



Charakterisierung von Staubhorizonten in arktischen Eisproben mit Cryo-Laserablations-ICP-MS und Cryo-REM/EDXA

H. Reinhardt, M. Kriews, H. Miller, O. Schrems, C. Lüdke*, E. Hoffmann*, J. Skole*

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

*Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Albert-Einstein-Straße 9, D-12489 Berlin

1.) Einleitung:

Das Eis der Polargebiete enthält eine Reihe chemischer Komponenten (Abb. 1), die uns Informationen über das Paläoklima liefern können. Das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur direkten Elementanalytik von gefrorenen Eisbohrkernen aus den Polargebieten mit Hilfe der Laserablations-ICP-MS. Dabei standen zunächst die Konstruktion einer dem Probenmaterial angepassten Probenkammer und die Optimierung des Systems für die Proben-Matrix im Vordergrund. Bei der direkten Analyse der Eisbohrkerne sollen die Vorteile der Laserablation ausgenutzt werden:

- Minimierung der Probenkontamination
- Direkte Kontaminationskontrolle
- Analyse der räumlichen Verteilung (Tiefenprofil) der Elementkonzentration mit hoher Auflösung (300-1000 µm)

Mit der hohen räumlichen Auflösung können die durch hohen Druck entstandenen extrem dünnen Jahresschichten (mm-Bereich) in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne noch erkannt und elementanalytisch untersucht werden. Bisher werden elementanalytische Untersuchungen an Eisbohrkernen nur mit aufgeschmolzenen Proben durchgeführt, die nach Anreicherungsstufen und unter Zusatz von Chemikalien mit chemisch-physikalischen Methoden untersucht werden (1,2). Aufgrund der extrem geringen Elementkonzentrationen in solchen Proben ist das Kontaminationsrisiko sehr hoch. Weiterhin können bedingt durch die relativ großen Volumina in der Lösungsanalytik nur geringe räumliche (cm-Bereich) und damit auch zeitliche Auflösungen erreicht werden.

2.) Experimentelles:

Anordnung für die Elementspurenanalyse von festen Eisproben mit Laserablation-ICP-MS

Für die Untersuchungen wird ein ICP-MS des Typs ELAN 6000 der Firma PERKIN ELMER/SCIEX in Verbindung mit einem stark modifizierten Laser-Sampler 320 (PERKIN ELMER) eingesetzt. Mit Hilfe eines Justaglasers und einer Farb-Kamera wird die Eisprobe in der Probenkammer (Patent^{3,4}) exakt justiert (Abb. 2). Mit einem Steuerungsrechner kann die Justage in x, y und z-Richtung orientiert, sowie der Laser gesteuert werden. Es wurde eine Probenkammer entwickelt, die es ermöglicht, Eisproben bei einer Temperatur von -30°C zu analysieren. Das Trägergas wird gekühlt, um Spritzwasser an der Optik zu vermeiden und um Schmelzprozesse an der Probenoberfläche zu unterbinden.

Für die hier vorgestellten Arbeiten wurde ein Nd:YAG-Laser mit der Basiswellenlänge von $\lambda = 1064$ nm verwendet, da der Absorptionskoeffizient in Eis um mehrere Größenordnungen höher als bei Verwendung eines Frequenz vervielfachten Nd:YAG-Lasers oder eines Eximer-Lasers ist. Mit diesem Versuchsaufbau konnte das in Abb. 3 dargestellte Laserstrahlprofil erreicht werden.

Die hiermit erzielte Kratergröße bei der Anwendung auf Eis ist erstmalig in Abb. 4 in einer Cryo-Elektronenmikroskopie Aufnahme dargestellt.

