  der einfallenden Gesamtstrahlung abgeschwächt. Die direkte Lichtwirkung beschränkt sich damit im wesentlichen auf vegetationsfreie Flächen.

Die Transmission von Licht in Böden ist von der Körnung des Bodens und dem Einstrahlwinkel abhängig. Von Baumgartner (1953) wurde die Eindringtiefe von Licht in Quarzgranulaten unterschiedlicher Körnung untersucht. Während in der  $4\text{-}6 \text{ mm}$  Fraktion  $20 \%$  des eingestrahlteten Lichtes  $6 \text{ mm}$  tief in das Substrat eindringen konnte, reduzierte sich diese Eindringtiefe in der  $0,1$  bis  $0,5 \text{ mm}$  Fraktion auf etwa  $1 \text{ mm}$ . In einem Feinsand mit etwas Lehm wurde von Köhn (1947) nur noch eine Eindringtiefe von  $0,001 \text{ mm}$  gemessen. Da langwelliges Licht an den Bodenpartikeln besser reflektiert wird als kurzwelliges Licht, nimmt die Eindringtiefe mit abnehmender Wellenlänge ab. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass sich die effektive Eindringtiefe des Sonnenlichts und damit die Zone in der photochemische Prozesse ablaufen können

---

in den meisten Böden auf die oberste wenige tausendstel bis hundertstel Millimeter starke Schicht beschränkt ist.

Die möglichen photochemischen Reaktionen wurden bereits in Kapitel 2.1.4 beschrieben. Von besonderer Bedeutung sind hier, wie in Kapitel 2.2.3.1 ausgeführt, die photochemischen Reaktionen der Hg-Huminstoffkomplexe.

Für die Untersuchung der Lichteinwirkung auf die Hg-Emission ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass das eingestrahlte Licht die Desorption von adsorbiertem Hg<sup>0</sup> induziert. Wenn das absorbierte Licht zu einem elektronisch angeregten Zustand führt, kann das angeregte Molekül seine überschüssige Energie durch eine strahlungslose Deaktivierung in Form von Rotations-, Schwingungs- und Translationsenergie an die umgebenden Moleküle abgeben. Diese thermische Dissipation der Energie wandelt die Anregungsenergie in thermische Energie der Umgebung um (Atkins, 2001) und kann damit auch zu einer thermischen Freisetzung von adsorbiertem Hg<sup>0</sup> führen. Wenn die thermische Dissipation nur in unmittelbarer Nähe des angeregten Moleküls ausreichend thermische Energie für die Desorption eines Hg<sup>0</sup>-Atoms zur Verfügung stellt, wird dieser Prozess über die Temperaturmessung im Boden, da diese nur eine räumliche Auflösung von 5-10 mm ermöglicht, nur unzureichend erfasst.

Die durch die Lichteinstrahlung verursachte messbare Erwärmung des Bodens führt natürlich auch immer zu einem Anstieg des thermisch kontrollierten Hg-Flusses über Böden. Insbesondere bei Flusskammermessungen ist bei direkter Sonneneinstrahlung aufgrund des gestörten Temperatúraustausches mit einer unnatürlich hohen Erwärmung des Oberbodens zu rechnen.

#### **2.3.3.5 Bodenfeuchtigkeit**

Ebenso wie für die Bodentemperatur wurde auch ein erheblicher Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Emission von Quecksilber aus Böden beobachtet, wobei die meisten Beobachtungen unter Freilandbedingungen eher zufälliger Natur sind und bisher nur wenige systematische Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit durchgeführt wurden. Im Freiland wurde bei mehreren Untersuchungen ein deutlicher Anstieg der Quecksilberemissionen aus trockenen Böden nach Regenereignissen beobachtet. Carpi & Lindberg (1998) haben erstmalig über einen Anstieg der Hg-Emissionen infolge eines Regenereignisses nach einer zweimonatigen Trockenperiode berichtet.

Während des bereits erwähnten NvMep Experimentes in der Wüste von Nevada traten zwei unerwartete Regenereignisse auf, in deren Folge ein drastischer Anstieg der Hg-Emissionen beobachtet wurde. (Lindberg et al., 1999) Das erste Regenereignis von etwa 25 mm Niederschlagshöhe folgte auf eine mehr als 90-tägige Trockenperiode und führte zu einem unmittelbaren Anstieg der mit Flusskammern gemessenen Hg-Emissionen von im Mittel 30-60 ng/m<sup>2</sup>h auf bis zu 988 ng/m<sup>2</sup>h. Die Flüsse stiegen in den ersten 2-3 Stunden nach dem Regenereignis an und gingen erst nach 12 bis 24h wieder auf das Niveau vor dem Regenereignis zurück. Mit mikrometeorologischen Meßsystemen wurde bei insgesamt höheren Flüssen ein vergleichbares Verhalten beobachtet. Bei dem zweiten Regenereignis von etwa 15 mm wurde ein ähnliches Verhalten auf einem insgesamt etwas niedrigeren Niveau beobachtet. Auch bei künstlicher Befeuchtung des Bodens zeigte sich im Flusskammerexperiment ein vergleichbares Verhalten. Bemerkenswert ist hierbei unter anderem, dass der Anstieg der Hg-Emissionsflüsse auch von Flusskammern registriert wurde, weil der Boden unter der Kammer vor dem Regen geschützt war. Eine mögliche Erklärung die sich anbietet ist, dass im Boden auch horizontale Flüsse auftreten können.

Wallschläger (1996,) und Schmolke et al. (1999) berichten jeweils von einem deutlichen Anstieg der Hg-Konzentration in der bodennahen Luft in der Folge von Regenereignissen. Auch dies deutet darauf hin, dass die Hg-Emission beim Befeuchten trockener Böden ansteigt.

Bei Freilandmessungen über kanadischen Waldböden wurden bei künstlicher Befeuchtung der Böden sowohl Erhöhungen wie auch Rückgänge der Hg-Emissionen beobachtet. Bei trockenen Böden wurde in der Regel ein Anstieg und bei bereits feuchten Böden ein Rückgang der Hg-Emissionen beobachtet. Diese Ergebnisse stehen insofern mit den zuvor zitierten in Übereinstimmung als das über trockenen Böden ein Anstieg beobachtet wurde (Dias & Schroeder, 2001)

Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit unter kontrollierten Bedingungen ist von verschiedenen Gruppen untersucht worden (Advokaat & Lindberg, 1996, Gillis & Miller 2000). Übereinstimmend wird berichtet, dass die trockenen Böden, die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen Senken für atmosphärisches Quecksilber darstellten, sich ab einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt in Quellen für atmosphärisches Quecksilber verwandelten. Gillis & Miller konnten weiterhin zeigen, dass die Emission von Quecksilber aus dem von Ihnen untersuchten Boden mit zunehmender Wassersättigung

---

wieder abnahm, ohne dass sich der Boden jedoch wieder in eine Senke verwandelte. Sie fanden ein Emissionsmaximum im Bereich der Feldkapazität des Bodens.

Zusammenfassend lässt sich aus den bisherigen Ergebnissen schließen, dass die Emission von Hg, ausgehend von trockenen Böden, unabhängig von der Bodenart, mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit zunächst ansteigt und ab einem bestimmten Punkt mit zunehmender Wassersättigung wieder zurückgeht, bzw. trockene Böden, die zunächst als Senken fungiert haben sich bei Befeuchtung in Quellen verwandeln können. Insgesamt ist dieses Phänomen bis heute nicht richtig verstanden. Zwar lassen sich die bei bereits feuchten Böden beobachteten Rückgänge der Emissionsflüsse zwanglos durch die abnehmende Diffusivität des Substrates erklären, jedoch bietet dieser Effekt keine Erklärung für das bei trockenen Böden beobachtete Verhalten; im Gegenteil sollte dieser Effekt mit zunehmender Austrocknung des Bodens einen weiteren Anstieg der Emissionsflüsse bewirken. Zur Erklärung des Anstiegs der Hg-Emission von trockenen Böden bei Befeuchtung werden in der aktuellen Literatur im wesentlichen folgende Hypothesen diskutiert (Lindberg et al. 1999, Gillis & Miller 2000):

1. *Verdrängung von mit Hg<sup>0</sup> angereicherter Bodenluft durch das einsickernde Regenwasser:*

Dieser Effekt kann nur zu einem kurzzeitigen Anstieg der Hg-Emission aus Böden führen und die beobachteten Effekte somit nur zu einem geringen Teil erklären. Eine Abschätzung der Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft mittels eines einfachen Transportmodells zeigt zumindest für das NvMep-Experiment, daß die in der Bodenluft zu erwartenden Konzentrationen nur zu einem geringen Anstieg der Hg-Emissionen führen können und dieser Effekt im Vergleich zu den beobachteten Anstiegen der Hg-Flüsse vernachlässigbar klein ist (Lindberg et al. 1999).

2. *Reduktion von reaktiven Hg-Verbindungen, die mit dem Regenwasser eingetragen werden:*

Wie bereits in Kapitel 2.2.3.1 dargelegt, können Huminstoffe unter optimalen Bedingungen bis zu 25 % des zugesetzten reaktiven Quecksilbers direkt reduzieren, so dass diesem Effekt bei Regenereignissen eine gewisse Bedeutung zukommen kann. Da bei der Zugabe von quecksilberfreiem Reinstwasser ein ähnlicher Anstieg beobachtet wurde wie bei dem natürlichen Regenereignis ist es wahrscheinlich, dass dieser Effekt letztlich nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ferner lässt sich durch eine einfache Massenbilanz z.B. für das NvMEP Experiment zeigen, dass die

Konzentration des reaktiven Hg im Niederschlag im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegen müsste, um die dort beobachteten Anstiege der Hg-Emission vollständig zu erklären.

3. *Beschleunigung der Reduktion von divalenten Hg-Spezies durch den Anstieg der Bodenfeuchtigkeit:*

Dieser Erklärungsansatz erscheint plausibel. Er impliziert, dass die Freisetzung von gasförmigen Hg im Boden durch die Reduktion divalenter Hg-Verbindungen kontrolliert wird. Dies steht in einem gewissen Gegensatz dazu, dass die Aktivierungsenergie für die Freisetzung von Hg aus Böden eher darauf schließen lassen, dass dieser Prozess durch ein Phasengleichgewicht zwischen Bodenmatrix und Bodenluft kontrolliert wird. Diese Hypothese lässt sich aufgrund der bisherigen Befunde nicht weiter beurteilen muss daher für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

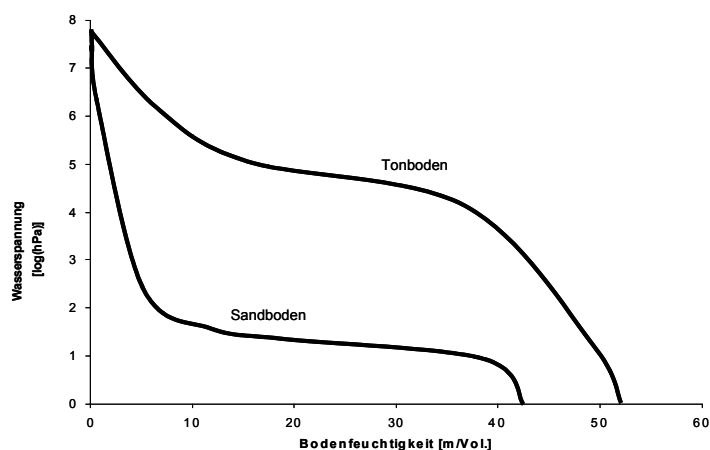
4. *Feuchteabhängige Desorption des  $\text{Hg}^0$  von der Bodenmatrix:*

Diese Hypothese setzt voraus, dass im Boden ein großes Reservoir an adsorbiertem  $\text{Hg}^0$  vorliegt und dass sich unter dem Einfluss der Bodenfeuchtigkeit die Sorptionseigenschaften des Bodens ändern. Auch diese Hypothese lässt sich aufgrund der bisherigen Befunde nicht weiter beurteilen muss daher für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

Für die Aufklärung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission ist ein grundlegendes Verständnis des Verhaltens und der Eigenschaften des Bodenwassers notwendig. Das dem Boden zugeführte Wasser wird zum Teil als Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert, dem Boden zum Teil durch Evapotranspiration wieder entzogen durch unterschiedliche Adsorptions- und Kapillarkräfte an der Bodenmatrix festgehalten und als Bodenfeuchtigkeit bezeichnet. Die Art und Stärke der Wasserbindung an die Bodenmatrix beeinflusst die Verteilung des Wassers im Kapillarraum des Bodens wie auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodenwassers. Das Adsorptionswasser, hierzu zählt im erweiterten Sinne auch das osmotisch gebundene Wasser, umhüllt die Oberfläche der Bodenmatrix und wird durch Van der Waalsche Kräfte, O-H Brückenbindungen und elektrostatische Kräfte an die Bodenmatrix gebunden. Es besitzt im Vergleich zum freien Wasser zum Teil andersartige Eigenschaften. So erfolgt z.B. mit der Abnahme des Wassergehaltes im Boden ein Anstieg der Dichte bis zum 1,5fachen, sowie ein Anstieg der Viskosität, während die Wärmekapazität abnimmt und der Gefrierpunkt sinkt. Der Anteil des Adsorptionswassers



in Böden steigt mit der spezifischen Oberfläche an. Die Anlagerung von Wasser an die Bodenmatrix führt über die Bildung von Adsorptionswasser auch zur Bildung von Kapillarwasser. In beiden Fällen erfolgt die Bindung des Bodenwassers durch Adhäsions- und Kohäsionskräfte. Da die Kohäsionskräfte mit abnehmendem Porendurchmesser zunehmen, werden beim Befeuchten eines Bodens zunächst die Feinstporen mit Wasser gefüllt und bei steigender Wassersättigung die jeweils nächst größeren Poren. Die Bindungskräfte, die auf das Bodenwasser einwirken hängen in starkem Maße von der Textur und Körnung des Bodengefüges ab und nehmen mit abnehmendem Bodenwassergehalt zu.



**Abbildung 5: Idealisierte Wasserspannungskurven für einen Sand- und einen Tonboden**

Ein Maß für die Bindungsstärke ist die Wasserspannung. Die Wasserspannung entspricht formal gesehen einem negativen hydrostatischen Druck. Sie beschreibt die Bindung des Wassers an die Bodenmatrix durch Kapillarkräfte, Adsorptionskräfte und osmotische Kräfte und hängt zum einen vom Wassergehalt des Bodens und zum anderen von der Bodentextur (Korngrößenverteilung und Porenradienverteilung) ab. Der Zusammenhang zwischen der Wasserspannung und dem Wassergehalt von Böden wird durch die so genannte Wasserspannungskurve wiedergegeben. Abbildung 4 zeigt jeweils idealisierte Wasserspannungskurven für einen Sandboden, und einen Tonboden. Bei gleichem Wassergehalt steigt die Wasserspannung aufgrund des steigenden Feinkornanteils und Feinporenanteils von Sandböden über Schluffböden hin zu Tonböden. Da die physikalisch chemischen Eigenschaften wesentlich von der Wasserspannung abhängen, ist die Wasserspannung möglicherweise besser als der Wassergehalt geeignet, um den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission zu beschreiben.

### 3 Versuchsaufbau und experimenteller Teil

#### 3.1 Angewandte analytische Methoden

##### 3.1.1 Bestimmung des Quecksilbers und seiner Spezies in Böden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in den untersuchten Böden der Gesamtquecksilbergehalt nach Aufschluss mit Königswasser und die volatile bzw. leicht flüchtige Quecksilberfraktion durch thermische Extraktion bestimmt. Auf eine weitergehende Fraktionierung des anorganischen Quecksilbers in den Proben wurde verzichtet, weil die zur Verfügung stehenden Methoden nur eine begrenzte Phasenselektivität und Trennschärfe aufweisen und in der Regel nur eine halbqualitative Differenzierung zwischen huminstoffgebundenem und sulfidisch gebundenem Quecksilber erlauben. Da in dieser Arbeit ausschließlich gut durchlüftete Oberböden untersucht wurden, in denen kein Sulfid auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass das divalente Hg in diesen Böden primär in Form von Hg-Huminstoffkomplexen vorliegt. Aus dem gleichen Grund kann nach heutigem Wissenstand auch angenommen werden, dass in den untersuchten Böden kein Dimethylquecksilber auftritt, so dass auf eine Speziation des gasförmigen Hg in den Böden verzichtet wurde und angenommen wird, dass das gasförmige Hg ausschließlich in Form von  $\text{Hg}^0$  auftritt. Im Rahmen der hier vorliegenden Aufgabenstellung ist eine Bestimmung der leicht reduzierbaren Quecksilberfraktion im Boden wünschenswert um die Bedeutung von Redoxprozessen für die Hg-Emission aufzuklären. Prinzipiell lässt sich diese Fraktion, analog zur Bestimmung des leicht reduzierbaren Hg in wässrigen Proben, durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie  $\text{SnCl}_2$  zu einer Bodensuspension und Austreiben des elementaren Hg bestimmen. Hierbei kann aber gleichzeitig ein Teil des elementaren Hg mitbestimmt werden und darüber hinaus können in geringem Maße auch huminstoffgebundene Hg-Spezies mitbestimmt werden. Beide Mechanismen führen zu schwer quantifizierbaren positiven Artefakten, und zu erheblichen Fehlern. Ein anderer Ansatz besteht darin, diese Fraktion zunächst mit einer salzhaltigen oder sauren Lösung zu extrahieren und anschließend zu bestimmen. Wie Wallschläger (1996) für Auenböden gezeigt hat, werden hierbei erhebliche Mengen von

---

Hg<sup>0</sup> und von huminstoffgebundenen Komplexen mitextrahiert, so dass die mangelnde Phasenselektivität auch hier zu erheblichen Fehlern führen kann. Aufgrund dieser methodischen Unsicherheiten und Probleme und da aufgrund thermodynamischer Überlegungen davon ausgegangen werden kann, dass diese Fraktion in Gegenwart von Huminstoffen vernachlässigbar klein ist, wurde hier auf eine Bestimmung dieser Fraktion verzichtet.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit eingesetzten und weiterentwickelten Verfahren beschrieben.

### **3.1.1.1 Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes nach Königswasseraufschluss**

Wässrige und feste Proben müssen vor der Bestimmung mit atomspektrometrischen Methoden in der Regel oxidativ aufgeschlossen werden, um alle Spezies in Hg<sup>2+</sup> zu überführen. Böden Sedimente und Schwebstoffe können mit HNO<sub>3</sub> (Hintelmann 1993) oder durch Säuregemische wie HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Adelaju, et al., 1994) aufgeschlossen werden. Ein Vollaufschluss ist für Quecksilber in der Regel nicht notwendig, da es an die organische Matrix gebunden ist.

Die Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes erfolgte in dieser Arbeit routinemäßig mittels Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) nach Anreicherung des Hg durch Amalgamierung. Die Böden werden mit Königswasser nach DIN 38406 Teil 7 aufgeschlossen. Die Proben werden für den Aufschluss nicht getrocknet um Verluste durch Verflüchtigung des Hg zu vermeiden. Die Bestimmung des Trockengewichtes erfolgt an einer weiteren Parallelprobe. Von jeder Probe werden drei Teilproben aufgeschlossen und bei jeder Aufschlussreihe werden mindestens eine Leerprobe und ein zertifiziertes Referenzmaterial (PACS-1) mit aufgearbeitet.

Vor der Bestimmung müssen die Aufschlusslösungen in der Regel verdünnt werden (1:100 bis 1:10000) Zur Bestimmung wird das Hg<sup>2+</sup> in einem Aliquot durch Zugabe von salzsaurer Zinn(II)chloridlösung reduziert, mit einem Argongasstrom aus der Probe ausgetrieben und auf einem Goldadsorber durch Amalgamierung angereichert. Anschließend wird das Hg aus dem Amalgam thermisch bei 600°C freigesetzt und mittels AFS detektiert. Das Verfahren ist ausführlich in der GKSS-Arbeitsanweisung Q-AA-035-Nr. 17 beschrieben.

Abweichend von der Arbeitsvorschrift wird ein Kalibrierbereich von 50 - 400 ng/L gewählt und eine 8-Punkt-Kalibrierung durchgeführt. Die Kalibrierstandards werden durch

---

Verdünnen aus einer Stammlösung (Nist 1646d) mit einem zertifiziertem Hg-Gehalt von 1,59 mg/L hergestellt. Nach der Kalibrierdatenmethode ergibt sich für dieses Verfahren eine Bestimmungsgrenze von 15,7 ng/L. Bei einer Probeneinwaage von 3,0 g und einer Verdünnung der Aufschluslösung auf ein Endvolumen von 100 ml liegt die Bestimmungsgrenze für Böden bei 0,5 ng/g, die aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Verfahrens jedoch nur von theoretischem Interesse ist.

### 3.1.1.2 Untersuchungen zur Bestimmung der volatilen Hg-Fraktion in Böden

Eine speziesspezifische und quantitative Bestimmung des Hg<sup>0</sup>-Gehaltes in Böden ist aufgrund unspezifischer und schwer quantifizierbarer Redoxvorgänge bei der Abtrennung des Hg<sup>0</sup> von der Matrix bis heute nicht möglich, so dass nur eine Abschätzung dieser Größe nach einer Fraktionierung der Probe erfolgen kann. Der Hg<sup>0</sup>-Gehalt von Böden lässt sich durch thermische Fraktionierung des Quecksilber abschätzen (Biester, 1995; Lechler et al., 1995; Azzaria & Aftabi, 1991; Bombach, 1994). Bei diesem Verfahren wird die Probe in einem Inertgasstrom auf definierte Temperaturen erhitzt und die dabei verflüchtigte Hg-Menge bestimmt. Die Verflüchtigung des Hg kann sequentiell bei definierten Temperaturstufen (Azzaria & Aftabi, 1991) oder kontinuierlich mit einer definierten Heizrate durchgeführt werden (Biester et al., 1996). Letztere Methode liefert detailliertere Informationen über die Verteilung der einzelnen Fraktionen und ist daher die Methode der Wahl. Prinzipiell lassen sich mit diesem Verfahren bis zu drei Fraktionen unterscheiden. Nach ansteigender Freisetzungstemperatur sind dies:

- Die volatile Fraktion (Hg<sup>0</sup>-Fraktion) von der angenommen wird, dass es sich hierbei im wesentlichen um originäres Hg<sup>0</sup> handelt. Zusätzlich können in dieser Fraktion auch leicht reduzierbare Hg-Spezies, wie z.B. HgCl<sub>2</sub> und in geringerem Maße auch schon huminstoffgebundene Hg-Spezies auftreten. Die volatile Fraktion wird in der Literatur allgemein als Hg<sup>0</sup>-Fraktion bezeichnet. Diese Bezeichnung sollte vermieden werden, da sie den Schluss nahe legt, dass es sich hierbei um eine definierte Spezies handelt.
- Die huminstoffgebundene Hg-Fraktion
- Die sulfidisch gebundene Hg-Fraktion

Das freigesetzte Hg lässt sich mit geeigneten Detektoren direkt ohne zusätzliche Pyrolyse detektieren; es wird also in elementarer Form freigesetzt, was darauf hinweist, dass die divalenten Hg-Verbindungen im Boden zunächst thermisch reduziert werden. Bei der kontinuierlichen Verflüchtigung lassen sich die einzelnen Fraktionen durch die Temperatur, bei der sie ein Signal im Thermogramm hervorrufen, unterscheiden. Durch

den Vergleich mit Reinsubstanzen und Modellverbindungen können Aussagen über die Speziation des Hg abgeleitet werden. In der Literatur werden für die Freisetzung der einzelnen Hg-Fractionen aus Böden unterschiedliche Temperaturintervalle angegeben. In Tabelle 6 sind beispielhaft die von Biester et al. (1995) aufgeführten Temperaturintervalle wiedergegeben, in denen die einzelnen Hg-Fractionen bei kontinuierlicher thermischer Verflüchtigung Maxima im Thermogramm aufweisen können. Wie die Tabelle zeigt, überlappen sich die Temperaturintervalle für die einzelnen Fractionen teilweise erheblich. Dies weist auf eine unvollständige Phasenselektivität der Methode hin.

**Tabelle 6: Grenztemperaturen für die Freisetzung definierter Hg-Spezies bei der sequentiellen thermischen Verflüchtigung nach Biester (1996) und Lechler (1995)**

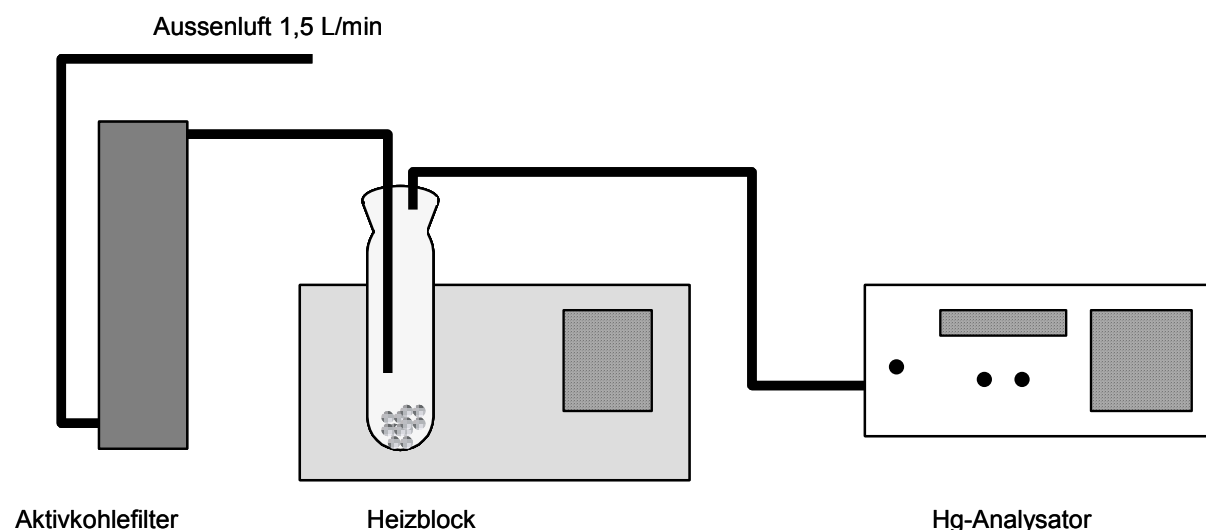
Temperaturintervall /°C	Fraktion / primär erwartete Spezies
70-180	Volatiles Hg / Hg°
150 - 280	Hg-Huminstoffkomplexe
200 - 350	Sulfidisch gebundene Hg-Fraktion / HgS

Die volatile Hg-Fraktion lässt sich im Thermogramm nicht eindeutig durch die Freisetzungstemperatur charakterisieren. Vielmehr treten die Peakmaxima bei der Analyse realer Proben in einem Intervall von 70°C bis 180°C auf. Diese Unterschiede in der Lage der Peakmaxima können als Hinweis darauf gedeutet werden, dass diese Fraktion aus verschiedenen Spezies besteht und die jeweils dominierende Spezies die Lage des Peakmaximums bestimmt. Die publizierten Daten, über die thermische Verflüchtigung von Modellverbindungen wie z.B. Hg-Huminstoffkomplexe, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder HgS zeigen, dass die Freisetzung des Hg nicht speziesselektiv ist und zum Teil schon bei Temperaturen unter 180°C daher in dem Bereich, in dem primär elementares Quecksilber erwartet wird, Hg° aus divalenten Hg-Spezies freigesetzt werden kann. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass in dem gleichen Temperaturintervall wie Hg° möglicherweise vorhandene reaktive Hg-Spezies wie z.B. HgCl<sub>2</sub> durch Huminstoffe reduziert und damit in dieser Fraktion mitbestimmt werden. (Biester, 1995, 1996).

In natürlichen Proben sollte die Lage der Peakmaxima nicht nur von der Speziation sondern auch von der Textur und Struktur der Probe abhängen, weil die Freisetzung des Hg° aus der Probe letztlich ein diffusionskontrollierter Prozess ist. Elementares Hg, welches in gediegener Form d.h. in Form von Tröpfchen vorliegt oder an der Oberfläche

eines Huminstoffes adsorbiert ist, sollte sich bei niedrigeren Temperaturen freisetzen lassen, als elementares Hg, welches im "Inneren" eines Huminstoffes lokalisiert ist. Somit weisen die beobachteten Unterschiede in der Lage der Peakmaxima nicht zwangsläufig auf das Vorliegen unterschiedlicher Spezies hin.

Für die Bestimmung der volatilen Hg-Fraktion wurde die in Abbildung 6 gezeigte Apparatur aufgebaut.



**Abbildung 6: Versuchsaufbau zur thermischen Fraktionierung des Hg**

Etwa 40 mg der Probe werden in ein Austreibgefäß aus Quarzglas eingewogen, welches vorher bei 600°C freigeheizt wurde. Das Gefäß wird in den Heizblock (Fa. Behr) eingesetzt und an den Quecksilberanalysator (Tekran Modell 2357a) angeschlossen. Die Arbeitsweise dieses Gerätes wird im folgenden Kapitel eingehend beschrieben. Die Hg Freisetzung wird bei einer Gasflussrate von 1,5 L/min bestimmt. Als Carriergas wird Hg-freie Luft verwendet. Der verwendete Hg-Analysator erlaubt nur eine quasikontinuierliche Bestimmung der Hg-Freisetzung mit einer zeitlichen Auflösung von 5 Minuten, besitzt auf der anderen Seite aber eine etwa um den Faktor 1000 bessere Nachweisgrenze als die herkömmlich verwendeten AAS-Spektrometer ohne Amalgamierungseinheit und erlaubt deswegen auch die Untersuchung von gering belasteten Hintergrundböden. Die Verflüchtigung des Quecksilbers wird mit einer Heizrate von 1,4°C - 1,6°C pro Minute im Temperaturbereich von 25°C bis 289°C bestimmt. In bezug auf die Freisetzungstemperatur ergibt sich damit eine Auflösung von 7°C - 8°C.

Die Eignung dieses Versuchsaufbaus wurde exemplarisch anhand der Probe Osf-A-1 (Hg: 72 ± 3 ng/g) getestet.

Etwa 20g der lufttrockenen Probe wurden in einem Mörser zerkleinert und gut homogenisiert. Die Probe wurde bis zur Analyse in einem gasdichten Teflongefäß bei +4°C im Kühlschrank aufbewahrt.

Im Thermogramm für diese Probe lassen sich drei Peaks erkennen. Der erste Peak zeigt ein Maximum bei 183°C und sollte somit die volatile Hg-Fraktion dieser Probe kennzeichnen. Der zweite nur schlecht ausgeprägte Peak zeigt ein Maximum bei 211°C und der dritte Peak zeigt ein Maximum bei 227°C. Da es sich bei der untersuchten Probe um einen Oberboden handelt, der praktisch kein sulfidisch gebundenes Quecksilber enthält, ist in diesem Temperaturbereich eigentlich nur noch die huminstoffgebundene Hg-Fraktion zu erwarten. Inwieweit die beiden Peaks unterschiedliche Hg-Fraktionen kennzeichnen oder lediglich ein unterschiedliches Freisetzungsverhalten einer Fraktion widerspiegeln, lässt sich hier nicht entscheiden und soll auch nicht weiter verfolgt werden. Insgesamt wurden aus der Probe 64 ng Hg freigesetzt. Dies entspricht 89 % des Gesamtquecksilbergehaltes ( $72 \pm 3$  ng/g) dieser Probe und damit kann die thermische Extraktion des Hg aus dieser Probe im Rahmen der Messunsicherheit als vollständig angesehen werden.

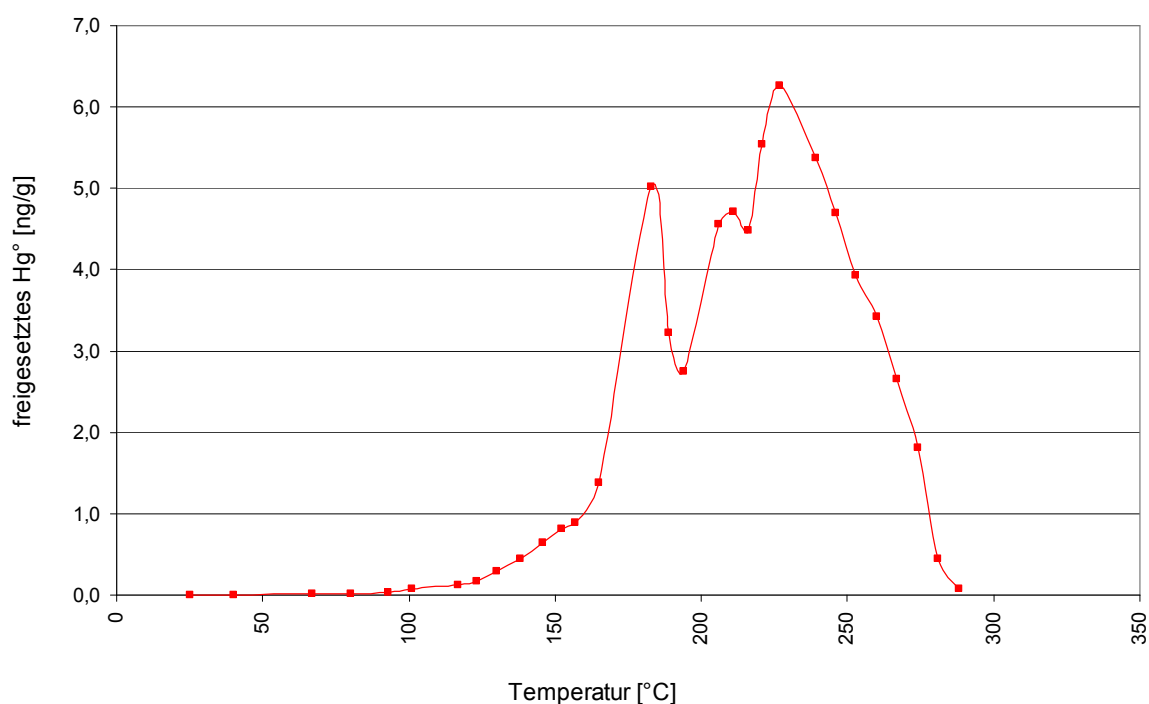


Abbildung 7: Thermogramm für die Probe OSF-A1

Die erste Fraktion zeigt mit steigender Temperatur in erster Näherung einen exponentiellen Anstieg der Freisetzungsraten bis zum Peakmaximum bei 183 °C und fällt dann steil ab. Im Gegensatz zu den beiden anderen Peaks zeichnet sich dieser Peak durch eine wohl definierte Peakform aus. Dies deutet darauf hin, dass in dieser Fraktion primär eine chemisch und physikalisch gut definierte Spezies freigesetzt wird (Biester, 1995). Das Peakmaximum liegt mit 183°C etwas höher als die in der Literatur angegebene obere Temperaturgrenze für die volatile Fraktion. Dies kann zum einen methodisch durch Unterschiede im Versuchsaufbau und in der verwendeten Heizrate bedingt sein, zum anderen auch durch den Einfluss des hohen Tonanteils der Matrix erklärt werden. Nach Biester (1995) tritt der Peak der Hg<sup>0</sup>-Fraktion in tonreichen Matrices im allgemeinen bei relativ hohen Temperaturen auf. Somit lässt sich die erste Fraktion als Hg<sup>0</sup>-Fraktion interpretieren, ohne das jedoch ein direkter Nachweis über die Identität der in dieser Fraktion freigesetzten Spezies erbracht werden kann.

Das erhaltene Thermogramm zeigt eine relativ schlechte Peakseparation, die möglicherweise methodisch durch die geringe zeitliche Auflösung der Messung und durch die vorgegebene Heizrate bedingt ist. Da sich diese beiden Parameter bei dem verwendeten Versuchsaufbau nur geringfügig variieren lassen, wurden sie auch nicht weiter optimiert.

Aufgrund der schlechten Peakseparation kann nur eine näherungsweise Quantifizierung der Hg<sup>0</sup>-Fraktion über die Summe des bis T = 189°C freigesetzten Hg erfolgen. Eine grobe Abschätzung der Messunsicherheit lässt sich über eine Extrapolation der Peakflächen durchführen. Auf diese Weise berechnet sich die Hg<sup>0</sup>-Fraktion in dieser Probe zu  $13,4 \pm 4$  ng/g. Dies entspricht einem Anteil von 13 - 24 % des Gesamtquecksilbergehaltes der Probe.

Das Verfahren wurde ohne weitere Überprüfung für die Bestimmung der volatilen Hg-Fraktion verwendet und die daraus resultierenden Unsicherheiten in Kauf genommen, weil die Bestimmung der volatilen Hg-Fraktion in dieser Arbeit eher orientierenden Charakter besitzt. Darüber hinaus sprachen die folgenden Gründe gegen eine weitere Überprüfung bzw. Optimierung der Methode.

Der verwendete Versuchsaufbau erlaubt nur eine geringfügige Veränderung der Verfahrensparameter, so dass eine grundsätzliche Verbesserung des Verfahrens ohne eine vollständige Änderung des Versuchsaufbaus nicht zu erwarten ist

Eine Überprüfung anhand von speziesspezifisch dotierten Proben ist sehr problematisch, da sich die Speziation des hinzu dotierten Hg ändert und im Endeffekt nicht mehr das



---

Verhalten der hinzudotierten Spezies, sondern das der durch Interaktion mit der Matrix entstandenen Spezies untersucht wird. Ferner sollte das hinzudotierte Hg eine andere Verteilung in der Probe aufweisen als das originär vorhandene, so dass mögliche physikalische Matrixeffekte hierbei nicht erfasst werden können. Da für die Bestimmung flüchtiger Komponenten in Böden naturgemäß keine Referenzmaterialien zur Verfügung stehen, verbleibt als einzige Möglichkeit zur Überprüfung der Methode die Untersuchung weiterer realer Proben.

### 3.1.2 Weitere Methoden zur Charakterisierung der Böden

#### 3.1.2.1 Bestimmung des pH-Wertes

Der pH-Wert der Bodenproben wird konventionsgemäß in einer  $\text{CaCl}_2$ -Suspension bestimmt. Hierbei wird die Aktivität der gegen  $\text{Ca}^{2+}$  austauschbaren Säuren mitbestimmt.

Etwa 10 g lufttrockener Boden werden in einem 50 ml Becherglas mit 25 ml 0,01 molarer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung suspendiert und für 30 Min mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wird der pH-Wert mit einem pH-Meter (WTW Weilheim, pH 357) gemessen. Nach jeder Messung wird die pH-Elektrode mit 0,01m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gespült. Die pH-Elektrode wird vor der Messung mit kommerziell erhältlichen pH-Pufferlösungen (Merck Titrisole pH 4,0; 7,0 und 9,0; jeweils bei 298 K) kalibriert.

#### 3.1.2.2 Bestimmung des TOC

Zur Bestimmung des TOC (Total Organic Carbon) in Bodenproben wird zunächst der anorganische in Form von Carbonaten vorliegende Kohlenstoff durch Ansäuern der Probe mit einer nichtoxidierenden Säure entfernt und anschließend der verbleibende organische Kohlenstoff durch Oxidation mit  $\text{O}_2$  in  $\text{CO}_2$  überführt und IR-spektrometrisch bestimmt.

Etwa 2-3 g Probe werden im Trockenschrank für 24 h getrocknet und anschließend im Mörser homogenisiert. 20 - 50 mg der gut homogenisierten Probe werden in ein Keramikschiffchen eingewogen und manuell mit 20-50 $\mu\text{l}$  15 %iger HCl versetzt. Nach Beendigung der  $\text{CO}_2$  Entwicklung wird die Probe in den Ofenraum des Messgerätes (Carbon Analyzer CR 412, Leco St. Joseph, Michigan USA) eingebracht. Nach dem Verschließen des Ofens wird der organische Kohlenstoff im Sauerstoffstrom zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und mit dem Sauerstoffstrom in den Detektor transportiert, wo es bei 4257 nm detektiert wird. Die Auswertung erfolgt über die Peakfläche. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt bei einer Probeneinwaage von 50 mg 25  $\mu\text{g/g}$ . Der Arbeitsbereich

---

reicht bis  $10^6 \mu\text{g/g}$  (100% C). Mit Ausnahme von Wasserdampf, der über  $\text{MgClO}_4$  abgetrennt wird, sind aufgrund der hohen Spezifität der  $\text{CO}_2$  Bande keine analytischen Störungen bekannt. Die Kalibrierung erfolgt mittels eines Standardmaterials mit bekanntem C-Gehalt.

### 3.1.3 Im Flusskammersystem eingesetzte Methoden

#### 3.1.3.1 Bestimmung des gasförmigen Quecksilbers in der Luft

Die Bestimmung des TGM (Total Gaseous Mercury) wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Tekran-Analysator (Modell 2357) durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein weitgehend automatisiertes CV- AFS Spektrometer, mit dem sich die Hg-Konzentration in Luft quasikontinuierlich mit einer zeitlichen Auflösung von 5 Minuten bestimmen lässt. Die Nachweisgrenze beträgt etwa  $0,1 \text{ ng/m}^3$  und der Arbeitsbereich liegt zwischen  $0,2 - 2000 \text{ ng/m}^3$  Luft. Dieses Gerät wird weltweit von vielen Arbeitsgruppen routinemäßig für Luftmessungen und Hg-Flussmessungen eingesetzt und hat sich zumindest in der Forschung als Standardmethode durchgesetzt. Abbildung 8 zeigt das Flussdiagramm des Tekrananalysators.

Die Luftprobe wird über einen Teflonschlauch mit einer Flussrate zwischen  $0,5$  und  $1,5 \text{ l/min}$  angesogen. Der Probengasstrom passiert einen  $0,45 \mu\text{m}$  Membranfilter, so dass etwaige Partikel zurückgehalten werden und per Definition nur TGM gemessen wird. Das Hg wird auf einer Amalgamationseinheit, die aus gepackten Au-Pt-Netzen besteht und die zur Verringerung der Physiosorption von Wasserdampf und anderen Fremdstoffen auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt wird, angereichert. Nach einer Anreicherungszeit von 5 Minuten –dies entspricht bei einer Gasflussrate von  $1,5 \text{ L/min}$  einem Probenvolumen von  $7,5 \text{ l}$ – schaltet das Eingangsventil auf den zweiten Kanal um. Während auf dem zweiten Kanal erneut angereichert wird, wird die Probe im 1. Kanal vermessen. Hierzu werden zunächst die Luft sowie etwaige andere störende gasförmige Verbindungen mit einem Argongasstrom verdrängt. Anschließend wird das Hg thermisch desorbiert und mit dem Argon in die Küvette transportiert, wo die Fluoreszenz nach Anregung bei  $253,7 \text{ nm}$  detektiert wird. Die Auswertung der Messsignale erfolgt über die, um das Grundlinienrauschen und den Blindwert korrigierte Peakfläche, gegen eine automatische interne Spankalibrierung. Die interne Kalibrierung wird regelmäßig durch eine externe Gasphasenkalibrierung überprüft.

Ein Vergleich dieser Messanordnung mit den existierenden manuellen Messmethoden zeigt, dass beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern, so dass bei

ordnungsgemäßer Bedienung keine systematischen Abweichungen zu erwarten sind (Schroeder et al. 1995). Für dieses Verfahren wurde durch Teilnahme an Interlaboratoriumsvergleichen nachgewiesen, dass hiermit „richtige“ Messergebnisse erzielt werden (Ebinghaus, et al. 2000, Schroeder et al., 1995).

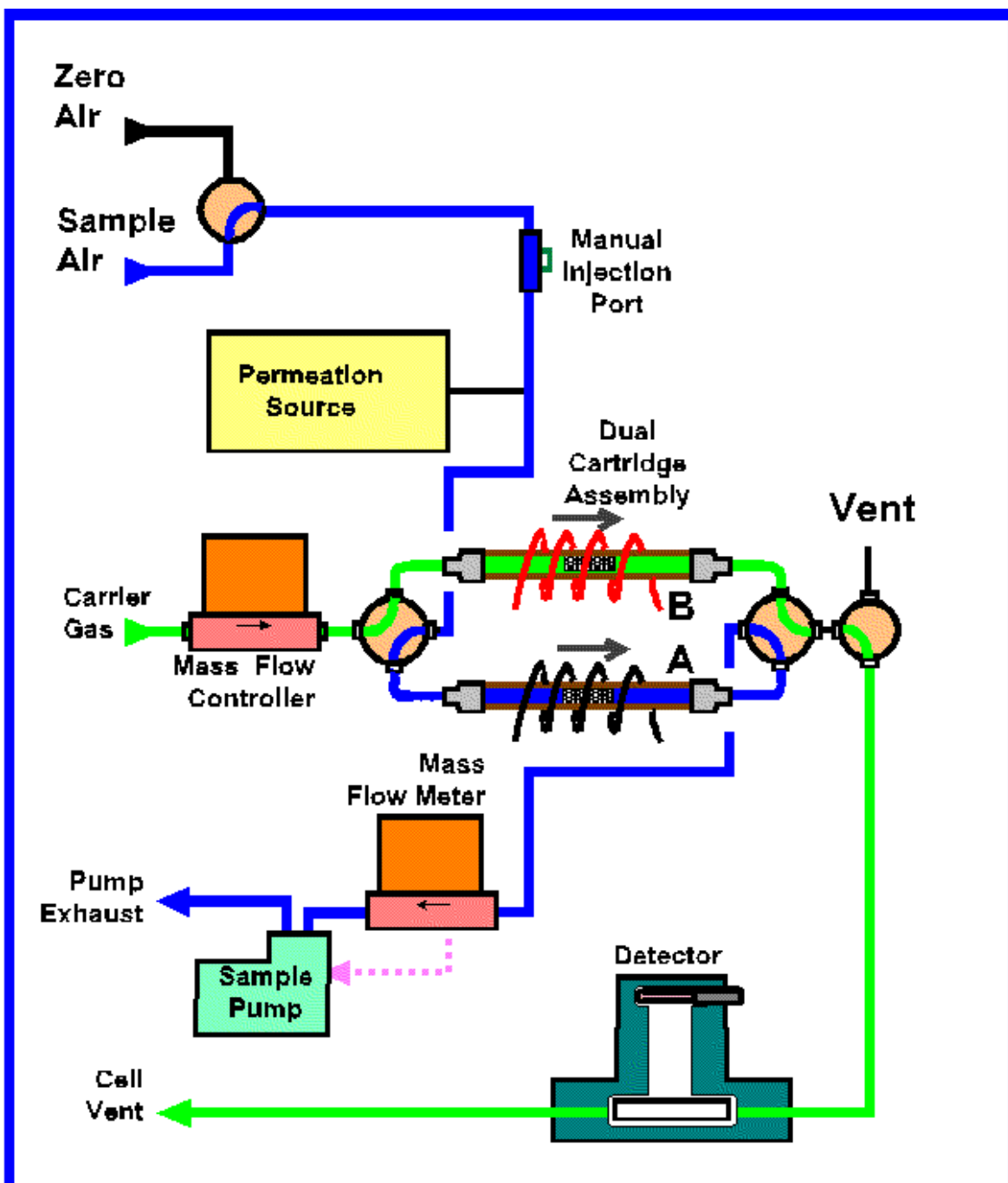


Abbildung 8: Flussdiagramm des Tekrananalysator (Modell 2357), Quelle: Hersteller

Grundsätzlich gilt die Bestimmung des TGM mit dieser Methode als sehr robust und weitgehend störungsfrei. Trotzdem ist eine sorgfältige Überprüfung der Messergebnisse auf mögliche Analysefehler unumgänglich. Dies gilt insbesondere für Flusskammermessungen, da sich hier im Gegensatz zur Umgebungsluft zahlreiche potentiell störende Verbindungen in der Kammerluft anreichern. Im Folgenden sind die wichtigsten Fehlerquellen und Störungen beschrieben.

Halogene, Säuredämpfe Nitrosylverbindungen und flüchtige Schwefelverbindungen können die Oberfläche des Goldadsorbers passivieren und dadurch die Anreicherung des Hg stören oder sogar ganz unterbinden (Brosset & Iverfeldt, 1989). Da die Geräte alle 25 h automatisch kalibrieren, macht sich dies in einer abnehmenden Empfindlichkeit bemerkbar. Für die Luftanalytik sind diese Störungen primär bei Messungen in polaren Regionen, über dem Meer und an Küstenstationen, d.h. überall dort, wo aufgrund der Umweltbedingungen erhöhte Konzentrationen an reaktiven Halogenverbindungen zu erwarten sind, von Bedeutung. Bei Flusskammermessungen über anoxischen Substraten kann  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt werden und die Bestimmung stören. Da in dieser Arbeit ausschließlich gut durchlüftete Oberböden untersucht wurden, ist dies für die hier durchgeführten Untersuchungen nicht von Bedeutung.

Die Gegenwart von Fremdmolekülen führt zu einer, als Quenching bezeichneten, unspezifischen Reabsorption und damit zu einer teilweisen Auslöschung des Fluoreszenzsignals, was zu einer dramatischen Verschlechterung der Nachweisgrenze und der Reproduzierbarkeit führt. Dieses Problem wird geräteseitig wie oben beschrieben minimiert und hat für diese Messanordnung keine praktische Relevanz.

Lange Zeit glaubte man, dass die AFS aufgrund der elementspezifischen Fluoreszenz keine falschen positiven Signale liefern würde. In letzter Zeit hat sich jedoch herausgestellt, dass unspezifische optische Effekte, wie zum Beispiel die Streuung der Primärstrahlung an Fremdmolekülen, zu unspezifischen positiven Signalen führen können (Nakahara et al., 1979). Darüber hinaus weisen vermutlich auch viele organische und schwefelhaltige Verbindungen eine Fluoreszenz im Bereich von 253,7 nm. Wenn diese Verbindungen in höheren Konzentrationen vorliegen können sie sich auch in störenden Konzentrationen auf dem Goldadsorber physisorbieren. Da die physisorbierte Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen freigesetzt werden, kann sich dies durch einen Doppelpeak bemerkbar machen. Die Anwesenheit störender Verbindungen in der Probenluft lässt sich durch einen einfachen Test überprüfen. Vor dem eigentlichen Probenadsorber wird ein zweites Goldnetz plaziert, auf dem das Hg quantitativ

---

angereichert wird. Potentiell störende Verbindungen reichern sich auch teilweise auf dem analytischen Adsorber und erzeugen bei der nachfolgenden Messung ein positives Signal.

### **3.1.3.2 Bestimmung des TGM in der Bodenluft**

Die Bestimmung des TGM in der Bodenluft wird ebenfalls mit einem Tekran-Analysator (Modell 2357) durchgeführt. Zur kontinuierlichen Beprobung der Bodenluft werden in den Bodenmonolithen etwa 50 cm lange PFA-Schläuche eingebracht, die in Abständen von 2 mm zur Hälfte eingeschnitten sind. Zur kontinuierlichen Beprobung wird der PFA-Schlauch direkt mit einem Tekran Analysator verbunden und Bodenluft mit einer Rate von 0,5L/min entnommen. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren zur Bodenluftbeprobung mittels Rammsonden, wird bei dieser Anordnung nicht punktförmig sondern in der Fläche beprobt. Bei dieser Art der Beprobung wird Kammerluft durch den Boden gesogen und streng genommen nicht die TGM-Konzentration in der Bodenluft sondern eine, von den Messbedingungen abhängige, Gleichgewichtskonzentration des TGM in der Bodenluft gemessen. Eine absolute Bestimmung der Konzentration gasförmiger Komponenten in der Bodenluft ist nur möglich, wenn das Beprobungsvolumen so klein gewählt wird, dass keine nachströmende Luft mit gemessen wird. Dies lässt sich bei einer kontinuierlichen Beprobung nicht realisieren, jedoch wird bei dieser Versuchsanordnung, da in der Fläche beprobt wird, die Verdünnung der Bodenluft durch nachströmende Luft aus der „Atmosphäre“ minimiert.

Wie gut die gemessene Konzentration bei kontinuierlicher Beprobung die tatsächliche Konzentration des TGM in der Bodenluft unter ungestörten Bedingungen wiedergibt hängt letztlich davon ab, wie schnell gasförmiges Quecksilber im Verhältnis zur Geschwindigkeit, mit der die Luft durch den Boden strömt, in die Bodenluft nachgeliefert wird. Zur Überprüfung dieser Methode wurde die TGM-Konzentration in einer homogenen Bodenprobe simultan in 1,5 cm, 10 cm und 19 cm Tiefe bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Laborflusssystem über einer 20 cm starken Probe des Bodens OGW-SP-1 durchgeführt. Das Gesamtvolumen der Probe betrug 50 L und das Bodenluftvolumen der Probe wurde auf  $20 \pm 5$  L abgeschätzt. Bezogen auf die Schichtstärke ergibt sich damit ein Bodenluftvolumen von  $0,8 \pm 0,2$  L/cm. Die Messungen wurden über 180 Minuten bei einer Bodenfeuchtigkeit von 12,7 % (m/m bezogen auf TS) unter isothermen Bedingungen bei  $20 \pm 0,4$  °C und einer Gasflussrate von 2,0 L/Min am Kammereingang durchgeführt. Der Hg-Emissionsfluss wurde während dieses Versuches nicht mitbestimmt.

Für jede Messtiefe sollte sich eine signifikante Abnahme der Gleichgewichtskonzentration von der ungestörten Konzentration in der Bodenluft in einer Abnahme der gemessenen Konzentration über die Zeit zeigen. Da die Zeit in der die Luft durch den Boden strömt der Strecke und damit der Tiefe der Messpunkte proportional ist, sollte sich eine signifikante Abnahme der Gleichgewichtskonzentration von der tatsächlichen Konzentration zu einer Zunahme der gemessenen Konzentration mit der Tiefe der Probenahmepunkte führen. Die Ergebnisse aus diesem Versuch sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7: Ergebnisse der Bodenluftbeprobung in unterschiedlichen Tiefen für die Probe Ogw-Sp-1**

Beprobungstiefe	1,5 cm	10cm	19 cm
c(Hg)/ [ng/m <sup>3</sup> ]	418,8	417,3	419,3
RSD/[%], n= 18	0,82	1,21	1,05

Für keine Probenahmetiefe wurde eine signifikante Abnahme der gemessenen Konzentration über die Zeit, noch wurde ein signifikanter Konzentrationsgradient in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe beobachtet. Aufgrund dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass unter den Messbedingungen die Nachlieferung gasförmiger Hg-Spezies in die Bodenluft im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit schnell ist, und die gemessene Gleichgewichtskonzentration eine gute Näherung an die tatsächliche TGM-Konzentration in der Bodenluft darstellt. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass die gemessene Konzentration unabhängig von der Messdauer und unabhängig von der Probenahmetiefe ist. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass das hier beschriebene Verfahren für eine kontinuierliche Bestimmung der TGM-Konzentration in der Bodenluft geeignet ist.

### 3.1.3.3 Bestimmung des CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehaltes in Luft

Die Bestimmung des CO<sub>2</sub>- und Wasserdampfgehaltes in der Luft erfolgt IR-spektrometrisch mit einem Licor CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Analysator (Modell 2662), der eine simultane Bestimmung beider Komponenten erlaubt. Das Messprinzip beruht auf der differentiellen nicht dispersiven Infrarotspektrometrie. Die Bestimmung des Wasserdampfes erfolgt auf der 2,59 µm Bande und die Bestimmung de CO<sub>2</sub> auf der 4,26 µm Bande. Die verwendeten Absorptionsbanden sind bei der Messung in Luft praktisch frei von spektralen Störungen. Die Bestimmung des CO<sub>2</sub> wird jedoch von dem anwesenden

---

Wasserdampf einmal durch den Verdünnungseffekt und zum anderen durch das sogenannte pressure broadening, daher durch die Bandenverbreiterung in Anwesenheit von Fremdmolekülen, beeinflusst. Da die H<sub>2</sub>O-Gehalte in Außenluft im allgemeinen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer sind als die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Gehalte, können diese Effekte bei der Wasserdampfbestimmung vernachlässigt werden. Der Einfluss des Wasserdampfes auf die CO<sub>2</sub>-Bestimmung soll geräteseitig durch die Verwendung einer internen Korrekturfunktion eliminiert werden.

Das Gerät ist als Zweikanalgerät ausgelegt. Die Absorption der Analyten in der Probe wird gegen die Absorption eines Referenzgases mit bekannten Analytgehalten gemessen und aus der Differenz beider Signale das Messsignal erzeugt. Über interne Korrektur- und Kalibrierfunktionen wird aus dem Messsignal die Konzentration der Analyten in der Probenluft berechnet. Für Absolutmessungen wird ein CO<sub>2</sub>- und wasserdampffreies Referenzgas verwendet. Das Messsignal ist in diesem Fall der Absorption in der Probenküvette proportional. Bei Differenzmessungen wird die Konzentrationsdifferenz der Analyten gegen eine bekannte Konzentration in der Referenzzelle gemessen. Auf diesem Messprinzip beruht auch die Bestimmung der CO<sub>2</sub> und der H<sub>2</sub>O-Flüsse bei den Flusskammermessungen, die über die Konzentrationsdifferenz zwischen Kammereingangsluft und Kammerausgangsluft berechnet werden. Als Eingangsluft wird bei den Flusskammermessungen in der Regel Außenluft verwendet, die über Aktivkohle von Quecksilber befreit wurde. Zunächst muss also die Konzentration der Analyten in der Außenluft bestimmt werden, indem diese gegen CO<sub>2</sub>-freie und H<sub>2</sub>O freie Luft gemessen wird (Synthetische Luft von Messer Griesheim oder Außenluft über Sodalime und MgClO<sub>4</sub> von CO<sub>2</sub> und Wasserdampf befreit). Nachdem die so bestimmten Referenzkonzentrationen in das Gerät eingegeben wurden, kann die Konzentrationsdifferenz zwischen Kammereingang und Kammerausgang im Differenzmodus gemessen werden.

Da die Kalibrierfunktionen nichtlinear sind und die CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Gehalte der Außenluft im Tagesverlauf variieren, müssten diese eigentlich kontinuierlich mit gemessen und die jeweils aktuellen Gehalte der Eingangsluft bei der Ermittlung der Konzentrationsdifferenz zugrunde gelegt werden. Dies war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Bei arbeitstäglicher Kalibrierung resultiert hieraus für die Bestimmung der CO<sub>2</sub> Konzentrationsdifferenz ein mittlerer Fehler von  $3 \pm 5$  % des Messwertes und für die H<sub>2</sub>O-Konzentrationsdifferenz ein mittlerer Fehler von  $5 \pm 3$ %. Da der Wasserdampffluss und der CO<sub>2</sub>-Fluss in der Regel nur routinemäßig mitgemessen wurden, war diese

Messunsicherheit tolerierbar und es wurden keine Anstrengungen unternommen, die Präzision zu verbessern. Für Messungen bei denen eine genaue Bestimmung dieser Parameter notwendig war, wurde wasserfreie und CO<sub>2</sub>-freie Synthetische Luft (Messer Gießheim) verwendet.

Für die CO<sub>2</sub> Bestimmung wird arbeitstäglich eine Nullpunktkalibrierung mit Synthetischer Luft und eine Spankalibrierung mit einem zertifizierten Prüfgas (1011±16 ppm CO<sub>2</sub> in Synthetischer Luft, Messer Gießheim) zur Überprüfung der internen Kalibrierfunktion durchgeführt.

