

**Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-  
ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von  
atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen**

**Development and application of a Laserablation ICP-MS  
technique for multielement analysis of atmospheric  
deposition in ice cores**

---

**Heiko Reinhardt**

**Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 414 (2002)  
ISSN 1618 - 3193**

Für Corinna und Kilian

Heiko Reinhardt

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung  
Sektion Physik und Chemie der Atmosphäre  
Am Handelshafen 12  
D-27570 Bremerhaven  
Germany  
hreinhardt@awi-bremerhaven.de

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im Dezember 2001 dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Eine Farbversion dieser Arbeit kann unter folgender Internet-Adresse bezogen werden:

[http://elib.suub.uni-bremen.de/publications/dissertations/E-Diss250\\_Reinhardt.pdf](http://elib.suub.uni-bremen.de/publications/dissertations/E-Diss250_Reinhardt.pdf)

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungen und Bedeutungen.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Kurzfassung.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>X</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeine Betrachtung.....	1
1.2 Informationen aus Klimaarchiven.....	2
1.3 Spurenstoffanalysen in Eisbohrkernen - Ein methodischer Überblick.....	3
1.4 Zielsetzung .....	4
1.5 Aufbau der Arbeit .....	5
<b>2. Aerosolgebundene Spurenelemente in der Arktis .....</b>	<b>6</b>
2.1 Transport von Aerosolen .....	6
2.2 Tracerelemente .....	7
<b>3. Angewandte Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>9</b>
3.1 ICP-Massenspektrometrie.....	9
3.1.1 Beschreibung des ICP-MS-Systems.....	9
3.1.2 Das induktiv gekoppelte Plasma.....	10
3.1.3 Das ICP-MS-Interface (Übergangsbereich).....	13
3.1.4 Die Ionenoptik .....	14
3.1.5 Das Quadrupolmassenfilter.....	14
3.1.6 Der Detektor .....	15
3.1.7 Probeneinführungssysteme .....	15
3.1.7.1 Zerstäuber .....	15

3.1.7.2	Alternative Probeneinführungssysteme.....	16
3.1.8	Interferenzen bei der ICP-MS.....	17
3.1.9	Techniken zur Reduzierung von störenden Interferenzen.....	18
3.1.10	ICP-MS-Gerätetypen.....	19
3.1.10.1	Sektorfeld-Geräte.....	19
3.1.10.2	Time-of-Flight-Massenspektrometer.....	20
<b>3.2</b>	<b>Grundlagen der Laserablation.....</b>	<b>20</b>
3.2.1	Historische Betrachtung.....	20
3.2.2	Wirkungsweise von Lasern.....	21
3.2.3	Die einzelnen Schritte beim Laserprozeß.....	21
3.2.4	Eigenschaften von Laserstrahlung.....	22
3.2.5	Güteschaltung (Q-Switching).....	23
3.2.6	Laser für die Ablation von Festsubstanzen.....	24
3.2.6.1	Rubin-Laser.....	24
3.2.6.2	Nd:YAG-Laser.....	25
3.2.6.3	CO <sub>2</sub> -Laser.....	25
3.2.6.4	Excimer-Laser.....	26
<b>3.3</b>	<b>Beispiele einiger Applikationen für LA-ICP-MS.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Funktionsweise und Bedeutung der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie ..</b>	<b>28</b>
<b>4.</b>	<b>Entwicklung und Optimierung der Methode.....</b>	<b>30</b>
4.1	Experimenteller Aufbau zur Laserablation von Eisproben.....	30
4.2	Reinigung der Probengefäße für die Ultrapurenanalyse.....	33
4.3	Präparation von Kalibrierstandards.....	34
4.3.1	Matrixunterschiede zwischen Probe und Standard.....	34
4.3.2	Versuche zur Präparation homogener Eisstandards.....	35
4.3.2.1	Schockgefrieren mit Slush-N <sub>2</sub> .....	35
4.3.2.2	Aufsprühen eines Aerosols.....	35
4.3.2.3	Schrittweises Einfrieren von kleinen Volumina.....	36
4.3.2.3.1	Multielementlösungen zur Präparation von Eisstandards.....	38
4.3.2.3.2	Arbeitsanweisung zur Herstellung der Standardlösungen für die Präparation der Eisstandards.....	39
4.3.2.3.3	Das Rh-Signal als Bezugswert in den Eisstandards.....	41
4.3.2.4	Versuchsbeschreibung für die Präparation von Eisstandards....	41
4.4	Parameterstudien.....	42
4.4.1	Eis als Probenmatrix in der Elementanalytik.....	42
4.4.2	Absorptionseigenschaften von Eis.....	43
4.4.3	Vorbereitung des IR-Lasers.....	45
4.4.4	Strahlendiagnostik.....	47
4.4.5	Morphologie der Einschußkrater auf der Eisoberfläche.....	51
4.4.5.1	Probenvorbereitung für die Untersuchungen am Kryo-REM....	51
4.4.5.2	Beobachtungen.....	52
4.4.6	Wahl eines geeigneten Probenrasters.....	55
4.4.6.1	Kontaminationsprofile mit dem Punktscan.....	55
4.4.6.2	Tiefenprofile mit dem Punkt-, Linien- und Flächenscan.....	55
4.4.7	Optimierung der ELAN 6000-Betriebsparameter.....	58
4.4.7.1	Leistungsdaten für die Analyse von wässrigen Lösungen.....	60
4.4.8	Optimierung des LA-ICP-MS-Systems.....	61

4.4.8.1	Flächenscan als Raster für Parameteroptimierungen.....	62
4.4.8.2	Trockenes Aerosol – höhere Plasmaleistung.....	65
4.4.8.3	Transportgasfluß.....	65
4.4.8.4	Optimierung der Laserenergie.....	65
4.4.8.5	Transientes Meßsignal.....	65
4.4.8.6	Fokussierung des Laserstrahls.....	67
4.4.9	Signalverlauf unter optimierten Bedingungen.....	67
4.4.10	Betriebsparameter für die Analyse von Lösungen und Eis.....	68
<b>4.5</b>	<b>Ablatierte Probenmenge.....</b>	<b>70</b>
<b>4.6</b>	<b>Kalibrierversuche.....</b>	<b>72</b>
4.6.1	Vorbereitung der Messung.....	72
4.6.2	Meßmethode und -strategie zur Analyse von realen Eisproben.....	72
4.6.3	Kalibration.....	74
<b>4.7</b>	<b>Versuche zur Reduzierung von Signalschwankungen.....</b>	<b>77</b>
4.7.1	Neues Design der Probenkammer.....	78
4.7.2	Vorkühlung des Transportgases Argon.....	79
4.7.3	Signalschwankungen durch den Ablationsprozeß.....	79
4.7.3.1	Fraktionierungseffekte.....	79
4.7.3.2	Helium als Additiv zum Ar-Transportgas.....	80
4.7.3.3	Einsatz der Desolvatationseinheit des MCN 6000 für die Laserablation.....	81
4.7.4	OH (Masse 17 und 19) als interner Standard für Eisproben.....	83
<b>4.8</b>	<b>Klassifizierung der gemessenen Isotope.....</b>	<b>90</b>
<b>4.9</b>	<b>Analyse von Standardreferenzmaterial.....</b>	<b>92</b>
<b>5.</b>	<b>Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>94</b>
<b>5.1</b>	<b>Beschreibung des Probenmaterials.....</b>	<b>94</b>
5.1.1	GRIP-Probe.....	94
5.1.2	NGRIP-Proben.....	97
5.1.3	Grüner Eisberg.....	97
5.1.4	Gletschereis von Spitzbergen.....	98
<b>5.2</b>	<b>Vorbereitung der Eisproben für die Analyse mit LA-ICP-MS.....</b>	<b>99</b>
<b>5.3</b>	<b>Vorbereitung für die Vergleichsmessung mit Lösungs-ICP-MS.....</b>	<b>100</b>
5.3.1	Durchführung eines oxidativen Vollaufschlusses.....	101
<b>5.4</b>	<b>Analyse der GRIP-Probe nach der Methode A (Linien-scan).....</b>	<b>101</b>
5.4.1	Beobachtungen und Diskussion.....	101
5.4.2	Untersuchung der GRIP- und der Spitzbergen-Probe mit Kryo-REM.....	108
<b>5.5</b>	<b>Analyse der NGRIP-Proben nach der Methode B.....</b>	<b>114</b>
5.5.1	Elementsignaturen für Probe: Pre Boreal.....	116
5.5.2	Elementsignaturen für Probe: Younger Dryas.....	117
5.5.3	Elementsignaturen für Probe: Alleröd.....	118
5.5.4	Elementsignaturen für Probe: Last Glacial Maximum.....	119
5.5.5	Elementsignaturen für Probe: Post IS3.....	120
5.5.6	Vergleich und Diskussion der Daten.....	121

5.6 Vergleich der Elementkonzentrationen der NGRIP-Proben mit Partikelmessungen.....	125
5.7 Analyse von Eisproben aus einem grünen Eisberg .....	126
5.8 Berechnung von Anreicherungsfaktoren .....	129
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>134</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>139</b>
<b>8. Danksagungen .....</b>	<b>150</b>
Anhang A: Kryo-REM-Aufnahmen von Eisproben.....	152
Anhang B: Meßwerte NGRIP-Proben (LA-ICP-MS).....	158
Anhang C: Vergleichsmessungen mit Lösungs ICP-MS .....	176

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Landmassenverteilung zwischen Antarktis und Arktis (Legrand und Delmas, 1994).....	3
Abb. 2-1: Geographische Position der Polarfront im Sommer und Winter auf Meeresniveau (aus Heidam, 1984).....	6
Abb. 2-2: Bleikonzentrationen in Eisbohrkernen bei Summit (Zentral-Grönland) für die letzten 30000 Jahre (Delmas und Legrand, 1998).....	8
Abb. 3-1: Schematische Darstellung des ICP-MS-Systems ELAN 6000 von der Fa. SCIEX/PERKIN ELMER.....	10
Abb. 3-2: Ein typisches induktiv gekoppeltes Plasma (nach Fassel, 1978).....	13
Abb. 3-3: Die einzelnen Schritte beim Laserprozeß (aus: Atkins 1990).....	23
Abb. 3-4: Q-Switch bestehend aus: High Reflektor, Viertel-Platte, Pockels Zelle und Polarisator (aus: Manual, Spectra Physics, 1990).....	24
Abb. 3-5: a) Übergänge in einem Drei-Niveau-System eines Rubin-Lasers und b) in einem Vier-Niveau-System eines Nd:YAG-Lasers.....	25
Abb. 3-6: Übergänge bei einem CO <sub>2</sub> -Laser.....	26
Abb. 3-7: Kryo-Einrichtung zur REM-Untersuchung von Materialien bei -130°C. ....	29
Abb. 4-1: Die Original-Probenkammer des Laser-Samplers 320 der Fa. SCIEX/PERKIN ELMER.....	31
Abb. 4-2: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Spurenelementen in Eisproben mit der Laserablations-ICP-MS.....	32
Abb. 4-3: Anordnung der neu entwickelten Kryo-Probenkammer im Laser-Sampler 320.....	33
Abb. 4-4: Präparation von Eisstandards mit definierten Konzentrationen aus kommerziell erhältlichen Multielementlösungen nach zwei unterschiedlichen Präparationswegen.....	37
Abb. 4-5: Relative Standardabweichung (RSD) [%] eines LA-ICP-MS-Signalverlaufes (Meßzeit 3 Minuten) von 2 unterschiedlich hergestellten 10 µg kg <sup>-1</sup> -Multielement Eisstandards.....	38
Abb. 4-6: Absorptionskoeffizient von Eis als Funktion der Wellenlänge nach Warren (1984).....	45
Abb. 4-7: Optimierung des Q-Switch Delays bei maximaler Blitzlampenenergie (70 J).....	46
Abb. 4-8: Bezug zwischen eingestellter Blitzlampenenergie und erreichter Laserenergie.....	47
Abb. 4-9: 2- und 3-dimensionale Darstellung eines Strahlprofils des verwendeten Nd:YAG Lasers (λ = 1064 nm) im Fernfeld (6 m).....	49
Abb. 4-10: Gauß- und Flat-Top - Profil als mögliche Energiedichteverteilungen.....	50
Abb. 4-11: Strahlendiagnostik im Nahfeld (< 1 m).....	51
Abb. 4-12: Kryo-REM Aufnahme eines IR-Laser-Einschußkraters auf einer Eisoberfläche nach einem Beschuß mit 50 Laserpulsen und einer Laserenergie von 306 mJ.....	52
Abb. 4-13: Rückstreubild der Kryo-REM-Aufnahme aus Abb. 4-8.....	53
Abb. 4-14: Verschiedene Abtragungsmuster entlang einer Eisbohrkernscheibe undbentlang eines Eiskernsegments für die Bestimmung von Kontaminations- und Elementtiefenprofilen.....	56
Abb. 4-15: Kontaminationsprofile für die Elemente Na, Ca, Mg (A) und Pb, Cd (B) in Eisbohrkernen aus zwei unterschiedlichen Bohrlokationen in der Antarktis, analysiert mit IC und AAS.....	57

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 4-16: Intensität von Störinterferenzen durch doppelt geladene (A) und Oxid-Ionen (B) in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei Verwendung eines CFN.....	59
Abb. 4-17: Laserverdampfung der Probenoberfläche eines Eisstandards entlang eines definierten Rasters mit Hilfe der x/y - Schrittmotoren. ....	62
Abb. 4-18: Bei einer Laserschuß-Wiederholfrequenz von 10 Hz und einer Schrittggeschwindigkeit von $640 \mu\text{m s}^{-1}$ überlagern sich bei einem Strahldurchmesser von $400 \mu\text{m}$ ca. 6 Einschüsse auf der Eisoberfläche. ...	63
Abb. 4-19: Optimierung der LA-ICP-MS-Betriebsparameter durch das $^{103}\text{Rh}$ -Signal eines $10 \mu\text{g L}^{-1}$ -Daily Performance Eisstandards nach maximaler Signalintensität und minimaler relativer Standardabweichung. ....	64
Abb. 4-20: Rh-Signalverlauf und Untergrund eines $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ -Daily Performance Eisstandards mit optimierten LA-ICP-MS-Betriebsparametern vor, während und nach dem Beschuß mit Laserpulsen. ....	68
Abb. 4-21: Ablatierte Eismenge; je mehr Laserpulse auf einen Punkt der Eisoberfläche auftreffen, desto geringer ist die ablatierte Eismenge, die von einem einzelnen Laserpuls ablatiert wird. ....	71
Abb. 4-22: Idealisierter Verlauf eines ICP-MS-Analysignals bei einem Laser-Punktsan; mit zunehmender Kratertiefe wird weniger Material ablatiert, die Signalstärke im ICP-MS nimmt ab.....	71
Abb. 4-23: Vergleich der Signalintensitäten aus dem Ar-Trärgas (Kammerblank) mit denen eines Eisblanks. ....	75
Abb. 4-24: Signalverlauf für das Isotop $^{208}\text{Pb}$ in Eisstandards mit unterschiedlichen Konzentrationen. ....	76
Abb. 4-25: Kalibration der LA-ICP-MS mit Eisstandards. ....	77
Abb. 4-26: Detailzeichnung der Probenkammer; Verbesserungen wurden an der Bauhöhe, dem Durchmesser des Ar-Ausganges sowie an der Position von Ar- Ein- u. Ausgang in Bezug auf die Höhe der Probenoberfläche vorgenommen. ....	79
Abb. 4-27: Schema des MCN 6000 mit Desolvationseinheit; auf der beheizbaren Quarzglas-Sprühkammer sitzt normalerweise der Zerstäuber für die Einführung von Lösungen. ....	81
Abb. 4-28: Signalverläufe eines $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ -Eisstandards. ..	85
Abb. 4-29: Wiederfindungsraten (Ist-Wert / Soll-Wert) bei der Analyse von SRM mit der LA-ICP-MS. Die meisten der hier gezeigten Elemente werden bei den Standards mit einer Abweichung von $\pm 10 \%$ (gestrichelte Linien) wiedergefunden.....	93
Abb. 5-1: Bohrlokationen der hier untersuchten Proben. ....	96
Abb. 5-2: Verlauf von Akkumulationsrate und Jahresschichtdicke des GRIP- Eisbohrkerns mit Zunahme der Eistiefe. ....	96
Abb. 5-3: Auswahl der NGRIP-Proben nach deren Partikelkonzentrationen (Ruth, 2001).....	98
Abb. 5-4: Die Vorbereitung der Eisbohrkernproben für die Elementanalyse mit LA-ICP-MS. ....	100
Abb. 5-5: Analyse der GRIP-Probe mit einem Linienscan (Methode A). ....	103
Abb. 5-6: 900fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des GRIP-Eisbohrkerns.....	109
Abb. 5-7: 180fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des	

GRIP-Eisbohrkerns. ....	110
Abb. 5-8: 600fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des GRIP-Eisbohrkerns.....	111
Abb. 5-9: Kleine Fe-Kugel in einer GRIP-Probe – Ein Mikrometeorit ?.....	112
Abb. 5-10: Partikel in einer Eisbohrkernprobe eines Gletschers von Spitzbergen, Ny Ålesund (Position: 78.9°N, 11.9°O). ....	113
Abb. 5-11: Raster für die Analyse der NGRIP-Proben mit Punkt- und Flächenscans; die erreichte Ortsauflösung auf der Probenoberfläche beträgt 4 mm. ....	115
Abb. 5-12: Mg-Signatur für Probe Pre Boreal.....	116
Abb. 5-13: Al-Signatur für Probe Pre Boreal .....	116
Abb. 5-14: Pb-Signatur für Probe Pre Boreal .....	116
Abb. 5-15: Mg-Signatur für Probe Younger Dryas .....	117
Abb. 5-16: Al-Signatur für Probe Younger Dryas.....	117
Abb. 5-17: Pb- Signatur für Probe Younger Dryas .....	117
Abb. 5-18: Mg-Signatur für Probe Alleröd .....	118
Abb. 5-19: Al-Signatur für Probe Alleröd .....	118
Abb. 5-20: Pb- Signatur für Probe Alleröd.....	118
Abb. 5-21: Mg-Signatur für Probe Last Glacial Maximum.....	119
Abb. 5-22: Al-Signatur für Probe Last Glacial Maximum.....	119
Abb. 5-23: Pb- Signatur für Probe Last Glacial Maximum.....	119
Abb. 5-24: Mg-Signatur für Probe Post IS3 .....	120
Abb. 5-25: Al-Signatur für Probe Post IS3 .....	120
Abb. 5-26: Pb-Signatur für Probe Post IS3.....	120
Abb. 5-27: Vergleich der mit LA-ICP-MS gefundenen Element- konzentrationen mit den Partikelkonzentrationen (Ruth, 2001) der untersuchten NGRIP-Eisproben. ....	126
Abb. 5-28: Vergleich der ermittelten Elementkonzentrationen für die Haupt- und Nebenbestandteile in der Probe <i>grüner Eisberg</i> .....	129
Abb. 5-29: An- bzw. Abreicherung ( $EF_{\text{Meerwasser}}$ ) verschiedener Elemente in den untersuchten Proben gegenüber Meerwasser. ....	131
Abb. 5-30: An- bzw. Abreicherung ( $EF_{\text{Erdkruste}}$ ) verschiedener Elemente in den untersuchten Proben gegenüber der Erdkruste. ....	132
Abb. 5-31: Anreicherungs-faktoren und resultierende Quellen in den NGRIP-Proben.....	133

## Abkürzungen und Bedeutungen

AAS	Atomabsorptionspektrometrie
CCD	Charged Coupled Device, ladungsgekoppeltes Halbleiter-Bauelement
CFA	Continuous Flow Analysis, kontinuierliche Fließanalyse
CFN	Cross Flow Nebulizer, Cross-Flow-Zerstäuber
DPE	Daily Performance-Eisstandard
ECM	Electric Conductivity Measurement, Leitfähigkeitsmessung
EPICA	European Project for Ice Coring in Antarctica
EPMA	Electron Probe Microanalysis, oft auch EDXA (Energy Dispersive X-Ray Analysis) genannt
ETAAS	AAS gekoppelt mit elektrothermischer Verdampfung
ETV-ICP-MS	ICP-MS gekoppelt mit elektrothermischer Verdampfung
Fa.	Firma
GFAAS	Graphite Furnace AAS
GISP	Ice Core Gateway Greenland Ice Sheet Project
GRIP	European Greenland Ice Core Project
engl.	englisch
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
LA-ICP-MS	Laserablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung
LEAFS	Laser-Excited Atomic Fluorescence Spectrometry
MCN	Micro Concentric Nebulizer, mikrokonzentrischer Zerstäuber
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
Nd:YAG	eingebaute Neodym-Atome in einem Yttrium-Aluminium-Granat
NGRIP	European North Greenland Ice Core Project
NWG	Nachweisgrenze
PFA	Perfluoralkoxy Copolymer
PIXE	Particle Induced X-Ray Excitation
ppb	Parts Per Billion, $1 \mu\text{g kg}^{-1}$
ppt	Parts Per Trillion, $1 \text{ng kg}^{-1}$
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSD	Relative Standard Deviation, relative Standardabweichung
SEM	Scanning Electron Microscope, siehe REM
SD	Standard Deviation, Standardabweichung
SN-ICP-MS	Solution Nebulization ICP-MS, Lösungs-ICP-MS
SRM	Standardreferenzmaterialien
XRF	X-Ray Fluorescence, auch RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

## Kurzfassung

Die Analyse der in Eisbohrkernen aus polaren Eisschilden eingeschlossenen chemischen Spezies ermöglicht eine Rekonstruktion des Erdklimas bis zu ca. 450000 Jahre zurück in die Vergangenheit. Die atmosphärischen Spurenstoffe, die zusammen mit dem Niederschlag Jahr für Jahr auf den Eisschilden deponiert werden, unterliegen starken natürlichen Schwankungen sowohl auf großen (Wechsel zwischen einer Warm- und Kaltzeit), als auch auf kleinen Zeitskalen von Jahrzehnten bis hin zu saisonalen Variationen. Die Analyse derartiger Signaturen in Eisbohrkernen gibt z.B. Hinweise über die Quellstärke und Transportmechanismen von Aerosolen der Paläoatmosphäre sowie über den Paläovulkanismus.

Während die Analyse von geschmolzenen Schnee- und Eisproben aus den oberen Lagen von Eisbohrkernen hinsichtlich des erreichbaren Auflösungsvermögens von Elementsignaturen keine Probleme bereitet, ist die Auswertung im tiefen Eis, wo die Jahresschichten aufgrund des hohen Druckes nur wenige Millimeter oder weniger dick sind, messtechnisch schwierig. Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines neuartigen Eisanalyse-Verfahrens (LA-ICP-MS = Laserablation induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie), welches geringste Elementgehalte (Ultraspurenbereich) in Eisbohrkernproben mit einer bisher nicht erreichten räumlichen und damit zeitlichen Auflösung (bezüglich des Alters) auch in tiefen Eisschichten bei geringer Kontaminationsgefahr analysieren kann.

Das wesentliche Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß geringe Probenmengen mit Hilfe eines Laserstrahls bei einer Wellenlänge von 1064 nm von der Eisoberfläche ablatiert werden. Das so erzeugte Probenaerosol wird in einem 10000 K heißen Plasma ionisiert und im nachgeschalteten Massenspektrometer hinsichtlich seiner Elementzusammensetzung analysiert. Zur Untersuchung der festen Eisproben wurde eine Kryoprobenkammer entwickelt, welche die Analyse des Eises bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ermöglicht. Die Stärken dieser Meßmethode liegen neben der hohen, erreichbaren Ortsauflösung von bis zu 4 mm (unabhängig von der Eistiefe/Eisdichte) in der schnellen Bestimmung des Gesamtgehaltes (löslicher und unlöslicher Anteil) von bis zu 62 Isotopen bei reduziertem Kontaminationsrisiko.

Die Kalibration des Meßsystems erfolgt nach einem speziellen Präparationsweg durch eingefrorene Standardlösungen. Die Nachweisgrenzen für die Tracerelemente Na, Mg (Seesalz), Al (Mineralstaub) und Zn (anthropogene Quelle) liegen zwischen  $0,1\text{-}1\ \mu\text{g kg}^{-1}$ . Für die Elemente Co und Pb sowie für alle seltenen Erden werden Nachweisgrenzen von  $0,001\text{-}0,01\ \mu\text{g kg}^{-1}$  erreicht. Die Validierung der Methode erfolgte durch Standardreferenzmaterialien, deren zertifizierte Werte mit  $\pm 10\%$  wiedergefunden werden.

Mit der neuen Methode wurden Eiskernproben unterschiedlichen Alters aus Grönland untersucht und die Ergebnisse mit Vergleichswerten aus der Lösungsanalytik sowie mit Literaturdaten verglichen. Durch die hohe Ortsauflösung werden starke Inhomogenitäten der Elementkonzentrationen entlang der Kernachse der Eiskernproben sichtbar, die durch saisonale Schwankungen der Elementdepositionen erklärt werden können. Die Vergleichsdaten aus der Lösungsanalytik (Lösungs-ICP-MS und Ionenchromatographie) zeigen für viele der analysierten Elemente eine gute Übereinstimmung der Konzentrationen.

## Abstract

The ice shields of the polar regions are important climate archives and they provide useful insight to the history of the Earth climate back to about 450,000 years. Dust particles and gaseous inclusions are deposited together with precipitation on the ice shield and show strong natural variations on large time scales (warm and cold periods) as well as on short time scales from decades down to seasonal variations. The analysis of such signatures in ice cores yields information about the strength of sources and transport mechanisms for aerosols in the paleoatmosphere as well as about the paleovolcanism.

Up to now, elemental analytical determinations of ice core samples were only possible with melted ice samples. After a special sample preparation including enrichment procedures and addition of reagents, the samples were analysed with physicochemical methods. This involves a high risk for contamination. The analysis of element signatures in melted snow and ice samples in the upper parts of ice cores with a high spatial and hence time resolution (regarding age of the sample) is no problem. However, in deep ice layers where annual layers have a thickness of only a few millimetres, it is very difficult to obtain data with high time resolution. The aim of this work reported here was to develop a new method for ice core analysis. The LA-ICP-MS system (Laserablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) is the first one which makes the detection of elements at ultra trace level in a high spatial and thus high time resolution in such thin layers with low risk of contamination possible.

To enable direct analysis of solid ice samples at a temperature of  $-40^{\circ}\text{C}$  a special cryogenic laserablation chamber was constructed. By means of a laserbeam at a wavelength of 1064 nm material from the ice surface is ablated. The ablated sample aerosol is introduced to an inductively coupled plasma mass spectrometer where ionisation with subsequent detection occurs. The great advantages of the new technique in comparison to solution analysis are the high spatial resolution of 4 mm that can be gained (independent of ice depth/dense), the fast analysis of total element content (soluble and insoluble components) of about 62 isotopes and a reduced risk of contamination.

Calibration of the system was performed with frozen multielement standard solutions along a special preparation procedure. Detection limits for the tracer Na, Mg (see salt), Al (mineral dust) and Zn (anthropogenic source) are between  $0.1\text{-}1\ \mu\text{g kg}^{-1}$ . Best detection limits in the range of  $0.001\text{-}0.01\ \mu\text{g kg}^{-1}$  were reached for Co, Pb and all rare earth elements. Owing to interferences the element Ca could not be analysed at trace levels. To validate the method standard reference materials were measured as probes against the calibration curves. The deviation from certified values is about  $\pm 10\%$ .

Ice core samples different ages from Greenland were analysed with the new technique. The results were compared with values from solution analysis as well as available published data. The high spatial resolved analysis show strong inhomogeneous element concentrations along the core axis due to seasonal variations of element deposition. The data from solution analysis (solution ICP-MS and ion chromatography) are in good agreement for many determined elements.

## 1 Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Allgemeine Betrachtung

Weltweit arbeiten Wissenschaftler an der Aufklärung der Mechanismen, die das Klima auf der Erde bestimmen. Als gesichert gilt, daß der Mensch seit der Industrialisierung einen immer größer werdenden Einfluß auf das Erdklima ausübt und daß die Folgen erst nach und nach erkannt werden. Schlagworte wie das Klimaphänomen "el niño", der das Waldsterben verursachende "saure Regen", der Polkappen abschmelzende "Treibhauseffekt" und das "Ozonloch" schüren die Ängste in der Bevölkerung, geht es doch um eine direkte Auswirkung auf ihre zukünftigen Lebensbedingungen. Auch die Versicherungen sind betroffen. So sind ihre Ausgaben im "Jahrzehnt der Naturkatastrophen" (1990-1999) für die Deckung durch Naturkatastrophen bedingter Schäden (Wirbelstürme, Sturmfluten, Überschwemmungen und andere Extremereignisse), die unmittelbar in einen Zusammenhang mit der Klimaerwärmung gebracht werden, um ein Vielfaches angestiegen (Münchener Rück, 2000)<sup>1</sup>. Forscher und Politiker sind gefordert, Maßnahmen und Regelungen zu finden, die zu einer weltweiten Verringerung der umweltschädigenden Emissionen führen. Einen Durchbruch auf internationaler Ebene brachte die Klimakonferenz von Kyoto (1997). Erstmals wurde ein Protokoll über völkerrechtlich verbindliche Emissionsbegrenzungen und -reduktionen von treibhauswirksamen Gasen verabschiedet. Doch nach dem Beschluß des Protokolls ohne die USA auf dem Klimagipfel in Bonn im Juli 2001 will kein richtiger Jubel aufkommen, wurden doch zu viele Kompromisse eingegangen (Schroeren, 2001)<sup>2</sup>. Umweltverbände warnen, daß die beschlossenen Maßnahmen lange nicht ausreichen werden, um die Folgen des Treibhauseffektes abzuwenden. Auf der anderen Seite stehen die Lobbyisten aus Wirtschafts- und Industrieverbänden mit ihren wissenschaftlichen Erkenntnissen, die der durch industrielle CO<sub>2</sub>-Emissionen bedingten Klimaerwärmung kritisch gegenüberstehen. Hinzu kommen neue Erkenntnisse über Parameter wie z.B. die Sonnenaktivität durch neue Daten aus Satellitenmessungen, die bislang in Klimamodellen noch nicht berücksichtigt werden konnten. So zeigt beispielsweise die Sonnenaktivität, verknüpft mit einem 11 jährigen Zyklus von Sonnenflecken, eine gute Korrelation mit der Temperaturentwicklung auf der Erde und einen Einfluß auf die Wolkenbedeckung (Svensmark und Friis-Christensen, 1997). Es gibt viele Beispiele, die aufzeigen, daß unsere Daten unzureichend sind, um die zukünftige Klimaentwicklung, ob nun durch natürliche oder anthropogene Faktoren beeinflusst, zu beschreiben. Fakt ist aber auch, daß die Menschheit mit ihren industriellen CO<sub>2</sub>-Emissionen auf der Erde ein großes Experiment mit ungewissem Ausgang in Gang gesetzt hat. Die Naturwissenschaftler sind hier gefordert, neue Erkenntnisse über das Verständnis der Mechanismen von Atmosphäre und Klima zu liefern, um mit verlässlichen Daten Klimamodelle entwickeln zu können, die eine bessere Vorhersage ermöglichen.

---

<sup>1</sup> [http://www.munichre.com/pdf/topics\\_2000\\_a5.pdf](http://www.munichre.com/pdf/topics_2000_a5.pdf)

<sup>2</sup> <http://www.bmu.de>

### 1.2 Informationen aus Klimaarchiven

Um die Frage nach der zukünftigen Klimaentwicklung sicher beantworten zu können, müssen natürlich vorkommende Klimavariationen in ihrem ganzen Mechanismus exakt verstanden werden. Verlässliche Zeitreihen atmosphärischer Spurenstoffe und anderer klimarelevanter Parameter existieren für viele Regionen der Erde erst seit wenigen Jahren und reichen daher nicht für eine Beurteilung der natürlichen Klimavariabilität aus. Eine indirekte Quelle für derartige Informationen auf einer größeren Zeitskala sind die natürlichen Klima- und Spurenstoffarchive wie z.B. Jahresringe von Bäumen, Korallen, Sedimente und die Eisschilde der Polargebiete. In ihnen sind Informationen gespeichert, die Auskunft geben über die Reaktion von Atmosphäre, Klima sowie von Tieren und Pflanzen (Analyse der Insektenreste und Pollendepositionen) auf die zeitliche Änderung klimarelevanter Parameter, z.B. der solaren Einstrahlung oder Änderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre. Während die Auswertung von See- und Meeressedimenten einen Überblick über Klimavariationen auf Zeitskalen bis zu mehreren Millionen Jahren ermöglichen, ist die Klimarekonstruktion durch die Analyse von Eisbohrkernen aus Polarregionen abhängig von der limitierten Höhe des jeweiligen Eisschildes. Die Akkumulationsrate bei Meeressedimenten (und damit die zeitliche Auflösung von Klimainformationen) ist aber mit 1-10 cm pro 1000 Jahre mehrere Größenordnungen niedriger als die jährliche Anhäufung von Schnee und Eis auf Eisschilden (23 cm pro Jahr bei Summit, Grönland) (Johnsen et al., 1995). Eiskernstudien spielen daher unter den Klimaarchiven eine herausragende Rolle. Durch die Konservierung einer Fülle von Informationen im Eis ermöglichen sie eine hochaufgelöste Rekonstruktion des Erdklimas bis 450000 Jahre zurück in die Vergangenheit. So ist beispielsweise durch die Messung der Isotopenzusammensetzung der Eiskernproben ( $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung) eine Temperatur-Rekonstruktion möglich (Dansgaard, 1964; Johnsen et al., 1989; Johnsen et al., 1995). Akkumulationsraten und Schichtdicken erlauben Rückschlüsse auf die Niederschlagsmengen in der Vergangenheit. Im Eis eingeschlossene Luftblasen erlauben die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Atmosphäre und anderer Spurengase (Oeschger et al., 1984). Analysen von Elementsignaturen und Staubhorizonten in Eisbohrkernen geben Hinweise auf Quellstärke und Transportmechanismen atmosphärischer Aerosole mit einer hohen Auflösung bis hin zu saisonalen Signalen, sowie Erkenntnisse über den globalen Paläovulkanismus (Hammer et al., 1978; Hammer, 1980). Untersuchungen des Paläoklimas in den Polargebieten der Erde haben überdies einen großen Vorteil: Weit entfernt von den Quellen anthropogen verursachter Emissionen findet man noch natürliche, unbeeinflusste Umweltbedingungen. Durch die besondere geographische und meteorologische Lage ist der Einfluß durch luftgetragene Stäube und biogene Emissionen von Böden und Pflanzen von den Kontinenten herrührend stark vermindert (Abbildung 1-1). Die arktischen und antarktischen Regionen besitzen daher die sauberste (natürlichste) Atmosphäre der nördlichen und südlichen Hemisphäre. Für den Wissenschaftler sind diese Regionen der Erde ein großes natürliches Labor, in dem Bedingungen einer Hintergrund-Atmosphäre vorherrschen und die Einwirkungen natürlicher und anthropogener Natur gut zu beobachten sind (Legrand und Delmas, 1994).

### 1.3 Spurenstoffanalysen in Eisbohrkernen – Ein methodischer Überblick

Mit dieser Motivation wurden in den letzten Jahrzehnten mehrere Bohrexpeditionen in der Arktis und Antarktis durchgeführt. Tabelle 1-1 gibt einen Überblick über Eiskernstudien an Eisbohrkernen aus polaren Eisschilden. Aktuelle Eisbohrprojekte mit deutscher Beteiligung sind NGRIP<sup>3</sup> in Grönland und EPICA<sup>4</sup> in der Antarktis. Eiskernstudien stellen hohe Ansprüche an die Probennahme, Probenvorbereitung und Analysetechniken, da die zu untersuchenden Spurenstoffkonzentrationen nur gering und die Kontaminationsrisiken hoch sind. Für die Analyse einiger Spurenstoffe haben sich Verfahren wie die Continuous Flow Analysis (CFA) oder die Ionenchromatographie (IC) etabliert, die seit einigen Jahren standardmäßig eingesetzt werden. Mit Hilfe eines speziellen Schmelzkopfes wird bei der CFA kontinuierlich Probenmaterial aus der kontaminationsfreien Kernmitte eines Eisbohrkerns aufgeschmolzen und einer nachgeschalteten Analytik (Fluoreszenz-Methoden) zugeführt. Mit dieser Methode können hochaufgelöste Resultate für die Spurenstoffe Ammonium, Calcium, Wasserstoffperoxid und Formaldehyd erzielt werden (Fuhrer, 1993 und 1996; Sommer, 2000; Knüsel et al., 2001). Die IC ist eine bewährte Analysenmethode zur Bestimmung von organischen und anorganischen Anionen und Kationen (Skoog und Leary, 1996). Standardmäßig werden in Eiskernproben die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ , sowie die Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{MSA}^-$  (Methansulfonat),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  mit dieser Methode bestimmt (Minikin, 1995; Fischer, 1997; Göktas, 2001-A).

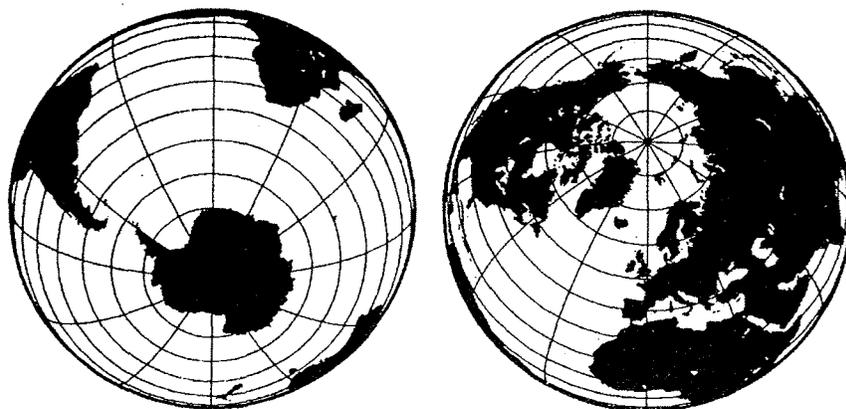


Abbildung 1-1: Landmassenverteilung zwischen Antarktis und Arktis (Legrand und Delmas, 1994).

<sup>3</sup> North Greenland Ice Core Project

<sup>4</sup> European Project for Ice Coring in Antarctica

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Tabelle 1-1: Einige Tiefbohrungen von Eiskernen auf Grönland und in der Antarktis in den Polarregionen.

	Position/ Projekt	Bohrtiefe	Bohrjahr	Eisdicke [m]	Höhe NN [m]	Akk. [kg m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> ]	Eisalter [kyr]
Grönland	Camp Century	1387	1966	1387	1885	320	120
	Dye 3: GISP1	2037	1981	2037	2480	500	100
	Summit: GRIP GISP2	3030	1989-92	3030	3220	210	>200
		3050	1992-93	3053	3220	210	>200
	NGRIP	~3080	1996-	3080	3200	210	>200
	Renland	325	1988	325	2340	450	140
Antarktis	Byrd	2163	1968	2163	1530	160	70
	Dome C	905	1978	3400	3240	34	40
	Dome C: EPICA	3300	1996-				~500
	DML: EPICA		1996-				
	Vostok	2546	1992	3700	3490	23	220

### 1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die methodische Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Meßsystems zur Multielementbestimmung und hochaufgelösten Detektion von Elementsignaturen in Eiskernproben mit LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Damit sollte eine Lücke geschlossen werden in der Spurenelementbestimmung, die bislang aufgrund der großen Anzahl der zu messenden Proben und Limitationen bei Probenvorbereitung und durch benötigte Probenvolumina auf wenige Elemente begrenzt ist. Wenige Spurenelemente werden durch Analysen mit CFA und IC abgedeckt. In der Literatur sind einige Studien über die Bestimmung von Schwermetallen in Eisbohrkernen und Schneeschachtproben bekannt. Die Arbeiten von Boutron et al. (1991; 1994) und Hong et al. (1994; 1996-A; 1996-B) befassen sich z.B. mit der Analyse von Pb, Cd, Zn, Cu und Hg in Eis- und Schneeproben aus Grönland und der Antarktis und beschreiben die Probleme der Probenkontamination durch die geringen Elementgehalte (teilweise sub ng kg<sup>-1</sup>-Bereich) sowie Techniken zu deren Vermeidung bzw. Reduzierung. Als Analysemethoden werden bei diesen Studien die GFAAS (Graphit Furnace Atomic Absorption Spectrometry (Welz und Sperling, 1997)) und die LEAFS (Laser-Excited Atomic Fluorescence Spectrometry (Boutron, 1990)) verwendet. Shimamura et al. (1995) und Matoba et al. (1998) beschreiben die Analyse von Eiskernproben mit einem hochauflösendem ICP-MS für die Analyse häufig gestörter Analytmassen (z.B. <sup>56</sup>Fe), sowie den Einsatz eines speziellen Zerstäubers zur Reduzierung des benötigten Probenvolumens. In den Arbeiten werden ebenfalls die Probleme bei der Probenvorbereitung durch Kontamination angesprochen und Waschprozeduren für Probengefäße sowie Dekontaminationsversuche durch schrittweises Abschmelzen der durch den Bohrer kontaminierten äußeren Kernrandbereiche diskutiert. Allen bisher genannten Methoden ist gemeinsam, daß die Eisproben für die Analyse in Lösung (also aufgeschmolzen) vorliegen müssen, und daß das zur Verfügung stehende Probenvolumen die erreichbare Tiefenauflösung und die Anzahl der zu bestimmenden Spurenelemente begrenzt. Aufgrund der geringen Elementkonzentrationen kann die Elementbestimmung z.T. erst nach Anreicherungsschritten und unter Zusatz von

Chemikalien zur Stabilisierung der Elemente in der Lösung oder für die Eluierung schwerlöslicher Komponenten erfolgen. Um den Gesamtgehalt einer Probe zu bestimmen, muß ein Aufschluß durchgeführt werden. So ergab z.B. die Untersuchung von Schneeproben aus Spitzbergen eine unterschiedliche Elementkonzentration je nach eingesetzter Probenvorbereitung (natürlicher pH-Wert, HNO<sub>3</sub>- angesäuert, Vollaufschluß) (Kriews et al., 1995-A; Kriews et al., 2001-A).

Hier soll diese Arbeit ansetzen, in dem durch die Analyse von Eisproben unter Aufrechterhaltung des festen Aggregatzustandes der Proben eine verbesserte, schnellere Multi-elementbestimmung des Gesamtgehaltes mit hoher Nachweisstärke und Ortsauflösung ermöglicht werden sollte.

### 1.5 Aufbau der Arbeit

Zum Verständnis der Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im Kapitel 3 die Komponenten des aufgebauten Meßverfahrens eingehend behandelt. Die angegebenen Literaturzitate zeigen den aktuellen Stand der Technik auf und geben dem interessierten Leser die Möglichkeit zur weiterführenden Informationsbeschaffung. An bestimmten Stellen der Arbeit wurden Internetadressen angegeben, die einen direkten Verweis auf weiterführende Literatur im Netz beinhalten. Kapitel 4 umfaßt die Methodenentwicklung und Optimierung, den Aufbau und die Funktion der angeschlossenen Geräte, die Präparation geeigneter Kalibrierstandards sowie Parameterstudien und Kalibrierversuche. Im Kapitel 5 wird das neue Verfahren zur Analyse von Eisbohrkernproben aus Grönland (GRIP- und NGIP Eisbohrkernproben) angewendet und die erhaltenen Daten mit Vergleichsmessungen und vorhandenen Literaturdaten diskutiert. Kapitel 6 bietet eine Zusammenfassung der Arbeit und einen Ausblick auf zukünftige Projekte und sinnvolle Weiterentwicklungen.