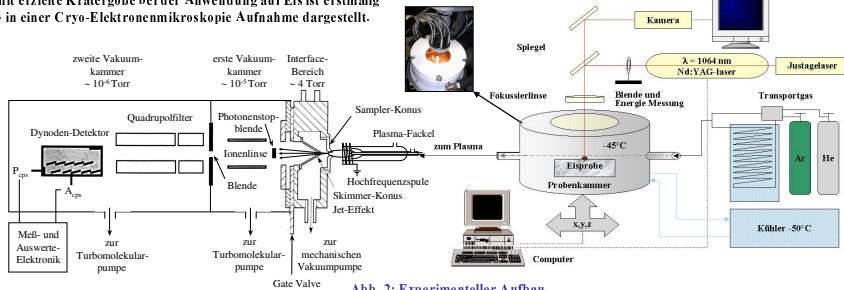


Abb. 2: Experimenteller Aufbau

2.1 Ablationsmuster

Man unterscheidet 2 Scan-Moden: Bei einem Linienscan, wird eine definierte Linie auf der Probe immer wieder abgerastert (Abb. 5). Beim Punktscan wird die Oberfläche punktförmig beschossen. Dabei wird ca. 2 µg Eis pro Schuß ablatiert. Die erzeugten Krater haben eine Tiefe von ca. 1 mm (Abhängig von der Anzahl der Schüsse) und einen Durchmesser von ca. 300 µm und bilden damit die untere Grenze der möglichen räumlichen Auflösung. Der Fokus des auftretenden Laserstrahls liegt auf der Probenoberfläche, um genügend Material zu ablatieren. Mit Hilfe solcher Ablationsmuster sollen z.B. Staubpartikel elementanalytisch als Integral untersucht werden, wie sie in Abb. 1 zu sehen sind. Durch die nachweisstarke Meßtechnik können auch nicht sichtbare Horizonte in Eiskernen durch Schwankungen im Analysignal erkannt werden.

3.) Ergebnisse:

3.1 Eisstandards

Eisstandards wurden aus kommerziell erhältlichen Multielementstandards nach dem in Abb. 6 dargestellten Schema bis zu einer Dicke von 1 cm hergestellt. Erste Untersuchungen mit gefrorenen Standardlösungen zeigten, daß z.B. für eine Konzentration von 10 ppb Intensitäten von 200.000 cps für ²⁰⁸Pb und von 150.000 cps für ²⁰⁹Pb erreicht werden können (Abb. 7). Nach Einschalten des Lasers zeigt sich ein relativ stabiler Signalverlauf. Inhomogenitäten, die beim Einfrieren des Standards entstehen, können zu Signalschwankungen führen, aber wie in Abb. 8 zu sehen ist, konnten relative Standardabweichungen im Bereich von 4-5% erreicht werden. Diese lassen sich bei Verwendung eines internen Standards nochmals um 2-3% reduzieren.

3.2 Kalibration

In Abb. 9 sind die Signalverläufe für einen Linienscan an den oben beschriebenen Eisstandards exemplarisch für das Element Pb dargestellt. Hierbei ist zu sehen, daß sich die Intensitäten für einen 10 ppt Standard noch deutlich vom Untergrundsignal unterscheiden. Auf der Basis dieser Signalverläufe wurde eine Kalibration vorgenommen. Die erreichten Regressionskoeffizienten werden in Tab. 1 gezeigt. Tab. 2 zeigt einen Vergleich der erreichten Nachweisgrenzen in Eis mit denen von wässrigen Lösungen, gemessen mit einem Cross-Flow Zerstäuber und einem mikro-konzentrischen Zerstäuber (MCN6000).