Für H<sub>2</sub>O wurde ebenfalls arbeitstäglich eine Nullpunktkalibrierung mit Synthetischer Luft durchgeführt. Für die Spankalibrierung stand kein Prüfgas bzw. kein Taupunktgenerator zur Herstellung eines Prüfgases mit einem definierten H<sub>2</sub>O-Gehalt zur Verfügung. Die Herstellung eines Prüfgases mit einem definierten H<sub>2</sub>O-Gehalt erwies sich mit den Labormitteln als außerordentlich schwierig, so dass ein anderer Weg zur Überprüfung der Kalibrierung gewählt wurde. In einem verschließbaren Gefäß mit einer Grundfläche von 400 cm<sup>2</sup>, das mit einem Lufteinlass und einem Luftauslass versehen ist, wird eine definierte Menge Millipore Wasser vorgelegt und das Gewicht des Gefäßes mit einer Genauigkeit von ± 0,05g bestimmt. Das Gefäß wurde in einem Klimaschrank auf 20.0 ±0.1°C temperiert. Anschließend wird bei dieser Temperatur für mindestens 3 Stunden wasserfreie Luft mit einer Gasflussrate von 1,50±0,02 L/Min. über die Probe geleitet und die H<sub>2</sub>O Konzentration in der Luft hinter dem Gefäßausgang gemessen. Nach 3 Stunden wird der Wasserverlust durch nochmaliges Wiegen ermittelt und über den Wasserverlust und die Gasflussrate die Sollkonzentration zur Überprüfung der Kalibrierfunktion berechnet. Der Wasserverlust beträgt hierbei typischerweise 1,25 bis 1,35 g/h. Die Unsicherheit dieser Kalibriermethode wurde über die Summe der Fehlerquadrate zu 2,21 % des Sollwertes berechnet.



---

## 3.2 Das Laborfluskkammersystem

Das Prinzip der Flusskammermethode wurde bereits in Kap 2.3.1. ausführlich beschrieben. Eine Probe bzw. eine Oberfläche wird mit einer Kammer von der Umwelt isoliert und es wird ein Prüfgas durch die Kammer geleitet. Aus der Konzentrationsdifferenz der Zielanalyten vor und nach Wechselwirkung mit der Probe in der Kammer wird der Phasenfluss berechnet.

$$F = \Delta c \cdot Q / A \quad 3.-1$$

F: Fluss

$\Delta c$ : Konzentrationsdifferenz zwischen Kammereingang und Kammerausgang

Q: Gasflussrate

A: Grundfläche der Kammer

Da die Probe durch die Kammer von der Umwelt abgeschirmt wird, ist diese Methode prädestiniert, um die Abhängigkeit des Phasentransfers von einzelnen Umweltparametern unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Hierzu wird der interessierende Parameter verändert und die Reaktion des Phasenflusses auf diese Veränderung gemessen, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden. Um den Einfluss der zuvor beschriebenen variablen Umweltparameter auf die Emission von Hg aus Böden unter kontrollierten Bedingungen untersuchen zu können, wurde ein Laborfluskkammersystem aufgebaut, das im Folgenden beschrieben wird.

### 3.2.1 Anforderungen an das Flusskammersystem

Das Laborfluskkammersystem wurde für Untersuchungen zum Einfluss der Substrattemperatur, der Substratfeuchtigkeit, der Gasflussrate, der Strömungsgeschwindigkeit, und der Lichteinstrahlung auf Phasentransferprozesse konzipiert. Mit dem Flusskammersystem können diese Parameter kontinuierlich gemessen und weitgehend unabhängig voneinander variiert und geregelt werden. Es wurde so ausgelegt, dass sich damit prinzipiell auch Phasenflüsse einzelner Quecksilberspezies und anderer Spurenstoffe über unterschiedlichen Substraten wie Böden, Wässer, Schnee- und Eisproben untersuchen lassen. Aus der Aufgabenstellung ergaben sich für die Dimensionierung der Flusskammer folgende Vorgaben:

- 
- Bei einer vorgegebenen Flussrate von 10 L/Min. soll die Bestimmungsgrenze für Quecksilberflüsse nicht größer als 1,0 pmol/m<sup>2</sup>h sein. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich aus der Notwendigkeit, Hg-Flüsse noch zuverlässig über gering belasteten Böden messen zu können. Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze des Systems wurde eine Mindestflussrate von 10,0 L/Min. festgelegt, da dieser Volumenstrom notwendig ist um Quecksilberspezies wie z.B. RGM gleichzeitig mitzubestimmen oder alternativ um die Flüsse weiterer Spurengase simultan mit zu messen. Da die verwendeten Quecksilberdetektoren im Routinebetrieb eine Bestimmungsgrenze von etwa 0,5 pmol/m<sup>3</sup> (0,1 ng/m<sup>3</sup>) haben, ergibt sich daraus eine minimale Probefläche von 0,18 m<sup>2</sup>.
  - Der Turnover - die Zeit in der das Kammervolumen einmal ausgetauscht wird - soll bezogen auf eine Gasflussrate von 10L/Min, kleiner als 10 Minuten sein. Der Turnover ist ein Maß dafür, wie schnell die Konzentration am Kammerausgang einer Änderung des Phasenflusses folgt.
  - Unabhängig von der Gasflussrate sollen in der Kammer definierte Strömungsbedingungen herrschen. Diese Anforderung lässt sich nur erfüllen, indem ein regelbarer Ventilator in der Kamme installiert wird. Hieraus ergibt sich automatisch eine zylindrische Form. Aus der Installation eines Ventilators in der Kammer ergab sich ferner eine Mindesthöhe von 10 cm für den Luftraum der Probe.

Die Form und Dimensionierung der Kammer wirkt sich auf zwei weitere Größen aus, die hier der Vollständigkeit erwähnt werden sollen. Zum einen werden Probeninhomogenitäten mit zunehmender Probefläche besser ausgeglichen, so dass eine möglichst große Probenfläche wünschenswert ist. Auf der anderen Seite wird es mit zunehmender Größe des Systems jedoch immer schwieriger, die Umweltbedingungen in der Flusskammer zu kontrollieren und konstant zu halten, wodurch die Größe des Systems begrenzt ist. Die Größe der Kammer stellt also letztlich einen Kompromiss zwischen den unterschiedlichen Anforderungen darstellt.

Aufgrund der oben diskutierten Vorgaben wurden zylindrische Kammern mit einem Durchmesser von 500 mm - dies entspricht einer Grundfläche von 01,96m<sup>2</sup> - und mit einer variablen Höhe von 100 bis 500 mm konstruiert. Daraus ergibt sich für die Kammern in Abhängigkeit von der Höhe ein Gesamtvolumen von 20 - 100 L. Die variable Höhe der Kammern erlaubt es Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke zu untersuchen.

---

## 3.2.2 Aufbau des Flusskammersystems

Die Abbildungen 9 und 10 geben einen Überblick über den Aufbau des gesamten Flusskammersystems. Es besteht aus:

- der Testgasversorgung, zur Aufbereitung und Verteilung des Testgases
- aus einer Flusskammer (Bei Bedarf können auch zwei Flusskammern parallel betrieben werden, wobei eine Flusskammer als Referenzkammer fungiert. Diese Möglichkeit ist für Analyten vorgesehen, die in starkem Maße mit der Oberfläche des Flusskammersystems wechselwirken können.)
- dem Sonnenlichtsimulator, zur Simulation der Sonnenstrahlung, sowie zur gezielten Untersuchung photochemischer Reaktionen in bestimmten Wellenlängenbereichen, den Messgeräten und der Steuerung.

Alle kritischen Komponenten des Systems bestehen aus inerten und gasdichten Materialien um die Interaktionen zwischen den Zielanalyten und den verwendeten Baukomponenten so gering wie möglich zu halten. Nach Möglichkeit wurde FEP oder PFA verwendet. PTFE, welches auch häufig in der Spurenanalytik eingesetzt wird ist aufgrund seiner gasdurchlässigen Oberfläche nicht geeignet.

### 3.2.2.1 Ausführung der Flusskammern

Die Flusskammern bestehen aus FEP-beschichteten Edelstahlrohren mit einer Höhe von jeweils 100 bzw. 200 mm. Die Rohre werden mittels Spannringen und Silikondichtringen miteinander verbunden. Damit lässt sich die Höhe der Kammer zwischen 100 und 500 mm variieren. Über seitliche Anschlüsse können Temperatur und Feuchtigkeitsfühler eingeführt werden. Weitere Anschlüsse sind für die Entnahme von Bodenluftproben und für die Bewässerung der Proben vorgesehen.

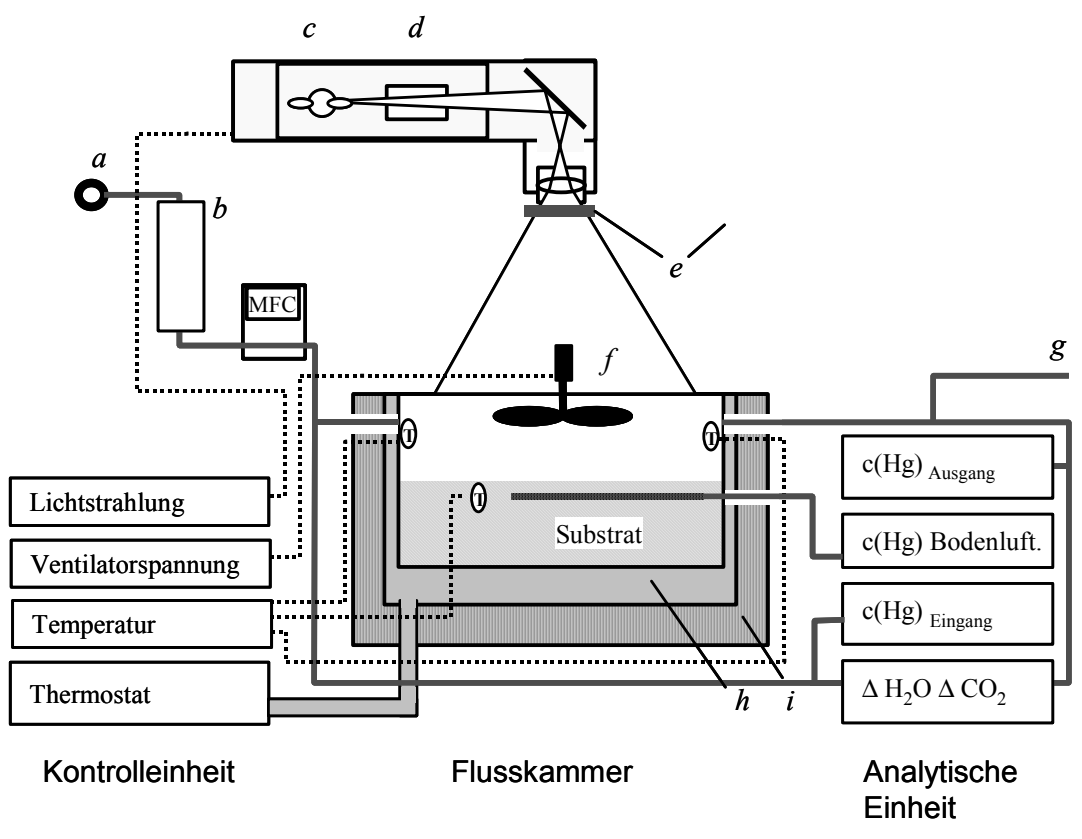
Der Boden der Flusskammer ist als Wärmetauscher ausgelegt und mit einem Laborthermostaten (LAUDA, Modell UKT 600) verbunden. Bei einer Bodenschichtdicke von 20 cm beträgt der kontrollierbare Temperaturbereich an der Bodenoberfläche  $-2^{\circ}\text{C}$  bis  $30^{\circ}\text{C}$ . Mit abnehmender Schichtdicke steigt der nutzbare Temperaturbereich. Bei einer Bodenschichtdicke von 2 cm reicht er von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+ 35^{\circ}\text{C}$ . Der Boden und die Seitenwände der Flusskammern sind mit einer 40mm starken Schaumstoffschicht isoliert. Hierdurch wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung reduziert und in der Kammer bilden sich in erster Näherung nur vertikale Temperaturgradienten aus.



Abbildung 9: Flusskammersystem

Der Lufteinlass und der Luftauslass befinden sich in einer Höhe von 8 cm über der Bodenoberfläche auf gegenüberliegenden Seiten. Die Lufttemperatur wird am Kammereingang und am Kammerausgang mit PT-100-Fühlern gemessen.

Die Oberseite der Kammer besteht aus 0,5 mm starker FEP-Folie. In der Mitte ist ein regelbarer Ventilator installiert, der für eine turbulente und gleichmäßige Durchmischung der Kammerinnenluft sorgt. Der Ventilator wird über die Ausgangsspannung eines Labornetzgerätes in 3 V-Schritten im Bereich von 0 - 12 V geregelt. Mit Timern ist eine halbautomatische Regelung in vorgegebenen Zeitintervallen im Bereich von 0-12V möglich. Die eingestellte Ventilatorspannung ist bis auf 0,05V konstant. Die Ventilatorspannung wird über eine Widerstandsmessbrücke in ein 0-5V Messsignal umgewandelt und kontinuierlich aufgezeichnet.



*a*: Gasversorgung Umgebungsluft oder Synthetische Luft, *b*: Aktivkohlefilter, MFC Massenflussregler *c*: Xenon Bogenlampe, *d*: Wasserfilter, *e*: optische Glassfilter, *f*: Ventilator, *g*: Bypass, *h*: Wärmetauscher, *i*: Isolierung 6 cm, T: PT 100 Sensoren

Abbildung 10: Funktionsschema des Flusskammersystems

### 3.2.2.2 Testgasversorgung

Die Testgasversorgung der Flusskammer erfolgt standardmäßig mit Außenluft, die über eine Membranpumpe angesogen und über Adsorberpatronen aufbereitet wird. Alternativ kann Druckluft oder synthetische Luft verwendet werden. Da die Phasenflüsse der Konzentrationsdifferenz zwischen beiden Seiten der Phase proportional sind, wirken sich Konzentrationsschwankungen der Zielanalyten am Kammereingang direkt auf den gemessenen Phasenfluss und somit störend bei der Untersuchung anderer Einflussparameter aus, so dass die Eingangskonzentration der Zielanalyten möglichst konstant sein sollte. Darüber hinaus ist eine konstante  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Konzentration in der Kammereingangsluft Voraussetzung für eine genaue Bestimmung der Phasenflüsse dieser Komponenten. Diese Anforderung lässt sich am zweckmäßigsten erfüllen, indem die Analyten mit geeigneten Adsorbentien vor dem Kammereingang aus dem Probengasstrom abgetrennt werden.

---

Quecksilber wird mit jodierter Aktivkohle (250g) aus dem Probengasstrom entfernt. Die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Eingangsluft wurde während der Messungen kontinuierlich überwacht. Während des gesamten Betriebes der Flusskammeranlage wurde keine Erschöpfung des Adsorberbettes beobachtet. Für die selektive Abtrennung von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf aus dem Probengasstrom sind Adsorberpatronen mit Soda Lime bzw  $\text{MgClO}_4$  vorgesehen. Im Routinebetrieb wurde auf eine Abtrennung des  $\text{CO}_2$  und des Wasserdampfes aus der Eingangsluft jedoch verzichtet, und die daraus resultierenden Nachteile hinsichtlich der Flussmessung dieser Komponenten, auf die in Kapitel 3.3.1 ausführlicher eingegangen wird, in Kauf genommen. Für alle Messungen für die ein wasserfreies und  $\text{CO}_2$ -freies Prüfgas benötigt wurde, wurde in dieser Arbeit Synthetische Luft (Messer Gießheim) verwendet.

Nach dem Passieren der Adsorberkaskade wird der Gasstrom in einen Prüfgasstrom und einen Referenzgasstrom zur Versorgung der Messkammer respektive der Referenzkammer geteilt. Werden die Messungen ohne Referenzkammer durchgeführt, wird der Referenzgasstrom direkt zu den Analysatoren geleitet. Nach dem Passieren der Messkammer wird ein Teilstrom über eine auf  $50^\circ\text{C}$  temperierte Probenleitung zu den Analysatoren geführt. Das Beheizen der Probeleitung verhindert die Kondensation von Wasserdampf und minimiert die Adsorption der Analyten in der Probenleitung. Die überschüssige Luft wird über ein 50 cm langes  $1/2$ -zölliges PFA-Rohr. in die Raumluft geleitet.

Die Gasflussrate lässt sich in einem Bereich von 0,5 L/Min. bis 30,0 L/Min. regeln. Sie wird manuell an einem Feinregelventil hinter der Membranpumpe eingestellt und mit einem thermischen Massendurchflussmesser, der vor der Kammer installiert ist, gemessen. Bei Gasflussraten unter 10,0 L/Min. wird ein Bypass an der Membranpumpe geöffnet, um die Drucklast an der Pumpe zu reduzieren. Bei Gasflussraten unter 3,0 L/Min nimmt die Flusskonstanz signifikant ab. Die Schwankungen betragen hier in der Regel mehr als  $\pm 10\%$ . Um in diesem Bereich konstante Gasflüsse durch die Kammer zu erzeugen, wird ein Bypass am Kammereingang geöffnet und Luft mit einem Volumenstrom von etwa 6.0 L/min am Kammereingang vorbeigeleitet. Mit einer geeigneten Pumpe (z.B. die interne Pumpe des Tekrananalysators) wird ein Teil dieser Luft mit einer definierten Flussrate durch die Kammer gesogen.

Die eingestellte Gasflussrate nimmt im Bereich von 3,0 bis 30,0 L/min über die Zeit langsam ab, da sich der Filter vor der Pumpe zusetzt und dadurch der Strömungswiderstand ansteigt. Die Abnahme der Gasflussrate beträgt typischerweise

---

weniger als 2% in 24h und kann damit im Rahmen der Messgenauigkeit praktisch als konstant angesehen werden. Sie muss jedoch arbeitstäglich kontrolliert und nachgeregelt werden

### 3.2.2.3 Sonnenlichtsimulation

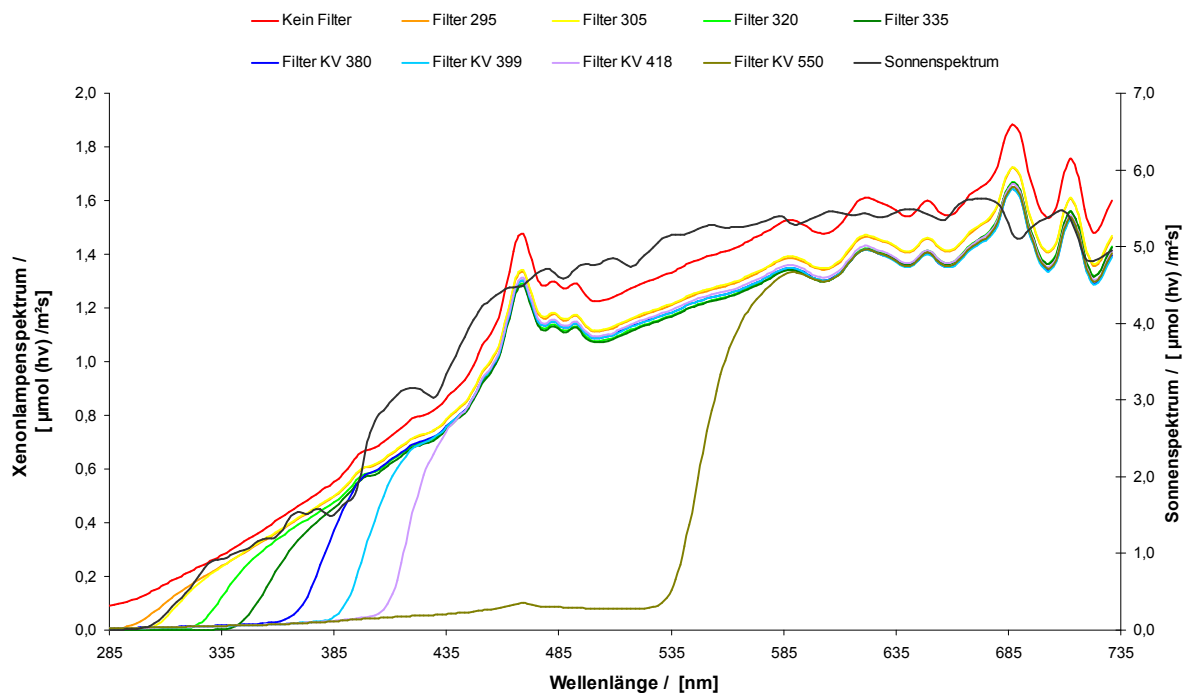
Für die Untersuchungen zum Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Emission von Hg aus Böden wurde eine Lichtquelle benötigt, welche:

- ein kontinuierliches, dem Sonnenlicht an der Erdoberfläche vergleichbares Spektrum emittiert und
- bei einer zu bestrahlenden Fläche von 0,2 m<sup>2</sup>, eine ausreichend hohe Leistungsdichte aufweist.

Aus diesen Gründen wurde eine 2000 W Xenonlampe als Lichtquelle verwendet. Das von dieser Lampe ausgestrahlte Spektrum entspricht dem Spektrum eines schwarzen Körpers von 5700 K, das oberhalb von 750 nm durch die Emissionslinien des Xenons überlagert wird.

Das von der Lampe emittierte Licht wird von einem Al-Reflektor fokussiert und passiert danach einen Infrarotfilter (10 cm Milliporewasser), der ein Großteil des infraroten Lichtanteils absorbiert, wodurch die Erwärmung der Proben während der Bestrahlungsexperimente deutlich reduziert wird. Der Lichtstrahl wird über einen Vorderflächenplanspiegel umgelenkt und über eine Optik aus Quarzglas auf den Boden projiziert. Hinter der Linsenoptik befindet sich ein Halter für optische Filter. Durch Verwendung verschiedener Langpassfilter lässt sich die kurzwellige Strahlung im Bereich von 295 - 499 nm (50% Transmission) herausfiltern, womit die Wellenlängenabhängigkeit des lichtinduzierten Hg-Flusses untersucht werden kann. Die in der Kammer verwendete FEP-Folie weist im gesamten interessierenden Spektralbereich eine Transmission von etwa 90% auf, so dass keine signifikante Veränderung der Spektralverteilung erfolgt.

Abbildung 11. zeigt die resultierenden Spektren des Sonnenlichtsimulators in der Kammer für die verwendeten Langpassfilter im Vergleich zum Sonnenlicht. Die Lampenspektren wurden unter Messbedingungen in einem Abstand von 83 cm von der Strahlungsquelle aufgenommen. Das Sonnenspektrum wurde bei klarem Himmel am 23.07.2003 in Geesthacht aufgenommen. Mit dem Filter 305 erhält man ein Spektrum das im kurzweligen Bereich sehr gut mit dem Sonnenspektrum übereinstimmt. Durch Verwendung der anderen Filter lässt sich dieses Spektrum stufenweise verändern.



**Abbildung 11: Spektren des Solarsimulationssystems unter Verwendung verschiedener optischer Filter im Vergleich zum Solarspektrum ( 285 – 725 nm)**

### 3.2.2.4 Analytische Einheit und Messdatenerfassung

Die Methoden zur Bestimmung des TGM, der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration wurden bereits in Kap. 3.1.3 beschrieben. Im Folgenden werden die Temperaturerfassung, die Messung der Gasflussrate und die Aufnahme der oben gezeigten Lichtspektren beschrieben.

### 3.2.2.5 Temperaturmessung

Die Bodentemperatur wird routinemäßig in 0,5 cm Tiefe und in 10 cm gemessen. Die Lufttemperatur wird ebenfalls routinemäßig am Kammereingang und am Kammerausgang erfasst. Die Temperaturmessung erfolgt mit PT-100 Klasse A Temperaturfühler. Die Aufnahme und Auswertung der Messsignale erfolgt mit einem bei GKSS entwickelten Gerät, welches speziell für anspruchsvolle Messaufgaben in der Mikrometeorologie entwickelt wurde.

Vor Beginn einer Messreihe werden die Temperaturfühler in einem Klimaschrank im Bereich von  $5^\circ\text{C}$  -  $30^\circ\text{C}$  gegeneinander abgeglichen. Hierbei traten zwischen den Messfühlern maximale Temperaturdifferenzen von  $0,12^\circ\text{C}$  auf. Um vergleichbare



---

Temperaturmesswerte zu erhalten wurden alle vier Temperaturfühler auf einen bezogen und die gemessenen Temperaturwerte dementsprechend korrigiert. Die Richtigkeit der Temperaturmessung wurde gegen ein nach DIN 12775 eichfähiges Präzisionslaborthermometer, mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , überprüft. Die korrigierten Temperaturmesswerte stimmten im Bereich zwischen  $5,0^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Quecksilberthermometer überein.

Im Boden ist die gemessene Temperatur immer an den Messort und das räumliche Auflösungsvermögen gebunden. Die räumliche Auflösung der Temperaturmessung im Boden beträgt bei einer Sensorgröße von 2 mm etwa 5 mm. Wenn der Temperaturfühler in einer Tiefe von 5 mm eingebaut wird, liefert die Messung also die mittlere Temperatur aus 2,5 bis 7,5 mm Tiefe.

#### **3.2.2.6 Gasflussrate**

Für die Bestimmung der Gasflussrate werden Massendurchflussmesser (Fa. Bronkhorst, Ruurlo, NL) mit einem Messbereich von 0 bis 30 L/min eingesetzt. Die Messpräzision ist besser als  $\pm 1,5\%$  vom Messwert zuzüglich  $\pm 0,5\%$  des Endwertes. Die Geräte sind werksseitig gegen einen auf Nist rückführbaren Standard kalibriert worden. Angegeben wird der Volumenfluss bezogen auf Standardbedingungen (1013 mbar und 273,16 K). Der Massendurchflussmesser liefert ein dem Massenfluss proportionales Spannungssignal von 0-5V, welches kontinuierlich aufgezeichnet wird. Zur Kontrolle wird der Volumenfluss nochmals hinter der Kammer in dem Teilstrom, der in die Laborluft abgeleitet wird, mit einer Gasuhr bestimmt.

#### **3.2.2.7 Bestimmung der Strahlungsintensität und Aufnahme der Spektren**

Die Gesamtstrahlungsintensität wurde routinemäßig mit einem für Solarstrahlung kalibriertem Bolometer für den Spektralbereich von 300 nm bis 3000 nm überprüft. Die Überprüfungen wurden mindestens einmal monatlich bei einer elektrischen Leistung von 1800W durchgeführt. Da das Spektrum der Xenonlampe oberhalb von 750 nm durch intensive Spektrallinien des Xenons überlagert wird, ist die so gemessene Strahlungsintensität nicht direkt mit der solaren Einstrahlung vergleichbar.

Die Lampenspektren wurden mit einem Trios Radiometer (Modell Ramses ACC) aufgenommen, welches für die Messungen so in der Kammer positioniert wurde, dass die spektrale Bestrahlungsintensität an der Bodenoberfläche unter den experimentellen Bedingungen bestimmt wurde. In dem Radiometer wird ein Zeiss Spektrometerbaustein, der mit 225 parallelen Kanälen arbeitet, verwendet. Der verwendete Sensor ermöglicht die

---

Aufnahme von Spektren im Bereich von 285 bis 735 nm mit einer spektralen Auflösung von 2,5 nm pro Kanal. Das Instrument verfügt über eine interne Kalibrierfunktion die gegen ein Tungsten Normal geprüft wurde. Die Richtigkeit des Messverfahrens wurde jüngst bei einem bei der GKSS durchgeführten Methodenvergleich unter Beweis gestellt (mdl. R. Roettgers, 2003).

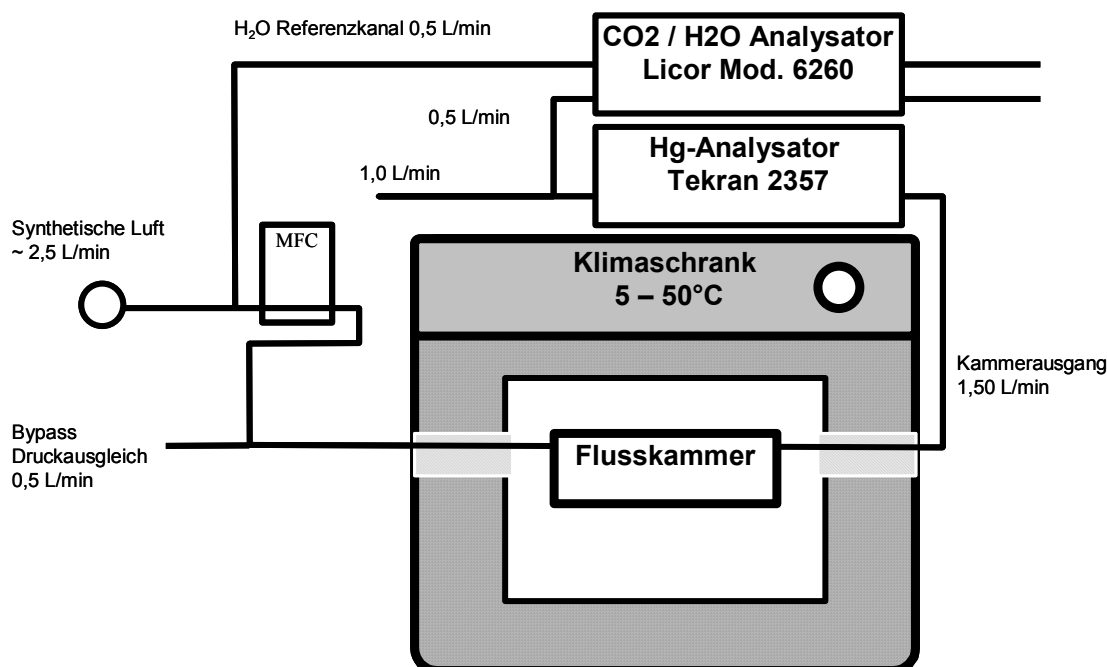
### 3.3 Flusskammersystem für Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit

Die Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission wurden durchgeführt, indem die Hg-Emission und der Evaporationsfluss über einer Probe unter konstanten Bedingungen gemessen wurden, während diese Probe austrocknete. Die Veränderung der Bodenfeuchtigkeit wurde über den Evaporationsfluss berechnet und in regelmäßigen Abständen gravimetrisch bestimmt. Auf diese Weise ließen sich für die gemessenen Flüsse Feuchtigkeitsprofile der Hg-Emission erstellen. Für diese Vorgehensweise war eine präzise Bestimmung des Evaporationsflusses von fundamentaler Bedeutung, die aus den in Kap. 3.1.3.3 angeführten Gründen nur mit wasserfreier Synthetischer Luft gelingt. Um den Verbrauch an Synthetischer Luft für diese Messungen zu minimieren wurde wie in Abbildung 12 gezeigt, ein Flusskammersystem aufgebaut, welches mit Probemengen von 150 - 200 g auskommt und mit einer Gasflussrate von 1,5 - 4.0 L/min operiert.

Als Flusskammer wird ein Lebensmittelbehälter (2,4 L, 6\*16\*25 cm<sup>3</sup>) aus Polypropylen (Curver) verwendet. In Vorversuchen erwies sich der Behälter in Abwesenheit von Sonneneinstrahlung als blindwertfrei und konnte ohne weitere Reinigung für die Flussmessungen verwendet werden. Zum Anschluss der Gaszu- und Ableitung wurden auf den Längsseiten in 5 cm Höhe Löcher mit einem Durchmesser von 5,8 mm gebohrt in das ein 3 cm langes Stück PFA-Rohr mit einem Außendurchmesser von 6,4 mm eingepresst wurde. Um die Messungen bei konstanter Temperatur durchzuführen, wurde die gesamte Flusskammer in einem Klimaschrank platziert.

Die Synthetische Luft wird in einen Probengasstrom und in einen Referenzgasstrom zur Versorgung des Referenzkanals des CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Analysators geteilt. Das Probengas wird über Aktivkohle nachgereinigt. Die Regelung der Gasflussrate erfolgt in beiden Teilströmen über Feinreguliertventile. Der Gasfluss wird vor der Kammer mit einem

Massendurchflussmesser kontrolliert. Das Prüfgas zunächst in einer Temperierschleife auf Solltemperatur gebracht und danach zur Flusskammer geleitet.



**Abbildung 12: Aufbau des Flusskammersystems zur Untersuchung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit**

Als ein kritischer Punkt erwies sich bei diesen Messungen die Kontrolle der Gasflussrate. Bei den ersten Messreihen wurde mit einer Gasflussrate von 3,0 L/Min. gearbeitet, wobei die Gasflussrate über den Hinterdruck des Druckminderers an der Gasflasche geregelt wurde. Da der Hinterdruck, wie sich zeigte, mit abnehmendem Vordruck leicht anstieg, stieg proportional hierzu auch die Gasflussrate an und musste daher regelmäßig nachgeregelt werden. Hieraus resultierten Schwankungen der Gasflussrate von  $\pm 0,12$  L/Min., die sich sowohl auf den Evaporationsfluss, wie auch auf den Hg-Emissionsfluss auswirkten. Für ersteren ergaben sich daraus Abweichungen von  $\pm 8,1$  % und für letzteren Abweichungen von  $\pm 5,3$ %. Da sich dieser Fehler bei der Berechnung der Bodenfeuchtigkeit über den Evaporationsfluss aufsummieren und hier somit zu erheblichen Fehlern führen kann, wurde der Versuchsaufbau so abgeändert, dass die synthetische Luft mit einer konstanten Gasflussrate von  $1,50 \pm 0,02$  L/Min. vom Tekrananalysator durch die Kammer gesogen wird. Hierzu wurde eingangsseitig eine Gasflussrate von  $2,0 \pm 0,1$  L/Min. eingestellt und ein Bypass installiert, über den das

---

überschüssige Gas entweichen konnte. Mit dem veränderten Versuchsaufbau ließen sich die Messungen bei Umgebungsdruck mit einer konstanten Gasflussrate durchführen.

Das Prüfgas wird vom Ausgang des Hg Analysators zur Bestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentration zum CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Analysator geleitet. Der Verbrauch an Synthetischer Luft betrug für eine Messreihe typischerweise 10.000 - 16.000 L. Der Verbrauch an synthetischer Luft steigt, wenn die gleichen Messungen mit dem anderen Flusskammersystem durchgeführt werden auf 60. - 80.000 L an.

### 3.3.1 Durchführung der Flusskammermessungen

Um den Einfluss einzelner Umweltparameter auf die Quecksilberfluss zu untersuchen werden einzelne Parameter wie z.B. die Bodentemperatur möglichst unter Konstanthaltung der anderen Parameter variiert und die Konzentrationsänderungen am Kammerausgang beobachtet bzw. gemessen. Im Folgenden wird beispielhaft die Vorbereitung des Meßsystems beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung zur Untersuchung der einzelnen Parameter wird aus Gründen der Verständlichkeit an entsprechender Stelle im Ergebnisteil geliefert.

#### 3.3.1.1 Vorbereitung der Messungen

Vor jeder Messreihe muss das Flusskammersystem gereinigt und auf eventuelle Blindwerte überprüft werden. Zur Reinigung des Systems werden alle Innenflächen der Flusskammer zunächst trocken und danach mehrfach mit Millipore ausgewischt. Zum Schluss werden die Innenflächen einmal mit Aceton gereinigt. Alle Schläuche und Filter werden optisch auf Verfärbungen durch Partikeldeposition überprüft. Verunreinigte Filter werden ausgetauscht und verunreinigte Schläuche werden durch Spülen mit Millipore im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Hg-freier Luft getrocknet. Nach der Reinigungsprozedur wird das Flusskammersystem zusammengebaut und die Blindwerte bei einer Gasflussrate von 10,0 L/Min überprüft. Unter Dunkelbedingungen sollte die Hg-Konzentration am Kammerausgang innerhalb von 30 Minuten unter 0,15 ng/m<sup>3</sup> fallen. Bei Bestrahlung mit 320 W/m<sup>2</sup> und ohne Filter sollte die gemessene Konzentration am Kammerausgang 1,6 ng/m<sup>3</sup>, dies entspricht einem Fluss von 26,0 pmol/m<sup>2</sup>h, nicht überschreiten. Wenn die Kammerblindwerte in Ordnung sind, kann die Messung vorbereitet werden.

Zuerst wird die Probe in die Kammer eingebaut. Bei Einbau der Probenahmeschläuche für die Bodenluftbeprobung und der Temperatursensoren ist, insbesondere, wenn sie

---

oberflächennah eingebaut werden, auf einen guten Kontakt mit dem Boden, zu achten. Gegebenenfalls sind die Temperaturfühler, einzuschlämmen. Von der eingebauten Probe wird eine Teilprobe zur Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit entnommen. Anschließend werden die Flusskammern verschlossen und das System ist messbereit.

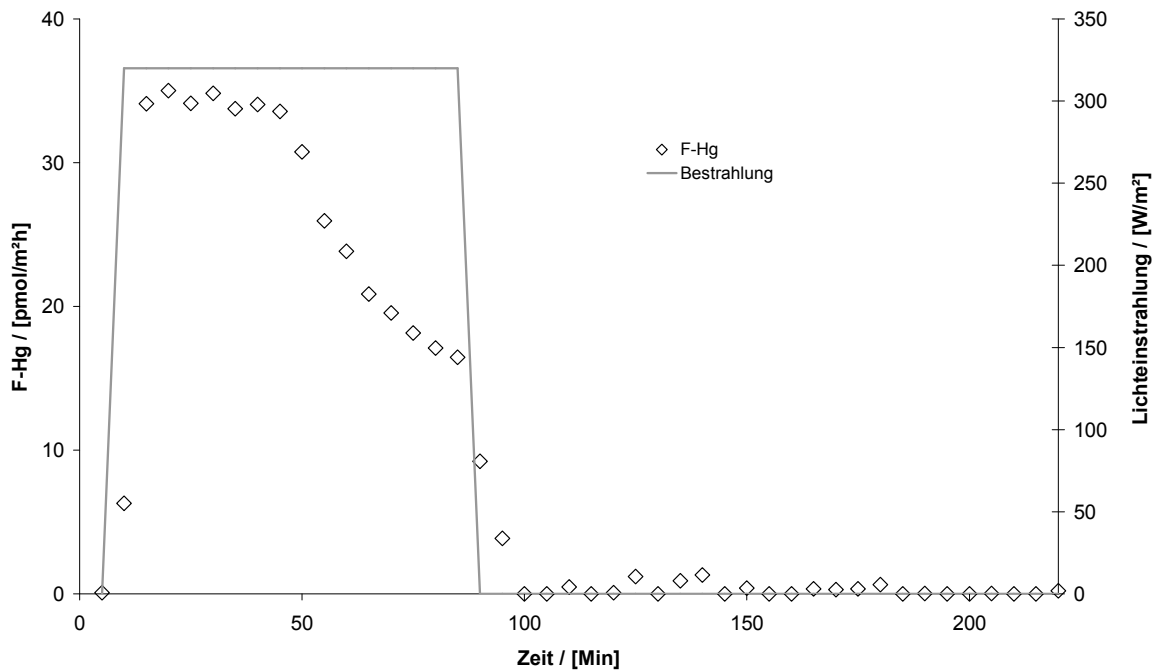
Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde entweder Außenluft, die über Aktivkohle von Hg gereinigt wurde, oder synthetische Luft verwendet. Sofern nichts anderes vermerkt ist, wurden die Messungen mit gereinigter Außenluft durchgeführt. Die Messungen wurden standardmäßig über Bodenmonolithen mit einer Schichtstärke von 1,5 oder 10 cm durchgeführt. Die Schichtdicke der Proben wird jeweils vermerkt. Während der Flusskammermessungen wird arbeitstäglich eine Teilprobe aus der obersten 1 cm starken Bodenschicht zur Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit entnommen.

### 3.3.2 Bestimmung der Kammerblindwerte

Die Kammerblindwerte wurden regelmäßig bei einer Gasflussrate von 10,0 L/min mit Außenluft, die über Aktivkohle von Quecksilber befreit wurde, bestimmt. Die Hg-Konzentration wurde jeweils in der Kammereingangsluft und am Kammerausgang bestimmt. Die Hg<sup>0</sup>-Konzentration der Kammereingangsluft lag immer unter der Nachweisgrenze von 1,0 pmol/m<sup>3</sup>. Die in der folgenden Abbildung (13) beispielhaft gezeigten Kammerblindwerte wurden bestimmt, nachdem in der Kammer zuvor eine Bodenprobe mit einem Hg-Gehalt von 15,2 µg/g untersucht wurde.

Unter dem Einfluss der Lichteinstrahlung steigen sie zunächst bis auf fast 40 pmolm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> an und nehmen dann in erster Näherung exponentiell ab. Unter Dunkelbedingungen liegen die Kammerblindwerte unter der Nachweisgrenze des Systems. Generell fiel der Kammerblindwert unter Dunkelbedingungen bei allen Überprüfungen innerhalb von 3 bis 5 Messzyklen (15 – 25 Minuten) unter die Nachweisgrenze, so dass keine Korrektur der Messergebnisse notwendig war. Diese Befunde stehen im Einklang mit anderen Ergebnissen, die zeigen, dass Teflon-FEP nahezu blindwertfrei ist und der Kammerblindwert bei Verwendung dieses Materials vernachlässigbar klein ist (Carpi & Lindberg, 1998). Der Anstieg des Blindwertes auf 40 pmol/m<sup>2</sup>h bei Lichteinstrahlung ist im Vergleich zu dem Hg-Fluss von mehr als 2500 pmol/m<sup>2</sup>h, der über der zuvor untersuchten Probe bei Lichteinstrahlung gemessen wurde ebenfalls vernachlässigbar klein. Der Anstieg des Kammerblindwertes resultiert vermutlich primär aus der Bestrahlung des Kammerbodens auf den der größte Teil des eingestrahelten Lichtes trifft. Da der Boden der

Flusskammer bei der Untersuchung von Proben bedeckt ist, sollte dieser Effekt nicht zum Tragen kommen und es wurde auch für die Bestrahlungsexperimente auf eine Blindwertkorrektur verzichtet.



**Abbildung 13: Blindwerte des Flusskammersystems mit und ohne Lichteinstrahlung**

Die im zweiten Flusskammersystem als Flusskammern eingesetzten Lebensmittelbehälter aus Polypropylen wiesen unter Dunkelbedingungen ebenfalls hervorragende Blindwerte auf. Die Blindwerte wurden mit synthetischer Luft, die über Aktivkohle von Hg befreit wurde bei einer Gasflussrate von 1,5 L/min bestimmt. Sie fielen bei erstmaligem Gebrauch innerhalb von 60 unter die Nachweisgrenze des Meßsystems. Die Kammern konnten daher ohne vorherige Reinigung verwendet werden.

### 3.3.3 Beispiel einer Flusskammermessung

Die Eignung des Flusskammersystems zur Untersuchung des Einflusses der hier interessierenden Parameter (Gasflussrate, Ventilatorspannung, der Bodentemperatur und Lichteinstrahlung) wurde an realen Proben getestet. Im Folgenden wird die Durchführung der Flusskammerexperimente und die Auswertung der Daten beispielhaft anhand einer Messreihe beschrieben, die über der Probe Gst-W1 durchgeführt wurde.

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen mäßig sauren, sandigen und gering belasteten Boden mit einem Gesamtquecksilbergehalt von 0,074 µg/g. Eine weitergehende Charakterisierung dieser Probe erfolgt in Kapitel 4.1. Die Messungen wurden über einer Bodensäule von 18 cm Höhe durchgeführt. Die folgende Tabelle (8) gibt einen Überblick über Variation der einzelnen Umweltparameter während der Versuchsreihen.

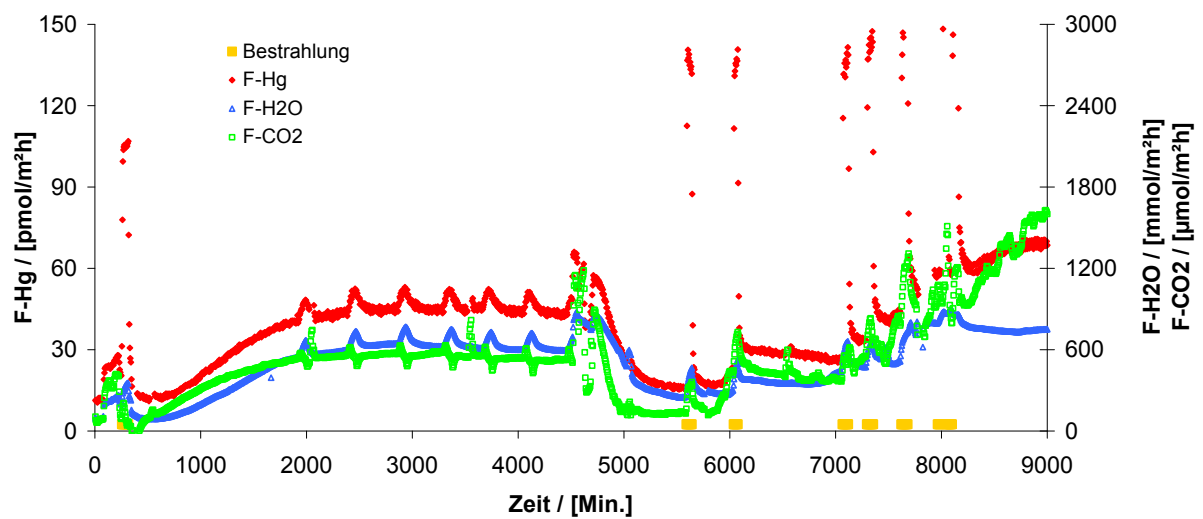
**Tabelle 8: Variation der Umweltparameter bei der Messreihe über der Probe Gst-W1**

Parameter1	Bereich
Gasflussrate [L/min]	5,0
Luftversorgung	Außenluft über Aktivkohle von Hg gereinigt
Lichteinstrahlung *2	0, 320 W/m <sup>2</sup>
Ventilatorspannung (Turbulenz)*3	0, 6V
Bodentemperatur (0,5 cm)	7,6 – 28,1°C
Bodentemperatur (10cm)	4,9 – 26,1°C
Lufttemperatur Eingang	9,2 – 25,0°C
Lufttemperatur Ausgang	8,9 – 27,1°C
Bodenfeuchtigkeit (1 cm)	15,4 – 10, 2 %

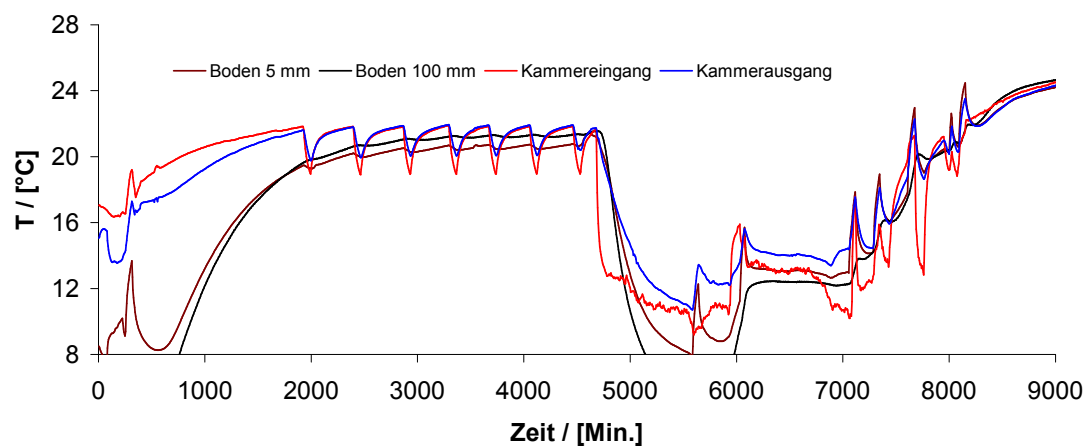
Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt.

Die Bestrahlungsphasen (320 W/m<sup>2</sup>, kein Filter) sind in Abbildung 14 durch gelbe Rechtecke auf der Zeitachse kenntlich gemacht. Ohne zusätzliche Lichteinstrahlung ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen dem tagsüber gemessenen Fluss und dem über Nacht gemessenen Fluss. Dies belegt, dass das normale Laborlicht keinen Einfluss auf den Quecksilberfluss besitzt. Messungen mit einem Pyranometer ergaben für das Laborlicht eine Lichtintensität kleiner 1W/m<sup>2</sup>.

Die Ventilatorspannung wurde der Übersicht halber nicht im Diagramm aufgenommen. Der Ventilator wurde zu Beginn bis t = 360 (Minuten) mit einer Spannung von 2V, von t = 360 bis t = 4320. mit 0V betrieben. Während der zweiten Hälfte der Messreihe wurde der Ventilator konstant mit einer Spannung von 6V betrieben. Abbildung 14 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Flüsse und Abbildung 15 den entsprechenden Temperaturverlauf.



**Abbildung 14: Hg-Emissions-, Evaporations- und CO<sub>2</sub>-Fluss über der Probe Gst-W1**



**Abbildung 15: Bodentemperatur in 0,5 und 10 cm Tiefe sowie Lufttemperatur am Kammerein- und Kammerausgang für die Messreihe über der Probe Gst-W1**

Zu Beginn der Messreihe wurde der Boden zunächst auf eine Temperatur von etwa 8°C an der Bodenoberfläche heruntergekühlt und anschließend die Kühlung ausgestellt, so dass sich der Boden wieder auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Der Wärmeaustausch erfolgte hierbei primär über die Bodenoberfläche, was sich auch im Verlauf der einzelnen Temperaturkurven zeigt. Die Bodenoberflächentemperatur steigt bis zu einer Temperatur von ~19,3°C kontinuierlich an und bleibt danach praktisch konstant. Alle gemessenen Flüsse folgen in diesem Bereich dem Temperaturverlauf und lassen auf eine enge Korrelation mit der Bodenoberflächentemperatur schließen. Der Hg-Fluss steigt



---

von etwa 12 pmol/m<sup>2</sup>h bei 8°C auf 40 pmol/m<sup>2</sup>h bei 19°C an. Bei einer Bodenoberflächentemperatur von etwa 19,3°C und einer Lufttemperatur von etwa 22°C am Kammereingang machen sich im Temperaturverlauf die Schaltzyklen der Klimaanlage im Labor bemerkbar. Die Temperaturkurven zeigen hier einen annähernd periodischen Verlauf. Wenn sich die Klimaanlage einschaltet, fällt die Temperatur der Kammereingangsluft innerhalb von 70 Minuten im Mittel um 2,8°C bis sich die Klimaanlage wieder ausschaltet. Anschließend steigt die Temperaturdifferenz um etwa 2,2°C innerhalb von 100 Minuten und innerhalb der nächsten 250 Minuten um weitere 0,4°C, bevor sich die Klimaanlage erneut einschaltet. Die anderen Temperaturkurven folgen diesem Verlauf mit einer gedämpften Temperaturamplitude und einer gewissen zeitlichen Verzögerung. An der Bodenoberfläche beträgt die Temperaturamplitude im Mittel noch 0,4 °C und in 10 cm Bodentiefe immerhin noch 0,1°C.

Die Flüsse von Hg und H<sub>2</sub>O zeigen ebenfalls ein periodisches aber dem Temperaturverlauf entgegengesetztes Verhalten. Sobald sich die Klimaanlage einschaltet und die Temperaturdifferenz fällt, steigen beide Flüsse proportional zum Betrag der Temperaturdifferenz an. Wenn sich die Klimaanlage ausschaltet, fallen beide Flüsse mit steigender Temperaturdifferenz in etwa wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Ein Abfall der Temperatur um etwa 2,8°C führt zu einem Anstieg beider Flüsse um etwa 5-8%. Der CO<sub>2</sub>-Fluss zeigt ein anderes Verhalten; auch er reagiert auf einen Abfall der Temperaturdifferenz zunächst auch mit einem Anstieg. Der CO<sub>2</sub>-Fluss fällt jedoch nach etwa 20 Minuten, also deutlich vor dem unteren Scheitelpunkt der Temperaturdifferenzkurve ab, sinkt dann unter den Ausgangswert und steigt zum Ende eines Temperaturzyklus in etwa wieder auf den Ausgangswert, so dass sich über einen gesamten Temperaturzyklus netto keine Veränderung des Flusses ergibt.

Von t=2200 bis t = 4000 ändert sich die Bodenoberflächentemperatur nur noch geringfügig und kann praktisch als konstant angenommen werden. Abgesehen von den zuvor diskutierten periodischen Schwankungen der Flüsse als Reaktion auf die Veränderung der Temperaturdifferenz zwischen dem Boden und der Kammerluft sind die Flüsse von Hg, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> über die Zeit konstant. Dies weist darauf hin, dass Freisetzung dieser Verbindungen einer Kinetik quasi nullter Ordnung folgt.

Während der folgenden Versuchsphase wurde das Experiment bei einer Ventilatorspannung von 6V wiederholt. Zusätzlich wurden während dieser Versuchsphase insgesamt 7 Bestrahlungsexperimente bei unterschiedlichen Bodentemperaturen mit einer Dauer von 45 - 120 Minuten durchgeführt.

---

Unter "Dunkelbedingungen" d.h. ohne zusätzliche Lichteinstrahlung zeigen alle drei Flüsse wieder eine deutliche Korrelation mit der Bodenoberflächentemperatur. Im Vergleich zu den zuvor bei 0V Ventilatorspannung gemessenen Flüssen bewegen sich die, bei einer Ventilatorspannung von 6V gemessenen, auf einem höheren Niveau. Insgesamt zeigen die Flüsse während der zweiten Phase des Experimentes eine höhere Variabilität als, während der ersten Phase. Dies lässt sich zumindest teilweise auf die größere Variationsbreite der Umweltparameter zurückführen, soll hier jedoch nicht detaillierter betrachtet werden.

Während der Bestrahlungsexperimente erwärmte sich der Boden an der Oberfläche im Mittel um etwa 4°C und in einer Tiefe von 10 cm um etwa 1°C. Nach dem Einschalten der Lichtquelle stieg der Quecksilberfluss innerhalb von 15 Minuten auf das 3- 10fache des unter Dunkelbedingungen gemessenen Flusses an und stabilisierte sich dann in etwa auf diesem Niveau. Während des ersten Bestrahlungsexperimentes ging der Hg-Fluss nach dem ersten Anstieg leicht zurück, bei allen weiteren Bestrahlungsexperimenten wurde nach dem ersten sehr starken Ansteigen des Hg-Flusses nur noch ein vergleichsweise langsamer Anstieg beobachtet, der in erster Näherung dem Anstieg der Bodenoberflächentemperatur folgte. Die Geschwindigkeit, mit der der Quecksilberfluss beim Einschalten der Lichtquelle anstieg bzw. nach dem Ausschalten wieder abfiel, entspricht dem Turnover der Flusskammer und lässt auf eine schlagartige Reaktion des Flusses auf das Einschalten bzw. Ausschalten schließen. Auch die Flüsse von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O steigen beim Anschalten der Lichtquelle sehr schnell an, jedoch führt die Bestrahlung hier maximal zu einer Verdopplung der Flüsse, ist also bei weitem nicht so ausgeprägt, wie beim Quecksilber.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Emissionsflüsse zu untersuchen wurden die gemessenen Flüsse gegen die Temperatur aufgetragen und Korrelationsanalysen durchgeführt, wobei die jeweiligen Datensätze zunehmend nach Bestrahlungsbedingungen, Ventilatorspannung und der Gasflussrate differenziert wurden. Die so erhaltenen Ergebnisse liefern daher nicht nur Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Flüsse sondern auch über den Einfluss der Parameter, nach denen differenziert wurde. Mit Teilen der Datensätze wurden weitere Korrelationsanalysen in bezug auf die Ventilatorspannung und die Temperaturdifferenz zwischen Boden und Luft durchgeführt. Grundsätzlich wurde, dies gilt für alle in dieser Arbeit durchgeführten Korrelationsanalysen, immer geprüft, welche Funktionsklasse die beste Korrelation für die interessierenden Variablen liefert. Angegeben wurden jeweils nur die geeigneten Korrelationsfunktionen. Als Maß für die Bodentemperatur wurde, sofern nichts anderes

---

vermerkt ist, die Temperatur in 0,5 cm Bodentiefe gewählt. Diese repräsentiert natürlich nicht die mittlere Bodentemperatur sondern die Temperatur an der Phasengrenzfläche. Dies ist zumindest in bezug auf Hg gerechtfertigt, da weitere Untersuchungen (Kap 4.1) gezeigt haben, dass der Hg-Fluss von der obersten etwa 1cm cm starken Bodenschicht kontrolliert wird.

Für die Korrelationsanalyse wurden in der Regel nicht alle Daten aus einer Messreihe verwendet, da einige Daten mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Diese sind im Folgenden aufgeführt.

1. Die ersten 100 Datensätze wurden für die Korrelationsanalyse nicht berücksichtigt, da die Probe sich zunächst akklimatisieren muss.
2. Die ersten fünf Datensätze die auf einen Neustart nach einer Unterbrechung der Messungen von mehr als 1. Stunde folgen wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Während einer Messpause reichern sich die Analyten in der Bodenluft und in der Kammerluft an, daraus resultieren für die ersten 3-5 Messungen erhöhte Messwerte. Dieses Phänomen war am deutlichsten bei CO<sub>2</sub> ausgeprägt
3. Die ersten drei Datensätze, die auf eine Veränderung eines Parameters (Lichteinstrahlung, Ventilator oder Flussrate) folgen, wurden nicht berücksichtigt, da sich das System zunächst auf den veränderten Zustand einstellen muss.

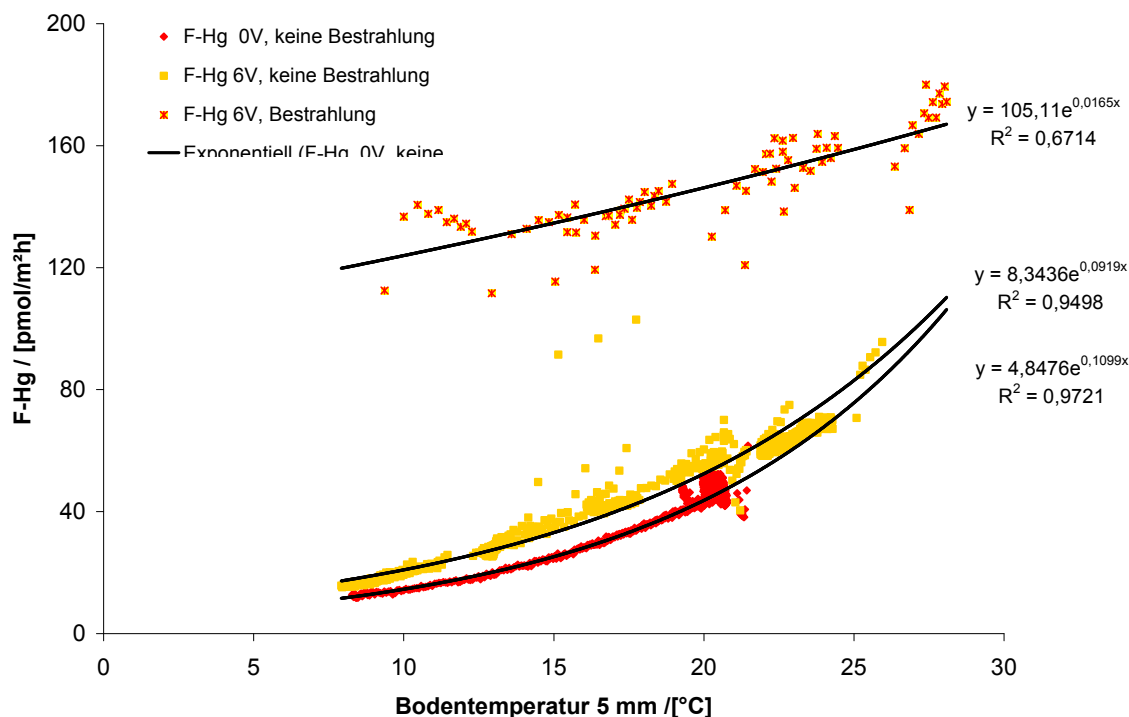
Sofern weitere Datensätze für eine Auswertung nicht verwendet werden, wird dies explizit gesagt.

Die folgende Tabelle (9) zeigt die Ergebnisse der Regressionsanalysen für die Temperaturabhängigkeit der Flüsse mit zunehmender Differenzierung der Datensätze für diese Probe.