## 2 Aerosolgebundene Spurenelemente in der Arktis

Die physikalische und chemische Umgebung der Antarktis und von Grönland ist nur in erster Näherung vergleichbar. Es gibt in beiden Gebieten Polartag und -nacht, die geographische Lage ist relativ isoliert; es ist sehr kalt und trocken. Bei näherer Betrachtung sind die Regionen jedoch sehr verschieden. Die Südpolar-Region ist ein von Ozeanen umgebener Kontinent (Antarktis), während die Nordpolar-Region ein eisbedeckter Ozean mit umgebenden Kontinenten ist (Abbildung 1-1). Dieser geographische Unterschied führt zu unterschiedlichen atmosphärischen Zirkulationen mit einem intensiveren Luftmassentransport zwischen den mittleren und hohen Breiten in der nördlichen als in der südlichen Hemisphäre (Legrand und Delmas, 1994).

### 2.1 Transport von Aerosolen

Die Abbildung 2-1 (Heidam, 1984) zeigt die geographische Lage der Polarfront, mit der Luftmassen in die hohe Arktis transportiert werden. In den Wintermonaten liegen die Kontinente nördlich der mittleren Lage der Polarfront. Es kommt zu einem Austausch von kontinentalen und arktischen Luftmassen. Anthropogen verschmutzte Luftmassen aus den mittleren Breiten können auf diese Weise in das arktische Becken eingebracht werden, von wo sie aus nordöstlichen Richtungen nach Grönland transportiert und mit dem Niederschlag auf den Schnee- und Eisflächen deponiert werden. Im Sommer ist die Polarfront weit in Richtung Norden verschoben und isoliert so die Luftmassen der Arktis gegenüber den industrialisierten Kontinenten (gilt nur für untere Troposphäre).

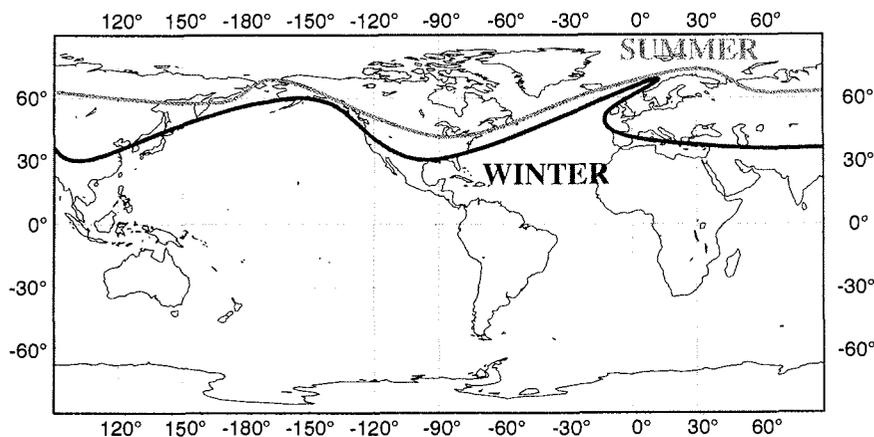


Abbildung 2-1: Geographische Position der Polarfront im Sommer und Winter auf Meeresniveau (aus Heidam, 1984).

## 2.2 Tracerelemente

Aufgrund der Kenntnisse über die Chemie der Atmosphäre werden in polaren Niederschlägen verschiedene lösliche und unlösliche Verunreinigungen erwartet. Diese Verunreinigungen gelangen entweder auf direktem Wege in die Atmosphäre (primäres Aerosol, wie z.B. Seesalz oder Mineralstaub sowie anthropogene Emissionen), oder sie werden erst in der Atmosphäre entlang zahlreicher Oxidationsprozesse unter Beteiligung von Spurengasen aus Schwefel-, Stickstoff-, Halogen- und Kohlenstoffkreisläufen gebildet (sekundäres Aerosol, entstanden aus biogenen und anthropogenen Gas-Emissionen). Einige Spurenelemente fungieren als Tracer für Verunreinigungen, und deren Analyse in Eisbohrkernen kann Hinweise auf Transportprozesse und Quellgebiete geben. Seesalz enthält als Hauptkomponenten die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , sowie als weitere Bestandteile  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{K}^+$ . Durch Wellen und Wind werden diese Komponenten angeliefert und deponieren schließlich mit dem Niederschlag als Seesalzaerosol. Analysen der Seesalz-Tracer  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in Eisbohrkernproben aus Grönland zeigen einen saisonalen Trend im Konzentrationsverlauf. So wurden beispielsweise in Firnbohrkernen höhere Seesalzkonzentrationen im Frühjahr und Winter gefunden. Diese stehen im Zusammenhang mit einer erhöhten Sturmaktivität über dem Atlantik und der damit verbundenen höheren Seesalzaerosol-Produktion während dieser Jahreszeit (Steffensen, 1988).

Als Mineralstaubtracer dienen Ca, Al, Fe und die seltenen Erden. Weitere Komponenten terrestrischer Salze sind  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Während Al in polaren Niederschlägen eindeutig kontinentalen primären Aerosolen zugeordnet werden kann, ist das für viele andere Ionen wesentlich schwieriger, z.B. kann das gemessene  $\text{SO}_4^{2-}$  mariner, terrigener ( $\text{CaSO}_4$ ) oder anthropogener (Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Atmosphäre) Herkunft sein. Ähnliches gilt für Ca, das sowohl im Mineralstaub als auch im Seesalz enthalten sein kann. Auch der Mineralstaub zeigt saisonale Variationen. Im Winterhalbjahr wird aufgrund der Lage der Polarfront (Abbildung 2-1) mehr Mineralstaub von den Kontinenten in die Arktis transportiert. Seesalz- und Mineralstaubtracer zeigen auch einen Konzentrationsunterschied auf einer größeren Zeitskala. Während einer Eiszeit liegen die Schelfregionen der Küstengebiete trocken. Durch die erhöhte Erosion wird mehr Mineralstaub freigesetzt. Bei einer Warmzeit sind die Schelfgebiete mit Wasser bedeckt; der Seesalzanteil nimmt zu.

Einige Spurenmetalle wie z.B. Pb, Cd und Zn sind nur in sehr geringen Konzentrationen (ppt-Bereich) im arktischen Eis aus der präindustriellen Zeit vorhanden und werden daher als Tracer für menschliche Aktivitäten sowie als Hinweis für Kontaminationen bei der Probenahme und Analyse verwendet. Die Analyse der Spurenmetalle in Eisbohrkernen ist von großem Interesse für die Rekonstruktion der natürlichen Zyklen dieser Metalle und deren Veränderung durch anthropogene Emissionen. Delmas und Legrand (1998) zeigen durch eine Zusammenstellung von Daten aus mehreren Arbeiten den eindrucksvollen Verlauf der Bleikonzentration von Proben aus Zentral-Grönland (Summit). Der zeitliche Konzentrationsverlauf kann in Relation zu menschlichen Aktivitäten in der jeweiligen Zeit gebracht werden (Abbildung 2-2). In der Graphik sind enthalten: Von rechts nach links, eine relative hohe Pb-Konzentration während der letzten Eiszeit (Last Glacial Maximum, Würm-Eiszeit) durch hohe Staubgehalte in der Atmosphäre (Erosion trockener Schelfgebiete), der Rückgang natürlichen Bleis durch reduzierten Mineralstaubeintrag (Schelfgebiete unter Wasser), der markante Blei-Peak durch griechische und römische Minenaktivitäten vor ca. 2000 Jahren, der Anstieg durch die industrielle Revolution mit einem Maximum vor 30 Jahren. Seit dieser Zeit,

## 2 Aerosolgebundene Spurenelemente in der Arktis

ist ein stetiger Rückgang durch die Einführung bleifreien Benzins (80er Jahre) für Kraftfahrzeuge zu beobachten.

In dieser Arbeit geht es schwerpunktmäßig um die Entwicklung und Optimierung einer neuen Methode für die genaue, hochaufgelöste (hohe räumliche und damit zeitliche Auflösung) und kontaminationsfreie Bestimmung oben genannter Tracer sowie anderer Elemente (z.B. seltene Erden) und deren durch natürliche oder anthropogen bedingte Faktoren variierenden Signaturen, die klimarelevante Informationen enthalten. Ferner kann das Aufspüren von Elementsignaturen und Staubhorizonten bei der Datierung der Eiskerne helfen. Eine Analyse von realen Proben aus der hohen Arktis in Kapitel 5 wird zeigen, ob die oben angesprochenen Variationen der Elementkonzentrationen zu detektieren sind und ob deren Bestimmung mit LA-ICP-MS eine wertvolle Ergänzung zu den Untersuchungen mit den bereits etablierten Verfahren (CFA, IC, AAS und Lösungs-ICP-MS) liefern kann.

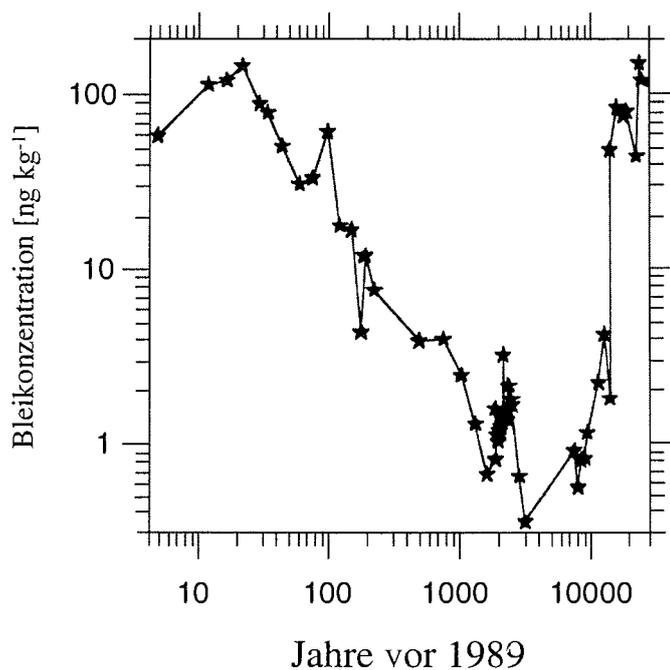


Abbildung 2-2: Bleikonzentrationen in Eisbohrkernen bei Summit (Zentral-Grönland) für die letzten 30000 Jahre (Delmas und Legrand, 1998)<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> <http://web.mit.edu/igac/www/newsletter/highlights/pascn1.html>

### 3 Angewandte Untersuchungsmethoden

#### 3.1 ICP-Massenspektrometrie

Die Atommassenspektrometrie mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP, engl. Inductively Coupled Plasma) als Ionenquelle ist eine etablierte Methode für eine schnelle Multielementanalyse mit hoher Nachweisempfindlichkeit und großem dynamischen Arbeitsbereich, die die Bestimmung von über 75 Elementen in einer Vielzahl verschiedener Probenarten erlaubt. Für die meisten Elemente können Nachweisgrenzen (NWG) von 0,1 bis 0,001  $\mu\text{g L}^{-1}$  erreicht werden. Sie liegen damit im Bereich der Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung (engl. Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry, ETAAS) (Welz, 1997) und niedriger. Die Einsatzbereiche für ICP-Massenspektrometrie (engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) überschneiden sich zumindest teilweise mit denen der ICP-Atomemissionsspektrometrie (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) und der Graphitrohren-Atomabsorptionsspektrometrie (engl. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS). Der wesentliche Unterschied liegt in der Tatsache, daß mit der ICP-MS Ionen und nicht Photonen gemessen werden. Neben der Fähigkeit zur schnellen Multielementbestimmung (ähnlich wie bei ICP-OES) können darüber hinaus auch die verschiedenen Isotope der Elemente bestimmt werden (Isotopenverdünnungsanalysen und Isotopenverhältnisbestimmungen). Grundlegende Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der ICP-MS wurden von Date und Gray (1981, 1983) sowie von Houk et al. (1980) und Douglas et al. (1981, 1983) geleistet. Diese Arbeiten führten zur kommerziellen Einführung der ICP-MS im Jahre 1983.

##### 3.1.1 Beschreibung des ICP-MS-Systems

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche stand ein ICP-MS-System des Typs ELAN 6000 (Baujahr 1997) der Fa. SCIEX/PERKIN-ELMER zur Verfügung. Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten des Gerätes. Ein solches System besteht grundsätzlich aus einem ICP als Ionenquelle, einem Quadrupol-Massenspektrometer als Filter und Detektor und einem Interface, das der Überführung der unter Atmosphärendruck erzeugten Ionen in das Massenspektrometer dient. Ein ICP-MS arbeitet nach folgendem Prinzip: In einem Argon-Plasma ( $T \approx 10000 \text{ K}$ ) wird die zugeführte Probe zu einem hohen Prozentsatz ionisiert. Die Ionen gelangen zusammen mit dem umgebenden Plasmagas in das Interface, passieren gebündelt eine Ionenoptik und gelangen in das Massenspektrometer, wo sie entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt werden. Jedes Ion, das den Detektor (Elektronenvervielfacher) erreicht, erzeugt dort einen elektrischen Impuls, der verstärkt der digitalen Geräteelektronik zugeführt wird. Die resultierende Information erlaubt nach entsprechender Kalibrierung die Bestimmung der Konzentration des jeweiligen Elementes.

Im folgenden soll zum besseren Verständnis der bei der Methodenentwicklung aufgetauchten Schwierigkeiten und deren Lösungen näher auf die einzelnen Komponenten eines Quadrupol-ICP-MS Systems (ELAN 6000) eingegangen werden. Der Aufbau und die Funktionsweise eines induktiv gekoppelten Plasmas wird in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Es folgen das Interface (Kapitel 3.1.3), die Ionenoptik (Kapitel 3.1.4), das Quadrupolmassenspektrometer (Kapitel 3.1.5) und schließlich das Detektorsystem (Kapitel 3.1.6). Je nach analytischer Fragestellung werden unter-

schiedliche Probeneinführungssysteme für das ICP verwendet; einen Überblick gibt Kapitel 3.1.7.

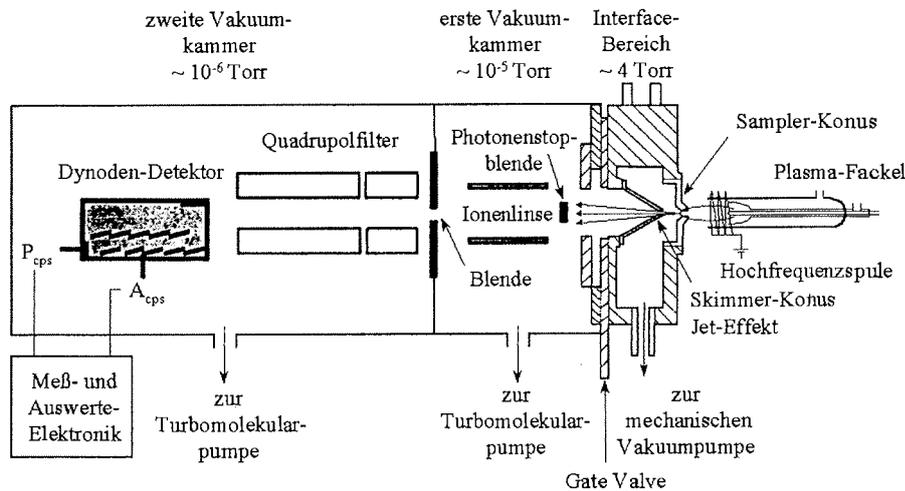


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des ICP-MS Systems ELAN 6000 von der Fa. SCIEX/PERKIN ELMER. Von rechts nach links: Plasma-Fackel, Interface-Bereich, Ionenlinsen-System, Quadrupolfilter und Detektor.

### 3.1.2 Das induktiv gekoppelte Plasma

Im physikalischen Sinne ist Plasma (von Langmuir 1930 geprägter Begriff) ein ionisiertes Gas, dessen Eigenschaften durch die Aufspaltung der Moleküle in Ionen u. Elektronen bestimmt sind. Es wird auch als der "4. Aggregatzustand" der Materie bezeichnet (Römpp, 1995) und liegt vor z.B. in der Sonne, bei thermonuklearen Reaktionen oder in Polarlichtern. Das Plasma ist makroskopisch neutral durch die gleiche Anzahl von positiv (Ionen) und negativ (Elektronen) geladenen Teilchen. Für ein monoatomares Gas  $X$  kann ein Plasma durch Gleichung (1) beschrieben werden.

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n e^{-} \quad (1)$$

$X^{n+}$  = Ion mit  $n$  Ladungen

$e^{-}$  = Elektron

Das Prinzip des ICP beruht auf der elektrodenlosen Erzeugung eines Plasmas, das durch Energieübertragung eines angelegten hochfrequenten Wechselfeldes auf ein kontinuierlich strömendes Gas mit Gasionen gebildet wird. Für die ICP-OES und ICP-MS wird in den meisten Fällen Argon als Plasmagas verwendet. In einem Argon-Plasma können die meisten Elemente des Periodensystems angeregt und ionisiert werden. Argon ist zu 0,93 % in der Luft enthalten und damit das billigste Edelgas. Aus Kostengründen (der notwendige Gasfluß in einem ICP beträgt ca.  $15 \text{ L min}^{-1}$ ) wird es daher meistens eingesetzt. Es werden aber auch andere Edelgase verwendet, wie z.B. Helium.

Auf der rechten Seite der Abbildung 3-1 ist die Plasma-Fackel (Scott-Fassel-Fackel) (engl. plasma torch) skizziert, an der das Probeneinführungssystem, z.B. Zerstäuber oder Laser, angeschlossen wird (vgl. Kapitel 3.1.7). Sie besteht aus drei ineinander angeordneten konzentrischen Rohren, wobei die beiden äußeren Quarzrohre für Plasma- und Hilfgas, das innere Aerosolrohr für die Probenzuführung (Injektorrohr) verwendet werden. Das Injektorrohr besteht aus einer Aluminiumoxidkeramik. Der hintere Bereich der Fackel ist beim ELAN 6000 von einer Induktionsspule (Hochfrequenzspule) umgeben, die mit Argon-Gas gekühlt wird. Die Erzeugung des hochfrequenten Wechselfeldes erfolgt beim ELAN 6000 mit einem freilaufenden 40 MHz-Hochfrequenzgenerator. Die Spule liefert beim Zünden einen Funken hoher Energiedichte (Teslafunken) und erzeugt damit freie Ladungsträger. Die resultierenden Ionen und die dazugehörigen Elektronen treten mit dem fluktuierenden Magnetfeld (in Abbildung 3-2 mit H gekennzeichnet), das durch die Induktionsspule erzeugt wird, in Wechselwirkung. Diese veranlaßt, daß sich die Ionen und Elektronen innerhalb der Spule auf geschlossenen Kreisbahnen bewegen, wie sie im Bild dargestellt sind (schwarz gestrichelte Kreise); ihr Widerstand gegen diese Bewegung führt zu ohmscher Aufheizung (Skoog und Larry, 1996).

In einem ICP ist der Hauptmechanismus, bei dem Ionisation erfolgt, die thermische Ionisation. Die für die Ionisation der Atome erforderliche Energie stammt aus der thermischen Bewegung der Teilchen (Atom-Atom und Ion-Atom Stöße). Wenn ein Elektron genügend Energie absorbiert hat, so wird es gemäß dem ersten Ionisationspotential des jeweiligen Elementes vom atomaren Kern gelöst und ein Ion wird gebildet. Der Ionisationsgrad eines Elementes im Plasma ist nach der Saha-Gleichung (2) (Hill, 1999) abhängig von der Elektronendichte, der Temperatur und seines ersten Ionisationspotentials.

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left( 2\pi m k \frac{T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-E_i / kT) \quad (2)$$

$n_i, n_e, n_a$  = Anzahl von Ionen  $i$ , freien Elektronen  $e$  und Atomen  $a$   
 $Z_i, Z_a$  = Verteilungsfunktion für Ionen  $i$  und Atome  $a$   
 $m$  = Elektronenmasse  
 $k$  = Boltzmann-Konstante  
 $T$  = Temperatur  
 $h$  = Planck-Konstante  
 $E_i$  = 1. Ionisationspotential

Die meisten Elemente des Periodensystems haben ihre ersten Ionisationspotentiale bei < 9 eV und sind zu über 80 % im ICP ionisiert. Ein Drittel der Elemente liegen wegen ihrer höheren ersten Ionisationspotentiale zu einem geringeren Teil in ionisiertem Zustand vor. Zu den am wenigsten ionisierten Elementen in einem ICP gehören He, Ne, F, O und N (< 1 % ionisiert) und Kr und Chlor (1-10 %). Die in einem ICP beschleunigten Elektronen ionisieren das Plasmagas nach Gleichung (3):



### 3 Angewandte Untersuchungsmethoden

---

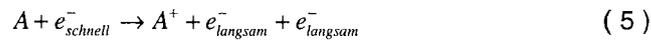
Durch Rekombination der Ar-Ionen entstehen angeregte Argon-Atome unter Abgabe von Strahlung im UV-Bereich nach Gleichung (4):



$\text{Ar}^+$  = Argon-Ion  
 $h$  = Planck-Konstante  
 $\nu$  = Frequenz

Die heißeste Zone des Plasmas befindet sich innerhalb der Spule. Hier werden Temperaturen bis 10.000 K erreicht (Abbildung 3-2). Die hohen Temperaturen machen eine Kühlung durch tangential an den Wänden entlangströmendes Argon erforderlich (Argonplasmahilfsstrom). Mit dem Trägergas wird das Probenaaerosol ins Plasma eingeleitet. Eine effektive Energieübertragung durch hohe Temperaturen und Verweilzeiten der Probe im Plasma (einige ms) führt zur Trocknung, Veraschung, Atomisierung, Anregung und Ionisierung (>90%). Während die Atomisierung der Probe im Plasma ein relativ langer Prozeß ist (einige ms), so erfolgen Ionisierung und Anregung des Analyten sehr schnell. Die drei hauptsächlichsten Mechanismen für die Ionisierung des Analyten im Plasma werden in den Gleichungen 5-8 gezeigt.

1. Thermische Ionisation, eingeleitet durch Kollisionen zwischen Ionen, Atomen und freien Elektronen im Plasma



2. Penning Ionisation, verursacht durch Ladungsaustausch zwischen metastabilen Spezies und Analyt-Atomen im Plasmagas



3. Charge Transfer, bedingt durch einen Energietransfer von einem Ion zum Analyt



$A$  = Analyt-Atom  
 $A^+$  = Analyt-Ion  
 $X^+$  = Ion  
 $X^*$  = metastabile Spezies  
 $M$  = Stoßpartner (Ion, Atom, Wand)

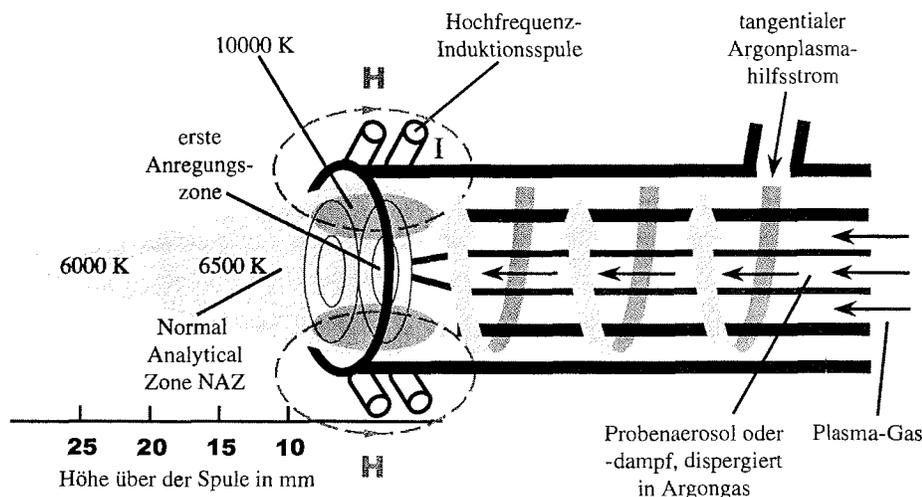


Abbildung 3-2: Ein typisches induktiv gekoppeltes Plasma (nach Fassel, 1978). Im Argon-Plasma erfolgt die Ionisierung des erzeugten Proben-Aerosols bei hohen Temperaturen bis 10.000 K.

Nach der Saha-Gleichung (2) ist der Ionisationsgrad neben dem ersten Ionisationspotential auch von der Temperatur des Plasmas abhängig. Da es im Plasma verschiedene Temperaturzonen mit daher unterschiedlicher Ionisierung oder Atomisierung (Koirttyohann et al., 1980; 1981) gibt, ist eine exakte Ausrichtung der Plasma-Fackel vor dem Sampler-Konus notwendig. Die optimale Position der Fackel in Bezug auf die Öffnung des Sampler-Konus ist nach Douglas und French (1988) etwa 10-12 mm hinter der ersten Anregungszone (engl. initial radiation zone) des Plasmas. Das entspricht der "normal analytical zone", also der heißeren Zone des Plasmas mit dem höchsten Ionen-Anteil. Die Plasma-Fackel wird vor der Messung in allen drei Raumrichtungen exakt vor dem Sampler-Konus justiert, um eine optimale Transmission der Ionen zu gewährleisten. Eine weiterführende Betrachtung von induktiv gekoppelten Plasmen und deren Mechanismen findet sich bei Hill (1999).

### 3.1.3 Das ICP-MS-Interface (Übergangsbereich)

Der Interface-Bereich dient dazu, die große Druckdifferenz zwischen dem Atmosphärendruck, bei dem das Argon-ICP betrieben wird, und dem Hochvakuum des Massenspektrometers zu überbrücken. Bei einem direkten Übergang könnte mit den erforderlichen Öffnungsdurchmessern von ca. 1 mm für gute Transmissionsraten nicht das erforderliche Vakuum aufgebaut werden. Im Interfacebereich befindet sich ein Vorvakuum von 2-4 Torr (1 Torr = 133,322 Pa), das mit einer mechanischen Vakuumpumpe aufrechterhalten wird.

Abbildung 3-1 enthält eine schematische Darstellung des Interfacebereiches. Das Interface besteht aus zwei Lochblenden, den Konen, die mit einer Öffnung von ca. 1 mm Durchmesser zum Vakuum versehen sind. Der Konus auf der ICP-Fackel zugewandten Seite wird Sampler Konus, der das Interface zum Hochvakuum

abschließende wird Skimmer Konus genannt. Sie sind beide aus Nickel oder einer Pt/Ni-Legierung gefertigt und befinden sich auf wassergekühlten Kupfer- und Stahlplatten. Das sogenannte Gate Valve ist ein elektronisch gesteuerter Schließmechanismus, der sich in der Form verschieben läßt, daß der Massenspektrometerteil entweder geschlossen (bei ausgeschaltetem Plasma) oder geöffnet (bei eingeschaltetem Plasma) und damit dem Ionenstrahl und der Analyse zugänglich ist.

Die große Druckdifferenz zwischen Plasma und Interface verursacht physikalische und chemische Effekte. So erfährt das Gas beim Durchgang durch den Sampler-Konus eine schnelle adiabatische Expansion, wodurch es auf bis zu 15-fache Schallgeschwindigkeit beschleunigt wird. Dieser Jet-Effekt verursacht eine schnelle Abnahme der Temperatur und der Gasdichte, wodurch Ionen-Molekülreaktionen begünstigt werden.

Zwischen der Hochfrequenzspule und den metallischen Sampler-Konen herrscht normalerweise eine hohe Potentialdifferenz, die zu Sekundärentladungen und damit zu Störungen im Plasma, sowie zu Abrieb der Konen (Kontamination durch metallische Komponenten) führen kann. Um diese zu vermeiden, arbeitet der Generator des ELAN 6000 mit der PLASMALOK™-Elektronik. Diese eliminiert die Potentialdifferenz durch Erdung der mittleren Spule und des Sampler-Konus. Eine Übersicht über den Prozeß des Ioneneinfangs vom ICP in das Massenspektrometer geben Niu und Houk (1996).

#### 3.1.4 Die Ionenoptik

An den Interface-Bereich schließt sich die Ionenoptik an. Um die Bündelung, Fokussierung, Auftrennung und Detektion der Ionen zu ermöglichen, müssen sich Ionenoptik, Quadrupolmassenfilter und Detektor in einem Hochvakuum von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr (Betriebsvakuum) befinden. Dieses wird beim ELAN 6000 durch zwei Turbomolekularpumpen in zwei durch eine kleine Öffnung verbundenen Kammern realisiert. In der ersten Kammer befindet sich die Ionenoptik, in der zweiten das Quadrupolfilter und der Detektor. Damit die größtmögliche Anzahl von Ionen ins Massenspektrometer und zum Detektor gelangt, wird der am Skimmer-Konus eintretende divergierende Ionenstrahl in einer nachgeschalteten Ionenoptiklinse fokussiert. Diese besteht aus einer einzigen vom Computer gesteuerten Zylinderlinse (Linsenspannung) mit vorgehalteter Photonenstopblende. Das elektrische Potential der Zylinderlinse kann auch während der Massenscans ständig nachgeregelt werden (Autolens Modus). Hierdurch wird für sämtliche Elemente über den gesamten Massenbereich zu jeder Zeit die optimale Ionenstrahlfokussierung in das Quadrupolmassenfilter erreicht.

#### 3.1.5 Das Quadrupolmassenfilter

Der fokussierte Ionenstrahl gelangt aus der Ionenoptik durch eine kleine Differentialblende in das Quadrupolmassenspektrometer, in dem die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ -Verhältnis) aufgetrennt werden. Ein schematischer Aufbau des ELAN 6000 Quadrupolmassenfilters ist in Abbildung 3-1 gezeigt. Der Innenraum des Quadrupols besteht aus vier parallel zueinander angeordneten goldbeschichteten Keramikstäben, an die paarweise eine definierte Gleich- und Wechselspannung angelegt wird. Dadurch wird ein hyperbolisches elektrisches Feld produziert, das auf alle Ionen einwirkt, die auf ihrer Flugbahn das Feld passieren. Aber nur die Ionen, die ein sehr schmalbandiges  $m/z$ -Verhältnis aufweisen, können das Feld passieren. Alle anderen Ionen werden abgebremst, verlassen ihre stabile spiralförmige

Flugbahn und werden durch das Vakuumpumpsystem abgesaugt. Sie können nicht zum Detektor gelangen. Durch Änderung der am Quadrupol angelegten Spannung, die im Meßbetrieb sehr schnell erfolgt, wird die Eigenschaft des Filters geändert, so daß Ionen eines anderen  $m/z$ -Verhältnisses passieren können. Die theoretischen Grundlagen der Quadrupolmassenspektrometrie sind sehr komplex und gehen in ihrer Beschreibung über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Detailliertere Informationen finden sich in der Literatur (Perkin Elmer, 1995; Hill, 1999). Neben dem Quadrupol gibt es noch einige andere Massensfilter, die in ICP-MS-Systemen zum Einsatz kommen. Diese werden in Kapitel 3.1.10 angesprochen.

### 3.1.6 Der Detektor

Die vom Quadrupolmassenfilter durchgelassenen Ionen werden beim ELAN 6000 mit einem sogenannten Dual Stage Discrete Dynode Electron Multiplier (DDEM) detektiert. Das Innere des zweistufigen Detektors (Analog- und Pulsdetektor) besteht aus einer Serie hintereinander angeordneter Dynoden (speziell beschichtete Elektroden). Ein auf die erste Dynode auftreffendes Ion erzeugt einen elektrischen Impuls, in dem es ein oder mehrere Elektronen aus der Oberfläche herausschlägt. Die Elektronen werden an die nachgeschalteten Dynoden weitergeleitet und erzeugen immer mehr Elektronen (Verstärkungseffekt). Das Signal kann an zwei Stellen aufgefangen werden. Hierbei handelt es sich um ein Analog- und ein digitales Pulssignal. Der Pulsdetektor wird bei einem Ionenstrom von  $> 2 \times 10^6$  Ionen/Sekunde automatisch abgeschaltet (engl. shutdown), um eine Überbelastung und damit frühzeitige Alterung zu vermeiden. Dann erfolgt die weitere Signalerfassung nur mit dem Analogdetektor-Teil, der eine um den Faktor 100 geringere Empfindlichkeit besitzt. Dieser geht erst bei einer Zählrate  $> 10^9$  Ionen/Sekunde in den Überlastungsschutz. Das zweistufige Detektorsystem hat den Vorteil, daß über einen großen dynamischen Arbeitsbereich von über 8 Dekaden gemessen werden kann. Der DDEM ist sehr lichtempfindlich, daher müssen alle Photonen aus dem Ionenstrahl eliminiert werden. Das passiert bereits an der Photonenstopblende vor der Ionenoptik (Abbildung 3-1). Ein zusätzlicher Schutz vor Photonen, die das Massenfilter passiert haben, wird dadurch erreicht, daß der Detektor nicht auf der Achse des Ionenstrahls, sondern leicht versetzt dazu eingebaut wird. In der Literatur findet sich eine ausführliche Beschreibung von Detektoren, die in der ICP-MS zum Einsatz kommen. Das sind vor allem die Elektronenvervielfacher (Kurz, 1979), zu denen der DDEM (Perkin Elmer, 1995) gehört und der sogenannte Faraday-Cup Kollektor (Todd et al., 1975).

### 3.1.7 Probeneinführungssysteme

#### 3.1.7.1 Zerstäuber

Das Proben-Aerosol aus Lösungen wird in der ICP-OES und in der ICP-MS am häufigsten durch pneumatische Zerstäubung erzeugt. In der Literatur sind bereits eine ganze Reihe von Zerstäubern beschrieben worden. Sharp (1988) und Luan et al. (1992) charakterisieren eine ganze Reihe von pneumatischen Zerstäubern und zeigen Funktionsweise und Betriebsparameter auf. Das ELAN 6000 ist standardmäßig mit einem Cross-Flow Zerstäuber (engl. Cross Flow Nebulizer, CFN) als Probeneinführungssystem ausgestattet, bei dem sich die Proben- und Zerstäubergaszuführung in einem  $90^\circ$  Winkel zueinander befinden. Der CFN wird direkt an der Plasma-Fackel befestigt. Die Probenlösung wird zu einem feinen Probenaerosol zerstäubt, das mit dem Zerstäubergas in das Plasma getragen wird. Der Gasfluß des Zerstäubergases beträgt in

der Regel  $0,9 \text{ L min}^{-1}$ . Dieser Zerstäubertyp zeigt nur eine geringe Anfälligkeit gegenüber Salzablagerungen bei hoher Matrixbelastung, besitzt aber eine sehr schlechte Aerosolausbeute. Nur etwa 1-2 % der zerstäubten Probenlösung erreichen das Plasma.

Andere Zerstäubertypen, z.B. der mikrokonzentrische Zerstäuber, arbeiten mit einer konzentrisch vom Zerstäubergas umspülten Probenzuführung. Ein mikrokonzentrischer Zerstäuber hat gegenüber dem gewöhnlichen CFN einige Vorteile. So hat dieser einen deutlich geringeren Probenverbrauch von ca.  $30\text{-}100 \mu\text{l min}^{-1}$  im Vergleich zum CFN mit  $1\text{-}4 \text{ ml min}^{-1}$  und eine bessere Aerosolausbeute. In dieser Arbeit wurden einige Versuche mit der Desolvationseinheit (beheizte Membran) eines MCN 6000 (engl. Micro Concentric Nebulizer) der Fa. CETAC durchgeführt (vgl. Kapitel 4.7.3.3). Durch eine beheizte Membran erfolgt die Abtrennung der für die Probe verwendeten Lösungsmittel, z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  sowie von organischen Bestandteilen. Die Membran ist für die Lösungsmittelmoleküle durchlässig, jedoch nicht für das Probenaerosol (Ausnahme Bor). Das dadurch getrocknete Probenaerosol zeigt im Massenspektrum einen reduzierten Anteil von Störinterferenzen, die durch die Lösungsmittel verursacht werden (CETAC, 2001) (vgl. Kapitel 3.1.9). So kann z.B. Eisen aus einer wässrigen Lösung auf der Masse 56 mit relativ guter Empfindlichkeit gemessen werden. Mit einem CFN kann  $^{56}\text{Fe}$  (relative Häufigkeit = 91,72 %) nicht gemessen werden, da die Masse durch das Molekülion  $\text{ArO}^+$  mit ebenfalls der Masse 56 vollkommen überlagert ist. Das Argon aus dem  $\text{ArO}^+$  ist als Plasma- und Transportgas in hohen Konzentrationen vorhanden. Der Sauerstoff stammt aus dem Wasser. In dem Fall muß auf ein Fe-Isotop mit geringerer relativer Häufigkeit (z.B.  $^{57}\text{Fe}$  mit 2,2 % relativer Häufigkeit) ausgewichen werden, was eine Verschlechterung der Nachweisgrenze bedeutet. Ein weiterer Zerstäubertyp ist der Ultraschallzerstäuber (engl. ultra sonic nebulizer, USN). Er nutzt den piezoelektrischen Effekt eines speziell präparierten Kristalls, um ein sehr feines Aerosol mit einer engen Partikelgrößenverteilung zu erzeugen. Der Vorteil dieses Zerstäubertyps ist eine höhere Massentransporteffizienz um eine Größenordnung im Vergleich zum CFN und eine Verbesserung der Nachweisgrenzen (Hill, 1999). Ein Nachteil ist allerdings der höhere Probenverbrauch (Faktor 2 höher als beim CFN).

#### 3.1.7.2 Alternative Probeneinführungssysteme

Für die meisten Applikationen in der ICP-MS kommen pneumatische Zerstäuber zum Einsatz. Es gibt aber Anwendungen, in denen ein sehr kleiner Probenverbrauch gefordert ist oder die Probe direkt als Feststoff vermessen werden soll. Ein alternatives Probeneinführungssystem für Lösungen und auch Feststoffe ist z.B. die Kopplung der elektrothermalen Verdampfung mit der ICP-MS (ETV-ICP-MS). Dabei wird die Probe als Lösung oder Feststoff in einem Graphitrohrföfen verdampft, bevor sie in das Plasma gelangt. Vorteile dieser Methode sind ein relativ geringer Probenverbrauch von  $2\text{-}100 \mu\text{l}$  und eine Reduzierung einiger isobarer Interferenzen (vgl. Kapitel 3.1.8) (Becker et al., 1994). Weitere alternative Probeneinführungssysteme für Lösungen in das ICP sind die Hydrid Generation (Dedina and Tsalev, 1995; Anderson and Isaacs, 1995), der Thermospray- (Thomas et al. 1995) und der Elektrospray-Zerstäuber (Gotz et al., 1994), die direkte Probeneinführung (Karranassios und Horlick, 1990; Skinner und Salin, 1997), die direkte Zerstäubung (Vaughan und Claassen, 1996) sowie die Fließinjektionstechnik (Lu et al., 1993; Olivas et al., 1995).

Für die Einführung fester Proben in das ICP stehen je nach Probenmatrix und analytischer Fragestellung unterschiedliche Probeneinführungssysteme zur Verfügung.

Becker et al. (1998) und Günther et al. (1999-A) beschreiben in Übersichtsartikeln die Funktionsweise und Anwendungsmöglichkeiten von Funken- und Lichtbogenablation (engl. arc/spark-ablation). Die Funken- und Lichtbogenablation nutzt die elektrische Entladung zwischen einer Elektrode und einer leitenden Probe für den Materialabtrag von der Probenoberfläche. Diese früher häufig auch mit der ICP-OES gekoppelte Methode wird u.a. für die Analyse von Metallen und Legierungen, sowie für geologische Proben (Gesteinsproben) eingesetzt. Für viele Elemente werden gute Nachweisgrenzen bei kleinen Standardabweichungen erreicht. Die zu untersuchende Probe muß aber elektrisch leitende Eigenschaften haben oder mit leitenden Materialien versetzt werden (z.B. Graphit), um untersucht werden zu können. Die gängigste Methode für die Einführung von Feststoffen in das ICP ist die Laserablation. Diese soll in einem gesonderten Kapitel ausführlicher beschrieben werden (vgl. Kapitel 3.2).

#### 3.1.8 Interferenzen bei der ICP-MS

Ein limitierender Faktor bei der ICP-MS sind Störungen durch Interferenzen. Isobare spektrale Interferenzen entstehen durch die natürliche Isotopenverteilung der Elemente des Periodensystems. Es kommt zu Überlagerungen von Isotopen unterschiedlicher Elemente, die die gleiche Masse besitzen. Beispielsweise kommt es zu einer Interferenz der beiden Hauptisotope des Argons und des Calciums ( $^{40}\text{Ca}$  mit 96,9 % relativer Häufigkeit) auf der Masse 40. Argon wird als Plasma- und Transportgas verwendet und ist deshalb in hohen Konzentrationen vorhanden. Um Calcium dennoch messen zu können, muß auf eine andere Masse mit einer geringeren relativen Häufigkeit ausgewichen werden ( $^{44}\text{Ca}$  mit 2,086 % relativer Häufigkeit). Calcium hat deswegen eine um 1-2 Größenordnungen schlechtere Nachweisgrenze in der ICP-MS als die meisten Elemente, die mit ICP-MS zu messen sind. Wenn das Störisotop nicht in hohen Konzentrationen vorliegt, können die isobaren Störungen durch Elementgleichungen korrigiert werden. Eine Auflistung über wichtige isobare Störungen und deren Korrekturmöglichkeiten durch Elementgleichungen gibt Krause (1993). Diese Korrekturmöglichkeiten sind in den meisten der heute verfügbaren ICP-MS-Geräte bereits berücksichtigt. Für jedes Element des Periodensystems, mit Ausnahme des Iridiums, kann wenigstens ein ungestörtes Isotop gefunden werden.

Weitere Interferenzen entstehen durch die Bildung von Oxid-, Hydroxid- und doppelt geladenen Analytionen, wodurch es ebenfalls zu spektralen Überlagerungen mit anderen Analytisisotopen und somit zu einer Verfälschung des Meßergebnisses kommen kann. Die Bildung dieser Spezies wird wesentlich von den Betriebsparametern wie Plasmaleistung, Zerstäubergasfluß und Abstand der Spule vom Sampler-Konus beeinflusst (vgl. Kapitel 4.4.7). Durch Optimierung der Betriebsparameter können z.B. die Oxidionen und der Anteil an doppelt geladenen Analytionen reduziert werden.

Spektrale Störungen werden auch durch polyatomare Interferenzen (Kombination von Argon-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffspezies) und durch chlor- und schwefelhaltige Aufschlußsäuren verursacht. Werden z.B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  oder andere chlorhaltige Aufschlußsäuren verwendet, kommt es zur Bildung von chlorhaltigen Molekülionenspezies, z.B.  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{ClN}^+$ ,  $\text{ClCl}^+$ . Durch zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten von Ar, Cl, O, N, C, H können sich komplexe Untergrundspektren ergeben. Eine Auflistung der durch Interferenzen gestörten Massen geben Evans et al. (1993) sowie Shao und Horlick (1991).

#### 3.1.9 Techniken zur Reduzierung von störenden Interferenzen

Neben den eben genannten Parameteroptimierungen gibt es eine ganze Reihe von Techniken, die störende Interferenzen reduzieren oder ganz eliminieren können. Beispielsweise kann die Zuführung eines weiteren Gases zum Plasmagas (engl. mixed gas plasma) einen positiven Effekt im Sinne einer Reduzierung von störenden Interferenzen ausüben. Evans et al. (1989, 1990) und Wang et al. (1992) berichten über eine erfolgreiche Reduzierung von polyatomaren Interferenzen durch Zugabe von Stickstoff zum Plasmagas. Andere Arbeiten zeigen Vorteile durch das Hinzufügen von Wasserstoff (Hutton et al., 1990; Ebdon et al., 1993), Kohlenwasserstoffe (Allain et al., 1991; Wang et al., 1992; Hill et al., 1992), Sauerstoff (Cairns et al., 1996) oder Helium und andere Edelgase (Zhang et al., 1996; Smith et al., 1991) zum Plasmagas.