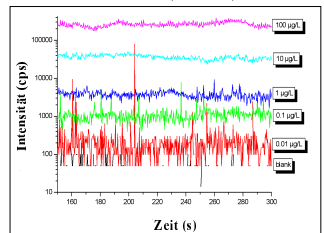


Abb. 9: Signalverläufe von ²⁰⁹Pb für Linienscans entlang gefrorener Eisstandards

Es wurde eine Methode entwickelt, mit der es möglich ist Elementsignaturen in Eisbohrkernen direkt aus dem Stoffrückstand hochaufgelöst zu analysieren. Dazu wurde für die Laserablationen ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie) eine spezielle Probenkammer entwickelt, die auf -30°C gekühlt werden kann, um den festen Aggregatzustand des Eises aufrecht zu erhalten. Die ersten Versuche zur Elementanalyse von Eis zeigen, daß bei den hergestellten Multielementstandards hohe Zählraten und stabile Signale erreicht werden können. Durch weitere Optimierung des Systems auf die Eisproben soll eine weitere Empfindlichkeitssteigerung erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeiten können erstmals Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen mit einem Cryo-REM von Eisstandards und natürlichen Eisproben vorgestellt werden und vorhanden Staubpartikel morphologisch und mit EDXA hinsichtlich der Hauptbestandteile charakterisiert werden. Nach diesen methodischen Arbeiten und der ersten Untersuchung einer natürlichen Eisprobe sollen in zukünftigen Arbeiten weitere natürliche Eisproben unterschiedlichen Alters analysiert werden.

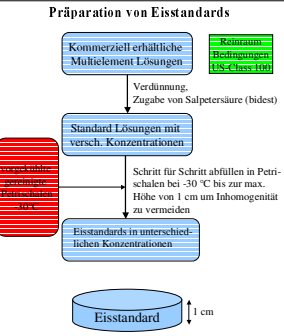


Abb. 6: Präparation von Eisstandards

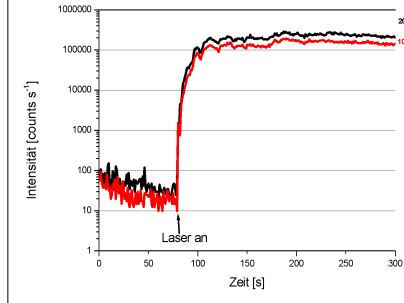


Abb. 7: Signalverlauf für einen Linienscan (10 ppb Standard)

Tab.1: Erreichte Regressionskoeffizienten und Anzahl der verwendeten Standards bei der Kalibration der LA-ICP-MS für Eis

Isotop	Regressionskoeffizient R	kleinster Standard [µg kg ⁻¹]	Anzahl der Standards n
²³ Na	0,999	5	5
²⁴ Mg	0,999	0,05	9
²⁷ Al	0,998	0,01	10
⁴⁰ Ca	0,845	10	4
⁴⁴ Ca	0,935	10	4
⁵⁶ Fe	0,981	5	5
⁵⁷ Fe	0,996	5	5
⁶⁹ Zn	0,999	0,01	10
¹¹⁴ Cd	0,999	0,01	10
²⁰⁸ Pb	0,999	0,01	10

Tab.2: Erreichte Nachweisgrenzen (3σ) für Eis (LA-ICP-MS) bzw. Lösungen (Cross-Flow und MCN 6000). Angaben in µg kg⁻¹

Isotop	LA-ICP-MS	Cross-Flow	MCN6000
²³ Na	0,593	1,632	0,020
²⁴ Mg	0,054	0,044	0,012
²⁷ Al	0,181	0,056	0,050
⁴⁰ Ca	2,298	0,510	0,826
⁴⁴ Ca	19,570	3,930	0,809
⁵⁶ Fe	0,697	-	0,014
⁵⁷ Fe	2,969	1,061	0,032
⁶⁹ Zn	0,060	2,192	0,022
¹¹⁴ Cd	0,019	0,038	0,038
²⁰⁸ Pb	0,015	0,036	0,018

4.) Zusammenfassung und Ausblick

3.3 Analyse einer realen Probe

In Abb. 10 sind die nach der Kalibration ermittelten Signalverläufe für Na (Seesalz), Al (Mineralstaub) und Pb (anthropogen oder Kontamination) eines Linienscans entlang einer Eisprobe des GRIP-Kerns (Tiefe 1100 m, Alter ca. 8000 Jahre gezeigt. Deutlich zu erkennen ist das sich wiederholende Muster der Intensitätsverläufe beiderseits des Umkehrpunktes beim Abfahren der Linie. Für Al ergibt sich ein mittlerer Gehalt von 32 ppb (1-100), für Na von 21 ppb (10-150) und für Pb von 200 ppt (10-10000). Es zeigen sich aber deutliche Signalschwankungen, die vermutlich durch die Erfassung einzelner Staubpartikel (Abb. 1) und deren Eintrag ins Plasma bedingt sind.