**Tabelle 9: Ergebnisse der Regressionsanalyse für die Probe Gst-W1 , Messreihe 23.01.01 – 09.02.01**

Probe: Gst-W-1						
ZeNr.	Daten	Ventilator	Bestrahlung	f(x)	R <sup>2</sup>	n
		[V]	W/m <sup>2</sup>	x / T [°C]		
1	F-Hg versus SST0.5 alle	0/6	0/320	$8,4656e^{0,089x}$	0,6259	1735
2	F-Hg versus SST0.5	0/6	0	$7,7861e^{0,0901x}$	0,8733	1646
3	F-Hg versus SST0.5	0	0	$5,0318e^{0,108x}$	0,9715	830
4	F-Hg versus SST0.5 red. Datensatz	0	0	$4,9562e^{0,1079x}$	0,993	523
5	F-Hg versus SST0.5	6	0	$8,3626e^{0,0923x}$	0,9253	764
6	F-Hg versus SST0.5	6	320	$104,31e^{0,0171x}$	0,7421	89
7	F-CO <sub>2</sub> versus SST0.5	0/6	0/320	$61,016e^{0,1198x}$	0,7507	
8	F-CO <sub>2</sub> versus SST0.5	0/6	0	$62,77e^{0,1175x}$	0,758	
9	F-CO <sub>2</sub> versus SST0.5	0	0	$79,148e^{0,0974x}$	0,9949	
10	F-CO <sub>2</sub> versus SST0.5	6	0	$50,016e^{0,1422x}$	0,8601	
11	F-CO <sub>2</sub> versus SST0.5	6	320	$117,49e^{0,099x}$	0,9267	
12	F-H <sub>2</sub> O versus SST0.5	0/6	0/320	$112,53e^{0,0849x}$	0,7176	
13	F-H <sub>2</sub> O versus SST0.5	0/6	0	$108,33e^{0,0867x}$	0,72	
14	F-H <sub>2</sub> O versus SST0.5	6	320	$259,26e^{0,0462x}$	0,7891	
15	F-H <sub>2</sub> O versus SST0.5	0	0	$25,184e^{0,1572x}$	0,956	
16	F-H <sub>2</sub> O versus SST0.5	6	0	$156,97e^{0,0692x}$	0,8797	

In Abbildung 16 ist der gesamte TGM-Datensatz differenziert nach Lichteinstrahlung und Ventilatorspannung gegen die Temperatur an der Bodenoberfläche aufgetragen. Die einzelnen Kurven, die sich aus den unterschiedlichen Parameterkombinationen für den Hg-Emissionsfluss ergeben sind deutlich erkennbar.



**Abbildung 16: Abhängigkeit der, nach der Ventilatorspannung und den Lichtverhältnissen differenzierten, Hg-Emission von der Bodentemperatur (Probe Gst-W1)**

Bereits der undifferenzierte Datensatz (Zeile 1) lässt eine signifikante Korrelation des Hg-Flusses mit Bodenoberflächentemperatur erkennen. Die Datensätze aus den Bestrahlungsexperimenten machen nur 5,13 % aller Datensätze aus. Da keine Gewichtung der Daten vorgenommen wurde, haben diese Daten auch nur geringen Einfluss auf das Ergebnis der Regressionsanalyse des gesamten Datensatzes. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen der Korrelationsanalysen für die nach "Hell-" und "Dunkel"-Bedingungen differenzierten Datensätze

Die gefundene Regressionsfunktion für F-Hg unter Dunkelbedingungen (Zeile 2) entspricht in erster Näherung der für den gesamten Datensatz, jedoch ergibt sich hier eine deutlich bessere Korrelation zwischen der Bodenoberflächentemperatur und F-Hg.

Ebenso ergibt sich für den unter Lichteinstrahlung gemessenen Hg-Fluss im Vergleich zum undifferenzierten Datensatz eine signifikante Verbesserung der Korrelation mit der

---

Bodenoberflächentemperatur (Zeile 7). Die Lichteinstrahlung führt nicht nur zu einem deutlichen Anstieg des Quecksilberflusses, sondern zu einer gänzlich anderen Steigung, was sich in der Veränderung des exponentiellen Faktors zeigt. Unter Dunkelbedingungen führt bei diesem Boden eine Temperaturerhöhung um 7,5°C etwa zu einer Verdopplung des Quecksilberflusses, während unter Lichteinfluss eine Temperaturerhöhung von mehr als 40°C für eine Verdopplung des Flusses notwendig wäre. Bei Lichteinstrahlung nimmt der Einfluss der Bodentemperatur auf den Gesamtfluss ab, was darauf hinweist, dass hier zusätzliche Effekte eine Rolle spielen. Beides zusammen, die Verbesserung des Korrelationskoeffizienten wie auch die deutlichen Unterschiede zwischen den beiden gefundenen Korrelationsfunktionen zeigen, dass sich der Einfluss der Lichteinstrahlung auf den Hg-Fluss nicht allein über eine Erhöhung der Bodentemperatur erklären lässt.

Im nächsten Schritt wurde für F-Hg unter Dunkelbedingungen eine Differenzierung der Datensätze nach der Ventilatorspannung durchgeführt (Zeile 3 u.4). Dies führt zu einer weiteren signifikanten Verbesserung der Korrelation mit SST-05. Für 0 V Ventilatorspannung und Dunkelbedingungen ergibt sich für den Hg-Fluss bei exponentieller Regression eine hochsignifikante Korrelation mit der Temperatur an der Bodenoberfläche ( $R^2 = 0,9715$ ). Wie aus dem Abbildung 16 hervorgeht, nimmt die Streuung der Flüsse im Temperaturbereich über 19°C plötzlich stark zu. Dies ist auf den Einfluss der Temperaturdifferenz zwischen dem Boden und der Kammerluft zurückzuführen, die sich hier bemerkbar macht. Werden alle Datensätze herausortiert, bei denen die Temperaturdifferenz ( $T_{\text{Bodenoberfläche}} - T_{\text{Kammereingang}} \geq 1,8^\circ\text{C}$ ) ist, ergibt sich eine weitere Verbesserung der Korrelation ( $R^2 = 0,9930$ ).

Bei 6V Ventilatorspannung und Dunkelbedingungen ergibt sich für F-TGM mit  $R^2 = 0,9253$  eine etwas schlechtere, aber immer noch hochsignifikante Korrelation mit der Bodenoberflächentemperatur. Die Verschlechterung der Korrelation ist zum einen auf Unterschiede in den Flüssen vor und nach den Bestrahlungsexperimenten zurückzuführen und zum anderen zeigen die Messdaten im Temperaturbereich (über 21°C) einen etwas geringeren Anstieg mit der Bodentemperatur als im unteren Temperaturbereich. Da in diesem Temperaturbereich Wasserdampfkondensation in der Kammer und den Schläuchen auftrat, ist der geringere Fluss möglicherweise auf eine Adsorption flüchtiger Hg-Spezies in dem Kondenswasser zurückzuführen. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die relative Verfügbarkeit flüchtiger Hg-Spezies im Boden während dieser Versuchsphase abnahm, woraus ein relativer Rückgang des Hg-Flusses resultierte.

---

Ein Vergleich mit der Korrelationsfunktionen für beide Ventilatorspannungen zeigt, dass sich die Erhöhung der Ventilatorspannung in dieser Versuchsreihe nicht auf den Exponenten der Korrelationsfunktion, d.h. auf die Temperaturabhängigkeit auswirkt, sondern, über den präexponentiellen Faktor, im gesamten Temperaturbereich in etwa zu einer Verdopplung des Flusses führt. Dies weist darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit des Hg-Emissionsflusses nicht von der Ventilatorspannung beeinflusst wird.

Auf die Temperaturabhängigkeit des Evaporationsflusses und des CO<sub>2</sub>-Flusses wird hier nicht näher eingegangen. Grundsätzlich zeigen auch diese Flüsse eine signifikante Abhängigkeit von der Bodentemperatur. Im Unterschied zum Hg-Emissionsfluss führt hier eine Differenzierung der Datensätze nach den Lichtbedingungen nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Korrelation mit der Bodentemperatur, was noch mal das andersartige Verhalten des Hg-Emissionsflusses bei Lichteinstrahlung belegt.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen aus dieser Messreihe exemplarisch, dass das hier aufgebaute Flusskammersystem geeignet ist, den Einfluss einzelner Umweltparameter auf die Emission von Hg aus Böden zu untersuchen. Der Hg-Emissionsfluss reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen der Ventilatorspannung und der Lichteinstrahlung. Die hochsignifikante Korrelation zwischen der Bodentemperatur und der Gasflussrate für die ausdifferenzierten Datensätze erlaubt eine genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission und des Einflusses der Parameter, nach denen differenziert wurde.

### 3.4 Charakterisierung der untersuchten Bodenproben

Die in dieser Arbeit untersuchten Bodenproben wurden so ausgewählt, dass sie hinsichtlich dem Gesamtquecksilbergehalt, dem TOC-Gehalt und der Korngrößenverteilung ein möglichst breites Spektrum abdecken. Die Proben wurden im Raum Hamburg und im Landkreis Osnabrück genommen. Sie repräsentieren typische Nutzungsformen und für Norddeutschland wichtige Bodenklassen.

Die folgende Tabelle (10) gibt einen Überblick über die Probenahmestandorte, die Nutzungsform und den Bodentyp.

**Tabelle 10: Probenahmestandorte**

<b>Probenbez.</b>	<b>Textur</b>	<b>Standort</b>	<b>Beschreibung</b>
Gst-G-1	sandig	Geesthacht GKSS-Gelände	Grünland, unbelasteter Boden teilweise podsoliert
Gst-G-2	sandig	Elbauen Geesthechter Wehr	Grünland, sandiger mäßig belasteter Auenboden
HH-Ogw-A-1	sandig	Hamburg Obergeorgswerder	Ackerland, belastetes Sediment einer ehemaligen Hafenschlickdeponie
HH-Ogw-A-2	sandig	"	"
HH-Mw-A-1	tonig	Hamburg Moorwerder	Ackerland, durch Einträge aus der Elbe belasteter Auenboden
Osf-A-1	tonig	Ostenfelde, Landkreis Osnabrück	Ackerboden, unbelasteter lehmiger bis toniger Boden
Osf-Bw-Ah-1	tonig	"	Buchenwald, Hintergrundstandort, Ah Horizont einer Parabraunerde
Osf-Bw-Ac-1	tonig	"	wie oben aber Ac-Horizont
Osf-B-B	tonig	"	wie oben aber B-Horizont

Von jedem Boden wurden 25L - 40 L Probe als Mischprobe aus jeweils 4 - 5 Einzelproben genommen. Die Proben wurden vor Ort manuell homogenisiert und von Steinen und groben Pflanzenresten befreit, wobei darauf geachtet wurde, dass das Gefüge der Proben weitgehend erhalten blieb. Für die Untersuchung der chemischen Bodeneigenschaften wurden jeweils vier Teilproben von 50 ml entnommen und in vorgereinigte Sarstedt Röhrchen überführt. Diese Proben wurden bis zur Aufarbeitung im Labor bei -18°C im Tiefkühlschrank gelagert. Die Proben für die Flusskammermessungen wurden in vorgereinigten PVC-Beuteln verpackt und bis zur Messung bei 4°C in einer Kühlkammer gelagert. Von den ackerbaulich genutzten Standorten wurden jeweils vier bis fünf Proben aus einer Tiefe von 0 - 15 cm genommen, da bei diesen Böden aufgrund der Bearbeitung davon ausgegangen werden kann, dass das Hg im Boden gleichmäßig verteilt vorliegt. Die Proben von den Grünlandstandorten wurden aus dem Ac-Horizont daher aus den obersten 1- 2 cm des Bodens entnommen. An dem Buchenwaldstandort wurde jeweils eine Probe aus dem Ah-Horizont, dem Ac-Horizont und aus dem B-Horizont gezogen.

Zur Charakterisierung der Proben wurden der pH-Wert, der TOC-Gehalt, der Gesamtquecksilbergehalt sowie der Anteil der volatilen Hg-Fraktion herangezogen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (12) dargestellt. Die Textur wurde nach Schlichting & Blume (1989) geschätzt.



**Tabelle 11: Charakterisierung der Proben**

Probenbez.	Textur	pH	TOC / [%]	Hg <sub>tot</sub> / [µg/g]	Hg <sub>vol</sub> / [µg/g]*
n		3	4	4	4
Gst-G-1	s	4,6	3,10 ± 0,3	0,20 ± 0,04	0,012
Gst-G-2	s	5,3	-	0,86 ± 0,09	0,076
HH-Ogw-A-1	s	5,7	6,3 ± 0,4	15,2 ± 0,08	1,3
HH-Ogw-A-2	s	5,4	5,45	1,96 ± 0,04	0,15
HH-Mw-A-1	t	5,8	4,7 ± 1,8	9,21 ± 0,03	1,2
Osf-A-1	t	5,9	1,43 ± 0,12	0,075 ± 0,004	0,014
Osf-Bw-Ah-1	t	4,3	61,2 ± 2,3	0,57 ± 0,003	0,061
Osf-Bw-Ac-1	t	3,6	22,0 ± 2,3	0,250 ± 0,001	0,034
Osf-B-B	t	5,0	6,1 ± 0,4	0,12 ± 0,001	0,025

s = sandig, t = tonig, \* für die Hg<sub>vol</sub> Fraktion kann keine Unsicherheit angegeben werden

Die pH-Werte und die TOC-Gehalte der Proben sind für die jeweiligen Standorte und Nutzungen charakteristisch. Der pH-Wert der tonigen Böden ist aufgrund der höheren Pufferkapazität dieser Böden höher als der pH-Wert sandiger Böden vergleichbarer Nutzung. In beiden Gruppen nimmt der pH-Wert in der Reihenfolge Waldböden < Grünland < Ackerbau zu. Die niedrigsten pH-Werte finden sich erwartungsgemäß in den organikreichen Waldbodenhorizonten.

Die TOC- Gehalte der Proben liegen mit Ausnahme der Auflagehorizonte des Waldbodens im Bereich von 1,4 - 6,4% und sind für die jeweiligen Nutzungsformen typisch.

Der Gesamtquecksilbergehalt der Proben liegt zwischen 0,074 und 15,3 µg/g. Hinsichtlich der Belastung umfasst die Probenauswahl somit unbelastete Hintergrundstandorte bis hin zu mäßig belasteten Standorten. Der Anteil der Hg<sup>o</sup>-Fraktion am Gesamtquecksilbergehalt ist mit 6,0 - 20,8 % überraschend hoch. Sowohl für die sandigen, wie auch für die tonigen Böden ergibt sich eine auffällige Korrelation Zusammenhang zwischen dem Hg-Gesamtgehalt und dem Anteil der volatilen Fraktion.

---

Für die sandigen Proben ergibt sich:

$$[\text{Hg}_{\text{vol}}] = 0,0857 * [\text{Hg}_t], R^2 = 0,9963, n=4 \quad 4-1$$

Für die lehmig tonigen Proben:

$$[\text{Hg}^{\circ}_{\text{vol}}] = 0,1302 * [\text{Hg}_t], R^2 = 0,9997, n=5 \quad 4-2$$

Die Größenordnung dieser Ergebnisse steht in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Anteilen der volatilen Fraktion. Die Bestimmung dieser Fraktion war bisher aufgrund der mangelnden Empfindlichkeit der eingesetzten Verfahren auf belastete Böden und Sedimente beschränkt. Der Anteil der volatilen Fraktion wird für diese Proben in der Literatur mit 3% bis 30% angegeben (vgl. Kap. 2.2.3). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erstmalig, dass die volatile Fraktion auch in gering belasteten Böden einen signifikanten Anteil am Gesamtquecksilbergehalt haben kann und weisen darüber hinaus auch erstmalig darauf hin, dass der Anteil der volatilen Hg-Fraktion eng mit dem Gesamtquecksilbergehalt korreliert ist.

Diese Ergebnisse sind aufgrund der zuvor in Kapitel 3.1.1.2 diskutierten Probleme bei der Bestimmung der volatilen Fraktion sehr vorsichtig zu interpretieren, da ein eindeutiger Nachweis von  $\text{Hg}^{\circ}$  in den Proben nicht erbracht werden konnte. Auf der anderen Seite spricht die hohe Reduktionskapazität von Huminstoffen für  $\text{Hg}^{2+}$  und die Adsorptionskapazität von Böden für  $\text{Hg}^{\circ}$  (vgl. Kap. 2.2.3) für die Plausibilität der Annahme, dass es sich bei der volatilen Fraktion primär um  $\text{Hg}^{\circ}$  handelt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Die thermisch kontrollierte Hg-Emission

Wie das zuvor diskutierte Beispiel zeigt, existieren für die Emission von Quecksilber aus Böden zwei grundverschiedene Mechanismen, zum einen ein temperaturkontrollierter Mechanismus und zum anderen ein lichtinduzierter Mechanismus. Da bei den Bestrahlungsexperimenten naturgemäß beide Mechanismen zum Tragen kommen, ist es notwendig, zunächst den temperaturkontrollierten Mechanismus aufzuklären und anschließend auf dieser Grundlage der lichtinduzierten Freisetzungsmechanismus zu untersuchen.

### 4.1 Flusskonstanz und Einfluss der Bodenschichtdicke

Das Verhalten des Emissionsflusses über die Zeit unter konstanten Bedingungen ist von fundamentaler Bedeutung für die Untersuchung der Kinetik der Hg-Emission. Zum einen erlaubt es Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung des Gesamtprozesses – bei der Herleitung des Modells wurde ein Mechanismus quasi-nullter Ordnung angenommen – und zum anderen bildet es die Grundlage für die Quantifizierung des Einflusses einzelner Parameter. Um das Verhalten des Quecksilberflusses über die Zeit zu untersuchen, wurde der Fluss für mindestens 24 Stunden unter konstanten Bedingungen gemessen.

**Tabelle 12: Variabilität der Hg-Emissionsflüsse unter konstanten Umweltbedingungen**

Probe	Zeit h	SST-05 °C	z cm	Q L/Min.	V V	BF m/m	F(Hg) = f(t)	R <sup>2</sup>	dF <sub>rel</sub> /dt %
Gst-W-1	33	20	18	6	0	14,3 – 11,8	-0,001 + 49,7	0,0536	> -0,001
Gst-W-2	65	15,2 ± 0,1	18	6	0	18,1 – 22,3	= -0,0048t + 87,9	0,0023	-0,005
Osf-B-Ac	24	20,8 ± 0,1	2,5	10	6	32,1 – 27,2	= -0,4845t + 176,7	0,4859	-0,265

Wie die Ergebnisse in der obigen Tabelle für die untersuchten Proben zeigen, beträgt die relative Änderung von F-Hg weniger als ± 0,27% pro Stunde und damit kann der Hg-Emissionsfluss für diese Messungen unter konstanten Bedingungen in Abwesenheit von

---

Licht praktisch als konstant angesehen werden. Über den Proben Gst-W-1 und Gst-W-2 konnte über einen Zeitraum von 33h bzw. 65h keine signifikante Änderung des Hg-Flusses beobachtet werden, während F-Hg über der Probe Os-B-Ac mit einer Rate von 0,265 % pro Stunde abnahm. Wie im Einzelnen bei den Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 4.3), resultieren die Änderungen des Hg-Emissionsflusses bei konstanter Temperatur, Gasflussrate und Ventilatorspannung aus der Änderung der Bodenfeuchtigkeit, die unter den experimentellen Bedingungen nicht kontrolliert wurde. Sie ändert sich aufgrund der Evaporation über die Zeit. Dieser Effekt ist bei Bodenmonolithen mit einer Schichtdicke zwischen 5 und 20 cm vernachlässigbar, weil die Menge des Bodenwassers hier im Vergleich zum Evaporationsfluss sehr groß ist, so dass sich nur geringe Änderungen der Bodenfeuchtigkeit ergeben. Bei Bodenschichtdicken zwischen 1 und 2,5 cm kann dies jedoch zu signifikanten Änderungen des Emissionsflusses führen. Bei den folgenden Untersuchungen wurde die Hg-Emission zu Beginn und zum Ende einer Messreihe unter jeweils vergleichbaren Bedingungen gemessen um die Flusskonstanz sicherzustellen. Aus diesen Messungen ergaben sich Abweichungen von weniger als  $\pm 7,3$  %. Nur vereinzelt wurden auch Abweichungen von bis zu 12,6 % beobachtet. Insgesamt bestätigen diese Befunde die Konstanz der Hg-Emission unter konstanten Bedingungen.

Der Einfluss der Schichtdicke des Bodenmonolithen auf die Höhe und zeitliche Variabilität des Hg-Emissionsflusses wurde exemplarisch anhand der Probe OgW-Sp-1 überprüft. Die Messungen wurden für Schichtdicken zwischen 0,2 und 10 cm bei einer Gasflussrate von 10,0 L/Min., einer Ventilatorspannung von 6 V und einer mittleren Bodenfeuchtigkeit von 1,9 % durchgeführt. Diese Bodenfeuchtigkeit stand im Gleichgewicht mit einer mittleren relativen Luftfeuchte von 43 % - 55 %, die etwa der relativen Feuchte der Eingangsluft entsprach, so dass die Bodenfeuchte während der Experimente praktisch konstant blieb. Für eine Schichtdicke von 10 cm ergab sich ein mittlerer Fluss  $54,3 \pm 3,4$  pmol/m<sup>2</sup>h, für eine Schichtdicke von 5 cm ein mittlerer Fluss von  $51,8 \pm 2,8$  pmol/m<sup>2</sup>h und für eine Schichtdicke von 1 cm ein mittlerer Fluss von  $53,1 \pm 3,9$  pmol/m<sup>2</sup>h. Bei einer Schichtdicke von 0,2 cm ging der Emissionsfluss innerhalb von 14h von  $53,1$  pmol/m<sup>2</sup>h auf  $42,0 \pm 3,1$  pmol/m<sup>2</sup>h zurück und blieb für die nächsten 30h bis zum Ende des Experimentes auf diesem Niveau. Eine Variation der Bodenschichtdicke zwischen 1 und 10 cm hatte unter den experimentellen Bedingungen keinen signifikanten Einfluss auf die Höhe des Quecksilberemissionsflusses und auf die zeitliche Stabilität des Flusses. Erst eine Verringerung der Bodenschichtdicke auf etwa 2 mm führte bei dieser Probe zu einem Rückgang des Flusses auf etwa 75 % des zuvor über den 1 bis 10 cm starken

---

Bodenmonolithen gemessenen Flusses. Wie die zuvor diskutierten Ergebnisse weisen auch diese Messungen darauf hin, dass der Hg-Emissionsfluss unter konstanten Bedingungen zeitlich konstant ist. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass die Hg-Emission von der obersten etwa 1 cm starken Bodenschicht kontrolliert wird.

Insgesamt lassen diese Ergebnisse darauf schließen, dass die Reaktionsordnung des Freisetzungsmechanismus, wie bei der Herleitung des Transportmodells angenommen wurde, von pseudo-nullter Ordnung ist, woraus unmittelbar folgt, dass der Emissionsfluss sehr klein ist im Vergleich zu der Menge der Hg-Spezies, die den Fluss bodenseitig kontrollieren. Für die untersuchten Proben lässt sich durch eine einfache Massenbilanz zeigen, dass der Pool an volatilen Hg in einer 1 cm starken Bodenschicht um 5 – 6 Größenordnungen größer ist als der mittlere gemessene Emissionsfluss über den Proben.

Die Untersuchungen zur zeitlichen Variabilität des Hg-Emissionsflusses wurden nicht über allen Proben durchgeführt. Für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Proben kann die Flusskonstanz aus den Kontrollmessungen unter jeweils definierten Bedingungen wie auch aus der Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission (vgl. Kap 4.4.) abgeleitet werden. Der Einfluss der im Folgenden untersuchten Parameter lässt sich aufgrund der zeitlichen Konstanz des Emissionsflusses direkt bestimmen, ohne dass eine zeitabhängige Korrektur der Ergebnisse notwendig ist.

## 4.2 Untersuchungen zum Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf den Hg-Emissionsfluss

### 4.2.1 Vorüberlegungen

Unter den Flusskammerbedingungen wird die atmosphärische Turbulenz, wie in Kap. 2.3.2 ausgeführt wurde, durch die Parameter Gasflussrate und Ventilatorspannung repräsentiert. Das Verständnis des Einflusses dieser Parameter auf die Hg-Emission ist daher von fundamentaler Bedeutung, um auf der Grundlage von Flusskammermessungen eine Abschätzung der Hg-Emissionen unter natürlichen, d.h. ungestörten Bedingungen durchführen, zu können. Aus der Abhängigkeit des Emissionsflusses von diesen zwei Parametern lassen sich weitere grundlegende Rückschlüsse auf die Natur des Freisetzungsmechanismus ableiten. Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg Emission bildet das in

Kapitel 2.3.2 hergeleitete Transportmodell. Demnach gilt bei konstanter Temperatur und konstanter Bodenfeuchte:

$$F = [\text{Hg}^{\circ}_{\text{g-eq}}] * Q_a / (1 + Q_a(R_i)) \quad 4-1$$

$$R_i = R_A + R_B \quad 4-2$$

$$R_L = f(V, Q_a, r) \quad 4-3$$

$$R_B = (D_b * k_{\leftarrow})^{-0,5} * \varepsilon^{-1} \quad 4-4$$

Ganz allgemein besagt das Modell, dass die Hg-Emission unter der Annahme einer konstanten  $\text{Hg}^{\circ}$ -Quelle im Boden mit steigender Gasflussrate (Q) konvex ansteigt und für  $\lim_{Q_a \rightarrow \infty}$  gegen  $[\text{Hg}^{\circ}_{\text{g-eq}}] * R_i$  strebt. Die partielle Ableitung von F nach  $Q_a$  liefert

$$F' = [\text{Hg}^{\circ}_{\text{b-g}}] / (1 + Q_a * R_i)^2, \quad 4-5$$

Aus Gl. 4-5 folgt, dass der relative Einfluss von  $Q_a$  auf die Hg-Emission vom Transferwiderstand und damit von der Ventilatorspannung abhängt.

Der luftseitige Transferwiderstand ( $R_L$ ) ist nach Gleichung 4-3 eine Funktion der Ventilatorspannung, der Gasflussrate und der Oberflächenrauigkeit. Die Gasflussrate wurde während der Experimente zwischen 0,5 L/Min. und 30,0 L/Min. variiert. Unter Zugrundelegung eines mittleren Querschnittes von 400 cm<sup>2</sup> ergibt sich hieraus eine Strömungsgeschwindigkeit zwischen  $2 * 10^{-4}$  m/s und  $2 * 10^{-2}$  m/s. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist im Vergleich zu den natürlicherweise auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,5 m/s und 8 m/s so klein, dass vereinfachend angenommen werden darf, dass  $R_L$  unter den experimentellen Bedingungen nicht von  $Q_a$  abhängt. Dies erlaubt es  $Q_a$  und  $R_L$  als unabhängige Variablen zu behandeln.

Da beim Einbau der Proben auf eine gleichmäßig "glatte" Oberfläche geachtet wurde, kann zweitens angenommen werden, dass  $R_L$  unter den experimentellen Bedingungen nur von der Ventilatorspannung abhängt und sich über allen Proben bei einer gegebenen Ventilatorspannung der gleiche luftseitige Transferwiderstand einstellt.

Der relative Einfluss der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission hängt nach Gleichung 4-4 vom Verhältnis des luftseitigen Transferwiderstands zum bodenseitigen

Transferwiderstand ( $R_B$ ) ab. Wenn  $R_L$  im Verhältnis zu  $R_B$  klein ist, hat eine Veränderung von  $R_L$  nur einen geringfügigen Einfluss auf  $R_i$  und dementsprechend auch nur einen geringfügigen Einfluss auf die Hg-Emission. Der Emissionsfluss wird in diesem Fall von  $R_B$  kontrolliert. Umgekehrt, wenn  $R_L$  im Verhältnis zu  $R_B$  groß ist, wird eine Veränderung von  $R_L$  einen entsprechend großen Effekt zeigen. Der Emissionsfluss wird in diesem Fall von  $R_L$  kontrolliert

$R_B$  wird mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit kleiner. Bei konstanter Ventilatorspannung sollte demnach auch  $R_i$  mit abnehmender Bodenfeuchte kleiner werden und der relative Einfluss der Ventilatorspannung, als Maß für den luftseitigen Widerstand entsprechend zunehmen. Die partielle Ableitung von  $F$  nach  $R_i$  liefert:

$$F' = [\text{Hg}^{\circ}_{\text{b-g}}] * (Q_a (1 + Q_a * R_i))^2 \quad 4-6$$

Aus Gl. 4-6 folgt, dass der relative Einfluss der Ventilatorspannung mit größer werdender Gasflussrate zunimmt.

#### 4.2.2 Versuchsdurchführung und verwendete Daten

Die grundlegenden systematischen Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission wurden über den Proben Gst-W-2, Ogw-Sp-2 und Ogw-Sp-1 durchgeführt.

In einer ersten Versuchsreihe über der Probe Gst-W-2 wurde der Einfluss der Gasflussrate auf die Hg-Emission bei einer konstanten Ventilatorspannung von 6V bestimmt. Diese Messreihe wurde wiederholt, wobei die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration der Bodenluft mitbestimmt wurde. Bei beiden Messreihen wurde der Einfluss der Gasflussrate in einem Intervall von 0,5 L/Min. bis 28,5 L/Min. untersucht.

Über der Probe Ogw-Sp-2 wurde der Einfluss der Gasflussrate auf die Hg-Emission in Abhängigkeit von der Ventilatorspannung untersucht. Hierzu wurde die Gasflussrate jeweils bei Ventilatorspannungen von 0V, 3V, 6V und 12V schrittweise von 0,5L/Min. auf 28,5 L/Min. erhöht. Die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration der Bodenluft wurde bei dieser Messreihe nicht mitbestimmt.

Weil der bodenseitige Transferwiderstand nach Gleichung 4-6 vom Bodenluftanteil und damit von der Bodenfeuchte abhängen soll, wurde im nächsten Schritt die Abhängigkeit der Hg-Emission von der Gasflussrate und der Ventilatorspannung für drei unterschiedliche Bodenfeuchteniveaus bestimmt. Die Messungen wurden bei einer

---

Bodenfeuchte von 2,3%, 16,3% und 37,4% über der Probe Ogw-Sp-1 durchgeführt. Bei jedem Feuchteniveau wurde die Hg-Emission bei einer Gasflussrate von 0,5 L/Min., 10,0 L/Min. und 20,0 L/Min. jeweils bei Ventilatorspannungen von 0V, 6V, und 12V bestimmt. Bei einigen Versuchsreihen wurden ergänzende Messungen bei anderen Gasflussraten bzw. Ventilatorspannungen durchgeführt. Über der trockenen und der mittelfeuchten Probe wurde wiederum die Hg<sup>o</sup>-Konzentration der Bodenluft mitbestimmt. Bei der wassergesättigten Probe war dies aus nahe liegenden Gründen nicht möglich.

Alle Messungen wurden bei einer Bodentemperatur (SST-05) von 20°C, einer Lufttemperatur von 22±0,5°C am Kammereingang durchgeführt. Um die evaporative Austrocknung der Proben auf ein Minimum zu reduzieren, wurde vor der Probenkammer eine zweite Kammer platziert, die sich mit der Messkammer im thermischen Gleichgewicht befand und in der Milliporewasser vorgelegt wurde, so dass die relative Luftfeuchte der Kammereingangsluft mehr als 85% betrug. Abweichend hiervon wurden die Messungen über der Probe Ogw-Sp-1 bei einem Feuchteniveau von 2,3% direkt mit Außenluft mit einer relativen Luftfeuchte auf 38 ± 7 % durchgeführt, die sich annähernd im Gleichgewicht mit der relativen Feuchte der Bodenluft befand, so dass auch hier der evaporative Feuchteverlust minimiert wurde. Die Hg<sup>o</sup>-Konzentration in der Bodenluft wurde konsequenterweise in einer Tiefe zwischen 0,5 und 1 cm gemessen, weil die vorherigen Untersuchungen gezeigt haben, dass der Hg-Emissionsfluss von der obersten 1 cm starken Bodenschicht kontrolliert wird und von Zhang et al. (2002) für die Berechnung des bodenseitigen Transferwiderstandes eine Tiefe von 0,5 cm verwendet wurde.

Für jede Parameterkombination wurden mindestens 4 Einzelmessungen durchgeführt und jeweils der Mittelwert gebildet. Die relative Standardabweichung betrug bei diesen Messungen in der Regel 1,5 ± 1,2%. Lediglich für die über der Probe Ogw-Sp-1 im trockenen Zustand durchgeführten Messungen, ergaben sich mit 3,8± 1,6 % signifikant größere Standardabweichungen. Für jede Messung bei konstanter Ventilatorspannung und konstanter Gasflussrate, sowie für jede Messreihe bei konstanter Ventilatorspannung (aber variabler Gasflussrate) wurde der Transferwiderstand  $R_i$  berechnet. Die Berechnung der Widerstände wird an späterer Stelle erläutert.

Zusätzlich zu den Daten aus diesen Messungen werden in der folgenden Diskussion der Ergebnisse weitere Daten verwendet, die aus Temperaturprofilmessungen (vgl. Kap. 4.4) bei unterschiedlichen Gasflussraten bzw. Ventilatorspannungen durchgeführt für eine Bodenoberflächentemperatur von 20,0°C berechnet wurden.



## 4.2.3 Ergebnisse

Unter allen Bedingungen wurde über der untersuchten Probe ein deutlicher Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf die Höhe des Hg-Emissionsflusses beobachtet. Unter konstanten Bedingungen führt eine Veränderung der Gasflussrate oder Ventilatorspannung um einen konstanten Betrag zu einer konstanten und reproduzierbaren Veränderung des Hg-Emissionsflusses. In den untersuchten Bereichen zeigte die Gasflussrate einen deutlich größeren Einfluss auf die Hg-Emission als die Ventilatorspannung. Eine Erhöhung der Gasflussrate von 05 L/Min. auf 20 L/Min. führte im Mittel zu einem Anstieg des Hg-Flusses um das 10,6-fache, während eine Erhöhung der Ventilatorspannung nur zu einem mittleren Anstieg des Hg-Flusses um 51% führte.

### 4.2.3.1 Verhalten der Bodenluftkonzentration

Die Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Bodenluft geht mit zunehmendem Emissionsfluss, d.h. mit steigender Gasflussrate und steigender Ventilatorspannung zurück. Die über der Probe Gst-W2 durchgeführten Messungen zeigen, dass der Rückgang bei gegebener Ventilatorspannung linear proportional zum Rückgang der Hg<sup>0</sup>-Konzentration in der Kammer ist. Dieses Verhalten wird durch die Messungen über der Probe Ogw-Sp1 bestätigt. Die Korrelationsanalyse liefert für die einzelnen Messreihen die in der folgenden Tabelle zusammengefassten Ausgleichsgeraden.

**Tabelle 13: Hg<sup>0</sup>-Bodenluftgehalte im Vergleich zur Hg<sup>0</sup>-Konzentration der Kammerluft und zum Hg-Emissionsfluss**

Probe	Bf	V	Ausgleichsfunktion	n-Hg /(cm <sup>3</sup> m <sup>2</sup> )	F- Hg	R <sup>2</sup>	n
	[%]	[V]		pmol	[pmol/m <sup>2</sup> h]		
Gst-W-2	10,3	6	$[Hg^{\circ}_K] = 0,7618 \cdot [Hg^{\circ}_B] + 80,71$	0,3 – 0,7	30 – 360	0,9809	9
Ogw-Sp-1	16,3	6	$[Hg^{\circ}_B] = 0,7363 [Hg^{\circ}_K] + 498,27$	2,0 – 5,5	280 – 2700	0,9959	3

Unter Zugrundelegung eines Bodenluftvolumens von 30 % wurde die Hg<sup>0</sup>-Menge der Bodenluft für eine 1 cm starke Bodenschicht berechnet. Der Vergleich mit den korrespondierenden Flüssen zeigt, dass die in der Bodenluft vorliegende Menge an Hg<sup>0</sup> alle 5 bis 100 Sekunden vollständig nachgeliefert werden muss, woraus zwingend folgt, dass sich die Veränderung der Gasflussrate respektive der Ventilatorspannung auf die

---

Geschwindigkeit der Nachlieferungsreaktion auswirkt. Dies erfordert (vgl. Kap. 2.3.2), dass die Nachlieferung über eine Gleichgewichtsreaktion erfolgt, womit auch die zweite Annahme zur Herleitung für den bodenseitigen Transferwiderstand belegt ist.

Für die Berechnung von  $R_i$  muss zunächst für jede Probe  $[\text{Hg}^\circ_{\text{BL-eg}}]$  abgeschätzt werden. Die erste über der Probe Gst-W-2 durchgeführte Messreihe (die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Bodenluft wurde bei dieser Messreihe nicht mitbestimmt) zeigt, dass die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration in der Flusskammer mit abnehmender Flussrate sigmoidal steigt und weist darauf hin, dass sich die Konzentration bei Gasflussraten kleiner als 1,0L/Min. nur noch geringfügig ändert. Die graphische Extrapolation liefert hier für  $Q = 0$  einen Wert von 212  $\text{pmol/m}^3$ , der sich nicht signifikant von der Konzentration von 207  $\text{pmol/m}^3$  unterscheidet, die bei einer Gasflussrate von 0,5L/Min. gemessen wurden. Da die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Bodenluft linear mit der  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Kammerluft korreliert, ist für die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Bodenluft ein ähnlicher Verlauf zu erwarten, so dass die, bei einer Gasflussrate von 0,5L/Min. gemessene Bodenluftkonzentration, als Näherung für die Gleichgewichtskonzentration verwendet werden kann. Diese betrug bei der zweiten Messreihe 236  $\text{pmol/m}^3$ . Die zweite Messreihe liefert für das Verhältnis der Bodenluftkonzentration zur Kammerkonzentration bei einer Gasflussrate von 0,5L/Min. ( $[\text{Hg}^\circ_{\text{BL-05}}]/[\text{Hg}^\circ_{\text{K-05}}]$ ) einen Faktor von 1,14, worüber sich die Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft für die erste Messreihe ebenfalls zu 236  $\text{pmol/m}^3$  abschätzen lässt. In gleicher Weise wurde die  $\text{Hg}^\circ$ -Gleichgewichtskonzentration für die anderen Messreihen ermittelt. Die für die Berechnung der Transferwiderstände zugrunde gelegten Gleichgewichtskonzentrationen werden an entsprechender Stelle angegeben (Tabelle 15).

#### 4.2.3.2 Einfluss der Gasflussrate und Ventilatorspannung

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der Gasflussrate für die Messungen über den Proben Gst-W2, Ogw-Sp2 und Ogw-Sp1, die bei mittleren Bodenfeuchten durchgeführt wurden, besprochen, bevor die Rolle der Bodenfeuchte diskutiert wird.

Der Hg-Emissionsfluss zeigt für diese Messreihen in Abhängigkeit von der Gasflussrate im wesentlichen das erwartete Verhalten. Er steigt über den untersuchten Proben mit zunehmender Gasflussrate konvex an und strebt für große  $Q$  in erster Näherung gegen einen Grenzwert. Über den Proben Gst-W2 und Ogw-Sp1 führte eine Erhöhung der Gasflussrate von 0,5L/Min. auf 20L/Min. bei einer Ventilatorspannung von 6V zu einem Anstieg der Hg-Emission um das  $11,5 \pm 0,5$ -fache. Über der Probe Ogw-Sp1 ergab sich unter gleichen Bedingungen ein etwas geringerer Anstieg um das 8,7-fache.

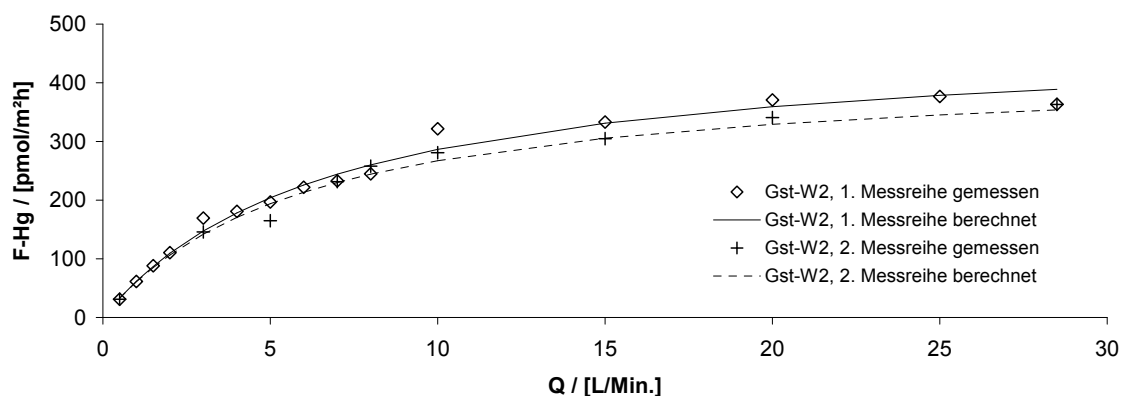


Abbildung 17: Einfluss der Gasflussrate auf die Hg-Emission über der Probe Gst-W2

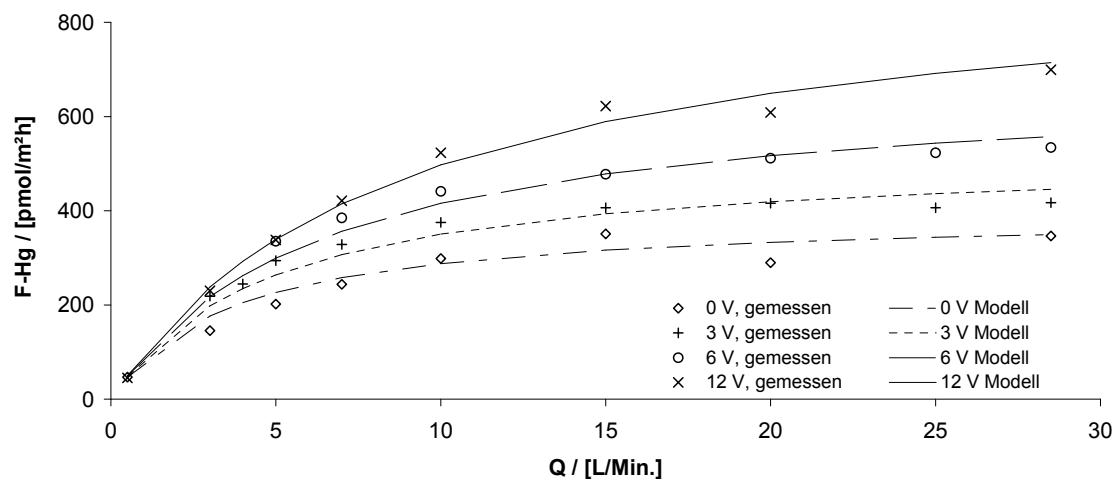


Abbildung 18: Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission über der Probe Ogw-Sp-2

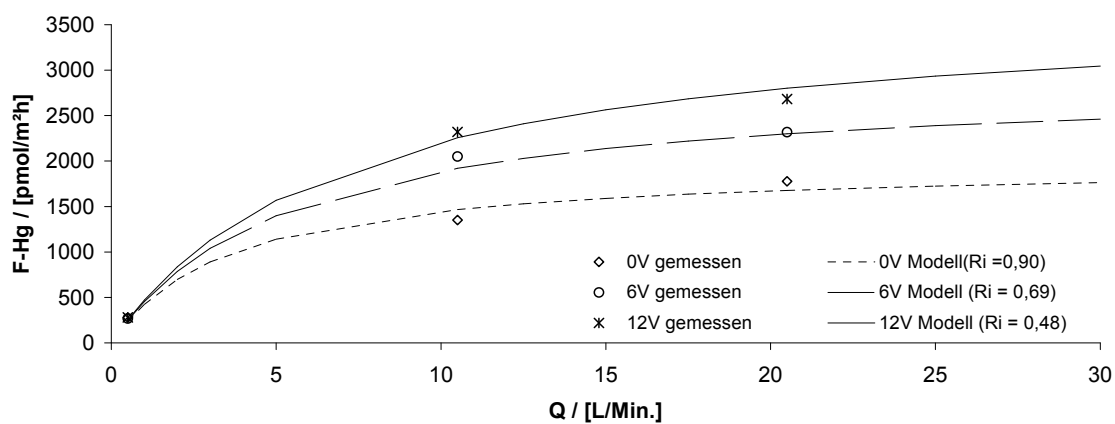


Abbildung 19: Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission über der Probe Ogw-Sp1

Die Messungen über den Proben Ogw-Sp2 und Ogw-Sp1 zeigen übereinstimmend, dass der Einfluss der Gasflussrate auf die Hg-Emission mit steigender Ventilatorspannung zunimmt. Über der Probe Ogw-Sp2 führte eine Erhöhung der Gasflussrate von 0,5 L/Min. auf 10,0 L/Min. bei einer Ventilatorspannung von 0V zu einem Anstieg des Flusses um das 6,2-fache und bei einer Ventilatorspannung von 12V um das 13,5-fache. Über der Probe Ogw-Sp1 wurde unter gleichen Bedingungen im ersten Fall ein Anstieg um das 6,9-fache und im zweiten Fall um das 9,9-fache gemessen. Wie die folgenden Berechnungen zeigen, liegt die Ursache für dieses Verhalten in dem Rückgang des Transferwiderstandes mit zunehmender Ventilatorspannung und bestätigt somit den eingangs postulierten Zusammenhang zwischen der Gasflussrate und dem Transferwiderstand.

Die Ergebnisse dieser Messreihen und die über das Modell berechneten Emissionsflüsse sind in den Abbildungen Abbildungen 17 - 19 wiedergegeben.

Nach Umstellen von Gl. 4-3 lässt sich der Transferwiderstand folgendermaßen berechnen:

$$R_i = ([\text{Hg}^{\circ}_{\text{BL-eq}}] * Q_a / F - 1) / Q_a \quad 4-7$$

Für jede Gasflussrate wird zunächst  $R_i$  berechnet und anschließend für jede Messreihe das arithmetische Mittel  $R_{i-m}$  gebildet. Da der relative Einfluss von  $R_i$  nach Gl. 4.6 mit dem Quadrat von  $Q_a$  ansteigt, liefert das arithmetische Mittel nicht zwangsläufig den Wert für  $R_i$  für den die mittlere Abweichung zwischen den Messwerten und den Modellergebnissen minimal wird. Um diesen Wert aufzusuchen wurde  $R_{i-m}$  iterativ überprüft und ggf. angepasst, so dass die mittlere Abweichung zwischen den Messwerten und den Modellergebnissen minimal wurde. Die mittleren relativen Abweichungen sind für jede Messreihe bei konstanter Ventilatorspannung in Tabelle 15 wiedergegeben.

Die mittlere Abweichung der Modellergebnisse von den Messwerten liegt für Ventilatorspannungen von 3V, 6V und 12 V zwischen 5,47 % und 6,78 %. Bei einer Ventilatorspannung von 0V fällt die mittlere relative Abweichung mit 10,69 % (Probe Ogw-Sp2) bzw. 9,21 % (Probe Ogw-Sp1) etwas schlechter aus. Dies könnte darauf hinweisen, dass unter diesen Bedingungen der Einfluss der Gasflussrate auf den Transferwiderstand nicht mehr vernachlässigbar ist. Jedoch zeigt ein detaillierter Vergleich der Messwerte mit den Modellergebnissen, dass der Anstieg der mittleren Abweichung auf unsystematischen Abweichungen und nicht auf einem systematischen Fehler beruht, wie bei einem signifikanten Einfluss der Gasflussrate auf den Transferwiderstand zu erwarten wäre, so

dass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden kann. Insgesamt bewegen sich auch diese Abweichungen in einem vertretbaren Rahmen, so dass dieser Punkt nicht weiter verfolgt wurde.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich die Messergebnisse unter Verwendung der empirisch ermittelten Transferwiderstände mit einer mittleren Abweichung von 6,8 % -über alle Ergebnisse- sehr gut reproduzieren lassen, womit die Gültigkeit des verwendeten Modells in bezug auf den Einfluss der Gasflussrate belegt wird. Die gute Übereinstimmung zwischen den Modellergebnissen und den Messwerten zeigt, dass es für den untersuchten Bereich gerechtfertigt ist, den Einfluss der Gasflussrate auf den Transferwiderstand zu vernachlässigen.

Über den Proben Gst-W2 und Ogw-Sp2 sind die für eine Ventilatorspannung von 6V berechneten Transferwiderstände 0,49 h/m bzw. 0,51 h/m im Rahmen der Messunsicherheit gleich. Über der Probe Ogw-Sp1 fällt der Transferwiderstand bei einer Ventilatorspannung von 6V mit 0,62 h/m etwas größer aus.

**Tabelle 14: Verwendete Modellparameter und mittlere relative Abweichung der Modellergebnisse von den Messwerten**

Probe	V	[Hg <sup>2</sup> -BL-eq]	R <sub>i</sub>	MRA	n
Gst-W-1 1. Mess.	6	236	0,49	6,04	15
Gst-W-1 2. Mess.	6	236	0,51	6,78	9
Ogw-Sp-2	0	350	0,91	10,69	8
	3	350	0,65	7,82	8
	6	350	0,50	6,57	8
	12	350	0,37	5,65	8
Ogw-Sp1	0	1700	0,91	9,21	3
	6	1700	0,62	5,47	3
	12	1700	0,48	6,49	3

Die Transferwiderstände zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Ventilatorspannung, die sich durch eine gebrochene rationale Funktion beschreiben lässt. Für die Probe Ogw-Sp2 liefert die Regressionsanalyse:

$$R_i(\text{Ogw-Sp2}) = (0,1335V + 1,1342)^{-1}, R^2 = 0,9953, n = 4 \quad 4.-8$$

und für die Probe Ogw-Sp1

$$R_i(\text{Ogw-Sp1}) = (0,0751V + 0,9874)^{-1}, R^2 = 0,9985, n = 5. \quad 4.-9$$

Die Steigung der Funktion ist ein Maß für den Einfluss der Ventilatorspannung auf den Gesamtwiderstand. Eine Erhöhung der Ventilatorspannung von 0V auf 12V führt für die Probe Ogw-Sp2 zu einem Rückgang des luftseitigen Transferwiderstandes um 0,54 h/m. und für die Probe Ogw-Sp1 zu einem Rückgang um 0,43 h/m. Der Rückgang fällt im Vergleich zur vorherigen Messreihe etwas geringer aus. Diese Differenz kann ihre Ursache in der unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit der Proben oder in geringfügigen Unterschieden des Abstandes zwischen dem Ventilator und der Bodenoberfläche haben. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann der Einfluss der Ventilatorspannung auf den Transferwiderstand für beide Proben noch als vergleichbar angesehen werden, was darauf hinweist, dass sich über beiden Proben der gleiche luftseitige Transferwiderstand einstellt.

Die Messungen liefern keine direkten Anhaltspunkte, aus denen sich der bodenseitige Transferwiderstand ableiten lässt, bzw. die es erlauben, den luftseitigen Transferwiderstand direkt als Funktion der Ventilatorspannung anzugeben, da immer nur der Gesamtwiderstand bestimmt wird.

**Tabelle 15:** Abhängigkeit des bodenseitigen Transferwiderstandes vom Bodenluftanteil und der Geschwindigkeitskonstante der Nachlieferungsreaktion

	Bodenluftanteil									
	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45
<b>100</b>	56,68	11,34	5,67	3,78	2,83	2,27	1,89	1,62	1,42	1,26
<b>500</b>	25,35	5,07	2,53	1,69	1,27	1,01	0,84	0,72	0,63	0,56
<b>1000</b>	17,92	3,58	1,79	1,19	0,90	0,72	0,60	0,51	0,45	0,40
<b>2000</b>	12,67	2,53	1,27	0,84	0,63	0,51	0,42	0,36	0,32	0,28
<b>4000</b>	8,96	1,79	0,90	0,60	0,45	0,36	0,30	0,26	0,22	0,20
<b>8000</b>	6,34	1,27	0,63	0,42	0,32	0,25	0,21	0,18	0,16	0,14
<b>16000</b>	4,48	0,90	0,45	0,30	0,22	0,18	0,15	0,13	0,11	0,10
<b>32000</b>	3,17	0,63	0,32	0,21	0,16	0,13	0,11	0,09	0,08	0,07
<b>64000</b>	2,24	0,45	0,22	0,15	0,11	0,09	0,07	0,06	0,06	0,05
<b>128000</b>	1,58	0,32	0,16	0,11	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04

**Tabelle 16: Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes von der theoretischen Schichtdicke der quasilaminaren Grenzschicht**

$z(qIG) / m$	0,001	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045	0,050
RL	0,02	0,11	0,21	0,32	0,42	0,53	0,64	0,74	0,85	0,95	1,06

Theoretisch kann der bodenseitige Transferwiderstand alle Werte zwischen null und dem jeweils bei einer Ventilatorspannung von 12V gemessenen Widerstand annehmen, wobei der luftseitige Transferwiderstand im letzteren Fall bei einer Ventilatorspannung von 12V gegen null gehen müsste. Die beiden folgenden Tabellen geben einen Überblick über die Größenordnung des bodenseitigen bzw. des luftseitigen Transferwiderstandes in Abhängigkeit von den jeweiligen Randbedingungen.

Der bodenseitige Transferwiderstand der Probe Ogw-Sp-2 muss kleiner als 0,37 sein. Da über der Probe Gst-w-1 bei einer Ventilatorspannung von 6V ein vergleichbar großer Widerstand gefunden wurde wie für die Probe Ogw-Sp-2, ist zu erwarten, dass der bodenseitige Transferwiderstand über dieser Probe vergleichbar groß ist.

Das mittlere Porenvolumen eines Sandbodens beträgt  $45 \pm 5$  %. (Schäffer & Schachtschabel 1992) Bei einer Bodenfeuchte von 10,3 bzw, 9,1 % [m/m] und einer mittleren angenommenen Dichte des Bodens von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  beträgt der Bodenluftanteil der beiden Proben etwa  $25 \pm 5\%$ . Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Nachlieferungsreaktion ein unterer Wert von  $2 \cdot 10^3$ .

Die Bodenfeuchte der Probe Ogw-Sp-1 betrug 16,6 %, so dass sich der Bodenluftanteil für diese Probe unter gleichen Voraussetzungen auf  $15 \pm 5$  % abschätzen lässt. Aus den Messungen bei 12V ergibt sich hier als obere Grenze für den bodenseitigen Widerstand ein Wert von 0,48, woraus für k eine untere Grenze zwischen  $4 \cdot 10^3$  folgt.

Der Konzentrationsgradient, der sich unter einem Emissionsfluss im Boden ausbildet und die Schichtdicke der Bodenschicht, die letztlich die Hg-Emission kontrolliert, hängen von dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k zur Diffusivität des Bodens ab. Beispielhaft wurde für die über der Probe Ogw-Sp1 mit dem in Kap. 2.3.2 beschriebenen Kompartimentmodell der relative Anteil der obersten 1 mm starken Bodenschicht an der Hg-Emission für die hier gefundenen Wertebereich von k berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen in Tabelle 18 zeigen, dass der Anteil der Hg-Emission aus der obersten 1 mm starken Bodenschicht von 44 % bei  $k = 2000$  auf 80 % bei  $k = 16000$

ansteigen kann. Da hier ein Mindestwert für  $k$  abgeschätzt wurde, kann der Anteil der obersten 1 mm starken Bodenschicht noch größer ausfallen. Dieser Befund bestätigt im wesentlichen die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Hg-Emission von der Bodenschichtdicke, die gezeigt haben, dass die Hg-Emission von der obersten 1 cm starken Bodenschicht kontrolliert wird.

**Tabelle 17: Relativer Anteil des aus der obersten 1mm starken Bodenschicht emittierten Hg in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstante der Nachlieferungsreaktion**

$k$	F-Hg [pmol/m <sup>2</sup> h]	/ Relativer Anteil der obersten Bodenschicht 0 – 1 mm an der Hg-Emission [%]
2000	2.684	44
4000	2.756	56
8000	2.730	68
16000	2.742	79

Zhang et al. (2002) haben bei der Herleitung ihres Hg-Emissionsmodells angenommen, dass die oberste 5 mm starke Bodenschicht praktisch als passiver Widerstand wirkt. Diese Ergebnisse zeigen, dass gerade diese Bodenschicht die Hg-Emission kontrolliert. Dies ist für die Abschätzung von Emissionsflüssen unter natürlichen Bedingungen von fundamentaler Bedeutung, da sich an der Bodenoberfläche sehr starke Temperaturgradienten und Feuchtegradienten ausbilden können.

#### **4.2.3.3 Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte**

Die Bodenfeuchte hat, wie der Vergleich der Ergebnisse für eine Ventilatorspannung von 6V und einer Gasflussrate von 10,0 L/min zeigt, einen erheblichen Einfluss auf die Höhe des Emissionsflusses. Über der Probe Ogw-SP-1 stieg der Emissionsfluss von 342 pmol/m<sup>2</sup>h im wassergesättigtem Zustand auf 2049 pmol/m<sup>2</sup>h bei einer Bodenfeuchtigkeit von 16,8% und ging über der trockenen Probe auf 78 pmol/m<sup>2</sup>h zurück. An dieser Stelle wird nur die Wirkung der Bodenfeuchtigkeit auf den relativen Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf den Hg-Emissionsfluss betrachtet. Der Einfluss der Bodenfeuchte selbst auf die Hg-Emission ist Gegenstand des nächsten Kapitels.



Der bodenseitige Transferwiderstand geht nach Gleichung 4-6 mit steigendem Bodenluftanteil, d.h. mit abnehmender Wassersättigung des Bodens zurück. Das Phasentransfermodell sagt daher mit abnehmender Wassersättigung des Bodens einen Anstieg des Emissionsflusses und eine Zunahme des relativen Einflusses der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission voraus. Zur Berechnung der Emissionsflüsse wurde das Modell auf der Grundlage der Messungen bei mittlerer Bodenfeuchte (16,8 %) parametrisiert. Der bodenseitige Transferwiderstand muss bei dieser Bodenfeuchte, wie oben ausgeführt wurde, zwischen 0 und 0,48 h/m liegen. Für die Modellberechnungen wurde ein bodenseitiger Transferwiderstand von 0,32 ( $\epsilon = 0,20$ ,  $k = 8000$ ) angenommen. Daraus ergeben in Abhängigkeit von der Ventilatorspannung die folgenden luftseitigen Transferwiderstände.

**Tabelle 18: Für die Modellberechnungen verwendete Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes von der Ventilatorspannung**

V	0V	6V	12V
RL	0,59	0,30	0,16

Aus Tabelle 15 ergibt sich für die wassergesättigte Probe unter der Annahme eines Bodenluftanteils von 1 % ein bodenseitiger Transferwiderstand von 6,34 h/m ( $\epsilon = 0,01$ ,  $k = 8000$ ). Für die trockene Probe ergibt sich unter der Annahme eines Bodenluftanteils von 45 % ein bodenseitiger Transferwiderstand von 0,14 h/m ( $\epsilon_L = 0,45$ ,  $K = 8000$ ). Die auf diese Weise abgeleiteten Transferwiderstände werden im Folgenden als theoretische Transferwiderstände ( $R_{i-theo.}$ ) bezeichnet, diese von den aus den Messergebnissen berechneten Widerstände ( $R_{i-b.}$ ), zu unterscheiden. Die theoretischen und die berechneten Transferwiderstände die  $Hg^0$ -Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft und die gemessenen Flüsse sind für jedes Bodenfeuchteniveau in Tabelle 20 angegeben.

Die folgenden Abbildungen (20 - 22) zeigen für jedes Feuchteniveau die relativen Emissionsflüsse in Abhängigkeit von der Gasflussrate und der Ventilatorspannung (bezogen auf eine Gasflussrate von 0,5 L/Min. und eine Ventilatorspannung von 6 V) und im Vergleich dazu die über das Modell berechneten Emissionsflüsse. Sowohl für die wassergesättigte Probe, wie auch für die trockene Probe, weicht das vom Modell vorhergesagte Verhalten erheblich von dem beobachteten Verhalten ab. Der relative Einfluss der Gasflussrate nimmt mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit zu. Dies weist nach Gleichung 4-4 und in Übereinstimmung mit dem Modell darauf hin, dass der

Gesamtwiderstand mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit kleiner wird. Allerdings sagt das Modell für die wassergesättigte Probe einen geringeren Einfluss der Gasflussrate und auch einen geringeren Einfluss der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission voraus als er tatsächlich beobachtet wurde.