Die Anwendung der sogenannten Kaltplasma-Technik (Jiang et al., 1988; Sakata und Kawabata, 1994; Tanner, 1995) führt ebenfalls zu einer Reduzierung von gewissen Interferenzen und ermöglicht damit die Bestimmung von Elementen auf sonst gestörten Massen. Ein Kaltplasma erzeugt man durch die Einstellung einer kleineren Plasmaleistung an der Hochfrequenzspule (600 W statt 1000 W) der Plasma-Fackel. Dadurch werden Argon- assoziierte polyatomare Interferenzen verringert. Wollenweber et al. (1999) berichten über Empfindlichkeitssteigerungen bei der Bestimmung von  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{24}\text{Mg}$ ,  ${}^{39}\text{K}$ ,  ${}^{40}\text{Ca}$  und  ${}^{56}\text{Fe}$  unter Anwendung der Kaltplasmatechnik durch Verringerung der Argon-Störungen. Die geringere Temperatur eines solchen Plasmas führt allerdings dazu, daß Elemente mit höheren Ionisationspotentialen (As, Se) nur noch mit geringerer Empfindlichkeit gemessen werden können. Zusätzlich verstärken sich Matrixeffekte. Anwendung findet die Kaltplasma-Technik vor allem in der Halbleiterindustrie, wo im Routinebetrieb Multielementanalysen von hochreinen Prozeßchemikalien erforderlich sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung oder Beseitigung von spektralen Interferenzen bietet eine neuartige Baugruppe für ICP-MS-Geräte, die dynamische Reaktionszelle (engl. dynamic reaction cell, DRC) genannt wird. Mit Hilfe von bestimmten Reaktionsgasen (z.B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ ) lassen sich schnelle Ionen-Molekül-Reaktionen (Ladungsaustauschreaktionen) herbeiführen, die einige der meist-störenden Interferenzen entfernen, bevor diese in das Quadrupol-Massenspektrometer gelangen (Perkin Elmer/Sciex, 1999). Die dynamische Reaktionszelle ist zwischen der Ionenlinse und dem Quadrupolmassenfilter angebracht und beinhaltet selbst auch ein Quadrupol, das zu einem bestimmten Zeitpunkt nur Ionen mit bestimmten m/z-Verhältnissen auf stabilen Bahnen hält. Mit diesem "Bandpass" wird verhindert, daß Reaktionsprodukte des zugeführten Reaktionsgases mit überschüssigem Reaktionsgas weiterreagieren, da diese auf instabilen Bahnen laufen und entfernt werden. Durch Einleiten von Ammoniak oder Methan lassen sich einige Argon-basierende Störungen, z.B.  ${}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^{40}\text{Ar}^+$  und  ${}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  beseitigen, wodurch eine Bestimmung von sonst gestörten Elementmassen, wie  ${}^{56}\text{Fe}$ ,  ${}^{40}\text{Ca}$  und  ${}^{41}\text{K}$  mit hoher Empfindlichkeit und Nachweisstärke ermöglicht wird. Ein Vorteil gegenüber der hochauflösenden ICP-MS ist, daß bei der "chemischen Auflösung" mit der DRC die Empfindlichkeit auf den Analytmassen erhalten bleibt. In der Literatur sind erst einige Arbeiten über die DRC-Technik publiziert, die sich mit der Funktionsweise der Zelle, unterschiedlichen Reaktionsgasen und deren Wirken auf Interferenz-Ionen sowie mit Anwendungsmöglichkeiten befassen (Tanner et al., 1999 und 2000; Völlkopf et al., 1999; Bollinger et al., 1999; Neubauer et al., 1999; Bandura et al., 1999; Hattendorf et al., 2000).

Nach einem mehr kinetisch kontrollierten Mechanismus (aber mit ähnlichem Effekt) arbeitet die sogenannte Hexapol-Kollisionszelle. Störende Molekülionen werden durch Stöße mit Fremdgasen vor dem Eintritt ins Massenspektrometer dissoziiert. Erste Experimente zur Reduzierung von störenden Molekülionen beschreibt Douglas (1989). Eine Arbeit zur Einführung der Kollisionszelle in der ICP-MS im Jahre 1997 zeigen Turner et al. (1997). Feldmann et al. (1999-A, 1999-B) beschreiben die instrumentellen Aspekte und Parameteroptimierungen sowie den analytischen Nutzen und erste Anwendungen der Kollisions- und Reaktionszelle in der ICP-MS.

### 3.1.10 ICP-MS-Gerätetypen

#### 3.1.10.1 Sektorfeld-Geräte

Es gibt andere, nicht auf einem Quadrupol basierende ICP-MS Systeme, die je nach den unterschiedlichen analytischen Fragestellungen eingesetzt werden. Das Massenfilter eines sogenannten doppel-fokussierenden Sektorfeld-ICP-MS (Jakubowski et al., 1998) besteht aus einer Kombination von elektrischen und magnetischen Sektorfeldern sowie Spaltöffnungen, die der eintreffende Ionenstrahl passieren muß. Die Ablenkung der im Feld beschleunigten Ionen ist abhängig von ihrem  $m/z$ -Verhältnis und ihrer erworbenen kinetischen Energie und erfolgt durch eine zur Flug- und Feldrichtung wirkenden magnetischen Kraft (Lorentzkraft) (Gleichung 9).

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (9)$$

$m/z$  = Masse/Ladungs - Verhältnis  
 $H$  = magnetische Feldstärke  
 $r$  = Radius der Bahnkrümmung  
 $V$  = Beschleunigungsspannung

Ein komplettes Massenspektrum von einem Sektorfeld-Massenfilter wird in der Praxis durch Variation von  $V$  und  $H$  erhalten. Solche Geräte haben den großen Vorteil, daß mit der erreichbaren hohen Auflösung (Gleichung 10) polyatomare Interferenzen von den Analyt-Isotopen getrennt werden können.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (10)$$

$R$  = Auflösung  
 $m$  = Masse des Analyt-Isotops  
 $\Delta m$  = Peakbreite des Isotops, bei 10 % seiner Peakhöhe

Die meisten Quadrupol-Geräte arbeiten mit einer Auflösung von  $R = 400$ , was eine einfache Massenauflösung der Isotope (1 amu) ermöglicht. Hochauflösende Sektorfeld-Geräte bringen eine Auflösung bis  $R = 10000$ . Damit kann z.B. das Signal von  $^{80}\text{Se}^+$  ( $m/z = 79.9165$ ) von der Interferenz durch das Signal von  $^{40}\text{Ar}_2^+$  ( $m/z = 79.9246$ ) getrennt werden. Die hohe Auflösung bringt aber eine starke Verringerung der Transmission mit sich (bei  $R = 10000$  nur noch 1 %).

#### 3.1.10.2 Time-of-Flight-Massenspektrometer

In einem Flugzeit-Massenspektrometer (engl. time-of-flight, ICP-TOFMS) (Myers, 1994) gelangt der Ionenstrahl nicht kontinuierlich in den Analysator, sondern in einzelnen Ionenpaketen. In einer 30-100 cm langen Flugröhre werden die Ionen beschleunigt, so daß alle die gleiche kinetische Energie besitzen. Nach Gleichung 11 ist das  $m/z$ -Verhältnis direkt proportional zur Flugzeit ( $T$ ) und der Beschleunigungsspannung ( $V$ ). Jedes Ion erlangt dann eine charakteristische Geschwindigkeit, die von seinem  $m/z$ -Verhältnis abhängt. Leichtere und damit schnellere Ionen gelangen zuerst an den Detektor; schwerere Elemente kommen aufgrund ihrer längeren Flugzeit später am Detektor an. Die spektrale Auflösung ist vergleichbar mit der von Quadrupol-Geräten.

$$\frac{m}{z} = \frac{2VT^2}{L^2} \quad (11)$$

$V$  = Beschleunigungsspannung

$T$  = Flugzeit

$L$  = Flugstrecke

Der Vorteil eines solchen Systems liegt in der simultanen Aufnahme eines kompletten Massenspektrums (simultan beim Sampling, sequentiell beim Detektieren). Ein Quadrupol ICP-MS ist ein scannendes System, d.h. es durchläuft alle Massen und zählt die ankommenden Ionen auf jeder Masse. Das komplette Massenspektrum kann 8-12 mal pro Sekunde durchlaufen werden, abhängig von der Anzahl der zu messenden Elemente. Ein TOF-System generiert 20.000 mal pro Sekunde ein komplettes Massenspektrum. Massenspektren von transienten, also zeitabhängigen Signalen, wie sie z.B. bei der ETV oder Laserablation (Bleiner et al., 2000; Leach und Hieftje, 2000) vorkommen, können simultan und mit hoher Präzision erfaßt werden. Bei den aktuellen kommerziell erhältlichen Geräten ist allerdings ein Empfindlichkeitsverlust von 10 % gegenüber den auf einem Quadrupol basierenden Systemen festzustellen.

## 3.2 Grundlagen der Laserablation

### 3.2.1 Historische Betrachtung

Das Wort "ablate", welches in dem Begriff Laserablation steckt, kommt aus dem Lateinischen und bedeutet soviel wie weg- oder forttragen, ohne einen Hinweis auf den vorliegenden Mechanismus zu geben (Günther, 1999-A). Es beschreibt die eigentliche Probenahme durch Laserstrahlung (Laserablation) oder mit der Lichtbogen- und Funkentladungstechnik (engl. arc/spark - ablation). Der Laser als Realisierung der magischen Strahlenwaffe des Science Fiction wurde in den 60er Jahren entwickelt und findet seitdem aufgrund der besonderen Eigenschaften von Laserstrahlung eine Vielzahl von Anwendungen in den Naturwissenschaften, bei industriellen Prozessen, in der Medizin sowie in der Unterhaltungselektronik. Der Einsatz von Lasern und neuste Entwicklungen aus dem Bereich der Lasertechnologie werden z.B. bei Spektrum der Wissenschaft (1998) beschrieben. Die erste Publikation, die den Laser als Probeneinführungssystem für das ICP-MS vorstellt, ist von Gray (1985). Er arbeitete mit einem Rubin-Laser (694 nm) bei einer Laserenergie von 300 – 1000 mJ und erreichte Kratergrößen von 0,5 - 0,7 mm auf Probenoberflächen von pelletierten geologischen Standardreferenzmaterialien. Eine Übersicht mit Literaturstellen speziell

über frühere Arbeiten mit LA-ICP-MS wird bei Moenke-Blankenburg (1989) gezeigt. Der Trend ging seitdem zu immer kleineren Kratergrößen in den verschiedensten Proben, inklusive geologischen Proben (Pearce et al., 1992; Longerich et al., 1993; Jackson et al., 1992; Günther et al., 1995), um den großen Vorteil einer orts aufgelösten Elementanalyse weiter auszubauen.

### 3.2.2 Wirkungsweise von Lasern

Das von einem Laser emittierte Licht mit seinen speziellen Eigenschaften ist ein geeignetes Instrument für einen gut definierbaren und dosierbaren Abtrag von Material eines Feststoffes. Im folgenden soll auf die Entstehung von Laserstrahlung sowie dessen Eigenschaften und Wirkung auf Festkörper näher eingegangen werden.

Das Wort Laser ist ein Akronym der englischen Bezeichnung "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" (Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung). Lasersysteme gibt es für die unterschiedlichen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums. So wurden z.B. IR-, VIS und UV-Laser entwickelt. Längerwellige Systeme mit einer Emission im Mikrowellenbereich heißen Maser (Maser = Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, z.B. NH<sub>3</sub>-Maser,  $\lambda = 1,25$  cm). Das kurzwellige Ende von Lasersystemen stellen die Röntgenlaser dar, deren Entwicklung Gegenstand aktueller Forschung ist. Theoretische Beschreibungen von Lasern, Laserstrahlung sowie deren Anwendung finden sich z.B. bei Bimberg et al. (1985), Atkins (1990) und Hollas (1995).

### 3.2.3 Die einzelnen Schritte beim Laserprozeß

Laserlicht entsteht ausschließlich durch stimulierte Emission, d.h., ein Medium wird durch einen stimulierten Prozeß zur Emission von Photonen angeregt. Als Lasermedien kommen feste Körper, z.B. gewisse Kristalle, sowie Flüssigkeiten als auch Gase zur Anwendung. Abbildung 3-3 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Lasers (Atkins, 1990). Wenn ein Material im thermischen Gleichgewicht ist, so befinden sich nach der Boltzmann-Verteilung mehr Atome im Grundzustand als im angeregten Zustand (Abbildung 3-3a). Für das Zustandekommen von Laservorgängen ist es erforderlich, eine Umkehr der normalen Besetzungshäufigkeiten atomarer Zustände zu erreichen (Invertierung der Besetzungszustände). Durch sogenanntes "optisches Pumpen", verursacht z.B. mit Hilfe starker Blitzlichtentladungen einer Pumplichtquelle, können Atome durch Absorption von Strahlung einer charakteristischen Frequenz aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand gebracht (gepumpt) werden (Abbildung 3-3b). Ist in einem Medium diese Besetzungsinversion herbeigeführt worden, spricht man von einem aktiven Medium, welches gemäß Gleichung 12 die einfallende Strahlung verstärkt. Pro einfallendem Photon werden zwei Photonen emittiert.

$$M^* + hc\tilde{\nu} \rightarrow M + 2hc\tilde{\nu} \quad (12)$$

$\tilde{\nu}$  = Wellenzahl

$M^*$  = aktives Medium

$h$  = Planck-Konstante

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

Die Atome emittieren spontan meist mit derselben Frequenz wieder zum Grundzustand zurück (Zwei-Niveau-System) oder sie emittieren mit einer anderen Frequenz zu einem anderen angeregten Zustand (das ist der Fall in einem Drei- oder Vier-Niveau-System). Um gute Besetzungsinversionen zwischen zwei Niveaus zu erzielen, sind üblicherweise Drei- oder Vier-Niveau-Systeme nötig. Es kommen aber auch Lasersysteme zum Einsatz, wo zwischen den Niveaus noch weitere Zustände liegen, wobei stets die Übergänge zu den tieferliegenden Zuständen sehr schnell erfolgen. Das aktive Medium befindet sich in einem Hohlraum zwischen zwei Spiegeln (optischer Resonator). Wird ein Photon spontan z.B. in den Grundzustand emittiert, so wird es zwischen den Spiegeln hin- und herreflektiert. Es kommt zu einer Strahlungskaskade, wenn das Photon auf andere Atome trifft und zur Emission stimuliert, die dabei weitere Photonen derselben Frequenz emittieren, die wiederum andere Atome zur Emission anregen usw. (Abbildung 3-3c). Der eine Spiegel gewährleistet Totalreflexion, der andere ist halbdurchlässig, so daß ein Teil der Strahlung das Lasermedium als Laserlicht verlassen kann.

#### 3.2.4 *Eigenschaften von Laserstrahlung*

Normale Lichtquellen, z.B. die Sonne, emittieren Lichtwellen spontan und völlig unabhängig voneinander in alle Richtungen, so daß diese inkohärent sind. Laserstrahlung hingegen hat aufgrund der besonderen Entstehungsweise ungewöhnliche Eigenschaften:

1. Sie ist kohärent, da die elektrischen Felder des stimulierenden und des stimulierten Lichtes in Phase sind.
2. Sie ist monochromatisch, da die Photonen immer nur die Emission von Photonen derselben Frequenz stimulieren.
3. Die Strahlung ist streng parallel (nicht divergent), da Photonen, die sich nicht genau parallel zur Achse des Gerätes bewegen, schnell an den Wänden absorbiert werden und deshalb keine weiteren Atome mehr anregen können.

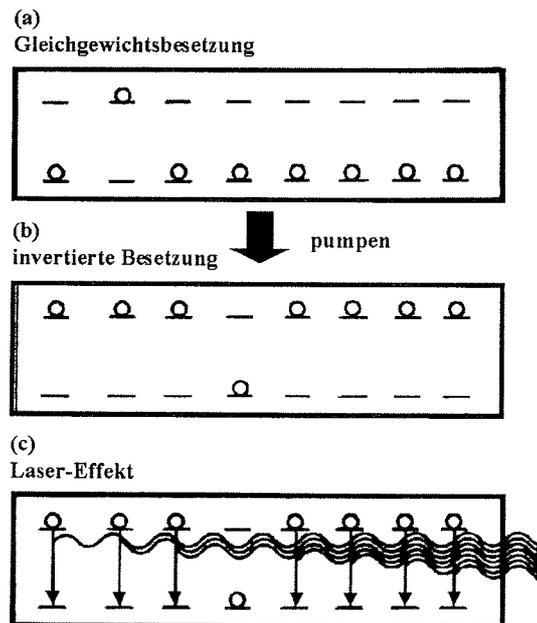


Abbildung 3-3: Die einzelnen Schritte beim Laserprozeß (aus: Atkins 1990). (a) Im Grundzustand befinden sich mehr Atome als im angeregten Zustand. (b) Durch energetisches "Pumpen", z.B. mit einer Blitzlampe, wird der Besetzungszustand invertiert. (c) Beim Übergang eines Atoms in den Grundzustand wird ein Photon emittiert, das ein anderes Atom zur Emission stimuliert. Eine Strahlungskaskade mit kohärenter Strahlung entsteht.

### 3.2.5 Güteschaltung (*Q-Switching*)

Bei CW-Lasern (CW-Laser = continuous wave laser) ist es möglich, die Besetzungsinversion und damit den Laser-Prozeß durch permanentes Pumpen aufrechtzuerhalten. Diese Laser können kontinuierlich, aber meist mit geringer Energiedichte Laserlicht abgeben. Andere Laser produzieren kurze energiereiche Laser-Pulse. Moderne Geräte können ultrakurze Pulse im Bereich von Pikosekunden oder sogar Femtosekunden ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$ ) durch Moden-Kopplung (mode-locking) erzeugen (Spektrum der Wissenschaft, 11/2000).

Bestünde ein Lasersystem nur aus aktivem Medium und Resonator, wäre die erhaltene Energiedichte niedrig, da die Pulsdauer der des Blitzlichts entsprechen würde (ca.  $200\ \mu\text{s}$ ). Zur Verstärkung der Energiedichte wird der Laser gütegeschaltet (engl. *Q-Switching*). Dadurch erhält man Pulse mit einer Dauer von etwa  $10\text{ ns}$ . Hierfür wird die Emissionsenergie des Lasers erst gespeichert und beim Überschreiten einer definierten Energiedichte in Form eines kurzen intensiven Laserpulses abgegeben.

Realisiert wird dieses durch optisches Pumpen, während die Resonanzeigenschaften des Hohlraumes herabgesetzt werden. Eine Pockels-Zelle (Abbildung 3-4) nutzt die Tatsache, daß Ammoniumdihydrogenphosphat-Kristalle linear polarisiertes Licht

umwandeln, wenn man eine Potentialdifferenz an den Kristall anlegt. Eine in den Laser-Hohlraum eingebaute Pockels-Zelle wandelt das in einer bestimmten Ebene polarisierte Licht bei der Reflexion in Licht um, das in der dazu senkrechten Ebene polarisiert ist, denn bei einer Reflexion wird der Polarisationszustand verändert. Daraus folgt, daß das reflektierte Licht beim Anlegen einer Potentialdifferenz keine weiteren Emissionen von Strahlung mehr anregen kann. Die Resonanzfähigkeit des Hohlraums (sein "Q-Faktor") ist herabgesetzt. Wird die Potentialdifferenz abgestellt, so erfolgt keine Drehung der Polarisations Ebene mehr, und die gesamte in dem Hohlraum gespeicherte Energie kann in einem starken Impuls als stimulierte Strahlung emittiert werden.

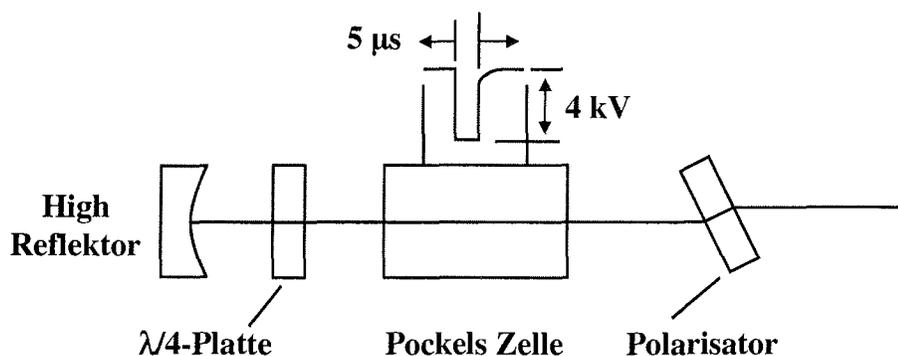


Abbildung 3-4: Q-Switch bestehend aus: High Reflektor,  $\lambda/4$ -Platte (verwandelt linear in zirkular polarisiertes Licht), Pockels Zelle und Polarisator (aus: Spectra Physics, 1990). Durch Kontrolle der Resonanzfähigkeit des Laser-Hohlraumes (Q-Switching) erhält man Laserpulse mit einer Dauer von 10 ns.

### 3.2.6 Laser für die Ablation von Festsubstanzen

Die am häufigsten eingesetzten Laser bei der Laserablation sind Festkörperlaser, z.B. der Rubin-Laser (694 nm) und der Nd:YAG-Laser (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm). Ferner kommen Gas-Laser, z.B. der CO<sub>2</sub>-Laser (10.6 μm) oder der N<sub>2</sub>-Laser (337 nm) zum Einsatz. Neuerdings finden auch Excimerlaser Anwendung bei der Laserablation. Diese arbeiten mit einer hohen Effizienz und können einen großen Wellenlängenbereich abdecken (z.B. 308 nm XeCl, 248 nm KrF, 193 nm ArF). Die Unterschiede zwischen dem Nd:YAG- und dem Excimer-Laser resultieren aus dem jeweiligen aktiven Medium; beim Excimer besteht dieses aus einem Halogen-Edelgas-Gemisch. Ein Vergleich von Nd:YAG- und Excimer-Laser bei der Laserablation von Feststoffen wird bei Günther (1997) diskutiert.

#### 3.2.6.1 Rubin-Laser

Die ersten für die Ablation eingesetzten Laser waren die Rubin-Laser (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert mit 0,05 m-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Gray, 1985). Hier ist das Cr<sup>3+</sup>-Ion die aktive Spezies. Bei dem Drei-Niveau-System werden die meisten Cr<sup>3+</sup>-Ionen mit Hilfe einer Pumplichtquelle in einen angeregten Zustand gepumpt, von dem aus die Ionen strahlungslos in einen anderen

angeregten Zustand übergehen. Der Laserprozeß besteht dann aus dem Übergang von diesem Zustand in den Grundzustand (Abbildung 3-5a).

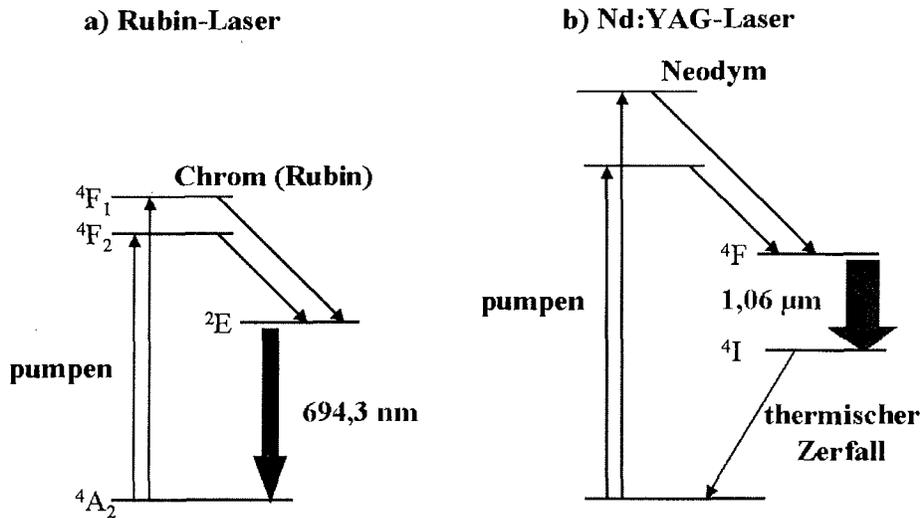


Abbildung 3-5: a) Übergänge in einem Drei-Niveau-System eines Rubin-Lasers und b) in einem Vier-Niveau-System eines Nd:YAG-Lasers.

### 3.2.6.2 Nd:YAG-Laser

Bei der Laserablation ist der Nd:YAG-Laser am verbreitetsten, der über vier Energieniveaus verfügt. Wenn sich das  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion in einer Festkörpermatrix befindet, kann zwischen den Energieniveaus dieses Ions ein Laserprozeß ausgelöst werden. Als Matrix wird ein Yttrium-Aluminium-Granat  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) eingesetzt. Der Nd-YAG-Stab ist einige Zentimeter lang und enthält 0,5-2,0 m-%  $\text{Nd}^{3+}$ . Dem Neodym-Laser liegt ein etwas anderer Prozeß zugrunde. Hier erfolgt der Laser-Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen ( $4F \rightarrow 4I$  in Abbildung 3-5b). Dies hat den Vorteil, daß die Inversion der Besetzungen zwischen zwei angeregten Zuständen leichter zu erreichen ist als zwischen einem angeregten Zustand und dem Grundzustand. Die Frequenz des  $\text{Nd}^{3+}$ -YAG-Lasers (Wellenlänge = 1064 nm) kann durch entsprechende Kristalle vervielfältigt werden, weil die Signalleistung bei gepulster Betriebsart in den Wellenlängen 533, 355 bzw. 266 nm groß genug ist. Neueste Entwicklungen bieten nun auch eine verfünffachte Wellenlänge mit 213 nm an, die ein verbessertes Ablationsverhalten mit höheren, stabileren Signalen und reduzierten Fraktionierungseffekten (vgl. Kapitel 4.7.3.1) für Pb und Bi bei der Analyse von geologischen Proben (speziell für Schmelztabletten) gegenüber der Wellenlänge von 266 nm bieten soll (Russo, 2000).

### 3.2.6.3 $\text{CO}_2$ -Laser

Der  $\text{CO}_2$ -Laser arbeitet mit Stickstoff als Arbeitsgas, dessen Atome in einer elektrischen Entladung durch Stöße mit Elektronen und Ionen zu Schwingungen angeregt werden. Zufällig stimmen die Schwingungsniveaus mit denen der asymmetrischen Streck-

schwingung  $\nu_3$  des  $\text{CO}_2$  überein, so daß ein  $\text{CO}_2$ -Molekül beim Stoß mit einem angeregten  $\text{N}_2$ -Molekül Energie aufnehmen kann. Der Laser-Prozeß findet zwischen dem untersten angeregtem Niveau der Schwingung  $\nu_3$  und dem untersten angeregtem Niveau der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  statt, die bei den Stößen weitgehend unbesetzt bleibt. Dabei entsteht infrarote Strahlung von  $10,6 \mu\text{m}$ . Die Übergänge bei einem  $\text{CO}_2$ -Laser werden in Abbildung 3-6 gezeigt.

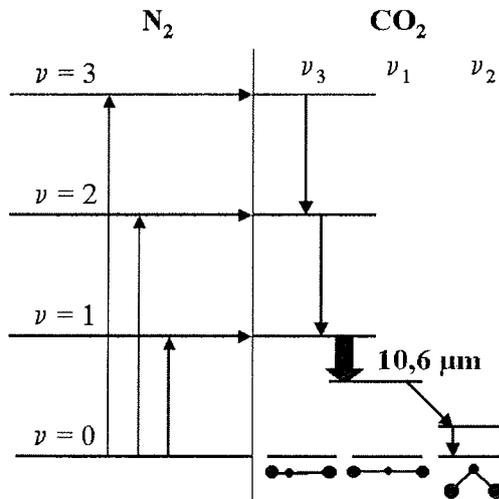


Abbildung 3-6: Übergänge bei einem  $\text{CO}_2$ -Laser.

#### 3.2.6.4 Excimer-Laser

Ein Excimer-Laser (EXCIted + diMER = EXCIMER) produziert hochenergetische Laser-Pulse im UV-Bereich. Eine elektrische Entladung führt zu elektronisch angeregten Zuständen, die zu Produkten mit Besetzungsinversion reagieren, z.B.



Das Word DIMER bezieht sich auf z.B.  $\text{XeCl}$  Moleküle im angeregtem Zustand. Ein Dimer ist ein Halogen kombiniert mit einem Inert- oder Edelgas in einem angeregtem Zustand. Ein Dimer existiert nicht im Grundzustand.

### 3.3 Beispiele einiger Applikationen für LA-ICP-MS

Die LA-ICP-MS ist eine vielseitig einsetzbare Methode für die Analyse von Feststoffen aus den unterschiedlichsten Bereichen und reicht von der Analyse geologischer, archäologischer und biologischer Proben bis zur Anwendung in der Stahlindustrie für die Qualitätskontrolle von Legierungen und Metallen. Die stetig steigende Anzahl von neuen Publikationen zeigt das Interesse an dieser Art der Feststoffanalytik und deren

Leistungsfähigkeit. Die großen Vorteile der LA-ICP-MS gegenüber der klassischen Lösungsanalytik liegen in der erreichbaren räumlichen Auflösung, mit der Elementanalysen durchgeführt werden können, in der reduzierten Kontaminationsgefahr und dem Wegfall einer Probenvorbereitung, wie sie für die Analyse vieler Probenlösungen notwendig wäre (z.B. die Durchführung eines oxidativen Vollaufschlusses). Probleme durch das häufige Fehlen matrixangepasster Kalibrierstandards, hohe Signalschwankungen im Bereich von 10-20 % und das Auftreten von Fraktionierungseffekten (vgl. Kapitel 4.7.3.1) wurden durch neue Präparationswege oder durch eine Kombination verschiedener Kalibriertechniken gelöst. Die Anwendung neuer und kürzerer, meist im UV-Bereich liegende Wellenlängen bringt für viele Materialien oftmals eine Verbesserung durch eine gesteigerte Ablationseffizienz (aufgrund besserer Absorptionseigenschaften bei der Wellenlänge) und eine Reduzierung von Fraktionierungseffekten mit sich. Kürzere Laserwellenlängen ermöglichen allgemein auch eine Verringerung der Kratergröße auf der Probenoberfläche. Aufgrund dieser Aspekte ist die Methode interessant für die Analyse von Elementsignaturen und -verteilungen von Proben, in denen auf kleinstem Raum variierende Elementkonzentrationen Informationen über die Herkunft der Probe oder eine in einer Matrix archivierte Reaktion auf einen oder mehrere veränderte Parameter enthalten. Einen Übersichtsartikel über die Feststoffanalyse mit LA-ICP-MS, der einer Auflistung vieler unterschiedlichen Applikationen von 1992-1997 enthält, liefern Günther et al. (1999-A).

Hoffmann et al. (1994) beschreiben die Untersuchung von Eichen, deren Jahresringe Informationen über verschiedene saisonale Wachstumsphasen und veränderte Umweltbedingungen enthalten. Durch die nasse Deposition ("saurer Regen") auf Waldböden wird infolge einer pH-Absenkung ( $< 4,2$ ) das für Pflanzenwurzeln und Bodenlebewesen toxische  $Al^{3+}$  mobilisiert und gleichzeitig die Verfügbarkeit von wichtigen Nährstoffen, z.B. der Erdalkalimetalle (Mg und Ca) für die Bäume eingeschränkt. Untersuchungen der Elementverteilungen in Jahresringen mit LA-ICP-MS nutzen das hohe räumliche Auflösungsvermögen und die hohe Nachweisstärke gegenüber herkömmlichen Methoden (XRF, ETV-ICP-MS, NAA und PIXE). Für die Kalibration matrixangepasster Elementstandards wird Cellulose zusammen mit Standardlösungen zu einem Pellet gepreßt. Als interner Standard wird das Isotop  $^{12}C$  verwendet. Die Analyse der Proben erfolgte durch Punktscans mit 450 Schuß pro Punkt bei einer Laserenergie von 200 mJ ( $\lambda = 1064$  nm) und einer erreichten Kratergröße von 300-500  $\mu m$ . Die ablatierte Probenmenge pro Laserpuls beträgt in diesem Fall 1,3  $\mu g$ .

Die hochaufgelöste Analyse von Spurenelementen in Korallen aus dem Great Barrier Reef (Australien) mittels LA-ICP-MS diskutiert Sinclair et al. (1998). Das beim Wachstum abgesonderte kalkhaltige Skelett von Korallen enthält Spurenelemente, deren Elementsignaturen abhängig von Jahreszeiten und äußeren Umwelteinflüssen variieren. So zeigen die Elementsignaturen von B, Mg, Sr und U eindeutige saisonale Sommer/Winter Trends, die mit der Temperatur des umgebenden Meerwassers korrelieren. Für die Ablation wird ein ArF-Laser ( $\lambda = 193$  nm) mit einem Blendensystem eingesetzt, das ein rechteckiges Strahlenprofil mit Einschußkratern von  $20 \times 600$   $\mu m$  erzeugt. Dadurch wird einerseits die zeitliche Auflösung in Analysenrichtung (20  $\mu m$ ) gewährleistet, andererseits kann über eine größere Fläche (senkrecht zur Richtung des Laserscans, 600  $\mu m$ ) gemittelt werden. Als Kalibrierstandards werden in dieser Arbeit Schmelztabletten (engl. fusions) aus zermahlenden Korallen in einer  $CaSiO_3$ -Matrix eingesetzt, die zur Charakterisierung

nach einer Aufschlußprozedur referenzanalytisch mit ICP-MS nach der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt werden. Ca als Hauptmatrixelement dient als interner Standard bei den Analysen der realen Eisproben, deren Signaturen mit einer Reproduzierbarkeit von 1-4 % bestimmt werden können. Die Standardabweichungen der Einzelmessungen variieren zwischen 4 % für B und 31 % für U.

Mikroskopisch kleine Flüssigkeitseinschlüsse (engl. fluid inclusions) in Mineralien (typische Größe 5-50  $\mu\text{m}$ ) bieten eine Quelle für Informationen über die chemische Zusammensetzung von Fluiden (Flüssigkeiten und Gase), die im Erdinneren an hydrothermalen Transportprozessen beteiligt sind und bei der Bildung von Erzlagerstätten eine Rolle spielen. Ihre Analyse ermöglicht Rückschlüsse auf Temperatur- und Druckverhältnisse zur Zeit der Gesteinsbildung sowie Herkunft und Zusammensetzung der fluiden Phase. Günther et al. (1998) beschreiben die quantitative Analyse derartiger Flüssigkeitseinschlüsse mit LA-ICP-MS unter Verwendung eines ArF-Lasers ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ). Mit Hilfe eines Blendensystems werden Kraterdurchmesser von 4-80  $\mu\text{m}$  erreicht bei einer Laserenergie von 100 mJ. Als Standards werden in diesem Fall wäßrige Salzlösungen (NaCl und KCl mit 0.5 % m/m) mit Elementgehalten zwischen 10-50  $\text{mg kg}^{-1}$  verwendet, die direkt aus einem kleinen mit Parafilm abgedeckten Becherglas mit dem Laser ablatiert werden. Aufgrund des gleichen Ablationsverhaltens zwischen Standardlösung und Flüssigkeitseinschluß im Mineral werden keine Matrixeffekte beobachtet. Na wird als interner Standard verwendet. Die Analyse der Realprobe erfolgt durch einen schrittweisen Ablationsprozeß mit drei verschiedenen Kratergrößen (10, 20 und 40  $\mu\text{m}$ ). Der Einschluß wird erst langsam geöffnet und im letzten Schritt die enthaltene Flüssigkeit ablatiert. 19 Elemente konnten auf diese Weise über 5 Größenordnungen bestimmt werden. Die relativen Standardabweichungen werden mit 5-20 % angegeben, die erreichten Nachweisgrenzen liegen im Bereich von  $\mu\text{g kg}^{-1}$  bis  $\text{mg kg}^{-1}$ , abhängig von der jeweiligen Größe des Flüssigkeitseinschlusses.

#### 3.4 Funktionsweise und Bedeutung der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an Eisstandards und -proben mit einem speziellen Kryo-Rasterelektronenmikroskop durchgeführt (vgl. Kapitel 4.4.5). Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl. scanning electron microscopy) als eine bedeutende Methode für die Abbildung von Festkörperoberflächen in der Submikrometerskala wurde in der Literatur schon eingehend beschrieben (z.B. bei Wells, 1974; Goldstein, 1981). Für ein Abbild der Probenoberfläche wird diese mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters überstrichen. Durch die Abtastung mit energiereichen Elektronenstrahlen werden mehrere Signalarten erzeugt. Man beobachtet rückgestreute, Sekundär- und Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenz und Photonen unterschiedlicher Energien. Alle genannten Signale werden für Oberflächenstudien verwendet, wobei die rückgestreuten und Sekundärelektronen die wichtigsten Signale für die REM darstellen. Vielfach ist an ein REM eine Elektronensondenmikroanalyse (engl. electron probe microanalysis, EPMA) gekoppelt, die die chemische Zusammensetzung der Probe durch die emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung ermittelt. Bei einem kombinierten Gerät werden Elektronenquelle und das System zur Fokussierung gemeinsam verwendet. Während das REM mit einem Elektronendetektor ausgerüstet ist, benötigt die Mikrosonde einen Röntgenstrahldetektor.

Für die durchgeführten REM-Untersuchungen stand ein Gerät der Fa. HITACHI (Modell: S-4000) mit integrierter Elektronensondenmikroanalyse (Fa. EDAX) zur Verfügung. Die Anlage wurde mit einer speziellen Kryo-Einrichtung ausgestattet, die eine Temperatur von  $-130^{\circ}\text{C}$  in der Vakuumkammer des REM erzeugt und damit die Beobachtung von Proben im tiefgefrorenen Zustand ermöglicht. Aufgrund der tiefen Temperatur sind die Proben vakuumtauglich. Eine höhere Temperatur würde durch das anliegende Hochvakuum sofort zur Sublimation der Probe und damit zu einem Beschlagen bzw. einer Verunreinigung der Optik führen. Langenfeld et al. (1994-A und 1994-B) benutzten das Kryo-REM für Untersuchungen zum Feuchtigkeits- und Salztransport in porösen Baustoffen. Durch schnelles Fixieren der Probenfeuchtigkeit mit unterkühltem Stickstoff (sog. Slush- $\text{N}_2$ ) bei  $-210^{\circ}\text{C}$  konnten Feuchtigkeits-einschlüsse in Mörtelproben mit der Kryo-REM abgebildet werden.

Die eingesetzte Kryoanlage besteht aus zwei Teilen, dem Kühltisch im Inneren des Mikroskops und der Präparationskammer, die durch eine Vakuumschleuse mit der Mikroskopkammer verbunden ist (Abbildung 3-7). Der innere Kühltisch (8) wird durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Die äußere Präparationskammer ist mit einem unabhängigen Vakuumsystem versehen. Der dort befindliche Probenkammertisch (2) ist ebenfalls gekühlt. Mit einem Kryo-Mikrotom (3) können für spezielle Anwendungen frische Gefrierbrüche erzeugt werden, die anschließend mit der eingebauten Sputter- oder Bedampfungsanlage leitfähig beschichtet werden können (4). Nach der erfolgreichen Präparation wird die Probe durch die Vakuumschleuse (6) auf den Kühltisch innerhalb der Mikroskopkammer geschoben.

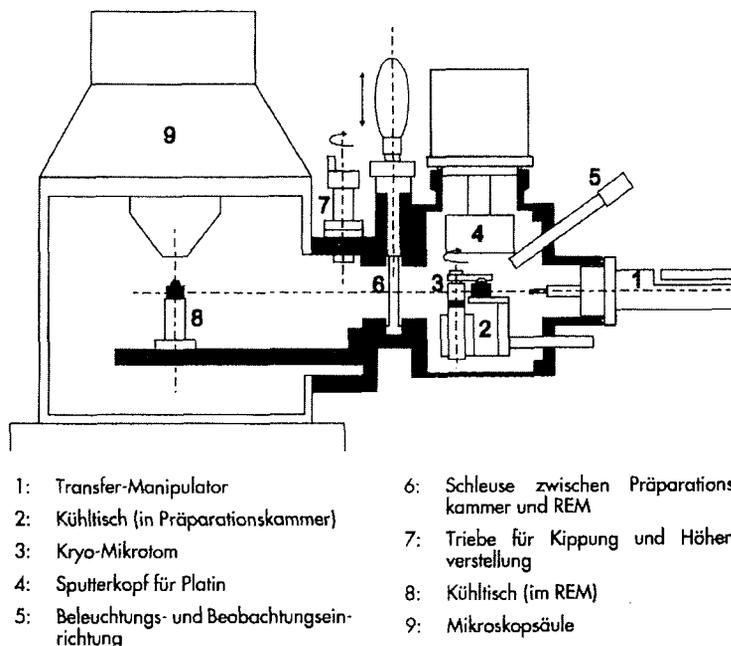


Abbildung 3-7: Kryo-Einrichtung zur REM-Untersuchung von Materialien bei  $-130^{\circ}\text{C}$ .

## 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

### 4.1 Experimenteller Aufbau zur Laserablation von Eisproben

Als Basisgerät stand neben dem ELAN 6000 das Laserablationssystem LASER SAMPLER 320 der Fa. SCIEX, PERKIN ELMER zur Verfügung. Der LASER SAMPLER 320 wird als spezielles Probeneinführungssystem zur Feststoffanalyse für ICP-MS und ICP-OES Geräte kommerziell angeboten und wurde im Rahmen der durchgeführten methodischen Arbeiten stark modifiziert. Die Abbildung 4-1 zeigt die Original-Probenkammer des Gerätes. Sie besteht aus Quarzglas und hat eine Größe von 5 x 5 cm. Für die Analyse von Eisproben mit der Laserablations-Technik wurde eine komplett neue Probenkammer entwickelt, die es ermöglicht, Eisbohrkernstücke mit einer Länge von bis zu 10 cm und einer Breite von 5 cm bei einer Temperatur von  $-45\text{ °C}$  zu messen. Neben der Entwicklung einer neuartigen Kryo-Probenkammer wurden Modifizierungen bzw. Neuerungen vor allem am optischen System (Einbau eines Justagelasers) und bei der Leistungsmessung (Einbau einer Iris Blende und eines Power-Meters in den Strahlengang) vorgenommen.

In Abbildung 4-2 ist der experimentelle Aufbau für die Elementanalyse von Eisproben mit LA-ICP-MS schematisch dargestellt. Der Laserstrahl eines Nd:YAG-Lasers (1) mit der Wellenlänge  $\lambda = 1064\text{ nm}$  wird über ein Linsensystem (2) in eine auf  $-45\text{ °C}$  kühlbare Probenkammer (3) umgelenkt und mit Hilfe einer Fokussierlinse (4) auf die zu untersuchende Eisprobe (5) fokussiert. Die Justage der Eisprobe erfolgt durch einen roten Diodenlaser (6), der auf der optischen Achse des IR-Lasers eingekoppelt ist und damit den Ort des Einschusses auf der Probenoberfläche vor der Messung anzeigt. Die Probenoberfläche kann mit Hilfe einer CCD-Kamera (7) über einen angeschlossenen Farbmonitor mit 5facher Vergrößerung beobachtet werden.