5.) Literatur:

- ¹M. Kriews, I. Stilling, J. Kipfthul, O. Schrems, Bestimmung von Spurenelementen in Eisbohrkernen aus Grönland, Abstract 14. ICP-Anwendertreffen, Mainz, (1998).
- ²S. Matsuda, M. Nishikawa, O. Watanabe, Y. Fujii, Determination of Trace Elements in an Arctic Ice Core by ICPMS with a Deactivated Micro Concentric Nebulizer, Journal of Environmental Chemistry, 8, (1998), 421-427.
- ³Kriews, Reinhardt, Hoffmann, Lüdke, Erfindungsmitteilung AW1/IV99 KR11, Deutsches Patent- und Markenamt, München, (1999).
- ⁴Kriews, Reinhardt, Bening, Dasker, Erfindungsmitteilung AW1 V/99 KRDD, Deutsches Patent- und Markenamt, München, (1999).

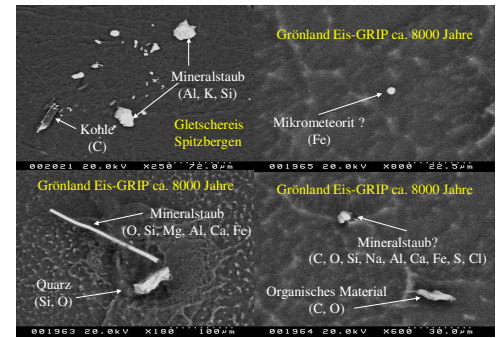


Abb. 1: Cryo-REM-Aufnahmen von Eisproben und Identifizierung der eingeschlossenen partikulären Bestandteile mit EDXA.

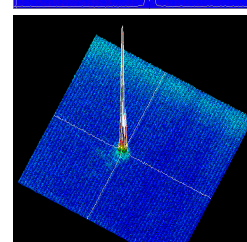
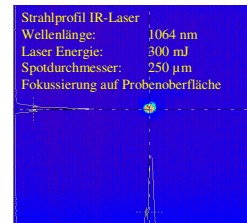


Abb. 3: Laserstrahlprofil im Nahfeld

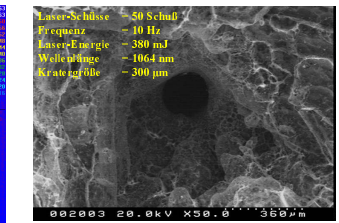


Abb. 4: Cryo-REM-Aufnahme eines Einschubkraters auf einer Eisoberfläche

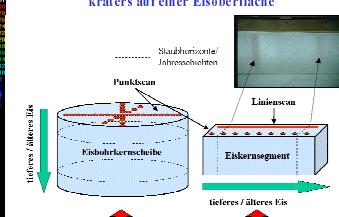


Abb. 5: Ablationsmuster entlang einer Eisbohrkerne und eines Eissegels

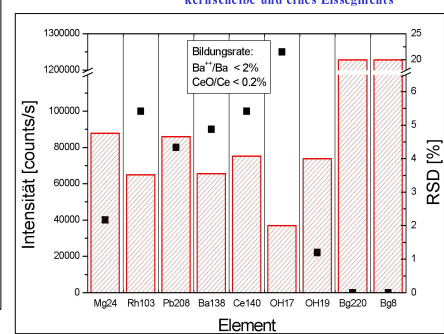


Abb. 8: Intensitäten (Quadrate) und Standardabweichungen (Balken) eines 10 ppb Multielementstandards (n=6)

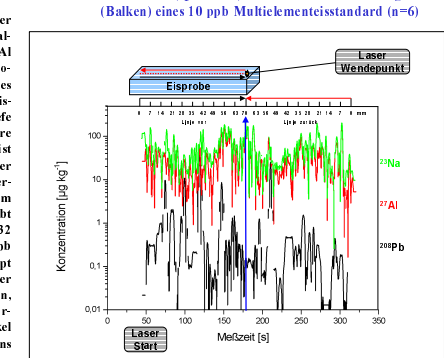


Abb. 10: Signalverläufe für Na, Al und Pb in einer 8000 Jahre alten Eisbohrkerneprobe aus Grönland