Der relative Einfluss der Ventilatorspannung geht mit abnehmender Bodenfeuchte zurück. Demzufolge muss sich das Verhältnis von  $\Delta R_L / R_B$  zugunsten von  $R_B$  verschieben. Unter der Annahme, dass  $\Delta R_L$  bei allen Messungen von der Bodenfeuchte unabhängig ist - es gibt keinen plausiblen Grund, der gegen diese Annahme spricht -, folgt aus dieser Beobachtung zwangsläufig, dass der bodenseitige Transferwiderstand mit abnehmender Bodenfeuchte größer wird und somit auch der Gesamtwiderstand mit abnehmender Bodenfeuchte größer wird. Dies steht im Gegensatz zu dem beobachteten relativen Einfluss der Gasflussrate und im Gegensatz zu dem Modell, welches besagt, dass der bodenseitige Widerstand mit abnehmender Bodenfeuchte kleiner wird.

Zusammengenommen weisen diese Ergebnisse auf eine Inkonsistenz des verwendeten Widerstandsmodells hin. Die Ursache für das abweichende Modellverhalten liegt nicht in der hier verwendeten Formulierung des bodenseitigen Transferwiderstandes; auch bei anderen Widerstandsmodellen (vgl. Thibodeaux 1986, Zhang et al. 2002, Scholtz et.al. 2003) hängt der bodenseitige Transferwiderstand von dem Bodenluftanteil ab, so dass diese Modelle qualitativ die gleiche Abhängigkeit des Emissionsflusses von der Bodenfeuchtigkeit und damit auch die gleiche Abweichung liefern. Das abweichende Verhalten weist hier eher auf ein grundsätzliches Problem bei der Beschreibung der Hg-Emission durch Widerstandsmodelle hin.

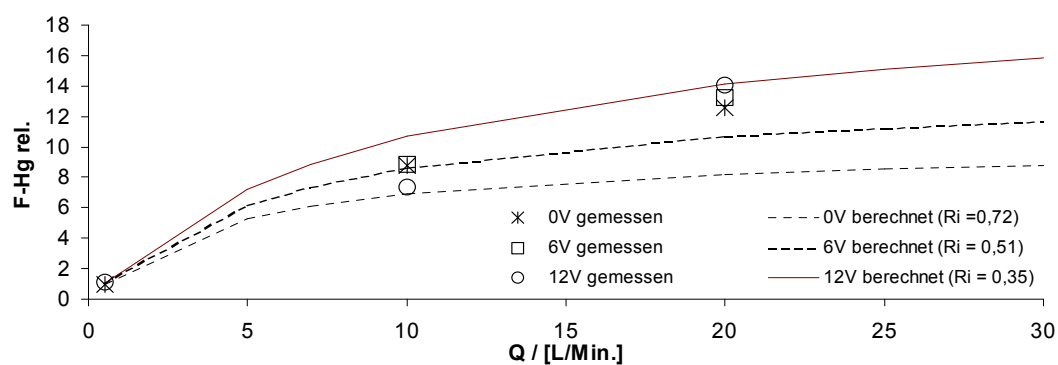


Abbildung 20: relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei Trockenheit

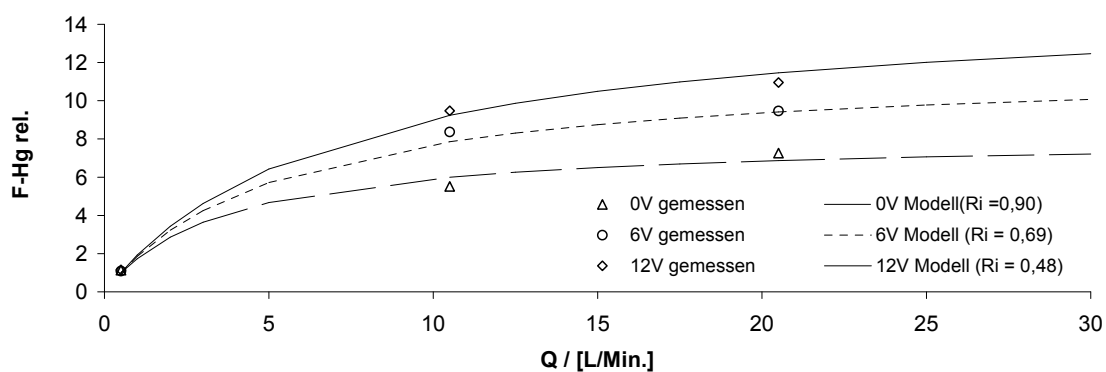


Abbildung 21: relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei mittlerer Bodenfeuchtigkeit

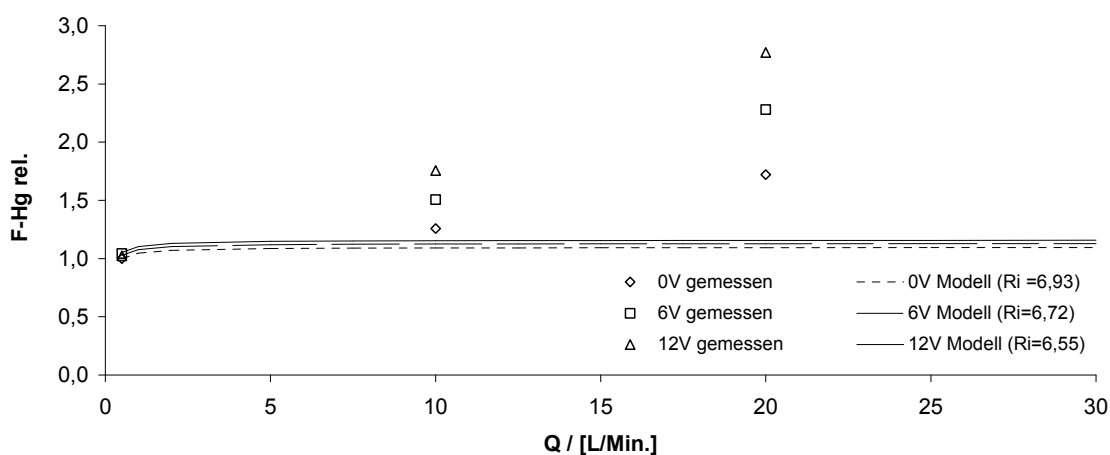


Abbildung 22: relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei Wassersättigung

Im Folgenden wird zunächst näher auf die einzelnen Ergebnisse eingegangen und der Fehler, der sich aus dem abweichenden Modellverhalten ergibt, abgeschätzt. Anschließend werden mögliche Ursachen für das abweichende Modellverhalten diskutiert. Auf eine Revision des Widerstandsmodells wird an dieser Stelle verzichtet, da die vorliegenden Daten für eine grundlegende Revision der Widerstandsmodelle nicht ausreichen.

**Tabelle 19: Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission über einer wassergesättigten Probe (Probe Ogw-Sp1), Vergleich der Messerte mit den Modellergebnissen**

	Q	0,5 L/Min.	10 L/Min.	20 L/Min.	Ri /[h/m]	Ri theoretisch
<b>trocken</b>	<b>F-Hg 0V</b>	8,8	77,1	110,4	0,44	0,73
	<b>F-Hg 6V</b>		78,0	116,7	0,39	0,44
	<b>F-Hg 12V</b>	9,9	64,7	123,8	0,37	0,30
					$Y = 0,0334x + 2,3119$ $R^2 = 0,8975$	$y = 0,1636x + 1,3436$ $R^2 = 0,9979$
<b>Abw.</b>	bis 34 % mit zunehmender Gasflussrate steigend					
	Q	0,5 L/Min.	10 L/Min.	20 L/Min.	Ri /[h/m]	Ri theoretisch
<b>mittlere BF</b>	<b>F-Hg 0V</b>	278	1351	1778	0,91	0,91
	<b>F-Hg 6V</b>	267	2049	2319	0,62	0,62
	<b>F-Hg 12V</b>	282	2320	2683	0,48	0,48
					$y = 0,082x + 1,1062$ $R^2 = 0,9993$	
<b>Abw</b>	< 10%					
	Q	0,5 L/Min.	10 L/Min.	20 L/Min.	Ri /[h/m]	Ri theoretisch
<b>feucht</b>	<b>F-Hg 0V</b>	149,8	188,4	257,9	9,2 (6,8)	6,93
	<b>F-Hg 6V</b>	156,3	225,6	341,6	7,6 (5,1)	6,64
	<b>F-Hg 12V</b>	153,4	263,2	415,1	6,5 (4,2)	6,5
					$0,0078V + 0,1477$ $R^2 = 0,9989$	$0,0008x + 0,1448$ $R^2 = 0,9669$
<b>Abw</b>	bis 139 % mit zunehmender Gasflussrate steigend					

Über der wassergesättigten Probe ließ sich die Hg<sup>0</sup>-Konzentration der Bodenluft nicht bestimmen. Um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration zu erhalten, wurde die Kammer mit der wassergesättigten Probe für eine Stunde verschlossen, so dass sich der Boden mit der Kammerluft equilibrieren konnte und

anschließend wurde die  $\text{Hg}^\circ$ -Konzentration der Kammerluft bestimmt. Diese Messungen lieferten eine Konzentration von  $1620 \text{ pmol/m}^3$ , die nur unwesentlich kleiner war, als die Bodenluftkonzentration bei mittlerer Bodenfeuchte ( $1687 \text{ pmol/m}^3$ ), so dass zur Berechnung der Transferwiderstände die gleiche Gleichgewichtskonzentration angenommen werden konnte, wie für die Probe bei mittlerer Bodenfeuchte. Für eine Ventilatorspannung von 6 V ergibt sich ein mittlerer Widerstand von  $6,35 \text{ h/m}$ , der gut mit dem theoretisch bestimmten Widerstand von  $6,64 \text{ h/m}$  übereinstimmt. Die berechneten Transferwiderstände zeigen, im Unterschied zu den für die mittlere Bodenfeuchtigkeit berechneten, eine signifikante Abhängigkeit von der Gasflussrate und lassen sich nicht mehr durch einen von  $Q$  unabhängigen Widerstand ausdrücken. Eine Erhöhung der Gasflussrate von  $10,0 \text{ L/Min.}$  auf  $20,0 \text{ L/Min.}$  führt zu einem mittleren Rückgang des berechneten Transferwiderstandes von  $2,67 \text{ h/m}$ .

Unter Zugrundelegung der theoretischen Transferwiderstände zeigen die berechneten Hg-Emissionen nur eine geringfügige Abhängigkeit von der Gasflussrate. Wie Abb. 19 zeigt, verlaufen die berechneten Kurven oberhalb einer Gasflussrate von  $2,5 \text{ L/Min.}$  praktisch parallel zur x-Achse. Im Gegensatz dazu weisen die gemessenen Emissionsflüsse eine deutliche Abhängigkeit von der Gasflussrate auf. Bei einer Ventilatorspannung von  $0\text{V}$  bewirkte eine Erhöhung der Gasflussrate von  $0,5 \text{ L/Min.}$  auf  $20\text{L/Min.}$  einen Anstieg der Hg-Emission von  $158 \text{ pmol/m}^2\text{h}$  auf  $258 \text{ pmol/m}^2\text{h}$ , d.h. um das 1,7-fache und bei einer Ventilatorspannung von  $12\text{V}$  ergab sich unter gleichen Bedingungen ein Anstieg von  $162 \text{ pmol/m}^2\text{h}$  auf  $415 \text{ pmol/m}^2\text{h}$  d.h. um das 2,5-fache.

Eine Erhöhung der Ventilatorspannung von  $0\text{V}$  auf  $12 \text{ V}$  führte bei einer Gasflussrate von  $20,0\text{L/Min.}$  über der wassergesättigten Probe zu einem relativen Anstieg der Hg-Emission um  $61\%$  während über der mittelfeuchten Probe unter gleichen Bedingungen nur ein Anstieg um  $51\%$  beobachtet wurde. Die Abhängigkeit der berechneten Transferwiderstände von der Ventilatorspannung lässt sich auch für diese Messungen, durch eine gebrochene rationale Funktion ( $R_i = (0,0078V + 0,1477)^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9989$ ) wiedergeben. Da die Widerstände insgesamt größer ausfallen und der relative Einfluss der Ventilatorspannung hier ebenfalls größer ausfällt als bei mittlerer Bodenfeuchte fällt auch  $\Delta R_i / \Delta V_{0-12}$  mit  $2,67 \pm 0,12 \text{ h/m}$  deutlich größer aus, als bei mittlerer Bodenfeuchte. Dies führt zu dem wenig plausiblen Ergebnis, dass der luftseitige Widerstand von den Bodeneigenschaften d.h. der Bodenfeuchte abhängt und weist letztlich ebenso wie der beobachtete Einfluss der Gasflussrate auf eine Inkonsistenz des Modells hin. Aus diesem abweichenden Verhalten resultiert für den untersuchten Bereich eine mittlere relative Abweichung (MRA) von  $43 \%$  zwischen den Messergebnissen und den

---

Modellergebnissen. Die MRA steigt mit zunehmender Gasflussrate und erreicht bei einer Gasflussrate von 20 L/Min. 139%.

Die Annahme einer  $\text{Hg}^{\circ}$ -Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft stellt für einen wassergesättigten Boden selbstverständlich eine Hilfskonstruktion dar. Wenn bei der Berechnung der Transferwiderstände für die wassergesättigte Probe von einer niedrigeren Gleichgewichtskonzentration ausgegangen wird, lässt sich das Modellverhalten dem beobachteten Verhalten annähern. Gegen dieses Vorgehen spricht jedoch, dass sich unter Gleichgewichtsbedingungen in der Kammerluft über der wassergesättigten Probe eine vergleichbar große  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration eingestellt hat, wie in der Bodenluft bei mittlerer Bodenfeuchte. Der Transport des  $\text{Hg}^{\circ}$  in der Wasserphase wird im Modell nicht berücksichtigt. Dies ist auch über einen weiten Bodenfeuchtebereich gerechtfertigt, da die Diffusion des  $\text{Hg}^{\circ}$  in der wässrigen Phase um etwa 3 bis 4 Größenordnungen kleiner ist, als in der Gasphase. Selbst bei einem Bodenluftanteil von 1% und einem Bodenwasseranteil von etwa 40 % ist der diffusive Transport in der Wasserphase im Vergleich zum Transport in der Gasphase vernachlässigbar klein. Auch unter Berücksichtigung des Transportes durch die Wasserphase ergibt sich für einen wassergesättigten Boden theoretisch ein sehr großer bodenseitiger Transferwiderstand, weil die Diffusion des  $\text{Hg}^{\circ}$  in der wässrigen Phase viel langsamer verläuft, als in der Gasphase, so dass auch diese Vereinfachung als Ursache für das abweichende Modellverhalten ausscheidet. Bevor die Ursachen für das abweichende Modellverhalten weiter diskutiert werden, wird auf die Ergebnisse der Messungen über der trockenen Probe eingegangen.

Bei den Messungen über der trockenen Probe traten zwei Probleme auf. Erstens ließ sich die  $\text{Hg}$ -Emission hier unter konstanten Bedingungen nicht auf einem konstanten Niveau stabilisieren, sondern der Emissionsfluss ging über die Zeit zurück. Die Ursache hierfür ist, wie die folgenden Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchte (Kap. 4.3) zeigen, dass die  $\text{Hg}$ -Emission über trockenen Böden sehr sensibel auf kleine Veränderungen der Bodenfeuchte reagiert. Um unter diesen Voraussetzungen den relativen Einfluss der Gasflussrate respektive der Ventilatorspannung zu bestimmen, wurden in regelmäßigen Intervallen Kontrollmessungen unter definierten Bedingungen (10,0L/Min., 6V) durchgeführt. Aus den Messdaten ergab sich ein mittlerer Rückgang der  $\text{Hg}$ -Emission um 2,3 - 6,8 % pro Stunde. Hieraus resultierte eine Unsicherheit von 5,3 - 13,1 % in bezug auf den relativen Einfluss der Gasflussrate bzw. der Ventilatorspannung

---

Zweitens erodierte der Boden bei Ventilatorspannungen oberhalb von 6 V, was zu einer Umverteilung der Probe in der Kammer führte und zur Ablagerung einer dünnen Staubschicht an den Kammerwänden und an der Kammeroberfläche geführt hat. Die Bedeutung dieses Phänomens kann aufgrund der vorliegenden Messdaten nicht abgeschätzt werden. Die Gesamtunsicherheit, die sich aus diesen analytischen Problemen ergibt, kann hier nicht abgeschätzt werden, so dass die Ergebnisse aus diesen Messungen sehr vorsichtig interpretiert werden müssen.

Bei dem Übergang von der mittelfeuchten Probe zum trockenen Boden nimmt der relative Einfluss der Gasflussrate erwartungsgemäß zu. Eine Erhöhung der Gasflussrate von 0,5 L/Min. auf 20 L/Min. ergab bei einer Ventilatorspannung von 0V einen relativen Anstieg der Hg-Emission um das 13,1-fache. Da die Gasflussrate bei dieser Messreihe erhöht wurde, kann der oben beschriebene Rückgang der Hg-Emission unter konstanten Bedingungen zu einer Unterschätzung des Einflusses der Gasflussrate um etwa 10 %– 20 % führen.

Im Gegensatz zum Einfluss der Gasflussrate geht der relative Einfluss der Ventilatorspannung deutlich zurück. Bei einer Gasflussrate von 20,0 L/Min. führte eine Erhöhung der Ventilatorspannung von 0V auf 12V zu einem Anstieg der Hg-Emission um 12,1 %. Unter Berücksichtigung des Fehlers, der sich aus der zeitlichen Variabilität der Hg-Emission unter konstanten Bedingungen ergibt, kann sich der relative Einfluss der Ventilatorspannung auf etwa 27 % erhöhen. Und fällt damit immer noch niedriger aus, als der relative Einfluss der Ventilatorspannung bei mittlerer Bodenfeuchte. Letztlich kann aufgrund der Probleme mit der Flusskonstanz nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Differenz um ein Artefakt handelt. Jedoch weisen die Daten aus den Temperaturprofilmessungen ebenfalls auf einen Rückgang des relativen Einflusses der Ventilatorspannung über trockenen Proben hin, so dass insgesamt angenommen werden kann, dass es sich hierbei um ein reales Phänomen handelt.

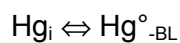
Wie Tabelle 20 zeigt, fallen die berechneten Gesamtwiderstände für die trockene Probe niedriger aus als bei mittlerer Ventilatorspannung, was konsistent mit dem beobachteten Verhalten in Bezug auf die Gasflussrate ist. Die Differenz der Transferwiderstände für unterschiedliche Ventilatorspannungen fällt hier deutlich niedriger aus als bei den theoretisch berechneten Transferwiderständen. Hieraus resultiert für die trockene Probe eine mittlere Abweichung zwischen den Messwerten und den Modellergebnissen von  $\pm 28\%$ . Der Fehler nimmt mit steigender Gasflussrate zu. Bei einer Gasflussrate von 20 L/min ergibt sich eine mittlere Abweichung von 37 %.

---

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen dass,

1. der relative Einfluss der Gasflussrate in Übereinstimmung mit dem Modell, mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit zunimmt,
2. der beobachtete Einfluss der Gasflussrate über der wassergesättigten Probe größer ausfällt als aufgrund der Modellvorhersagen zu erwarten ist und
3. der Einfluss der Ventilatorspannung als Maß für den luftseitigen Transferwiderstand mit abnehmender Bodenfeuchte im Widerspruch zu dem Modellverhalten und im Widerspruch zu dem bei der Gasflussrate beobachteten Verhalten kleiner wird.

Diese Ergebnisse lassen sich auch unter Berücksichtigung des Hg Transportes durch die Wasserphase nicht durch das Modell erklären. Eine wesentliche Grundannahme der Widerstandsmodelle besteht darin, dass die oberste Bodenschicht, d.h. die bodenseitige Grenzschicht nur als Transportwiderstand wirkt. Im Gegensatz dazu weisen die Ergebnisse der Messungen über den Proben bei mittlerer Feuchtigkeit darauf hin, dass eben diese Bodenschicht die Nachlieferung des gasförmigen  $\text{Hg}^\circ$  kontrolliert. Das Widerstandsmodell impliziert, dass die Nachlieferung von  $\text{Hg}^\circ$  über die Gleichgewichtsreaktion



auf die x-y-Ebene beschränkt ist, wohingegen der Transport und damit die Emission in z-Richtung stattfindet. Während diese Annahme in bezug auf die im Boden ablaufenden Prozesse gerechtfertigt ist, kann unmittelbar an der Bodenoberfläche auch eine Nachlieferung in z-Richtung d.h. direkt in die quasi laminare Grenzschicht erfolgen.

Die über der wassergesättigten Probe beobachtete Abweichung zwischen dem Modell und den Messwerten ist aufgrund der grundsätzlich unterschiedlichen physikalischen Randbedingungen akzeptabel.

Der Transferwiderstand der quasilaminaren Grenzschicht ( $R_L$ ) hing unter den experimentellen Bedingungen nicht nur von der Ventilatorspannung, sondern überraschenderweise auch von der Bodenfeuchtigkeit ab und zwar wurde mit abnehmender Bodenfeuchte ein Rückgang von  $R_L$  beobachtet. In der Literatur wurden keine Hinweise auf dieses Phänomen gefunden. Es wird hier qualitativ mit der Hypothese erklärt, dass die quasilaminare Grenzschicht mit dem Bodenlufttraum ein Kontinuum bildet und sich bildlich ausgedrückt, eine Veränderung der Dicke dieser Schicht nur über der „echten“ Bodenoberfläche nicht jedoch über einer Bodenpore auf den Transferwiderstand auswirkt. Für die weiteren Untersuchungen kann auf eine Überarbeitung des Modells



---

verzichtet werden, weil die experimentell berechneten Widerstände eine hinreichend genaue Abschätzung der Hg-Emission erlauben. Für die weiteren Untersuchungen zeigen diese Ergebnisse, dass zwischen der Hg-Emission und der Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration ein systematischer Zusammenhang besteht.

### 4.3 Einfluss der Bodenfeuchtigkeit

Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission ist bis heute weitgehend ungeklärt. Zwar zeigen, wie in Kapitel 2.3.2.5 ausgeführt wurde, punktuelle Messungen bzw. Ergebnisse, dass die Bodenfeuchtigkeit einen erheblichen Einfluss auf die Hg-Emission besitzen kann, jedoch lässt sich der Einfluss der Bodenfeuchte auf die Hg-Emission beim derzeitigen Forschungsstand nicht zufrieden stellend erklären. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Diffusivität des Bodens kann zwar den Anstieg der Hg-Emission beim Übergang von einem wassergesättigten Boden erklären, der Anstieg der Hg-Emission beim Befeuchten trockener Proben bzw. umgekehrt, der Rückgang der Hg-Emission beim Übergang zum trockenen Boden lässt sich hierdurch nicht erklären. Die in der Literatur diskutierten Hypothesen (vgl. Kap. 2.3.3.5) beinhalten sowohl rein chemische Mechanismen, die ganz allgemein eine Änderung der Redoxeigenschaften des Systems vermuten, wie auch rein physikalische Mechanismen, d.h. eine Änderung der Sorptionseigenschaften des Bodens. Die bisher vorliegenden Daten zeigen zwar, dass die Bodenfeuchte einen erheblichen Einfluss auf die Hg-Emission besitzen kann, erlauben aber keine Quantifizierung, in dem Sinne, dass sich die Hg-Emission als Funktion der Bodenfeuchte beschreiben lässt.

Zur Aufklärung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission und um diese Lücke zu schließen, wurden Feuchtigkeitsprofile des Hg-Emissionsflusses und des Evaporationsflusses unter konstanten Bedingungen aufgenommen.

Die Messungen wurden, wie in Kap. 3.3 beschrieben, über den Proben Osf-B-Ac, Mw-A1, Gst-W1, Gst-W2 und Ogw-Sp1 durchgeführt. Das Prinzip dieser Messungen beruht darauf, dass die Hg-Emission und der Evaporationfluss über einer Probe unter konstanten Bedingungen gemessen wurden, während diese Probe austrocknete.

#### 4.3.1 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messungen muss das Leergewicht der Flusskammer bestimmt werden. Anschließend werden 2-3 mm Boden (~80g - 150g) in die Kammer eingebracht und bis zur Wassersättigung angefeuchtet. Die Kammer wird verschlossen und zwei bis drei Stunden stengelassen, um sicherzustellen dass die Probe vollständig durchfeuchtet ist. Gegebenfalls muss die Probe nochmals angefeuchtet werden. Anschließend wird das Gesamtgewicht bestimmt und hieraus das Gewicht der angefeuchteten Probe berechnet.

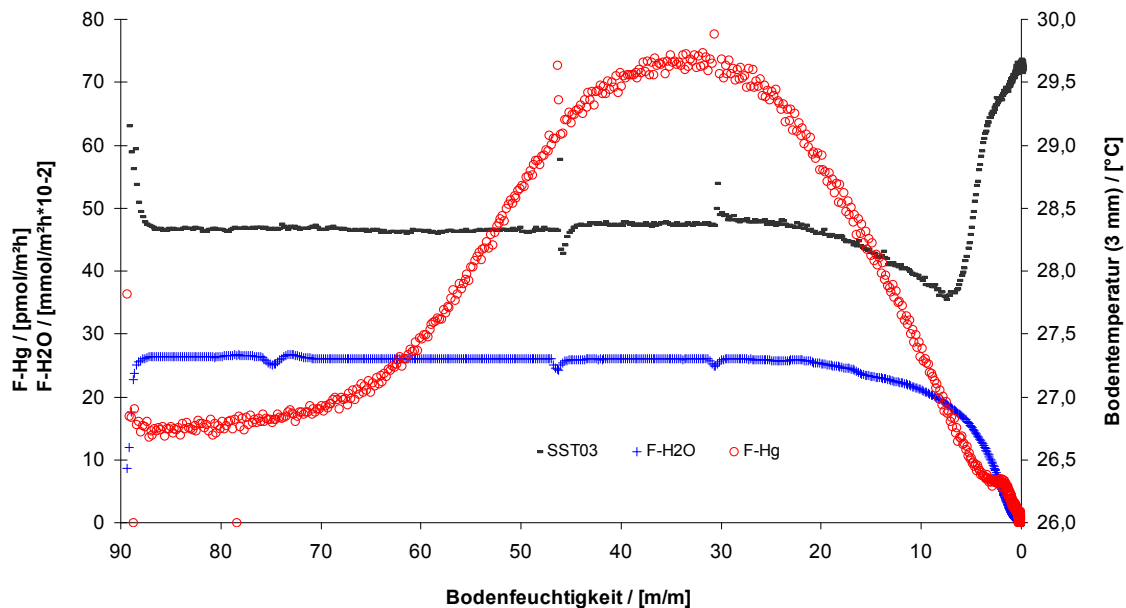
---

Für die Flussmessungen wird die Flusskammer mit der Probe in den Klimaschrank gestellt und angeschlossen. Die Messungen werden bei Solltemperaturen von 25,0°C bzw. 30,0 °C mit synthetischer Luft bei einer Gasflussrate von 1,5L/Min. bzw. 3,0 L/Min. durchgeführt. Über den Proben werden der Hg-Fluss, der Evaporationsfluss und der CO<sub>2</sub>-Fluss gemessen. Zur Kontrolle der Bodentemperatur wird am Boden der Messkammer ein PT-100 Fühler angebracht. Die Messungen werden alle 4 bis 5 Stunden unterbrochen und der Feuchteverlust der Probe wird zur Kontrolle gravimetrisch bestimmt. Die Restfeuchte der Proben wird nach Beendigung der Messreihe ebenfalls gravimetrisch bestimmt.

Ein kritischer Punkt bei diesen Experimenten lag in der präzisen Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit. Die Bodenfeuchtigkeit wurde ausgehend von der Restfeuchte der Probe über den Evaporationsfluss bestimmt. Bei den Experimenten zeigte sich, dass sich selbst geringe systematische Abweichungen der Basislinie des CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Analysators zu merklichen Fehlern bei der Berechnung der Bodenfeuchte aufsummieren können. Der hieraus resultierende Fehler bei der Bestimmung der Bodenfeuchte wurde auf  $0,6 \pm 0,4$  % abgeschätzt, wobei sich dieser Fehler erst bei hohem Bodenfeuchten bemerkbar macht, weil bei der Berechnung der Bodenfeuchtigkeit von der trockenen Probe ausgegangen wird. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich durch die Physiosorption des Wassers in den Schlauchleitungen und in dem Analysator selbst. Dies führt dazu, dass der gemessene Fluss dem tatsächlichen Fluss mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung folgt. In Vorversuchen zeigte sich, dass das Analysatorsignal einer plötzlichen Änderung der H<sub>2</sub>O-Konzentration von 2600 mmol/mol auf 0 mmol/mol am Flusskammerausgang mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa 40 Minuten folgt. Dieser Effekt wirkt sich auf die Bestimmung des Evaporationsflusses und der Bodenfeuchtigkeit aus, wenn sich die H<sub>2</sub>O-Konzentration im Meßsystem signifikant ändert, wie beispielsweise zu Beginn der Messungen. Die Bedeutung dieses Effekts lässt sich unter den Versuchsbedingungen nur schwer abschätzen. In Bezug auf die Bestimmung der Bodenfeuchte wurde die hieraus resultierende Messunsicherheit auf etwa  $0,5 \pm 0,5$  % abgeschätzt. Zur Überprüfung der über den Evaporationsfluss bestimmten Bodenfeuchte wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens zusätzlich gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden die Messungen unterbrochen und die gesamte Kammer inklusive Probe gewogen. Die über den Evaporationsfluss ermittelten Bodenfeuchtigkeiten stimmten bis auf  $0,8 \pm 0,3$  % mit der gravimetrisch ermittelten überein.

### 4.3.2 Ergebnisse

Abbildung 23 zeigt am Beispiel der Probe Osf-B-Ac-1 den typischen Verlauf der Hg-Emissionskurve, der Evaporationskurve und der Bodentemperatur in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte, wie er in ähnlicher Form über allen untersuchten Proben beobachtet wurden.



**Abbildung 23: Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission, den Evaporationsfluss und den Temperaturverlauf am Beispiel der Probe Osf-b-Ac**

Die Hg-Emissionskurve steigt von etwa 15 pmol/m<sup>2</sup>h bei einer Bodenfeuchtigkeit von 86 % mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit zunächst konkav an, zeigt bei 53 % und 44 pmol/m<sup>2</sup>h einen Wendepunkt und erreicht bei einer Bodenfeuchtigkeit von 31,2 % mit 75 pmol/m<sup>2</sup>h ein Maximum. Bei weiter abnehmender Bodenfeuchtigkeit geht der Hg-Fluss zunächst langsam, dann sehr steil zurück und fällt bei einer Bodenfeuchtigkeit von etwa 0,2 % unter die Nachweisgrenze von 2 pmol/m<sup>2</sup>h ab. Im Feuchtigkeitsbereich zwischen 3,2 % und 1,8 % stagniert der Rückgang des Hg-Emissionsflusses, wie das Plateau in diesem Bereich zeigt. Ausgehend vom wassergesättigten Boden steigt der Hg-Fluss über dieser Probe etwa um das fünffache an und fällt vom Maximum hin zum trockenen Boden unter die Nachweisgrenze. Dies zeigt erstmalig anhand von systematischen Messungen dass die Hg-Emission in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit um 1 -2 Zehnerpotenzen variieren kann und die Bodenfeuchtigkeit einen fundamentalen Einfluss auf den Hg-Fluss

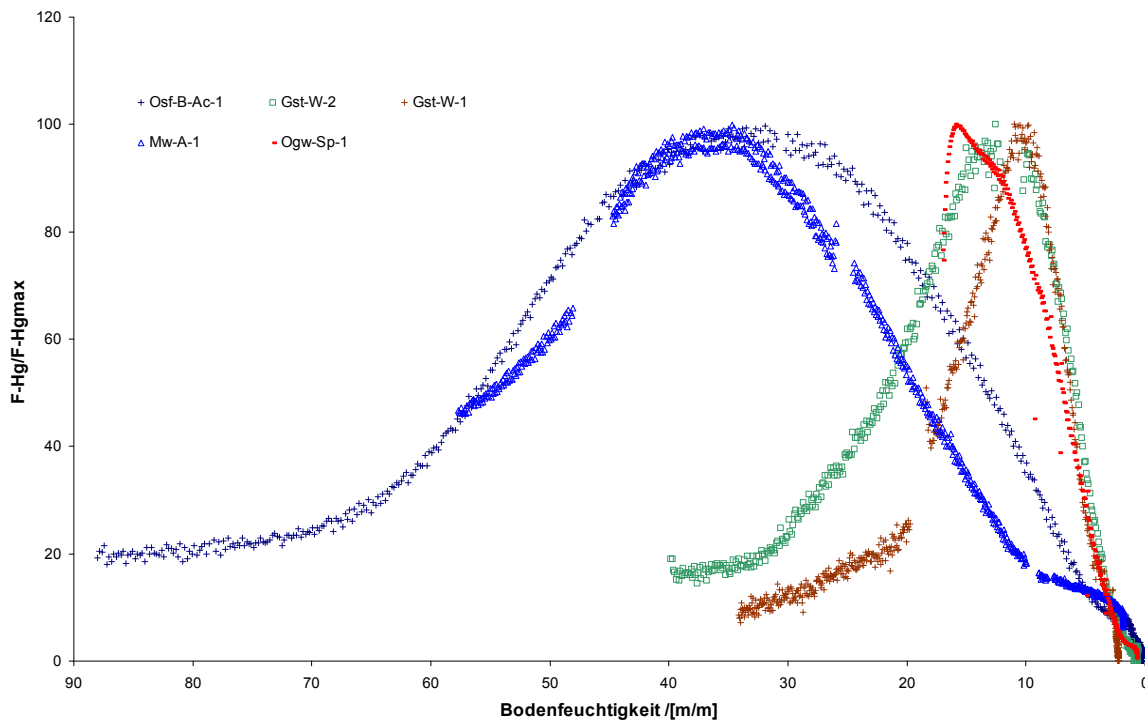
---

besitzt, der bisher nur aufgrund punktueller Beobachtungen vermutet werden konnte (vgl. Kap. 2.3.3.5).

Die Evaporationskurve zeigt erwartungsgemäß zunächst einen annähernd linearen Verlauf und fällt schließlich ab einer Bodenfeuchtigkeit von 24,8 % von etwa 2600 mmol/m<sup>2</sup>h konkav bis unter die Nachweisgrenze von 24 mmol/m<sup>2</sup>h ab. Der Rückgang des Evaporationsflusses verläuft annähernd parallel zum Rückgang des Hg-Flusses und ist um 6,4 Feuchteprozent hin zum trockenen Boden verschoben.

Die Bodentemperatur fällt zu Beginn des Experimentes von der Solltemperatur von 30,0°C aufgrund der Verdampfungswärme, die dem Boden entzogen wird auf 28,35±0,05 °C ab und bleibt auf diesem Niveau bis zu einer Bodenfeuchtigkeit von 29,3 %. Im weiteren Verlauf fällt die Bodentemperatur bis zu einer Bodenfeuchtigkeit von 7 % konkav bis auf 27,8 °C ab und steigt von dort relativ steil bis 29,7 °C an.

Wie der Vergleich der relativen Hg-Flüsse in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit in Abbildung 24 zeigt, unterscheiden sich die über den einzelnen Proben gemessenen Hg-Flüsse, abgesehen von ihrer Größe (vgl. Tabelle 21), im wesentlichen durch die Lage der Maxima und können anhand dieses Merkmals in Gruppen eingeteilt werden. Bei der ersten Gruppe tritt das Maximum der Hg-Emission im Feuchtigkeitsbereich von 30-35 % auf. Sie umfasst mit den Proben Osf-B-Ac und Mw-A-1 zwei ausgesprochen tonige Böden mit einem hohen Feinkornanteil. Im Vergleich zur Probe Osf-Ac-1, weist die Probe Mw-A-1 mit 9,12 µg/g einen deutlich höheren Gesamtquecksilbergehalt auf.



**Abbildung 24: Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf den relativen Hg-Fluss für unterschiedliche Proben**

Das Maximum der Hg-Emission liegt bei der zweiten Gruppe in einem Feuchtebereich von 10,6 bis 13,2 %. Bei diesen drei Proben handelt es sich um sandige Böden mit einem geringen Feinkornanteil. Die Proben Gst-W-1 und Gst-W-2 repräsentieren mit einem mittleren Hg-Gehalt von 0,20 bzw. 0,86  $\mu\text{g/g}$  einen Hintergrundstandort bzw. mäßig belasteten Standort, während die Probe Ogw-Sp-1 mit einem mittleren Hg-Gehalt von 15,2  $\mu\text{g/g}$  von einer stark belasteten Fläche stammt. Wie bei den Proben der vorherigen Gruppe wirkt sich der Hg-Gehalt dieser Proben auf die absolute Höhe des Hg-Emissionsflusses aus, nicht jedoch auf den relativen Kurvenverlauf. Die Unterschiede, zwischen beiden Gruppen resultieren daher eindeutig aus der unterschiedlichen Bodentextur. Mit abnehmender mittlerer Korngröße und steigendem Feinporenanteil verschiebt sich die Lage des Maximums zu höheren Bodenfeuchten.

In der folgenden Tabelle (21) sind für alle Proben die charakteristischen Punkte im Kurvenverlauf für die Hg-Emissionskurve, die Temperaturkurve und die Evaporationskurve zusammengefasst. Zur Charakterisierung der Hg-Emissionskurve wird das Minimum zu Beginn der Messungen (F-Hg-Min.1), das Minimum zum Ende der Messungen (F-Hg-Min.2), sowie die Lage des Maximums und der maximal gemessene Fluss angegeben. Mit dT1 wird der Punkt angegeben, an dem die Bodentemperatur

abfällt und dT2 kennzeichnet den Punkt an dem die Temperaturkurve wieder ansteigt. Zur Beschreibung der Evaporationskurve wird jeweils der Punkt angegeben, an dem der H<sub>2</sub>O-Fluss zurückgeht. Da die Messungen über den anderen Proben bei einer Solltemperatur von 25°C durchgeführt wurden, fällt der Verlauf der Temperaturkurve hier im Allgemeinen etwas flacher aus. Ebenso wie bei der Hg-Emissionskurve ändert sich das Bodenfeuchteintervall, in dem die Bodentemperatur zurückgeht bzw. wieder ansteigt. Trotz der niedrigeren Solltemperatur fällt der Evaporationsfluss insgesamt deutlich höher aus, da die Messungen über den anderen Proben bei einer Gasflussrate von 3,0 L/Min. durchgeführt wurden. In dem linear verlaufendem Abschnitt betrug der Evaporationsfluss im Mittel  $3650 \pm 90$  mmol/m<sup>2</sup>h.

Der Rückgang des Hg-Emissionsflusses, der Temperaturkurve und des Evaporationsflusses fallen in ein relativ schmales Feuchteintervall von 0,8 % bis 6,4 %. Zunächst geht der Hg-Emissionsfluss zurück, es folgt die Bodentemperatur und als letztes geht der Evaporationsfluss zurück. Der Verlauf der Bodentemperatur ist unter den experimentellen Bedingungen über die Verdampfungswärme an den Evaporationsfluss gekoppelt. Der Rückgang des Hg-Flusses und des Evaporationsflusses, verläuft für alle Proben, wie in Abbildung 23 für die Probe Osf-B-Ac gezeigt wird, annähernd parallel. Insgesamt lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass der Rückgang der Phasenflüsse und die Änderung im Temperaturverlauf auf dem gleichen Mechanismus beruhen.

**Tabelle 20: Charakterisierung der Hg-Emissionskurven, der Evaporationskurven und der Temperaturkurven**

Probe	F-Hg Min.1		F-HgMax		FHg-Min.2		dT1		dT2		d-F-H <sub>2</sub> O	
	Bf	F-Hg	Bf	F-Hg	Bf	F-Hg	Bf	T	Bf	T	Bf	F-H <sub>2</sub> O
Osf-B-Ac	87,6	15	31,2	75	0,4	> 2	29,3	28,4	7,1	27,8	24,8	2600
Mw-A-1	57,1	287	36,2	603	1,8	42	34,9	23,8	8,4	23,3	32,2	3650
Gst-W-1	33,1	14	10,6	118	3,3	15	10,8	23,9	4,9	23,3	9,8	3650
Gst-W-2	39,1	23	13,2	372	0,5	> 2	-	-	-	-	10,4	3650
Ogw-Sp-1	31,4	310	12,8	2800	1,2	100	11,7	23,7	3,4	23,1	11,3	3650

Die Ursache für den Rückgang des Evaporationsflusses liegt in der Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes des Wassers von der Wasserspannung im Boden (Scheffer Schachtschabel, 1992 oder andere Lehrbücher der Bodenkunde und Bodenphysik). Die

Wasserspannung entspricht formal gesehen einem negativen hydrostatischen Druck. Sie beschreibt die Bindung des Wassers an die Bodenmatrix durch Kapillarkräfte, Adsorptionskräfte und osmotische Kräfte, und hängt zum einen vom Wassergehalt des Bodens und zum anderen von der Bodentextur ab. Der Zusammenhang zwischen der Wasserspannung und dem Wassergehalt von Böden wird durch die so genannte Wasserspannungskurve wiedergegeben (vgl. Abb. 4, Kap. 2.3.3.5). Bei gleichem Wassergehalt steigt die Wasserspannung aufgrund des steigenden Feinkorn- und Feinporenanteils von Sand- über Schluff- hin zu Tonböden. Die quantitative Beziehung zwischen dem Dampfdruck  $p$ , unter Einwirkung eines hydrostatischen Drucks  $\Delta p$  und dem Dampfdruck  $p_0$ , wenn kein äußerer Druck anliegt lautet:

$$p = p_0 \cdot \exp(-V_m \Delta p / RT). \quad 4-10$$

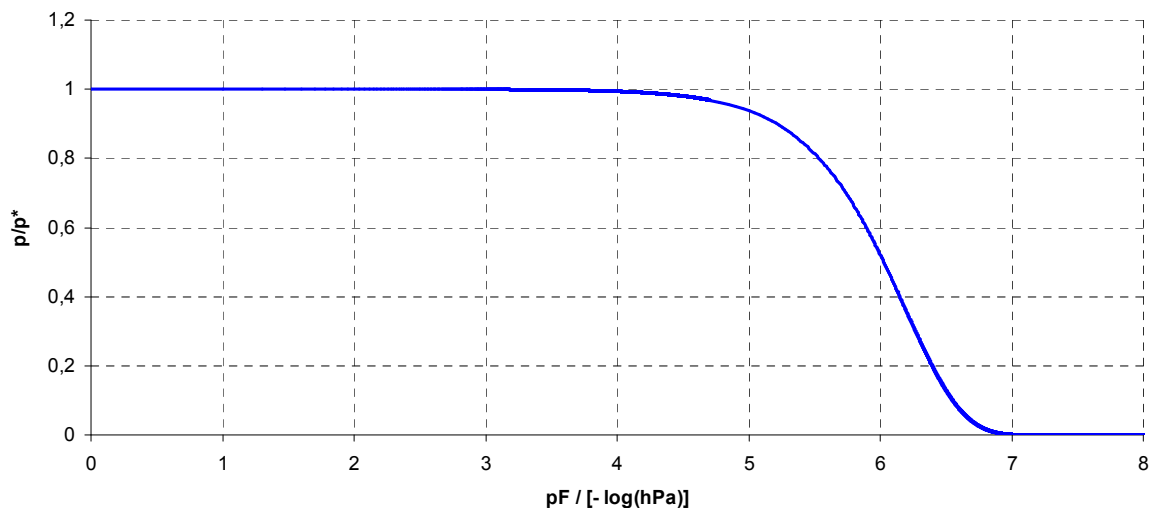


Abbildung 25: Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit von der Wasserspannung

Tabelle 21: Wasserdampfdruck  $p/p_0$  in Abhängigkeit von der Wasserspannung und Porenradius

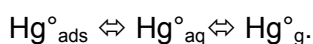
$pF / \log \text{ hPa}$	2,45	2,8	3,8	4,20	4,45	5,12	5,49	6,10
$p/p_0$	0,9998	0,9995	0,995	0,987	0,98	0,9	0,8	0,4
Porenradius ( $\mu\text{m}$ )	3,12	1,4	0,14	0,055	0,0312	0,006	0,0024	0,0006



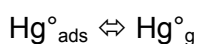
Wenn die Wasserspannung in hPa gemessen wird, kann sie direkt in obige Gleichung eingesetzt werden. Die Lösung der obigen Gleichung (Abbildung 25) zeigt, dass die Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks erst ein nennenswertes Ausmaß erreicht, wenn die Wasserspannung über  $10^{-5}$  hPa steigt. Wie die Wasserspannungskurven in Abbildung 4 (Kap. 2.3.3.3) zeigen, können Wasserspannungen in dieser Größenordnung bei tonigen Böden bereits bei einem Wassergehalt von etwa 30 % auftreten, während sie in ausgesprochen sandigen Böden erst bei einem Wassergehalt von etwa 5 % zu erwarten sind. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass der Evaporationsfluss und der Hg-Fluss bei den tonigen Proben bereits in einem Feuchtebereich von 35 % - 30 % und bei den eher sandigen Proben erst bei einer Feuchte von 12 % - 5 % zurückgeht

Die Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit von der Wasserspannung lässt sich auch durch die Zunahme der Oberflächenarbeit erklären, die überwunden werden muss, um ein Molekül aus der Wasserphase in die Gasphase zu überführen. Da die Zunahme der Oberflächenarbeit sich auf den Phasentransfer jedes beliebigen Moleküls bzw. Atoms auswirkt, lässt er sich unter der Voraussetzung, dass die Hg-Emission durch das Phasengleichgewicht des elementaren Hg kontrolliert wird, auch auf die Hg-Emission übertragen. Diese Voraussetzung wird durch die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Hg-Emission von der Bodentemperatur bestätigt (Kap. 4.4) und im Folgenden unter Vorwegnahme dieser Ergebnisse als erfüllt angesehen.

Ausgehend von der Hypothese, dass das  $\text{Hg}^\circ$  an der Bodenmatrix adsorbiert ist und zunächst durch den Wasserfilm, der die Bodenmatrix umgibt, diffundieren muss, bevor es in die Gasphase übertreten kann, lässt die Phasenverteilung des  $\text{Hg}^\circ$  im Boden durch folgendes Reaktionsschema beschreiben:



Vereinfachend lässt sich der Phasentransfer des  $\text{Hg}^\circ$  durch für ein Zweiphasenschema beschreiben:



Für die Nettogeschwindigkeit ( $v_n$ ) der Phasenreaktion gilt – da die Hg-Emission einer Kinetik quasi nullter Ordnung folgt – das in Kapitel 2.3.2 hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_n = k_n * ([\text{Hg}^\circ_{\text{g-eq}}] - [\text{Hg}^\circ_{\text{g}}]).$$

---

Die Diffusion durch den Wasserfilm kann in diesem Fall, als Transportwiderstand ( $R_f$ : Filmwiderstand) ausgedrückt werden. Der Filmwiderstandes muss zum einen der Schichtdicke des Wasserfilmes proportional sein und zum anderen von der Oberflächenspannung abhängen. Mit zunehmender Wasserspannung steigt die Oberflächenarbeit, die notwendig ist, um ein  $Hg^0$  Atom aus der wässrigen Phase in die Gasphase zu überführen. Dies hat zur Folge, dass die Geschwindigkeit der Desorption zurückgeht und sich das Phasengleichgewicht nach links, d.h. zugunsten der adsorbierten Phase verschiebt. Da die Oberflächenarbeit proportional zur Wasserspannung zunimmt, lässt sich die Verschiebung des Gleichgewichtes in Analogie zur Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes des Bodenwassers durch Gleichung 4.-10 beschreiben. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Bodenluftmessungen haben gezeigt, dass die  $Hg^0$ -Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft von  $1680 \text{ pmol/m}^3$  bei einer Bodenfeuchte von 16,6 % auf etwa  $68 \text{ pmol/m}^3$  bei einer Bodenfeuchte von 2,3 % zurückging. Dieser Befund stützt somit die hier aufgestellte Hypothese.

Aus kinetischer Sicht ist die Veränderung der Gleichgewichtskonzentration gleichbedeutend mit einer Veränderung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion verändert, ohne dass jedoch etwas darüber ausgesagt wird, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten ändern. In das Geschwindigkeitsgesetz der Phasenreaktion geht, so wie es hier abgeleitet wurde, die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption ein. Der postulierte Mechanismus verlangt jedoch nur eine Änderung der Desorptionsgeschwindigkeit, so dass sich annehmen ließe, dass  $k_n$  konstant bleibt. Über die Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  lassen sich auf der Grundlage der vorliegenden Messergebnisse auch keine Aussagen machen. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  mit zunehmender Wasserspannung kleiner wird. Für diese Vermutung spricht einerseits der Umstand, dass die Viskosität der Bodenlösung mit zunehmender Wasserspannung ansteigt. Ferner berichtet Fang (1978), dass sowohl die Adsorptionsgeschwindigkeit, wie auch die Desorptionsgeschwindigkeit von  $Hg^0$  über trockenen Böden kleiner ist, als bei mittleren Bodenfeuchten. Dies ist ein klarer Beleg für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption von der Bodenfeuchte.

Nach Gleichung 4-4 ist der bodenseitige Transferwiderstand proportional zu  $k_n^{-0,5}$ . Wenn  $k_n$  mit steigender Wasserspannung respektive abnehmender Bodenfeuchtigkeit kleiner wird, muss der bodenseitige Transferwiderstand mit abnehmender Bodenfeuchte größer werden. Der Filmwiderstand ( $R_f$ ) hängt nicht nur von der Oberflächenspannung ab, sondern muss auch von der Schichtdicke des Wasserfilms abhängen. Die

Wahrscheinlichkeit, ein diffundierendes Teilchen in einem Abstand  $z$  von der Quelle zu finden ist proportional zu  $z^{-0.5}$ . (Atkins 2001) Für die Abhängigkeit von der Schichtdicke des Wasserfilms gilt theoretisch:

$$R_f = z_w^{0.5} / D_w \quad 4-12$$

$D_w$ : Diffusionskoeffizient von  $Hg^0$  in Wasser

Als Maß für die Schichtdicke des Wasserfilms lässt sich der Äquivalentporenradius verwenden, der sich ebenfalls aus der Wasserspannung ( $pF$ ) ableiten lässt:

$$z_w = r = 2\lambda / pF \quad 4-13$$

$r$ : Radius,  $\lambda$  Wasserspannung

Im Gegensatz zur Oberflächenarbeit sollte sich die Schichtdicke des Wasserfilms nicht auf die Lage des Phasengleichgewichtes sondern sich in gleicher Weise auf die Geschwindigkeit der Desorption und der Adsorption auswirken.

Der bei ansteigender Bodenfeuchtigkeit eintretende Rückgang des Emissionsflusses wird allgemein auf die abnehmende Diffusivität des Bodens zurückgeführt (vgl. Kap 2.3.3 und 4.2). Unter der Voraussetzung, dass die Emission primär durch ein Phasengleichgewicht zwischen der Bodenmatrix und der Gasphase kontrolliert wird, liefert der Einfluss der Schichtdicke des Wasserfilms einen alternativen Erklärungsansatz für dieses Phänomen. Der Vorteil dieses Widerstandskonzeptes liegt grundsätzlich darin, dass es sich auch auf reine Oberflächenprozesse anwenden lässt. Auf der Grundlage der hier durchgeführten Messungen lässt sich dieser Mechanismus nicht verifizieren. Er sollte jedoch bei zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden.

Die Hypothese zum Einfluss der Oberflächenspannung impliziert, dass der Rückgang des Hg-Flusses mit dem des Evaporationsflusses zusammenfällt, d.h. bei der gleicher Wasserspannung bzw. Bodenfeuchtigkeit auftritt. Dies ist, wie die Messungen zeigen, nicht der Fall. Der Rückgang des Evaporationsflusses ist im Vergleich zum Hg-Fluss hin zum trockeneren Boden, also in einen Bereich höherer Wasserspannung verschoben. Um diese Differenz aufzuklären, wird noch einmal der Verlauf der einzelnen Messgrößen betrachtet.

Der Rückgang der Bodentemperatur ist, wie oben schon ausgeführt, über die Verdampfungswärme an den Evaporationsfluss gekoppelt. Die Bodentemperatur wurde

an der Unterseite der Kammer gemessen. Sie ist unter den experimentellen Bedingungen eine Funktion der Wärmekapazität ( $c$ ), der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) des Bodens, des Wassergehaltes ( $\Psi$ ), des fühlbaren Wärmeflusses ( $B$ ) und des latenten Wärmeflusses ( $V$ ), der über die Verdampfungswärme mit dem Evaporationsfluss verknüpft ist. Weil die thermischen Eigenschaften des Systems nicht bekannt sind, lässt sich der beobachtete Temperaturverlauf nur qualitativ unter der Annahme interpretieren, dass der Austausch der latenten Wärme nur über die Bodenoberfläche erfolgt, während der Austausch der fühlbaren Wärme über der gesamten Oberfläche des Systems erfolgen kann. In dem linearen Bereich müssen sich die Änderung der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit in etwa ausgleichen, woraus ein annähernd linearer Verlauf für die Temperaturkurve resultiert. Der Rückgang der Bodentemperatur im Bereich von 29,3 % bis 7 % Bodenfeuchte lässt sich unter den Versuchsbedingungen nur durch einen Anstieg des latenten Wärmeflusses erklären, wodurch dem Boden mehr Wärme entzogen wird. Der latente Wärmefluss ist mit dem Evaporationsfluss über die Verdampfungswärme verknüpft. Da letzterer in diesem Bereich zunächst konstant ist und dann zurückgeht, folgt, dass die Verdampfungswärme hier zunehmen muss. Der Rückgang des Evaporationsflusses kann nicht beliebig durch den Anstieg der Verdampfungswärme kompensiert werden. Also, muss die Bodentemperatur zwangsläufig ab einem bestimmten Punkt wieder ansteigen. Die beobachtete sprunghafte Änderung der Bodentemperatur korrespondiert hier jedoch mit der feuchtebedingten Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Bodens (vgl. Lehrbücher der Bodenkunde, z.B. Scheffer Schachtschnabel).

Der Temperaturrückgang setzt bei einer höheren Bodenfeuchtigkeit ein als der Rückgang des Evaporationsflusses. Dies weist darauf hin, dass der Evaporationsfluss zunächst aufgrund der Zunahme der Verdampfungswärme konstant bleibt. Mit steigender Wasserspannung lässt sich der Evaporationsfluss auch durch den Anstieg der Verdampfungswärme nicht mehr aufrechterhalten und geht zurück. Die Bodentemperatur fällt in diesem Bereich zunächst weiter, was darauf schließen lässt, dass die Verdampfungswärme hier weiter ansteigt. Bezogen auf den Evaporationsfluss lässt sich dies so deuten, dass der beobachtete Rückgang hin zu höheren Wasserspannungen - also zu trockeneren Böden hin - verschoben ist. Dies kann eine Erklärung dafür liefern, dass der Rückgang des Evaporationsflusses gegenüber dem des Hg-Flusses verschoben ist.

---

Eine andere Möglichkeit, die selbstverständlich auch in Betracht gezogen werden muss, besteht darin, dass der Rückgang des Hg-Flusses bereits bei einer niedrigeren Wasserspannung auftritt als der Rückgang des Evaporationsflusses. Der Anstieg der Wasserspannung wirkt auf die Bodenmatrix wie ein zusätzlicher äußerer Druck, mit der bekannten Folge, dass Böden beim Austrocknen schrumpfen und sich Schrumpfrisse bilden. Auf mikroskopischer Ebene verändert sich hierbei die Struktur der Bodenmatrix. Die Hohlräume in den Tonmineralien und in den Huminstoffen schrumpfen. Dieser Effekt kann sich auf die Diffusion in der Bodenmatrix auswirken. Die Molekülrotation der Huminstoffe wird eingeschränkt und die Huminstoffe, die in feuchtem Zustand eine weitgehend polymere Struktur aufweisen, bilden in trockenen Böden glasartige Strukturen aus (Anonymus 2003). Prinzipiell können sich diese Mechanismen alle auf die Desorption bzw. auf die Desorptionsgeschwindigkeit des Hg auswirken und dazu führen, dass der Hg-Emissionsfluss schon bei niedrigerer Wasserspannung zurückgeht als der Evaporationsfluss. Die Ursache für die Verschiebung zwischen beiden Flüssen lässt sich hier nicht weiter aufklären. Entscheidend ist an dieser Stelle, dass sich der Rückgang der Hg-Emission in beiden Fällen durch die Zunahme der Wasserspannung erklären lässt.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Bodenfeuchtigkeit haben gezeigt, dass der Hg-Emissionsfluss in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte um mehr als 1 Zehnerpotenz variieren kann. Beim Austrocknen des Bodens ging der Emissionsfluss auf 2 % bis 4 % des maximal gemessenen Flusses zurück. Diese Größenordnung steht in Übereinstimmung mit dem, nach einem Regenereignis in der Wüste von Nevada beobachteten Anstieg der Hg-Emission (Lindberg et al., 1999). Dies zeigt, dass der im Labor beobachtete Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auch unter natürlichen Bedingungen auftritt und hier eine erhebliche Bedeutung besitzen kann.

Diese Ergebnisse belegen erstmalig, dass zwischen der Bodenfeuchtigkeit und dem Hg-Emissionsfluss über einem Boden ein systematischer Zusammenhang besteht, der sich über die Wasserspannung beschreiben lässt. Dies ergibt sich allein aus dem parallelen Rückgang des Hg-Emissionsflusses und des Evaporationsflusses. Der hier postulierte Widerstandsmechanismus lässt sich durch die vorliegenden Ergebnisse nicht vollständig belegen und muss daher durch zukünftige Untersuchungen überprüft werden. Die beobachtete Parallelverschiebung sollte sich prinzipiell unter Ausnutzung der Hysteresis der Wasserspannungskurve aufklären lassen. Der postulierte Widerstandsmechanismus hat auch Konsequenzen für den bodenseitigen Transferwiderstand, und kann zur Aufklärung der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Inkonsistenzen des Widerstandsmodells beitragen.

---

Aus der hier vermuteten Abhängigkeit der Hg-Emission von der Wasserspannung folgt, dass die scheinbare Aktivierungsenergie der Hg-Emission nach Gl. 4-10 von der Wasserspannung bzw. von der Bodenfeuchtigkeit abhängt und mit zunehmender Wasserspannung größer wird. Dies wird im folgenden Kapitel bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission überprüft.

---

## 4.4 Untersuchungen zum Einfluss der Bodentemperatur auf die Hg-Emission

Die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission aus Böden ist, wie schon in Kapitel 2.3.3.3 dargelegt, ein Schlüssel zum Verständnis der Kinetik der Freisetzung von gasförmigem Hg im Boden, da sie über die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie ( $E_{as}$ ) Rückschlüsse auf die den Gesamtprozess bestimmenden Teilprozesse ermöglicht. In der Literatur werden für die scheinbare Aktivierungsenergie für die Freisetzung von Hg aus dem Boden Werte von 50 - 100 kJ/Mol angegeben, wobei  $E_{as}$  allgemein mit steigender Hg-Konzentration im Boden abnimmt (vgl. Kap. 2.3.3.3).