Über eine Irisblende (8) direkt am Strahlenausgang des IR-Lasers kann der Strahldurchmesser und somit die Energie des Lasers variiert werden. Dies kann vor allem zur Homogenisierung des Strahlenrandes eingesetzt werden, um genau definierte Einschußkrater auf der Probenoberfläche zu erzeugen (vgl. Kapitel 4.4.4). Die eigentliche Einstellung der Laserenergie erfolgt über die Blitzlampe des Lasers, die durch einen Computer (9) gesteuert werden kann. Dieser kontrolliert alle für den Betrieb wichtigen Parameter, z.B. Güteschaltung (engl. Q-Switch), Blitzlampen-Energie und Schuß-Frequenz. Zur Kontrolle der Laserenergie und der Stabilität der Laserleistung wurde am Laserausgang eine Energiemeßeinrichtung (8) eingebaut. Das Power-Meter und die Irisblende befinden sich auf einer Wechselhalterung für einen schnellen Austausch der jeweiligen Komponenten. Die Anordnung von Power-Meter, Blende sowie der Kryo-Probenkammer im Innenraum des LASER-SAMPLERS 320 wird in Abbildung 4-3 gezeigt (die Laserbank befindet sich im rechten nicht abgebildeten Teil des Gerätes). Deutlich zu erkennen sind die Anschlüsse für die Kühlleitung und das Transportgas. Der Ar-Transportgas-Ausgang befindet sich auf der gegenüberliegenden, nicht sichtbaren Seite. Dort wird der Transportschlauch (Teflon) angeschlossen, der die Kammer mit dem ICP-MS verbindet.

Die speziell für die Laserablation von Eisproben entwickelte und patentierte Probenkammer (3) (Kriews et al., 2001-B, Reinhardt et al., 2001-A und 2001-B) ist auf einer translatorischen Hebebühne (10) montiert, die durch einen Computer in alle drei Raumrichtungen gesteuert werden kann. Mit Hilfe der Kamera können vor der Analyse die Grenzen der Eisprobe in der Kammer lokalisiert werden. Während des

Meßvorganges bewegt sich die Probenkammer auf dem vorgegebenen Weg, und der Laser erzeugt ein in der Software einstellbares Abtragungsmuster (Scanmodus) auf der Probenoberfläche.

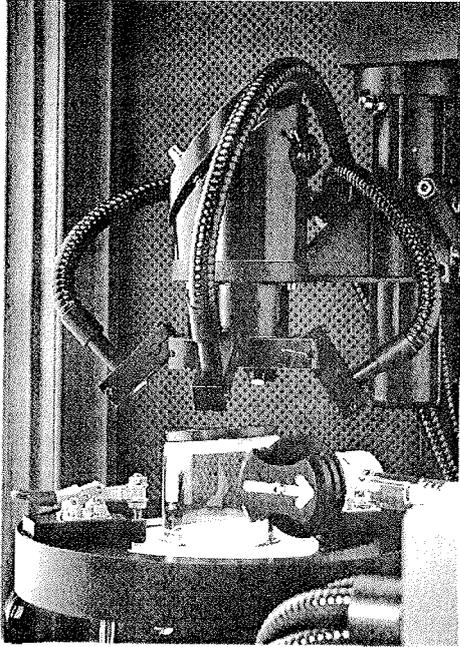


Abbildung 4-1: Die Original-Probenkammer des Laser-Samplers 320 der Fa. SCIEX, PERKIN ELMER

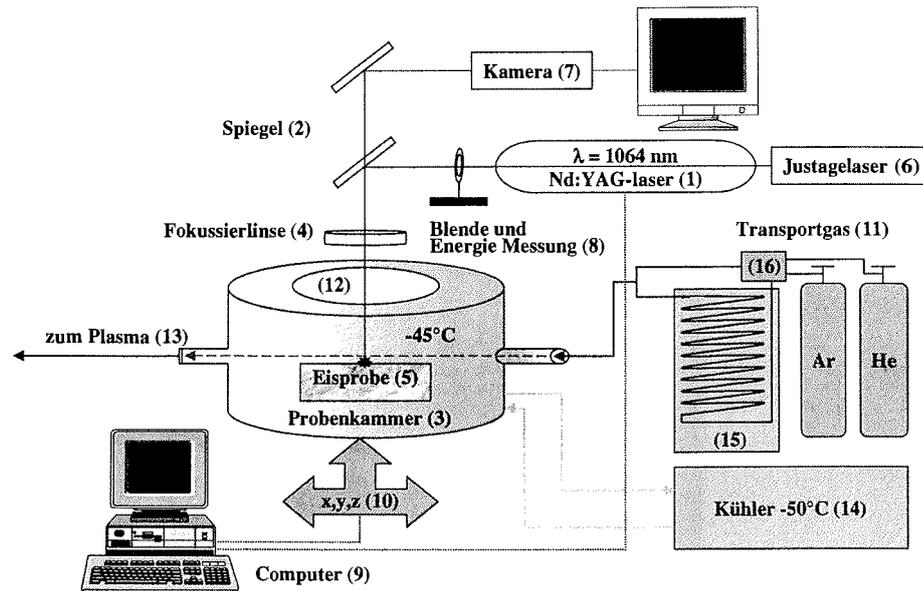


Abbildung 4-2: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Spurenelementen in Eisproben mit der Laserablations-ICP-MS. In der Kryo-Probenkammer bleibt der feste Aggregatzustand des Eises während der Analyse erhalten.

Die neuentwickelte Probenkammer besteht aus einem Block hochreinen Kupfers mit einer Ummantelung aus Teflon. Ein in den Kupferblock eingefrästes System aus Hohlräumen wird gegen die Teflon Ummantelung abgedichtet und ermöglicht so den Durchfluß eines Kühlmediums (hier: Silikonöl) durch den Block. Die Probenkammer wird mit Hilfe eines Kühlers (14) vom Typ UNISTAT 350W der Fa. HUBER auf eine Temperatur von ca.  $-45^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das Innere der Probenkammer wird mit einem leicht verschließbaren Deckel mit Bajonettverschluß gasdicht verschlossen (12). Ein in den Deckel der Kammer eingelassenes Quarzfenster ermöglicht den Eintritt des Laserstrahls. Das optische Fenster ist mit einer Neigung von  $1^{\circ}$  eingesetzt, um Rückreflexionen und damit Beschädigungen am Laser zu vermeiden. Ein laminarer Ar-Gasstrom (11) von  $0,9 \text{ L min}^{-1}$  wird durch den Innenraum geleitet und transportiert durch den Laserstrahl ablatiertes Probenmaterial von der Probenoberfläche durch den Transportschlauch zum Plasma des nachgeschalteten ICP-Massenspektrometers (13).

Zur Vermeidung von Spritzwasser am optischen Fenster des Probenkammerdeckels und zur Reduzierung von Schmelzprozessen auf der Probenoberfläche während des Ablationsvorganges wird vorgekühltes Ar-Transportgas durch die Probenkammer geleitet (vgl. Kapitel 4.7.2). Dazu wird das Transportgas durch eine Kupferschlange geführt, die sich in einem Dewar mit flüssigem Argon ( $T = -186^{\circ}\text{C}$ ) befindet (15). Für die Versuche mit Helium als Additiv zum Transportgas Argon wurde eine Anordnung konstruiert, die es je nach Bedarf ermöglicht, über einen Mass Flow Controller (16) einen gewünschten Fluß von Helium in das System einzuleiten. Dabei kann die Gaskühlung durchlaufen oder umgangen werden (vgl. Kapitel 4.7.3.2).

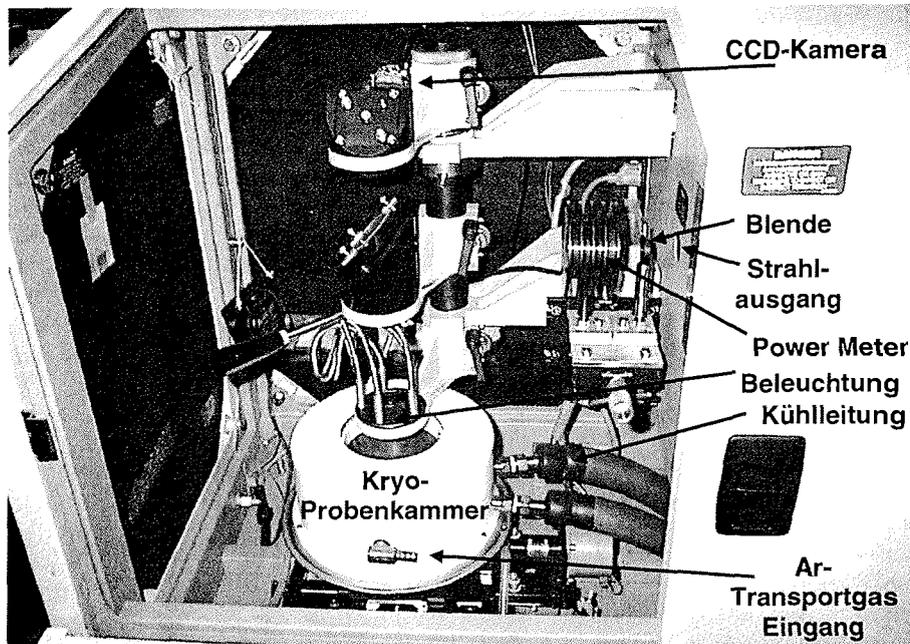


Abbildung 4-3: Anordnung der neu entwickelten Kryo-Probenkammer im Laser Sampler 320.

#### 4.2 Reinigung der Probengefäße für die Ultrapurenanalyse

Die zu erwartenden Elementkonzentrationen in Eisproben aus den Polargebieten liegen für einige Elemente im ppt-Bereich ( $\text{ng kg}^{-1}$ ) (vgl. Abbildung 2-2 und Tabelle 5-3). Die Analyse derartig geringer Konzentrationen im Ultrapurenbereich ist an gewisse Anforderungen an das analytische Arbeiten sowie an die Laborausstattung gebunden. Um die Gefahr einer Probenkontamination zu verringern, gehört neben der Durchführung der Arbeiten in einem Reinraum, z.B. auch das Tragen von Hygiene-Einmalhandschuhen aus Polyethylen, um Kontaminationen durch Hautkontakt (Salz) zu vermeiden. Alle Arbeitsmaterialien wie z.B. Pipettenspitzen, Meßkolben, Petrischalen, Schnittmesser u.s.w. durchlaufen vor ihrer Verwendung eine vierwöchige Reinigungsprozedur mit unterschiedlichen Reinigungsbädern (Kriews, 1995-B). Im ersten Schritt werden alle neu zu verwendenden Arbeitsmittel für eine Woche in ein Tauchbad mit einer 3%igen Lösung eines Industriereinigers (MUCASOL, Fa. MERZ) gegeben, um eventuelle fabrikationsbedingte Verunreinigungen (Fett- und Ölrückstände) zu entfernen. Nach Abspülen mit Milli-Q-Wasser folgen in einem zweiten und dritten Schritt jeweils einwöchige Tauchbäder in einem Gemisch aus HCl/Milli-Q-Wasser und  $\text{HNO}_3$ /Milli-Q-Wasser mit einem Mischungsverhältnis von 1:4. Die verwendeten Säuren sind von der Fa. MERCK und haben die Qualität "pro analysis". Abschließend werden alle Gegenstände für eine Woche in ein Bad aus einer Lösung von destillierter  $\text{HNO}_3$  (Qualität "suprapur") und Milli-Q-Wasser mit einem Mischungsverhältnis von 1:10 gegeben. Nach dem Trocknen im Reinraum werden alle Gegenstände doppelt in Flachbeuteln aus Polyethylen verpackt und können in einem Schrank aufbewahrt werden.

### 4.3 Präparation von Kalibrierstandards

#### 4.3.1 Matrixunterschiede zwischen Probe und Standard

Die Problematik bei der Laserablation von Festsubstanzen ist oftmals der Mangel an geeigneten Kalibrierstandards, die dem Probenmaterial angepaßt sind. Bei der Untersuchung von geologischen Proben, z.B. Gesteinen, können verschiedene Standardreferenzmaterialien verwendet werden, die dann mit einem Bindemittel (Wachs, Gips) unter Druck zu einer Pulvertablette (Pellet) gepreßt, oder als Schmelztablette (engl. Fusion) mit einem Flußmittel (Lithiumtetraborat) in einer Schmelzapparatur angefertigt werden (Reinhardt, 1998). Auch wenn sich die chemische Zusammensetzung von Standard und Probe ähnelt, so besteht doch ein großer Matrixunterschied zwischen den präparierten Pellets (oder Schmelztabletten) und der natürlichen Probe, der sich in Form von Kalibrierfehlern äußern kann.

Inhomogenitäten in einem Kalibrierstandard führen zu hohen Standardabweichungen aufgrund des schwankenden Meßsignals. Je nach Standard und Element werden bei der Laserablation relative Standardabweichungen (engl. Relative Standard Deviation, RSD) von 5–30 % erreicht. Bei der Arbeit mit wässrigen und somit homogenen Lösungen, die mittels eines Zerstäubers eingeführt werden, sind die erreichten Signalschwankungen in der ICP-MS Analytik sehr viel geringer (RSD = 0,1–2 %). Höhere Schwankungen im Meßsignal von wässrigen Lösungen weisen auf Probleme bei der Probenezuführung (defekte oder verdrehte Pumpenschläuche) und/oder auf eine Gerätedrift hin. Letztere kann durch Verwendung eines internen Standards ausgeglichen werden (vgl. Kapitel 4.7.4).

Eis als Probenmatrix wurde bisher nicht mit LA-ICP-MS untersucht. Multielement-Eisstandards sind kommerziell nicht erhältlich, das bedeutet, man ist auf die Präparation laboreigener Standards angewiesen. Für die Präparation geeigneter Kalibrierstandards stehen aber kommerziell erhältliche Multielementlösungen, sowie eine ganze Reihe von Standardreferenzlösungen, wie sie für die Elementanalyse von Lösungen mit der ICP-MS verwendet werden zur Verfügung. Die Präparation von Eisstandards durch einfaches Einfrieren von Elementlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen in einem Gefrierschrank gestaltet sich schwierig, da Eis nicht homogen ausfriert (Präparationsweg I, Abbildung 4-4). Es kommt zu einer Ausbildung von lokal begrenzten Konzentrationsmaxima und -minima, die in Abhängigkeit von Konzentration und Volumen der jeweiligen Standardlösung zu stehen scheinen. Vorversuche haben ergeben, daß die Inhomogenitäten von einfach eingefrorenen Standardlösungen beim Meßvorgang zu hohen Signalschwankungen mit hohen RSD um die 10–20 % führen können (Abbildung 4-5). Um das Problem der inhomogenen Eisstandards zu lösen, wurden mehrere unterschiedliche Ansätze unternommen. Die Grundlage bei diesen Überlegungen war, eine Möglichkeit zu schaffen, die ein schnelles und damit homogeneres Einfrieren der Lösung gewährleistet. Langsames Gefrieren von wässrigen Lösungen führt zu Fraktionierungseffekten aufgrund von Gleichgewichtsprozessen im Eis, die ein homogenes Einfrieren einer Lösung mit Verunreinigungen verhindern. Ein Schockgefrieren verhindert durch den plötzlichen Temperatur- und damit Energieverlust ein Ausbilden derartiger Prozesse. In der Arbeit von Wolff (1996) wird beschrieben, daß sich Verunreinigungen als aggregierte Mikropartikel vornehmlich an Korngrenzen der Eiskristalle ansammeln. Dies würde die erhöhten Signalschwankungen erklären.

#### 4.3.2 Versuche zur Präparation homogener Eisstandards

##### 4.3.2.1 Schockgefrieren mit Slush-N<sub>2</sub>

Langenfeld et al. (1994-A und 1994-B) beschreiben die erfolgreiche Präparation von Mörtelproben mit einer speziellen Kryo-Technik für die Untersuchung von Feuchtigkeitseinschlüssen mit einem Kryo-Rasterelektronenmikroskop. Dazu wurden die Proben mit unterkühltem Stickstoff bei -210°C schockgefroren. Durch das schnelle Fixieren der Feuchtigkeit in den Baustoffproben können Feuchtigkeitseinschlüsse in den Poren untersucht und so Informationen zum Feuchtigkeits- und Salztransport in porösen Baustoffen erhalten werden. Beim Schockgefrieren der Proben nach dieser Vorgehensweise wurde weder eine sichtbare Eiskristallbildung noch die für Wasser typische Volumenvergrößerung und die damit verbundene Zerstörung der Feinstruktur beobachtet. Die Feuchtigkeit erstarrte in einem amorphen, homogenen, glasähnlichen Zustand.

Diese spezielle Kryo-Technik wurde mit der Aussicht, amorphe und damit homogen verteilte Eisstandards präparieren zu können, in einem Versuch angewendet. Die Prozedur ist folgende: In einem Vakuumrezipienten werden ca. 100 ml flüssiger Stickstoff eingefroren. Durch das Evakuieren des Rezipienten wird dem Stickstoff die Verdampfungswärme entzogen. Dabei kühlt er sich von -196°C auf -210°C ab. Es bildet sich der sogenannte Slush-N<sub>2</sub>, ein Gemisch aus festem und flüssigem Stickstoff. In dieses Gemisch wird die Probe getaucht und damit schockgefroren.

Die von Langenfeld et al. (1994-A und 1994-B) im Kryo-Rasterelektronenmikroskop beobachteten amorphen Flüssigkeitseinschlüsse haben ein Volumen von ca. 10<sup>-3</sup> µl. Zur Präparation geeigneter Eisstandards für die LA-ICP-MS sind aber mehrere Milliliter notwendig, um auf eine für die Laserablation geeignete Probenhöhe von 1 cm zu kommen. Voruntersuchungen haben ergeben, daß Eisproben mit einer Höhe < 1 cm vom auftreffenden IR-Laserstrahl, trotz Fokussierung auf der Probenoberfläche, durchdrungen werden (vgl. Kapitel 4.4.2). Die vorbereiteten Multielementlösungen wurden in Einmal-Pipetten aus Kunststoff (Volumen 20 ml) gegeben und in den Slush-N<sub>2</sub> getaucht. Es zeigte sich, daß bei diesen wesentlich größeren Probenvolumina die notwendigen Energieverluste für ein schnelles Erstarren der Probe nicht erreicht werden konnten. Oftmals wurde sogar ein unvollkommenes Einfrieren der Elementlösungen in der Mitte der Pipette beobachtet. Durch die Verwendung von Slush-N<sub>2</sub> wird das Auftreten des sog. Leidenfrost'schen Phänomens<sup>6</sup> bei sehr kleinen Volumina weitgehend verhindert, d. h. es kommt nicht zur Bildung einer wärmeisolierenden Gashaut um die Probe, die die Abkühlung verzögern würde (vergleichbar einem tanzenden Wassertropfen auf einer heißen Herdplatte). Beim Einfrieren eines größeren Volumens (mehrere Milliliter) scheint sich eine derartige wärmeisolierende Gasphase auszubilden, die, wie im Versuch beobachtet, ein schnelles Durchfrieren der Lösung verhindert.

##### 4.3.2.2 Aufsprühen eines Aerosols

In einem weiteren Ansatz sollte ein Schockgefrieren der Multielementlösung durch Aufsprühen eines feinen Aerosols auf einen gekühlten Objektträger bei -30° C im Eislabor erreicht werden. Die vorbereiteten Lösungen wurden in gereinigte Sprühflaschen gefüllt und im Kühlschrank auf 7°C vorgekühlt. Die praktische

---

<sup>6</sup> <http://www.geocities.com/capecanaveral/lab/8063/leidenfr.htm>

Umsetzung gestaltet sich als schwierig und zu zeitintensiv, da die vorbereiteten Lösungen in den Sprühflaschen schnell im Eislabor durchfrieren. Um eine Eisstandard-Höhe von 1 cm zu erhalten, sind mehrere Stunden Präparationszeit pro Eisstandard im Eislabor notwendig. Durch Aufsprühen eines feinen Aerosols auf einen Objektträger kann daher in einem angemessenen Zeitrahmen kein Eisstandard mit einer Höhe von 1 cm präpariert werden.

##### 4.3.2.3 Schrittweises Einfrieren von kleinen Volumina

Die kleinsten Standardabweichungen und damit die homogensten Kalibrierstandards wurden in einem schrittweisen Präparationsweg erreicht. Das in Abbildung 4-4 gezeigte Blockdiagramm veranschaulicht die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozedur zur Präparation von Eisstandards für die Laserablation von Eisproben (Präparationsweg II). Die RSD konnten gegenüber dem Präparationsweg I (einfaches Einfrieren) für alle Elemente deutlich gesenkt werden. Abbildung 4-5 zeigt einen Vergleich der RSD von Eisstandards (Konzentration =  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), die nach Präparationsweg I und II hergestellt wurden. Die gefundene Prozedur ergibt einen guten Kompromiß aus akzeptablen Signalschwankungen aufgrund von Inhomogenitäten durch den Gefrierprozeß und erforderlicher Präparationsdauer für den einzelnen Standard.

Das Ansetzen der Multielementlösungen sowie die Reinigung der Probengefäße erfolgte in einem Reinraum der Reinheitsklasse "US-Class 100". Die Präparation der Eisstandards und die Vorbereitung der Eisproben (Zuschnitt) wurde unter einer Reinraum-Werkbank (engl. clean bench) in einem Eislabor mit einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Eisproben wurden standardmäßig bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  gelagert und verarbeitet.

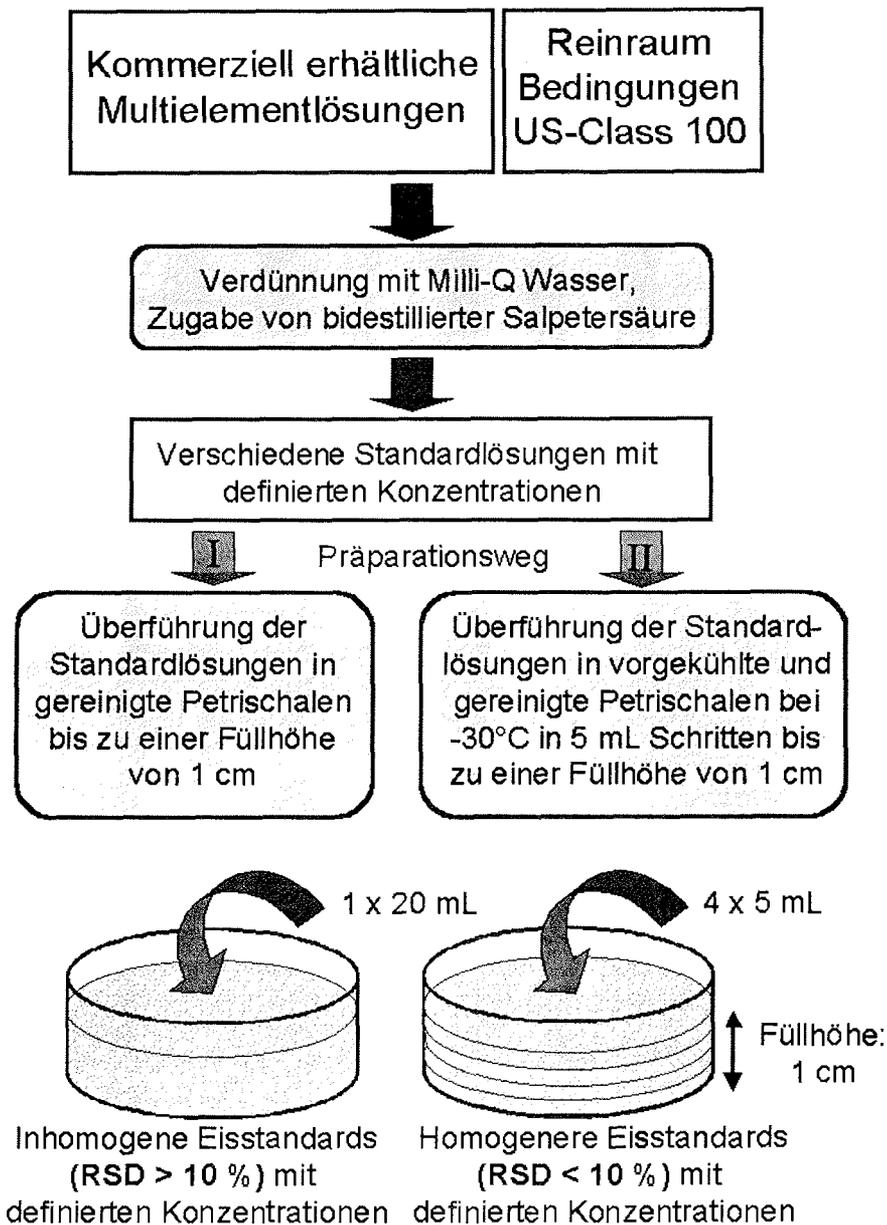


Abbildung 4-4: Präparation von Eisstandards mit definierten Konzentrationen aus kommerziell erhältlichen Multielementlösungen nach zwei unterschiedlichen Präparationswegen. Die durch schrittweises Einfrieren hergestellten Standards zeigen eine homogenere Elementverteilung.

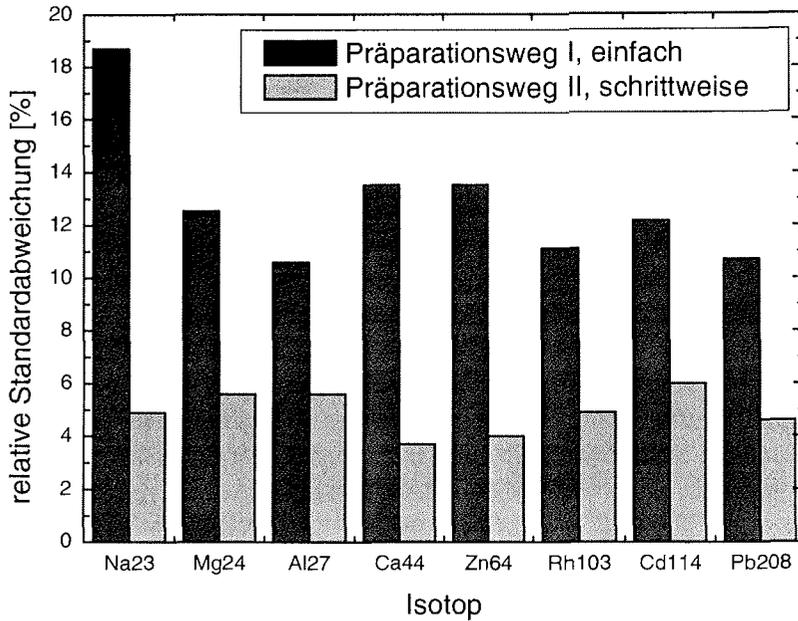


Abbildung 4-5: Relative Standardabweichung (RSD) [%] eines LA-ICP-MS Signalverlaufes (Meßzeit 3 Minuten) von 2 unterschiedlich hergestellten  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Multielement Eisstandards. Die nach Präparationsweg II (schrittweises Einfrieren) hergestellten Eisstandards zeigen bei der Analyse mit LA-ICP-MS deutlich geringere Signalschwankungen.

#### 4.3.2.3.1 Multielementlösungen zur Präparation von Eisstandards

Die Lösungen zur Präparation der Eisstandards wurden aus folgenden kommerziell erhältlichen Multielementlösungen hergestellt:

- A: PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 1  
 Elemente: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb in 5%  $\text{HNO}_3$   
 Elementgehalt:  $10 \text{ mg L}^{-1}$   
 PE Nr. N930-0232
- B: PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 2  
 Elemente: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U, Zn in 5%  $\text{HNO}_3$   
 Elementgehalt:  $10 \text{ mg L}^{-1}$   
 PE Nr. N930-0233

Für die Optimierung der Geräteparameter (Kapitel 4.4.7 und 4.4.8) wurde ein spezieller Eisstandard mit einer anderen Elementzusammensetzung, aber gleichem Präparationsweg verwendet. Der hergestellte Eisstandard mit der Bezeichnung DPE (Daily Performance Eisstandard) wurde aus den Elementlösungen C-E zusammengestellt:

- C: PERKIN ELMER Multielement-Verification-Standard 3  
Elemente: Be, Mg, Co, Ni, In, Ce, Pb, Bi, U in 5% HNO<sub>3</sub>  
Elementgehalt: 10 mg L<sup>-1</sup>  
PE Nr. N930-0231
- D: Rh-Lösung (RhCl<sub>2</sub>), Fa. MERCK  
1000 mg L<sup>-1</sup> für ICP-MS, RhCl<sub>3</sub> in 8 % HCl, Nummer: K24758650 803
- E: Ba-Lösung (BaCO<sub>3</sub>), Fa. PERKIN ELMER  
1000 mg L<sup>-1</sup> in 2 % HNO<sub>3</sub>, PE Nr. N930-0181

4.3.2.3.2 Arbeitsanweisung zur Herstellung der Standardlösungen für die Präparation der Eisstandards

• *Rh-Arbeitsstandard herstellen:*

Zunächst wird aus der Stammlösung D ein Arbeitsstandard mit einer Konzentration von 1 mg L<sup>-1</sup> (1 ppm) hergestellt. Dazu werden mit einer Pipette 100 µl der Stammlösung D mit 2 ml HCl suprapur in einen nach Kapitel 4.2 vorgereinigten 100 ml Teflonkolben gegeben und mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die fertigen Lösungen sollten aufgrund von Austauschprozessen mit den Gefäßwänden nicht in Glaskolben, sondern nur in Teflonkolben oder SARSTEDT-Röhrchen aus Polyethylen aufbewahrt werden. Der fertige Rh-Arbeitsstandard bleibt über mehrere Wochen stabil und kann bei Raumtemperatur gelagert werden.

• *Ba-Arbeitsstandard herstellen:*

Für die Herstellung der Multielementlösung des DPE wird aus der Ba-Stammlösung E ein Ba-Arbeitsstandard mit einer Konzentration von 10 mg L<sup>-1</sup> gefertigt. Dazu werden mit einer Pipette 1000 µl der Stammlösung D mit 2 ml HNO<sub>3</sub> (bidestilliert) in 100 ml Teflonkolben gegeben und mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

• *Zwischenverdünnungen herstellen:*

Die Verdünnung der Stammlösungen soll mit geeigneten, d.h. nicht zu geringen Volumina durchgeführt werden, um den Pipettierfehler möglichst klein zu halten. Dazu wurden Zwischenverdünnungen aus den Stammlösungen A und B hergestellt. Das kleinste pipettierte Volumen beträgt 50 µl.

- *Zwischenverdünnung 1: Multielementlösung mit der Konzentration 200 µg L<sup>-1</sup>*

Je 2 ml der Stammlösungen A und B werden in einem 100 ml Teflonkolben gegeben, mit 2 ml HNO<sub>3</sub> bidestilliert (65%ig) versetzt und mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

- *Zwischenverdünnung 2: Multielementlösung mit der Konzentration 10 µg L<sup>-1</sup>*

Je 100 µl der Stammlösungen A und B werden in einem 100 ml Teflonkolben gegeben, mit 2 ml HNO<sub>3</sub> bidestilliert (65%ig) versetzt und mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

• *Konzentrationsreihen*

Aus den Stammlösungen A und B bzw. den Zwischenverdünnungen werden die Ausgangslösungen für die Präparation der Eisstandards erhalten. Diese werden immer mit der gleichen Rh-Konzentration aus dem Rh-Arbeitsstandard versetzt.

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

---

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 1: Konzentration =  $0.01 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
50  $\mu\text{l}$  der Zwischenverdünnung 2, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 2: Konzentration =  $0.05 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
250  $\mu\text{l}$  der Zwischenverdünnung 2, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 3: Konzentration =  $0.1 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
500  $\mu\text{l}$  der Zwischenverdünnung 2, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 4: Konzentration =  $0.5 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
250  $\mu\text{l}$  der Zwischenverdünnung 1, 1000  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 2 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 100 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 5: Konzentration =  $1 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
250  $\mu\text{l}$  der Zwischenverdünnung 1, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 6: Konzentration =  $5 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
Je 50  $\mu\text{l}$  der Stammlösungen A und B, 1000  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 2 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 100 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 7: Konzentration =  $10 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
Je 50  $\mu\text{l}$  der Stammlösungen A und B, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 8: Konzentration =  $20 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
Je 100  $\mu\text{l}$  der Stammlösungen A und B, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 9: Konzentration =  $50 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
Je 250  $\mu\text{l}$  der Stammlösungen A und B, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den Eisstandard Nr. 10: Konzentration =  $100 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
Je 500  $\mu\text{l}$  der Stammlösungen A und B, 500  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards und 1 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 50 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

- *Elementlösung für den DPE: Konzentration =  $10 \mu\text{g L}^{-1} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Rh}$*   
500  $\mu\text{l}$  der Stammlösung C, 5000  $\mu\text{l}$  des Rh-Arbeitstandards, 500  $\mu\text{l}$  des Ba-Arbeitsstandards sowie 10 ml  $\text{HNO}_3$  bidestilliert (65%ig) werden in einen 500 ml Teflonkolben gegeben und anschließend mit Milli-Q-Wasser auf 500 ml aufgefüllt.

##### 4.3.2.3.3 Das Rh-Signal als Bezugswert in den Eisstandards

Bei der Analyse von Lösungen mit ICP-MS wird häufig ein interner Standard verwendet, um gerätebedingte oder matrixabhängige Signalsschwankungen während einer Messung auszugleichen. Sowohl in den Kalibrierlösungen als auch in den Probenlösungen befindet sich der Standard in gleicher Konzentration. Daher sollte das Element, welches als interner Standard Verwendung findet, in den Proben nicht in höheren Konzentrationen vorkommen. Die erhaltene Signalintensität für das jeweilige Element wird dann immer durch die Signalintensität des internen Standards dividiert. Das Rhodium-Isotop mit der Masse 103 ist dafür gut geeignet, da es mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden kann und in vielen Proben nur eine untergeordnete analytische Bedeutung hat. Werden natürliche Proben (z.B. Eisproben) als Festsubstanz analysiert, ist die Möglichkeit einer internen Standardisierung durch Rhodiumlösung nicht mehr gegeben. Hier gibt es dann in einigen Fällen die Möglichkeit, ein Hauptmatrixelement, welches in gleichbleibender Konzentration in Standard und Probe vorkommt, als natürlichen internen Standard zu verwenden (vgl. Kapitel 3.3). Im Falle der Eisstandards und Eisproben besteht die Matrix in beiden Fällen aus gefrorenem Wasser. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Isotope  $^{17}\text{OH}$  und  $^{19}\text{OH}$  aus dem Wasser zur internen Standardisierung der Eisstandards und Eisproben eingesetzt werden können (vgl. Kapitel 4.7.4).

Für die folgenden Parameter- und Kalibrierstudien wurden Eisstandards präpariert, die immer die gleiche Rh-Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  enthalten. Jeder Eisstandard sollte dann bei gleichbleibender Signalempfindlichkeit und Parametereinstellung für Rh eine ähnliche Signalintensität liefern (ca. 100000 counts  $\text{s}^{-1}$ ). Der Rh-Wert ist also ein Indikator für eine gleichbleibende Signalstärke während der Messung. Abweichungen von dem Richtwert deuten auf Probleme hin, die die verschiedensten Ursachen haben können (vgl. Kapitel 0).

##### 4.3.2.4 Versuchsbeschreibung für die Präparation von Eisstandards

Aus den Multielementlösungen PE1 und PE2 wird mit hochreinem Wasser aus einer Milli-Q Reinstwasseranlage (spezifischer Widerstand des Wasser: 18.2  $\text{M}\Omega\text{cm}$ ) eine Verdünnungsreihe mit 10 unterschiedlichen Konzentrationen von 0,01 bis  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  hergestellt (Tabelle 4-1). Jede Lösung enthält eine Rhodium-Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Die Lösungen werden zur Stabilisierung mit bidestillierter Salpetersäure (65%ig) versetzt und in Teflon-Meßkolben aufbewahrt. Als Gefäße für die Eisstandards werden Standard-Petrischalen (mit Deckel) aus Polystyrol mit einem Schalendurchmesser von 5,5 cm und einer Höhe von 1,3 cm verwendet. Die Petrischalen passen gut in die für die Laserablation neu entwickelte Kryo-Probenkammer und ermöglichen eine Füllhöhe mit Standardlösung von 1 cm. Die in einem Kühlschrank vorgekühlten Standardlösungen werden in einem Eislabor unter einer Reinraumwerkbank bei  $-30^\circ\text{C}$  in die gereinigten und ebenfalls vorgekühlten Petrischalen in 5 ml Portionen abgefüllt. Dazu werden in 4 Arbeitsschritten jeweils 5 ml Standardlösung einer definierten Konzentration in eine Petrischale gegeben (Abbildung 4-4). Es konnte beobachtet werden, daß nach jedem einzelnen Arbeitsschritt der Gefrierprozeß unter den vorliegenden Bedingungen sehr

## 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

schnell erfolgte. Die Lösung gefror innerhalb weniger Sekunden. Vor dem nächsten Befüllen wird jeweils eine Wartezeit von 30 Minuten eingelegt, um ein vollständiges Abkühlen des Eises zu gewährleisten. Der fertige Eisstandard hat nach dem Ausfrieren der insgesamt 20 ml Standardlösung einer definierten Konzentration die für die Laserablation geforderte Höhe von 1 cm. Mit Deckel können die Eisstandards unter einer Reinraumwerkbank im Eislabor aufbewahrt werden.

Tabelle 4-1: Bezeichnung und Konzentrationen der verwendeten Eisstandards

Bezeichnung Eisstandard		Elementkonzentration [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
0	Nullprobe	0
1	10 ppt	0,01
2	50 ppt	0,05
3	100 ppt	0,1
4	500 ppt	0,5
5	1 ppb	1
6	5 ppb	5
7	10 ppb	10
8	20 ppb	20
9	50 ppb	50
10	100 ppb	100
DPE	10 ppb, Daily Performance Eisstandard	10

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Eisstandards wird immer eine Nullprobe (engl. blank) unter den gleichen Bedingungen präpariert. Die Meßsignale der Nullprobe werden bei der Auswertung der Meßergebnisse von den Meßsignalen der Standards und Proben abgezogen, um eventuelle Kontaminationen bei der Präparation der Eisstandards zu berücksichtigen.

### 4.4 Parameterstudien

#### 4.4.1 Eis als Probenmatrix in der Elementanalytik

In der Elementanalytik wird als Probenmatrix die Umgebung (Hauptbestandteil) des Analyten in der Probe bezeichnet. Die zu analysierenden Proben können in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung stark differieren. Je nach analytischer Fragestellung und Zusammensetzung der Probe müssen die Geräteparameter eines analytischen Systems optimiert werden, um eine optimale Information aus der Messung zu erhalten. Die Bestimmung von Spurenelementen in reinem Leitungswasser stellt z.B. eine einfache Probenmatrix in der ICP-MS Lösungsanalytik dar. Schwieriger wird der Fall, wenn schwer eluierbare Komponenten der zu messenden Probe erst durch einen oxidativen Vollaufschluß in Lösung gebracht werden müssen, da sie sonst quantitativ nicht richtig erfaßt werden können. Die zu analysierende wäßrige Lösung enthält dann aber zugesetzte Chemikalien (Reste der Aufschlußsäuren), die das Meßsignal verfälschen können. In der ICP-MS Analytik können solche Aufschlußsäuren zu Störinterferenzen führen (vgl. Kapitel 3.1.8). Eine weitere problematische Matrix sind Meerwasserproben mit einem hohen Salzgehalt. In diesem Fall müssen die

Hauptbestandteile vor der Spurenmetallanalytik abgetrennt werden. Kühn et al. (2000) beschreiben die Analyse von Meerwasserproben nach einem speziellen Anreicherungs- und Matrixabtrennungsverfahren mit ICP-MS. Die Analyse von Blut- und Urinproben mit ICP-MS erfordert ebenfalls eine zeitaufwendige Probenvorbereitung und führt zu vielen polyatomaren Interferenzen durch Matrixelemente. Schramel et al. (1998) beschreiben die Analyse von Körperflüssigkeiten mit einem hochauflösenden ICP-MS. Damit wird die Analyse von Isotopen ermöglicht, die bei Verwendung eines Quadrupol basierenden Systems durch Interferenzen gestört sind.

Der Hauptbestandteil des Eises ist, wie auch in wässrigen Lösungen, das Wasser, mit dem hier speziellen Fall, daß der feste Aggregatzustand des Eises während der Analyse aufrecht erhalten bleibt. Bei der Untersuchung von Lösungen mit der ICP-MS wird die Probenlösung über ein Pumpsystem zu einem Zerstäuber geführt (vgl. Kapitel 3.1.7.1), wo diese in feine Aerosoltröpfchen zerstäubt und dem ICP zugeführt wird. Der Laser hingegen ablatiert Material von der Probenoberfläche eines Feststoffes. Das erzeugte Probenaerosol ist trockener und wird mit dem Argon Trägergas von der Probenkammer in das ICP geführt. Der Wechsel des Probeneinführungssystems vom Zerstäuber zum Laser bzw. der Wechsel der Probenmatrix von flüssig nach fest machen neue Einstellungen der Betriebsparameter des ICP-MS-Systems erforderlich. Neben einer Neujustage der Plasma-Fackel sind die Einstellung der Plasmaleistung und des Argon-Transportgasflusses die wichtigsten Betriebsparameter.

Zusätzlich müssen die Betriebsparameter des Lasers auf die Probe bzw. Probenmatrix angepaßt werden. Ebenso wie bei Lösungen können sich die Matrizes von Feststoffen stark unterscheiden. Ein Grund sind die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der zu untersuchenden Feststoffe.

#### 4.4.2 Absorptionseigenschaften von Eis

Bei der Laserablation von Festsubstanzen hat sich gezeigt, daß die Verwendung von UV-Lasern für viele Probenmaterialien, insbesondere für transparente Proben, vielfach geeigneter sind als die Verwendung von IR- oder VIS-Lasern (Günther, 1998). Die Laserwellenlänge hat einen großen Einfluß auf die Ablationseffizienz. Der Grund liegt in dem unterschiedlichen Absorptionsverhalten der Probenmaterialien gegenüber Strahlung. Beispielsweise können Schmelztabletten wesentlich besser mit einer Laserwellenlänge von 266 nm ablatiert werden, als mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. Die Schmelztabletten sind für einen IR-Laser zu transparent; die Ablationseffizienz ist nur gering. Bei Eis verhält es sich umgekehrt. Obwohl Eis für das menschliche Auge transparent erscheint, ist die Durchlässigkeit gegenüber IR-Strahlung geringer, also die Absorption in dem Falle höher. Abbildung 4-6 zeigt das Absorptionsspektrum von Eis (Warren, 1984). Aufgetragen ist der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge in nm (jeweils logarithmisch). Deutlich zu erkennen ist der starke Abfall des Absorptionskoeffizienten und damit der Anstieg der Transmission (Durchlässigkeit) von langwelliger IR- hin zu kürzerwelliger UV-Strahlung. Erst bei sehr kleinen Wellenlängen (< 190 nm) steigt der Absorptionskoeffizient wieder stark an. Aufgrund der gezeigten Absorptionseigenschaften von Eis wurde für die methodische Entwicklung ein Nd:YAG-Laser mit der Basiswellenlänge von 1064 nm (IR) verwendet. Die oftmals verwendete "4. harmonische Schwingung (4H)", also die vervierfachte Frequenz eines Nd:YAG- Lasers (266 nm), die mit harmonischen Generatoren (spezielle Kristalle) erzeugt wird, hat in dem gezeigten Absorptionsspektrum von Eis einen um 2 Größenordnungen niedrigeren Absorptions-

koeffizienten und daher eine geringere Ablationseffizienz. In dem kleinen Bildausschnitt sind zum Vergleich noch andere Wellenlängen, die bei der Laserablation von Festsubstanzen verwendet werden, aufgetragen. Diese haben für Eis alle eine höhere Transmission und würden aufgrund dessen weniger effizient Material von der Probenoberfläche ablatieren. Eine weitaus höhere Ablationseffizienz wäre mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (vgl. Kapitel 3.2.6.3) bei einer Wellenlänge von 10000 nm zu erwarten. Bei dieser Wellenlänge wird bei Eis noch mal ein um den Faktor 3 höherer Absorptionskoeffizient gegenüber der Wellenlänge von 1064 nm erreicht. Ein CO<sub>2</sub>-Lasersystem stand für die vorliegende Arbeit nicht zur Verfügung. Vermutlich wäre aber der Energieeintrag mit einem CO<sub>2</sub>-Laser aufgrund der guten Absorption von Eis bei dieser Wellenlänge zu stark, so daß man Gefahr laufen würde, die Probe bei einem Beschuß zu zerstören.