Die Größenordnung der  $E_{as}$  weist darauf hin, dass die Hg-Freisetzung primär durch das Phasengleichgewicht des  $Hg^{\circ}$  zwischen Bodenmatrix und Bodenluft kontrolliert wird. Diese Hypothese wird auch durch neuere Befunde gestützt, die zeigen, dass der Anteil der  $Hg^{\circ}$ -Fraktion im Boden zwischen 10 % und 50 % des gesamten Hg ausmachen kann, woraus einerseits folgt, dass der  $Hg^{\circ}$ -Gehalt der Bodenluft nur einen geringen Anteil des gesamten  $Hg^{\circ}$ -Gehaltes des Bodens ausmacht und andererseits auch folgt dass der  $Hg^{\circ}$ -Gehalt in Böden um mehrere Zehnerpotenzen größer ist, als der  $Hg^{\circ}$ -Emissionsfluss. Die hohe Streuung der gefundenen Aktivierungsenergien und auch die teilweise recht hohen Werte im Bereich von 100 kJ/mol lassen vermuten, dass die scheinbare Aktivierungsenergie von weiteren Prozessen, wie z.B. Redoxvorgänge, bzw. von weiteren Parametern abhängt, deren Natur und deren Einfluss bisher nicht zufriedenstellend geklärt ist.

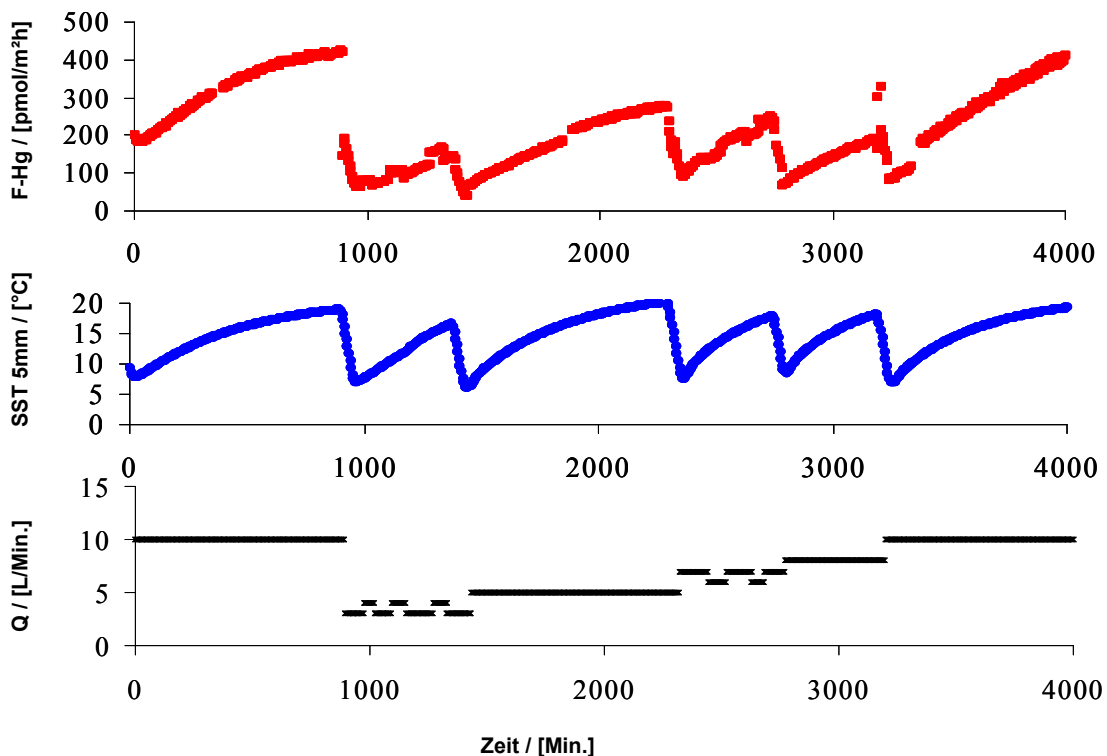
Im Einzelnen sollen die dominierenden Teilprozesse über die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie identifiziert und ein möglicher Einfluss anderer Teilprozesse und Parameter auf diese Prozesse untersucht und ggf. quantifiziert werden.

Zunächst wird die Versuchsdurchführung beschrieben. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Temperaturabhängigkeit des Hg-Emissionsflusses unter Berücksichtigung der Lichteinstrahlung, der Ventilatorspannung, der Gasflussrate und der Bodenfeuchtigkeit untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird anschließend die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission in Abhängigkeit von dem Hg-Gehalt der Böden, dem TOC-Gehalt und der Bodentextur betrachtet.

#### 4.4.1 Versuchsdurchführung

Um den Einfluss der Bodentemperatur auf die Hg-Emission in Abhängigkeit von der Gasflussrate, der Ventilatorspannung und der Lichteinstrahlung aufzuklären, wurden über den Proben Temperaturprofile unter unterschiedlichen Umweltbedingungen aufgenommen.

Zur Aufnahme der Temperaturprofile wird die Bodenprobe unter Konstanthaltung aller anderen Parameter auf eine Temperatur von etwa 3 - 8 °C heruntergekühlt. Anschließend wird die Kühlung ausgestellt und die Probe kann sich wieder bis zur Raumtemperatur erwärmen. Auf diese Weise lassen sich Temperaturprofile im Bereich von 3- 25°C aufnehmen. Je nach Schichtstärke der Bodenprobe nimmt die Aufnahme eines Temperaturprofils 18 - 36 h in Anspruch. Die Aufnahme der Temperaturprofile kann mithilfe eines Timers zeitgesteuert erfolgen. Die folgende Abbildung zeigt als typisches Beispiel die Aufnahme von Temperaturprofilen über einem Boden bei unterschiedlichen Gasflussraten.



**Abbildung 26:** Beispiel für die Aufnahme von Temperaturprofilen der Hg-Emission (Probe Ogw-Sp2, Temperaturprofile bei unterschiedlichen Gasflussraten)



Da die Bodenfeuchtigkeit bei den Versuchen nicht konstant gehalten wird und die vorherigen Untersuchungen gezeigt haben, dass der Hg-Fluss von der Bodenfeuchtigkeit abhängt, wird zu Beginn und zum Ende eines Temperaturprofils der Hg-Fluss bei 20°C bestimmt und aus diesen beiden Größen ein Koeffizient gebildet mit dem sich die aus der Änderung der Bodenfeuchtigkeit ( und natürlich auch anderer Parameter) resultierende Veränderung des Hg-Flusses abschätzen lässt.

$$dF\text{-Hg}_{20} = F\text{-Hg}_{\text{Start}, 20^{\circ}\text{C}} / F\text{-Hg}_{\text{Ende}, 20^{\circ}\text{C}} \quad 4-14$$

Insbesondere über trockenen Bodenproben ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten, den Einfluss der Bodentemperatur auf den Hg-Emissionsfluss mit der oben beschriebenen Methode zu untersuchen, weil unter diesen Bedingungen geringfügige Änderungen der Bodenfeuchtigkeit zu teilweise erheblichen Änderungen des Hg-Emissionsflusses führten.

Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Bodentemperatur in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission durchgeführt, indem über den Bodenproben bei Temperaturen von 25°C, 30°C, 35°C und 40°C wie zuvor beschrieben, Feuchtigkeitsprofile aufgenommen wurden.

Für die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie müssen einige Voraussetzungen gemacht werden, auf die an dieser Stelle kurz eingegangen werden muss. Die Arrheniusgleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer einsinnig ablaufenden Reaktion, wobei sich auch die Temperaturabhängigkeit von vielen Prozessen, die im klassischen Sinne keine chemischen Reaktionen darstellen (wie z.B. die Desorption oder die Oberflächendiffusion), durch einen arrheniusähnlichen Ausdruck beschreiben lassen. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$F(\text{Hg}) = v = k \cdot [E], \text{ mit} \quad 4.-15$$

$$k = A \cdot e^{-(E_A/RT)} \Leftrightarrow \ln(k) = \ln(A) - E_A/RT \quad 4.-16$$

$F(\text{Hg})$ : Hg-Fluss,  $v$ : Reaktionsgeschwindigkeit,  $k$ : Geschwindigkeitskonstante;  $(E)$ : Konzentration der Edukte,  $A$ : präexponentieller oder Frequenzfaktor,  $E_A$ , Aktivierungsenergie,  $R$ : Boltzmann-Konstante und  $T$ : Temperatur [Kelvin]

Wenn die Aktivierungsenergie aus der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden soll und die Konzentration und auch Identität der Edukte, wie hier, unbekannt ist, muss für die

Reaktion ein Geschwindigkeitsgesetz quasi nullter Ordnung angenommen werden. Dieser Fall tritt ein, wenn die Konzentration der Edukte im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit so groß ist, dass sie praktisch konstant bleibt. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die scheinbare Aktivierungsenergie direkt über die gemessenen Flüsse bzw. Konzentrationen am Kammerausgang berechnen. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung wurde zu Beginn durch die Untersuchungen zur Flusskonstanz nachgewiesen.

Vorraussetzung für die Anwendung der Arrheniusgleichung ist, dass sowohl  $A$  als auch  $E_A$  nicht von der Temperatur abhängen. Dies trifft in erster Näherung auf viele Reaktionen zu. Diese Voraussetzung kann zumindest für den untersuchten Temperaturbereich als gegeben angesehen werden, wenn sich nach Auftragen von  $\ln(F-Hg)$  gegen  $1/RT$  eine Gerade ergibt.

Auch wenn es zunächst trivial klingt, muss sichergestellt werden, dass die beobachtete Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, in diesem Fall die Änderung des Hg-Flusses, temperaturkontrolliert ist und nicht von weiteren Faktoren abhängt. Gerade bei komplexen Prozessen ist dies nicht einfach und muss daher experimentell überprüft werden.

#### 4.4.2 Ergebnisse

Bei allen Messreihen zeigte sich erwartungsgemäß eine ausgeprägte Abhängigkeit des Hg-Emissionsflusses von der Bodenoberflächentemperatur. Gleiches wurde für die Hg-Konzentration in der Bodenluft in Abhängigkeit von der Temperatur in der jeweiligen Beprobungstiefe beobachtet. Beide Größen steigen mit zunehmender Bodentemperatur exponentiell an, wobei sich die Temperaturabhängigkeit entweder durch eine exponentielle Gleichung der Form:

$$F-Hg, [Hg_b] = b \cdot e^{T} \quad \text{mit } T \text{ in } ^\circ\text{C} \quad 4.-17$$

oder durch einen arrheniusartigen Ausdruck:

$$F-Hg, [Hg_b] = a \cdot e^{(-E_{as}/RT)} \quad 4.-18$$

beschreiben lässt. In Beiden Fällen ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit dieser Größen mit  $R^2 \geq 0,9000$  eine hochsignifikante Korrelation mit der Bodentemperatur.

---

Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Hg-Freisetzung lag für die untersuchten Proben zwischen 50 kJ/mol und 84 kJ/mol. und stieg über sehr trockenen Böden bis auf 234 kJ/mol an.

#### **4.4.2.1 Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie**

Um den Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf die Bestimmung von  $E_{as}$  zu untersuchen, wurden über ausgewählten Proben nacheinander Temperaturprofile bei unterschiedlichen Ventilatorspannungen und Gasflussraten aufgenommen. Die Untersuchungen zum Einfluss der Ventilatorspannung wurden über den Proben Osf-B-B, Osf-B-Ac, Osf-B-Ah, Osf-A-1, Mw-A-1 und Gst-W-2 bei Ventilatorspannungen von 3V, 6V und 9V durchgeführt. Der Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission wurde über den Proben Gst-W-2 und Ogw-Sp2 durch die Aufnahme von Temperaturprofilen bei unterschiedlichen Gasflussraten zwischen 0,5 L/Min. und 10L/Min. untersucht.

Um die Unsicherheit bei der Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie abzuschätzen, wurde diese drei mal nacheinander über der Probe OgW-Sp-2 bei einer Gasflussrate von 5,0 L/Min. und einer Ventilatorspannung von 6V bestimmt. Aus diesen Messungen ergibt sich für die Bestimmung dieser Größe eine relative Standardabweichung von 3,50 %.

Die Erhöhung der Ventilatorspannung von 3V auf 9V führte bei den untersuchten Proben unabhängig von der Bodentemperatur zu einer Erhöhung der Hg-Emission um 6 - 39 %. Bei allen Proben wirkte sich die Veränderung der Ventilatorspannung über den präexponentiellen Faktor auf die Hg-Emission, nicht jedoch auf  $E_{as}$  aus. Die folgende Tabelle zeigt beispielhaft für ausgewählte Proben den Einfluss der Ventilatorspannung auf die scheinbare Aktivierungsenergie des Hg-Emissionsflusses. Die relative Streuung der scheinbaren Aktivierungsenergie betrug bei Variation der Ventilatorspannung im Mittel  $2,31 \pm 1,48$  %. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass die Ventilatorspannung im Rahmen der Messgenauigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die scheinbare Aktivierungsenergie und damit auf die Temperaturabhängigkeit des Hg-Flusses besitzt.

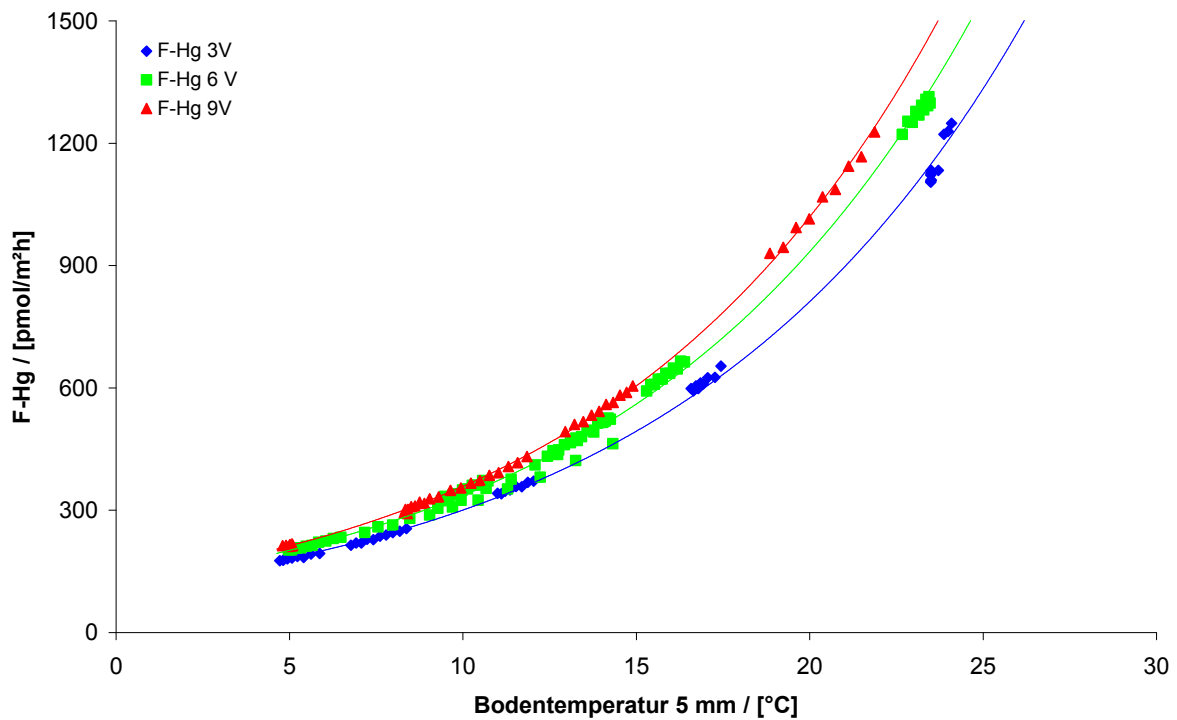


Abbildung 27: Einfluss der Ventilatorspannung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Mw -A1

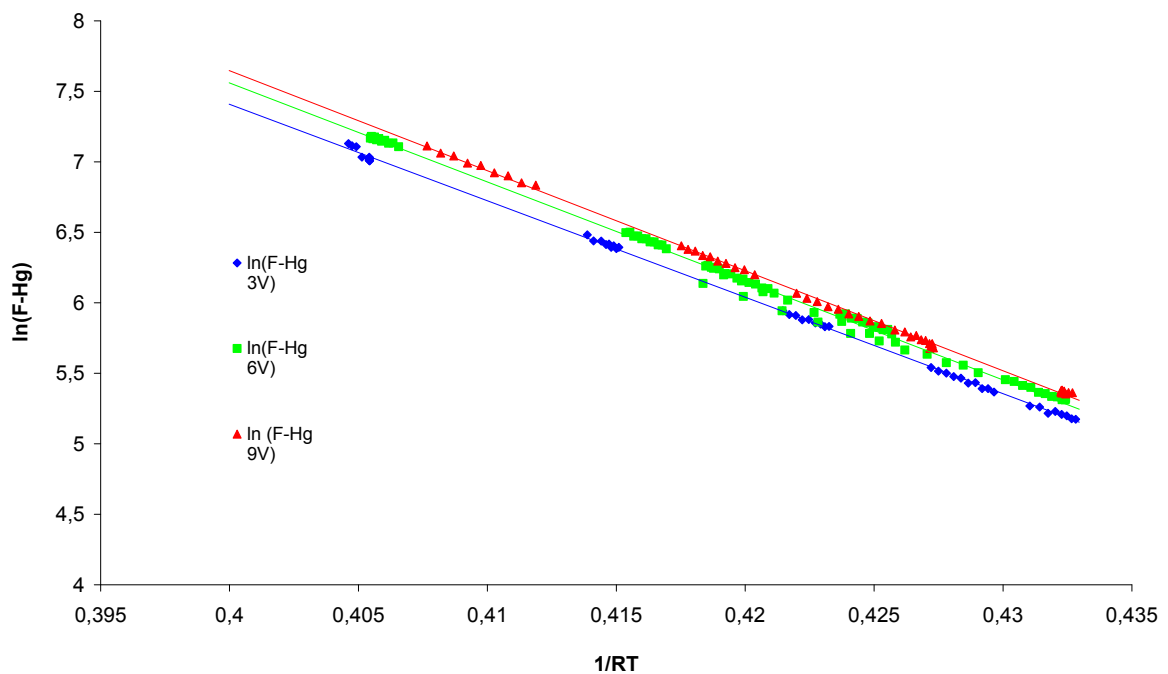


Abbildung 28: Arrheniusdiagramm: Einfluss der Ventilatorspannung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Mw -A1

**Tabelle 22: Einfluss der Ventilatorspannung auf die scheinbare Aktivierungsenergie**

	Probe			
	Osf-B-B	Osf-B-Ac	Mw-A-1	Osf-A-1
<b>3V</b>	75,44	80,96	68,08	86,99
<b>6V</b>	74,94	84,87	68,27	82,58
<b>9V</b>	74,18	82,37	70,97	82,37
<b>Mittelwert</b>	74,86	82,73	69,11	83,98
<b>RSD %</b>	0,85	2,39	2,34	3,11

Die Gasflussrate hat, wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, einen erheblichen Einfluss auf die Höhe des Hg-Emissionsflusses. In gleicher Weise wie bei der Ventilatorspannung wirkt sich auch die Veränderung der Gasflussrate in erster Näherung nur über den präexponentiellen Faktor auf den Hg-Fluss aus und zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit bzw. die scheinbare Aktivierungsenergie. Abbildung 29 zeigt beispielhaft für die Probe Gst-W-2 den Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit des Hg-Emission. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse dieser Messreihe in der Arrheniusdarstellung zu sehen.

Die für die unterschiedlichen Gasflussraten bestimmten Aktivierungsenergien sind für die drei untersuchten Proben in Tabelle 24 zusammengestellt. Bei den Proben Ogw-Sp-2 und Gst-W-2/1 liegen die relativen Standardabweichungen mit 2,54 % bzw. 2,08 % im Bereich der Messunsicherheit, während sie für die Probe Gst-W-2/2 mit 6,80 % deutlich höher ausfällt. Die Ursache hierfür kann nicht eindeutig festgestellt werden aber vermutlich hat sich bei dieser Messreihe die Bodenfeuchtigkeit aufgrund des erheblich größeren zeitlichen Umfangs stärker als bei den anderen Messreihen auf die Genauigkeit der Ergebnisse ausgewirkt.

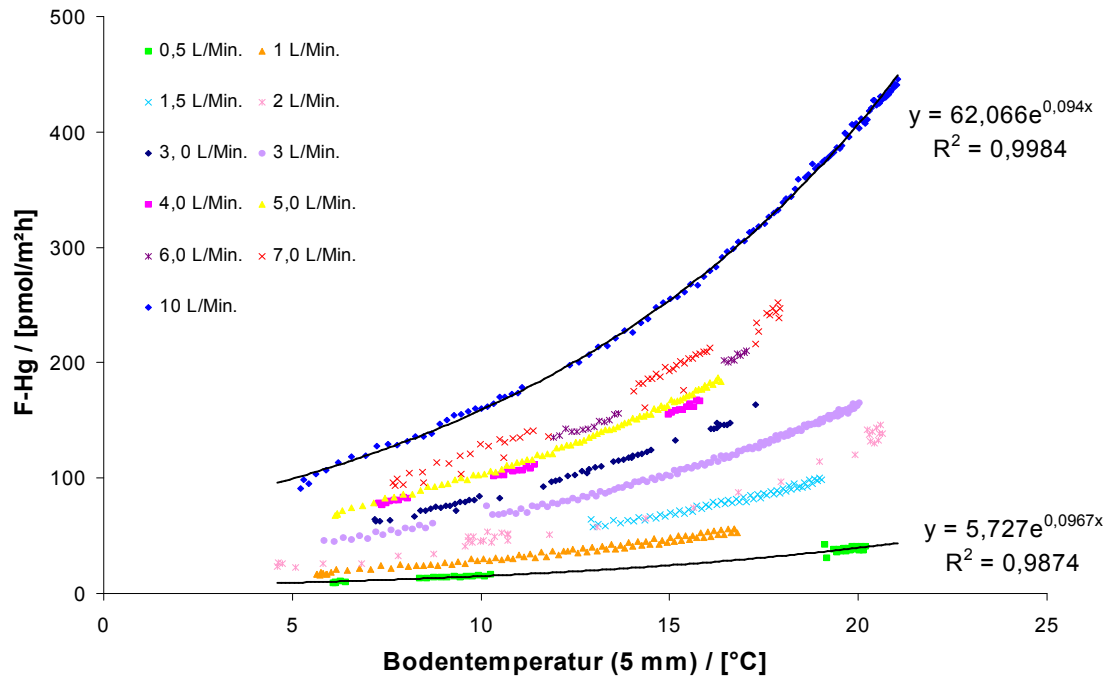


Abbildung 29: Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Gst-W-2

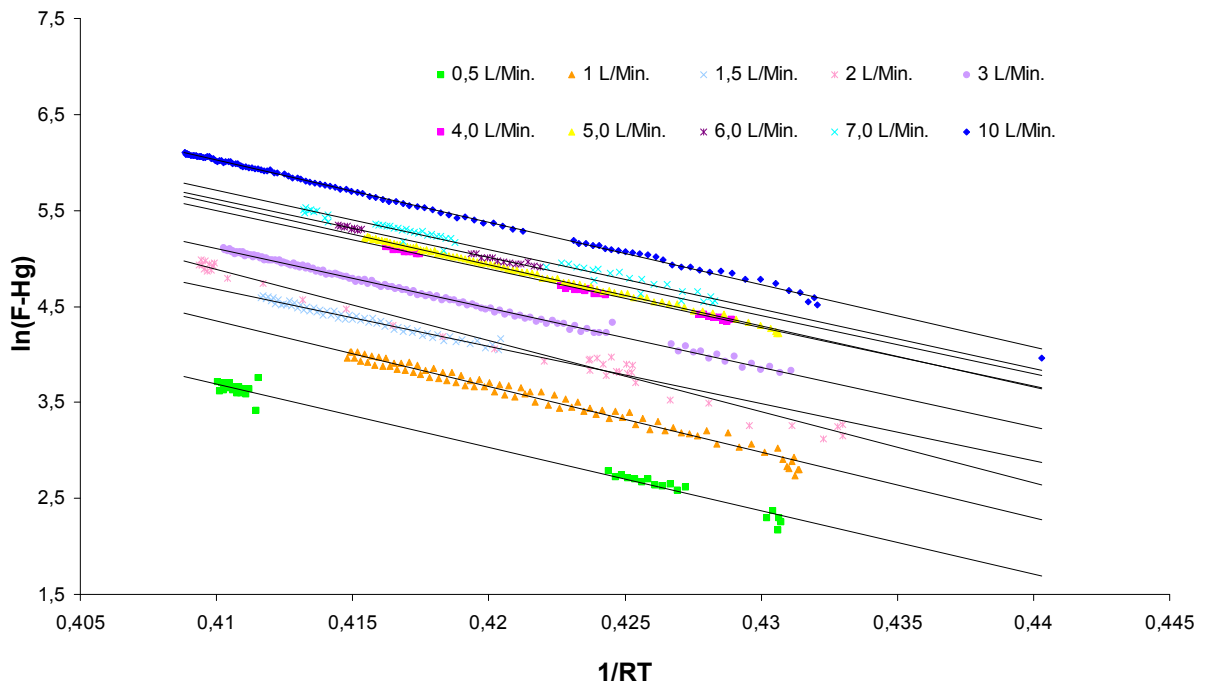


Abbildung 30: Arrheniusdiagramm; Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Gst-W-2

**Tabelle 23: Einfluss der Gasflussrate auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie**

Gasflussrate	Probe		
	Ogw-Sp-2	Gst-W-2/1	Gst-W-2/2
0,5 L/Min. (Bodenluft)		68,93	
0,5 L/Min.	62,17	69,53	66,15
1,0L/Min.			68,40
1,5L/Min.			59,47
2,0L/Min.			73,92
3,0L/Min.		69,53	62,25
4,0L/Min.			60,94
5,0L/Min.	61,81		63,58
6,0L/Min.			60,59
7,0L/Min.			61,97
8,5L/Min.		72,16	
10,0L/Min.	59,32		64,80
Mittelwert	61,10	69,23	64,21
RSD %	2,54	2,08	6,80

**Tabelle 24: Korrelation der scheinbaren Aktivierungsenergie der Hg-Emission mit der Gasflussrate**

Probe	$E_{as} = f(Q)$	$R^2$
Ogw-Sp-2	$-0,304*Q + 62,67$	0,8645
Gst-W-2/1	$0,353*Q + 68,99$	0,9067
Gst-W-2/2	$-0,436*Q + 65,95$	0,0915

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die Aktivierungsenergie mit der Gasflussrate korreliert ist. Wie die Ergebnisse der Korrelationsanalyse in Tabelle 25 zeigen, ist die scheinbare Aktivierungsenergie für die Probe Ogw-Sp-2 invers mit der Gasflussrate korreliert, während sich für die erste Messreihe über der Probe Gst-W-2 eine positive

Korrelation und für die zweite über dieser Probe durchgeführte Messreihe keine signifikante Korrelation ergibt. Insgesamt sind die Ergebnisse der Korrelationsanalyse widersprüchlich und deuten eher auf eine zufällige Korrelation hin. Sie lassen daher darauf schließen, dass auch die Gasflussrate keinen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie hat.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich unter dem Einfluss der Ventilatorspannung und der Gasflussrate die Höhe des Hg-Flusses ändert, ohne dass sich dies auf die Aktivierungsenergie auswirkt. Anders ausgedrückt, ist die Aktivierungsenergie von der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. der Geschwindigkeit der Hg-Emission, unabhängig, woraus zwingend folgt, dass die Hg-Freisetzung im Boden durch eine Reaktion quasi nullter Ordnung kontrolliert wird und damit diese Voraussetzung zur Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie erfüllt ist. Diese Ergebnisse bestätigen noch einmal die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Flusskonstanz.

#### **4.4.2.2 Temperaturabhängigkeit und Lichteinstrahlung**

Auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung wird ausführlich in Kap. 4.6 eingegangen. An dieser Stelle wird nur der Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie diskutiert.

Gustin et al. (2002) haben unter Lichteinfluss einen Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergie für die Hg-Emission um das 2 - 4fache im Vergleich zu Dunkelbedingungen beobachtet und dies als Beleg für einen zusätzlichen photochemisch kontrollierten Freisetzungsmechanismus gewertet. Wie das zu Beginn in Kapitel 3.3.3 besprochene Beispiel zeigt führt Lichteinstrahlung zu einem deutlichen Anstieg des Hg-Flusses und besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission. Dieser Befund wurde durch Messungen an drei weiteren Proben überprüft, indem über diesen Proben Temperaturprofile bei einer konstanten Einstrahlung von  $320\text{W/m}^2$  und zum Vergleich Temperaturprofile ohne Lichteinstrahlung aufgenommen wurden.

Bei allen untersuchten Böden wurde bei Bestrahlung ( $320\text{W/m}^2$ ) ein massiver Anstieg des Quecksilberflusses beobachtet. Unter Lichteinstrahlung stieg der gemessene Hg-Fluss, ebenso wie unter Dunkelbedingungen, mit steigender Bodentemperatur exponentiell, jedoch langsamer als unter Dunkelbedingungen an. Dies führt zu dem paradoxen Ergebnis, dass der Dunkelfluss ab einer bestimmten Temperatur größer werden sollte, als der Hg-Fluss bei Bestrahlung, wobei aber beachtet werden muss, dass



die gefundenen Regressionsfunktionen nur für die untersuchten Temperaturbereiche abgesichert sind. Das unterschiedliche Verhalten schlägt sich auch auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie nieder, die, wenn sie direkt über die gemessenen Flüsse berechnet wird, bei Lichteinstrahlung um 100 – 300 % niedriger ausfällt als unter Dunkelbedingungen (Tab. 26).

**Tabelle 25: Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie**

Probe	ohne Lichteinstrahlung		mit Lichteinstrahlung (320W/m <sup>2</sup> )	
	E <sub>as</sub>	A	E <sub>as</sub>	A
Gst-W-1	73,181	34,722	13,927	10,871
Gst-W-2	77,275	37,304	35,030	20,973
Ogw-Sp-1	64,014	32,448	18,176	14,942
Ogw-Sp-2	63,814	32,060	23,768	17,649

Wie später im Detail gezeigt wird (Kapitel 5), lässt sich der beobachtete Anstieg des Hg-Emissionsflusses hauptsächlich durch eine photochemisch induzierte Reduktion divalenter Hg-Spezies erklären, die zu einem von der Bodentemperatur unabhängigen Anstieg der Hg-Emission führt. Da die scheinbare Aktivierungsenergie nur die Temperaturabhängigkeit des thermisch kontrollierten Anteils beschreibt, muss der lichtinduzierte Anteil vor der Berechnung von  $E_{as}$  subtrahiert werden.

In erster Näherung kann angenommen werden, dass, eine konstante Lichteinstrahlung zu einem Anstieg der beobachteten Hg Emission um einen konstanten Betrag führt. Abbildung 31 und 32 zeigen beispielhaft für die Probe Ogw-Sp2, dass sich die Temperaturabhängigkeit des Hg-Emissionsflusses unter dieser Annahme allein aus der Temperaturabhängigkeit des thermisch kontrollierten Emissionsflusses ableiten lässt. Für die Probe Ogw-Sp-2 wurde der lichtinduzierte Anteil an der Gesamtemission auf 1090 pmol/m<sup>2</sup>h abgeschätzt. Nach der Korrektur der Gesamtemission um diesen Betrag ergibt sich für die Hg-Emission bei Lichteinstrahlung eine scheinbare Aktivierungsenergie von 63,7 kJ/mol, die sich im Rahmen der Messunsicherheit nicht von der scheinbaren Aktivierungsenergie von 66,7 kJ/mol unterscheidet, die für diese Probe im Parallelversuch unter Dunkelbedingungen bestimmt wurde.

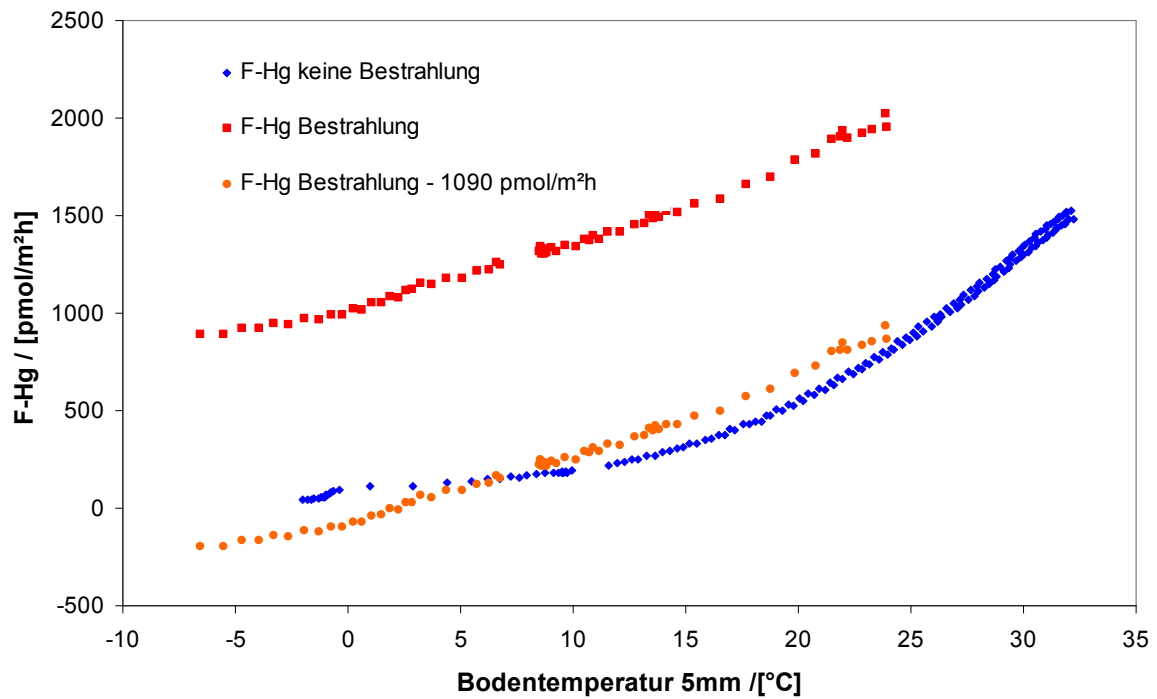


Abbildung 31: Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Ogw-Sp2

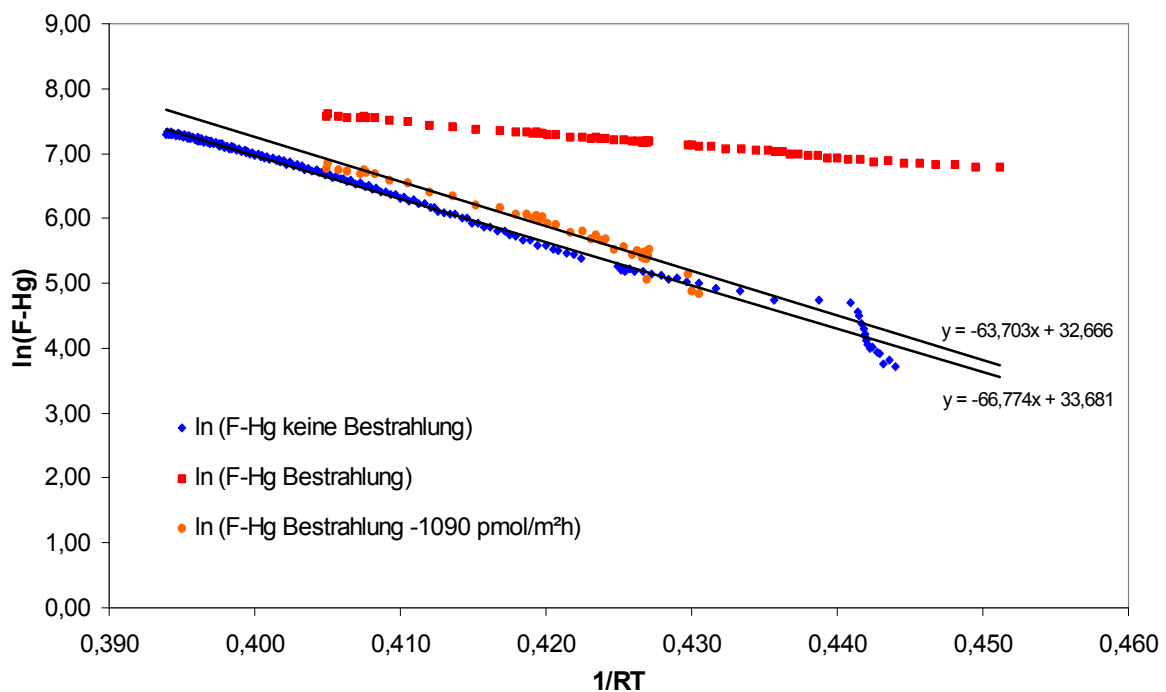


Abbildung 32: Arrheniusdiagramm; Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Ogw-Sp2

---

Im Gegensatz zu Gustin et al., die unter dem Einfluss der Lichteinstrahlung einen Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergie beobachtet haben wird hier ein Rückgang der scheinbaren Aktivierungsenergie um 50 % - 80 % gefunden, wenn diese über die unkorrigierten Flüsse berechnet wird. Die Autoren haben bei ihren Messungen die Strahlungsintensität variiert, so dass die Bodentemperatur letztlich eine Funktion der Strahlungsintensität ist und positiv mit dieser korreliert ist. Wenn der lichtinduzierte Anteil des gemessenen Gesamtflusses eine Funktion der Strahlungsintensität ist, folgt daraus direkt, dass bei der Bestimmung von  $E_{as}$  ein positiver Fehler auftritt. Insofern widersprechen die hier gefundenen Ergebnisse nicht denen von Gustin et al. Vielmehr zeigen beide, dass die Lichteinstrahlung bei der Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie zu massiven Fehlern führen kann. Prinzipiell lässt sich das Konzept der Aktivierungsenergie auch auf photochemische Prozesse übertragen, jedoch bezieht sich die Aktivierungsenergie in diesem Fall auf einen elektronisch angeregten Übergangszustand und kann dann nicht mehr aus thermischen Daten abgeleitet werden.

#### **4.4.2.3 Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die scheinbare Aktivierungsenergie.**

Die in Kapitel 4.4 aufgestellte Hypothese hat zu der Vermutung geführt, dass die scheinbare Aktivierungsenergie der Hg-Emission und der Evaporation mit zunehmender Wasserspannung proportional zueinander ansteigen.

Diese Vermutung wurde exemplarisch für die Probe Ogw-Sp-1 überprüft, indem, wie zuvor beschrieben, Feuchtigkeitsprofile des Hg-Emissionsflusses und des Evaporationsflusses bei Temperaturen von 25°C, 30°C, 35°C und 40°C aufgenommen wurden. Die gemessenen Flüsse wurden gegen die Bodenfeuchtigkeit aufgetragen und Anschließend wurden die bei den unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Flüsse, die in das gleiche Feuchtigkeitsintervall (i.d.R. 0,3 %) fielen aufgesucht und hierüber die Aktivierungsenergien für dieses Feuchteintervall bestimmt. Die Abbildung 33 -35 verdeutlichen dieses Vorgehen.

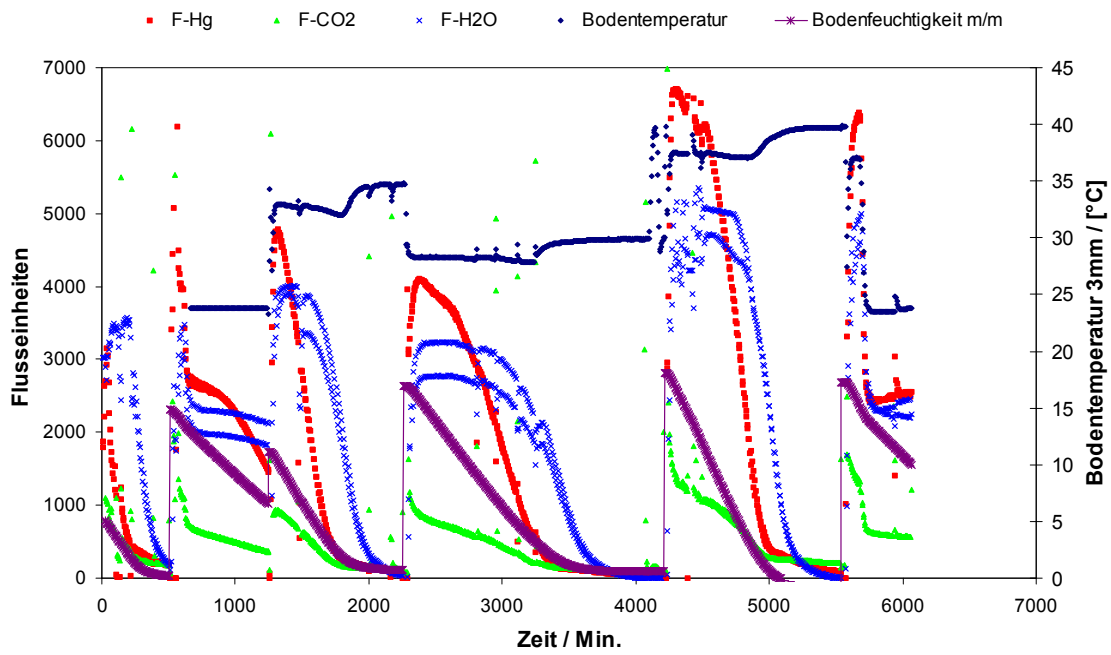


Abbildung 33: Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte, Rohdaten

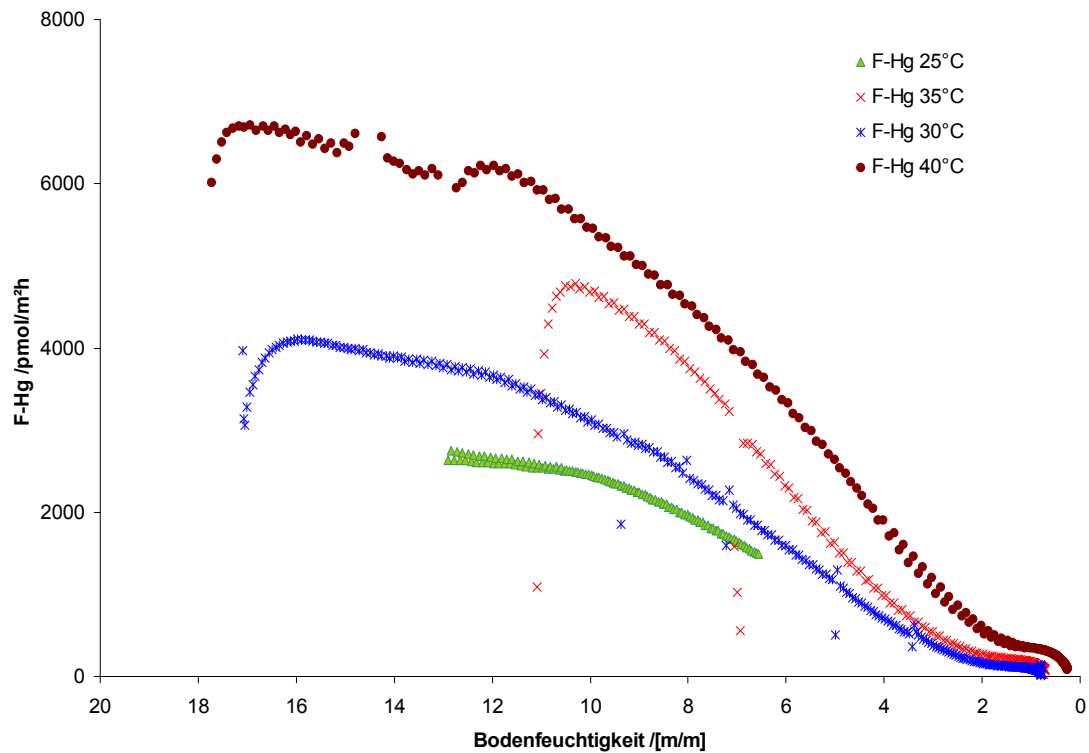
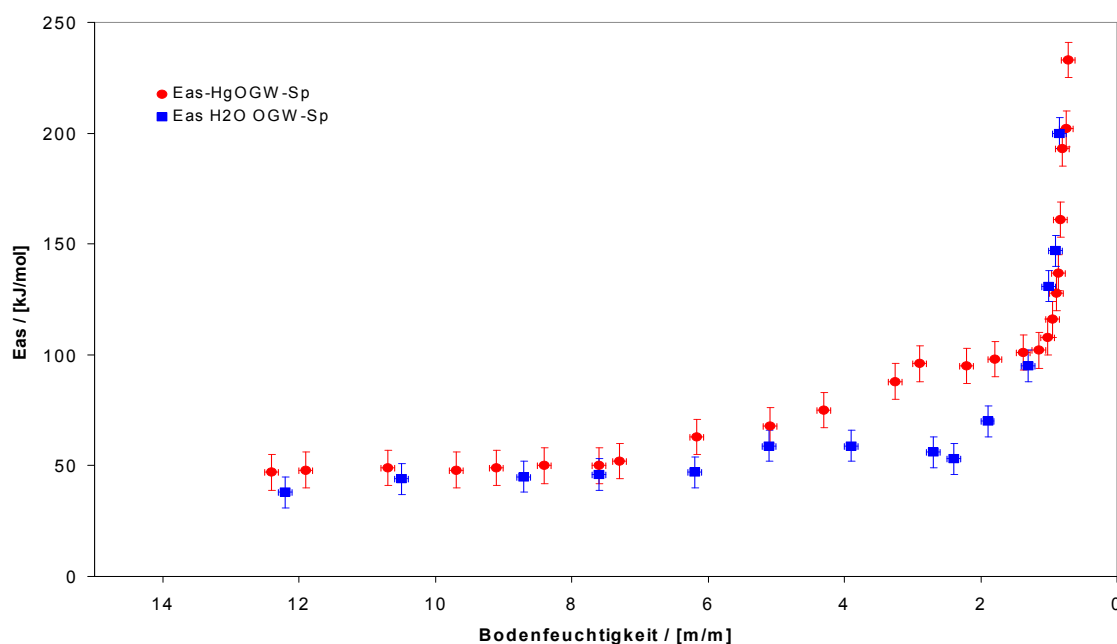


Abbildung 34 Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte, Feuchteprofile der Hg-Emission bei unterschiedlichen Temperaturen



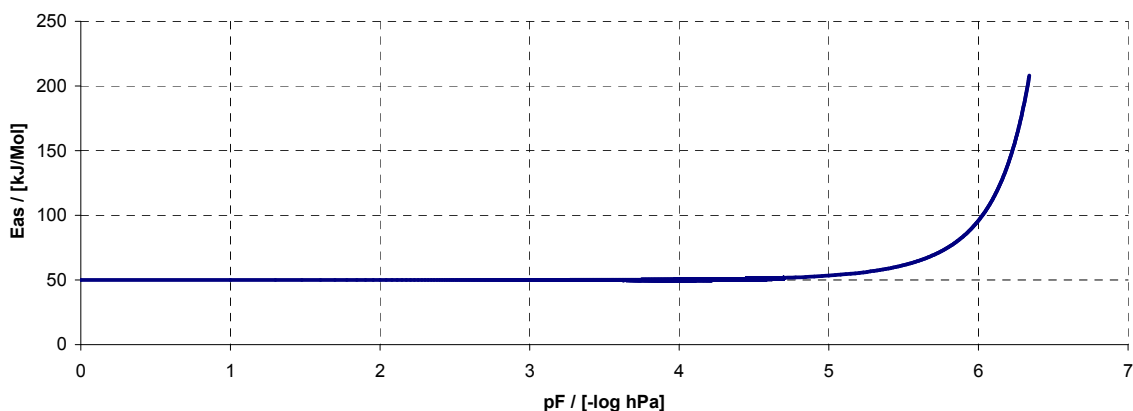
**Abbildung 35: Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte am Beispiel der Probe Ogw-Sp1**

Der kritische Punkt bei diesen Experimenten ist wiederum die präzise Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit. Da die Bodenfeuchtigkeit für jedes Feuchteprofil separat bestimmt wird, führen Fehler bei der Bestimmung der Bodenfeuchte dazu, dass sich die Emissionskurven bzw. die Evaporationskurven für die einzelnen Temperaturniveaus gegeneinander verschieben. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit wurde zuvor auf etwa  $08 \pm 0,3$  % abgeschätzt. Hieraus resultiert in bezug auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie eine Unsicherheit von  $\pm 18$  %.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Hysterisis der Wasserspannungskurve. Die strukturellen Veränderungen der Bodenmatrix, die beim Austrocknen auftreten, sind nur teilweise reversibel. Eine Folge davon ist, dass sich die Wasserspannung für eine gegebene Bodenfeuchte bei mehrmaligem Austrocknen und Wiederbefeuchten verändern kann. Dieses Phänomen kann sich bei der hier gewählten experimentellen Strategie potentiell störend auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie auswirken. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, die hieraus resultierende Unsicherheit abzuschätzen.

Abbildung 35 zeigt für die Probe Ogw-Sp-1 die gemessenen Aktivierungsenergien der Hg-Emission und der Evaporation. Im Feuchteintervall von 12,4 % bis 7,6 % ist die gemessene Aktivierungsenergie der Hg-Emission mit  $48,0 \pm 1,7$  kJ/mol praktisch konstant.

Die Temperaturprofilmessungen ergaben für ein Feuchteintervall von 14,1 % bis 8,6 % eine scheinbare Aktivierungsenergie von 53,2 kJ/mol, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit der hier gefundenen übereinstimmt. Dies belegt zumindest für dieses Feuchteintervall, die grundsätzliche Eignung dieses Verfahrens zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Im weiteren Verlauf steigt  $E_{as}$  auf 96 kJ/mol bei einer Bodenfeuchte von 2,9 % an. Bis zu einer Bodenfeuchte von 1,4 % bleibt die gemessene Aktivierungsenergie im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und steigt dann mit weiter abnehmender Bodenfeuchte steil bis auf 233 kJ/mol bei einer Bodenfeuchte von 0,7 % an. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Evaporation zeigt über das untersuchte Feuchteintervall einen ähnlichen Verlauf, wobei die Aktivierungsenergie hier im Mittel um 20 % bis 25 % niedriger ausfällt. Sie steigt von 38 kJ/mol bei 12,2 % Bodenfeuchte auf 200 kJ/mol bei einer Bodenfeuchte von 0,8 %. Im Feuchteintervall zwischen 12,4 % und 6,0 % entspricht die scheinbare Aktivierungsenergie der Evaporation ( $E_{as-E}$ ) mit  $44 \pm 5$  kJ/mol der Standardverdampfungsenthalpie von Wasser (44 kJ/mol bei 298 K), was auch für diese Größe die Eignung des experimentellen Ansatzes belegt. Im Kurvenverlauf ergeben sich im Feuchteintervall von 4,3 % bis 1,4 % deutliche Abweichungen zwischen  $E_{as-Hg}$  und  $E_{as-E}$ . Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Verlauf von  $E_{as-Hg}$  steigt  $E_{as-E}$  zunächst langsam an, geht bei einer Bodenfeuchtigkeit von 2,3 % wieder leicht zurück und steigt danach steil an.



**Abbildung 36: Einfluss der Wasserspannung auf die scheinbare Aktivierungsenergie nach Gl. 4-18**

---

Die Ursache für die unterschiedlichen Verläufe lässt sich hier nicht endgültig klären. In diesem Feuchteintervall wurden die Messungen unterbrochen, um den Feuchtegehalt der Proben gravimetrisch zu bestimmen. Da ein Teil des Wasserdampfes in den Schlauchleitungen auskondensierte, besteht die Möglichkeit, dass sich diese Störung der Messungen stärker auf  $E_{as-E}$ , als auf  $E_{as-Hg}$  ausgewirkt haben.

Insgesamt bestätigen die Kurvenverläufe der scheinbaren Aktivierungsenergie der Hg-Emission und der Evaporation die zuvor geäußerte Vermutung. Beide steigen annähernd proportional zueinander mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit, respektive zunehmender Wasserspannung an. Die Ergebnisse zeigen damit, dass die scheinbare Aktivierungsenergie für die Hg-Emission über trockenen Böden wegen der Zunahme der Oberflächenarbeit erheblich ansteigen kann. Theoretisch lässt sich der Anstieg aus der Abhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes vom hydrostatischen Druck (Gl. 4-10) ableiten. Wenn  $E_{as-0}$  die scheinbare Aktivierungsenergie ist, wenn kein äußerer hydrostatischer Druck anliegt gilt:

$$E_{as} = E_{as-0} \cdot \exp(-V_m \Delta p / RT) \quad 4.-18$$

(Hierbei ist auf die Konsistenz der Größeneinheiten, zu achten:

$E_{as}$ : [kJ/mol],  $p$ : Druck [bar];  $V_m$ : molares Volumen [ L],  $R$ : Gaskonstante 0,0083145 kJ/K/mol

### 4.4.3 Hg-Gehalt und Bodentextur

Die bisherigen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission haben gezeigt, dass die scheinbare Aktivierungsenergie der Hg-Emission unabhängig von der Gasflussrate, der Ventilatorspannung und der Lichteinstrahlung ist, wobei der, durch die Lichteinstrahlung zusätzlich induzierte Emissionsfluss, bei der Berechnung der  $E_{as}$  zu erheblichen Fehlern führen kann. Die Bodenfeuchtigkeit hat nur über sehr trockenen Böden einen Einfluss auf  $E_{as}$ , der über die Zunahme der Oberflächenarbeit beim Transport des  $Hg^0$  durch den Wasserfilm erklärt werden kann.

Zur weiteren Aufklärung des Freisetzungsmechanismus wurde der Zusammenhang zwischen dem Hg-Gesamtgehalt und der Bodentextur, auf der einen Seite, sowie den Arrheniusparametern und dem Hg-Emissionsfluss auf der anderen Seite betrachtet. Hierzu wurde die Korrelation zwischen diesen Variablen für

1. die Gesamtheit aller Proben,
2. die sandigen Proben und
3. die tonig-lehmigen Proben

analysiert. Die, für die Regressionsanalysen, verwendeten Werte, sind in Tabelle 27 zusammengestellt und die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Die Flussmessungen für diese Untersuchungen wurden unter standardisierten Bedingungen bei einer Gasflussrate von 10,0 L/Min. und einer Ventilatorspannung von 6 V im Temperaturintervall von + 4°C - + 23°C durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der Messreihen untereinander sicher zu stellen wurden die Messungen in einem Bodenfeuchteintervall durchgeführt, in dem in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte der maximale Hg-Fluss zu erwarten ist. Dementsprechend wurde für die tonigen Böden ein Feuchteintervall von 29 % bis 36 % und für die sandigen Proben ein Feuchteintervall von 11 % bis 17,5 % gewählt.

Die Regressionsanalysen wurden zunächst für die, auf das Trockengewicht bezogenen Hg-Konzentrationen durchgeführt. Wegen der geringen Grundgesamtheit ( $n = 9, 4, 5$ ) besitzen die Ergebnisse der Korrelationsanalysen selbstverständlich nur eine begrenzte Aussagekraft und sind daher vorsichtig zu interpretieren.



Wie bereits in Kapitel 3.4 gezeigt wurde, ist die  $\text{Hg}^\circ$ -Fraktion eng mit dem Hg-Gesamtgehalt korreliert. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen lässt sich für die Gesamtheit der Proben am besten durch die folgende Regressionsfunktion beschreiben:

$$(c(\text{Hg}^\circ) = 0,0974c(\text{Hgt}), R^2 = 0,9421, n=9). \quad 4.-19$$

Die Differenzierung des Datensatzes nach der Textur der Proben (sandig bzw. lehmig-tonig) führt zu einer signifikanten Verbesserung der Korrelation, was darauf hinweist, dass die Textur einen deutlichen Einfluss auf die Verfügbarkeit des Hg besitzt. Für die sandigen Proben ergibt sich folgende Ausgleichsgerade:

$$(c(\text{Hg}^\circ) = 0,0857c(\text{Hgt}), R^2 = 0,9963, n=4) \quad 4.-20$$

und für die lehmig tonigen Proben:

$$(c(\text{Hg}^\circ) = 0,1302c(\text{Hgt}), R^2 = 0,9997, n=5). \quad 4.-21$$

**Tabelle 26: Datengrundlage für die Regressionsanalyse**

Probenbez.	Textur	TOC %	Hg-t $\mu\text{g/g}$	Hg $^\circ$ $\mu\text{g/g}$	Hg $^\circ$ %	F-Hg $\text{pmol/m}^2\text{h}$	Ea(0) $\text{kJ/mol}$	A
Gst-G-1	S	3,1	0,20	0,012	5,97	109,7	73,2	34,72
Gst-G-2	S	4,2	0,86	0,076	8,86	297,2	64,2	32,75
Ogw-SP-1	S	6,3	15,2	1,300	8,51	2275	49,8	27,51
Ogw-A-2	S	5,5	1,96	0,231	11,79	459,4	59,5	30,469
Mw-A-1	T	4,8	9,2	1,20	13,03	497,3	57,1	29,79
Osf-A-1	T	1,4	0,075	0,014	18,67	21	84	37,97
Osf-Bw-Ah-1	T	61,2	0,57	0,061	10,65	77,9	80,7	34,69
Osf-Bw-Ac-1	T	22,0	0,25	0,034	13,55	59	82,7	34,45
Osf-B-B	T	6,1	0,12	0,025	20,83	35,4	78,3	34,31

Diese Tendenz setzt sich bei allen weiteren durchgeführten Regressionsanalysen fort. Auch hier ergeben sich für die, nach der Bodentextur differenzierten Datensätze signifikant bessere Korrelationen zwischen dem Hg-Gesamtgehalt bzw. der  $\text{Hg}^\circ$ -Fraktion und den Flusskennwerten. Aufgrund der engen Korrelation zwischen der  $\text{Hg}^\circ$ -Fraktion und dem Hg-Gesamtgehalt, ergeben sich für die differenzierten Datensätze insgesamt keine signifikanten Unterschiede für die Korrelation zwischen einer dieser beiden Größen und

---

einer dritten Größe. Dies bedeutet, dass beide im Rahmen der Messunsicherheit austauschbar sind und nicht entschieden werden kann, welche dieser beiden Variablen besser mit dem Hg-Fluss korreliert. Die folgende Diskussion beschränkt sich daher auf die Korrelation zwischen dem Hg-Gesamtgehalt und den Flusskennwerten, da die Hg-Gesamtgehalte für Böden eher verfügbar sind. Die Ergebnisse lassen sich direkt auf die Korrelation zwischen dem Hg<sup>0</sup>-Gehalt und den Flusskennwerten übertragen.

Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Hg-Fluss (20°C, 10L/Min., 6V) lässt sich sowohl direkt durch eine Ausgleichsgerade, wie auch nach Logarithmierung beider Seiten durch eine Ausgleichsgerade darstellen. Im Vergleich zu den, durch den Nullpunkt gelegten linearen Ausgleichsfunktionen ergibt die ln/ln-Darstellung eine signifikant bessere Korrelation ( $R^2 = 0,9962$  für sandige Böden und  $R^2 = 0,9903$  für tonig-lehmige Böden). Dies steht in Übereinstimmung mit zuvor publizierten Ergebnissen (Gustin, 1998 b, 2000 b, Rasmussen et al. 1998).

Die scheinbare Aktivierungsenergie ist invers mit der Hg-Konzentration im Boden korreliert. Auch dieser Befund stimmt mit früher publizierten Ergebnissen überein. Ganz allgemein wird ein Anstieg von  $E_{as}$  mit abnehmendem Hg-Gehalt im Boden gefunden (Schlüter, 2000), jedoch ohne dass bisher ein funktionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen hergestellt werden konnte. Die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von dem Hg-Gesamtgehalt der hier untersuchten Proben lässt sich gleichermaßen durch eine gebrochen rationale, wie auch durch eine logarithmische Funktion beschreiben, wobei erstere zu einer geringfügig besseren Korrelation führt. Da eine logarithmische Darstellung mathematisch mit der Korrelation zwischen dem Hg-Fluss und der Hg-Konzentration im Boden konsistent ist, ist es konsequent, den Einfluss der Hg-Konzentration auf den Hg-Emissionsfluss durch eine logarithmische Funktion auszudrücken, obwohl diese eine etwas schlechtere Korrelation ergeben als eine gebrochen rationale Ausgleichsfunktion. Für die sandigen Böden ergibt sich mit  $R^2 = 0,9942$  wiederum eine hochsignifikante Korrelation, während die für die tonigen Böden mit  $R^2 = 0,8354$  deutlich schlechter ausfällt.

Ebenso wie bei den beiden zuvor untersuchten Größen ergibt sich auch für den präexponentiellen Faktor A nach Logarithmierung beider Seiten eine lineare Ausgleichsfunktion, wobei die Korrelation für die sandigen Proben ( $R^2 = 0,9945$ ) wiederum signifikant besser ausfällt als für die tonigen Proben ( $R^2 = 0,9367$ ).

**Tabelle 27: Ergebnisse der Regressionsanalyse**

	<b>Gesamt-Hg</b>		<b>Hg°</b>		
	<b>F-Hg = f(c(Hg<sub>t</sub>))</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>F-Hg = f(c(Hg°))</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>
alle	y = 125,57x	0,8414	y = 1155,6x	0,6406	9
Sand	y = 151,04x	0,9794	y = 1765x	0,9876	4
Ton	y = 54,501x	0,9671	y = 418,27x	0,9655	5
	<b>ln(F-Hg) = f( ln(c(Hg<sub>t</sub>)))</b>		<b>ln(F-Hg) = f( ln(c(Hg°)))</b>		
alle	y = 0,7564x + 5,2905	0,8951	y = 0,7454x + 6,8911	0,7766	9
Sand	y = 0,697x + 5,7771	0,9962	y = 0,6318x + 7,3586	0,968	4
Ton	y = 0,6308x + 4,8095	0,9903	y = 0,6833x + 6,1574	0,9804	5
	<b>Eas = f(c(Hg<sub>t</sub>))</b>		<b>Eas = f(c(Hg°))</b>		
alle	y = 66,897x <sup>-0,0936</sup>	0,8581	y = 54,483x <sup>-0,0952</sup>	0,7931	9
Sand	y = 63,357x <sup>-0,089</sup>	0,9998	y = 51,703x <sup>-0,0813</sup>	0,9883	4
Ton	y = 70,744x <sup>-0,0778</sup>	0,8383	y = 59,174x <sup>-0,0887</sup>	0,9186	5
alle	y = -6,1778 ln(x) + 68,017	0,8398	y = -6,2504 ln(x) + 54,544	0,7681	9
Sand	y = -5,3746 ln(x) + 63,88	0,9942	y = -4,9503 ln(x) + 51,523	0,9973	4
Ton	y = -5,3558 ln(x) + 71,791	0,8354	y = -6,1064 ln(x) + 59,495	0,9164	5
	<b>ln(A) = f( ln(c(Hg<sub>t</sub>)))</b>		<b>ln(A) = f( ln(c(Hg°)))</b>		
alle	y = -2,6171x + 32,461	0,9593	y = -2,673x + 28,844	0,9403	9
Sand	y = -2,7045x + 32,062	0,9945	y = -2,5646x + 28,154	0,9935	4
Ton	y = -2,4012x + 33,001	0,9367	y = -2,5545x + 29,904	0,9461	5

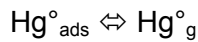
Alle oben diskutierten Regressionsrechnungen wurden auch mit den auf den TOC-Gehalt normierten Hg-Gehalten durchgeführt. Für die sandigen Proben ergeben sich hierbei, aufgrund der wohl zufällig guten Korrelation zwischen dem TOC-Gehalt und dem Hg-Gesamtgehalt ( $R^2 = 0,6402$ ,  $n = 4$ ) und des geringen Wertebereichs für TOC (3,10 % -6,13 %) nur geringfügige Änderungen, wobei die Korrelation tendenziell schlechter ausfiel. Für die tonigen Proben ergeben sich unter Verwendung der auf den TOC-Gehalt normierten Hg-Konzentrationen jedoch signifikant schlechtere Korrelationen, da der TOC-Gehalt in diesen Proben nicht signifikant mit den Hg-Konzentrationen korreliert ist und einen wesentlich größeren Wertebereich von 1,43 % bis 61,2 % überspannt. Insgesamt lassen sich auf der Grundlage dieser Ergebnisse keine Aussagen über einen möglichen Einfluss des TOC-Gehaltes auf den Hg-Emissionsfluss ableiten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der Zusammenhang zwischen der Hg-Konzentration bzw. der Hg°-Konzentration im Boden und dem Hg-Fluss sowie dem präexponentiellen Faktor nach Logarithmierung beider Seiten und der Zusammenhang zwischen der Hg-Konzentration und der scheinbaren Aktivierungsenergie nach

---

Logarithmierung der Konzentration, da  $E_{as}$  im Exponenten steht, durch lineare Funktionen darstellen lässt und wobei sich die Ausgleichsfunktionen für die sandigen Proben von denen für die tonigen Proben unterscheiden.

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den, der Freundlich-Isotherme zugrunde liegenden Annahmen und weist somit darauf hin, dass der Hg-Fluss bodenseitig durch die Phasenverteilung des  $Hg^{\circ}$  im Boden kontrolliert wird:



Die Adsorptionshypothese von Freundlich geht von der Annahme aus, dass die Sorptionsplätze eines Substrates energetisch unterschiedlich sind, mit der Folge, dass die Adsorptionseenthalpie mit steigendem Bedeckungsgrad logarithmisch zunimmt (weniger negativ wird).

Dementsprechend muss die Desorptionseenthalpie mit steigendem Bedeckungsgrad logarithmisch abnehmen (weniger positiv werden), da allgemein gilt:

$$E_{ads} \approx -E_{des} \approx E_{a_{des}}$$

Bei niedrigem Bedeckungsgrad, respektive niedriger Sorbatkonzentration, findet die Adsorption bevorzugt an energetisch niedrigen Sorptionsplätzen statt. Mit steigender Bedeckung werden zunehmend auch energetisch höher liegende Sorptionsplätze besetzt, woraus allgemein eine Abnahme der Desorptionseenthalpie mit steigendem Bedeckungsgrad resultiert. Bei heterogenen Substraten wie Böden ist zu erwarten, dass dieser Effekt besonders deutlich zutage tritt. Wie bereits zuvor beschrieben, wird  $Hg^{\circ}$  an unterschiedlichen Bestandteilen der Bodenmatrix unterschiedlich gut adsorbiert. Als unpolares Adsorbat sollte  $Hg^{\circ}$  bevorzugt an der organischen Bodenmatrix adsorbiert und mit zunehmender Polarität des Substrates schlechter sorbiert werden. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die Sorptionskapazität für  $Hg^{\circ}$  in der Reihenfolge TOC, Tonminerale Metalloxide abnimmt (Schlüter, 2000).

Der Vergleich der gefundenen Regressionsfunktionen zeigt, dass der Hg-Emissionsfluss bei gleicher Hg-Konzentration im Boden über den sandigen Böden etwa um den Faktor drei höher ist als über den lehmig-tonigen Böden, obwohl die  $Hg^{\circ}$ -Fraktion in letzteren deutlich größer ausfällt.

Der Einfluss der Bodentextur auf den Hg-Fluss und auf die Arrheniusparameter lässt sich über die unterschiedliche innere Oberfläche der Böden erklären. Im Vergleich zu sandigen Böden besitzen tonige Böden eine, um ein mehrfaches größere innere Oberfläche. Mit

---

steigendem Tonanteil steigt ganz allgemein die Zahl der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze, wodurch bei gegebener Konzentration der Bedeckungsgrad sinkt, mit der Folge, dass die Desorptionsenthalpie zunimmt und der präexponentielle Faktor abnimmt, woraus ein niedriger Fluss resultiert. Die untersuchten Böden stellen hinsichtlich der Bodentextur Extreme dar, so dass die gefundenen Abhängigkeiten für die tonigen Böden auf der einen Seite und den sandigen Böden auf der anderen Seite den Bereich wiedergeben, in dem der Hg-Fluss bei gegebener Konzentration in Abhängigkeit von der Bodentextur bzw. der Korngrößenverteilung schwanken kann. Da für die untersuchten Böden keine Korngrößenanalyse durchgeführt werden konnte, lässt sich der Einfluss der Körnung auf der Grundlage dieser Ergebnisse auch nicht weiter quantifizieren. Unter der oben gemachten Voraussetzung, dass sich die Bodentextur über die innere Oberfläche und damit letztlich über den Bedeckungsgrad auf den Freisetzungsmechanismus auswirkt und unter der Annahme, dass die Innere Oberfläche dem Tonanteil des Bodens proportional ist, wäre eine  $\ln/\ln$  Abhängigkeit des Hg-Flusses vom Tonanteil des Bodens zu erwarten. Diese Hypothese ist durch weitere Messungen zu überprüfen.

Wie bereits zuvor ausgeführt wurde, lassen sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine fundierten Aussagen über den Einfluss des TOC-Gehaltes des Bodens machen. Jedoch lassen sich unter der Annahme eines Sorptionsgleichgewichtes allgemeine Tendenzen vorhersagen. Zum einen besitzt die organische Substanz des Bodens je nach Zersetzungsgrad eine ähnlich hohe Oberfläche wie Tonminerale, so dass eine Zunahme des TOC-Gehaltes in gleicher Weise wie die Zunahme des Tongehaltes zu einem relativen Rückgang des Emissionsflusses führen sollte. Zweitens ist die Adsorption von  $\text{Hg}^0$  an der organischen Matrix im Vergleich zu anderen Matrixbestandteilen bevorzugt, wodurch der obige Effekt verstärkt wird. Demnach ist zu erwarten, dass sich ein sandiger Waldboden mit einem hohen TOC-Gehalt eher wie ein toniger Boden verhält, als wie ein TOC-ärmerer sandiger Boden.

Mit den gefundenen Regressionsfunktionen lassen sich der Hg-Fluss sowie die Arrheniusparameter als Funktion der Hg-Konzentration im Boden darstellen. Durch Kombination der Regressionsfunktionen für die Arrheniusparameter lässt sich die Abhängigkeit des Hg-Flusses von der Hg-Konzentration im Boden in der Arrheniusform darstellen. Für die sandigen Böden (s) ist:

$$\ln(F\text{-Hg})_{s1} = 0,697 \ln(c(\text{Hg}_t)) + 5,7771 \quad 4.-22$$

und in der Arrheniusform:

$$\ln(F-Hg)_{s2} = (-1,7045 \ln(c(Hg_t) + 32,062) - (-5,3746 \ln(c(Hg_t) + 63,88)/RT) \quad 4.-23$$

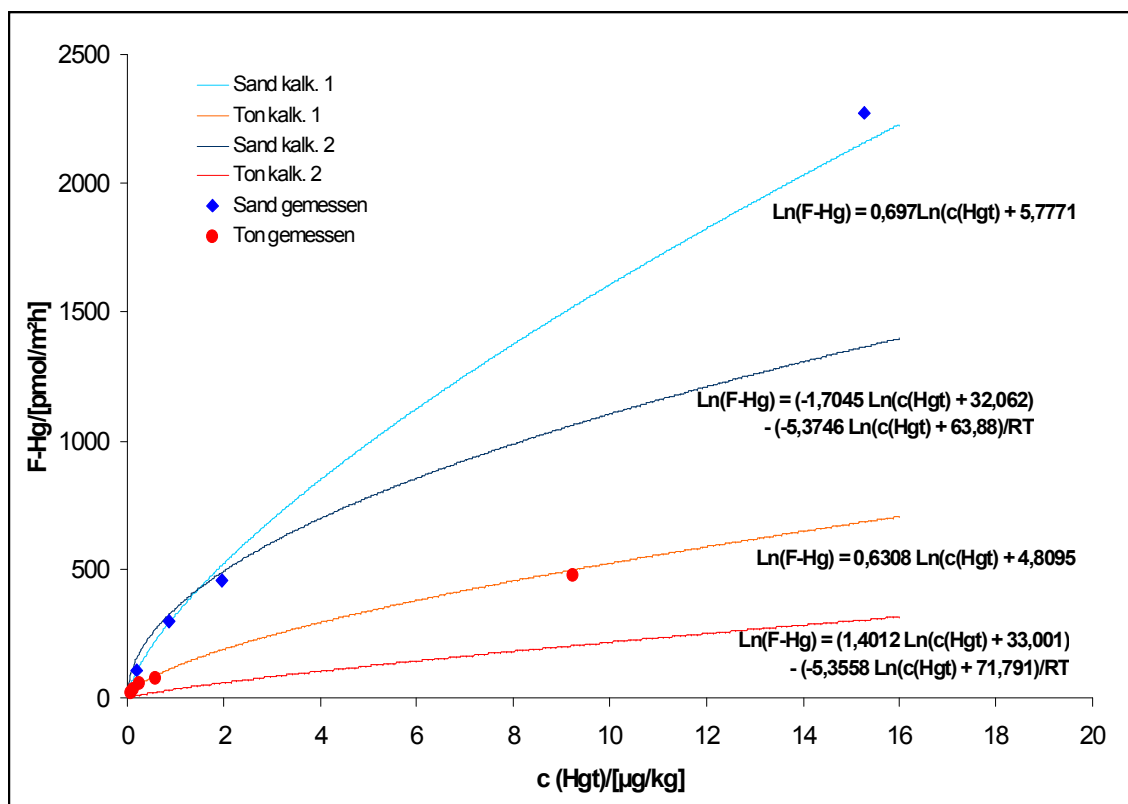
Entsprechend gilt für die tonigen Böden (t):

$$\ln(F-Hg)_{t1} = 0,6308 \ln(c(Hg_t) + 4,8095) \quad 4.-24$$

und

$$\ln(F-Hg)_{t2} = (1,4012 \ln(c(Hg_t) + 33,001) - (-5,3558 \ln(c(Hg_t) + 71,791)/RT) \quad 4.-25$$

Die folgende Abbildung zeigt die aus den obigen Gleichungen berechnete Abhängigkeit der Hg-Flüsse von der Hg-Konzentration im Vergleich zu den gemessenen Flüssen.



**Abbildung 37: Vergleich der, aus den Arrheniusparametern berechneten Abhängigkeit der Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Proben mit der Abhängigkeit der gemessenen Emissionsflüsse vom Hg-Gehalt der Proben**

Die direkt über die Konzentration berechneten Flüsse stimmen gut mit den gemessenen Flüssen überein, während die über die Arrheniusparameter berechneten Flüsse deutlich von den gemessenen abweichen. Nach Gleichsetzen von Gleichung 4-22 und Gl.4.23 lässt sich der Term für den präexponentiellen Faktor anpassen.

---

Aus

$$\ln(F-Hg)_{s1} = \ln(F-Hg)_{s2} \quad 4-26$$

ergibt sich

$$0,697 \ln(c(Hg_t)) + 5,7771 = (a \ln(c(Hg_t)) + b) - (-5,3746 \ln(c(Hg_t)) + 63,88)/RT. \quad 4.-27$$

Daraus folgt

$$a = 0,697 \ln(c(Hg_t)) - 5,3746 \ln(c(Hg_t))/RT \quad RT = 2,437 \text{ bei } 293,16K \quad 4.-28$$

und

$$b = 5,771 - 63,88/RT \quad 4.-29$$

Mit  $RT = 2,437$  bei  $293,16K$  berechnet sich  $a$  zu  $1,508$  und  $b$  zu  $31,984$  und damit ergibt sich für  $\ln(F-Hg)_s$ :

$$\ln(F-Hg)_s = (-1,508 \ln(c(Hg_t)) + 31,984) - (-5,3746 \ln(c(Hg_t)) + 63,88)/RT. \quad 4.-30$$

In gleicher Weise wird mit Gleichung 4-25 verfahren. Entsprechend ergibt sich für  $\ln(F-Hg)_t$  nach Anpassung:

$$\ln(F-Hg)_t = (1,566 \ln(c(Hg_t)) + 34,291) - (-5,3558 \ln(c(Hg_t)) + 71,791)/RT. \quad 4.-31$$

Die über die diese Funktionen berechneten Flüsse wurden gegen die gemessenen Flüsse aufgetragen und die jeweilige Ausgleichsgerade berechnet. Für die sandigen Böden ergibt sich mit

$$y = 1,0454x \text{ und } R^2 = 0,9977 \quad 4.-32$$

und für die tonigen Böden ergibt sich mit

$$y = 0,9343x \text{ und } R^2 = 0,9990 \quad 4.-33$$

jedeweils eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Um diese Funktionen in das Phasentransfermodell zu integrieren müssen die korrespondierenden Gleichgewichtskonzentrationen abgeschätzt werden. Nach Umstellen von Gleichung 4-1 lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen wie folgt berechnen:

$$[\text{Hg}^\circ_{\text{BL-eq}}] = F \cdot \text{Hg} \cdot (1 + Q_a \cdot R) / Q_a \quad 4.-34$$

Zunächst müssen also die Transferwiderstände abgeschätzt werden. Für sandige Böden ergaben die Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung für ein Bodenfeuchteintervall von 8 – 17 bei einer Ventilatorspannung von 6V Transferwiderstände zwischen 0,49 und 0,62 m/h.

Die hier zugrunde gelegten Temperaturprofilmessungen wurden über den sandigen Böden in einem vergleichbaren Feuchteintervall (11 – 17,5 %) und bei den tonigen Proben in einem Feuchteintervall zwischen 29 % und 36 % durchgeführt. Da das Porenvolumen toniger Böden um 10 bis 15 % größer ausfällt als das von sandigen Böden, ist es gerechtfertigt, für die tonigen Böden in erster Näherung vergleichbar große Transferwiderstände anzusetzen, so dass für die Abschätzung der  $\text{Hg}^\circ$ -Gleichgewichtskonzentration ein mittlerer Transferwiderstand von  $0,55 \pm 0,1$  m/h verwendet wird. Bei einer Gasflussrate von  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  ergibt sich aus Gleichung 4.-34 ein Umrechnungsfaktor von  $0,883 \pm 0,1$

$$[\text{Hg}^\circ_{\text{BL-eq}}] = (0,883 \pm 0,1) \cdot F \cdot \text{Hg} \quad 4-35$$

Wenn Gleichung 4-35 mit Gleichung 4.-10 erweitert wird, lässt sich die  $\text{Hg}^\circ$ -Gleichgewichtskonzentration als Funktion der Bodentemperatur, der Bodenfeuchtigkeit und des Hg-Gehaltes des Bodens angeben

Für sandige Böden ergibt sich:

$$[\text{Hg}^\circ_{\text{g-eq}}]_s = (-1,508 \ln(c(\text{Hg}_t) + 31,984) - (-5,3746 \ln(c(\text{Hg}_t) + 63,88)/RT + -V_{\text{mp}}F/RT) \quad 4.-36$$

und entsprechend ergibt sich für tonige Böden:

$$[\text{Hg}^\circ_{\text{g-eq}}]_t = (1,566 \ln(c(\text{Hg}_t) + 34,291) - (-5,3558 \ln(c(\text{Hg}_t) + 71,791)/RT + -V_{\text{mp}}F/RT) \quad 4.-37.$$



---

## 4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Kinetik der thermisch kontrollierten Hg-Emission

Durch thermische Fraktionierung des Hg im Boden konnte gezeigt werden, dass die volatile Hg-Fraktion, als Maß für den Hg<sup>0</sup>-Gehalt der Proben hochsignifikant mit dem Hg-Gesamtgehalt korreliert ist und von der Bodentextur abhängt. Aus analytischer Sicht sind die Ergebnisse der thermischen Fraktionierung sehr vorsichtig zu interpretieren, weil kein eindeutiger Nachweis der Speziesidentität erbracht werden konnte. Auf der anderen Seite ist aus der Literatur bekannt, dass Huminstoffe bis zu 30% des zugegebenen Hg reduzieren können. Ferner ist die Sorptionskapazität von Böden für Hg<sup>0</sup> um Größenordnungen höher als der hier gefundene Masseanteil der volatilen Hg-Fraktion, so dass die Annahme, dass es sich bei dieser Fraktion primär um Hg<sup>0</sup> handelt plausibel ist.

Weiterführende Flussmessungen über Proben, die für 24h auf 140°C erwärmt wurden zeigen, dass die Proben nach der thermischen Behandlung kein Hg mehr emittieren. Dies zeigt zum einen, dass mit der volatilen Fraktion die emittierbaren Hg-Spezies erfasst werden stützt die Vermutung, dass die volatile Fraktion primär aus Hg<sup>0</sup> besteht.

Die Existenz von Hg<sup>0</sup> in Böden und Sedimenten ist nicht nur für Austauschprozesse sondern für die gesamte Biogeochemie des Hg in Böden von Bedeutung, da hiermit eine im Vergleich zum huminstoffgebunden Hg mobilere und reaktivere Spezies für Transformationsprozesse zur Verfügung steht. Allein aus diesem Grund sollte das Auftreten und die Verteilung von Hg<sup>0</sup> in Böden unter Verbesserung der Bestimmungsmethoden weiter untersucht werden.

Die Möglichkeit, die Arrheniusparameter der Hg-Emission unter definierten Bedingungen präzise, bestimmen zu können war für die Aufklärung des Freisetzungsmechanismus von herausragender Bedeutung. Auf dieser Grundlage konnte die Abhängigkeit der Arrheniusparameter von der Hg-Substratkonzentration und der Bodentextur aufgeklärt werden und gezeigt werden, dass die Emission des Hg aus Böden durch das Phasengleichgewicht des Hg<sup>0</sup> kontrolliert wird welches sich durch einen Adsorptions- / Desorptionsmechanismus nach Freundlich beschreiben lässt. Die Unterschiede und die Größenordnung der in der Literatur angegebenen scheinbaren Aktivierungsenergien für die Hg-Emission lassen sich zwanglos durch die in dieser Arbeit gefundene Abhängigkeit dieser Größe von der Hg-Substratkonzentration und von der Bodentextur erklären und weisen nicht, wie in bisher angenommen wurde auf einen zusätzlichen Einfluss

---

intermediärer Transportprozesse (Carpi & Lindberg, 1998) oder auf den Einfluss von Redoxreaktionen auf die Hg-Emission (Poissant & Casimir, 1998 Schlüter 2000) hin.

Anhand der Untersuchungen zur Konstanz der Hg-Emission unter konstanten Bedingungen und anhand der Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission konnte gezeigt werden, dass die Hg-Freisetzung einer Kinetik pseudo nullter Ordnung folgt. Dieser Befund wird durch die Beobachtung gestützt, dass der volatile Hg-Pool in einer 1 cm starken Bodenschicht um 5 – 6 Zehnerpotenzen größer ist, als die mittlere Hg-Emission bei einer Bodentemperatur von 20°C. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse konnte ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz zur Beschreibung der Phasenreaktion formuliert werden.

$$v_{n,t} = k_n([\text{Hg}^{\circ}_{\text{eq}}] - [\text{Hg}^{\circ}_t])$$

Die Abhängigkeit der Hg°-Gleichgewichtskonzentration von der Hg-Substratkonzentration, der Bodentextur und der Bodentemperatur lässt sich durch die Abhängigkeit der Arrheniusparameter von diesen Größen beschreiben. Die Bodentextur wirkt sich über die innere Oberfläche und damit letztlich über den Bedeckungsgrad auf die Lage des Phasengleichgewichtes aus. Unter der Annahme, dass die Innere Oberfläche mit dem Tonanteil des Bodens korreliert, ist eine ln/ln Abhängigkeit des Hg-Flusses vom Tonanteil des Bodens zu erwarten, so dass sich die obigen Zusammenhänge prinzipiell durch eine verallgemeinerte Gleichung ausdrücken lassen sollten. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Die folgende Abbildung (38) zeigt, die über Gl 4-30 und Gl. 4-31 für eine Bodentemperatur von 20°C, berechnete Abhängigkeit der Hg°-Gleichgewichtskonzentration von der Hg-Substratkonzentration für ein sandiges und ein toniges Substrat. Abbildung 39 zeigt die über diese Gleichungen berechnete Temperaturabhängigkeit der Hg°-Gleichgewichtskonzentration für einen sandigen und einen tonigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0 µg/g.

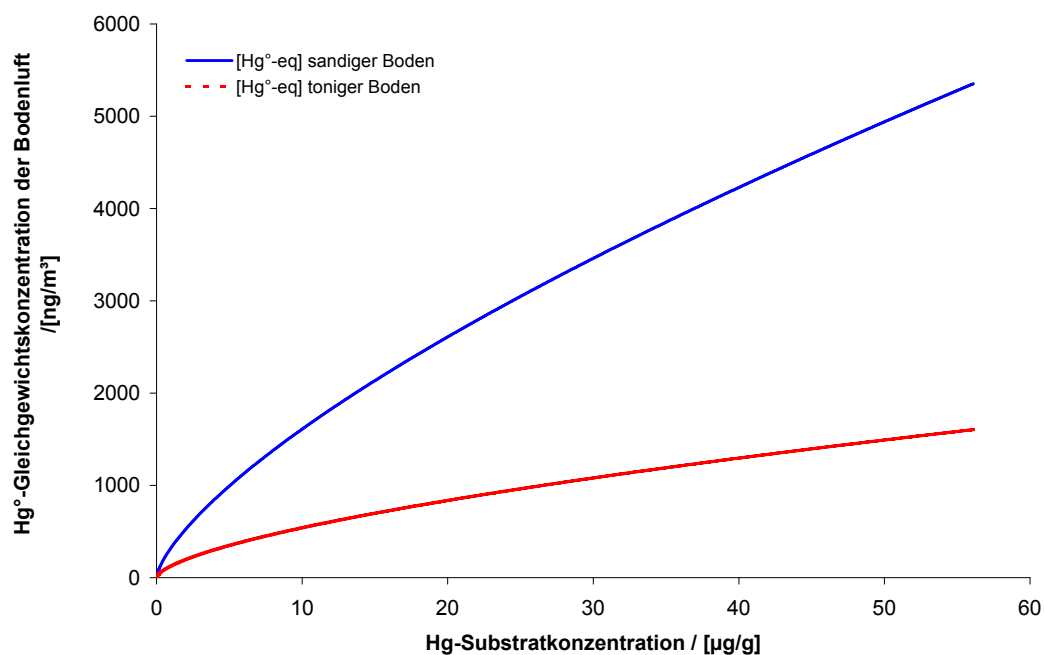


Abbildung 38: Theoretisch berechnete Hg°-Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft für einen sandigen und einen tonigen Boden

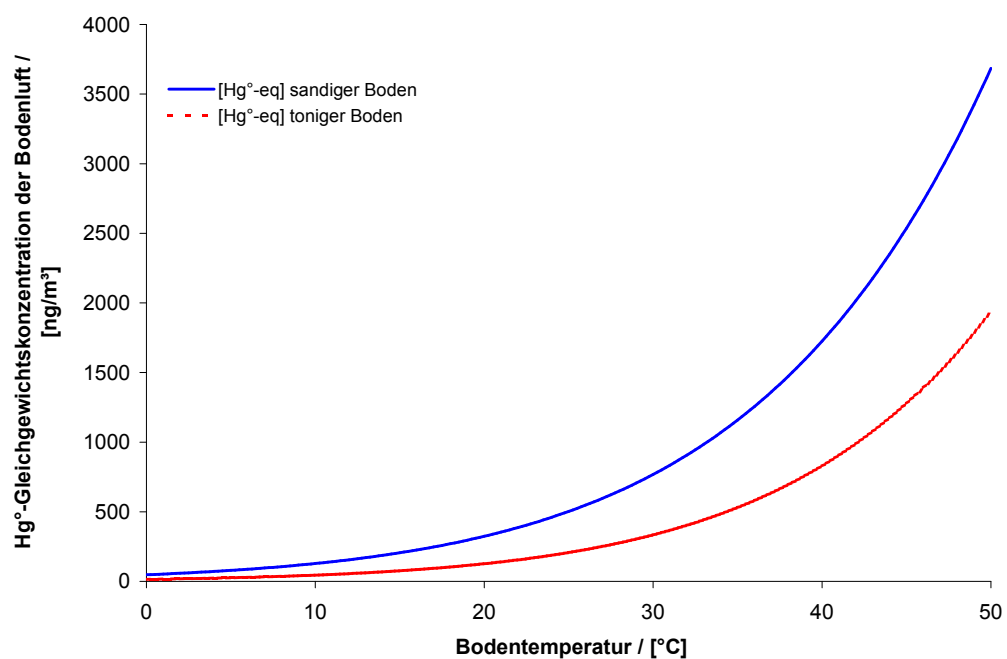


Abbildung 39: Theoretisch berechnete Abhängigkeit der Hg°-Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft von der Bodentemperatur für einen sandigen und einen tonigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0µg/g

---

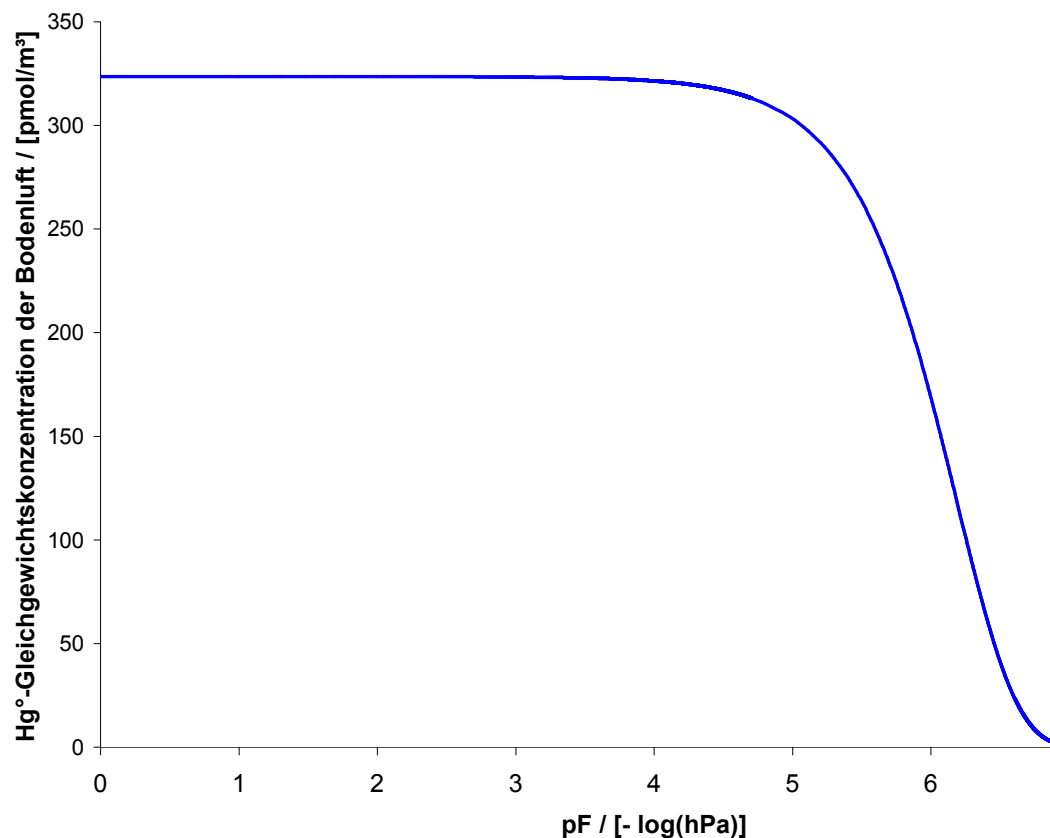
Die Hg-Emission steigt, wie in Kap. 4.3 gezeigt wurde, unter konstanten Bedingungen ausgehend von einem wassergesättigten Boden mit abnehmender Bodenfeuchtigkeit zunächst um das 5 – 10fache an, erreicht ein Maximum und geht dann bei weiterer Austrocknung des Bodens auf etwa 2 – 3 % der maximal beobachteten Emission zurück. In dieser Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass der Rückgang der Hg-Emission streng an den Rückgang der Evaporation gekoppelt ist und sich durch die Abhängigkeit der Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft von der Wasserspannung erklären lässt.

Formal lässt sich die Wasserspannung als negativer hydrostatischer Druck auffassen so dass sich die Erniedrigung der Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration durch die Abhängigkeit des Dampfdrucks über einer Lösung vom hydrostatischen Druck beschreiben lässt.

Durch Erweiterung von Gl. 4-30 und Gl. 4-31 um diesen Ausdruck lässt sich die Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft als Funktion der Hg-Substratkonzentration, der Bodentextur, der Bodentemperatur und der Wasserspannung beschreiben (Gl. 4-37 und Gl. 4-38). Die folgende Abbildung (40) zeigt beispielhaft den Einfluss der Wasserspannung auf die Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration für einen sandigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0 µg/g.

Der hier postulierte Mechanismus konnte bisher nicht durch Messungen der Hg-Emission in Abhängigkeit von der Wasserspannung bestätigt werden. Die Hypothese zur Erklärung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit beruht im Wesentlichen auf dem beobachteten simultanen Rückgang des Hg-Emissionsflusses und des Evaporationsflusses, der darauf schließen lässt, dass der Rückgang beider Flussgrößen die gleiche Ursache hat. Die Tatsache dass der austrocknungsbedingte Rückgang beider Flussgrößen über sandigen Böden bei einer geringeren Bodenfeuchte einsetzt, als über tonigen Böden belegt, dass die Wasserspannung besser geeignet ist, den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit zu beschreiben, als der volumetrische Feuchtegehalt der Böden. Darüber hinaus wird diese Hypothese durch den simultanen Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergie für die Hg-Emission und für die Evaporation gestützt.

Die hier aufgestellte Hypothese liefert eine hinreichende Erklärung, für den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission, schließt weitere Mechanismen, insbesondere einen Zusammenhang mit feuchtebedingten strukturellen Veränderungen der Bodenmatrix, die sich ebenfalls durch die Wasserspannung erklären lassen, nicht aus.



**Abbildung 40: Abhängigkeit der Hg°-Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft von der Wasserspannung für einen sandigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0 µg/g**

Der Anstieg der Hg-Emission, der zunächst beim Austrocknen feuchter Böden zu beobachten ist, wird klassischerweise mit der zunehmenden Diffusivität des Bodens erklärt. Theoretisch lässt sich ableiten, dass sich zusätzlich zu diesem Mechanismus auch der abnehmende Filmwiderstand wirksam wird. Wenn an der Bodenmatrix adsorbiertes Hg° in die Gasphase übertritt, muss es zunächst durch den die Bodenmatrix umschließenden Wasserfilm diffundieren, der in diesem Fall als Transportwiderstand (Filmwiderstand) wirkt und sich wiederum aus der Wasserspannung ableiten lässt, woraus sich ein alternativer Erklärungsansatz für den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission bei feuchten Böden ergibt

Der Vorteil dieses Widerstandskonzeptes liegt grundsätzlich darin, dass es sich auch auf reine Oberflächenprozesse anwenden lässt und keine Annahmen über Schichtdicke der als Widerstand wirksamen Bodenschicht gemacht werden müssen. Die Gültigkeit dieses Ausdrucks konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr experimentell überprüft werden, so dass sich hier weiterer Forschungsbedarf ergibt.

Die atmosphärische Turbulenz wurde unter den Laborbedingungen durch die Gasflussrate und die Ventilatorspannung simuliert. Um den Einfluss dieser Größen auf die Hg-Emission beschreiben zu können, wurde basierend auf den Arbeiten von Zhang (2002) ein Widerstandsmodell eingeführt. Der Einfluss der Gasflussrate lässt sich über einen weiten Feuchtebereich in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen vorhersagen. Lediglich bei Wassersättigung wurde eine geringere Abhängigkeit der Hg-Emission von der Bodenfeuchte vorhergesagt, als unter den experimentellen Bedingungen beobachtet wurde. Diese Abweichung ist aufgrund der grundsätzlich unterschiedlichen physikalischen Randbedingungen akzeptabel. Über einem wassergesättigten Boden spielt die Nachlieferung von  $\text{Hg}^0$  aus tieferen Bodenschichten keine Rolle, und die Emission lässt sich als reiner Oberflächenprozess beschreiben. Unter diesen Bedingungen hängt der so bezeichnete bodenseitige Transferwiderstand nur noch von der Schichtdicke des Wasserfilms auf der Bodenoberfläche ab.

Der Transferwiderstand der quasilaminaren Grenzschicht ( $R_L$ ) hing unter den experimentellen Bedingungen nicht nur von der Ventilatorspannung, sondern überraschenderweise auch von der Bodenfeuchtigkeit ab und zwar wurde mit abnehmender Bodenfeuchte ein Rückgang von  $R_L$  beobachtet. In der Literatur wurden keine Hinweise auf dieses Phänomen gefunden. Es wird hier qualitativ mit der Hypothese erklärt, dass die quasilaminare Grenzschicht mit dem Bodenlufttraum ein Kontinuum bildet und sich bildlich ausgedrückt, eine Veränderung der Dicke dieser Schicht nur über der „echten“ Bodenoberfläche nicht jedoch über einer Bodenpore auf den Transferwiderstand auswirkt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Hypothese nicht durch weitere Messungen belegt werden, so dass hier zukünftiger Forschungsbedarf besteht. Da der Einfluss jedes Teilwiderstandes letztlich von seinem Anteil am Gesamtwiderstand abhängt, lassen sich an dieser Stelle keine fundierten Aussagen über die Bedeutung dieses Phänomens unter natürlichen Bedingungen machen.

Für eine homogene Probe, in der keine Konzentrations-, Temperatur- und Feuchtegradienten auftreten, lässt sich die thermisch kontrollierte Hg-Emission zusammenfassend durch folgendes Gleichungssystem beschreiben.

$$F = [\text{Hg}^{\circ}_{g\text{-eq}}] * Q_a / (1 + Q_a(R_i))$$

$$R_i = R_L + R_B$$

$$R_L = f(V, Q, r)$$

$$R_B = (D_b * k_n)^{-0,5} * \epsilon_L^{-1}$$

Für sandige Böden gilt:

$$[\text{Hg}^{\circ}_{g\text{-eq}}]_s = (-1,508 \ln(c(\text{Hg}_t) + 31,984) - (-5,3746 \ln(c(\text{Hg}_t) + 63,88)/RT + -V_m pF/RT$$

und für tonige Böden gilt:

$$[\text{Hg}^{\circ}_{g\text{-eq}}]_t = (1,566 \ln(c(\text{Hg}_t) + 34,291) - (-5,3558 \ln(c(\text{Hg}_t) + 71,791)/RT + -V_m pF/RT$$

Für mittlere Bodenfeuchten wurde für  $k_n$  ein unterer Wert von  $2 \cdot 10^3 - 16 \cdot 10^4$  ermittelt. Aufgrund theoretischer Überlegungen ist davon auszugehen, dass  $k_n$  von der Wasserspannung, präziser ausgedrückt von der Schichtdicke des die Bodenmatrix umschließenden Wasserfilmes abhängen muss. Für die Abhängigkeit des Filmwiderstandes von der Wasserspannung ergibt sich folgender theoretischer Ausdruck:

$$R_f = (2\lambda / (pF)^{0,5} * D_w)$$

Auf der Grundlage der hier durchgeführten Messungen war es jedoch nicht möglich, diesen Zusammenhang zu quantifizieren, so dass  $k_n$  letztlich empirisch angepasst werden muss.

Aus der hier gefundenen Größenordnung von  $k_n$  folgt, dass die Hg-Emission von einer nur wenige Millimeter starken Bodenschicht kontrolliert wird und mehr als 40% des gesamten Hgs aus der obersten 1mm starken Bodenschicht stammen. Dias & Schroeder (2001) haben bei Flusskammermessungen unter Freilandbedingungen beobachtet, dass der Emissionsfluss über einem Boden um das 8- bis 10fache ansteigen kann, wenn die Bodenoberfläche mechanisch verändert wird. Dies weist darauf hin, dass die hier unter Laborbedingungen gemessenen Flüsse, die alle über gestörten Bodenoberflächen gemessen wurden, im Vergleich zum Freiland zu hoch ausfallen können und verdeutlicht

die Probleme, die sich beim Übertragen der Laborergebnisse auf Freilandbedingungen ergeben können. Dieses Phänomen lässt sich vermutlich nur teilweise über eine Vergrößerung der exponierten Bodenoberfläche und eine Vergrößerung des Porenvolumens erklären. Erste Modellstudien, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, lassen vermuten, dass sich die Hg-Emission unter dem Einfluss von Gradienten fundamental anders verhalten kann als über einem homogenen Boden. Eine Veränderung der Hg<sup>0</sup>-Gleichgewichtskonzentration in der obersten Bodenschicht in einem Bereich von 10 – 200 % relativ zur Gleichgewichtskonzentration der darunterliegenden Bodenschicht kann möglicherweise zu einer Veränderung der Hg-Emission um + / - 60 % führen. Dies hat gravierende Konsequenzen für die Übertragbarkeit des Modells, da die Hg-Emission in diesem Fall unter natürlichen Bedingungen in sehr sensibel auf Temperatur- und Feuchteänderungen an der Bodenoberfläche reagieren sollte. In der obigen Form gilt das Modell nur für Flusskammermessungen unter quasistationären Bedingungen. Nach Substituion der flusskammerspezifischen Parameter, d.h. der Gasflussrate und der Ventilatorspannung durch die entsprechenden Transportgleichungen für die freie Atmosphäre lässt sich das Modell auf natürliche Bedingungen übertragen. Aufgrund des zu erwartenden Einflusses von Feuchtigkeits- und Temperaturgradienten an der Bodenoberfläche muss das Modell, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben in ein räumlich hochaufgelöstes Kompartimentmodell übersetzt werden. Hierzu müssen die Modellgleichungen in zeitabhängige Differenzgleichungen umgewandelt werden.



---

## 5 Ergebnisse und Diskussion Teil II: Einfluss der Lichteinstrahlung

Wie schon das in Kapitel 3.3.3 beschriebene Beispiel und der in Kapitel 4.4.2.2 diskutierte Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission zeigen, besitzt die Lichteinstrahlung unter den experimentellen Bedingungen einen fundamentalen Einfluss auf die Hg-Emission, der auf einen zusätzlichen photochemischen Freisetzungsmechanismus hinweist. Basierend auf den in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten Ergebnissen lässt sich für die folgenden Untersuchungen der thermisch induzierte Anteil des Hg-Emissionsflusses bei Lichteinstrahlung abschätzen und darüber der lichtabhängige Anteil berechnen.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Hg-Emission wurden im Prinzip, so wie Kapitel 3.3.3 beschrieben, durchgeführt. Die Messungen wurden, soweit nichts anderes vermerkt ist, bei einer Gasflussrate von 10,0 L/min, einer Ventilatorspannung von 6V durchgeführt und einer Lichteinstrahlung von 290 – 320 W/m<sup>2</sup> durchgeführt. Die Bodentemperatur lag, mit Ausnahme der Messungen, bei denen Temperaturprofile aufgenommen wurden, zwischen 18°C und 26°C.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zum Einfluss der Lichteinstrahlung stand die Wellenlängenabhängigkeit des lichtinduzierten Flusses. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit, der Ventilatorspannung und der Gasflussrate auf die lichtinduzierten Hg-Emission konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr systematisch untersucht werden. Die vorliegenden Daten liefern jedoch ein allgemeines Bild vom Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf den lichtinduzierten Hg-Emissionsfluss.

### 5.1 Überblick über die Ergebnisse

Über allen untersuchten Böden wurde bei Lichteinstrahlung (290 - 320W/m<sup>2</sup>, kein Filter) ein massiver Anstieg des Quecksilberflusses beobachtet. Nach dem Einschalten stieg der Quecksilberfluss innerhalb von 10-15 Minuten auf das 3- 10fache des bei 20°C gemessenen Dunkelflusses an. Der lichtinduzierte Anstieg des Hg-Flusses korreliert sehr gut mit der Strahlungsintensität und nimmt mit steigendem UV-Anteil zu. Ebenso, wie bei der thermisch kontrollierten Hg Emission, zeigt sich auch bei der lichtinduzierten Hg

Emission ein Einfluss der Bodenfeuchtigkeit, wobei der Einfluss dieser Variablen jedoch deutlich geringer ausfällt.

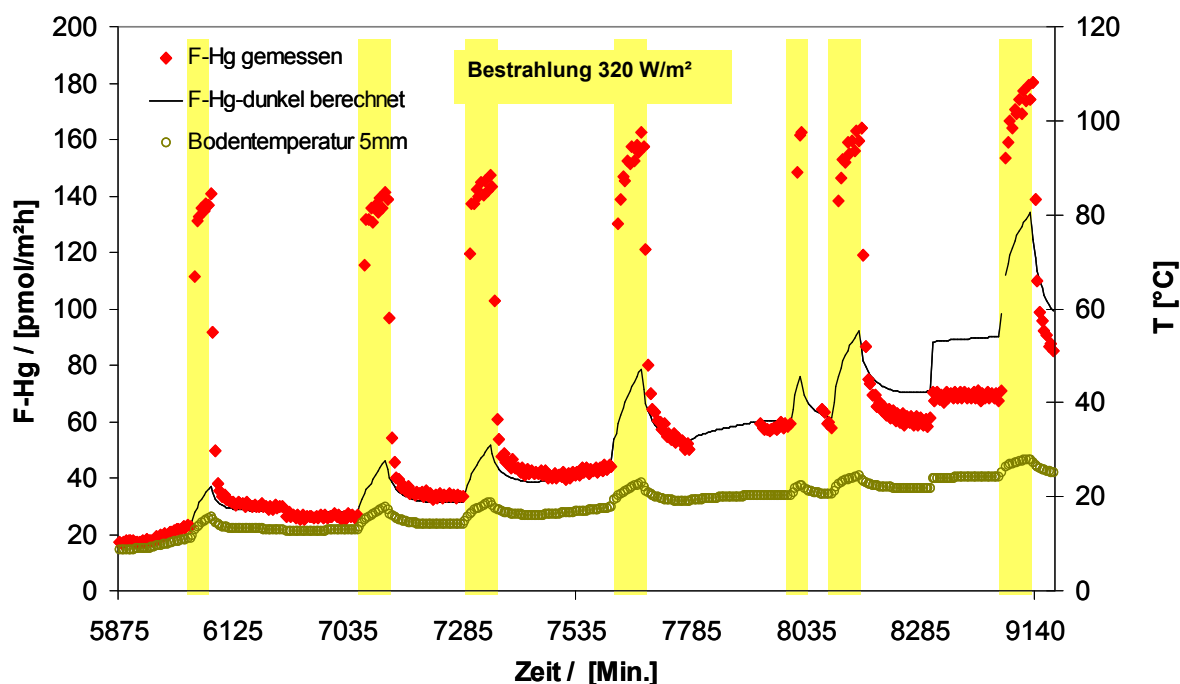
Die Geschwindigkeit, mit der die Hg-Emission beim Einschalten der Lichtquelle anstieg bzw. nach dem Ausschalten wieder abfiel, lässt auf eine schlagartige Reaktion des Flusses auf das Einschalten bzw. Ausschalten schließen. Die 10-15 Minuten nach denen der Quecksilberfluss sich nach dem Einschalten der Lichtquelle auf einem neuen Niveau stabilisierte entsprechen unter den gewählten Versuchsbedingungen in etwa dem Turnover d.h. der Gasaustauschrate der Flusskammern und damit der Zeit mit der die Konzentration am Kammerausgang einer schlagartigen Veränderung des Flusses folgt.

Der lichtinduzierte Anstieg des Hg-Flusses ist positiv mit der Hg-Konzentration im Boden korreliert, wobei die Korrelation im Vergleich zum Dunkelfluss jedoch deutlich schlechter ausfällt.

## 5.2 Temperaturabhängigkeit des lichtinduzierten Flusses

Ausgangspunkt der Diskussion des Einflusses der Lichteinstrahlung auf die Hg-Emission bildet die bereits in Kapitel 4.5.2 besprochene Temperaturabhängigkeit des Hg-Flusses unter Lichteinstrahlung. Wie dort ausgeführt wurde führt die Lichteinstrahlung unabhängig von der Bodentemperatur in erster Näherung zu einem Anstieg des Hg-Emissionsflusses um einen konstanten Betrag so dass der Gesamtfluss die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt, wie der thermisch induzierte Anteil am Gesamtfluss. Für die Quantifizierung des lichtinduzierten Anteils stellt sich die Frage, ob dieser Betrag wirklich den lichtinduzierten Anteil wiedergibt.

In Abbildung 41 sind noch mal die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente, aus der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Messreihe, wiedergegeben. Um den Einfluss der messbaren Temperaturerhöhung auf die Hg-Emission abzuschätzen, wurde der Dunkelfluss über die Regressionsfunktion für 6V Ventilatorspannung und Dunkelbedingungen berechnet.



**Abbildung 41: Berechnung der lichtinduzierten Hg-Emission über die Temperaturabhängigkeit der thermisch kontrollierten Hg-Emission für die Probe Gst-W1**

Aus der Regressionsfunktion

$$F\text{-Hg}_{\text{therm}} = 8,3626 \cdot e^{0,0923T}$$

5-1

ergibt sich, dass eine Temperaturerhöhung um 4°C an der Bodenfläche, die im Mittel während der Bestrahlungsexperimente beobachtet wurde, zu einem Anstieg des Hg-Flusses um etwa 44 % führt. Während der Bestrahlungsexperimente wurde jedoch ein Anstieg der Hg-Emission um 300-1000 % beobachtet. Damit lässt sich der Anstieg des Hg-Flusses nur zu einem geringen Teil durch den Anstieg der Bodentemperatur erklären. Der Vergleich der berechneten Werte mit den experimentellen Daten während der Bestrahlungsexperimente zeigt dass der Temperaturanstieg an der Bodenoberfläche für das zweite langsame Ansteigen des Hg-Flusses während der Bestrahlungsexperimente verantwortlich ist. Der beobachtete Gesamtfluss ( $F\text{-Hg}_{\text{gesamt}}$ ) setzt sich damit aus zwei Teilflüssen, einem lichtinduziertem ( $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$ ) und einem thermisch induzierten Teilfluss ( $F\text{-Hg}_{\text{therm}}$ ) zusammen. Das Diagramm zeigt das die berechneten Werte für die Dunkelphasen der Versuchsreihe bis zu einer Bodenoberflächentemperatur von etwa 21°C gut mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen. Bei höheren

---

Temperaturen fallen die berechneten Werte um bis zu 20 % zu hoch aus. Dies ist wie zuvor schon diskutiert vermutlich auf das Austrocknen der obersten Bodenschicht zurückzuführen. Ein detaillierter Vergleich für den Temperaturbereich bis 21°C zeigt, dass die berechneten Werte vor den Bestrahlungsexperimenten um 2-4 % zu hoch ausfallen und nach den Bestrahlungsexperimenten um 3-7 % zu niedrig ausfallen. Dies deutet darauf hin, dass während der Bestrahlungsexperimente der größte Teil des photolytisch gebildeten  $\text{Hg}^{\circ}$  in die Kammerluft emittiert wird und ein geringerer Teil zunächst in der obersten Bodenschicht angereichert wird und langsam während der nachfolgenden Dunkelphase an die Luft abgegeben wird. Die Ergebnisse dieser Messreihe lassen darauf schließen, dass mehr als 85 % des photolytisch gebildeten  $\text{Hg}^{\circ}$  direkt emittiert werden.

Wenn unter Lichteinwirkung  $\text{Hg}^{\circ}$  an der Phasengrenzschicht gebildet wird, steigt die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration an der Phasengrenzschicht an. Daraus resultieren zwei Diffusionsflüsse, einer, der in den Boden gerichtet ist und einer, der in die Kammer bzw. die Luft gerichtet ist. Das Verhältnis beider Flüsse ergibt sich aus der Konzentrationsdifferenz zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche und aus den Transportwiderständen auf beiden Seiten. Solange die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration an der Phasengrenzfläche größer ist, als die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration in der Bodenluft, muss die Summe aus dem Betrag beider Flüsse immer gleich der Bildungsrate des  $\text{Hg}^{\circ}$  an der Grenzfläche sein. Wenn die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration in der Bodenluft infolge steigender Temperatur ansteigt, sinkt die bodenseitige Konzentrationsdifferenz. Der bodenseitige Diffusionsfluss nimmt proportional zur Änderung der Konzentrationsdifferenz ab und in gleichem Maße muss der luftseitige Diffusionsfluss ansteigen. Steigt die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration in der Bodenluft soweit an, dass sie genauso groß wird, wie die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration an der Phasengrenzfläche, werden die bodenseitige Konzentrationsdifferenz und damit der bodenseitige Fluss 0. Der beobachtete luftseitige Fluss entspricht jetzt genau der  $\text{Hg}^{\circ}$ -Bildungsrate an der Phasengrenzfläche. Steigt die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration in der Bodenluft weiter und wird größer als die  $\text{Hg}^{\circ}$ -Konzentration an der Phasengrenzfläche, kehrt sich der bodenseitige Diffusionsfluss um und führt zu einem Anstieg der Konzentration an der Phasengrenzfläche. Dementsprechend wird auch der luftseitige Diffusionsfluss zunehmen.

Wenn bei konstanter Lichteinstrahlung  $\text{Hg}^{\circ}$  an der Phasengrenzschicht mit einer konstanten Rate gebildet wird, ist zu erwarten, dass die  $\text{Hg}$ -Emission bei Lichteinstrahlung gegenüber dem Dunkelfluss um einen konstanten Betrag erhöht ist und die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt, wie die thermisch kontrollierte  $\text{Hg}$ -Emission. Die

---

Temperaturprofile, die über der Probe Gst-W1 und über der Probe Ogw-Sp2 aufgenommen wurden, weisen jedoch darauf hin, dass dies nur näherungsweise gilt. Über der Probe Gst-W1 (Abb. 43) geht der lichtinduzierte Offset der Hg-Emission von 110 pmol/m<sup>2</sup>h bei einer Bodentemperatur von 8,3°C auf 90 pmol/m<sup>2</sup>h bei einer Bodentemperatur von 23°C zurück.

Wie Abbildung 43 zeigt, ist die über den gesamten Datensatz gemittelte Temperaturabhängigkeit des lichtinduzierten Flusses niedriger als die während der Einzelnen Bestrahlungsexperimente beobachtete Temperaturabhängigkeit. Hierfür kommen im wesentlichen zwei Ursachen in Betracht:

1. Der lichtinduzierte Offset hängt von der Bodenfeuchtigkeit ab und geht mit abnehmender Bodenfeuchte zurück. Hierfür spricht, dass während der Messreihe auch die thermisch kontrollierte Emission aufgrund der Abnahme der Bodenfeuchtigkeit zurückging. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 5.5 näher eingegangen.
2. Die lichtinduzierte Freisetzung des Hg ist substratlimitiert. Hierauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

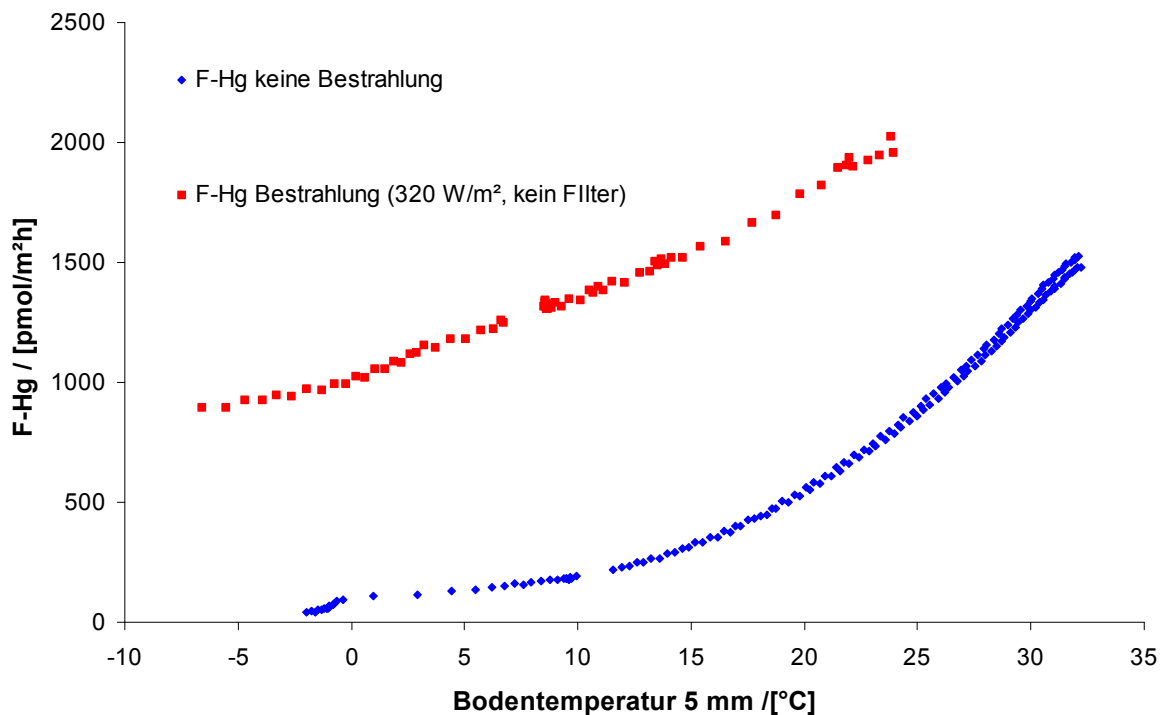
Über der Probe Ogw-Sp-2 wurde ein kontinuierliches Temperaturprofil aufgenommen (Abb. 42). Hier stieg der lichtinduzierte Offset von 880 pmol/m<sup>2</sup>h bei 0°C auf 1220 pmol/m<sup>2</sup>h bei 23,8°C an. Für dieses Verhalten kommen folgende Ursachen in Betracht.

1. Das photolytisch gebildete Hg<sup>0</sup>, welches an der Bodenoberfläche gebildet wird, erhöht das thermische Emissionspotential des Bodens. Bei steigender Bodentemperatur steigt das thermische Emissionspotential stärker an, als aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission unter Dunkelbedingungen zu erwarten ist.
2. Die photochemische Reduktion des Hg kann von sekundären thermischen Effekten beeinflusst werden. Beispielsweise können durch die Umorientierung der Huminstoffmoleküle – ein thermisch kontrollierter Prozess -- neue reaktive Zentren an die Oberfläche gelangen und unter dem Einfluss der Lichteinstrahlung abreagieren.