Neben der Wahl einer geeigneten Laserwellenlänge muß auch die richtige Laserenergie, mit der der Laserstrahl auf die Probenoberfläche trifft, gefunden werden. Diese muß der jeweiligen Probenmatrix angepaßt werden und ist abhängig von den Schmelz- und Verdampfungswärmen. Wachspellets haben z.B. eine von Schmelztabletten oder Gesteinen gänzlich verschiedene Konsistenz; sie sind viel weicher. Für die erforderliche Ablationseffizienz ist für Wachspellets eine kleinere Laserenergie notwendig als für Schmelztabletten (Reinhardt, 1998). Eisproben benötigen für eine ausreichende Ablationseffizienz eher eine höhere Laserenergie. Es muß ein Kompromiß zwischen der notwendigen Intensität des Partikelstroms von der Probenkammer zum ICP-MS und der einzustellenden Laserenergie gefunden werden, um eine ausreichende Signalstärke zu erhalten. Eine zu hohe Laserenergie führt zu einem vermehrten Absprengen von Probenmaterial und zu großen Einschußkratern. Ist die Laserenergie zu niedrig, so wird keine für eine Ultraspurenbestimmung ausreichende Signalstärke am ICP-MS erreicht.

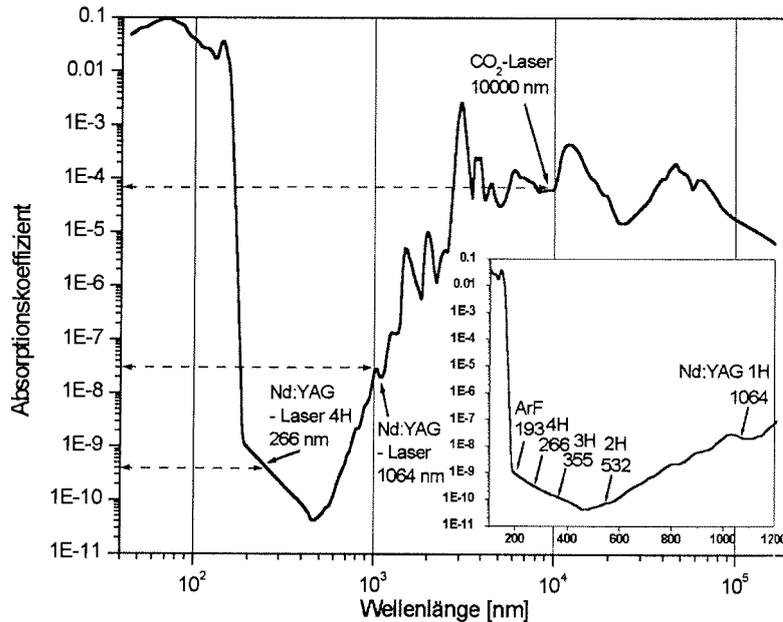


Abbildung 4-6: Absorptionskoeffizient von Eis als Funktion der Wellenlänge nach Warren (1984). Der Absorptionskoeffizient von Eis ist bei der Laser-Wellenlänge 1064 nm um zwei Größenordnungen höher als bei 266 nm.

#### 4.4.3 Vorbereitung des IR-Lasers

Um die Energie, mit der der Laserstrahl auf die Probenoberfläche auftrifft, messen zu können, wurde in den Strahlengang ein Energiemeßgerät (Power-Meter) eingesetzt (Abbildung 4-2, Nr. 8 und Abbildung 4-3). Die Energie des Laserstrahls wird über die in der Steuerungssoftware einstellbare Blitzlampenenergie eingestellt. Der einstellbare Wert der Blitzlampenenergie in [J] ermöglicht aber keine absolute Aussage über die Energie des Laserstrahls, mit der dieser auf die Probenoberfläche auftrifft. Daher wurde eine Bezugskurve erstellt, in der für jede eingestellte Blitzlampenspannung der Wert für die daraus resultierende Laserenergie am Meßgerät abgelesen wurde. Das verwendete Meßgerät ist von der Fa. OPHIR (Modell: 30A-P-SH) und ist speziell geeignet für IR-Laser bis zu einer maximalen Laserenergie von 30 J. Über die Steuerungssoftware können neben der Blitzlampenenergie auch der Laser Puls-Typ ("Q-Switch" oder "Free Running Mode"), das Q-Switch Delay und die Laser Beschußdauer eingestellt werden. Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde der Laser Puls-Typ Q-Switch (Güteschaltung) gewählt (vgl. Kapitel 3.2.5).

Die Energie des Laserstrahls hängt neben der Blitzlampenenergie auch von dem Q-Switch Delay ab. In Abbildung 4-7 wurde bei einer konstant gehaltenen Blitzlampenenergie von 70 J die Laserenergie in Abhängigkeit vom Q-Switch Delay gemessen. Bei einem Wert von 220  $\mu$ s wurde eine maximale Laserenergie von 425 mJ gefunden. Der Wert von 220  $\mu$ s wurde für alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche für das Q-Switch Delay eingesetzt.

Mit dem gefundenen Wert für das Q-Switch Delay wurde nachfolgend die Laserenergie in Abhängigkeit von der Blitzlampenenergie gemessen. Die Abbildung 4-8 zeigt den Bezug zwischen eingestellter Blitzlampenenergie und erreichter Laserenergie. Der erhaltene Maximalwert für die Laserenergie von 425 mJ bei maximaler Blitzlampenenergie (70 J) dient als Grundlage für die Bewertung des Gerätezustands. Bei einer verbrauchten Blitzlampe (ca.  $10^7$  Blitze) nimmt die maximal erreichbare Laserenergie ab, d.h. die Blitzlampe muß ersetzt werden. Mit Hilfe der Bezugskurve können nun für alle Blitzlampenenergien die daraus resultierenden Laserenergien abgelesen werden. Bei den methodischen Untersuchungen wurde mit Blitzlampenenergien zwischen 40 und 70 J experimentiert. Das entspricht einer Laserenergie von 210-425 mJ. Für die Analyse der realen Proben wurde mit einer Blitzlampenenergie von 50 J, d. h. mit einer Laserenergie von 306 mJ auf der Probenoberfläche gearbeitet. Aus der Abbildung 4-8 wird ferner deutlich, daß der Laserprozeß (vgl. Abbildung 3-3) bei dem verwendeten Laser erst ab einer eingestellten Blitzlampenenergie von  $> 20$  J einsetzt. Für den Wert  $\leq 20$  J ist die sich ergebende Laserenergie null.

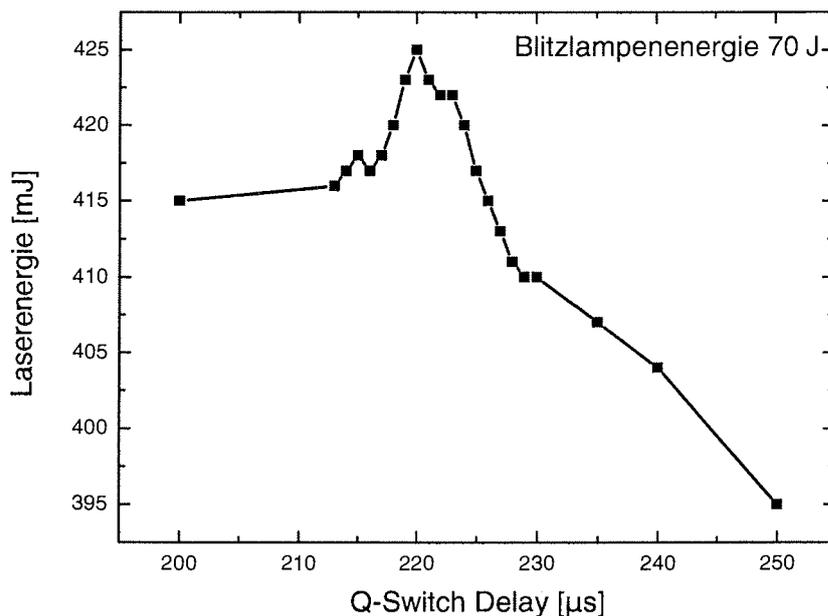


Abbildung 4-7: Optimierung des Q-Switch Delays bei maximaler Blitzlampenenergie (70 J). Bei einem Wert von 220 µs wird die höchste Laserenergie (425 mJ) gemessen.

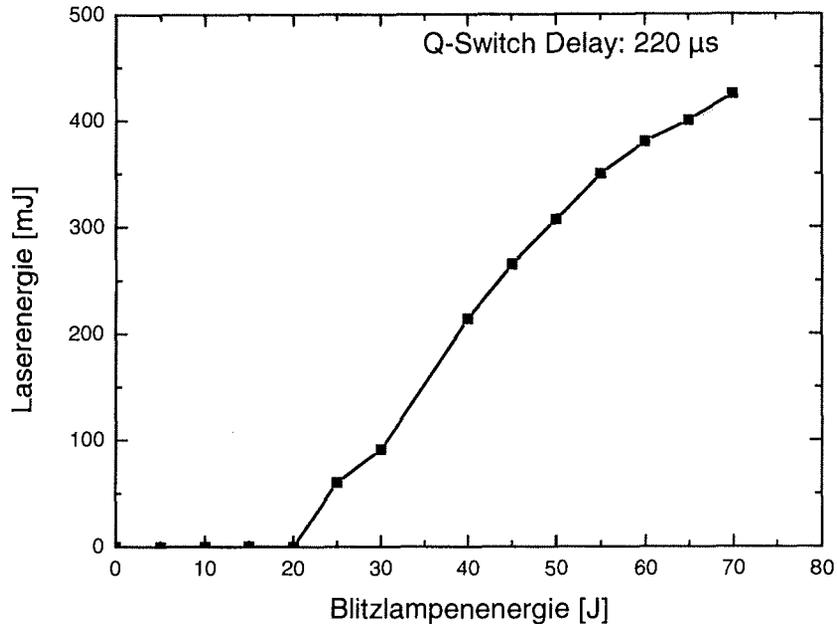


Abbildung 4-8: Bezug zwischen eingestellter Blitzlampenenergie und erreichter Laserenergie.

#### 4.4.4 Strahlendiagnostik

Die räumliche und damit zeitliche Auflösung bei den Eiskernanalysen hängt entscheidend von dem erreichbaren Kraterdurchmesser auf der Probenoberfläche ab. Je kleiner der erzeugte Spot auf der Oberfläche ist, desto mehr Spots können auf der Probenoberfläche nebeneinander positioniert werden. Die theoretische Grenze der erreichbaren Spotgröße für ein einfaches Objektiv ist durch Beugung bestimmt (Moenke-Blankenburg, 1989).

$$r = \frac{1,22 \lambda f}{D} \quad (15)$$

- $r$  = minimaler Spot-Radius
- $\lambda$  = Wellenlänge
- $f$  = Brennweite des Objektivs
- $D$  = Durchmesser des Laserstrahls

Wenn man die Werte für das verwendete Laserablationssystem in die Gleichung 15 einsetzt ( $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ,  $f = 60000 \mu\text{m}$ ,  $D = 7500 \mu\text{m}$ ), so kommt man auf einen theoretischen minimalen Kraterdurchmesser von  $21 \mu\text{m}$ . Abbildungsfehler und thermische Effekte erlauben jedoch nicht die theoretisch zu erreichende Spotgröße. Nach Auskunft der Herstellerfirmen MELLES GRIOT (Optiken) und CONTINUUM (Laser) liegen die praktischen Erfahrungswerte für das hier eingesetzte System bei einem erreichbaren Kraterdurchmesser von etwa  $200 \mu\text{m}$ . Anhand der Gleichung (15) wird deutlich, daß der erreichbare Kraterdurchmesser proportional von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist. Werden kürzere Laserwellenlängen verwendet, z.B. ein UV-

System mit 266 nm, so können theoretisch kleinere Krater erzeugt werden. Die Wahl der Laserwellenlänge hängt aber, wie in Kapitel 4.4.2 gezeigt, entscheidend von der jeweiligen Applikation ab.

Mit einem Strahlendiagnostik-Programm wurden Energieprofile des verwendeten IR-Lasers (QUANTA-RAY® GCR-11, Fa. SPECTRA-PHYSICS) aufgenommen. Ziel des Vorhabens war die Bewertung der Qualität des Energieprofils hinsichtlich der Bildung definierter und möglichst kleiner Krater auf der Probenoberfläche, sowie die Bestimmung des Durchmessers und der Energieverteilung des fokussierten Laserstrahls. Dazu wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Spiegel- und Filtersystems aus dem Gehäuse des LASER SAMPLER 320 herausgelenkt und in eine IR CCD Kamera (SOLID STATE CAMERA, Fa. COHU) geführt. Die von der Kamera empfangenen Daten wurden mit einer Computer Software (Fa. SPIRICON) verarbeitet (Spiricon Inc., 1998). In Abbildung 4-9 werden 2- und 3-dimensionale Darstellungen der Energieverteilung im Fernfeld (Day et al., 1978) des Lasers gezeigt. Der Abstand der Kamera vom Strahlenausgang des Lasers betrug 6 m. Bei dieser Entfernung werden aufgrund der Strahlaufweitung auch geringste Abweichungen des gaußförmigen Energieprofils sichtbar. Für die gezeigten Aufnahmen wurde eine Blitzlampenenergie von 50 J (Laserenergie = 306 mJ) eingestellt. Die oberen Abbildungen A und B zeigen deutlich das Auftreten von Randintensitäten, die sich bei Erhöhung der Laserenergie verstärken. Diese könnten durch Abbildungsfehler der Optiken und durch thermische Effekte beim Laservorgang bedingt sein. Die Energiedichteverteilung wird durch unterschiedliche Farben in den Abbildungen wiedergegeben. Die Orte mit der höchsten Energiedichte (Zentrum) erscheinen rot (bzw. weiß bei Signalsättigung des Kamera CCD-Chips). Die unteren Bilder C und D zeigen, daß durch den Einbau einer Blende am Strahlenausgang des Lasers die Randintensitäten reduziert werden können und damit ein gleichmäßigeres Energieprofil erhalten werden kann. Mit dem Schließen der Blende wird der Durchmesser des Laserstrahls etwas verringert (von 7.5 auf 6 mm). Dies verursacht eine Energieabnahme des Laserstrahls. Mit einem Energieprofil ohne Randintensitäten können definiertere, d.h. schärfer abgegrenzte, und damit insgesamt kleinere Spots auf Probenoberflächen erzeugt werden. Das optimale Profil für die Laserablation wäre ein sogenanntes Flat-Top-Profil, bei dem, entgegen einem Gauß-Profil, die maximale Energiedichte mit scharfen Kanten abgegeben wird (Abbildung 4-10). Das kann beim Beschuß der Oberfläche zu kreisrunden, klar abgegrenzten Einschußkratern führen. Ein Flat-Top-Profil ist mit speziellen Blenden und Vorsatzlinsen zu erreichen, deren Einbau allerdings für den verwendeten IR-Laser zu kostenintensiv ist. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein solches Blendensystem nicht eingerichtet, da neben dem Kostenfaktor eine erlangte Verbesserung der Ortsauflösung für die Eisproben mit einer geringeren Signalstärke für das ICP-MS (Verlust an Laserenergie) und einer damit verbundenen Verschlechterung der Nachweisgrenze (NWG) einhergehen würde.

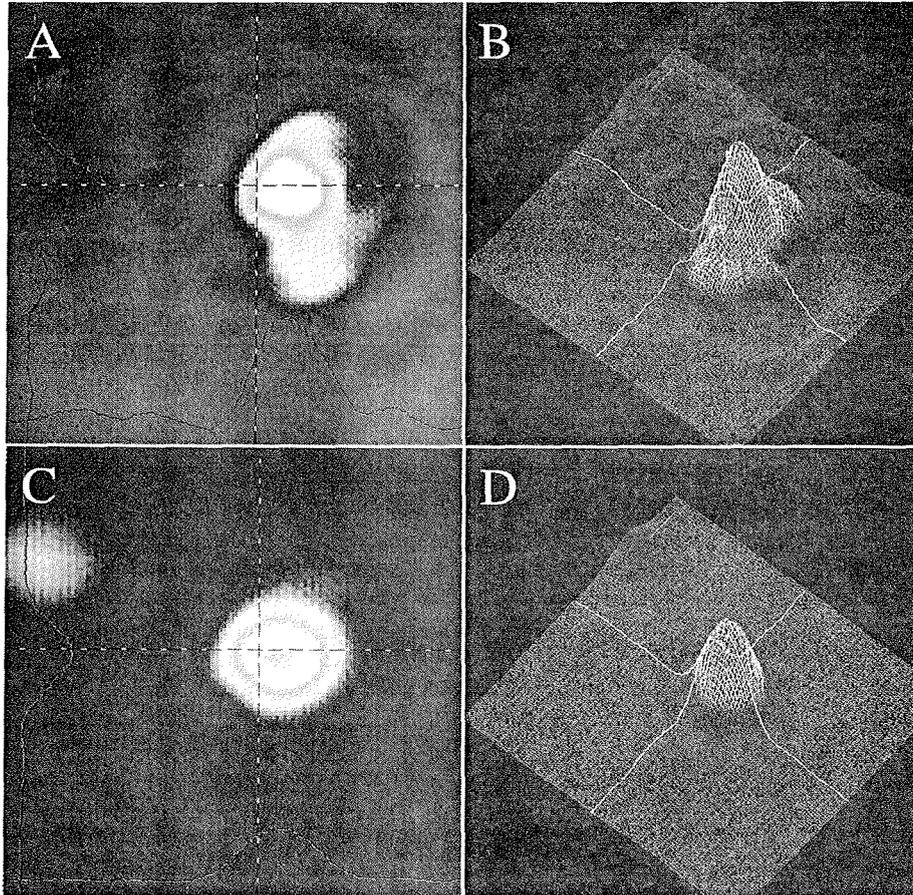


Abbildung 4-9: 2- und 3-dimensionale Darstellung eines Strahlprofils des verwendeten Nd:YAG Lasers ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) im Fernfeld (6 m). Die Bilder zeigen das Strahlprofil bei einer Blitzlampenenergie von 50 J (Laserenergie = 300 mJ) mit geöffneter (A und B) und geschlossener Blende (C und D).

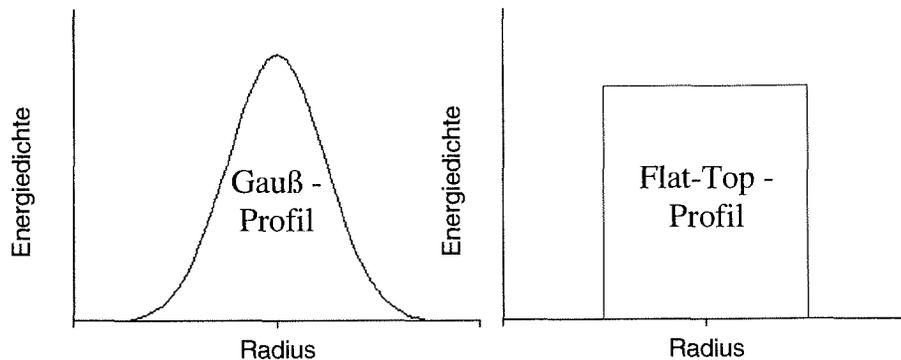


Abbildung 4-10: Gauß- und Flat-Top - Profil als mögliche Energiedichteverteilungen eines Laserstrahls.

Für die Strahlendiagnostik im Nahfeld wurde der Strahl mit einer Fokussierlinse direkt in die Kamera fokussiert. Zum Schutz der empfindlichen Kamera wurden mehrere Vorsatzfilter vor die Fokussierlinse gesetzt. Der Abstand zwischen Strahlausgang und Kamera wurde auf 1 m eingestellt. Dies entspricht genau dem Abstand von Strahlausgang und Probenoberfläche in der Kryo-Probenkammer. Diese simulierte Situation sollte einen Anhaltspunkt dafür geben, wie groß der erreichbare Spotdurchmesser auf der Probenoberfläche tatsächlich ist. Durch die Fokussierung in die Kamera kann die Software aus den erhaltenen Daten den Spotdurchmesser des fokussierten Laserstrahls ermitteln. Abbildung 4-11 zeigt den erreichten Spot in einer 2- (A) bzw. 3 (B)-dimensionalen Darstellung. Der von der Software berechnete Durchmesser beträgt  $220\ \mu\text{m}$  und ist damit etwa um den Faktor 10 größer als der mit der Gleichung 15 berechnete theoretische Wert. Die gezeigten Aufnahmen wurden wieder mit einer Laserenergie von 300 mJ und bei geöffneter Blende durchgeführt. In diesem Fall ist der positive Einfluß einer geschlossenen Blende nicht mehr zu erkennen, da der abgebildete Spot relativ klein ist und Randintensitäten von der Kamera nicht mehr aufgelöst werden können. In der 3-dimensionalen Abbildung, ist im Zentrum deutlich eine Energiespitze (weiß) zu erkennen.

#### **Zusammenfassung und Konsequenzen aus den Ergebnissen der Strahlendiagnostik:**

- Der Laserstrahl zeigt im Fernfeld (Distanz 6m) einige Abweichungen des gaußförmigen Energieprofils durch Randintensitäten.
- Durch den Einsatz einer Vorsatzblende reduzieren sich die Randintensitäten durch Verengung des Laserstrahls von 6 auf 5 mm, bei gleichzeitiger Abschwächung der Laserenergie. Der Einsatz einer Blende für Messungen ist vorteilhaft, da definiertere Einschußkrater erhalten werden können.
- Der fokussierte Laserstrahl auf der Probenoberfläche hat einen berechneten Durchmesser von  $220\ \mu\text{m}$  (Abbildung 4-11).

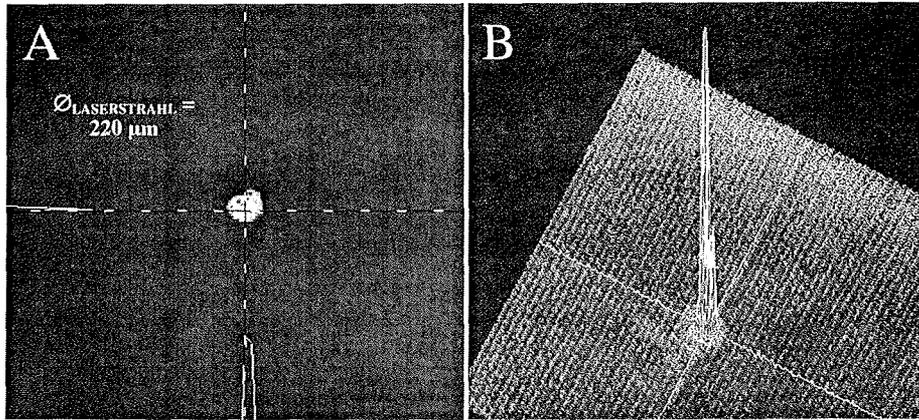


Abbildung 4-11: Strahlendiagnostik im Nahfeld (< 1 m). Die gezeigte 2- und 3- dimensionale Darstellung des Strahlprofils (A und B) entspricht dem auf die Probenoberfläche fokussierten Laserstrahl mit einer Laserenergie von 306 mJ.

#### 4.4.5 Morphologie der Einschußkrater auf der Eisoberfläche

Für viele Materialien, die mit Lasern bearbeitet werden, gibt es Studien über Morphologie und Topographie der resultierenden Einschußkrater auf der Probenoberfläche, um die Einkopplung des Laserstrahls in den Feststoff und damit die Ablationseffizienz bei der jeweils verwendeten Wellenlänge zu bewerten. Für die Analyse von Proben, bei denen es auf eine hohe Ortsauflösung ankommt, z.B. bei der Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien (Günther, 1998), bei der Untersuchung von Jahresringen in Baumstämmen (Hoffmann et al. 1994, Prohaska et al. 1998) oder der Untersuchung von Jahresschichten in Eisbohrkernen, ist eine möglichst kleine und definierte Kraterbildung gefordert. Zur morphologischen Bewertung von Laser-Einschußkratern wird allgemein die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Die in dieser Arbeit durchgeführten Kryo-REM Untersuchungen zeigen erstmalig die Gestalt von Einschußkratern eines IR-Lasers auf Eisoberflächen und ermöglichen die Bestimmung des Kraterdurchmessers.

##### 4.4.5.1 Probenvorbereitung für die Untersuchungen am Kryo-REM

Für die Untersuchungen am Kryo-REM wurden vier Eisstandards mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  nach Präparationsweg II (Abbildung 4-4) hergestellt. Mit dem IR-Laser wurden diese bei einer eingestellten Blitzlampenenergie von 50 J, das entspricht einer Laserenergie von 306 mJ, mit einer jeweils unterschiedlichen Anzahl von Laserpulsen (Punktschuss) beschossen (Tabelle 4-2). Die Einschußkrater wurden mit der in Kapitel 4.4.4 erwähnten Blende durchgeführt. Im Eislabor wurde unter einer Reinraumwerkbank ein etwa  $5 \text{ mm}^3$  großes Stück Eisstandard, welches den jeweiligen Einschußkrater enthielt, mit Hilfe eines Keramikmessers aus der Petrischale entnommen und auf einem speziellen REM-Messingträger mit einem Klebstoff fixiert. Die Proben wurden in einer Kühlbox zum Kryo-REM transportiert und vor Ort in flüssigen Stickstoff getaucht, um Raureifbildung auf der Probenoberfläche zu vermeiden. Vor der Messung wurden die Probenoberflächen mit Graphit bedampft und anschließend in die Kryo-Einrichtung eingebracht (Abbildung 3-7).

### 4.4.5.2 Beobachtungen

Für die Probe mit 10 Laserpulsen ist kein Krater mit Hilfe des REM zu erkennen. Hier reichte die Schußzahl nicht aus, um einen sichtbaren Abtrag von der Probenoberfläche zu erzielen. Daher wurde für den Kraterdurchmesser in Tabelle 4-2 der Wert 0 angegeben.

Die Abbildung 4-12 (Rückstreubild Abbildung 4-13) zeigt erstmalig die Gestalt eines Einschußkraters auf einer Eisoberfläche durch einen IR-Laser nach einem Beschuß mit 50 Laserpulsen. Das Bild zeigt den Krater mit einer 50fachen Vergrößerung. Im Anhang A dieser Arbeit sind die hier besprochenen Kryo-REM-Aufnahmen mit Einschußkratern, resultierend aus 100 und 1000 Laserpulsen sowie einige Ausschnittsvergrößerungen aufgeführt.

Die auf dem rechten unteren Bildrand eingezeichnete Skalierung ermöglicht die Bestimmung des Kraterdurchmessers. Wie in Abbildung 4-11 gezeigt, besitzt der Laserstrahl in der Strahlmitte die höchste Energiedichte (gaußähnliches Profil). Das deckt sich mit der Beobachtung, daß der Strahl im Zentrum des Kraters am tiefsten in die Eisoberfläche eindringt. Das Kraterzentrum in Abbildung 4-12 hat einen Durchmesser von 203  $\mu\text{m}$ . Der umliegende Bereich fällt von der Kratermitte her immer flacher ab, zeigt aber keine gleichförmige Struktur. Der Kraterand weist viele Kanten und Unebenheiten auf. Da die Kraterform nur näherungsweise rund ist, kann nur ein ungefährer Durchmesser für die Gesamtausdehnung angegeben werden. Dieser beläuft sich auf ca. 720  $\mu\text{m}$ . Die Abbildungen A-01 und A-02 (Rückstreubild) im Anhang A (Seite 152) zeigen in einem Ausschnitt den Kraterand (rechts unten) mit einer starken Vergrößerung. Zu erkennen sind sog. Dendriten, wabenartige Strukturen, die vermutlich die Korngrenzen der Eiskristalle anzeigen. Die helleren Bereiche sind Orte mit höherer Dichte.

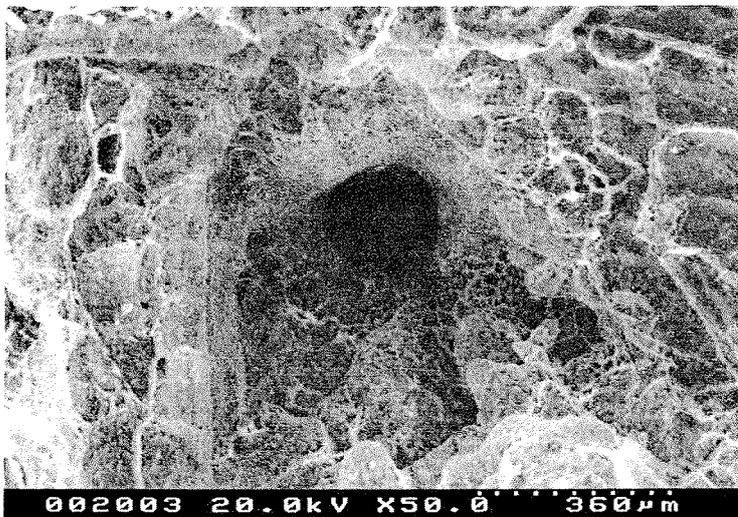
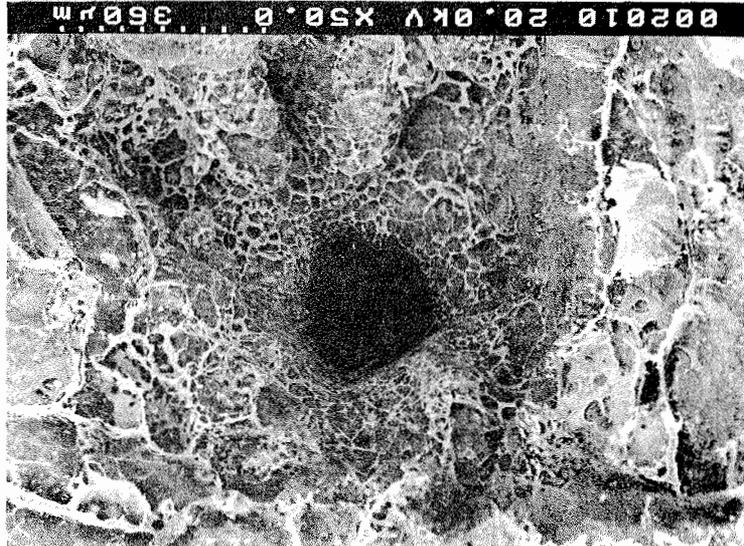


Abbildung 4-12: Kryo-REM-Aufnahme eines IR-Laser-Einschußkraters auf einer Eisoberfläche nach einem Beschuß mit 50 Laserpulsen und einer Laserenergie von 306 mJ.

Die Abbildung A-05 zeigt ein aus verschiedenen Einzelaufnahmen zusammengesetztes Panoramabild eines Laser-Einschubkraters resultierend aus 1000 Laserpulsen. Der Krater kann in drei auffällige Bereiche unterteilt werden: Das Zentrum, Zone A und Zone B. Das Zentrum zeigt, wie schon nach 100 Laserpulsen, keine kreisförmige Ausdehnung mehr, sondern ist in Nord-Süd Richtung gestreckt. Der Ost-West Durchmesser des Zentrums beträgt ca. 520 µm. Die Zone A ist der um das Zentrum herum liegende Bereich mit einer abgeschätzten Ausdehnung von etwa 2900 µm. Die an diesen Bereich anschließende Zone B, die den Kraterand darstellt, zeigt eine charakteristische hügelartige Struktur. Der Kraterand, der durch diese Struktur geprägt ist, hat eine Breite von ca. 920 µm. Die Abbildung A-06 zeigt eine Vergrößerung des Kraterandes. Es wird vermutet, daß dieser Bereich durch die Schmelzvorgänge aufgrund der hohen Anzahl von Laserpulsen (1000 Schub, das entspricht einer

Die Abbildungen A-03 und A-04 (s. Anhang auf Seite 153) zeigen Aufnahmen eines Kraters, entstanden aus 100 Laserpulsen. Bei 100 Laserpulsen zeigt das Zentrum keine Kraterstruktur, sondern eine unregelmäßige Verteilung. Das Kraterzentrum wurde mit einem Durchmesser von etwa 400 µm abgeschätzt. Die Abbildung A-04 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Kraters mit einer 40fachen Vergrößerung. Auf der gezeigten Formation, die wie ein "Pferdekopf" aussieht, sind wieder wabenartige Strukturen zu erkennen. Deutlich sichtbar sind hellere Kugeln mit höherer Dichte. Diese "Schmelztopfen" könnten beim Laservorgang durch wiederholtes Aufschmelzen und Wiedergefrühen entstanden sein. Die Gesamtausdehnung beläuft sich auf etwa 1400 µm. Der Kraterand ist relativ klar abgegrenzt, aber auch hier ist keine kreisförmige Gesamtausdehnung zu erkennen. Aus den abgelesenen Durchmesser wurde ein Faktor gebildet, der die Entwicklung der Größenverhältnisse zwischen Kraterzentrum und der Gesamtausdehnung wiedergibt (Tabelle 4-2). Danach bleiben die Größenverhältnisse nach 50 und nach 100 Laserpulsen gleich (Größenverhältnis 1 : 3,5).

Abbildung 4-13: Rückstreubild der Kryo-REM-Aufnahme aus Abbildung 4-8. In diesem Abbildungsverfahren werden feine Strukturen durch Dichtunterschiede noch deutlicher hervorgehoben.



Beschußzeit von 100 s) entstand. Wasser drifft an den Kraterrand und gefriert dort wieder. Abbildung A-07 zeigt das Rückstreubild der Vergrößerung. Deutlich zu erkennen sind kleine Kanäle, die sich vom Zentrum zum Kraterrand hin erstrecken. In Abbildung A-8 ist der Übergangsbereich von der Zone A zur Zone B abgebildet (Ausschnitt aus dem Panoramabild rechts oben). Das dazugehörige Rückstreubild (Abbildung A-09) läßt auf dem linken Bildrand 4 helle Punkte erkennen. Im Rückstreusignal wird die Materie, die nicht zur umliegenden Matrix gehört, deutlich heller abgebildet und damit hervorgehoben. So können z.B. Partikelablagerungen, die im Sekundärelektronenbild nur schwer zu erkennen sind, sichtbar gemacht werden. Diese Partikelablagerungen wurden nur am Kraterrand und nur nach langen Beschußzeiten beobachtet. Anscheinend kommt es zu einer Deposition von kondensierten Partikeln. Abbildung A-10 zeigt eine starke Vergrößerung der Partikel im Randbereich. Die Größendimension der einzelnen Partikel liegt im Bereich 10 µm. Eine Analyse durch die an das REM angeschlossene EDAX-Anlage ergab das Spektrum in der Abbildung A-11. Viele Elemente, die im Eisstandard enthalten sind (insbesondere Blei und Aluminium), konnten durch die Analyse in den Partikeln wiedergefunden werden. Die Gesamtausdehnung des Kraters inklusive des Kraterandes beträgt etwa 4740 µm. Die Ausdehnung des Bereiches um das Zentrum herum ist mit einem Verhältnis von 1 zu 9.1 größer als nach 50 oder 100 Laserpulsen. Das deckt sich mit der Vermutung, daß es durch die hohe Beschußzahl zu Schmelzprozessen kommt, die den Kraterbereich insgesamt ausdehnen.

Tabelle 4-2: Durchmesser des Kraterzentrums und der Krater-Gesamtausdehnung bei verschiedenen Schußzahlen.

Abbildung-Nr.	Schußzahl	Ø <sub>Zentrum</sub> [µm]	Ø <sub>Gesamt</sub> [µm]	Faktor = Zentrum/Gesamt
-	10	0	0	-
Abbildung 4-8	50	203	720	3.5
A-03 (Anhang A)	100	400	1400	3.5
A-05 (Anhang A)	1000	520	4740	9.1

**Zusammenfassung und Konsequenzen aus den Kryo-REM-Untersuchungen der Einschußkrater**

- 10 Laserpulse (Beschußdauer 1 s) ergeben keinen sichtbaren Einschußkrater.
- Das Kraterzentrum entspricht nach einem Beschuß mit 50 Laserpulsen ungefähr dem durch die Strahlendiagnostik im Nahfeld ermittelten fokussierten Strahlendurchmesser. Die Gesamtausdehnung des Kraters ist aber um den Faktor 3,5 größer.
- Vermutlich kommt es durch die Energieeinwirkung des Laserstrahls auf das umliegende Eis zu Schmelzprozessen und zu einem partiellen Absprengen von Material; das führt zu einer Vergrößerung des Kraterdurchmessers.
- Bei Zunahme von Beschußzeit und Laserenergie vergrößert sich der Kraterdurchmesser überproportional.

Die Konsequenz aus den gemachten Beobachtungen sollte sein, daß bei den folgenden Analysen die Laserenergie und die Beschußzeit möglichst klein zu halten sind, um damit die Kraterdurchmesser zu verringern.

### 4.4.6 Wahl eines geeigneten Probenrasters

Die Software des Lasers ermöglicht die Einstellung verschiedener Ablations- oder Abtragungsmuster (Scanmodi), mit denen Probenmaterial von der Probenoberfläche ablatiert werden kann. Mögliche Abtragungsmuster sind der Punktscan, der Linienscan oder der Flächenscan. Bei einem Punktscan fahren die Schrittmotoren des Probenkammertisches nicht, der Laserstrahl trifft auf einen einzelnen Punkt der Probenoberfläche und erzeugt dort in Abhängigkeit von der Anzahl der Schüsse einen immer tiefer werdenden Krater. Bei einem Linienscan wird eine zuvor exakt definierte Linie auf der Probenoberfläche abgefahren. Die Schrittmotoren der Probenkammer bewegen diese in x- oder y-Richtung, so daß der auftreffende Laserstrahl eine linienförmige Spur auf der Oberfläche erzeugt. Am Ende der eingestellten Linie fährt die Probenkammer die selbe Wegstrecke zurück. Bei einem Flächenscan werden Linien mit einem kleinen Versatz abgefahren, so daß der Laserstrahl immer auf zuvor nicht beschossene Probenoberfläche auftrifft.

#### 4.4.6.1 Kontaminationsprofile mit dem Punktscan

Eiskerne werden in der Regel mit einem Durchmesser von 10 cm gebohrt und in Stücke von 1 m Länge (= 1 Bag) geschnitten (Candelone et al., 1995). Die aus dem Eiskern erhaltene Probe kann als Eisbohrkernscheibe oder als Eiskernsegment geschnitten werden (Abbildung 4-14). Bei der Präparation einer Eiskernscheibe wird senkrecht zur Kernachse geschnitten. Diese Art der Präparation eignet sich z.B. für Kontaminationsstudien. Bei der Probennahme wird der Randbereich des Eiskerns stark durch den Bohrer kontaminiert und kann daher für die Analyse von Spurenstoffen nicht verwendet werden. Abbildung 4-15 zeigt die von Boutron et al. (1994) und Legrand et al. (1994) an einem Eisbohrkernstück (159 m Tiefe bei Dome C, Antarktis) durchgeführten Kontaminationsstudien. Diese haben ergeben, daß 20-30 % vom Kernradius durch den Bohrprozeß kontaminiert werden. Bei einem Eisbohrkern-durchmesser von 10 cm entspricht das etwa einer kontaminierten Eisdicke von 1 cm vom Rand zur Kernmitte. Auf den Abszissen der in der Abbildung gezeigten Diagramme ist der Radius des Bohrkerns in cm angegeben (0 cm = Kernmitte, 5 cm = Rand), auf den jeweiligen Ordinaten ist die Konzentration des Spurenstoffes in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (A) bzw. in  $\text{ng kg}^{-1}$  (B) aufgetragen. Mit der Laserablations-ICP-MS können anhand einer Eisbohrkernscheibe derartige Kontaminationsprofile für eine Vielzahl von Elementen des Periodensystem mit hoher Ortsauflösung erstellt werden. Die linke Seite der Abbildung 4-14 zeigt schematisch ein Raster für die Aufnahme eines Kontaminationsprofils entlang einer Eisbohrkernscheibe mit einem Punktscan. Derartige Profile konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht erstellt werden, da geeignetes Probenmaterial nicht zur Verfügung stand (vgl. Kapitel 6).

#### 4.4.6.2 Tiefenprofile mit dem Punkt-, Linien- und Flächenscan

Ein Eiskernsegment ist eine parallel zur Eiskernachse geschnittene Eisprobe. Die derart präparierten Proben eignen sich für die Aufnahme von Tiefen- bzw. Zeitprofilen mit der Laserablations-ICP-MS. Das in Abbildung 4-14 schematisch gezeigte Eiskernsegment enthält in Pfeilrichtung tieferes und damit älteres Eis. Für die Aufnahme eines Elementtiefenprofils kann die Probenoberfläche mit einem Punkt-, Linien- oder Flächenscan abgerastert werden. Für die methodischen Untersuchungen anhand von Eisstandards wurden alle drei Scanmodi verwendet. Für die Analyse von realem Probenmaterial wurden verschiedene Analysenraster, bestehend aus Linien- (Methode A, vgl. Kapitel 5.4) und einer Kombination aus Punkt- und Flächenscans (Methode B,

vgl. Kapitel 5.5) angewendet. Natürliche und bei entsprechend rezenten Proben auch durch anthropogene Emissionen bedingte Konzentrationsschwankungen im Eis können so ermittelt werden (vgl. Kapitel 2). Die gestrichelten Linien auf dem Eiskernsegment (rechte Seite der Abbildung 4-14) zeigen exemplarisch die Lage von Staubhorizonten oder die Grenze von Jahresschichtungen an, wie sie in Eisbohrkernen vorkommen können.

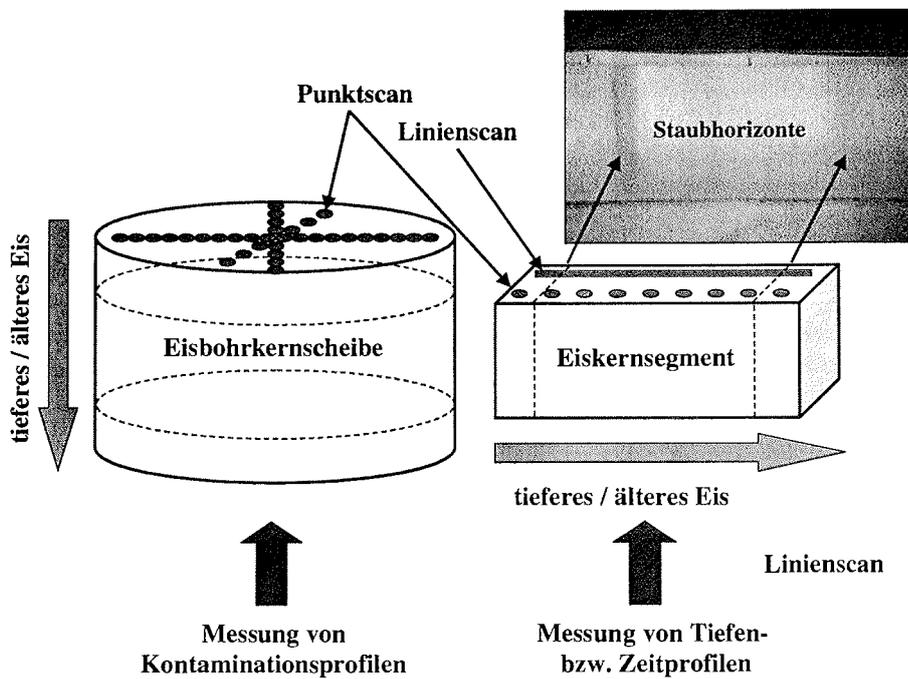


Abbildung 4-14: Verschiedene Abtragungsmuster entlang einer Eisbohrkernscheibe und entlang eines Eiskernsegments für die Bestimmung von Kontaminations- und Elementtiefenprofilen<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Ein spezielles Raster für die Analyse von realen Eisproben wird in Abbildung 5-11 gezeigt.