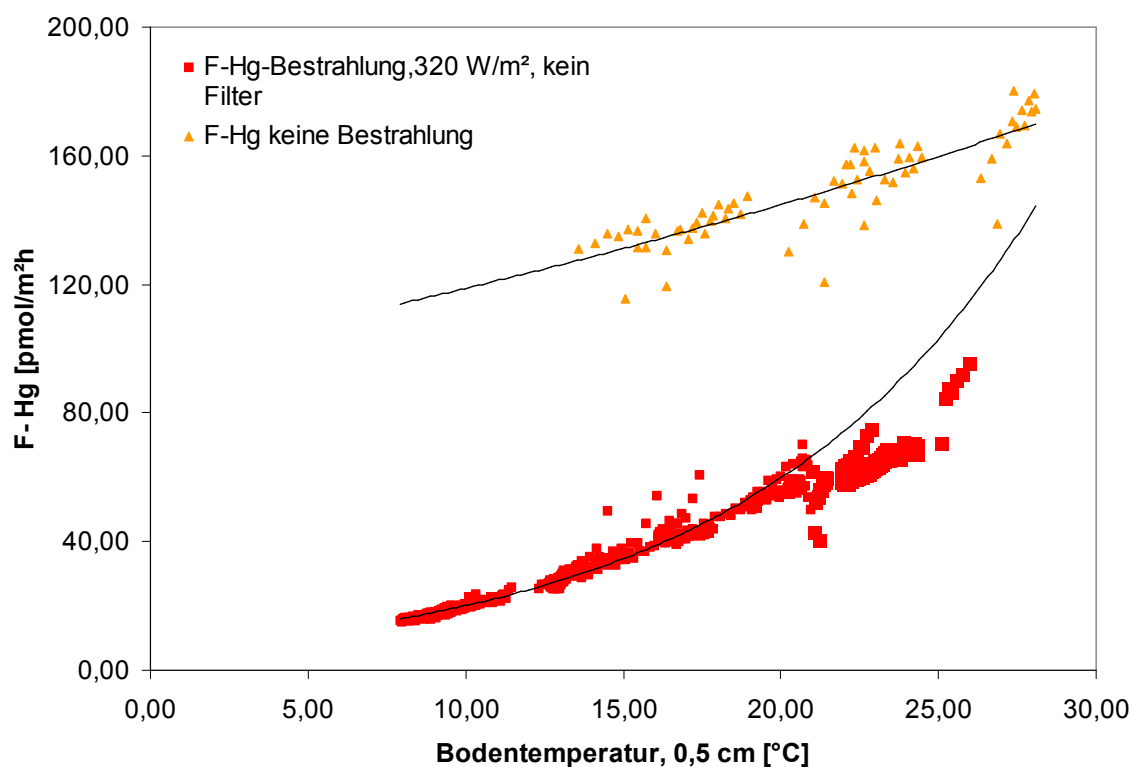
Weil sich die hier beschriebenen Effekte nur schwer quantifizieren lassen, ist die Annahme, dass die Hg-Emission bei konstanter Lichteinstrahlung um einen konstanten Betrag ansteigt und somit die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist, wie die thermisch kontrollierte Emission akzeptabel. Der hieraus resultierende Fehler von + /- 15 % bezogen

auf den die Gesamtemission bei Lichteinstrahlung bewegt sich in einem tolerablen Rahmen.

Die Regressionsanalyse für die Temperaturabhängigkeit des Gesamtflusses bei Lichteinstrahlung liefert allein aufgrund der Verschiebung eine andere Steigung als die Regressionsanalyse für die Temperaturabhängigkeit des Dunkelflusses. Wenn eine der beiden Kurven parallel zur Ordinate verschoben wird, bis sie die gleiche Steigung, wie die andere Kurve aufweist, entspricht der Betrag um den die Kurve verschoben wurde in erster Näherung der mittleren Bildungsrate von  $\text{Hg}^{\circ}$  an der Phasengrenzfläche. In der Regel muss die für den Dunkelfluss erhaltene Kurve nach oben verschoben werden, da sich andernfalls negative Werte ergeben und keine Regressionsanalyse mit einer exponentiellen Funktion durchgeführt werden kann.



**Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung im Vergleich zu Dunkelbedingungen für die Probe Ogw-SP-1**



**Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung im Vergleich zu Dunkelbedingungen für die Probe Gst-W1**

### 5.3 zeitliche Variabilität

Die zeitliche Variabilität der Hg-Emission wurde für den lichtinduzierten Fluss nicht systematisch untersucht. Während der Bestrahlungsexperimente wurden jedoch regelmäßig Kontrollmessungen unter Referenzbedingungen ( $Q = 10,0 \text{ L/Min.}$ ,  $V = 6\text{V}$ ,  $SST_{05}: 20 - 24^\circ\text{C}$ , kein Filter) durchgeführt, die Hinweise auf die zeitliche Stabilität der Hg-Emission unter Lichteinstrahlung geben. Während der ersten 60 bis 120 Minuten eines Bestrahlungsexperimentes war allgemein ein Rückgang des lichtinduzierten Flusses zwischen 4 % und 19 % pro Stunde zu beobachten. Anschließend verlangsamte sich der Rückgang. Die Hg-Emission ging mit einer geringeren Rate von 0,4 % bis 3 % pro Stunde zurück. Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurde kein Plateau erreicht auf dem sich der Hg-Emissionsfluss stabilisierte. Tendenziell war der Rückgang der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung über trockenen Proben ausgeprägter als über feuchten Proben. Über den tonigen Böden wurde im Vergleich zu den sandigen Böden ebenfalls ein tendenziell stärkerer Rückgang der Hg-Emission beobachtet. Da alle Bodenproben

---

homogenisiert wurden und die untersuchten Bodenoberflächen daher vorher keinem intensiven Licht ausgesetzt waren, ist der jeweils zu Beginn beobachtete Rückgang der Hg-Emission möglicherweise auf das Vorhandensein unterschiedlicher reaktiver Spezies zurückzuführen, von denen eine relativ schnell abreagiert. Das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Proben bei länger andauernder Lichteinstrahlung kann verschiedene Ursachen haben. Neben der Bodenfeuchtigkeit können hier auch unterschiedliche Eindringtiefen des Lichts in den Boden sowie die Albedo des Bodens eine Rolle spielen.

Zusammengenommen weisen diese Befunde darauf hin, dass die lichtinduzierte Hg-Emission im Gegensatz zur thermisch kontrollierten einem Geschwindigkeitsgesetz erster oder höherer Ordnung folgt. Dies hat fundamentale Auswirkungen auf die Bedeutung der lichtinduzierten Hg-Emission unter natürlichen Bedingungen. Basierend auf einem mittleren Rückgang der lichtinduzierten Hg-Emission zwischen 0,4 und 3 % pro Stunde ergibt sich für den, die lichtinduzierte Hg-Emission kontrollierenden Hg-Pool im Boden, eine Halbwertszeit von 13 bis 137h. Diese Ergebnisse lassen erwarten, dass die lichtinduzierte Hg-Emission unter natürlichen Bedingungen in starkem Maße von der Nachlieferung photochemisch reduzierbarer Verbindungen an die Bodenoberfläche abhängt. Die Nachlieferungsmechanismen, die hierfür in Frage kommen sind:

- atmosphärische Deposition divalenter Hg-Spezies
- Umorientierung von Huminstoffmolekülen
- Diffusion von  $\text{Hg}^{\circ}$  an die Bodenoberfläche und nachfolgende Oxidation des  $\text{Hg}^{\circ}$
- mechanische Veränderungen der Bodenoberfläche z.B. durch Winderosion

## 5.4 Abhängigkeit von der Hg-Konzentration

Der lichtinduzierte Fluss ist erwartungsgemäß von der Hg-Konzentration im Boden abhängig (Abbildung 44). Für die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission wurden Daten aus verschiedenen Bestrahlungsexperimenten verwendet. Die hier verwendeten Messungen wurden bei einem Photonenfluss von  $490 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  ohne Filter, einer Gasflussrate von  $10,0 \text{ L}/\text{Min.}$  und einer Ventilatorspannung von  $6\text{V}$  durchgeführt. Die Bodentemperatur lag bei diesen Messungen zwischen  $18^{\circ}\text{C}$  und  $26^{\circ}\text{C}$  und die Bodenfeuchtigkeit der einzelnen Proben lag zwischen  $2,7 \%$  und  $53,9 \%$  (m/m). Die Korrelation der lichtinduzierten Hg-Emission mit dem Hg-Gehalt der Proben wird daher durch den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit (vgl. Kapitel 5.5)



überlagert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für die Korrelationsanalyse verwendeten Daten.

**Tabelle 28: Lichtinduzierte Hg-Emissionen über den untersuchten Proben (490  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , kein Filter)**

Ze.Nr.	Probe	c (Hgt)	TOC	F-Hg
1	Swb-F-1	0,052	47,3	77
2	Swb-A-1	0,074	3,1	173
3	Osf-1-Ah	0,251	61,2	135
4	Osf-3-B	0,12	6,11	231
5	Osf-A-1 (dry)	0,075	1,40	147
6	Osf A-1 (wet)	0,075	1,40	346
7	Gst-W-1	0,201	2	163
8	Gst-W-2	0,86	4,18	466
9	Mw-A-1 (wet)	9,21	4,7	1553
10	Mw A-1 (3) medium dry	9,21	4,7	1978
11	Mw A-1 (2) medium dry	9,21	4,7	1945
12	Ogw-Sp-2	1,96	5,4	1296
13	Ogw-Sp-1 medium dry	15,2	6,3	2334
16	Ogw-Sp-1 wet	15,2	6,3	3000

Die Konzentrationsabhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission lässt sich durch eine lineare, eine gebrochen rationale oder eine logarithmische Ausgleichsfunktion beschreiben.

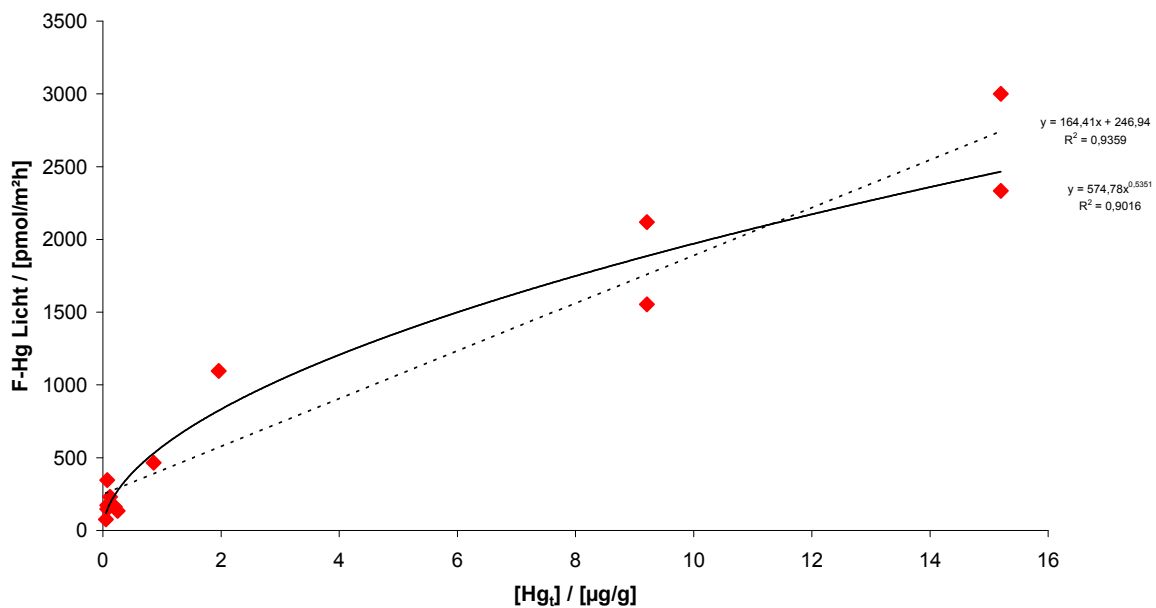
**Tabelle 29: Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Bodenproben: Ergebnisse der Regressionsanalyse**

Ausgleichsfunktion	n	R <sup>2</sup>	mittlere relative Abweichung [%]	
$F\text{-Hg} = 163,7 [\text{Hg}_t] + 267,1$	14	0,9244	58	5-2
$F\text{-Hg} = 571 [\text{Hg}_t]^{0,53}$	14	0,9011	40	5-3
$\ln(F\text{-Hg}) = \ln(0,5351[\text{Hg}_t] + 6,354)$	14	0,9016	38	5-4

Die lineare Ausgleichsfunktion liefert eine etwas bessere Korrelation als die beiden anderen Ausgleichsfunktion, führt bei niedrigen Hg-Gehalten ( $< 1,0 \mu\text{g}/\text{g}$ ) jedoch zu teilweise erheblichen Abweichungen von den Messwerten, was sich in der signifikant

schlechteren mittleren relativen Abweichung (MRA) niederschlägt. Sowohl die gebrochen rationale, wie auch die logarithmische Ausgleichsfunktion, sind somit, trotz der etwas schlechteren Korrelationskoeffizienten, besser geeignet, die Abhängigkeit von  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  von dem Hg-Gehalt der Proben, zu beschreiben.

Weder die Differenzierung der Bodenproben nach der Bodentextur, noch die Normierung der Hg-Gehalte auf den TOC-Gehalt, führen zu einer Verbesserung der Korrelation. In der Folgenden Tabelle sind die unter Lichteinfluss ( $490 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , kein Filter) gemessenen Hg-Emissionen, sowie weitere Begleitparameter wiedergegeben. Zusammenfassend weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die Quantenausbeute für die photochemische Reduktion des Hg mit steigender Hg-Konzentration im Boden abnimmt. Die gefundene  $\ln/\ln$  Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission von dem Hg-Gehalt der Proben erlaubt eine Abschätzung der Konzentrationsabhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission mit einer mittleren relativen Abweichung von  $\pm 40\%$ .



**Abbildung 44: Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Proben**

## 5.5 Bodenfeuchtigkeit

Bei den Untersuchungen zur spektralen Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission wurden über den Proben OSF-A-1, Mw-A-1 Messungen bei unterschiedlicher Bodenfeuchtigkeit durchgeführt, die auf einen erheblichen Einfluss der Bodenfeuchtigkeit

hinweisen. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit wird hier beispielhaft anhand der Messungen ohne optischen Filter diskutiert. Über der Probe OSF-A1 führte ein Anstieg der Bodenfeuchtigkeit von 2,7 % auf 43,1 % zu einem Anstieg des lichtinduzierten Flusses um von 147 pmol/m<sup>2</sup>h auf 346 pmol/m<sup>2</sup>h, daher zu einem Anstieg um das 2,3fache. Die thermisch kontrollierte Emission ging unter den gleichen Bedingungen von 128 pmol/m<sup>2</sup>h auf 2,6 pmol/m<sup>2</sup>h daher um das 36-fache zurück.

Über der Probe Mw-A-1 führte eine Erhöhung der Bodenfeuchtigkeit von 4,8 % auf 51,9 % zu einem Anstieg der lichtinduzierten Hg-Emission von 680 pmol/m<sup>2</sup>h auf 1904 pmol/m<sup>2</sup>h, d.h. um das 2,8-fache. Die thermisch kontrollierte Emission erhöhte sich unter den gleichen Bedingungen von 147 pmol/m<sup>2</sup>h auf 1310 pmol/m<sup>2</sup>h daher um das 8,9fache. Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass die Bodenfeuchtigkeit einen erheblichen Einfluss auf die lichtinduzierte Hg-Emission besitzt. Im Vergleich zur thermisch kontrollierten Hg-Emission fällt der relative Einfluss der Bodenfeuchtigkeit deutlich – in erster Näherung um den Faktor 10 - geringer aus. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit lässt sich auf der Grundlage der vorliegenden Daten weiter nicht quantifizieren.

Mögliche Ursachen für die Feuchteabhängigkeit des lichtinduzierten Flusses sind:

- größere Albedo von trockenen Böden im Vergleich zu feuchten Böden,
- reduzierte Oberfläche von trockenen Böden aufgrund der Quellwirkung des Wassers
- geringere Redoxkapazität trockener Böden

langsamere Nachlieferung von Hg<sup>2+</sup> infolge der langsameren Umlagerung der Huminstoffmoleküle

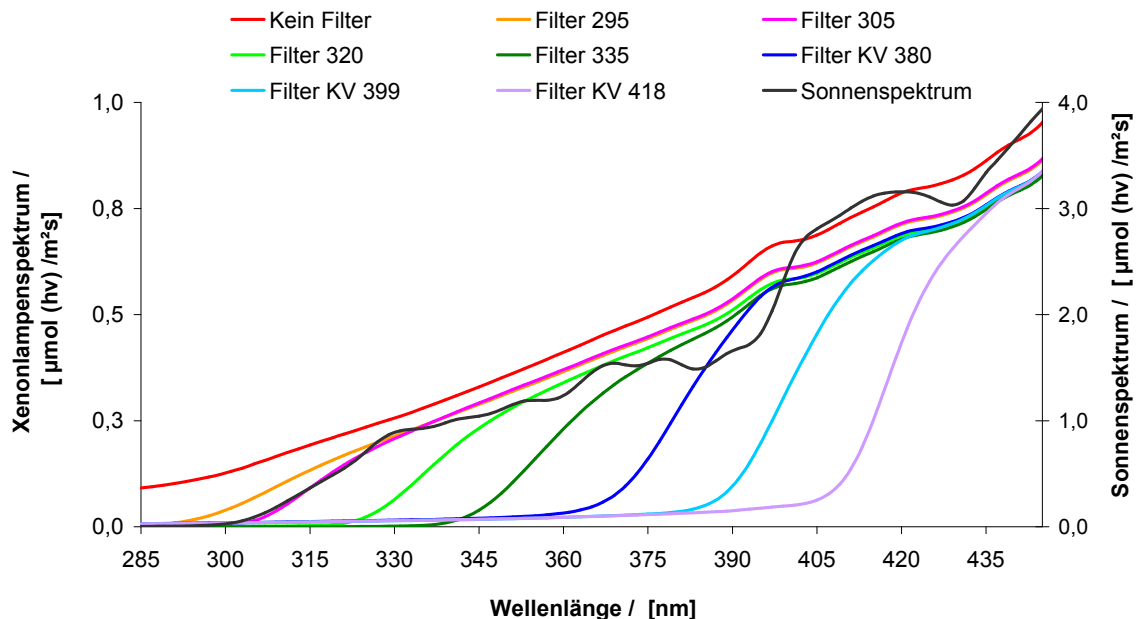
## 5.6 Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich

Um die Spektralabhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission, aufzuklären, wurden Bestrahlungsexperimente unter Verwendung verschiedener optischer Filter durchgeführt. Abbildung 45 zeigt die resultierenden Spektren im Vergleich zum Solarspektrum für den Bereich von 285 nm – 445 nm.

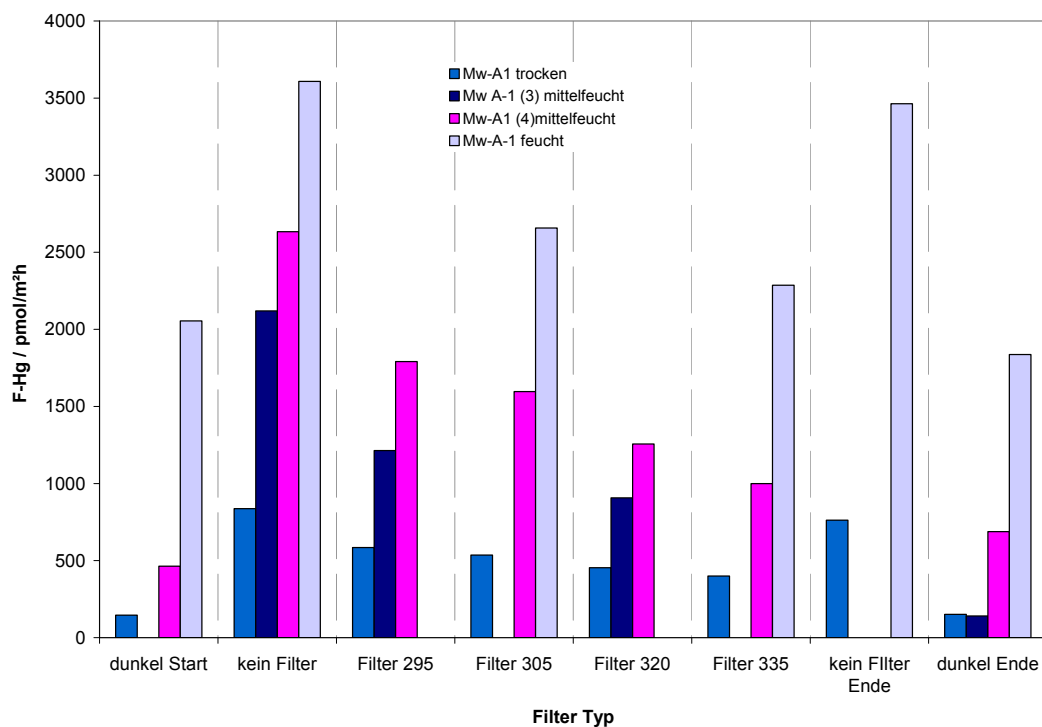
Zu Beginn jeder Messreihe wurde F-Hg<sub>therm</sub> bestimmt. Anschließend wurde der F-Hg<sub>gesamt</sub> bei Lichteinstrahlung ohne Verwendung eines Filters gemessen. Danach wurde die optischen Filter in der Reihenfolge F-295, F-305, F-320, F-335 Strahlengang eingebracht und jeweils der F-Hg<sub>gesamt</sub> bestimmt. Bei einzelnen Proben wurden weitere Messungen mit den Filtern GG 360, KV, 385 und KV 418 durchgeführt. Zum Ende der Experimente

wurden zur Kontrolle noch mal  $F\text{-Hg}_{\text{gesamt}}$  noch mal und  $F\text{-Hg}_{\text{therm}}$  bestimmt. Für jeden Spektralbereich wurden mindestens 6 Einzelmessungen durchgeführt. Aus den jeweils drei letzten Messwerten wurde der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Die relative Standardabweichung betrug bei diesen Messungen  $2,9 + / - 1,2 \%$ . In den Abbildungen 46 und 47 werden die Mittelwerte der einzelnen Proben für die jeweiligen Strahlungsbedingungen gezeigt.

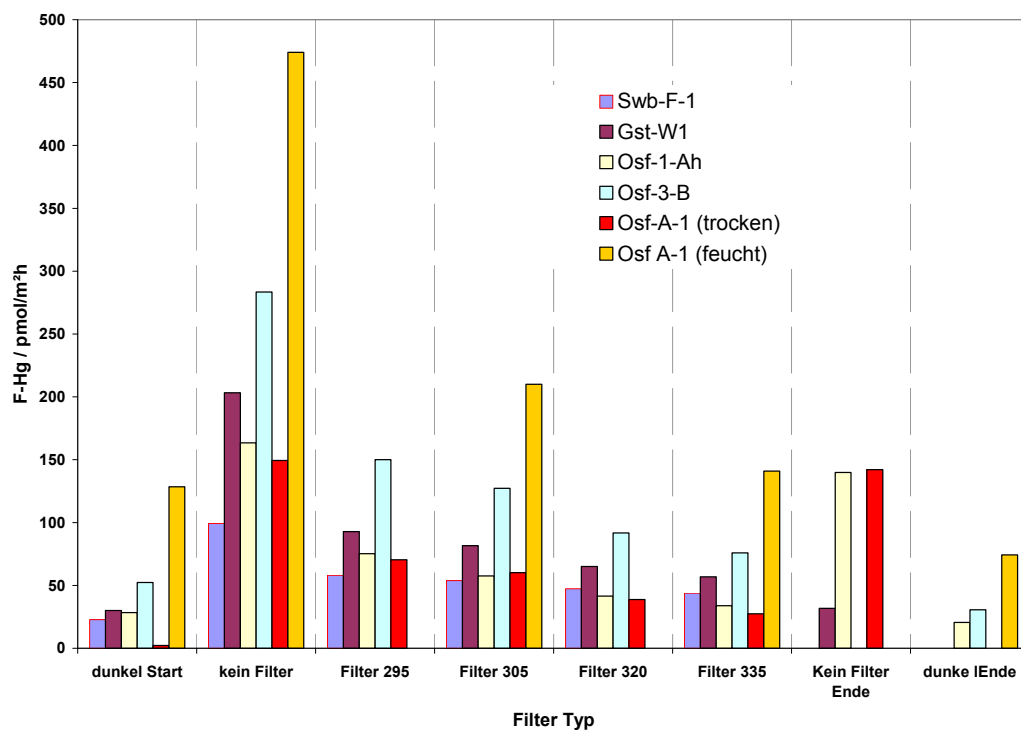
Für jede Messreihe wurde  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  berechnet. Hierzu wurde  $F\text{-Hg}_{\text{therm}}$  über die jeweilige Bodentemperatur berechnet und von  $F\text{-Hg}_{\text{gesamt}}$  subtrahiert. Weil  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  mit einer konstanten Rate abnimmt wurde er über eine zeitabhängige Funktion korrigiert. Hierfür wurde durch  $F\text{-Hg}_{\text{Licht-ohne-Filter}}$  zu Beginn und zum Ende jeder Messreihe eine exponentielle Funktion gelegt und  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  über diese Funktion korrigiert. Es wurde unterstellt, dass der relative Rückgang von  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  unabhängig von den verwendeten Filtern ist. Um die Messungen über den einzelnen Proben vergleichen zu können wurden die Ergebnisse auf  $F\text{-Hg}_{\text{Licht-ohne-Filter}}$  normiert. Hierfür wurde  $F\text{-Hg}_{\text{Licht-ohne-Filter}}$  gleich 1 gesetzt und die anderen Flüsse als Bruchteil hiervon ausgedrückt. Die so normierten Flüsse sind in Abbildung 48 wiedergegeben.



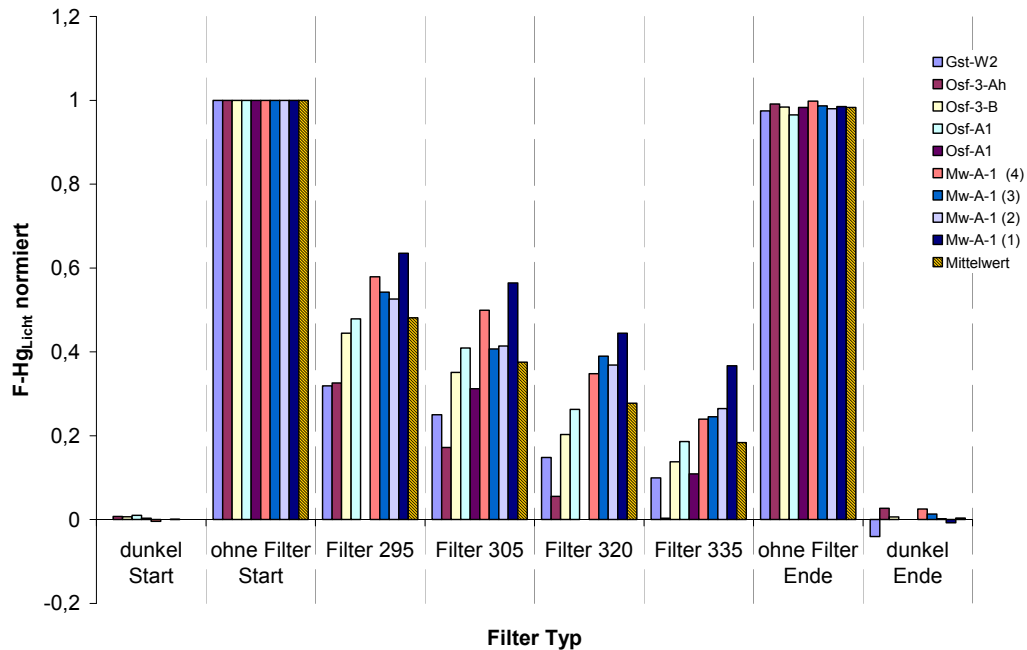
**Abbildung 45: Spektren des Solarsimulationssystems unter Verwendung verschiedener optischer Filter im Vergleich zum Solarspektrum 285 – 445 nm**



**Abbildung 46: Einfluss der Wellenlängenbereiche auf die lichtinduzierte Hg-Emission aus der Probe Mw-a-1**



**Abbildung 47: Einfluss der Wellenlängenbereiche auf die lichtinduzierte Hg-Emission aus für die Proben Swb-F-1, Gst-W1, Osf-Ah, Osf-3B und Osf-A1**



**Abbildung 48: Normierte Spektrale Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission für die Proben Gst-W2, Osf3-Ah, Osf-3B, Osf, A1 und Mw-A1**

Der lichtinduzierte Fluss zeigte über allen untersuchten Proben eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich des eingestrahlenen Lichts. Die  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  steigt unter den experimentellen Bedingungen mit zunehmendem UV-Anteil monoton und überproportional zur Strahlungsintensität an. Im Vergleich zu den Messungen ohne Filter, geht der mittlere  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  bei Verwendung des Filters 295 auf  $48 \pm 10\%$  zurück. Die Strahlungsintensität verringert sich hierbei von  $491$  auf  $446 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  d.h. nur um  $10\%$ . Mit dem Filter 305 werden nur noch  $37 \pm 10\%$  bei einer Lichtintensität von  $446 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  gemessen. Das mit diesem Filter erhaltene Spektrum kommt dem Sonnenlichtspektrum am nächsten. Eine weitere Reduktion des UV-Anteils führt zu einem weiteren deutlichen Rückgang der lichtinduzierten Hg-Emission. Mit dem Filter 335 geht  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  auf  $18 \pm 10\%$  zurück. Die hohe spektrale Empfindlichkeit in der lichtinduzierten Hg-Emission und die Tatsache, dass nur etwa  $37\%$  der beobachteten lichtinduzierten Hg-Emission in den Spektralbereich fallen, der auch unter natürlichen Bedingungen auftritt, belegt die Notwendigkeit, die Spektralverteilung der verwendeten Lichtquelle sorgfältig zu prüfen. Die spektrale Empfindlichkeit der einzelnen Bodenproben weist deutliche Unterschiede auf. Die Standardabweichung des Mittelwertes beträgt  $0,097$  Einheiten. Für den Filter 335 resultiert daraus eine relative Standardabweichung von  $59,2\%$ . Für die vier über der Probe Mw-A1 durchgeführten Messungen ergibt sich eine Standardabweichung von  $0,046$  Einheiten Dies spiegelt zum einen die Messunsicherheit wieder, weist zum anderen auf

einen möglichen Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die relative spektrale Empfindlichkeit hin. Die höhere Standardabweichung des Mittelwertes zeigt, dass die relative spektrale Empfindlichkeit von weiteren Bodeneigenschaften beeinflusst wird. Dieser Punkt kann anhand der vorliegenden Messungen nicht weiter aufgeklärt werden.

Aus den erhaltenen Mittelwerten wurde für F-Hg<sub>Licht</sub> ein Reaktionsspektrum abgeleitet. Zunächst wurde für jeden der verwendeten Filter die Grenzwellenlänge bestimmt. Für die Messungen ohne Filter und die Messungen mit dem Filter 335 mussten die äußeren Grenzen geschätzt werden. Für Messungen ohne Filter wurde als Anfangswert eine untere Wellenlänge von 280 nm festgelegt und für die Messungen mit dem Filter 335 wurde eine obere Wellenlänge von 450 nm als Anfangswert festgesetzt. Für die so definierten Spektralbereiche wurde der Photonenfluss für jeden Filter ermittelt und für die Spektralbereiche für jeden Filter F-Hg<sub>Licht</sub> berechnet. F-Hg<sub>Licht</sub> wurde für jeden Spektralbereich auf einen Photonenfluss von 1,0 µmol/nm m<sup>2</sup>s normiert. Im nächsten Schritt wurde aus diesen Daten ein Aktionsspektrum berechnet, wobei angenommen wurde, dass die integrale Quantenausbeute mit zunehmender Wellenlänge monoton abnimmt und sich die Abnahme empirische durch folgenden Ausdruck beschreiben lässt:

$$dn/dx = a + bx^{-c} \quad 5-5$$

Hierbei sind a, b, und c beliebige reelle Zahlen. Das Aktionsspektrum wurde iterativ ermittelt indem für a b und c unterschiedliche Werte aufgesucht wurden. Aus den jeweils resultierenden Aktionsspektren wurde für jeden Spektralbereich der relative F-Hg<sub>Licht</sub> berechnet und mit den Messwerten verglichen. Die Variablen a, b und c wurden solange iterativ verändert, bis die Abweichungen zwischen den so berechneten lichtinduzierten Flüssen und den gemessenen minimal wurden. Die Rechnungen wurden für verschiedene Anfangsbedingungen (Grenzwellenlängen) und unter Berücksichtigung der mittleren Standardabweichung der Mittelwerte wiederholt. Auf diese Weise konnten zwei Funktionen aufgefunden werden, die das mögliche Aktionsspektrum umschließen. Die obere Grenze des Aktionsspektrums ist durch die Funktion

$$f(x) = 10^6 + 32x^{-13,5} \quad 5-6$$

gegeben. Die untere Grenze zeigt eine Blauverschiebung und wird folgende Funktion beschrieben.

$$f(x) = 10^9 + 61x^{-25,2*} \quad 5-7$$

---

Durch Multiplikation mit dem spektralen Photonenfluss lassen sich aus diesen Funktionen normierte Wirkungsgradspektren berechnen. Abbildung 49 zeigt für beide Funktionen die Summenkurve des normierten Wirkungsgradspektrums der Xenonlampe. Abbildung 50 zeigt die aus Gl 5-6 und 5-7 berechneten Umschließenden des solaren Wirkungsgradspektrums. Für die Berechnungen wurde das in Abbildung 45 bzw Abbildung 11, Kapitel 3 gezeigte Solarspektrum verwendet. Der spektrale Photonenfluss im Wellenlängenbereich von 285 – 730 nm beträgt für dieses Spektrum  $1920 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  und ist um das 3,4fache größer als der spektrale Photonenfluss den die Xenonlichtquelle ohne Filter liefert. Für die obere Umschließende ergibt sich ein Integral von 1,65. Dies bedeutet, dass  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  bei Bestrahlung mit dem in Abbildung 42 gezeigten Solarspektrum 1,65mal größer sein sollte, bei Bestrahlung mit der Xenonlampe ohne Filter. Etwa 20 % der lichtinduzierten Hg-Emission entfallen auf den UV-B Bereich (bis 320 nm), 65 % auf den UV-A Bereich (bis 400 nm) und nur 15 % auf den sichtbaren Bereich. Für die untere Umschließende liefert die Integration in den gleichen Grenzen einen Anteil von 45 % für den UV-B Bereich, einen Anteil von 54 % für den UV-A Bereich und nur noch einen Anteil von etwa 1 % für den sichtbaren Bereich. Aufgrund der Blauverschiebung fällt für diese Umschließende auch die zu erwartende gesamte lichtinduzierte Hg-Emission niedriger aus als für die obere Umschließende. Die Integration liefert hier einen Faktor von 0,7. Demnach sollte  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  bei Bestrahlung mit dem solaren Spektrum in diesem Fall kleiner ausfallen als bei Bestrahlung mit dem Xenonlampenspektrum ohne Filter. Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass 85 – 99 % der lichtinduzierten Hg-Emission auf den UV-Bereich entfallen.

Aufgrund der in Kapitel 3.4 beschriebenen Ergebnisse der thermischen Fraktionierung ist zu vermuten, dass in den Proben ein signifikanter Anteil  $\text{Hg}^{\circ}$  vorliegt. Da photophysikalische Prozesse – in diesem Fall die Desorption von  $\text{Hg}^{\circ}$  nach thermischer Deaktivierung eines elektronisch angeregten Zustandes – ebenfalls von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts abhängig sein können, weist die eine Wellenlängenabhängigkeit von  $F\text{-Hg}_{\text{Licht}}$  nicht zwangsläufig auf eine photochemische Reduktion divalenter Hg-Spezies hin. Da bei obigem Prozess nur die relativ geringe Adsorptionsenthalpie, die wie die vorhergehenden Untersuchungen gezeigt haben im Bereich von 50 – 80 kJ/mol liegt, überwunden werden muss, kann dieser Prozess schon bei energetisch niedriger Strahlung d.h. schon ab 700 nm, vorausgesetzt das Substrat absorbiert in diesem Bereich ablaufen. Die Tatsache, dass die lichtinduzierte Hg-Emission erst bei Wellenlängen unterhalb von 400 (450) nm einsetzt, zeigt, dass für die lichtinduzierte Hg-Freisetzung



eine Energie von mehr als 250 kJ/mol aufgewendet werden muss und liefert damit einen klaren Beleg für eine photochemische Reduktion stabiler Hg-Komplexe.

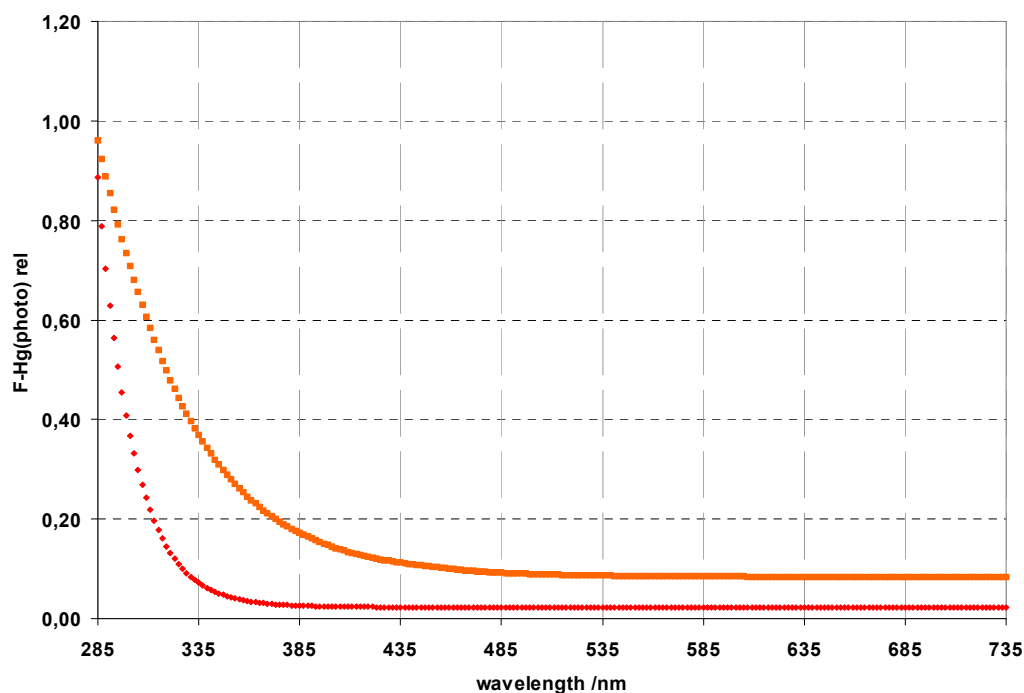


Abbildung 49: Umschließende Summenkurven des normierten Wirkungsgradspektrums der Xenonlichtquelle

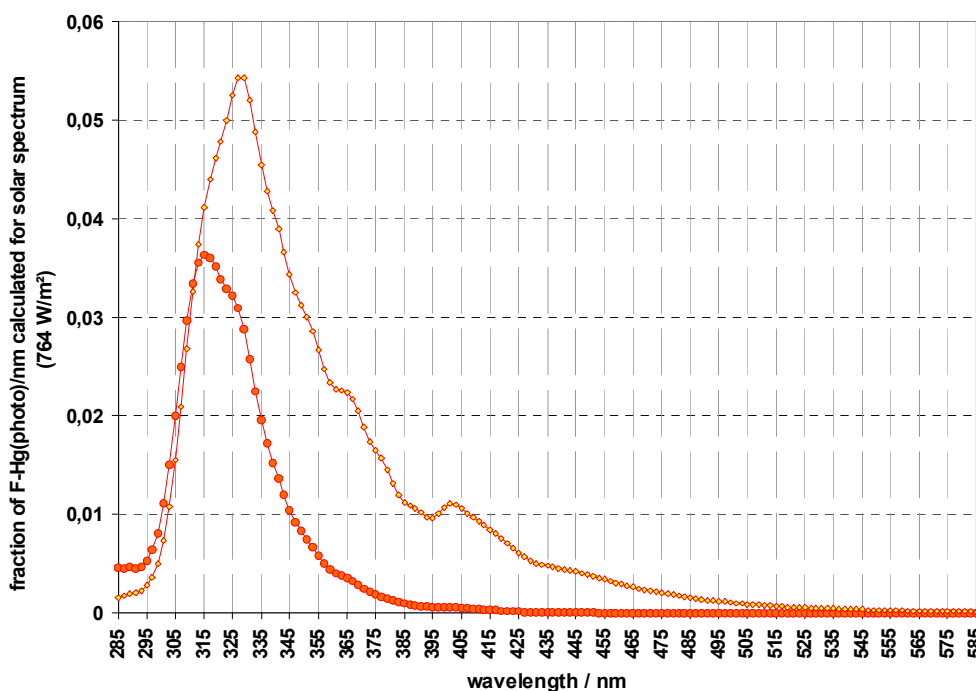
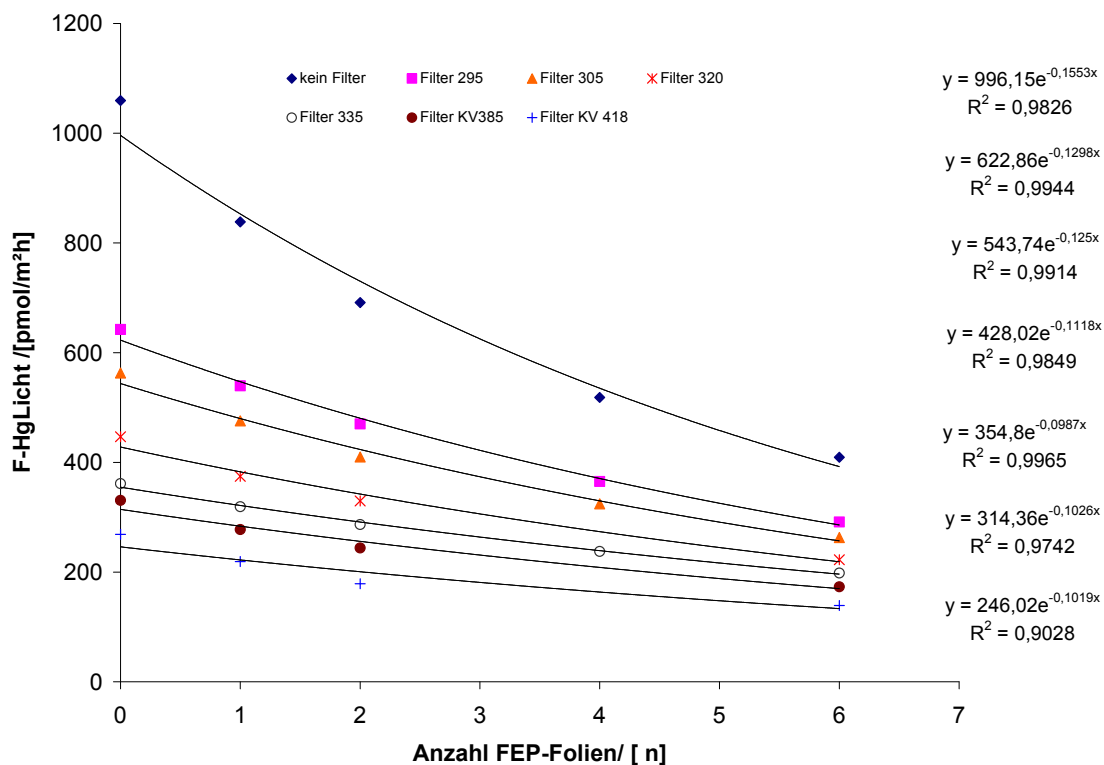


Abbildung 50: Auf die Xenonlichtquelle normiertes solares Wirkungsgradspektrum

Die hier durchgeführten Messungen, weisen darauf hin, dass die Quantenausbeute dieser Reduktion zu kürzeren Wellenlängen hin kontinuierlich zunimmt. Aufgrund der geringen spektralen Auflösung der hier durchgeführten Messungen kann ein lokales Maximum jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Jedoch lieferten die Messungen für den untersuchten Bereich keine Hinweise auf ein lokales Maximum. Dies lässt weiterhin vermuten, dass es sich bei der Reduktion um einen unspezifischen Reaktionsmechanismus handelt.

## 5.7 Abhängigkeit von der Strahlungsintensität

Um den Einfluss der Strahlungsintensität zu untersuchen wurden in den Strahlengang bis zu 6 FEP-Folien mit einer Stärke von 0,5 mm eingebracht. In einem Vorversuch wurde die Transmission der FEP-Folie für den Spektralbereich von 285 nm bis 700 nm auf 90 +/- 1 % bestimmt. Die Messungen zum Einfluss der Lichtintensität wurden beispielhaft über der Probe OgW-Sp1 ohne Filter sowie mit unterschiedlichen Filtern durchgeführt.



**Abbildung 51: Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission von der Strahlungsintensität**

Die Abhängigkeit des lichtinduzierten Flusses vom Spektrum des eingestrahlteten Lichtes wurde unter Verwendung der zuvor beschriebenen optischen Filter durchgeführt. Die

---

Ergebnisse dieser Messungen wurden in gleicher Weise, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, zunächst um F-Hg<sub>therm</sub> und anschließend um die zeitabhängige Komponente korrigiert. Für jeden Einzelwert wurden mindestens vier Messungen durchgeführt. Die relative Standardabweichung betrug bei dieser Messreihe 1,8 + / - 1,2 %. Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß für diese Probe, dass die Hg-Emission eng mit der Strahlungsintensität korreliert ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gustin et al., die für HgS-haltige Böden eine enge Korrelation zwischen der Lichtintensität und dem lichtinduzierten Anstieg der Hg-Emission zeigen. Bei der Messreihe ohne Filter beträgt der mittlere Rückgang von F-Hg<sub>Licht</sub> 15,5 % pro FEP-Folie. Mit abnehmendem UV-Anteil sinkt der mittlere Rückgang auf 10 + / - 1 % pro Folie. Dies weist darauf hin dass die Transmission der FEP-Folie im UV-B Bereich etwas kleiner ist (~ 85 %), als im UV-A Bereich und im sichtbaren Bereich.

## 5.8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Kinetik der lichtinduzierten Hg-Emission

Die lichtinduzierte Hg-Emission hängt vom Hg-Gehalt der Probe, der Bodenfeuchtigkeit, der Strahlungsintensität und der Spektralverteilung des eingestrahlt Lichtes ab.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen eindeutig, dass die lichtinduzierte Hg-Emission auf einer photochemischen Reduktion divalenter Hg-Spezies an der Bodenoberfläche beruht. Hierfür spricht zum einen die spektrale Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission, die zeigt, dass energiereiche UV-Strahlung notwendig ist um das Hg freisetzen. Zum anderen zeigt dies, die Tatsache, dass während der Bestrahlungsexperimente zusätzliches Hg<sup>0</sup> gebildet wird, welches bei den nachfolgenden Dunkelphasen an die Kammerluft abgegeben wird.

Die Konzentrationsabhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission lässt sich ebenso wie die Konzentrationsabhängigkeit der thermisch kontrollierten Emission durch eine ln/ln Beziehung ausdrücken, wobei sich hier eine deutlich schlechtere Korrelation mit dem Hg-Gehalt der Proben ergibt ( $R^2 = 0,9016$ ,  $n = 14$ )

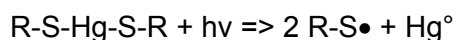
Die lichtinduzierte Hg-Emission folgt einer Freisetzungskinetik erster oder höherer Ordnung. Unter den Laborbedingungen ergab sich für den lichtinduzierten Hg-Fluss eine Halbwertszeit von 20 – 140 h. Diese liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die von Xiao et al. (1991) gefundene Halbwertszeit für die Photolyse eines aquatischen Hg-Fulvinsäurekomplexes. Die Halbwertszeit kann unter natürlichen Bedingungen in

---

Abhängigkeit von den Lichtverhältnissen und den Bodeneigenschaften noch kürzer ausfallen. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die lichtinduzierte Hg-Emission unter natürlichen Bedingungen von der Nachlieferung photolytisch reduzierbarer Hg-Spezies an die Bodenoberfläche, d.h. der Deposition von Hg und dem Transport von Hg aus tieferen Bodenschichten, abhängt. Dies macht es unmöglich, die Bedeutung dieses Mechanismus unter natürlichen Bedingungen auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse zu beurteilen, so dass hier weiterer Klärungsbedarf besteht. Hierzu bietet sich eine Kombination von Labor- und Freilandexperimenten an, mit denen das Langzeitverhalten der lichtinduzierten Hg-Emission aufgeklärt werden kann.

Die Bodenfeuchtigkeit hatte bei diesen Experimenten einen erheblichen Einfluss auf die lichtinduzierte Hg-Emission. Da dieser Punkt hier nicht systematisch untersucht werden konnte, lässt sich der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit zu diesem Zeitpunkt nicht quantifizieren. Der Einfluss der atmosphärischen Transferparameter auf die lichtinduzierte Hg-Emission konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden, so dass hier weiterer Forschungsbedarf besteht.

Die mengenmäßig wichtigsten Hg(II)-Verbindungen, in den untersuchten Proben, sind wie bereits ausgeführt, Hg-Huminstoffkomplexe. Die einzigen definierten Hg-Verbindungen, die photochemisch reduziert werden können sind HgS, Hg(OH)<sub>2</sub>. Diese Verbindungen sollten, in den untersuchten Proben nicht oder zumindest nicht in nennenswerten Mengen auftreten, so dass für eine photochemisch induzierte Reduktion, die Reduktion von Hg-Huminstoffkomplexen der wahrscheinlichste Reaktionsweg ist. Die photochemische Reduktion von Hg(II) konnte in einer Vielzahl von Laborexperimenten nachgewiesen werden, ohne dass der Mechanismus bisher im Einzelnen aufgeklärt werden konnte (Vgl. Kapitel 2.2.3.1). Unter der Annahme, dass das Hg über ein Schwefelatom an den Huminstoff gebunden ist, ist folgende Reaktion denkbar:



Die radikalischen Schwefelgruppen können anschließend Schwefelbrückenbindungen ausbilden oder unter Elektronenumlagerung und Anlagerung eines Protons zu Schwefelwasserstoffgruppen weiterreagieren. Wenn die Hg-Huminstoffbindung, wie angenommen über ein Schwefelatom erfolgt, sollte sich der Komplex photochemisch ähnlich verhalten, wie das HgS, wobei der organische Rest jedoch als Chromophor wirken kann. Da Huminstoffe über ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme verfügen, kann die photochemische Reaktion auch an einer anderen Stelle im HS-Molekül ablaufen und die Reduktion des Hg nach Elektronenumlagerung im HS-Molekül erfolgen. Ferner besteht

---

noch die Möglichkeit, dass die photochemische Reaktion nur zu einer Spaltung der Bindung führt und die Reduktion erst in einem zweiten Schritt stattfindet.

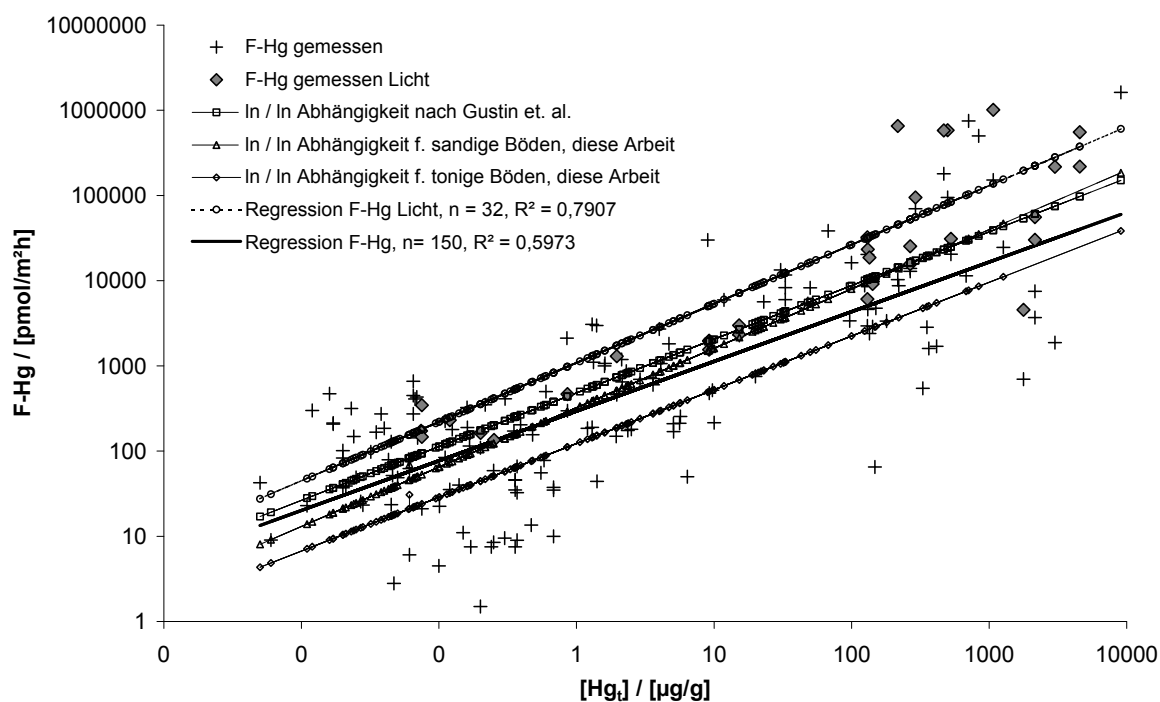
## 6 Zusammenfassung aus Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kinetik der Hg-Emission aus Böden und die Bedeutung der nach heutigem Wissenstand relevanten Umweltparameter, i.e. der Hg-Substratkonzentration, der Bodentemperatur, der Bodenfeuchtigkeit, der Lichteinstrahlung und der atmosphärischen Turbulenz, aufzuklären. Hierfür wurde ein Laborflusssystem entwickelt und aufgebaut, mit dem sich der Einfluss dieser Parameter auf die Hg-Emission unter kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen im Labor untersuchen ließ. Mit dieser Arbeit wird die erste systematische Untersuchung aller nach heutigem Wissensstand relevanten Umweltparameter vorgelegt, bei der auch die gegenseitige Wechselwirkung der einzelnen Parameter erfasst und eingehend untersucht werden konnte.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Emission von Hg aus Böden durch zwei unterschiedliche Mechanismen, einen thermischen und einen lichtinduzierten, kontrolliert wird.

Die thermisch kontrollierte Emission folgt einer Kinetik quasi nullter Ordnung. Der Mechanismus lässt sich durch ein klassisches Phasengleichgewicht des  $\text{Hg}^0$  zwischen der Bodenmatrix und der Gasphase beschreiben, wobei sich die Bodenfeuchtigkeit über den die Bodenmatrix umschließenden Wasserfilm auf die Kinetik der Phasenreaktion auswirkt und als Filmwiderstand aufgefasst werden kann. Der Einfluss der Bodenfeuchtigkeit lässt sich über die Wasserspannung erklären. Sie wirkt sich über die Schichtdicke des Wasserfilms und die Oberflächenspannung auf die Geschwindigkeit der Phasenreaktion und die Lage des Phasengleichgewichtes aus. Der zweite Freisetzungsmechanismus basiert auf einer photochemischen Reduktion von  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^0$  gefolgt von dessen Emission in die Atmosphäre. Der wahrscheinlichste Mechanismus ist dabei die unspezifische Reduktion eines Hg-Huminstoffkomplexes. Die lichtinduzierte Hg-Emission ist im Gegensatz zur thermischen Hg-Emission grundsätzlich auf freie d.h. offene Böden beschränkt und ist daher in erster Linie in semiariden und ariden Klimazonen von Bedeutung. In gemäßigten Klimaten kann sie potentiell von Bedeutung sein, wenn landwirtschaftlich Böden genutzt während der Wintermonate offen liegen.

Angesichts der großen Variabilität der Hg-Emission in Abhängigkeit von den hier untersuchten Parametern erweist sich ein direkter Vergleich der hier gemessenen Emissionsflüsse mit den in der Literatur angegebenen als sehr schwierig, weil die hierzu benötigten Begleitparameter in der Literatur in der Regel nicht ausreichend dokumentiert sind, so dass letztlich nur ein Vergleich der Größenordnung der hier gemessenen Flüsse mit den in der Literatur angegebenen erfolgen kann. In Abbildung 52 wurden die in der Literatur gefundenen Hg-Emissionsdaten gegen die jeweilige Hg-Substratkonzentration aufgetragen. Berücksichtigt wurden hierbei mehr als 150 Messungen, die mit unterschiedlichen Methoden, in unterschiedlichen Klimazonen über einer Vielzahl verschiedener mineralischer Substrate durchgeführt wurden und einen Konzentrationsbereich von mehr als 6 Größenordnungen umfasst.



**Abbildung 52: Abhängigkeit der Hg-Emission von der Hg-Substratkonzentration Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten**

Die Hg-Emission zeigt die bereits bekannte ln/ln-Abhängigkeit:

$$F\text{-Hg} = \exp(0,5627[\text{Hg}_0] + 5,616), n = 150, R^2 = 0,5973$$

Diese Daten werden zum einen mit der von Gustin et al. (1999) gefundenen, und mit den in dieser Arbeit für sandige und für tonige Böden gefundenen Abhängigkeit der Hg

Emission von der Substratkonzentration verglichen. Zusätzlich wird die Konzentrationsabhängigkeit der Hg-Emission bei künstlicher Lichteinstrahlung (Gustin et al. 2002, und diese Arbeit) für den Vergleich herangezogen. Die Messungen von Gustin wurden unter vergleichbaren Strahlungsbedingungen, wie die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten bzw. berechneten Ausgleichsfunktionen.

**Tabelle 30: Ausgleichsfunktionen zur Beschreibung der In/In-Beziehung zwischen der Hg-Emission und dem Hg-Gehalt der Proben: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturangaben**

Ausgleichsfunktion Emissionsdaten aus der Literatur	$y = 0,5627x + 5,616$
Gustin et al. 2002	$y = 0,6302x + 6,1722$
diese Arbeit sandige Böden	$0,6961x + 5,7801$
diese Arbeit tonige Böden	$0,63x + 4,8122$
Ausgleichsfunktion Labormessungen unter Lichteinstrahlung	$y = 0,6941x + 6,5894$

Abgesehen von den bei Lichteinstrahlung unter Laborbedingungen gemessenen Flüssen fallen die verwendeten und berechneten Ausgleichsfunktionen in ein Intervall von 0,4 Größenordnungen. Dies ist angesichts eines Konzentrationsbereiches von mehr als 6 Größenordnungen und einer Streuung der Emissionsdaten um 2-3 Größenordnungen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Die hier gefundene Ausgleichsfunktion für sandige Böden fällt praktisch mit der von Gustin angegebenen zusammen. Die aus den Literaturdaten berechnete Ausgleichsfunktion liegt zwischen den beiden in dieser Arbeit gefundenen Ausgleichsfunktionen. Sie weist im Gegensatz zu den anderen Ausgleichsfunktionen eine etwas geringere Steigung auf. Dies liegt zumindest teilweise daran, dass, die bei niedrigen Hg-Substratkonzentrationen in der Literatur angegebenen Depositionsflüsse bei diesem Vergleich aufgrund der In/In Darstellung nicht berücksichtigt werden konnten. Die Ausgleichsfunktion für die Labormessungen unter Lichteinstrahlung weist über den gesamten Konzentrationsbereich praktisch die gleiche Steigung wie die anderen Ausgleichsfunktionen auf und deutet darauf hin, dass eine konstante Lichteinstrahlung (460  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , kein Filter) unabhängig von der Hg-Substratkonzentration zu einer Erhöhung der Hg-Emission um einen konstanten Faktor führt.



---

Zusammenfassend zeigt belegt dies die Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit mit den in der Literatur angegebenen Emissionsdaten. Die weitgehende Übereinstimmung der Ausgleichsfunktionen weist darauf hin, dass der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Hg Emission der gleiche Mechanismus zugrunde liegt, der wie hier gezeigt wurde, auf der Phasenreaktion des  $\text{Hg}^0$  beruht. Die hohe Variabilität der Emissionsdaten aus der Literatur um 2 – 3 Zehnerpotenzen weist auf einen erheblichen Einfluss weiterer Umweltgrößen hin. Dies unterstreicht noch einmal die Bedeutung eines umfassenden Verständnis der Umwelteinflüsse auf die Hg-Emission für eine realitätsnahe Quantifizierung dieses Prozesses. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss aller nach heutigem Wissensstand relevanter Umweltparameter auf die Hg-Emission untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in ein Modell eingeflossen, welches in Kombination mit Freilandmessungen einen wichtigen Beitrag zur Quantifizierung der Hg-Emission aus Böden auf lokaler, regionaler und globaler Ebene liefern kann. Jüngst publizierte Arbeiten anderer Gruppen haben gezeigt, dass Oberflächenoxidantien, d.h. die Deposition von Ozon, möglicherweise einen signifikanten Effekt auf die Emission von Hg aus Böden besitzen. Dieser Punkt ist bei weiteren Arbeiten zu berücksichtigen. Für eine vollständige Beschreibung der Hg-Emission aus terrestrischen Ökosystemen ist ein Verständnis des Einflusses der Vegetation von fundamentaler Bedeutung. Die Bedeutung dieses Emissionspfades wird in der Literatur nach wie vor kontrovers diskutiert und bedarf der dringenden Aufklärung. Ein zentrales Problem bei Freilandmessungen besteht darin, zwischen den einzelnen Emissionspfaden zu unterscheiden. Neben der Emission des Hg aus Böden und der potentiellen Emission über die Vegetation kann auch zuvor auf den Blattoberflächen deponiertes Hg wieder remittiert werden. Laborfluskkammern unter kontrollierten Bedingungen können auch bei der Klärung dieses Problems sehr hilfreich sein. Durch Kombination einer Flusskammer mit einer hydroponischen Kammer, d.h. einer Wurzelkammer mit einer Nährlösung, lässt sich das System Pflanze isoliert untersuchen. Unter Verwendung stabiler Quecksilberisotope, die in die Nährlösung dotiert werden, wäre es auch möglich, zwischen Quecksilber, welches nach Aufnahme durch die Wurzeln und Quecksilber welches nach vorheriger Deposition von der Blattoberfläche remittiert wird, zu unterscheiden.