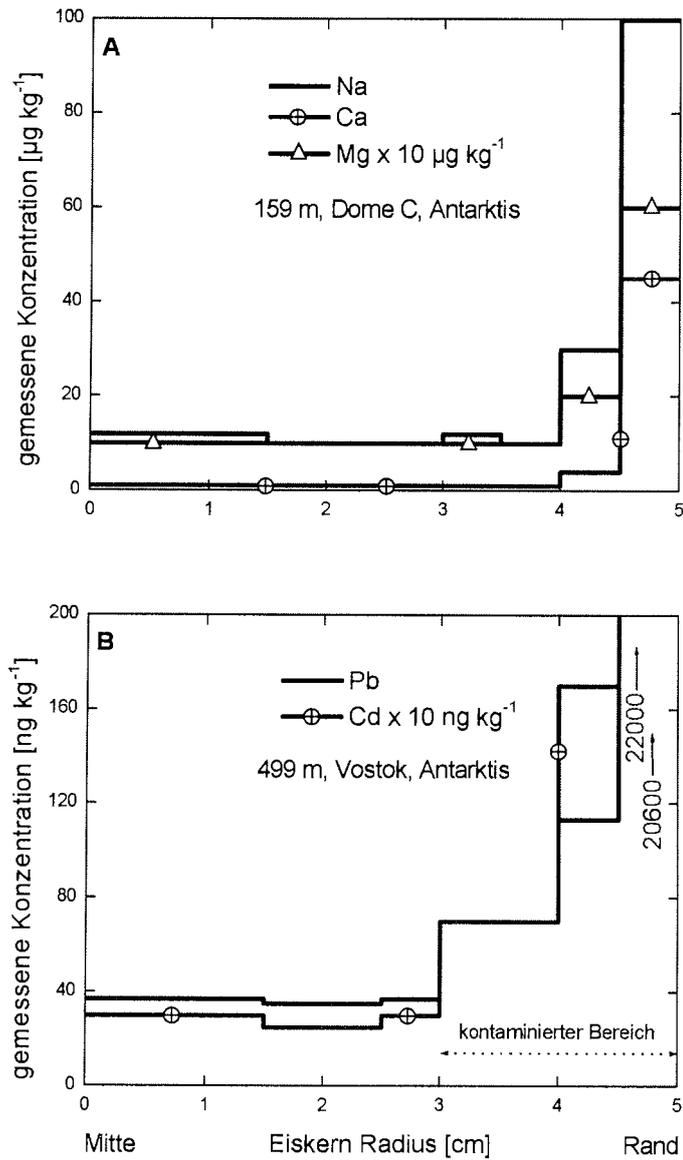


Abbildung 4-15: Kontaminationsprofile für die Elemente Na, Ca, Mg (A) und Pb, Cd (B) in Eisbohrkernen aus zwei unterschiedlichen Bohrlokalationen in der Antarktis, analysiert mit IC und AAS. Etwa 2 cm des Randbereiches sind durch die Probenahme kontaminiert (aus: Boutron et al., 1994; Legrand et al., 1994).

### 4.4.7 Optimierung der ELAN 6000-Betriebsparameter

Vor dem Beginn einer Meßreihe sollte die analytische Leistung des Meßsystems kontrolliert werden. Für den Routinecheck des ELAN 6000 hat sich eine sogenannte Daily Performance- Standardlösung für die Optimierung und Kontrolle des Systems mit einem CFN, bzw. ein DPE für die Optimierung des Systems auf die Laserablation von Eis, mit einer jeweiligen Elementkonzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  bewährt. Durch die Aufnahme der Signalintensitäten dieses speziellen Standards wird der Abstand der Plasmafackel von dem Sampler Konus justiert (nach maximaler Signalintensität) sowie die Plasmaleistung, der Zerstäubergasfluß und die Linsenspannung optimiert.

Die Zusammensetzung des Daily Performance-Standards differiert mit den in Kapitel 4.3.2.3.1 beschriebenen Standardlösungen, da die Bildungsrate von doppelt geladenen Ionen ( $^{69}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^{+}$ ) und der Oxide ( $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ ) bei einem solchen "Performance Check" mitbestimmt werden sollen. Die Isotope  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{156}\text{Gd}$  und  $^{156}\text{Dy}$ , die in den Standardlösungen enthalten sind, würden die Bestimmung der Bildungsrate stören. Je höher der Anteil an doppelt geladenen Ionen und Oxiden im Plasma ist, desto mehr werden wichtige Analytmassen durch Störinterferenzen überlagert (vgl. Kapitel 3.1.8). Der Anteil an doppelt geladenen Ionen ( $\text{M}^{++}$ ) im Plasma sollte 3 % nicht übersteigen und ist abhängig von der eingestellten Plasmaleistung (Abbildung 4-16A), dem Zerstäubergasfluß und dem Abstand der Plasma-Fackel vom Sampler Konus. In einem heißeren Plasma ( $>1200 \text{ W}$ ) nimmt der Anteil an doppelt geladene Ionen stark zu, da dann die notwendigen 2. Ionisierungsenergien der Atome im Plasma erreicht werden. Dagegen sinkt der Anteil an Oxiden aufgrund der besseren Dissoziationseffizienz bei höheren Temperaturen. Der Anteil an Oxiden sollte ebenfalls die 3 % nicht übersteigen. Die Oxidbildung nimmt mit kleineren Plasmaleistungen (Abbildung 4-16B) und/oder mit steigendem Zerstäubergasfluß stark zu, da es in beiden Fällen zu einer Reduzierung der Plasmatemperatur kommt. Es muß also ein Kompromiß aus akzeptabler Signalintensität der Analyt-Ionen (Abbildung 4-16C) und einer möglichst kleinen Bildungsrate von doppeltgeladenen Ionen und Oxiden von maximal 3 % gefunden werden. Die Software des ELAN 6000 ermöglicht eine weitgehend automatische Einstellung der optimalen Parameter während der Messung des Daily Performance Standards mit einer vorbereiteten Methode ("Daily Performance Check"). Die Leistungsdaten werden gespeichert, um einen Vergleich der analytischen Leistung mit der von anderen Meßtagen vornehmen zu können.

Der Routinecheck wird zunächst mit der Lösung (CFN als Probeneinführungssystem) durchgeführt, um eine Bewertung der analytischen Leistung des ELAN 6000 zu ermöglichen. Nach dem Anschluß des Lasers wird der Check mit dem DPE wiederholt, um das System auf die Eisproben einzustellen.

In Tabelle 4-3 sind die Einstellungen der wichtigsten Betriebsparameter des ELAN 6000 für die Analyse von wässrigen Lösungen mit einem CFN zusammengefaßt. Für die Plasmaleistung (engl. RF-Power) wurde ein Wert von 1200 W nach den oben genannten Kriterien gefunden. Die Einstellungen für das Plasma- und Hilfgas sind vom Hersteller festgelegt und können nicht verändert werden. Sie liegen bei 15 bzw.  $0,8 \text{ L min}^{-1}$ . Zusammen mit dem Zerstäubergasfluß von  $0,93 \text{ L min}^{-1}$  macht das etwa einen Verbrauch von ca. 1010 L Argon pro Betriebsstunde. Bei normalem Analysenbetrieb wird das Argon einer 50L-Druckgasflasche in etwa 10 Stunden verbraucht. Der Verbrauch muß beachtet werden, insbesondere, wenn mit einem automatischen

Probengeber (engl. Autosampler) über Nacht gearbeitet wird (Verwendung von Argon-Bündelbatterien).

Die Linsenspannung (Spannung, die an der Ionenfokussierlinse anliegt, vgl. Kapitel 3.1.4) kann sich nach der Analyse von matrixreichen Proben (z.B. Meerwasserproben oder allgemein höher konzentrierten Proben) durch Materialbelag erhöhen. Diese muß dann durch Messung der Daily Performance Lösung nachgeregelt werden (Optimierung nach maximaler Signalintensität). Die Fokussierung der Ionen in der Ionenlinse ist abhängig von ihrer jeweiligen Masse, d.h. für leichtere Ionen muß eine kleinere Spannung an der Linse anliegen als für schwerere. Für die automatische Regelung der Ionenlinsenspannung wird, wenn mehrere Ionen aus unterschiedlichen Massenbereichen gemessen werden sollen, der Autolens Modus eingeschaltet. Dieser muß mit einer speziellen Autolens-Lösung, die Elemente aus unterschiedlichen Massenbereichen enthält, kalibriert werden. Ist die Ionenlinse belegt, muß die Autolens-Kalibration erneut durchgeführt werden. Durch das Messen von hochreinem, mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem Milli-Q-Wasser kann die Ionenlinse wieder gereinigt werden. Als Folge nimmt die Linsenspannung wieder ab.

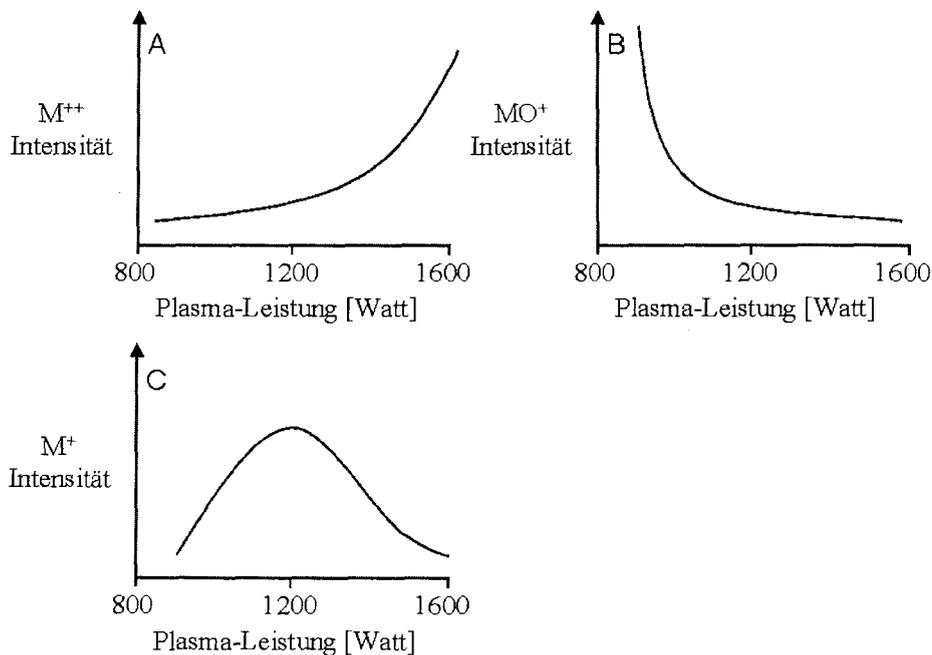


Abbildung 4-16: Intensität von Störinterferenzen durch doppelt geladene (A) und Oxid- Ionen (B) in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bei Verwendung eines CFN. Die Analyt-Ionen (C) haben eine maximale Signalintensität bei 1200 W Plasmaleistung (Perkin Elmer, 1997).

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

Tabelle 4-3: ICP-MS-Betriebsparameter (ELAN 6000) für die Elementanalytik von wässrigen Lösungen mit einem CFN.

Betriebsparameter	Wert
Plasmaleistung	1200 W
Plasmagas	15 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgas	0,8 L min <sup>-1</sup>
Zerstäubergasfluß	0,93 L min <sup>-1</sup>
Linsenspannung <sup>103</sup> Rh	8,3 V
Autolens Modus	ein
Datenaufnahme	Peak-Hopping
Dwell Time	20 ms
Detektor Modus	Dual (Puls und Analog)
Settling Zeit	3000 µs

Für die Datenaufnahme wurde der Modus Peak-Hopping gewählt. Dabei mißt das ELAN die Signalintensitäten nur mit einem Punkt pro Masse am Peak Maximum eines für ein selektiertes Element gemessenen Massenbereiches. Die Einstellungen am Quadrupol werden für ein bestimmtes Zeitintervall (Massen-Verweilzeit, engl. Dwell Time) konstant gehalten. Während dieser Dwell Time wird die Signalintensität an einem ausgewählten Punkt im Massenspektrum registriert. Für Lösungen wurde ein Wert von 20 ms eingestellt. Danach springt das Massenspektrometer zum nächsten, in der Liste aufgeführten Isotop (Masse). Die alternative Einstellung ist die Datenaufnahme im Scanning Modus. Hier geht das Spektrometer Punkt für Punkt durch den gewählten Massenbereich. Ein solches datenintensives Spektrum gibt z.B. Auskunft darüber, ob Interferenzen von benachbarten Massenpeaks zu erwarten sind. Die Gesamtmeßzeit pro Masse wird durch die Dwell Time festgelegt. Ein Nachteil des Scanning Modus ist, daß bei gleicher Meßzeit wie im Peak-Hopping Modus die relative Integrationszeit pro Punkt sehr viel kleiner sein muß.

Der Detektor ist in einen Puls- und Analogbereich unterteilt, um die Messung über einen großen Arbeitsbereich zu ermöglichen (vgl. Kapitel 3.1.6). Man kann den Detektor nur im Puls-Betrieb, für Proben mit sehr geringen Elementgehalten, oder nur im Analog-Betrieb, für Proben mit hohen Elementgehalten, betreiben. Der eingestellte Dual Detektor Modus ist für Proben, die Elemente in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen enthalten. Die beiden Detektorteile müssen in einem speziellen Kalibrierverfahren in regelmäßigen Abständen untereinander abgeglichen werden.

##### 4.4.7.1 Leistungsdaten für die Analyse von wässrigen Lösungen

In Tabelle 4-4 sind die unter optimierten Bedingungen erreichten Signalintensitäten sowie die absoluten (SD) und relativen Standardabweichungen (RSD) einer gemessenen Daily Performance Lösung aufgeführt. Es wurden 6 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die ersten drei aufgeführten Elemente zeigen die Meßempfindlichkeit für den niedrigen (<sup>24</sup>Mg), mittleren (<sup>103</sup>Rh) und hohen (<sup>208</sup>Pb) Massenbereich. Die erreichten Signalintensitäten liegen sogar deutlich über den Angaben des Herstellers (<sup>24</sup>Mg = 80000 counts s<sup>-1</sup>, <sup>103</sup>Rh = 300000 counts s<sup>-1</sup>, <sup>208</sup>Pb = 220000 counts s<sup>-1</sup>, (Perkin Elmer, 1997)) und zeigen den guten Betriebszustand des ICP-MS-Systems. Die Signalschwankungen sind mit einer relativen Standardabweichung von unter 1 % sehr

niedrig. Für die Bestimmung der Bildungsrate von doppelt geladenen Ionen und der Oxidbildungsrate wird das Signalverhältnis von  $^{69}\text{Ba}^{++}$  zu  $^{138}\text{Ba}^+$ , sowie von  $^{156}\text{CeO}^+$  zu  $^{140}\text{Ce}^+$  bestimmt. Die Werte liegen für beide Bildungsraten mit unter 3 % in der Toleranz. Die Bestimmung des Gerätehintergrundes, auch als Hintergrundrauschen oder Detektorrauschen bezeichnet (engl. background noise), ist wichtig für die Beurteilung der Signalempfindlichkeit und beeinflusst maßgeblich die erreichbaren Nachweisgrenzen. Ein trockenes Aerosol oder eine höhere Plasmaleistung führen zu einem erhöhten Gerätehintergrund und können somit zu einer Einschränkung des zur Verfügung stehenden Arbeitsbereiches führen. Der Gerätehintergrund wird auf der Masse 8 und 220 gemessen, da auf diesen Massen kein Signal eines Ions zu erwarten ist. Die in der Tabelle angegebenen Werte liegen in dem mit einem CFN als Probeneinführungssystem erwarteten Bereich von 1-5 counts  $\text{s}^{-1}$ .

Tabelle 4-4: Typische Signalintensitäten mit absoluten (SD) und relativen (RSD) Standardabweichungen für eine Daily Performance Standardlösung mit optimierten ICP-MS-Betriebsparametern, Anzahl der Wiederholmessungen: n = 6, Zerstäubertyp: CFN.

Element	Signalintensität [counts $\text{s}^{-1}$ ]	SD [counts $\text{s}^{-1}$ ]	RSD [%]
$^{24}\text{Mg}^+$	94000	804	0,9
$^{103}\text{Rh}^+$	347000	2532	0,7
$^{220}\text{Pb}^+$	274000	2015	0,7
$^{138}\text{Ba}$	300000	2059	0,7
$^{69}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^+$	2,7 %	-	-
$^{140}\text{Ce}^+$	344000	2859	0,8
$^{156}\text{CeO}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$	2,9 %	-	-
$^8\text{Bkgd}$	3,4	0,72	21,2
$^{220}\text{Bkgd}$	3,38	0,854	25,3

#### 4.4.8 Optimierung des LA-ICP-MS-Systems

Die in Tabelle 4-3 gezeigten Einstellungen am ELAN 6000 und die damit erzielte Signalstärke, wie sie in Tabelle 4-4 gezeigt wird, dient als Referenz zur Beurteilung der analytischen Leistungsfähigkeit und als Ausgangsbasis für die erforderlichen Änderungen der Geräteeinstellungen nach Anschluß des Laser Samplers als Probeneinführungssystem an das ELAN 6000. Für die Durchführung der Parameteroptimierungen des LA-ICP-MS-Systems bzw. die Anpassung der Geräteparameter auf Eisproben, wurden spezielle Daily Performance- Eisstandards hergestellt. Dazu wurde die oben beschriebene Daily Performance-Lösung nach dem in der Abbildung 4-4 beschriebenen Präparationsweg II hergestellt. Der präparierte Eisstandard wurde unter einer Reinraumwerkbank in einem Eislabor gelagert und direkt vor der Messung zügig in das LA-ICP-MS-Labor transportiert, wo dieser in die auf  $-45^\circ\text{C}$  heruntergekühlte Probenkammer eingesetzt wurde. Nach Schließen des Probenkammerdeckels muß die Probenkammer 5 Minuten mit Argon gespült werden, da der im System vorhandene Luftsauerstoff eine erfolgreiche Zündung des Argonplasmas verhindern würde.

4.4.8.1 Flächenscan als Raster für Parameteroptimierungen

Für die Parameteroptimierungen wurde als Abtragungsmuster der Flächenscan (Abbildung 4-17) gewählt. Dieser liefert über eine längere Zeit ein stabileres Meßsignal aus den Eisstandards als der Punkt- oder der Linienscan, da stets eine frische und ebene Probenoberfläche vom Laserstrahl getroffen wird. Der eingestellte Vortrieb des x-Schrittmotors, der die Probenkammer bewegt, beträgt  $640 \mu\text{m s}^{-1}$ . Hat der x-Schrittmotor das eine Ende der über die Software eingegeben Fläche erreicht, so fährt der y-Schrittmotor  $500 \mu\text{m}$  zur Seite. Dann wird eine neue Linie, jetzt in die entgegengesetzte Richtung, von dem x-Schrittmotor abgefahren. Die  $500 \mu\text{m}$  Versatz zwischen den beiden Linie entsprechen ungefähr der Breite der erzeugten Einschußkrater, die der Laserstrahl auf der Probenoberfläche hinterläßt. So wird vermieden, daß die Einschußkrater der benachbarten Linie noch einmal von dem Laserstrahl getroffen werden. Der Laser schießt mit einer Wiederholfrequenz von  $10 \text{ Hz}$  auf die Probenoberfläche. Bei einer Schrittmotorgeschwindigkeit von  $640 \mu\text{m s}^{-1}$  und einem Kraterdurchmesser von ca.  $300\text{-}400 \mu\text{m}$  bedeutet dies, daß sich etwa 6 Laser-Einschüsse auf der Eisoberfläche überlagern (Abbildung 4-18).

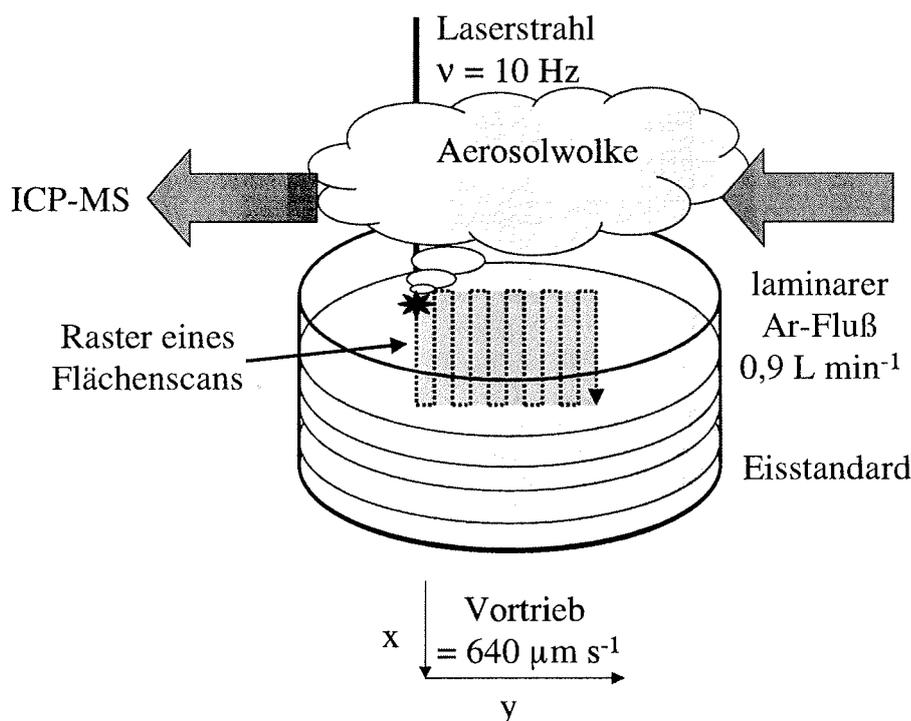


Abbildung 4-17: Laserverdampfung der Probenoberfläche eines Eisstandards entlang eines definierten Rasters mit Hilfe der x/y - Schrittmotoren. Das erzeugte Probenaerosol wird mit einem laminaren Argonstrom aus der Probenkammer in das ICP transportiert.

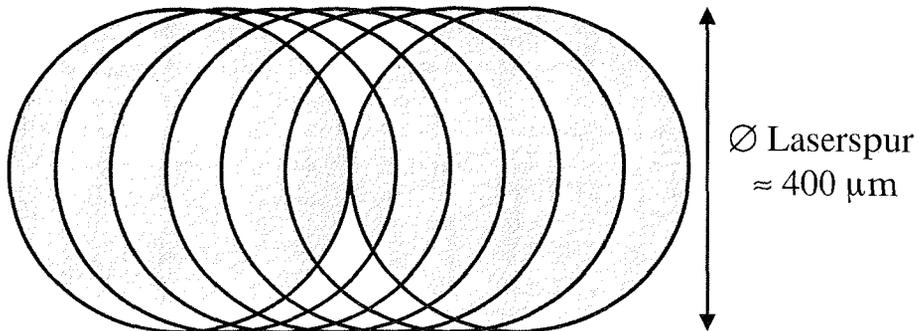


Abbildung 4-18: Bei einer Laserschuß-Wiederholfrequenz von 10 Hz und einer Schrittgeschwindigkeit von  $640 \mu\text{m s}^{-1}$  überlagern sich bei einem Strahldurchmesser von  $400 \mu\text{m}$  ca. 6 Einschüsse auf der Eisoberfläche.

Für die Optimierung des ELAN 6000 auf das vom Laser erzeugte Probenaaerosol wurde zunächst die Energie des Lasers konstant gehalten und dann mit dem optimierten ICP-MS die Laserenergie für die Eisproben eingestellt. In den Abbildung 4-19 A-E sind die jeweiligen Response-Kurven auf die variierten Parameter aufgeführt. Die mit rot markierten Punkte (bzw. schwarzen Pfeile) zeigen die für den jeweiligen Betriebsparameter beste Einstellung an.

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

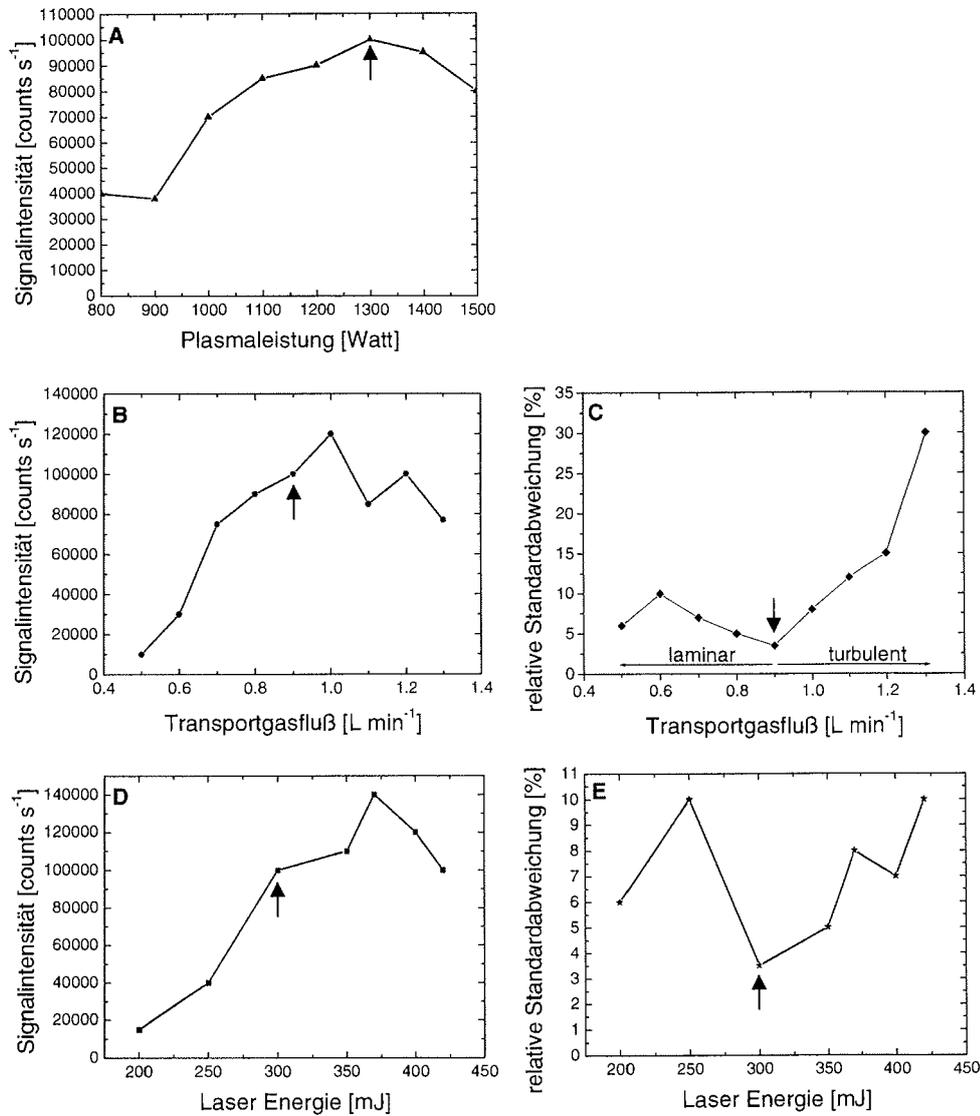


Abbildung 4-19: Optimierung der LA-ICP-MS-Betriebsparameter durch das <sup>103</sup>Rh-Signal eines 10 µg L<sup>-1</sup> Daily Performance-Eisstandards nach maximaler Signalintensität und minimaler relativer Standardabweichung. A: ICP-MS-Plasmaleistung, B und C: ICP-MS-Transportgasfluß, D und E: Laserenergie.

### 4.4.8.2 Trockenes Aerosol – höhere Plasmaleistung

Die Plasmaleistung (Abbildung 4-19A) wird auf die maximal erreichbare Signalintensität optimiert, in dem in 50 W-Schritten die Leistung erhöht und die erreichte Signalintensität eines Isotops aufgezeichnet wird. Für die Parameteroptimierungen wurde das Isotop  $^{103}\text{Rh}$  aus dem Daily Performance-Eisstandard gemessen, da es mit einer guten Empfindlichkeit im mittleren Massenbereich detektiert werden kann. Das vom Laser erzeugte Probenaerosol ist trockener, daher sollte in einer ersten Annahme die erforderliche Plasmaleistung niedriger sein, da das Plasma nicht so stark beladen wird. Die maximale Signalintensität für  $^{103}\text{Rh}$  wurde aber bei einer höheren Plasmaleistung von 1300 W gefunden. Die Tatsache, daß ein trockenes Aerosol eine höhere Plasmaleistung erfordert, konnte noch nicht ausreichend erklärt werden. Ein Ansatz ist die geringere Anzahl der Stoßpartner (Fehlen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle) in einem trockenen Aerosol, die für die Ionisation der Atome erforderlich sind. Für das Erreichen der maximalen Signalintensität muß daher die Plasmaleistung und damit die thermische Bewegung der Stoßpartner höher sein (Tanner, 1998).

### 4.4.8.3 Transportgasfluß

Der Transportgasfluß (Abbildung 4-19B) ist das Pendant zum Zerstäubergasfluß bei Lösungen und bezeichnet den durch die Probenkammer durchströmenden Fluß von Argongas. Mit dem Argon wird das durch den Laserstrahl ablatierte Probenaerosol kontinuierlich aus der Probenkammer in das ICP des Massenspektrometers transportiert (Abbildung 4-17). Bei einem Wert von  $> 0.9 \text{ L min}^{-1}$  konnte ein starker Anstieg der Signalschwankungen beobachtet werden, der als Übergang von einer laminaren zu einer turbulenten Argon-Strömung in der Probenkammer gedeutet wurde. Abbildung 4-19 C zeigt die Entwicklung der relativen Standardabweichung als Funktion des Transportgasflusses. Bei einem Wert von  $0,9 \text{ L min}^{-1}$  sind die Signalschwankungen am kleinsten (3,4 % für  $^{103}\text{Rh}$ ). Ein Transportgasfluß von  $1 \text{ L min}^{-1}$  würde eine weitere Erhöhung der Signalintensität bringen, führt aber zu einer höheren Standardabweichung (8 %) des Meßsignals.

### 4.4.8.4 Optimierung der Laserenergie

Die nachfolgende Einstellung des Lasers ergab einen Wert von 50 J für die Blitzlampenenergie, was einer Laserenergie von 306 mJ entspricht. Bei dieser Energie wird ein feines Aerosol durch die Laserablation der Eisoberfläche produziert. Eine Erhöhung der Laserenergie ( $>306 \text{ mJ}$ ) bringt zwar noch eine leichte Steigerung der Signalintensität (Abbildung 4-19 D), führt aber auch hier zu einer deutlichen Zunahme der Standardabweichung des Meßsignals (Abbildung 4-19 E). Das deckt sich mit der Beobachtung, daß bei einer hohen Laserenergie gröbere Eispartikel von der Oberfläche geschossen werden. Die Aerosolpartikelverteilung bzw. der Partikelstrom zum ICP scheint dann inhomogener zu werden, was den Anstieg der Signalschwankungen erklären würde.

### 4.4.8.5 Transientes Meßsignal

In Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse der Parameterstudien für die Optimierung des LA-ICP-MS-Systems auf Eisproben zusammengefaßt. Die Dwell Time des Massenspektrometers wurde auf 10 ms herabgesetzt (vgl. Tabelle 4-3), da sich, anders als bei den relativ homogenen Eisstandards, bei realen Eisproben die Elementzusammensetzung sehr schnell ändern kann. Es handelt sich dann um ein transientes, d.h. zeitabhängiges Meßsignal. Je schneller die einzelnen Massen bei der

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

---

Analyse von dem Massenspektrometer durchlaufen werden, desto mehr Informationen können aus dem zeitabhängigen Signal der Probe erhalten werden. Je mehr Elemente gemessen werden, desto länger benötigt das Spektrometer für einen Massendurchlauf. Für die Laserablation von realen Eisproben hat sich eine Anzahl von 6 bis maximal 12 Analytmassen bei der Messung der Probe mit einem Linienscan als praktikabel erwiesen. Eine höhere Anzahl an Elementen führt zu längerer Meßzeit und damit zu ungenaueren Ergebnissen in der quantitativen Analyse. Sollen mehr als 12 Isotope gemessen werden, muß ein anderes, aus einer Abfolge von diversen Flächenscans bestehendes Probenraster verwendet werden, wobei sich die erreichbare Auflösung auf der Probenoberfläche reduziert (vgl. Kapitel 4.6.2). Eine simultane Aufzeichnung des transienten Meßsignals wäre für die Laserablation wünschenswert, da dadurch schnelle Änderungen im Analytsignal genauer aufgezeichnet werden könnten. Eine simultane Elementbestimmung ist mit einem ICP-TOFMS möglich (vgl. Kapitel 3.1.10.2).

Tabelle 4-5: ICP-MS-Betriebsparameter für die Analyse von Eisproben mit einem IR-Laser.

Betriebsparameter	Wert
Plasmaleistung	1300 W
Plasmagas	15 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgas	0,8 L min <sup>-1</sup>
Transportgasfluß	0,9 L min <sup>-1</sup>
Linsenspannung <sup>103</sup> Rh	8,3 V
Autolens Modus	ein
Datenaufnahme	Peak Hopping
Dwell Time	10 ms
Detektor Modus	Dual (Puls und Analog)
Settling Time	1500 µs

Tabelle 4-6: Betriebsbedingungen des IR-Lasers für die Ablation von Eis.

Betriebsparameter	Wert
Wellenlänge	1064 nm, fest
Laser Puls-Typ	Q-Switch
Q-Switch Delay	220 µs
Blitzlampenenergie	50 J
Laserenergie	300 mJ
Pulsfrequenz	10 Hz
Laserscan Modus	Punkt, Linie, Fläche
Fokus	auf Probenoberfläche
Spotgröße	300-400 µm

### 4.4.8.6 Fokussierung des Laserstrahls

Der Fokus des Laserstrahls läßt sich mit Hilfe des z-Schrittmotors über, auf oder unter die Probenoberfläche setzen. Für einige Applikationen kann es sinnvoll sein, den Laserstrahl über oder unter der Probenoberfläche zu fokussieren, um damit mehr oder weniger Probenmaterial zu ablatieren oder stabilere Meßsignale zu erreichen. Dies hängt von der Beschaffenheit der jeweiligen Probe ab. Bei den hier untersuchten Eisproben wurde der Fokus direkt auf die Probenoberfläche gesetzt. Ein Fokussieren oberhalb der Probe brachte einen großen Intensitätsverlust mit sich, wahrscheinlich durch den geringeren Energieeintrag. Wurde der Strahl 1-2 mm innerhalb der Probe fokussiert, so konnten mehrere Effekte beobachtet werden:

- Der Laserstrahl durchdrang die 1 cm dicke Probe und schwärzte den Teflon-Probenträger.
- Durch den Energieeintrag im Inneren der Probe wurden gröbere Bruchstücke aus der Oberfläche abgesprengt.
- Die erzeugten Krater waren größer als beim Fokussieren auf der Oberfläche.
- Die Intensität des Meßsignals war geringer.

### 4.4.9 Signalverlauf unter optimierten Bedingungen

In Abbildung 4-20 wird ein Signalverlauf eines Eisstandards gezeigt. Derartige Signalverläufe können beim Meßvorgang vom Computer ausgegeben werden. Sie sind hilfreich bei der Einstellung der Betriebsparameter, da eine Veränderung eines Parameters während der Messung sofort im Meßsignal beobachtet werden kann (höhere oder niedrigere Intensität). Auf der Abszisse ist die fortschreitende Meßzeit in Sekunden aufgetragen. Die Ordinate beinhaltet die vom ICP-MS-Gerät ausgegebene Signalintensität in counts  $s^{-1}$  (gezählte Ionen pro Sekunde). Abgebildet werden die Signalverläufe von  $^{103}\text{Rh}$  (rote Linie) und des Untergrundes auf den Massen 8 (blau) und 220 (grün) eines  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  DPE, wie sie mit optimierten Betriebsparametern erhalten werden. Das Laser-Raster ist auf den Modus Flächenscan eingestellt. In einer Vorlaufzeit von ca. 100 s wird nur der Untergrund auf den jeweiligen Massen angegeben. Dieser Untergrund auf der Analytmasse wird im folgenden als Kammerblank bezeichnet, da das Argon-Transportgas lediglich die Probenkammer mit der darin befindlichen Eisprobe durchströmt, aber noch kein ablatiertes Material befördert. Nach dem Start des Lasers ( $t \approx 100$  s) wird Material von der Eisoberfläche ablatiert und damit ein Anstieg der Signalintensität beobachtet. Das Signal stabilisiert sich nach ca. 20 s. In der Zeit wird das vom Transportgas mitgetragene Proben-aerosol durch den 1 m langen Transportschlauch von der Probenkammer in das ICP transportiert. Bei der Meßzeit von  $t \approx 300$  s wurde der Laser ausgeschaltet; das Rh-Signal wird sofort schwächer. Die Auswaschzeit ist die Zeit, in der das noch im Transportschlauch und in der Probenkammer befindliche Proben-aerosol mit dem Argon entfernt wird und die Signale wieder das Niveau des Kammerblanks erreichen. Die Auswaschzeit ist neben der Ar-Flußrate auch noch abhängig von der Dimensionierung des Probenschlauches und der Probenkammer und beträgt für die in dieser Arbeit verwendeten Parameter 7 Minuten. Es scheint, daß das durch die Probenkammer strömende Ar-Transportgas durch die Eisprobe bzw. das Proben-aerosol angefeuchtet wird. Bei  $t \approx 390$  s wurde der Probenkammerausgang durch einen 3-Wege-Hahn gegenüber dem Transportschlauch geschlossen. Damit gelangt kein angefeuchtetes Ar-Transportgas mehr in das ICP und die Untergrundsignale steigen, wie bei einem trockenem Aerosol erwartet, deutlich an.

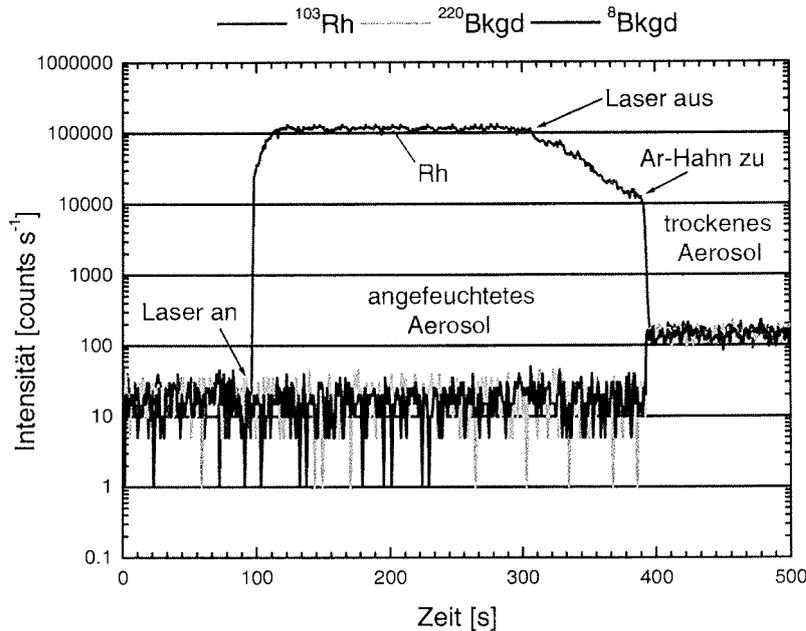


Abbildung 4-20: Rh-Signalverlauf und Untergrund eines  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Daily Performance Eisstandards mit optimierten LA-ICP-MS Betriebsparametern vor, während und nach dem Beschuß mit Laserpulsen.

#### 4.4.10 Betriebsparameter für die Analyse von Lösungen und Eis

In Tabelle 4-7 sind die Signalintensitäten und deren Standardabweichungen eines DPE aufgelistet, wie sie mit optimierten Betriebsparametern von Laser und ICP-MS-Gerät erreicht wurden. Beim direkten Vergleich der Signalintensitäten mit denen aus Tabelle 4-4 fällt auf, daß die mit einem CFN aus der Lösung erreichbaren Signale um den Faktor 2,4 ( $^{24}\text{Mg}$ ) bis 3,4 ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ) höher liegen als bei der Direktanalyse aus dem Feststoff. Das liegt daran, daß entsprechend mehr Material durch den CFN in das Plasma eingebracht wird. Die erreichbare Signalstärke ist dennoch sehr gut, da direkt aus dem Feststoff gemessen wird. Die relativen Standardabweichungen und damit die Schwankungen des Meßsignals sind aus den bereits oben angesprochenen Gründen (vgl. Kapitel 4.3) bei der Laserablation von präparierten Eisstandards um 3-4 % höher als bei der Analyse von Lösungen mit dem CFN. Der Anteil der doppelt geladenen Ionen im Plasma ist bei der Laserablation von Eis unter optimierten Bedingungen mit einem Wert von 1,9 % geringer als bei der Lösungsanalytik mit 2,7 %. Dies widerspricht sich mit der Abbildung 4-16A, wonach bei höherer Plasmaleistung eine Steigerung der doppelt geladenen Ionen ( $M^{++}$ ) zu erwarten ist. Das könnte ebenfalls mit der Tatsache zusammenhängen, daß bei einem trockenen Aerosol die Zahl der Stoßpartner geringer ist und daher die 2. Ionisierungsenergien erst bei weiterer Erhöhung der Plasmaleistung erreicht werden. Obwohl hier von einem durch das Eis angefeuchteten Proben-aerosol gesprochen wird, ist das bei der Laserablation entstehende Aerosol im Vergleich zum CFN relativ trocken. Dies wird durch die erreichte Oxidbildungsrate von 0,2 % bekräftigt, die durch das Fehlen von Wasser extrem niedrig ist.

Tabelle 4-7: Erreichte Signalintensitäten<sup>8</sup> und Standardabweichungen für einen DPE mit optimierten LA-ICP-MS-Betriebsparametern, Anzahl der Wiederholmessungen: n = 6.

Element	Signalintensität [counts s <sup>-1</sup> ]	SD [counts s <sup>-1</sup> ]	RSD [%]
<sup>24</sup> Mg <sup>+</sup>	40000	1900	4,8
<sup>103</sup> Rh <sup>+</sup>	100000	3500	3,5
<sup>220</sup> Pb <sup>+</sup>	80000	3700	4,6
<sup>138</sup> Ba	90000	3200	3,6
<sup>69</sup> Ba <sup>++</sup> / <sup>138</sup> Ba <sup>+</sup>	1,9 %	-	-
<sup>140</sup> Ce <sup>+</sup>	100000	4000	4,0
<sup>156</sup> CeO <sup>++</sup> / <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup>	0,2 %	-	-
<sup>8</sup> Bkgd	10	1	20,0
<sup>220</sup> Bkgd	20	1,4	14,0
<sup>17</sup> OH <sup>+</sup>	1250000	25000	2,0
<sup>19</sup> OH <sup>+</sup>	22000	900	4,1

Der mikrokonzentrische Zerstäuber (MCN) als weiteres Probeneinführungssystem in das ICP-MS wurde bereits in Kapitel 3.1.7.1 näher besprochen. Einen Vergleich der ICP-MS-Betriebsparameter von CFN, Laserablation und MCN liefert Tabelle 4-8. Das durch Laserablation und durch einen mikrokonzentrischen Zerstäuber produzierte Probenaerosol ist für gewöhnlich trocken und führt speziell bei der Verwendung des ELAN 6000 zu einem Anstieg des Hintergrundrauschens auf den Massen 8 und 220. Dies ist aber nicht ein Problem des Detektors (ein ansteigender Gerätehintergrund ist auch ein Indikator für einen verbrauchten Detektor), sondern scheint ein elektrostatischer Effekt des trockenen Aerosols auf die Elektronik des ELAN 6000 zu sein. Aus Tabelle 4-8 geht hervor, daß das durch Laserablation von Eisproben erhaltene Hintergrundrauschen (10-20 counts s<sup>-1</sup>) zwischen den Werten eines Cross-Flow- (1-5 counts s<sup>-1</sup>) und mikrokonzentrischen Zerstäubers (60-90 counts s<sup>-1</sup>, T<sub>1</sub>-Zerstäuber der Fa. CETAC) liegt. Wie in Abbildung 4-20 gezeigt, ist dieser Effekt durch das in der Kryo-Probenkammer angefeuchtete Transportgas begründet. Der dadurch im Vergleich zum MCN deutlich geringere Hintergrund (10-20 counts s<sup>-1</sup>) wirkt sich positiv auf die zu erreichenden Nachweisgrenzen aus. Die optimale Plasmaleistung beträgt beim MCN 1450 W und stimmt daher mit der Feststellung überein, daß ein trockeneres Aerosol eine höhere Plasmaleistung erfordert. Die mit einem 10 µg L<sup>-1</sup> Standard erreichten Intensitäten für Rh sind beim MCN mit 700000 counts s<sup>-1</sup> um den Faktor 2,3 höher als beim CFN bzw. um den Faktor 7 höher als bei der Laserablation. Die gute Signalempfindlichkeit, die durch die gute Aerosolausbeute und hohe Transporteffizienz zu erklären ist, wird allerdings etwas durch den hohen Untergrund relativiert (führt zu einem schlechteren Signal/Rausch – Verhältnis und damit nicht unbedingt zu einer Verbesserung der NWG).

<sup>8</sup> Die Werte können zwischen den Meßtagen etwas variieren, liegen aber mit den optimierten Parametern immer in der gleichen Größenordnung.

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

Tabelle 4-8: Vergleich von ICP-MS-Betriebsparametern und Leistungsmerkmalen bei Verwendung unterschiedlicher Probeneinführungssysteme. Die Daten wurden jeweils durch Analyse eines Daily Performance- Standards (Lösung bzw. Eis) ermittelt ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , bzw.  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  für den DPE) .

	CFN	Laserablation	MCN
Plasmaleistung [W]	1200	1300	1450
Argon-Fluß [ $\text{L min}^{-1}$ ]	0,9	0,9	1
$^{103}\text{Rh}^+$ [counts $\text{s}^{-1}$ ]	~300000	~100000	~700000
RSD $^{103}\text{Rh}^+$ [%]	< 1	3-5	1-5
$^{220}\text{Bkgd}$ [counts $\text{s}^{-1}$ ]	1-5	10-20	60-90
$^{69}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^+$ [%]	2,7	1,9	3,5
$^{156}\text{CeO}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$ [%]	2,9	0,2	0,02

#### 4.5 Ablatierte Probenmenge

Durch Auswiegen eines Eisstandards sollte bestimmt werden, wieviel Material von der Eisoberfläche durch den Laserbeschuß ablatiert wird. Dazu wurde ein Eisstandard mehrfach mit einer unterschiedlichen Anzahl von Laserpulsen beschossen und die Massendifferenz durch Auswiegen ermittelt. Die Waage wurde direkt neben dem LA-ICP-MS-Gerät aufgestellt, um ein zügiges Auswiegen des Eisstandards nach dem Beschuß zu ermöglichen. Ein Aufstellen der Waage im Eislabor kam aufgrund der Temperaturempfindlichkeit nicht in Frage. Das Auswiegen bei Raumtemperatur erwies sich aber als problematisch, da einerseits die Massendifferenzen klein waren und andererseits der kalte Eisstandard bei Raumtemperatur durch Kondensationseffekte (Raureifbildung) nicht stabil zu messen war. Mit dem Laser wurden Einschußkrater (Punktskans) mit jeweils 100, 200, 300 u.s.w. bis 1000 Laserpulsen auf der Probenoberfläche erzeugt und nach jedem neuen Krater das Gewicht des Eisstandards ermittelt. Das Auswiegen des Massenverlustes nach 100 und nach 200 Laserpulsen ergab keine meßbare Massendifferenz. Erst nach 300 Laserpulsen konnte im Mittel ein Wert von 8,3 mg gefunden werden. Das entspricht einer ablatierten Menge von  $28 \mu\text{g}$  pro Laserpuls. In Abbildung 4-21 ist die berechnete ablatierte Eismenge pro Laserpuls in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Laserpulse aufgetragen. Die blaue Linie gibt die Mittelwerte aus den Wiederholungsversuchen an. Die Fehlerbalken geben die absolute Standardabweichung (SD) des Mittelwertes wieder. Aus den Versuchen geht eindeutig hervor, daß die pro Laserpuls ablatierte Eismenge abnimmt, je mehr Pulse auf einen Punkt der Eisfläche treffen. Dieser Sachverhalt wird verständlich durch die Tatsache, daß der Fokus nicht mehr auf der Probenoberfläche liegt. Hier wäre eine weitere Verbesserung des Systems hinsichtlich einer Autofokussierung wünschenswert, wie sie z.B. von Wanner et al. (1999) eingesetzt worden ist. In Abbildung 4-22 ist zu sehen, wie bei einem Punktskan die auftreffenden Laserpulse einen immer tiefer werdenden Krater erzeugen. Der eingestellte Fokus mit der maximalen Energiedichte bleibt allerdings immer auf der gleichen Höhe der Probenoberfläche. Beim Betrieb nimmt daher die Energiedichte am Ort der Ablation mit zunehmender Kratertiefe ab. Die Folge ist ein geringerer Materialabtrag und damit ein Rückgang der Signalintensitäten im ICP-MS mit fortschreitender Meßdauer, wie er idealisiert für einen Punktskan dargestellt ist.

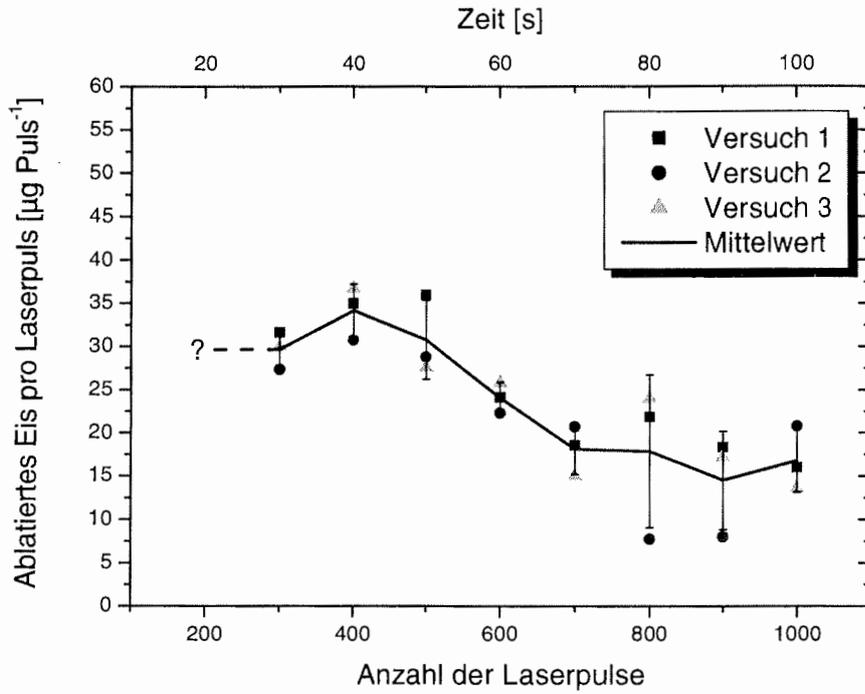


Abbildung 4-21: Ablatierte Eismenge; je mehr Laserpulse auf einen Punkt der Eisoberfläche auftreffen, desto geringer ist die ablatierte Eismenge, die von einem einzelnen Laserpuls ablatiert wird.

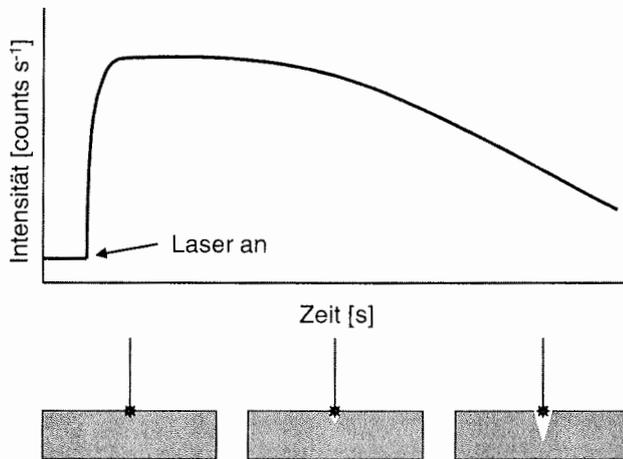


Abbildung 4-22: Idealisierter Verlauf eines ICP-MS-Analysesignals bei einem Laser-Punktscan; mit zunehmender Kratertiefe wird weniger Material ablatiert, die Signalstärke im ICP-MS nimmt ab.

### 4.6 Kalibrierversuche

Nach der erfolgreichen Präparation geeigneter Standards (Kapitel 4.3) und der Optimierung des Systems (Kapitel 4.4) konnte nun versucht werden, die LA-ICP-MS für die Analyse von realem Probenmaterial zu kalibrieren. Dazu wurden gemäß dem Präparationsweg II in der Abbildung 4-4 verschiedene Standards mit unterschiedlichen Elementkonzentrationen hergestellt. Die Standards mit deren Elementgehalten sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Die Kalibrierversuche wurden mit den in Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 aufgelisteten optimierten Bedingungen durchgeführt.

#### 4.6.1 Vorbereitung der Messung

Der verwendete Kühler für die Kryo-Probenkammer benötigt ca. 1 Stunde, um diese auf eine Temperatur von  $-45^{\circ}\text{C}$  herunterzukühlen. In dieser Zeit kann bereits das Plasma des ICP-MS gezündet, die Probenkammer und die Transportschläuche mit dem Ar-Transportgas gespült sowie alle Betriebsparameter am Steuerungsrechner eingegeben werden. Wenn die Probenkammer die Temperatur erreicht hat, wird der Deckel abgenommen und der Blank auf einen Teflonträger in die Kammer eingesetzt. Nach dem Schließen des Deckels muß noch 5 Minuten mit Argon gespült werden, bevor der 3-Wege-Hahn des Probenkammerausganges in Richtung Plasma geöffnet werden kann. Durch zu kurze Spülzeiten verbleibt Luftsauerstoff im System, der beim Öffnen des Hahns das Plasma erlöschen läßt.

In Vorversuchen wurde der genaue Abstand der Probenoberfläche zur Fokussierlinse des Laserstrahls (Abbildung 4-2, Nr. 4) (60 mm Linse) ermittelt, um danach über die Softwaresteuerung des Lasers die Höhe der Kryo-Probenkammer so justieren zu können, daß der Fokus des Laserstrahls genau auf der Probenoberfläche liegt. Der entsprechende Wert für den Schrittmotor (z-Motor), der die Kammer nach oben bzw. unten fährt, kann in die Software eingegeben werden. Damit ist jeder Standard bei der Kalibration auf der gleichen Höhe. Diese Einstellungen müssen während der gesamten Analyse unbedingt eingehalten werden, da schon geringe Abweichungen in der Probenhöhe zu unterschiedlichem Materialabtrag führen. Für den Materialabtrag während der Kalibration wird in der Software ein Flächenraster eingestellt (Abbildung 4-17).

#### 4.6.2 Meßmethode und -strategie zur Analyse von realen Eisproben

Am Steuerungsrechner des ELAN 6000 muß vor einer Kalibration eine Meßmethode festgelegt werden, die dem Gerät übermittelt, welche Isotope unter welchen Bedingungen gemessen werden sollen. Die Einstellungen in der Meßmethode können je nach Applikation sehr unterschiedlich sein und hängen von der Meßstrategie ab. Im Laufe dieser Arbeit wurde die Meßmethode ständig variiert und gemäß den Beobachtungen optimiert.

Je mehr Isotope in einer Probe gemessen werden sollen, desto länger ist die Meßzeit, da die einzelnen Massen beim ELAN 6000 nacheinander von der kleinsten zur höchsten Masse durchgescannt werden (vgl. Kapitel 3.1.10.2). Wird ein transientes, d.h. ein mit der Zeit sich schnell veränderndes Meßsignal aufgezeichnet, so führt dies bei einer großen Anzahl von Isotopen aufgrund der langen Meßzeit zu hohen Standardabweichungen und ungenauen Ergebnissen. Die untersuchten Eiskernproben aus Grönland und Spitzbergen sind sehr inhomogene Proben, und deren Analyse führt

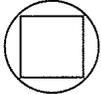
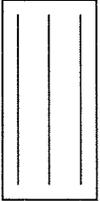
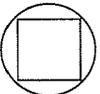
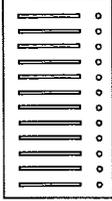
zu transienten Signalen. Gerade diese Inhomogenitäten sind aber besonders interessant, da sie Informationen geben können über saisonale Schwankungen der Elementzusammensetzung atmosphärischer Aerosole und deren Deposition auf den polaren Eisschilden (vgl. Kapitel 2). Es wurden mehrere Strategien verfolgt, die Inhomogenitäten bei einer geeigneten Anzahl von Isotopen zu erfassen. In einem ersten Ansatz wurde eine Eiskernprobe als ein Eiskernsegment gemäß der Abbildung 4-14 mit einem Linienscan analysiert. Die Anzahl der Isotope war auf 12 begrenzt, um möglichst schnell die Schwankungen im Meßsignal erfassen zu können. Im zweiten Ansatz sollten wesentlich mehr Isotope gemessen werden. Dafür konnte ein spezielles Probenraster entworfen werden, das aus einer Kombination von Punkt- und Flächenscans besteht (Abbildung 5-11). Die erhaltene räumliche Auflösung liegt bei 4 mm, die Anzahl der Isotope ist 62 (Methode B). Für beide Ansätze sind zwei unterschiedliche Methoden A und B für die Kalibration und nachfolgende Analyse geschrieben worden. Einen Überblick über die Einstellungen in den Methoden gibt Tabelle 4-9.

Mit dem Timing werden Angaben über die Art und Weise gemacht, wie das ELAN 6000 die Ionen zählen und verarbeiten soll. Für transiente Signale sollte die Dwell Time möglichst kurz sein, diese ist in beiden Methoden auf den Wert 10 ms eingestellt. Mit Sweep kann die Anzahl der Massendurchläufe angegeben werden. Sind alle Massendurchläufe beendet, wird ein Wert ausgegeben; das nennt man ein sog. Reading (ein Meßwert). Mit Replicates kann die Anzahl der Wiederholmessungen eingegeben werden. Aus diesen wird ein Mittelwert mit Standardabweichung berechnet. In der Methode A unterscheiden sich die Einstellungen im Timing zwischen dem Standard und der Probe. Die Probe wird mit hoher Auflösung (alle 2,7 mm wird ein Meßwert erhalten) durch einen Linienscan analysiert. Die Inhomogenitäten der Probe werden durch die schnelle Ausgabe von Einzelmessungen (500 Readings) aufgezeichnet, die anschließend mit einem Tabellenkalkulationsprogramm ausgewertet werden. Nach Einschalten des Lasers vergehen ca. 20 s, bis das Meßsignal stabil ist und für die Messung verwendet werden kann (Abbildung 4-20). Mit dem Read Delay wird eine Verzögerung der Meßdatenerfassung von 40 s eingestellt. Im Falle des Linienscans wird ohne Read Delay gearbeitet, da die Auswertung manuell erfolgt.

In der Methode B ist das Timing bei Standard und Probe gleich. Das spezielle Raster, mit dem der Materialabtrag von der Eisoberfläche erfolgt, ist eine Kombination aus kleinen Flächen (20 mm<sup>2</sup>) und Punkten und ermöglicht die Analyse von mehr Isotopen als in der Methode A, da hier die Einzelmessungen gemittelt werden. Alle 4 mm wird auf der Probenoberfläche eine neue Fläche analysiert, die aus 5 Einzelmessungen besteht. Die Abfolge der Mittelwerte der einzelnen Flächen ergeben dann die Elementsignatur der Probe. Ein Raster kann je nach Größe der Probe aus 18 Flächen und Punkten bestehen. Die Analyse und die Ergebnisse der Eisproben nach den Methoden A und B werden in Kapitel 5 eingehend besprochen und diskutiert.

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

Tabelle 4-9: Vergleich unterschiedlicher Meßmethoden für die Kalibration mit nachfolgender Analyse von realen Eisproben.

Isotope	Methode A: Linienscan		Methode B: Kombination aus Flächen- und Punktscans				
	12: <sup>17</sup> OH, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>43</sup> Ca, <sup>44</sup> Ca, <sup>56</sup> Fe, <sup>57</sup> Fe, <sup>64</sup> Zn, <sup>103</sup> Rh, <sup>114</sup> Cd, <sup>208</sup> Pb.			62: <sup>17</sup> OH, <sup>19</sup> OH, <sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>13</sup> C, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>25</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>34</sup> S, <sup>37</sup> Cl, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>44</sup> Ca, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>57</sup> Fe, <sup>58</sup> Ni, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>64</sup> Zn, <sup>65</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>85</sup> Rb, <sup>86</sup> Sr, <sup>88</sup> Sr, <sup>89</sup> Y, <sup>103</sup> Rh, <sup>111</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd, <sup>138</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>142</sup> Nd, <sup>143</sup> Nd, <sup>144</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>149</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>153</sup> Eu, <sup>158</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>164</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>174</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>204</sup> Pb, <sup>205</sup> Tl, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>220</sup> Bkgd, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U.			
Timing:	Standard	Probe	Standard	Probe			
Dwell Time	10 ms	10 ms	10 ms	10 ms			
Sweeps	20	10	20	20			
Readings	1	1000	1	1			
Replicates	10	1	5	5			
Meßzeit pro Standard / Probe	47 s	manueller Start / Stop, ca. 160 s pro Linie	80 s	manueller Start / Stop, 80 s pro Fläche/Punkt			
Read Delay	40 s	0 s	40 s	40 s			
Probenraster	Fläche	Linie	Fläche	Fläche/Punkt			
							
Ortsauflösung		2,7 mm	-	4 mm			

#### 4.6.3 Kalibration

Für gewöhnlich werden bei der Durchführung von Kalibrationen Probenblanks mitgemessen, die nach der selben Art und Weise präpariert und behandelt werden wie die Standards bzw. Proben, die aber keine zugegebene Standardlösung enthalten. Der Eisblank beinhaltet, wie alle Eisstandards, den Rh-Standard in einer Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  zur Kontrolle der Signalempfindlichkeit. Aus den Parameteroptimierungen ist bekannt, daß eine Rh-Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  bei der Laserablation von Eisproben eine Signalintensität von ca.  $100000 \text{ counts s}^{-1}$  bewirkt. Variiert die Signalintensität von Rhodium zwischen den einzelnen Eisstandards stark, so ist dies meist schon ein Anzeichen für ein Mißlingen der Kalibration. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich: Inhomogenes Ausfrieren eines Standards, unterschiedlicher Materialabtrag, Schwankungen in der Laserenergie, unebene Probenoberfläche, eine in der Höhe falsch ausgerichtete Probenkammer oder eine Verunreinigung am ICP-MS-Gerät

(Konen, Ionenlinse). Die Signalintensitäten aus der Nullprobe (der sog. Blankwert), die am Beginn der Kalibration gemessen wird, werden von denen der Standards subtrahiert. In Abbildung 4-23 werden die am Beginn einer neuen Kalibration aufgenommenen Massenspektren des Ar-Trärgases (Kammerblank) und des Eisblanks gezeigt. Der Kammerblank ist lediglich eine Signalerfassung des Ar-Trärgases, der durch die Probenkammer und über die Eisprobe strömt, ohne daß der Laser eingeschaltet ist. So können Kontaminationen durch Luftsauerstoff (Leitungsleck oder zu kurze Spülzeit) oder Verunreinigungen der Kryo-Probenkammer nachgewiesen werden. Die roten Balken geben die Intensitäten der einzelnen Massen des Kammerblanks an. Deutlich sichtbar ist der Rh-Peak (etwa 100000 counts  $s^{-1}$ ) auf der Masse 103 beim Eisstandard (schwarze Balken), herrührend von dem zugesetzten Rh-Standard.

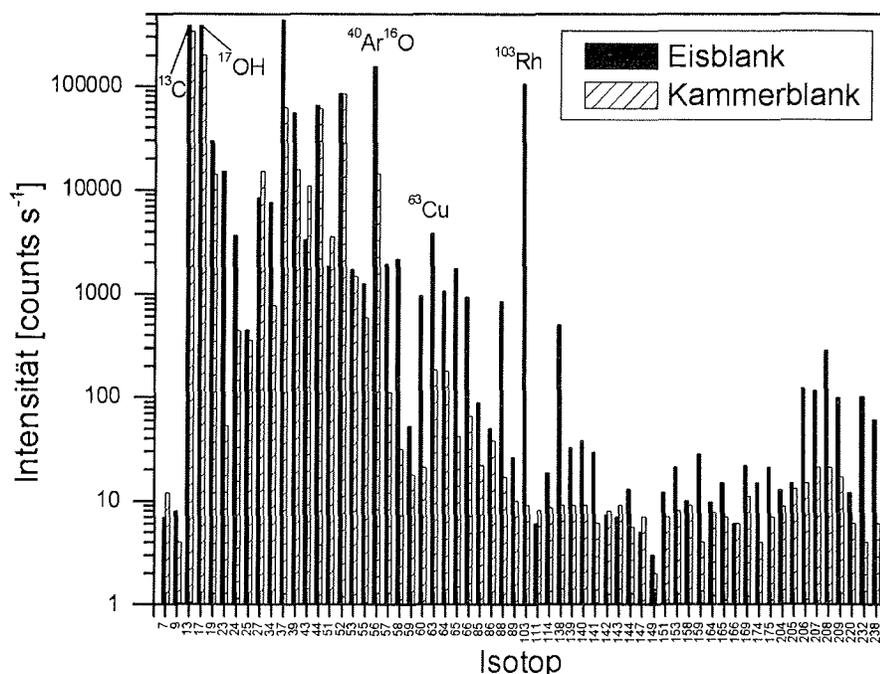


Abbildung 4-23: Vergleich der Signalintensitäten aus dem Ar-Trärgas (Kammerblank) mit denen eines Eisblanks.

Die einzelnen Eisstandards werden nach der oben beschriebenen Methode hintereinander beginnend vom kleinsten zum höchst konzentrierten Standard gemessen. Die Meßergebnisse werden vom Computer während der Datenerfassung in eine Ausgabe-Datei geschrieben, was eine anschließende Auswertung der Daten mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes ermöglicht.

Abbildung 4-24 zeigt exemplarisch den Signalverlauf für ein Blei-Isotop bei unterschiedlichen Eisstandards. Der kleinste Standard ( $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 10 ppt) kann noch vom Signal des Blanks unterschieden werden. Die Signale aus den Standards verhalten sich linear. Die Mittelwerte können für die Erstellung von Kalibriergeraden verwendet werden. In Abbildung 4-25 werden exemplarisch die bei einer Kalibration erhaltenen Kalibriergeraden für die Elemente Na, Mg, Al, Fe, Zn und Pb gezeigt. Zur Überprüfung, ob die Kalibration über den gesamten Konzentrationsbereich einen linearen Verlauf

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

nimmt, wurden alle in Tabelle 4-1 aufgeführten Eisstandards (Nr. 0-10) in dem Konzentrationsbereich von 0-100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  gemessen. Auf den x-Achsen sind die bekannten Konzentrationen der jeweiligen Standards in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  aufgetragen. Die y-Achsen geben die gemessene Signalintensität in  $\text{count s}^{-1}$  an. Aus den Kalibriergeraden wird deutlich, daß ein linearer Verlauf für die hier gezeigten Elemente erhalten wird. Bei einigen Elementen, z.B. Na und Fe, können die Eisstandards im unteren Kalibrierbereich nicht verwendet werden, da hier die erhaltenen Signalintensitäten im Bereich des Blankwertes liegen. Eine genaue Kalibration dieser Elemente bis in den unteren ppb- Bereich ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) ist aufgrund der zu erwartenden Konzentrationen in den Eisproben auch nicht notwendig. In den einzelnen Grafiken der Abbildung 4-25 werden im rechten unteren Bereich die Regressionsdaten gezeigt. Es bedeutet im einzelnen:  $B$  = Steigung der Kalibriergeraden,  $R$  = Regressionskoeffizient,  $n$  = Anzahl der verwendeten Standards (bei  $n < 11$  wurden die Eisstandards des unteren Kalibrierbereiches nicht verwendet). Mit Hilfe der Geradengleichung ( $y = x * B$ ) können die aus einer Realprobe erhaltenen Intensitäten in Konzentrationen umgerechnet werden.

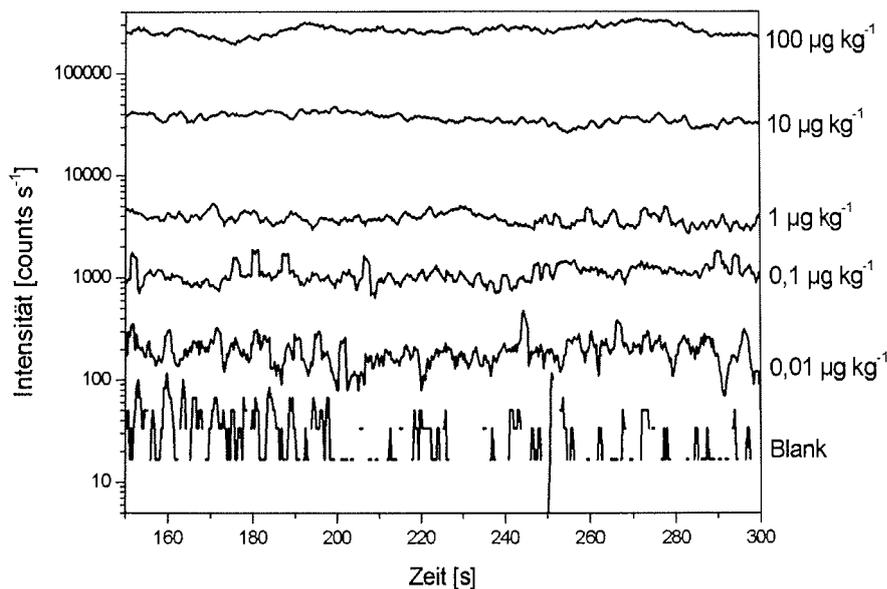


Abbildung 4-24: Signalverlauf für das Isotop  $^{208}\text{Pb}$  in Eisstandards mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Im Routinemessbetrieb ist eine Kalibration mit 11 Standards (10 Standards + Blank) aufgrund des beobachteten linearen Verlaufes nicht erforderlich und wegen des hohen Zeitaufwandes auch nicht wünschenswert. In der Regel ist es ausreichend, mit 4 Standards Nr. 0 (Blank), Nr. 5 ( $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Nr. 7 ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) und Nr. 10 ( $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) zu kalibrieren (vgl. Tabelle 4-1).

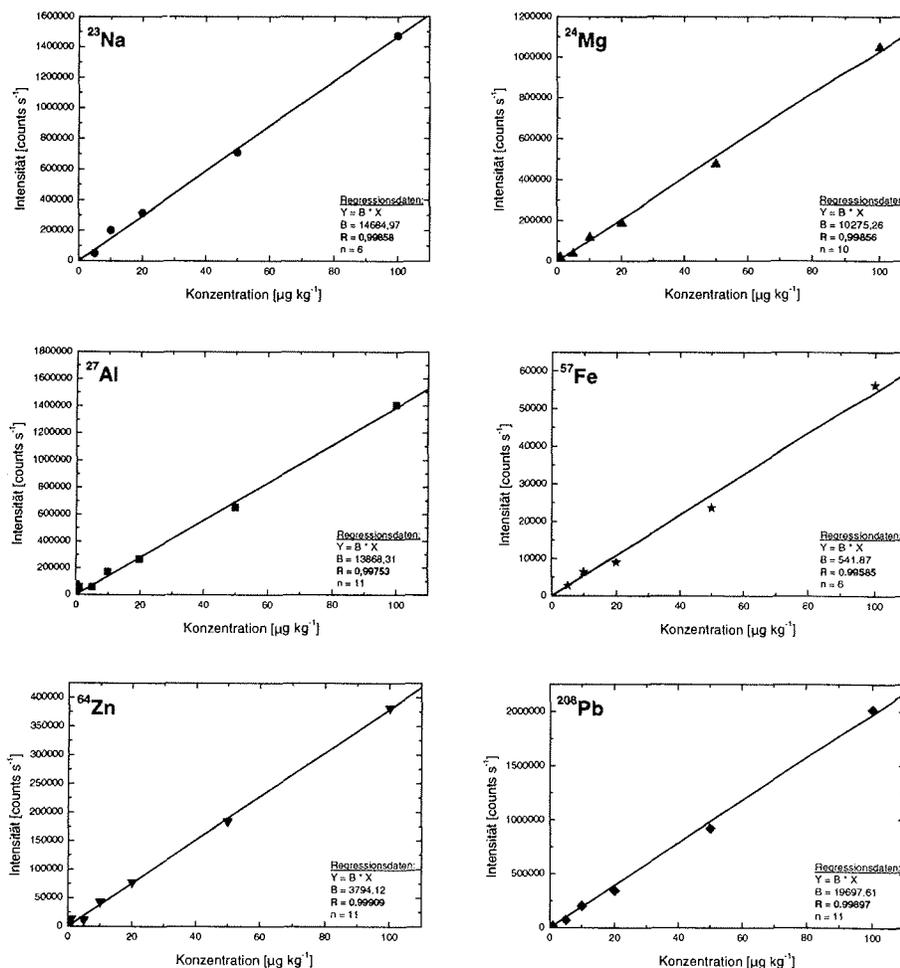


Abbildung 4-25: Kalibration der LA-ICP-MS mit Eisstandards. Für viele Elemente werden lineare Kalibriergeraden in einem Konzentrationsbereich von 0-100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  erhalten.

#### 4.7 Versuche zur Reduzierung von Signalschwankungen

Ein Grund für die beobachteten Signalschwankungen während einer Messung eines Eisstandards sind Inhomogenitäten im Eis, die aufgrund des Gefrierprozesses während der Präparation entstehen und nicht gänzlich zu unterbinden sind (vgl. Kapitel 4.3). Weitere Beiträge für Signalschwankungen liefern der Prozeß des Materialabtrages von der Eisoberfläche durch die Laserstrahlung sowie durch das Design der Probenkammer bedingte Depositionerscheinungen an der Optik und dem Probenkammerausgang.

### 4.7.1 Neues Design der Probenkammer

Es wurde beobachtet, daß es während einer Messung zu Depositionen des durch die Laserablation erzeugten Aerosols an dem unteren Rand des Quarzfensters (Abbildung 4-26) des Probenkammerdeckels kommt. Die sich bildenden Tröpfchen verursachen eine Streuung und damit eine Abschwächung des Laserstrahls. Die Folge ist ein geringerer Materialabtrag durch den Energieverlust mit resultierenden Signalschwankungen.

Eine weitere Deposition von Probenmaterial fand am Probenkammerausgang statt. Während einer Messung wurde der Probenkammerausgang im Innenraum durch deponiertes Material blockiert und damit der Transportgasstrom behindert. Die Folge war auch hier eine Abnahme der Signalintensität.

Ein- und Ausgang für das Transportgas waren in der ersten Version der Probenkammer zu niedrig in Bezug auf die Probenoberfläche ausgerichtet. Die Probe stand dem Gasstrom "im Weg". Es konnte sich damit kein laminarer Fluß im Innenraum einstellen, der aber Voraussetzung für einen ungestörten und gleichmäßigen Abtransport des ablatierten Materials ist.

Die oben angeführten Beobachtungen führen zu erhöhten Signalschwankungen bzw. zu einer Abnahme der Signalintensität bei der Messung. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Probenkammer bautechnisch an mehreren Stellen verändert:

- Vergrößerung des Abstandes zwischen Probe und Quarzoptik durch Vergrößerung der Bauhöhe zur Vermeidung der Tröpfchenbildung an der Unterseite der Optik.
- Vergrößerung des Ar-Ausganges, um ein Zuwachsen durch Deposition von Eiskristallen zu unterbinden.
- Positionierung von Ar-Ein- u. Ausgang auf die Höhe der Probenoberfläche, um einen laminaren Ar-Transportgasstrom zu ermöglichen.

Im Zuge der bautechnischen Veränderungen der Kammer wurde ein neuer Probenkammerdeckel mit Bajonettverschluß entwickelt, der im Gegensatz zur Variante mit Gewindeschrauben ein schnelleres Öffnen und Schließen ermöglicht. Die Verbesserungen zeigten einen positiven Effekt auf die Messung. Es konnten keine Depositionen mehr am vergrößerten Ar-Ausgang und nur noch wenig Tröpfchenbildung an der Optik beobachtet werden. Durch den Einbau der verbesserten Probenkammer wurde eine deutliche Steigerung der Signalempfindlichkeit und der Signalstabilität erreicht. Vermutlich liefert die Erhöhung des Ar- Ein- u. Ausgangs auf die Position der Probenoberfläche den größten Beitrag zur Signalverbesserung. In Vorversuchen wurde der Einfluß der Probenhöhe in der Probenkammer auf das Meßsignal untersucht und festgestellt, daß eine Blockade des Ar-Stroms durch eine zu hohe Probenpositionierung zu Intensitätseinbußen und hohen Signalschwankungen führt. Da der Laserstrahl bei einer Probendicke von  $< 1$  cm durch die Probe durchschießt und den Teflon-Träger schwärzt, mußte die Probe aber mindestens eine Höhe von 1 cm haben. Da bei der Planung der ersten Kammer noch von einer geringeren Probendicke ausgegangen wurde, waren der Ar- Ein- u. Ausgang zu niedrig positioniert.

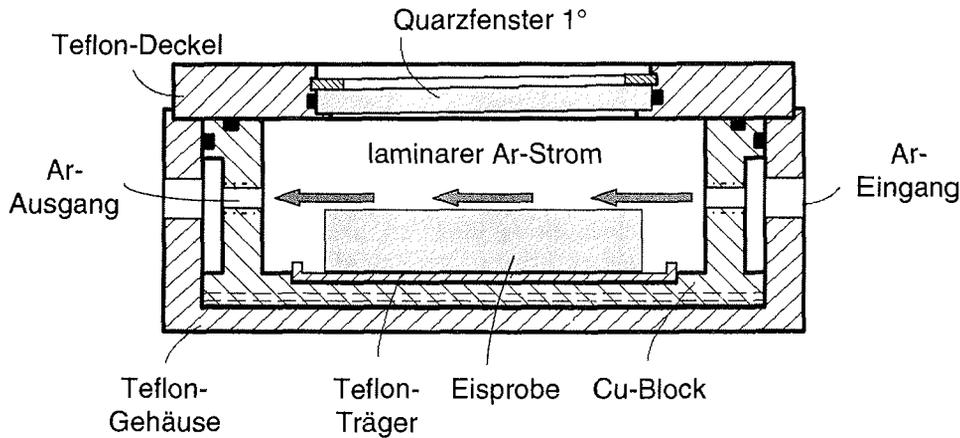


Abbildung 4-26: Querschnitt der modifizierten Probenkammer; Verbesserungen wurden an der Bauhöhe, dem Durchmesser des Ar-Ausganges sowie an der Position von Ar- Ein- u. Ausgang in Bezug auf die Höhe der Probenoberfläche vorgenommen.

#### 4.7.2 Vorkühlung des Transportgases Argon

Eine weitere Reduzierung der Tröpfchenbildung an der Unterseite des Quarzfensters konnte durch eine Kühlung des Argon-Transportgases beobachtet werden. Dazu wurde das Gas durch eine Kühlschlange (Cu-Rohr) in einen Dewar mit flüssigem Argon (-186 °C) geleitet (vgl. Abbildung 4-2, Nr. 15). Während der Ablation kommt es zu Schmelzprozessen auf der Eisoberfläche. Das Schmelzwasser führt zu Spritzern am Quarzfenster. Durch Vorkühlung des Gases wird diese Schmelzwasserbildung eingeschränkt.

#### 4.7.3 Signalschwankungen durch den Ablationsprozeß

##### 4.7.3.1 Fraktionierungseffekte

Bei der wiederholten Laserablation von Feststoffen wird oftmals eine zeitabhängige Elementfraktionierung beobachtet, die von verschiedenen Faktoren abhängig ist und zu einer Erhöhung der Signalschwankungen führt (Jeffries T. E., 1996; Günther D., 1999-B; Russo R. E., 2000). Die Fraktionierungseffekte sind bei der Verwendung eines IR-Lasers im direkten Vergleich ausgeprägter als bei kürzeren Wellenlängen (266 nm, 193 nm). Dies wird mit einer stärkeren Erwärmung der Probe durch das entstehende Laserplasma bei dem Beschuß mit einem IR-Laser begründet. Das IR-Laserplasma auf der Probenoberfläche wirkt ferner als ein Schild und verhindert die effektive Einkopplung der Laserenergie in den Feststoff. Die Elemente des Periodensystems haben verschiedene Schmelz- u. Siedepunkte und werden daher zu unterschiedlichen Zeiten durch den auftreffenden Laserstrahl verdampft. Ferner besteht ein Zusammenhang zwischen Fraktionierung und der Größe der Ionenradien und Ladungen. Die Autoren der genannten Publikationen kommen zu dem Schluß, daß eine Reduzierung der Fraktionierungseffekte durch Verwendung matrixangepaßter Standards mit einem internen Standard, der die gleichen Verdampfungseigenschaften wie die Analytelemente aufweist, erreicht werden kann. Die Verwendung der Wellenlänge 1064 nm sowie große Ablationsmassen pro Puls, die schnell zu tiefen Kratern führen, können

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

---

zu erhöhten Fraktionierungen besonders bei Gläsern (NIST 610 Glas) führen (Russo, 2000).

Derartige Fraktionierungseffekte können auch bei der Laserablation von Eisproben mit einem IR-Laser nicht ausgeschlossen werden, obwohl sie in dieser Arbeit nicht beobachtet oder als solche nicht erkannt werden konnten. Die Oberflächen der Eisproben wurden wiederholt mit einem IR-Laser ablatiert und die zeitabhängigen Signale aufgezeichnet. Die Schwankungen der Signalintensitäten enthalten sicherlich auch einen Beitrag, der durch diesen Effekt zu erklären ist. Allerdings erfolgt die Ablation in einer tiefgekühlten Probenkammer, so daß vermutlich die Erwärmung und somit Schmelzprozesse, die zu einer erhöhten Fraktionierung führen können, eingeschränkt werden. Außerdem erfolgt die Analyse vornehmlich nach einem Raster aus Linien und Flächen, wodurch punktuell Erwärmung und die Bildung tiefer Krater, wie sie nach einem Langzeitbeschuß durch einem Punktscan auftreten (Abbildung A-05, Anhang A, Seite 154), vermieden wird.

Mit einer Schutzbrille können bei geöffnetem Lasergehäuse die Vorgänge innerhalb der Kryo-Probenkammer während des Laserbetriebes beobachtet werden. Im Fokus des Laserstrahls bildet sich aufgrund der hohen Energiedichte ein Laserplasma aus, welches genau auf die Probenoberfläche ausgerichtet ist. Es konnte beobachtet werden, daß es während der Messung durch das Auftreffen der Laserpulse zu einem Absprengen unterschiedlich großer Eispartikel kommen kann. Dieses Absprengen verstärkt sich bei Erhöhung der Laserenergie. Es wird vermutet, daß diese unterschiedlich großen Partikel, die vom Laserstrahl nicht sofort verdampft werden, einen weiteren Beitrag zu den Signalschwankungen liefern. Anscheinend werden kleine, nicht verdampfte Partikel, mit dem Ar-Strom befördert, größere werden am Kratertrand oder in der Kammer deponiert.

##### 4.7.3.2 Helium als Additiv zum Ar-Transportgas

In einigen Publikationen wird der positive Einfluß von Helium als Additiv zum Plasmagas (vgl. Kapitel 3.1.9) und zum Transportgas bei der Laserablation diskutiert (Günther, 1999-C). Helium hat mit  $0,18 \text{ g L}^{-1}$  eine geringere Dichte als Argon mit  $1,78 \text{ g L}^{-1}$ . Die Zugabe von Helium führt aufgrund seiner Eigenschaften zu einer Ausdehnung des Laserplasmas im Fokus auf der Probenoberfläche und soll ein gleichmäßigeren Materialabtrag und eine bessere Transporteffizienz des Aerosols in das Plasma bewirken. Unter dieser Annahme wurde in einem Versuch der Einfluß von Helium auf das Meßsignal untersucht. Dazu wurde Helium (Reinheitsklasse 5.6) über einen Flußregler (Abbildung 4-2, Nr. 16) in die Argonleitung zugemischt ( $200\text{-}500 \text{ ml min}^{-1}$ ) und das Meßsignal verfolgt. Der Argon- und Helium-Fluß wurde variiert, um die jeweiligen Anteile der Gase im Transportgas zu verändern.

Es konnte kein positiver Einfluß auf das Meßsignal bei der Verwendung von Helium als Additiv festgestellt werden. Die Signalempfindlichkeit bleibt anscheinend unbeeinflusst; die Standardabweichungen eines  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Rh-Signals zeigen sogar einen Anstieg von 5 auf 20 % bei Zuschalten des Heliums. Vermutlich bewirkte das Zumischen von Helium einen negativen Effekt auf die Ausbildung des laminaren Gasstroms in der Probenkammer und hat damit einen gleichmäßigen Materialtransport in das ICP verhindert.

## 4.7.3.3 Einsatz der Desolvationseinheit des MCN 6000 für die Laserablation

Der mikrokonzentrische Zerstäuber mit Desolvationseinheit (MCN 6000, Fa. CETAC) wurde bereits im Kapitel 3.1.7.1 erwähnt. In einem Versuch sollte der Einfluß der Desolvationseinheit des Gerätes auf das Meßsignal beobachtet werden. Dazu wurde der Transportschlauch von der Probenkammer an die Desolvationseinheit angeschlossen, die wiederum mit dem ICP-MS verbunden wurde (Abbildung 4-27).

Tabelle 4-10 enthält die Angaben der Betriebsparameter, die durch den Anschluß der Desolvationseinheit neu optimiert werden müssen. Durch die erzielte Trocknung des Aerosols muß eine Erhöhung der Plasma-Leistung auf 1400 W erfolgen. Bei einem Wert von  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  für den Ar-Transportgasfluß wurden die maximalen Signalintensitäten erhalten. Die Angaben für den MCN 6000 enthalten die Einstellungen der Temperaturen in der Quarzglas-Sprühkammer und der Membran sowie die Werte für den Sweep Gas- (Argon) und Stickstoff-Fluß. Das Sweep Gas läuft im Gegenstrom um die beheizte Membran und nimmt so das durch die Membran (mikroporöse Teflonmembran) hindurchgetretene Lösungsmittel (hier: Wasser) mit.