## 7 Literaturverzeichnis

- Aastrup, M., Johnson, J., Bringmark, E., Bringmark, L., Iverfeldt, A. (1991): *Occurrence and transport of mercury within a small catchment area*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 155-167
- Adeljou, S.B., Dhindsa, H.S., Tandon, R. K. (1994): *Evaluation of some wet decomposition methods for mercury determination in biological and environmental materials by vapour atomic absorption spectroscopy*, Anal. Chim. Acta, 285, 359-364
- Alberts, J.J., Schindler, J. E., Miller, R.W., Nutter, D. E. (1974): *Elemental mercury evolution mediated by humic acid*, Science, 184, 895-897
- Allard, B., Arsenie, I. (1991): *Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system – an important process for the mercury cycle*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 457-464
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D.R.S., McQueen, D.J. (1994): *Sunlight-induces formation of dissolves gaseous mercury in lake waters*, Environmental Science and Technology, 28, 2366-2371
- Andersson, A. (1991): *Mercury in soils*, in: Nriagu, J.O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 79-112, Elsevier, North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford
- Atkins P.W. (2001) *Physikalische Chemie 3. Auflage*, VCH Weinheim
- Azzaria, L. M., Aftabi, A. (1991): *Stepwise thermal analysis technique for estimating mercury phases in soils and sediments*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 203-217
- Baeyens, W., Leermakers, M. (1996): *Particulate, dissolves and methylmercury budgets for the scheldt estuary (Belgium and the Netherlands)*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 285-301
- Baeyens, W., Leermakers, M., Dedeurwaerder, H., Lansens, P. (1991): *Modelization of the mercury fluxes at the air-sea interface*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 731-744

- 
- Baldi, F., Parati, F., Filippelli, M. (1995): *Dimethylmercury and dimethylmercury-sulfide of microbial origin in the biogeochemical cycle of Hg*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 805-815
- Bargagli, R. (1990): *Mercury emission in an abandoned mining area: assessment by epiphytic lichens*, in: Cheremisinoff, P.N. (ed.), *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, 613-640, Houston, Texas: Gulf Publishing Company
- Barkay, T., Liebert, C., Gillmann, M. (1989): ???, *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1196-1202
- Belliveau, B.H., Trevors, J.T. (1989): *Mercury Resistance and Detoxification in Bacteria*, *Appl. Organomet. Chem.*, 3, 283-294
- Bergan, T., Rhode, H. (2001): ???, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40, 191-212
- Berman, M., Bartha, R. (1986): *Levels of chemical versus biological methylation of mercury in sediments*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 401-404
- Biester, H., Hess, A., Müller, G. (1996): *Investigations on different mercury-phases in soils of a Hg-mining area by a temperature-controlled-pyrolysis technique*, in: Förstner, U., Salomons, W., Allen, R.V. (eds.), *Geochemical approaches for the environmental engineering of metals*, in press
- Biester, H., Müller, G. (1995): *Determinatio of Hg-phases in contaminated soils and sediments by solid phase Hg-pyrolysis*, *Proceedings of the 3rd International Conference of biogeochemistry of trace metals*,
- Biester, H., Müller, G., Schöler, H.F. (2002): *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants*, *The Science of the Total Environment*, 284, 191-203
- Biester, H., Scholz, C. (1997): *Determination of mercury binding forms in contaminated soils; mercury pyrolosis versus sequential extractions*, *Environmental Science and Technology*, 31, 233-239
- Bloom, N., Watras, C.J. (1989): *Observations of methylmercury in precipitation*, *The Science of the Total Environment*, 87/88, 199-207
- Bloom, N.S. (1994): *Influence of Analytical Conditions on the Observed "Reactive Mercury" Concentrations in natural freshwaters*, in: Watras, C.J. and Huckabee, J. W.

- 
- (eds.), *Mercury pollution: integration and syntheses*, 541-552, Lewis Publishers, Boca Raton
- Bloom, N.S., Crecelius, E.A. (1983): *Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels*, Mar. Chem., 14, 49-59
- Blume, H.P. (1984): *Organische Substanz*, in: Schachtschabel, P., Blume, H.P., Hartge, K.H. und Schwertmann, U. (eds.), *Lehrbuch der Bodenkunde*, 47-66, 11. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Bombach, G., Bombach, K., Klemm, W. (1994): *Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption*, Fresenius' Z. Anal. Chem., 350, 18-20
- Carpi, A., Lindberg, S. E. (1997): *Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge*, Environmental Science and Technology, 31, 2085-2091
- Carpi, A., Lindberg, S. E. (1998): *Application of a teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury fluxes: tests and results over background soils*, Atmospheric Environment, 32, 873-882
- Cerrati, G., Bernhard, M., Weber, J.H. (1992): *Model reactions for abiotic mercury (II) methylation: kinetics of methylation of mercury (II) by mono-, di-, and tri-methyltin in seawater*, Appl. Organomet. Chem., 6, 587-595
- Chau, Y.K., Wong, P.T.S. (1986): *Organic group VI elements in the environment*, in: Craig, P.J. (ed.), *Organometallic compounds in the environment*, 254-278, Longman, Harlow
- Clarkson, T.W. (1994): *The toxicology of mercury and its compounds*, in: Watras, C.J., Huckabee, J.W. (eds.), *Mercury pollution: integration and syntheses*, 631-641, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo
- Cobos, D.R., Baker, J.M., Nater, E.A. (2002): *Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes*, Atmospheric Environment, 36, 4309-4321
- Compeau, T.W., Bartha, R. (1985): *Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment*, Appl. Environ. Microbiol., 50, 406-408

- 
- Coquery, M. (1994): *Biogeochimie du mercure en milieu estuarien et cotier*, These de doctorat en oceanologie, meteorologie et environnement Universite P. et M. Curie, Paris, France
- Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J.M. (1996): *Mercury fluxes at the ocean margins*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 229-247, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Cossa, D., Martin, J.M., Sanjuan, J. (1994): *Dimethylmercury formation in the Alboran Sea*, Mar. Poll. Bull., 28, 381-384
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1985): *Anorganische Chemie Eine zusammenfassende Darstellung für fortgeschrittene*, VCH-Weinheim
- Craig, P. J. (1986): *Organometallic compounds in the environment*, Longman Harlow
- Craig, P.J., Moreton, P. A. (1984): *the role of sulphide in the formation of dimethyl mercury in river and estuary sediment*, Mar. Poll. Bull., 15, 406-408
- Daniels, R.S., Wigfield, D.C. (1989): *Cold vapor mercury atomic absorption spectrometry II. Acidic versus alkaline reduction*, The Science of the Total Environment, 89, 325-329
- Di Giulio, R.T., Ryan, E. A. (1987): *Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland*, Water, Air and Soil Pollution, 33, 205-219
- Dias, G., Schroeder, W. (2001): *Estimation of mercury emission from natural sources / processes in Canada*, TSRI Project #105 Final Report
- Dumarey, R., Dams, R. (1984): *Pyrolysis/ CVAAS for the determination of mercury in solid environmental samples*, Mikrochim. Acta, 3, 191-198
- Dyrssen, D., Wedborg, M. (1991): *The sulphur-mercur (II) system in natural water*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 507-519
- Ebinghaus, R., Kock, H., Hempel, M. (2000): *Determination of mercury in ambient air using highly time resolved online methods*, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, in press
- Ebinghaus, R., Kock, H.H., Jennings, S.G., McCartin, P., Orren, M.J. (1995): *Measurements of atmospheric mercury concentrations in Northwestern and Central Europe - comparison of experimental data and model results*, Atmospheric Environment, 29 (22), 3333-3344

- 
- Ebinghaus, R., Kock, H.H., Temme, C., Einax, J., Löwe, A., Richter, A., Burrows, J.P., Schroeder, W.H. (2002): *Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury*, Environmental Science and Technology, 36, 1238-1244
- Ebinghaus, R., Tripathi, R.M., Wallschläger, D., Lindberg, S.E. (1999): *Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales*, in: Ebinghaus et al. (eds.), *Mercury Contaminated Sites*, 1-50, Springer Verlag: New York
- Edner, H., Faris, G.W., Sunesson, A., Svamberg, S. (1989): *Atmospheric atomic mercury monitoring using differential absorption lidar techniques*, Applied Optics, 28, 921-930
- Edner, H., Fredriksson, K., Sunesson, A., Svamberg, S., Uneus, L., Wendt, W. (1987): *Mobile remote sensing system for environmental monitoring*, Applied Optics, 26, 4330-4338
- Elschenbroich, C., Salzer, A. (1988): *Quecksilberorganyle*, in: Elschenbroich, C., Salzer, A. (eds.), *Organometallchemie – Eine kurze Einführung*, 67-73, B.G. Teubner, Stuttgart
- Endo, T., Nakaya, S., Kimura, R. (1989): *Factors involved in absorption of organic mercury compounds from rat small intestine: comparative study with mercuric chloride in situ*, Pharmacol. Toxicol., 65, 128-135
- Engle, M.A., Gustin, M.S. (2002): *Scaling of atmospheric mercury emissions from three naturally enriched areas: Flowery Peak, Nevada; Peavine Peak, Nevada; and Long Valley Caldera, California*, The Science of the Total Environment, 290, 91-104
- Engle, M.A., Gustin, M.S., Zhang, H. (2001): *Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District north central Nevada, USA*, Atmospheric Environment, 35, 3987-3997
- Expert Panel on Atmospheric mercury processes (1994): *Mercury atmospheric processes: a synthesis report*, Worksh Proc, EPRI/TR-104214, Tampa, Florida, Sep 1994
- Fang, S.C. (1978): *Sorption and transformation of mercury vapor by dry soils*, Environmental Science and Technology, 12, 285-288
- Ferrara, H., Pickering, W.F. (1978): *The sorption of mercury species by clay minerals*. Water, Air, and Soil Pollution, 9, 23-31

- 
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Andersson, M. et al. (1998): *Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almaden Mining District Spain*, Atmospheric Environment, 32, 3897-3904
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Andersson, M., Edner, H., Ragnarson, P., Svamberg, S. (1997): *Mercury degassing rate from mineralized areas in the Mediterranean Basin*, Water, Air and Soil Pollution, 93, 59-66
- Ferrara, R., Mazzolai, B., M., Edner, Svanberg, S., Wallinder, E. (1998): *Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy*, The Science of the Total Environment, 213, 13-23
- Filippelli, M., Baldi, F. (1993): *Alkylation of ionic mercury to methylmercury and dimethylmercury by methylcobalamin: simultaneous determination by purge-and-trap GC in line with FTIR*, Appl. Organomet. Chem., 7, 487-493
- Fitzgerald, W. F., Mason, R.P. (1996): *The global mercury cycle: Oceanic and Anthropogenic Aspects*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 85-108, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Fitzgerald, W.F. (1995): *Is mercury increasing in the atmosphere? - the need for an atmospheric mercury network (AMNET)*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 245-254
- Fitzgerald, W.F. (1996): *Mercury emissions from volcanoes*,
- Fitzgerald, W.F. (1986): *Cycling of mercury between the atmosphere and oceans*, in: Buat-Ménard, P., (eds.), *The role of air-sea-exchange in geochemical cycling*, 363-408, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Fitzgerald, W.F. (1979): *Distribution of mercury in natural waters*, in: Nriagu, J.O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 161-173, Elsevier / North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., Vandal, G.M. (1991): *Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 745-767

- 
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., Vandal, G.M., Dulac, F. (1994): *Air-water cycling of mercury in lakes*, in: Watras, C.J. and Huckabee, J. W. (eds.), *Mercury pollution: intergration and syntheses*, 203-220, Lewis Publishers, Boca Raton
- Francesco, F.D., Ferrara, R., Mazzolai, B. (1998): *Two ways of using a chamber for mercury flux measurement: a simple mathematical approach*, *The Science of the Total Environment*, 213, 33-41
- Frimmel, F.H. (1981): *Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe III. Modellentwicklung und Gewässerbezug*, *Z. Wasser-Abwasser-Forschung*, 14, 7-10
- Frimmel, F.H., Gerwitz, J. (1983): *Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 316, 582-588
- Gambrell, R.P., Khalid, R.A., Patrick, W.H. (1980): *Chemical availability of mercury, lead and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions*, *Environmental Science and Technology*, 14, 431-436
- Gao, F., Yates, S.R. (1998): *Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: experimental results and implications for field application*, *Journal of Geophysical Research*, 103, 26115-26125
- Gao, F., Yates, S.R. (1998): *Simulation of enclosure-based methods for measuring gas emissions from soil to the atmosphere*, *Journal of Geophysical Research*, 103, 26127-26136
- Gao, F., Yates, S.R., Yates, M.V., Gan, J., Ernst, F.F. (1997): *Design, fabrication, and application of a dynamic chamber for measuring gas emissions from soils*, *Environmental Science and Technology*, 31, 148-153
- Gillis, A., Miller, D.R. (2000): *Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber*, *The Science of the Total Environment*, 260, 181-189
- Gillis, A., Miller, D.R. (2000): *Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface*, *The Science of the Total Environment*, 260, 191-200
- Gustin M., Rasmussen P., Edwards G., Schroeder W., Kemp J. (1999): *Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions*, *Journal of Geophysical Research*, 104D17, 21873-21878



- 
- Gustin M., Sexauer Maxey R.A., Rasmussen P., Biester H., Gustin M., Taylor G., Maxey R. (1997): *Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere*, Journal of Geophysical Research, 102, 3891-3898
- Gustin, M. (1998): *Mercury flux measurements: an intercomparison and assessment* EPRI Palo Alto CA, Report TR 111346
- Gustin, M.S., Biester, H., Christopher, Kim (2002): *Investigation of the light enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates*, Atmospheric Environment, 36, 3241-3254
- Gustin, M.S., Coolbaugh, M., Engle, M. (2000): *Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California. 25th International Conference on Heavy Metals in the Environment* Ann Arbor, MI
- Gustin, M.S., Coolbaugh, M., Engle, M., Fitzgerald, B., Nacht, D., Zehner, R., Sladek, C., Keislar, R., Rytuba, J., Lindberg, S.E., Zhang, H. (2000): *Atmospheric mercury emissions from mine waste. Assessing and Managing Mercury from Historic and Current Mining Activities* 28–30 November; San Francisco, California, USA
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Allan, M.A. (1999): *Preface to constraining mercury emissions from naturally enriched surfaces: assessment of methods and controlling parameters (mercury flux)*, Journal of Geophysical Research, 104, 21829-???
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Austin, K., Coolbaugh, M., Vette, A., Zhang, H. (2000): *Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets*, The Science of the Total Environment, 259, 61-71
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Marsik, F., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald-Hubble, C., Kemp, R., Kock, H., Leonard, T., London, J., Majewski, M., Owens, J., Pilote, M., Poissant, L., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Schroeder, W., Sommar, J., Turner, R., Vette, A., Walschlaeger, D., Xiao, Z., Montecinos, C., Zhang, H. (1999): *The Nevada STORMS project: measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces*, Journal of Geophysical Research, 104, 21831-21844
- Gustin, M.S., Maxey, R.A., Rasmussen, P., Biester, H. (1998): *Mechanisms influencing the volatile loss of mercury from soil. Measurements of toxic and related air pollutants* Air and Waste Management Association, 1–3 September, Cary, North Carolina, USA

- 
- Gustin, M.S., Taylor Jr., G.E., Leonard, T.L., Keislar, R.E. (1996): *Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites central western Nevada*, Environmental Science and Technology, 30, 2572-2579
- Haekel, W. (1982): *Untersuchungen zur Schwermetallbindung durch Huminstoffe in Ästuarien*, Dissertation Christian-Albrechts-Universität Kiel,
- Hakanson et al. (1988): *Mercury levels in walleye from Wisconsin Lakes of different water and sediment chemistry characteristics*, Wisconsin Department of Natural Resources, Madison, WI, Technical Bulletin, 163, 41,
- Hall, B. (1995): *The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 301-315
- Hanson, P.J., Lindberg, S.E., Tabberer, T.A., Owens, J.G., Kim, K.H. (1995): *Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 373-382
- Hatch, W.R., Ott, W.L. (1968): *Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic spectrophotometry*, Anal. Chem., 40, 2985-2087
- Hawkes, H., Williston, S. (1962): *Mercury vapor as a guide to lead-zinc-silver deposits*, Min. Cong. J., 48, 30-32
- Hellebust, J. A. (1974): *Extracellular Products*, in: Stewart, W. D. P., *Algal physiology and biochemistry*, 838-863, Blackwell Scientific Publications
- Henry, E.A., Dodge-Murphy, L.J., Bigham, G.N., Klein, S.M., Gilmour, C.C. (1995): *Total mercury and methylmercury mass balance in an alkaline, hypereutrophic urban lake (Onondaga Lake, NY)*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 509-518
- Hill, A.C. (1967): *A special purpose plant environmental chamber for air pollution studies*, Journal of the Air Pollution Control Association, 17, 743-???
- Hillel, D. (1982): *Introduction to Soil Physics* Academic Press, New York
- Hintelmann, H. (1993): *Speziesanalytik von organischen Quecksilberverbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade an kontaminierten Standorten*, Dissertation Universität Hamburg 1-231.,
- Hintelmann, H., Welbourn, P.M., Evans. R.D. (1995): *Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acids*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 1031-1034

- 
- Hisamitsu, H. et al. (1982): *Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment*, *The Science of the Total Environment*, 24, 133-142
- Hollemann, ???, Wiberg, ???. (1985): *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91-100 Aufl., de Gruyter, Berlin, New York*
- Holm, H.W., Cox, M.F. (1975): *Transformation of elemental mercury by bacteria*, *Appl. Microbiol.*, 29, 491-494
- Hultberg, H., Iverfeldt, A., Lee, Y.-H. (1994): *Methylmercury Input/Output and accumulation in Forested Catchments and Critical Loads for Lakes in Southwestern Sweden*, in: Watras, C.J. and Huckabee, J. W. (eds.), *Mercury pollution: intergration and syntheses*, 313-322, Lewis Publishers, Boca Raton
- Iverfeldt, A., Lindqvist, O. (1986): *Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase*, *Atmospheric Environment*, 20, 1567-1573
- Jacobs, L.A., Klein, S.M., Henry, E. A. (1995): *Mercury cycling in the water column of a seasonally anoxic urban lake (Onondaga Lake, NY.)*, *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 553-562
- Jenkins, O. (1939): *Outline geologic map of California showing quicksilver properties. California Division of Mines and Geology*, Economic Mineral Map of California, 391, State of California, Dept. of Natural Resources Division of Mines
- Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Iverfeldt, A. (1991): *Mercury in Swedish forest soils and waters – assessment of critical load*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 56, 267-281
- Jonasson, I.R., Boyle, R.W. (1972): *Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. Canadian Institute of Mining and Metallurgical Bulletin*, ???, 65, 32-39,
- Jones, G.J., Waite, T.D., Smith, J.D. (1985): ???, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 128, 1031-1036
- Kaiser, G., Tölg, G. (1980): *Mercury*, in: Hutzlnger, O. (ed.), *The handbook of environmental chemistry*, Springer, Berlin-Heidelberg 1980, Vol. 3, Teil A
- Kerndorff, H., Schnitzer, M. (1980): *Sorption of metals on humic acid*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1701-1708

- 
- Kim, J.P., Fitzgerald, W.F. (1986): *Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific ocean*, Science, 231, 1131-1133
- Kim, K.-H., Lindberg, S.E. (1995): *Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vaporphase mercury fluxes over soils*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 1059-1068
- Kim, K.-H., Lindberg, S.E., Meyers, T.P. (1995): *Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee*, Atmospheric Environment, 29, 267-282
- Klussman, R. (1993): *Soil gas and related methods for natural resource exploration*, Chichester, England, 483, John Wiley and Sons
- Kobayashi, T. (1987): *Oxidation of metallic mercury in aqueous solution by hydrogen peroxide and chlorine*, J. Jpn. Soc. Air Pollut., 22, 230-236
- Kothny, E. (1973): *The three-phase equilibrium of mercury in nature. Trace elements in the environment*, Symposium Sponsored by the Division of Water Air and Waste Chemistry at the 162nd meeting of the ACS, 49-80, Washington, DC, 15. September 1971
- Kupsch, H., Franke, K., Degering, D., Tröger, W., Butz, T. (1996): *Speciation of aquatic heavy metals in humic substances by Cd-111m/Hg-199m TDPAC*, Radiochim. Acta,
- Lamborg, C.H, Fitzgerald, W.F., O'Donnell, J., Torgersen, T. (2002): *A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1105-1118
- Landa, E.R. (1978): *The retention of metallic mercury vapor by soils*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 1407-1411
- Lantzy R., Mackenzie, F. (1979): *Atmospheric trace metals: global cycles and relevance to geochemical exploration*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 511-525
- Lechler, P.J. (1999): *Studies on the sorption of elemental Hg vapor by dry soils, ???*
- Lechler, P.J. (1999): *Modern mercury contamination from historic amalgamation milling of silver-gold ores in the Carson River, Nevada and Jordan Creek, Idaho: importance of speciation analysis in understanding the source, mobility, and fate of polluted materials*, in: Eblnhaus, R., Turner, R.R., de Lacerda, L.D., Vasiliev, O., Salomons, W. (eds.),

---

*Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation*, pp 538, Springer, Berlin

Lee, X., Benoit, G., Hu, X. (2000): *Total gaseous mercury concentration and flux over a coastal saltmarsh vegetation in Connecticut, USA*, Atmospheric Environment,

Lindberg, S.E. (1996): *Forests and the Global Biogeochemical Cycle of Mercury: The Importance of Understanding Air/vegetation Exchange Processes*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 359-380

Lindberg, S.E., Andren, A. W., Harriss, R. C. (1975): *Geochemistry of mercury in the estuarine environment*, in: Cronin, L.E. (ed.), *Estuarine research I: Chemistry, biology and the estuarine system*, 64-107, Academic Press, Inc., New York, San Francisco, London

Lindberg, S.E., Hanson, P.J., Meyers, T.P., Kim, K.-H. (1998): *Air/surface exchange of mercury vapor over forests - the need for a reassessment of continental biogenic emissions*, Atmospheric Environment, 3 (5), 895-908

Lindberg, S.E., Jackson, D.R., Huckabee, J.W., Jansen, S.A., Levin, M.J. and Lund, J.R. (1979): *Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almaden mine*, Journal of Environmental Quality, 8, 572-578

Lindberg, S.E., Kim, K.-H., Meyers, T.P., Owens, J.G. (1995): *Micrometeorological gradient approach for quantifying air/ surface exchange of mercury vapor: tests over contaminated soils*, Environmental Science and Technology, 29, 126-135

Lindberg, S.E., Meyers, T.P., J. Munthe. (1996): *Evasion of mercury vapor from the surface of a recently limed acid forest lake in Sweden*, Water, Air and Soil Pollution, 85, 2265-2270

Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Taylor Jr., G.E., Turner, R.R., Schroeder, W.H. (1992): *Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest: results of modelling and gradient approaches*, Journal of Geophysical Research, 97, 2519-2528

Lindberg, S.E., Owens, J.G., Stratton, W.J. (1994): *Application of throughfall methods to estimate dry deposition of mercury*, in: Watras,d.J., Huckabee, J.W. (eds.), *Mercury pollution: integration and syntheses*, 261-271, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo

- 
- Lindberg, S.E., Price, J.L. (1999): *Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: a short-term measurement study in Florida*, Journal of Air and Waste Management Association, 49, 520-532
- Lindberg, S.E., Stratton, W.J. (1998): *Atmospheric mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air*, Environmental Science and Technology, 32, 49-57
- Lindberg, S.E., Zhang, H., Gustin, M., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H.H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschlager, D., Xiao, Z. (1999): *Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation*, Journal of Geophysical Research, 104, 21879-21888
- Lindberg, S.E., Zhang, H., Vette, A.F., Gustin, M.S., Barnett, M.O., Kuiken, T. (2002): *Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: II. Effect of flushing flow rate and verification of a two resistance exchange interface simulation model*, Atmospheric Environment, 36, 847-859
- Lindqvist O. (1985): *Atmospheric mercury - a review*, Tellus, 37B, 136-159
- Lindqvist, O., Johansson, K., Astrup, A., Anderson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Iverfeldt, A., Meili, M., Timm, B. (1991): *Mercury in the Swedish environment: recent research on causes consequences and corrective methods*, Water, Air and Soil Pollution, 55, 1-261
- Liss, P.S. (1983): *Gas transfer: experiments and geochemical implications*, in: Liss, P.S., Slinn, W.G.N. (eds.), *Air-sea-exchange of gases and particles*, 241-298, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster
- Lövgren, L., Sjöberg, S. (1989): *Equilibrium approaches to natural water systems – 7. Complexation reactions of copper (II), cadmium (II) and mercury (II) with dissolved organic matter in a concentrated bog-water*, Water Res., 23, 327-332
- Magos, L. (1971): *Selective atomic-absorption determination of inorganic mercury and methylmercury in undigested biological samples*, Analyst, 96, 847-853
- Mague, T. H., Friberg, E., Hughes, D. J., Morris, I. (1980): *Extracellular release of carbon by marine phytoplankton; a physiological approach*, Limnol. Oceanogr., 25, 262-279

- 
- Marowsky, G., Wedepohl, K. (1971): *General trends in the behavior of Cd Hg Tl and Bi in some major rock forming processes*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1255-1267
- Mason, G., Arndt, R. (1996): *Mineral resources data system. USGS\_ Digital Data Series DDS-0020*, available on CD
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. (1996): *Sources, Sinks, and Biogeochemical Cycling of Mercury in the Ocean*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 229-247, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. (1991): *Mercury speciation in open oceans waters*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 779-789
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. (1993): *The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean*, *Deep-Sea Res.*, 40, 1897-1924
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M. (1994): *The biochemical cycling of Mercury: Anthropogenic influences*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3191-3198
- Mason, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F. (1995): *The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters*, *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 775-787
- Mason, R.P., O'Donnell, J., Fitzgerald, W.F. (1994): *Elemental mercury cycling within the mixed layer of the equatorial Pacific Ocean*, in: Watras, C.J. and Huckabee, J.W. (eds.), *Mercury pollution: integration and synthesis*, 83-97, Lewis Publishers, Boca Raton
- Mason, R.P., Reinfelder, J.R., Morel, F.M.M. (1995): *Bioaccumulation of mercury and methylmercury*, *Water, Air, and Soil Pollution*, 80, 915-921
- Mason, R.P., Rolffhus, K.R., Fitzgerald, W.F. (1995): *Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the North Atlantic*, *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 665-677
- Mason, R.P., Lawson, N.M, Sheu, G.-R. (2001): *Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air –sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters*, *Deep-Sea Research II*, 48, 2829-2853
- Matthews, T.G. (1987): *Environmental chamber test methodology for characterizing organic vapors from solid emission sources*, *Atmospheric Environment*, 21, 321-329

- 
- Matthiesen, A. (1996): *Reduction of mercury-ions by humic substances: Kinetic and quantitative aspects*, in: *Mercury as Global Pollutant*, 205-205
- McCarthy, J. (1972): *Mercury vapor and other volatile components in the air as guides to ore deposits*, *J. Geochem. Explor.*, 1, 143-162
- Meili, M. (1991): *The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle – towards a mechanistic model for the boreal forest zone*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 333-347
- Meili, M. (2002): *persönliche Mitteilung*
- Meili, M., Iverfeldt, K., Hakanson, L. (1991): *Mercury in the surface water of Swedish forest lakes – concentrations, speciation and controlling factors*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 439-453
- Meyers, T.P., Hall, M.E., Lindberg, S.E., Kim, K.-H. (1996): *Use of the modified Bowen-ratio technique to measure fluxes of trace gases*, *Atmospheric Environment*, 30, 3321-3329
- Mierle, G., Ingram, R. (1991): *The role of humic substances in the mobilization of mercury*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 349-357
- Morita, H., Sugimoto, M., Shimomura, S. (1990): *Selective determination of inorganic and total mercury by cold vapor fluorescence spectroscopy coupled with flow injection analysis*, *Anal. Sci.*, 6, 91-95
- Munthe, J. (1991): *The Redox Cycling of Mercury in the Atmosphere*, Thesis, Department Inorganic Chemistry Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Göteborg, Sweden
- Munthe, J., Xiao, Z.F., Lindqvist, O. (1991): *The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 621-630
- Nriagu J. (1989): *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals*, *Nature*, 338, 47-49
- Nriagu J., Becker, C. (2003): *Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories*, *The Science of the Total Environment*, 304, 3-12



- 
- Nriagu, J.O. (1979): *Production and uses of mercury*, in: Nriagu, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 23-40, Elsevier, North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. (1988): *Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soil by trace metals*, *Nature*, 333, 134-139
- Oda, C.E., Ingle, J.D. (1981): *Continuous flow cold vapor atomic absorption determination of mercury*, *Anal. Chem.*, 53, 2030-2033
- Okouchi, S., Sasaki, S. (1985): *The 1-octanol/water partition coefficient of mercury*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3401-3402
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Steenhuisen, F., Wilson, S. (2003): *Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury*, *Atmospheric Environment*, 34 (suppl.), 1, 109-117
- Pai, P., Heisler, S., Joshi, A. (1998): *An emissions inventory for regional atmospheric modeling of mercury*, *Water, Air and Soil Pollution*, 101, 298-308
- Paquette, K., Helz, G. (1995): *Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciation in sulfidic waters*, *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 1053-1056
- Pearson, R.G. (1963): *Hard and soft acids and bases*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539
- Pennington, J.W (1959): *Mercury: a materials survey*, *Circ*, 92, 7941-???, US Bureau, Mines
- Perkins, D.J. (1953): *A study of the effect of amino acid structure on the stabilities of the complexes formed with metals of group II of the periodic classification*, *Biochem. J.*, 55, 649-652
- Petersen, G. (1992): *Numerische Modellierung des Transports und der chemischen Umwandlung von Quecksilber über Europa*, *Dissertation Universität Hamburg*, 1-153
- Peterson, G., Iverfeldt, A., Munthe J. (1995): *Atmospheric mercury species over central and northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the Nordic air and precipitation network for 1987 and 1988*, *Atmospheric Environment*, 29, 1230-1235
- Pierce, A.P., Botbol, J.M., Learned, R.E. (1970): *Mercury content of rocks, soils, and stream sediments*, *Mercury in the Environment*, 713, p. 67, U.S. Geological Survey Professional Paper

- 
- Ping, L., Dasgupta, P.K. (1989): *Determination of total mercury in water and urine by a gold film sensor following Fenton's reagent digestion*, Anal. Chem., 61, 1230-1235
- Pleijl, K., Munthe, J. (1995): *Modelling the atmospheric chemistry of mercury*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 317-324
- Poissant, L., Casimir, A. (1998): *Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites*, Atmospheric Environment, 32, 883-893
- Poissant, L., Pilote, M., Casimir, A. (1999): *Mercury flux measurements in a naturally enriched area: correlation with environmental conditions during the Nevada study and tests of the release of mercury from soils (STORMS)+C165*, Journal of Geophysical Research, 104, 21845-21857
- Porcella D., Chu M., Allan M.A. (1995): *Inventory of North American mercury emissions to the atmosphere*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 359-380, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Porcella, D.B. (1994): *Mercury in the environment: biogeochemistry*, in: Watras, D.J. and Huckabee, J.W. (eds.), *Mercury pollution: integration and synthesis*, 3-19, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo
- Porcella, D.B. (1995): *The atmospheric mercury pool*, *Proceedings 1995*, Canadian Mercury network workshop, York University, Toronto, Ontario, Canada
- Puk, R., Weber, J.H. (1994): *Critical review of analytical methods for determination of inorganic mercury and methylmercury compounds*, Appl. Organomet. Chem., 8, 293-302
- Rabenstein, D.L. (1978): *The aqueous solution chemistry of methylmercury and its complexes*, Accounts Chem. Res., 11, 100-107
- Rasmussen, P., Edwards, G., Kemp, J., Fitzgerald-Hubble, C., Schroeder, W. (1998): *Towards an improved natural sources inventory for mercury*, Met Environ: Int Symp: Metallur Soc Can \_ . Inst Min Metall Pet CIM, 1-8,
- Rasmussen, P.E. (1994): *Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas*, Environmental Science and Technology, 28, 2233-2241

- 
- Rasmussen, P.E., Edwards, G., Kemp, J., Fitzgerald-Hubble, C., Schroeder, W.H. (1998): *Towards an improved natural sources inventory for mercury*, Met Env.International Symposium: Met. Soc. Can. Inst. Min. Met. PET (CIM),, 1-8
- Rasmussen, P.E., Edwards, G.C., Kemp, J.R., Fitzgerald-Hubble, C.R., Schroeder, W.H. (1998): *Towards an improved Natural sources inventory for mercury*, in: Skeaff, J. (ed.), *Proceedings of the Metals in the Environment: An International Symposium*, 74-82
- Rasmussen, P.E. (1994): *Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas*, Environmental Science and Technology, 28, 2233-2241
- Richter-Politz, I., Geilhufe, C. und Sela, J. (1995): *Über die Löslichkeit von metallischem Quecksilber in Wasser*, TerraTech, 2, 26-29
- Rocha, J.C., Sargentini, E., Jr., Zara, L.F., Rosa, A.H., dos Santos, A., Burba, P. (2003): *Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur)*, Talanta,, 61, 699-707
- Roettgers, R. (2003): *persönliche Mitteilung*
- Roffman, A., Macoskey, K., Shervill, R.P. (1995): *Assessing the effect of mercury emissions from contaminated soil at natural gas gate stations*, Journal of Applied Meteorology, 34, 594-601
- Rowland, I.R., Davies, M.J., Grasso, P. (1977): *Volatilisation of methylmercuric chloride by hydrogen sulphide*, Nature (London), 265, 718-719
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. (1992) *Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage*, Enke, Stuttgart
- Schlichting, E., Blume, H.-P., (1989): *Bodenkundliches Praktikum, 2. Auflage*, Parey, Hamburg
- Schlüter, K. (2000): *Review: evaporation of mercury from soils. An integration of current knowledge*, Environmental Geology,, 39, 249-271
- Scholtz, M.T., Van Heyst, B.J., Schroeder, W.H. (2003): *Modelling of mercury emissions from background soils*, The Science of the Total Environment, 304, 185-207

- 
- Schroeder, W. H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D., Schaedlich, F. (1995): *International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 611-620
- Schroeder, W. H., Lamborg, C., Schneeberger, D., Fitzgerald, W.F., Srivastava, B. (1995): *Comparison of a manual method and an automated analyzer for determining total gaseous mercury in ambient air*, in: Wilken, R.D., Förstner, U. and Knöchel, A. (eds.), 2,57-60, Proc. 10th Int. Conf. Heavy Met. Environ., Hamburg, 18.-22. september 1995
- Schroeder, W.H., Anlauf, K.G., Barrie, L.A., Steffen, A., Lu, J.Y. (1999): *Proceedings of EUROTRAC-2 Symposium 1998, Vol.2*, in: Borrell, P.M., Borrell, P. (eds.), ???, 358-362, WITPress: Southampton, U.K.
- Schroeder, W.H., Jackson, R.A. (1985): *An instrumental analytical technique for speciation of atmospheric mercury*, Int. J. Environ. Anal. Chem., 22, 1-18
- Schroeder, W.H., Munthe, J. (1998): *Atmospheric mercury an overview*, Atmospheric Environment, 32, 809-822
- Schroeder, W.H., Munthe, J., Lindqvist, O. (1989): *Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment*, Water, Air and Soil Pollution, 48, 337-347
- Schroeder, W.H.; Barrie, L.A. (1998): *IGACTivities*, Newsletter of the International Global Atmospheric Chemistry Project,, 14, 7-8
- Schuster, E. (1991): *The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on Complexation and Adsorption Processes*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 667-680
- Seinfeld, J.H. (1986): *Atmospheric chemistry an physics of air pollution*, John Wiley, Sons, New York
- Siegel, S.M., Siegel, B.Z. (1988): *Temperature determinants of plant-soil-air mercury relationships*, Water, Air and Soil Pollution, 0, 3-8
- Siegel, S.M., Siegel, B.Z., Puerner, N., Speitel, T., Thorarinsson, F. (1987): *Water and soil biotic relations in mercury distribution*, Water, Air and Soil Pollution, 9-18
- Silver, S., Misra, T.K. (1988): *Plasmid-Deviated Heavy Metal Resistance*, Annu. Rev. Microbiol., 42, 717-743
- Skogerboe, R.K., Wilson, S.A. (1981): *Reduction of ionic species by fulvic acid*, Anal. Chem., 53, 228-232

- 
- Slemr, F. (1996): *Trends in Atmospheric Mercury Concentrations over the Atlantic Ocean and the Wank Summit, and the resulting Constraints on the Budget of Atmospheric Mercury*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 33-84, NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Slemr, F., Brunke, E.-G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., Berg, T. (2003): *Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977*, submitted to *Geophys. Res. Lett.*,
- Slemr, F., Brunke, E.G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schrpeder, W., Steffen, A., Berg, T. (2003): *Worldwide trend in atmospheric mercury since 1977*, *Geophysical Research Letters*, 30 (10), 1516, doi:10.1029/2003GL016954, 23-1-23-4
- Sommar, J., Gardfeldt, K., Stromberg, D., Feng, X. (2001): *A kinetic study of the gasphase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury*, *Atmospheric Environment*, 35, 3049-3054
- Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M. (1996): *Environmental distribution and transformation of mercury compounds*, *Crit. Rev. in Environmental Sci. and Technology*, 2 (1), 1-43
- Steubing, ??? (1997): ???, Diplomarbeit Universität Lüneburg
- Stoffers, P., Hannington, M., Wright, I., Herzig, P., de Ronde, C. (1999): *Elemental mercury at submarine hydrothermal vents in the Bay of Plenty, Taupo volcanic zone, New Zealand*, *Geology*, 0, 931-934
- Strömberg, D., Strömberg, A., Wahlgre, U. (1991): *Relativistic quantum calculations on some mercury sulfide molecules*, *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 681-696
- Szakacs, O., Lasztity, A., Horvath, Z.S. (1980): *Breakdown of organic mercury compounds by hydrochloride acid-permanganate or bromine monochloride solution for the determination of mercury by cold vapor atomic spectroscopy*, *Anal. Chim.*, 121, 219-224
- Takana, H., Kouno, M., Morita, H., Okamoto, K., Shimomura, S. (1992): *Determination of mercury by flow injection-atomic fluorescence spectrometry using chromium (II) reduction-cold vapor generation*, *Anal. Sci.*, 8, 857-861

- 
- Temme, C. (2003): *Reaktionen des Quecksilbers und seiner Spezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland
- Temme, C., Einax, J.W., Ebinghaus, R., Schroeder, W.H. (2003): *Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during Polar Summer*, Environmental Science and Technology, 37, 22-31
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, A.R (2000): *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*, Pure Appl. Chem., 72, 1453-1470
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Anal. Chem., 51, 844-851
- Tesuka, T., Tonomura, K. (1978): *Purification and Properties of a second Enzyme Catalyzing the Splitting of Carbon-Mercury Linkages from Mercury Resistant Pseudomonas*, J. Bacteriol., 135, 138-143
- Thayer, J.S. (1988): *Organometallic chemistry – an overview, 1-161*, VCH, Weinheim
- Thibodeaux, L.J. (1996): *Environmental Chemodynamics, 2nd Edition*. Wiley New York
- Toropova, V.F. (1954): ???, Zh Obshch. Khim., 24, 423-?
- Turekian, K, Wedepohl K. (1961): *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*, Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175-192
- van Bavel, C.H.M. (1952): *Gaseous diffusion and porosity in porous media*, Soil Science, 73, 91-104
- Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Rolfhus, K.R., Lamburg, C.H. (1995): *Modeling the elemental mercury cycle in Pallettee Lake, Wisconsin, USA*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 529-538
- Varenkamp, J. (1983): *Hg anomalies in soils: a geochemical exploration method for geothermal areas*, Geothermics, 12, 29-47
- Varenkamp, J., Buseck, P. (1986): *Global mercury flux from volcanic and geothermal processes*, Applied Geochemistry, 1, 65-73

- 
- Wallschläger, D. (1996): *Speziesanalytische Untersuchungen zur Abschätzung des Remobilisierungspotentials von Quecksilber aus kontaminierten Elbauen*, Ph.D. thesis, University of Bremen and GKSS Research Center, Geesthacht
- Wallschlagler, D., Kock, H.H., Schroeder, W.H., Lindberg, S.E., Ebinghaus, R., Wilken, R.D. (2000): *Mechanism and significance of mercury volatilisation from contaminated flood plains of the German river Elbe*, Atmospheric Environment, 34, 3745-3755
- Wallschlagler, D., Turner, R.R., London, J., Ebinghaus, R., Kock, H.H., Sommar, J., Xiao, Z. (1999): *Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers*, Journal of Geophysical Research, 104, 21859-21871
- Wang, J.S., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, U.T. (1991): *Kinetics of the desorption of mercury from selected freshwater sediments as influenced by chloride*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 533-542
- Wasik, S.P. (1978): *Partition of organoelements in octanol/water/air systems*, in: American Chemical Society (ed.), *Organometals and organometalloids: occurrence and fate in the environment*, 82, 82,314-326, ACS Symp. Ser. ; American Chemical Society
- Watras, C.J., Morrison, K.A., Back, R.C. (1996): *Mass balance studies of mercury and methylmercury in small temperate/boreal lakes of the Northern hemisphere*, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, in press
- Watson, W. (1979): *Economic considerations in controlling mercury pollution*, in: Nriagu, J.O. (ed.), *Biogeochemistry of mercury in the environment*, 41-77, Amsterdam: Elsevier
- Weast, R.C. (1982): *Handbook of chemistry and physics*, C-703-C-705, 63. Auflage, CRC Press Boca Raton
- Wedepohl, K. (1995): *The composition of continental crust*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 1217-1232
- Williston, S. (1964): *The mercury halo method of exploration*, Eng. Min. J., 65, 98-101
- Windmüller, C.C., Wilken, R.D., Jardim, W.F. (1996): *Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis*, Water, Air and Soil Pollution, 90, 1-18
- Xiao, Z.F., Munthe, J., Schroeder, W.H., Lindqvist, O. (1991): *Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden*, Tellus, 43B, 267-279

- Xiao, Z.F., Strömberg, D., Lindqvist, O. (1995): *Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution*, Water, Air and Soil Pollution, 80, 789-798
- Xu, H., Allard, B., (1991): *Effects of a Fulvic Acid on the Speciation and Mobility of Mercury in Aqueous Solutions*, Water, Air and Soil Pollution, 56, 709-718
- Yarwood, G., Niki, H. (1990): *A critical review of available information on transformation pathways for mercury species in the atmospheric environment* 1-91, York University, Centre for Atmospheric Chemistry, North York, Ontario, Canada
- Zhang, H., Lindberg, S.E. (1999): *Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model*, Journal of Geophysical Research, 104, 21889-21896
- Zhang, H., Lindberg, S.E., Barnett, M.O., Vette, A.F., Gustin, M.S. (2002): *Dynamic fluxchamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: I simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model*, Atmospheric Environment, 35, 835-846
- Zhang, H., Lindberg, S.E., Marsik, F.J., Keeler, G.J. (2001): *Mercury air/soil exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon River watershed in the Michigan Upper Peninsula*, Water, Air and Soil Pollution, 126, 151-169



## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungen und Formelzeichen

#### **Abkürzungen**

TGM	Total gaseous mercury gesamtes gasförmiges Quecksilber
DMM	Dimethylquecksilber
Hg°	elementares Quecksilber
Hg <sub>vol</sub>	volatile Quecksilberfraktion im Boden
Hg <sub>t</sub>	Gesamtquecksilber im Boden
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
AAS	Atomabsorbtionsspektrometrie
t	Tonnen
a	Jahr
h	Stunde
s	Sekunde
MBR	Modified Bowen Ratio
NIST	National Institute of Standards Hersteller von Normalen und Referenzmaterialien
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure analysis
TDPAC	time differential pertubated angular correlation spectroscopy

#### **Variablen**

<b>Variable</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
[A]	mol/m <sup>3</sup>	Konzentration des Stoffes A
[Hg°]	pmol/m <sup>3</sup>	Hg°-Konzentration
A	m <sup>2</sup>	Fläche
a, b, c, x, y	-	Variablen
c	mol/m <sup>3</sup> , pmol/m <sup>3</sup>	Konzentration
D	m <sup>2</sup> /h	Diffusionskoeffizient

---

dc	pmol/m <sup>3</sup>	Konzentrationsdifferenz
$\varepsilon$	V / V	volumetrischer Luftgehalt des Bodens
E <sub>a</sub>	kJ/mol	Aktivierungsenergie
E <sub>as</sub>	kJ/mol	scheinbare Aktivierungsenergie
E <sub>p</sub>	μmol/m <sup>2</sup> s	empfangene Photonenstrahlungsstärke
E <sub>Pλ</sub>	μmol/m <sup>2</sup> s	Spektrale Photonenbestrahlungsstärke
F	pmol/m <sup>2</sup> h	Fluss
F	pmol/m <sup>2</sup> h	Phasenfluss
h	m/h	Leitfähigkeit
h	h	Stunde
k	-	Geschwindigkeitskonstante
L	m	Rauhigkeitslänge
$\lambda$	Mn/m	Oberflächenspannung
$\lambda$	nm	Wellenlänge
m	g	Masse
n	mol, pmol	Stoffmenge
p	Pa, hPa, bar	Druck
pF	hPa, -log hPa	Wasserspannung
pv	-	Porenvolumen
$\theta$	V / V	volumetrischer Wassergehalt
Q	m <sup>3</sup> /h	Gasflussrate
Q <sub>a</sub>	m <sup>3</sup> /h m <sup>2</sup>	Auf die Grundfläche normierte Gasflussrate
r	m	Radius
R	h/m	Widerstand
R	kJ /K mol	Gaskonstante
Re	-	Reynoldszahl
S	m <sup>2</sup>	Querschnitt der Kammer
Sc	-	Schmidtsche Zahl
$\tau$	-	Tortosität des Porensystems
T	K, °C	Temperatur
t	h	Zeit
V	m <sup>3</sup>	Volumen
v	m/h	Geschwindigkeit

---

$\nu$	$10^{-3} \text{ kg/ms}$	kinematische Viskosität
$\nu_c$	m/h	Strömungsgeschwindigkeit durch die Kammer
$V_m$	$\text{m}^3$	molares Volumen
$z$	m	Tiefenkoordinate, Schichtdicke

### **Indices**

Index	Beschreibung
0	Normalzustand
→	Übergang, Reaktionsrichtung
←	Reaktionsrichtung
0	Ausgangszustand
A	Atmosphäre
a	adsorbiert
ads	adsorbierte Phase
aq	wässrige Phase
B	Boden
BL	Bodenluft
eq	Gleichgewicht
G	Grenzschicht
g	Gasphase
H <sub>2</sub> O	Wasser, wässrige Phase
i	Bezug auf i-te Komponente
in	Kammereingang
k	Kammer
L	Luft
out	Kammerausgang
p1	Phase 1
p2	Phase 2
QLG	quasilaminare Grenzschicht

---

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Biogeochemischer Kreislauf des Quecksilbers nach Stein .....	12
Abbildung 2:	Einfluss einzelner Umweltparameter auf die Hg Emission aus Böden .....	29
Abbildung 3:	Idealisierter Konzentrationsverlauf an einer Phasengrenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen.....	34
Abbildung 4:	Struktur des Kompartimentmodells .....	42
Abbildung 5:	Idealisierte Wasserspannungskurven für einen Sand- und einen Tonboden .....	55
Abbildung 6:	Versuchsaufbau zur thermischen Fraktionierung des Hg.....	60
Abbildung 7:	Thermogramm für die Probe OSF-A1 .....	61
Abbildung 8:	Flussdiagramm des Tekrananalysator (Modell 2357), Quelle: Hersteller .....	65
Abbildung 9:	Flusskammersystem .....	74
Abbildung 10:	Funktionsschema des Flusskammersystems.....	75
Abbildung 11:	Spektren des Solarsimulationssystems unter Verwendung verschiedener optischer Filter im Vergleich zum Solarspektrum ( 285 – 725 nm) .....	78
Abbildung 12:	Aufbau des Flusskammersystems zur Untersuchung des Einflusses der Bodenfeuchtigkeit.....	81
Abbildung 13:	Blindwerte des Flusskammersystems mit und ohne Lichteinstrahlung .....	84
Abbildung 14:	Hg-Emissions- Evaporations- und CO <sub>2</sub> -Fluss über der Probe Gst-W1 .....	86
Abbildung 15:	Bodentemperatur in 0,5 und 10 cm Tiefe sowie Lufttemperatur am Kammerein- und Kammerausgang für die Messreihe über der Probe Gst-W1 .....	86
Abbildung 16:	Abhängigkeit der, nach der Ventilatorspannung und den Lichtverhältnissen differenzierten, Hg-Emission von der Bodentemperatur (Probe Gst-W1).....	91
Abbildung 17:	Einfluss der Gasflussrate auf die Hg-Emission über der Probe Gst-W2 .....	105
Abbildung 18:	Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg- Emission über der Probe Ogw-Sp-2.....	105

---

Abbildung 19:	Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission über der Probe Ogw-Sp1 .....	105
Abbildung 20	Relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei Trockenheit .....	113
Abbildung 21:	Relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei mittlerer Bodenfeuchtigkeit .....	113
Abbildung 22:	Relativer Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung über Probe Ogw-Sp1 bei Wassersättigung .....	113
Abbildung 23:	Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Hg-Emission, den Evaporationsfluss und den Temperaturverlauf am Beispiel der Probe Osf-b-Ac .....	122
Abbildung 24:	Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf den relativen Hg-Fluss für unterschiedliche Proben.....	124
Abbildung 25:	Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit von der Wasserspannung.....	126
Abbildung 26:	Beispiel für die Aufnahme von Temperaturprofilen der Hg-Emission (Probe Ogw-Sp2, Temperaturprofile bei unterschiedlichen Gasflussraten).....	134
Abbildung 27:	Einfluss der Ventilatorspannung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Mw -A1.....	138
Abbildung 28:	Arrheniusdiagramm: Einfluss der Ventilatorspannung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Mw -A1138	
Abbildung 29:	Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Gst-W-2 .....	140
Abbildung 30:	Arrheniusdiagramm; Einfluss der Gasflussrate auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Gst-W-2	140
Abbildung 31:	Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Ogw-Sp2.....	144
Abbildung 32:	Arrheniusdiagramm; Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission am Beispiel der Probe Ogw-Sp2 .....	144
Abbildung 33:	Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte, Rohdaten.....	146

---

Abbildung 34	Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte, Feuchteprofile der Hg-Emission bei unterschiedlichen Temperaturen.....	146
Abbildung 35:	Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Bodenfeuchte am Beispiel der Probe Ogw-Sp1 .....	147
Abbildung 36:	Einfluss der Wasserspannung auf die scheinbare Aktivierungsenergie nach Gl. 4-18 .....	148
Abbildung 37:	Vergleich der, aus den Arrheniusparametern berechneten Abhängigkeit der Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Proben mit der Abhängigkeit der gemessenen Emissionsflüsse vom Hg-Gehalt der Proben .....	156
Abbildung 38:	Theoretisch berechnete Hg <sup>0</sup> -Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft für einen sandigen und einen tonigen Boden.....	161
Abbildung 39:	Theoretisch berechnete Abhängigkeit der Hg <sup>0</sup> -Gleichgewichtskonzentration der Bodenluft von der Bodentemperatur für einen sandigen und einen tonigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0µg/g	161
Abbildung 40:	Abhängigkeit der Hg <sup>0</sup> -Gleichgewichtskonzentration in der Bodenluft von der Wasserspannung für einen sandigen Boden mit einem Hg-Gehalt von 1,0 µg/g .....	163
Abbildung 41:	Berechnung der lichtinduzierten Hg-Emission über die Temperaturabhängigkeit der thermisch kontrollierten Hg-Emission für die Probe Gst-W1 .....	169
Abbildung 42:	Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung im Vergleich zu Dunkelbedingungen für die Probe Ogw-SP-1.....	172
Abbildung 43:	Temperaturabhängigkeit der Hg-Emission bei Lichteinstrahlung im Vergleich zu Dunkelbedingungen für die Probe Gst-W1 .....	173
Abbildung 44:	Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Proben.....	176
Abbildung 45:	Spektren des Solarsimulationssystems unter Verwendung verschiedener optischer Filter im Vergleich zum Solarspektrum 285 – 445 nm .....	178
Abbildung 46:	Einfluss der Wellenlängenbereiche auf die lichtinduzierte Hg-Emission aus der Probe Mwa-1 .....	179

---

Abbildung 47: Einfluss der Wellenlängenbereiche auf die lichtinduzierte Hg-Emission aus für die Proben Swb-F-1, Gst-W1, Osf-Ah, Osf-3B und Osf-A1 .....	179
Abbildung 48: Normierte Spektrale Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission für die Proben Gst-W2, Osf3-Ah, Osf-3B, Osf, A1 und Mw-A1 .....	180
Abbildung 49: Umschließende Summenkurven des normierten Wirkungsgradspektrums der Xenonlichtquelle .....	183
Abbildung 50: Auf die Xenonlichtquelle normiertes solares Wirkungsgradspektrum .....	183
Abbildung 51: Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission von der Strahlungsintensität.....	184
Abbildung 52: Abhängigkeit der Hg-Emission von der Hg-Substratkonzentration Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten .....	189

---

## 8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Stabilitätskonstanten einiger ausgewählter Hg-Komplexe modifiziert nach Wallschläger 1996 .....	9
Tabelle 2:	Ausgewählte umweltrelevante physikalisch chemische Eigenschaften, einiger Hg-Spezies modifiziert nach: Wallschläger (1996) .....	11
Tabelle 3:	Quecksilberemissionen aus Flächenquellen .....	18
Tabelle 4:	Verzeichnis der im Modell verwendeten Variablen und Indizes wird noch mal überarbeitet.....	37
Tabelle 5:	Scheinbare Aktivierungsenergien für die Hg-Emission aus Böden .....	47
Tabelle 6:	Grenztemperaturen für die Freisetzung definierter Hg-Spezies bei der sequentiellen thermischen Verflüchtigung nach Biester (1996) und Lechler (1995) .....	59
Tabelle 7:	Ergebnisse der Bodenluftbeprobung in unterschiedlichen Tiefen für die Probe Ogw-Sp-1 .....	68
Tabelle 8:	Variation der Umweltparameter bei der Messreihe über der Probe Gst-W1 .....	85
Tabelle 9:	Ergebnisse der Regressionsanalyse für die Probe Gst-W1 , Messreihe 23.01.01 – 09.02.01 .....	90
Tabelle 10:	Probenahmestandorte .....	94
Tabelle 11:	Charakterisierung der Proben .....	95
Tabelle 12:	Variabilität der Hg-Emissionsflüsse unter konstanten Umweltbedingungen.....	97
Tabelle 13:	Hg <sup>0</sup> -Bodenluftgehalte im Vergleich zur Hg <sup>0</sup> -Konzentration der Kammerluft und zum Hg-Emissionsfluss.....	103
Tabelle 14:	Verwendete Modellparameter und mittlere relative Abweichung der Modellergebnisse von den Messwerten .....	107
Tabelle 15:	Abhängigkeit des bodenseitigen Transferwiderstandes vom Bodenluftanteil und der Geschwindigkeitskonstante der Nachlieferungsreaktion.....	108
Tabelle 16:	Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes von der theoretischen Schichtdicke der quasilaminaren Grenzschicht .....	109



---

Tabelle 17:	Relativer Anteil des aus der obersten 1mm starken Bodenschicht emmitierten Hg in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstante der Nachlieferungsreaktion .....	110
Tabelle 18:	Für die Modellberechnungen verwendete Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes von der Ventilatorspannung .....	111
Tabelle 19:	Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Gasflussrate und der Ventilatorspannung auf die Hg-Emission über einer wassergesättigten Probe (Probe Ogw-Sp1), Vergleich der Messerte mit den Modellergebnissen .....	114
Tabelle 20:	Charakterisierung der Hg-Emissionskurven, der Evaporationskurven und der Temperaturkurven .....	125
Tabelle 21:	Wasserdampfdruck $p/p^*$ in Abhängigkeit von der Wasserspannung und Porenradius .....	126
Tabelle 22:	Einfluss der Ventilatorspannung auf die scheinbare Aktivierungsenergie .....	139
Tabelle 23:	Einfluss der Gasflussrate auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie .....	141
Tabelle 24:	Korrelation der scheinbaren Aktivierungsenergie der Hg-Emission mit der Gasflussrate .....	141
Tabelle 25:	Einfluss der Lichteinstrahlung auf die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie .....	143
Tabelle 26:	Datengrundlage für die Regressionsanalyse .....	151
Tabelle 27:	Ergebnisse der Regressionsanalyse .....	153
Tabelle 28:	Lichtduzierte Hg-Emissionen über den untersuchten Proben (490 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , kein Filter) .....	175
Tabelle 29:	Abhängigkeit der lichtinduzierten Hg-Emission vom Hg-Gehalt der Bodenproben: Ergebnisse der Regressionsanalyse .....	175
Tabelle 30:	Ausgleichsfunktionen zur Beschreibung der $\ln/\ln$ -Beziehung zwischen der Hg-Emission und dem Hg-Gehalt der Proben: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturangaben .....	190

## Danksagung

Prof. Dr. Ruck für die Übernahme dieser Arbeit und für seine motivierende Art, die wesentlich zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat.

Dr. Ralf Ebinghaus, der die Arbeit am GKSS-Forschungszentrum betreut hat, für die in jeder Hinsicht großartige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit, und seinem Interesse an meinem dienstlichen und auch privatem Wohlergehen.

Dr. Steve Lindberg for the fruitful discussions on the mechanism of Hg-exchange between soils and the atmosphere

Hans Kock, der mich in die Hg-Luftanalytik eingeweiht hat, für seine Unterstützung in technischen Fragen für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit und nicht zuletzt für die zahlreichen aufschlussreichen Diskussionen

Armando Caba für die Durchführung der TOC-Bestimmung

Volker Thele und Gerd Blöcker für die Hilfe bei der Lösung zahlreicher kleiner und größerer technischer Probleme bei der Entwicklung des Flusskammersystems.

Christine *my Guardian Angel* für die Unterstützung während dieser endlosen Arbeit

Birgit, mit deren Hilfe das Formatieren dieser Arbeit fast ein Kinderspiel war und Holger für die erfolgreichen Wiederbelebungsversuche an meinem Computer

Meinem Vater Kurt Bahlmann für die netten gemeinsamen Arbeitsaufenthalte in Vasia und für alles, was er für mich getan hat

Meinen Praktikanten Steffi, Jana und Oliver, die mir im Labor eine große Hilfe waren, und erheblich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Kollegen und Kolleginnen, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die die vielen kleinen und großen Hilfen