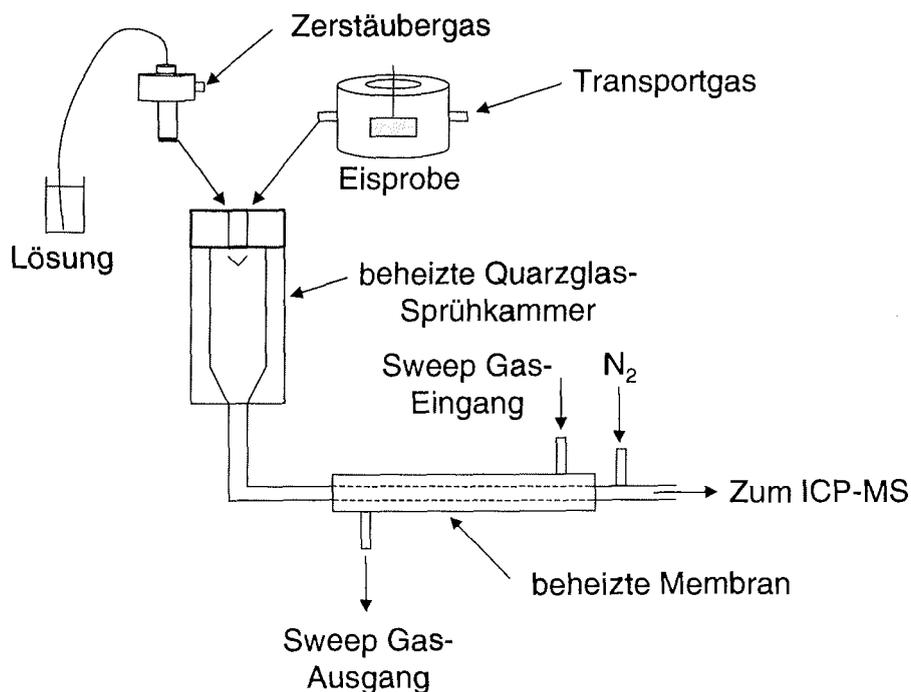


Abbildung 4-27: Schema des MCN 6000 mit Desolvationseinheit; auf der beheizbaren Quarzglas-Sprühkammer sitzt normalerweise der Zerstäuber für die Einführung von Lösungen.

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

Tabelle 4-10: Einstellungen am ELAN 6000 und MCN 6000 für den Betrieb mit der Desolvationseinheit.

Betriebsparameter	Wert
<b>ELAN 6000:</b>	
Plasmaleistung	1400 W
Transportgasfluß	1,2 L min <sup>-1</sup>
<b>MCN 6000:</b>	
Spray Chamber Temperatur	105°C
Desolvator Temperatur	160°C
Sweep Gas (Argon)	1,8 L min <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> -Zugabe	15 ml min <sup>-1</sup>

Tabelle 4-11 zeigt die mit den optimierten Parametern erhaltenen Signalintensitäten und deren Standardabweichungen. Im Vergleich zu den Werten in Tabelle 4-7 werden für einen DPE (10 µg kg<sup>-1</sup>) etwas höhere Intensitäten bei etwas geringeren relativen Standardabweichungen gefunden. Der Intensitätsfaktor gibt das Verhältnis zu den Signalintensitäten wieder, die ohne die Desolvationseinheit gefunden wurden. Auffällig ist eine Steigerung der Signalempfindlichkeit im höheren Massenbereich für <sup>208</sup>Pb mit dem Faktor 1.6. Durch die Trocknung des Aerosols in der Desolvationskammer wird eine verbesserte Transporteffizienz erreicht, die zu einer Erhöhung und Stabilisierung des Meßsignals bei der Laserablation führt. Das Signalrauschen auf den Massen 8 und 220 ist leicht erhöht und deckt sich mit den Überlegungen in Kapitel 4.4.10, daß ein trockeneres Aerosol ein höheres Signalrauschen beim ELAN 6000 verursacht. Die interne Standardisierung durch die Signale von <sup>17</sup>OH und <sup>19</sup>OH aus dem Wasser wird im nächsten Kapitel besprochen. An dieser Stelle sei vorab erwähnt, daß die Trocknung des Aerosols durch die beheizte Membran der Desolvationseinheit zu einer starken Reduzierung dieser Signale führt und damit diese Signale nicht mehr für eine Standardisierung in Frage kommen. Der Intensitätsfaktor für <sup>17</sup>OH beträgt 0,13. Das <sup>19</sup>OH-Signal ist mit einem Faktor von 0,017 fast verschwunden.

Die großen Vorteile des MCNs bei der Analyse von Lösungen liegen in der Reduzierung der durch Oxide bestimmten Interferenzen mit Hilfe der Abtrennung der Lösungsmittelmoleküle und in einer Erhöhung der Signalempfindlichkeit aufgrund einer gesteigerten Transporteffizienz. Die in Tabelle 4-12 gezeigten Werte in counts s<sup>-1</sup> sind die aus Blank-Messungen erhaltenen Intensitäten auf den Massen 54, 56 und 57 (Eisen-Isotope) bei der Verwendung unterschiedlicher Probeneinführungssysteme. Die Masse 56 ist stark durch die <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O-Interferenz gestört und führt beim CFN zu Zählraten von 2x10<sup>6</sup> counts s<sup>-1</sup>. Beim MCN ist die Störung stark reduziert und damit ein Messen auf dem Hauptisotop von Eisen (rel. Häufigkeit = 91,72 %) möglich. Bei der Laserablation ohne Verwendung der Desolvationseinheit werden aufgrund des trockeneren Aerosols Signale von 156000 counts s<sup>-1</sup> gefunden. Das ist zwar weniger als bei der Messung von Lösungen mit dem CFN, allerdings immer noch zu viel, um mit einer akzeptablen NWG für Eisen zu messen. Das bei der Laserablation von Eis entstehende Aerosol ist relativ trocken und wird durch die Desolvationseinheit weiter getrocknet. Dadurch wird der Anteil an Oxiden und somit die <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O-Störung weiter reduziert. Eisen könnte durch Einsatz der Desolvationseinheit auf der Masse 56 in Eisproben analysiert werden. Es überwiegen aber die Nachteile, die sich durch die Reduzierung

des OH-Signals und damit die Verwendung als internem Standard ergeben, so daß die Desolvationseinheit nicht standardmäßig für die Analyse der realen Eisproben eingesetzt wurde. Für die Bestimmung von Eisen wurden in dieser Arbeit daher die Eisenisotope  $^{54}\text{Fe}$  und  $^{57}\text{Fe}$  verwendet (5,8 und 2,2 % rel. Häufigkeit).

Tabelle 4-11: Signalintensitäten eines Daily Performance-Eisstandards ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) bei Verwendung der Desolvationseinheit.

Element	Signalintensität [counts s <sup>-1</sup> ]	SD [counts s <sup>-1</sup> ]	RSD [%]	Intensitäts- faktor
$^{24}\text{Mg}^+$	55000	1650	3	1,3
$^{103}\text{Rh}^+$	120000	3600	4	1,2
$^{220}\text{Pb}^+$	130000	5200	4	1,6
$^{138}\text{Ba}$	100000	2000	2	1,1
$^{69}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^+$	2 %	-	-	-
$^{140}\text{Ce}^+$	120000	4800	4	1,2
$^{156}\text{CeO}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$	0,05 %	-	-	-
$^8\text{Bkgd}$	11	4	32	2,2
$^{220}\text{Bkgd}$	11	4	35	1,1
$^{17}\text{OH}^+$	166000	5000	3	0,13
$^{19}\text{OH}^+$	365	26	7	0,017
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	48000	64000	13	-

Tabelle 4-12: Signalintensitäten der Blankwerte der Massen 54, 56 und 57 (in counts s<sup>-1</sup>) bei unterschiedlichen Probeneinführungssystemen.

Isotop	Zerstäuber		Laserablation	
	Cross Flow	MCN	ohne Desolvation	mit Desolvation
54	130000	-	-	-
56	2000000	20000	156000	48000
57	7000	1000	1900	-

#### 4.7.4 OH (Masse 17 und 19) als interner Standard für Eisproben

Jeder Eisstandard enthält eine Konzentration von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Rhodium. Dies führt bei der Kalibration zu einer Intensität von ca. 100000 counts s<sup>-1</sup> bei jedem Standard. Abweichungen von diesem Wert zeigen Probleme in der Gerätestabilität an, die die verschiedensten Ursachen haben kann. Die Rh-Intensität während der Kalibration fungiert nur als ein Indikator für die Stabilität des Systems und soll eventuelle Probleme während der Kalibration aufzeigen. Bei der Arbeit mit (homogenen) Lösungen können auch die Proben mit  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Rhodium versetzt werden. Alle Intensitäten werden auf jene von Rhodium bezogen. Die Schwankung im Meßsignal durch die Gerätedrift wird während der gesamten Analyse somit ausgeglichen; die Meßergebnisse werden genauer. Im Falle der Eisproben ist dies natürlich nicht möglich, da der feste Aggregatzustand

der Eisproben aufrechterhalten bleibt. Die Analyse mit einem zugegebenen internen Standard ist nicht möglich. Um dennoch den großen Vorteil einer internen Standardisierung nutzen zu können, muß nach einem sog. internen Standard gesucht werden, der in den gleichen Konzentrationen im Standard und der Probe vertreten ist. Hierfür wird ein Hauptmatrixelement verwendet. Es wurde untersucht, ob das OH-Signal aus dem Wasser diese Bedingung erfüllen kann und damit als interner Standard geeignet ist. Dazu wurden Probemessungen durchgeführt und die Signalverläufe von  $^{17}\text{OH}$  und  $^{19}\text{OH}$  mit denen anderer Analytmassen verglichen. Es zeigte sich, daß einige Schwankungen im Signalverlauf der Analytmassen in Phase mit denen der Massen 17 und 19 sind. Abbildung 4-28 zeigt den Signalverlauf von  $^{17}\text{OH}$  und einigen Analytmassen eines  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Eisstandards während eines Linienscans. Deutlich zu erkennen ist, daß viele Schwankungen der Analytsignale auch im  $^{17}\text{OH}$ -Signal wiederzufinden sind. Es wird vermutet, daß diese Schwankungen durch den oben beschriebenen Prozeß des uneinheitlichen Materialabtrages bei der Laserablation verursacht worden sind. Werden größere Aerosolpartikel gebildet und in das ICP befördert, so resultieren daraus mehr Ionen und somit eine höhere Signalintensität auf den Analytmassen und den Massen 17 und 19 aus dem Wasser. Ferner wird ein uneinheitlicher Materialabtrag durch Unebenheiten auf der Eisoberfläche verursacht. Verändert sich die Eishöhe des Standards oder der Probe entlang des eingestellten Rasters, so ändert sich auch die Position des Fokusses auf der Probenoberfläche (vgl. Kapitel 4.6.1) und damit die Signalintensität. Bei der in Abbildung 4-28 gezeigten Messung wurde mehrfach ein- und dieselbe Linie als Raster abgefahren. Die sich wiederholenden Schwankungen der Signale sind durch das mehrfache Abfahren ein- und derselben Linie zu erklären, wobei immer die gleichen Unebenheiten auf der Oberfläche zu einem Anstieg und Absinken der Intensitäten führen. Im Verlauf der Testmessung (12 Minuten gleiche Linie abgefahren) fallen die Intensitäten insgesamt ab, da der Laser eine immer tiefer werdende Spur auf der Oberfläche hinterläßt. Derartige Signalschwankungen können durch Normierung der Meßwerte auf das OH-Signal reduziert werden.

Die Tabellen 4-13 A und B zeigen einen Vergleich der rel. Standardabweichungen (RSD in %) für die aus einer Kalibration mit verschiedenen Eisstandards (Nr. 0, 3, 5, 7 und 10, Tabelle 4-1) erhaltenen Meßwerte aller gemessenen Isotope. Die Anzahl der Meßwerte pro Isotop ist  $n = 5$  (Methode B). Für jeden Eisstandard wurden die RSD aus den Signalintensitäten ohne und mit interner Standardisierung ( $^{17}\text{OH}$  und  $^{19}\text{OH}$ ) berechnet. Der sind folgende Aussagen zu entnehmen:

- Die einfach gedruckten Werte zeigen die jeweiligen RSD ohne Relation auf einen internen Standard. Wie erwartet sind die Werte beim Blank durch das Signalrauschen am größten. Mit Zunahme der Elementkonzentration wird das Signal stabiler; die RSD nehmen ab.
- Die *kursiv* markierten Werte zeigen eine Verschlechterung der RSD gegenüber dem Wert ohne interne Standardisierung an. Durch Bezug der Meßwerte auf das Signal von  $^{19}\text{OH}$ , ist für die meisten Isotope eine Verschlechterung der RSD zu beobachten. Das  $^{19}\text{OH}$ -Signal ist nicht für eine interne Standardisierung einsetzbar.
- **Fett** markierte Werte zeigen eine Verbesserung der RSD durch den internen Standard. Durch Relation der Meßwerte auf das Signal von  $^{17}\text{OH}$  kann für viele Isotope eine Verbesserung der RSD, also eine Reduzierung der Signalschwankungen erreicht werden.
- Für die beiden Eisstandards mit der höchsten Elementkonzentration (Nr. 7 und Nr. 10) ist der positive Einfluß des internen Standards  $^{17}\text{OH}$  am deutlichsten.

Aus den Tabellen 4-13 A und B geht eindeutig hervor, daß  $^{17}\text{OH}$  als interner Standard für die Analyse von Eisproben mit LA-ICP-MS einsetzbar ist. Die oben beschriebenen Schwankungen können abhängig vom Isotop und dessen Konzentration durch interne Standardisierung reduziert werden. Die Verbesserung der RSD liegt im Bereich von 0,1 – 2 %.

Deutlicher wird der positive Einfluß des internen Standards auf die Korrelationskoeffizienten (R), die aus der linearen Regressionsanalyse bestimmt werden. Die Tabellen 4-14 A und B zeigen einen Vergleich von R berechnet aus den Kalibriergeraden, die aus Meßwerten ohne und mit interner Standardisierung erstellt wurden. Ferner enthalten die Tabellen eine Auflistung der erreichbaren Nachweisgrenzen (NWG). Auch hier bedeuten fett markierte Zahlen eine Verbesserung, kursiv markierte eine Verschlechterung des Wertes gegenüber dem Wert ohne interne Standardisierung. Aus dem Inhalt der Tabellen 4-14 A und B können folgende Aussagen gemacht werden:

- Ein etwas geringerer Wert von R bei der Standardisierung mit  $^{17}\text{OH}$  ist lediglich bei 10 von 55 Isotopen festzustellen.
- Mit  $^{19}\text{OH}$  gibt es durchgängig für alle Isotope schlechtere Korrelationskoeffizienten.
- Eine Verschlechterung der NWG gibt es nur für 3 ( $^{17}\text{OH}$ ) bzw. 2 ( $^{19}\text{OH}$ ) Isotope.

Aufgrund der Aussage der hier durchgeführten Berechnungen, wurde das Signal von  $^{17}\text{OH}$  aus dem Wasser zur internen Standardisierung bei der Analyse von Eisproben verwendet.

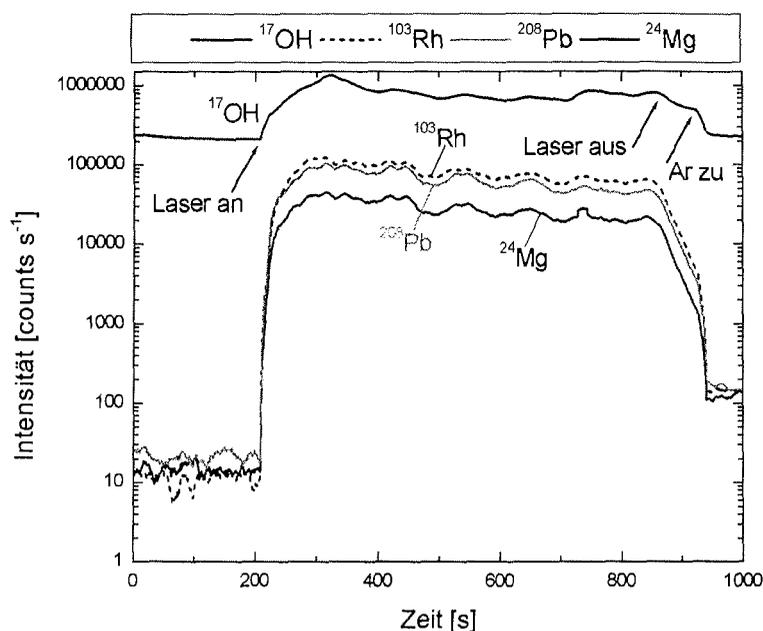


Abbildung 4-28: Signalverläufe eines  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  Eisstandards. Die Schwankungen der Analytsignale (Rh, Pb, Mg) finden sich auch im Verlauf des  $^{17}\text{OH}$  – Signals wieder und können durch Normierung auf dieses Signal kompensiert werden.

Tabelle 4-13A: Vergleich der relativen Standardabweichung RSD [%] für die aus einer Kalibration (Methode B) erhaltenen Messwerte (Anzahl der Messwerte: n = 5). Für jeden Eisstandard sind zum Vergleich die RSD ohne und nach Bezug der Messwerte auf das Signal von  $^{17}\text{OH}$  und  $^{19}\text{OH}$  angegeben (**fett** = Verbesserung der RSD, *kursiv* = Verschlechterung der RSD gegenüber dem Wert ohne interne Standardisierung).

RSD [%]	Blank (Nr. 0)			0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Nr. 3)			1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Nr. 5)			10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Nr. 7)			100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Nr. 10)		
	ohne	$^{17}\text{OH}$	$^{16}\text{OH}$	ohne	$^{17}\text{OH}$	$^{19}\text{OH}$	ohne	$^{17}\text{OH}$	$^{19}\text{OH}$	ohne	$^{17}\text{OH}$	$^{19}\text{OH}$	ohne	$^{17}\text{OH}$	$^{16}\text{OH}$
$^7\text{Li}$	119.5	121.3	123.5	26.4	27.9	<b>20.2</b>	5.3	6.0	7.2	4.6	4.5	18.3	3.4	3.8	4.2
$^9\text{Be}$	129.6	<b>127.6</b>	<b>126.7</b>	94.8	<b>94.5</b>	96.0	6.4	<b>5.8</b>	<b>6.3</b>	9.8	10.1	25.3	5.9	<b>5.5</b>	6.0
$^{23}\text{Na}$	5.1	5.1	4.0	5.1	6.1	11.1	4.9	5.3	6.1	4.9	4.7	17.8	6.5	<b>6.1</b>	6.7
$^{24}\text{Mg}$	44.3	45.8	46.9	4.0	<b>2.8</b>	15.6	3.6	<b>3.5</b>	5.2	5.6	<b>5.5</b>	18.4	6.9	<b>6.5</b>	7.2
$^{25}\text{Mg}$	17.2	18.0	19.1	17.3	19.0	7.1	5.6	<b>5.5</b>	6.6	3.8	<b>3.5</b>	15.9	4.3	4.0	4.5
$^{27}\text{Al}$	7.7	8.3	8.2	1.5	2.4	11.8	3.3	3.5	2.5	5.6	<b>5.6</b>	19.0	3.5	3.8	4.3
$^{39}\text{K}$	4.7	4.2	<b>2.6</b>	5.6	7.2	7.3	2.4	3.2	3.3	3.6	<b>3.3</b>	15.8	6.6	<b>6.1</b>	6.7
$^{43}\text{Ca}$	12.2	14.2	15.2	5.1	4.0	15.3	2.9	3.4	3.5	7.7	8.0	21.9	8.7	5.7	<b>5.8</b>
$^{44}\text{Ca}$	2.8	4.4	5.7	5.8	6.7	8.1	1.0	1.6	1.9	3.7	<b>3.4</b>	14.8	4.5	<b>2.7</b>	<b>2.9</b>
$^{51}\text{V}$	19.1	<b>18.7</b>	19.7	8.7	10.1	<b>5.0</b>	3.6	3.8	5.4	2.7	<b>2.3</b>	15.1	6.4	<b>6.0</b>	6.7
$^{52}\text{Cr}$	3.3	5.4	5.5	18.3	<b>17.1</b>	30.8	2.0	<b>1.0</b>	<b>2.0</b>	7.3	7.7	23.7	2.5	2.9	3.4
$^{53}\text{Cr}$	4.2	6.5	6.4	16.1	<b>14.8</b>	28.9	3.5	<b>3.5</b>	5.0	2.7	<b>2.3</b>	14.2	4.7	<b>4.6</b>	5.1
$^{55}\text{Mn}$	30.5	32.6	34.6	23.3	<b>22.0</b>	36.0	3.2	<b>3.2</b>	4.6	4.6	<b>4.5</b>	17.3	5.3	<b>5.1</b>	5.6
$^{56}\text{Fe}$	15.8	<b>15.3</b>	17.4	13.6	<b>12.2</b>	26.1	5.7	<b>4.9</b>	5.7	6.7	7.0	21.6	5.5	<b>5.0</b>	<b>5.5</b>
$^{57}\text{Fe}$	32.5	<b>32.5</b>	34.3	17.8	<b>16.2</b>	25.5	11.3	<b>11.0</b>	12.9	9.8	9.8	18.0	7.2	<b>6.5</b>	<b>7.0</b>
$^{58}\text{Ni}$	18.7	18.9	21.2	21.7	22.5	26.2	7.2	<b>6.7</b>	8.3	4.9	<b>4.8</b>	18.1	7.1	<b>6.6</b>	7.2
$^{59}\text{Co}$	18.7	21.0	20.3	11.9	12.0	15.6	4.9	<b>4.6</b>	6.2	4.4	<b>4.2</b>	16.2	7.1	<b>6.4</b>	<b>7.1</b>
$^{60}\text{Ni}$	20.2	20.7	23.0	25.4	26.3	26.2	4.6	<b>3.8</b>	4.7	4.3	<b>4.1</b>	16.6	6.9	<b>6.4</b>	7.0
$^{63}\text{Cu}$	31.5	32.0	34.1	12.3	13.9	<b>11.8</b>	7.5	<b>6.9</b>	8.6	5.1	<b>4.9</b>	17.1	5.9	<b>5.5</b>	6.0
$^{64}\text{Zn}$	12.9	<b>10.1</b>	<b>9.8</b>	8.3	9.2	15.3	2.6	3.6	4.2	4.0	<b>3.8</b>	16.7	5.2	<b>4.8</b>	5.3
$^{65}\text{Cu}$	27.8	28.3	30.5	4.5	5.8	12.1	5.8	<b>5.5</b>	7.1	5.9	<b>5.6</b>	17.2	5.5	<b>5.3</b>	5.9
$^{66}\text{Zn}$	66.7	69.5	71.2	16.8	<b>16.4</b>	24.5	3.7	4.3	3.8	5.9	<b>5.6</b>	16.8	4.6	4.7	5.3
$^{85}\text{Rb}$	93.9	95.9	<b>92.9</b>	10.5	<b>10.3</b>	14.4	2.5	<b>2.2</b>	3.9	4.4	<b>4.2</b>	16.9	5.0	<b>4.9</b>	5.4
$^{86}\text{Sr}$	23.7	24.8	24.8	25.4	<b>23.9</b>	37.6	1.5	2.1	3.1	4.5	<b>4.4</b>	17.5	5.1	5.3	5.9
$^{88}\text{Sr}$	117.5	<b>116.6</b>	118.3	5.4	<b>4.4</b>	16.5	3.2	3.5	4.9	4.1	<b>3.7</b>	15.1	6.4	<b>6.0</b>	6.6
$^{89}\text{Y}$	16.1	17.2	18.4	4.5	4.7	13.3	3.1	<b>3.0</b>	4.6	4.4	<b>3.9</b>	14.6	5.7	<b>5.6</b>	6.1

Tabelle 4-13B: Fortsetzung von Tabelle 4-13A.

RSD [%]	Blank (Nr. 0)			0,1 µg kg <sup>-1</sup> (Nr. 3)			1 µg kg <sup>-1</sup> (Nr. 5)			10 µg kg <sup>-1</sup> (Nr. 7)			100 µg kg <sup>-1</sup> (Nr. 10)		
	ohne	<sup>17</sup> OH	<sup>19</sup> OH	ohne	<sup>17</sup> OH	<sup>19</sup> OH	ohne	<sup>17</sup> OH	<sup>19</sup> OH	ohne	<sup>17</sup> OH	<sup>19</sup> OH	ohne	<sup>17</sup> OH	<sup>19</sup> OH
<sup>103</sup> Rh	6.9	<b>5.2</b>	<b>6.5</b>	2.6	<b>2.5</b>	<b>14.4</b>	3.5	<b>3.4</b>	<b>5.1</b>	4.9	<b>4.7</b>	<b>17.8</b>	5.1	<b>4.9</b>	<b>5.4</b>
<sup>111</sup> Cd	69.7	<b>68.1</b>	<b>68.3</b>	12.3	<b>12.5</b>	<b>15.5</b>	7.0	<b>6.3</b>	<b>7.5</b>	4.7	<b>4.8</b>	<b>19.2</b>	4.5	<b>4.3</b>	<b>4.8</b>
<sup>114</sup> Cd	15.2	<b>14.7</b>	<b>13.8</b>	7.5	<b>8.8</b>	<b>11.2</b>	7.0	<b>6.2</b>	<b>7.5</b>	6.0	<b>5.9</b>	<b>18.1</b>	4.8	<b>4.6</b>	<b>5.0</b>
<sup>138</sup> Ba	18.0	<b>20.7</b>	<b>21.7</b>	14.1	<b>13.9</b>	<b>25.0</b>	4.1	<b>4.0</b>	<b>5.6</b>	4.0	<b>3.7</b>	<b>15.8</b>	6.3	<b>5.8</b>	<b>6.3</b>
<sup>139</sup> La	32.4	<b>32.5</b>	<b>29.9</b>	1.1	<b>2.3</b>	<b>12.6</b>	5.0	<b>4.9</b>	<b>6.4</b>	2.8	<b>2.5</b>	<b>16.2</b>	6.3	<b>6.1</b>	<b>6.6</b>
<sup>140</sup> Ce	22.0	<b>23.9</b>	<b>24.1</b>	8.6	<b>8.3</b>	<b>15.1</b>	3.4	<b>3.4</b>	<b>5.1</b>	3.8	<b>3.5</b>	<b>16.1</b>	5.7	<b>5.6</b>	<b>6.1</b>
<sup>141</sup> Pr	30.8	<b>29.7</b>	<b>29.2</b>	12.0	<b>11.9</b>	<b>18.2</b>	4.6	<b>4.8</b>	<b>6.3</b>	3.2	<b>3.1</b>	<b>17.6</b>	5.8	<b>5.5</b>	<b>6.1</b>
<sup>142</sup> Nd	86.4	<b>86.5</b>	<b>88.0</b>	13.9	<b>12.6</b>	<b>24.1</b>	3.4	<b>3.8</b>	<b>5.1</b>	3.6	<b>3.3</b>	<b>16.9</b>	6.1	<b>6.0</b>	<b>6.5</b>
<sup>143</sup> Nd	95.8	<b>96.8</b>	<b>98.1</b>	11.7	<b>12.5</b>	<b>15.1</b>	5.2	<b>5.1</b>	<b>6.9</b>	3.7	<b>3.3</b>	<b>15.4</b>	6.3	<b>5.7</b>	<b>6.3</b>
<sup>144</sup> Nd	46.6	<b>48.7</b>	<b>46.4</b>	8.5	<b>7.6</b>	<b>20.8</b>	3.9	<b>4.8</b>	<b>4.9</b>	4.3	<b>4.0</b>	<b>16.6</b>	5.5	<b>5.2</b>	<b>5.7</b>
<sup>147</sup> Sm	70.7	<b>70.5</b>	<b>71.2</b>	12.4	<b>13.6</b>	<b>17.5</b>	3.9	<b>4.0</b>	<b>5.3</b>	3.4	<b>3.4</b>	<b>17.4</b>	5.6	<b>5.3</b>	<b>5.7</b>
<sup>149</sup> Sm	91.3	<b>91.4</b>	<b>91.4</b>	23.2	<b>23.4</b>	<b>25.4</b>	2.5	<b>3.3</b>	<b>3.7</b>	2.7	<b>2.5</b>	<b>16.8</b>	5.6	<b>5.0</b>	<b>5.4</b>
<sup>151</sup> Eu	69.7	<b>68.7</b>	<b>70.0</b>	6.1	<b>6.0</b>	<b>12.9</b>	5.4	<b>5.0</b>	<b>6.5</b>	3.9	<b>3.8</b>	<b>17.6</b>	5.6	<b>5.0</b>	<b>5.5</b>
<sup>153</sup> Eu	19.9	<b>19.5</b>	<b>20.5</b>	6.5	<b>8.0</b>	<b>8.1</b>	4.6	<b>4.7</b>	<b>6.2</b>	4.4	<b>4.2</b>	<b>16.8</b>	5.3	<b>5.3</b>	<b>5.8</b>
<sup>159</sup> Tb	34.8	<b>33.9</b>	<b>35.4</b>	3.9	<b>3.6</b>	<b>13.2</b>	3.5	<b>3.4</b>	<b>5.2</b>	4.2	<b>4.0</b>	<b>16.0</b>	6.4	<b>6.0</b>	<b>6.5</b>
<sup>158</sup> Gd	61.2	<b>60.4</b>	<b>60.1</b>	13.6	<b>14.1</b>	<b>15.1</b>	4.8	<b>5.1</b>	<b>6.7</b>	3.4	<b>3.1</b>	<b>16.1</b>	6.6	<b>6.2</b>	<b>6.8</b>
<sup>164</sup> Dy	93.5	<b>92.7</b>	<b>94.5</b>	13.2	<b>13.0</b>	<b>23.4</b>	5.2	<b>5.2</b>	<b>6.9</b>	3.5	<b>3.3</b>	<b>16.7</b>	6.5	<b>5.9</b>	<b>6.6</b>
<sup>165</sup> Ho	23.6	<b>25.9</b>	<b>27.4</b>	5.0	<b>5.9</b>	<b>12.4</b>	4.5	<b>4.5</b>	<b>6.2</b>	3.2	<b>2.8</b>	<b>16.0</b>	5.7	<b>5.5</b>	<b>6.1</b>
<sup>166</sup> Er	69.7	<b>70.9</b>	<b>70.2</b>	11.4	<b>10.2</b>	<b>21.1</b>	4.7	<b>4.9</b>	<b>6.0</b>	3.2	<b>2.9</b>	<b>16.0</b>	5.7	<b>5.2</b>	<b>5.7</b>
<sup>168</sup> Tm	12.4	<b>13.7</b>	<b>15.7</b>	6.1	<b>6.9</b>	<b>8.7</b>	2.8	<b>2.7</b>	<b>4.3</b>	3.9	<b>3.7</b>	<b>16.7</b>	5.7	<b>4.8</b>	<b>5.3</b>
<sup>174</sup> Yb	33.3	<b>35.8</b>	<b>35.5</b>	11.4	<b>9.8</b>	<b>21.3</b>	3.7	<b>3.7</b>	<b>5.3</b>	5.0	<b>4.8</b>	<b>17.2</b>	6.1	<b>5.7</b>	<b>6.2</b>
<sup>175</sup> Lu	45.8	<b>45.0</b>	<b>45.0</b>	11.4	<b>12.2</b>	<b>17.2</b>	3.4	<b>3.2</b>	<b>4.9</b>	5.0	<b>4.8</b>	<b>17.8</b>	5.4	<b>5.3</b>	<b>5.8</b>
<sup>204</sup> Pb	20.2	<b>20.8</b>	<b>18.2</b>	24.6	<b>25.8</b>	<b>24.0</b>	9.0	<b>8.7</b>	<b>10.5</b>	5.9	<b>5.7</b>	<b>17.6</b>	6.9	<b>6.3</b>	<b>6.9</b>
<sup>205</sup> Tl	23.6	<b>22.9</b>	<b>24.6</b>	2.6	<b>2.2</b>	<b>13.1</b>	3.5	<b>3.3</b>	<b>5.0</b>	2.9	<b>2.9</b>	<b>17.8</b>	6.2	<b>5.6</b>	<b>6.2</b>
<sup>206</sup> Pb	27.3	<b>28.2</b>	<b>27.1</b>	8.9	<b>9.8</b>	<b>11.4</b>	6.1	<b>5.8</b>	<b>7.5</b>	3.4	<b>3.0</b>	<b>16.0</b>	5.8	<b>5.4</b>	<b>5.9</b>
<sup>207</sup> Pb	8.1	<b>7.1</b>	<b>8.7</b>	12.3	<b>13.4</b>	<b>16.9</b>	3.0	<b>3.7</b>	<b>4.7</b>	4.0	<b>3.7</b>	<b>16.8</b>	6.6	<b>5.6</b>	<b>6.1</b>
<sup>208</sup> Pb	10.1	<b>10.2</b>	<b>11.7</b>	8.1	<b>8.6</b>	<b>15.0</b>	3.6	<b>3.3</b>	<b>4.6</b>	4.6	<b>4.5</b>	<b>18.0</b>	6.1	<b>5.6</b>	<b>6.1</b>
<sup>209</sup> Bi	34.1	<b>35.5</b>	<b>33.2</b>	7.1	<b>8.1</b>	<b>15.0</b>	4.1	<b>4.1</b>	<b>5.7</b>	4.4	<b>4.3</b>	<b>18.1</b>	5.6	<b>5.3</b>	<b>5.7</b>
<sup>232</sup> Th	20.8	<b>20.7</b>	<b>22.2</b>	4.5	<b>4.0</b>	<b>14.3</b>	4.3	<b>4.0</b>	<b>5.8</b>	4.0	<b>3.6</b>	<b>16.2</b>	7.1	<b>6.5</b>	<b>7.0</b>
<sup>238</sup> U	36.8	<b>35.5</b>	<b>36.2</b>	5.1	<b>4.4</b>	<b>13.4</b>	5.2	<b>4.9</b>	<b>6.4</b>	5.8	<b>5.6</b>	<b>18.2</b>	6.4	<b>6.2</b>	<b>6.9</b>

Tabelle 4-14A: Vergleich der Kalibriergeraden durch die Korrelationskoeffizienten (R) und erreichbaren Nachweisgrenzen (NWG) bei der Kalibration ohne und mit interner Standardisierung (**fett** = Verbesserung, *kursiv* = Verschlechterung gegenüber dem Wert ohne interne Standardisierung).

Isotop	R			NWG		
	ohne	mit <sup>17</sup> OH	mit <sup>19</sup> OH	ohne [µg/kg]	mit <sup>17</sup> OH [µg/kg]	mit <sup>19</sup> OH [µg/kg]
<sup>7</sup> Li	0.999463	<b>0.999998</b>	<i>0.982891</i>	0.077	<b>0.059</b>	<b>0.045</b>
<sup>9</sup> Be	0.999962	<i>0.999803</i>	<i>0.990415</i>	0.443	<b>0.321</b>	<b>0.236</b>
<sup>23</sup> Na	0.999929	<i>0.999516</i>	<i>0.986319</i>	0.610	<b>0.458</b>	<b>0.273</b>
<sup>24</sup> Mg	0.999943	<i>0.999848</i>	<i>0.987401</i>	0.223	<b>0.050</b>	<b>0.158</b>
<sup>25</sup> Mg	0.999484	<i>0.999038</i>	<i>0.992277</i>	0.543	<b>0.428</b>	<b>0.342</b>
<sup>27</sup> Al	0.992914	<b>0.994548</b>	<i>0.974152</i>	0.535	<b>0.180</b>	<b>0.326</b>
<sup>39</sup> K	0.999084	<i>0.999027</i>	<i>0.979850</i>	1.319	<b>0.871</b>	<b>0.409</b>
<sup>43</sup> Ca	0.172709	<b>0.346975</b>	<i>0.046240</i>	5.424	<b>2.310</b>	<b>3.553</b>
<sup>44</sup> Ca	0.768329	<b>0.891443</b>	<i>0.532786</i>	4.753	<i>4.813</i>	<i>5.583</i>
<sup>51</sup> V	0.999584	<b>0.999799</b>	<i>0.984838</i>	0.185	<b>0.135</b>	<b>0.108</b>
<sup>52</sup> Cr	0.696971	<b>0.810090</b>	<i>0.448671</i>	1.402	<i>1.570</i>	<i>1.422</i>
<sup>53</sup> Cr	0.991016	<b>0.993568</b>	<i>0.963292</i>	0.395	<i>0.446</i>	<b>0.342</b>
<sup>55</sup> Mn	0.999483	<b>0.999996</b>	<i>0.982713</i>	0.162	<b>0.131</b>	<b>0.106</b>
<sup>56</sup> Fe	0.995674	<b>0.996723</b>	<i>0.886466</i>	3.721	<b>0.702</b>	<b>1.543</b>
<sup>57</sup> Fe	0.990283	<b>0.993909</b>	<i>0.981461</i>	14.045	<b>10.331</b>	<b>8.290</b>
<sup>58</sup> Ni	0.999820	<b>0.999937</b>	<i>0.985977</i>	0.585	<b>0.443</b>	<b>0.376</b>
<sup>59</sup> Co	0.999525	<b>1.000000</b>	<i>0.983780</i>	0.006	<b>0.005</b>	<b>0.004</b>
<sup>60</sup> Ni	0.999852	<b>0.999917</b>	<i>0.987012</i>	0.535	<b>0.412</b>	<b>0.346</b>
<sup>63</sup> Cu	0.999705	<b>0.999927</b>	<i>0.984638</i>	1.339	<b>1.024</b>	<b>0.826</b>
<sup>64</sup> Zn	0.999620	<i>0.998915</i>	<i>0.996703</i>	0.302	<b>0.061</b>	<b>0.130</b>
<sup>65</sup> Cu	0.999757	<b>0.999906</b>	<i>0.985866</i>	1.072	<b>0.820</b>	<b>0.668</b>
<sup>66</sup> Zn	0.999486	<i>0.998746</i>	<i>0.997150</i>	2.245	<b>1.777</b>	<b>1.373</b>
<sup>85</sup> Rb	0.999651	<b>0.999994</b>	<i>0.985209</i>	0.030	<b>0.024</b>	<b>0.017</b>
<sup>86</sup> Sr	0.999409	<b>0.999950</b>	<i>0.981762</i>	0.164	<b>0.129</b>	<b>0.097</b>
<sup>88</sup> Sr	0.999716	<b>0.999984</b>	<i>0.986033</i>	0.273	<b>0.203</b>	<b>0.157</b>
<sup>89</sup> Y	0.999712	<b>0.999984</b>	<i>0.986149</i>	0.001	<b>0.001</b>	<b>0.001</b>
<sup>111</sup> Cd	0.999995	<i>0.999732</i>	<i>0.991857</i>	0.018	<b>0.013</b>	<b>0.010</b>

Tabelle 4-14B: Fortsetzung von Tabelle 4-14A.

Isotop	R			NWG		
	ohne	mit <sup>17</sup> OH	mit <sup>19</sup> OH	ohne [µg/kg]	mit <sup>17</sup> OH [µg/kg]	mit <sup>19</sup> OH [µg/kg]
<sup>114</sup> Cd	0.999994	0.999660	0.992641	0.028	0.020	0.014
<sup>138</sup> Ba	0.999708	0.999986	0.985871	0.032	0.027	0.022
<sup>139</sup> La	0.999677	0.999990	0.985580	0.003	0.002	0.002
<sup>140</sup> Ce	0.999678	0.999990	0.985604	0.003	0.002	0.002
<sup>141</sup> Pr	0.999712	0.999984	0.985933	0.002	0.002	0.001
<sup>142</sup> Nd	0.999820	0.999953	0.987547	0.007	0.002	0.004
<sup>143</sup> Nd	0.999843	0.999943	0.987990	0.014	0.011	0.008
<sup>144</sup> Nd	0.999779	0.999968	0.986934	0.006	0.005	0.003
<sup>147</sup> Sm	0.999836	0.999946	0.987755	0.006	0.004	0.003
<sup>149</sup> Sm	0.999830	0.999949	0.987661	0.005	0.004	0.003
<sup>151</sup> Eu	0.999842	0.999944	0.987832	0.004	0.003	0.002
<sup>153</sup> Eu	0.999827	0.999950	0.987661	0.002	0.001	0.001
<sup>159</sup> Tb	0.999773	0.999970	0.986883	0.002	0.002	0.001
<sup>158</sup> Gd	0.999843	0.999943	0.987957	0.006	0.005	0.004
<sup>164</sup> Dy	0.999843	0.999942	0.987926	0.008	0.006	0.004
<sup>165</sup> Ho	0.999795	0.999962	0.987203	0.001	0.001	0.001
<sup>166</sup> Er	0.999897	0.999909	0.988924	0.003	0.002	0.002
<sup>169</sup> Tm	0.999801	0.999961	0.987222	0.001	0.001	0.000
<sup>174</sup> Yb	0.999834	0.999947	0.987743	0.003	0.003	0.002
<sup>175</sup> Lu	0.999790	0.999964	0.987060	0.002	0.002	0.001
<sup>204</sup> Pb	0.999900	0.999900	0.987860	0.417	0.323	0.212
<sup>205</sup> Tl	0.999712	0.999985	0.985902	0.001	0.001	0.001
<sup>206</sup> Pb	0.999777	0.999969	0.986861	0.026	0.020	0.014
<sup>207</sup> Pb	0.999799	0.999962	0.987097	0.009	0.006	0.005
<sup>208</sup> Pb	0.999714	0.9999844	0.985853	0.011	0.002	0.007
<sup>209</sup> Bi	0.999306	0.9999861	0.981312	0.008	0.007	0.005
<sup>232</sup> Th	0.999388	0.9999943	0.982323	0.004	0.001	0.003
<sup>238</sup> U	0.999602	0.9999974	0.984608	0.005	0.001	0.003

#### 4.8 Klassifizierung der gemessenen Isotope

Nach den Tabellen 4-14 A und B kann eine Klassifizierung der gemessenen Isotope nach der erreichbaren Nachweisgrenze und dem Korrelationskoeffizienten aus der jeweiligen Kalibriergeraden vorgenommen werden. Wie erwartet können die seltenen Erden aufgrund der hohen Signalempfindlichkeit des ICP-MS-Gerätes im hohen Massenbereich mit einer guten Nachweisgrenze von 0.001-0.01  $\mu\text{g kg}^{-1}$  aus der Festsubstanz detektiert werden. Lediglich das Isotop von Cobalt mit der Masse 59 fällt mit der hohen Nachweisstärke auf einer geringeren Masse aus der Reihe. Das Schlußlicht bei den Nachweisgrenzen bilden die gemessenen Isotope von Eisen und Calcium. Auch das ist aus der ICP-MS-Analytik mit Lösungen bekannt, da die Hauptisotope beider Elemente durch Interferenzen gestört (vgl. Kapitel 3.1.8) sind.

Die Nachweisgrenze wurde nach dem allgemein gültigen  $3\sigma$ -Kriterium bestimmt. Danach ist diese aus dem Wert der 3fachen absoluten Standardabweichung einer 10fach-Bestimmung des Blanks zu erhalten.

##### Klassifizierung nach der Nachweisgrenze:

**0.001-0.01  $\mu\text{g kg}^{-1}$ :**  $^{153}\text{Eu}$  <  $^{165}\text{Ho}$  <  $^{169}\text{Tm}$  <  $^{205}\text{Tl}$  <  $^{232}\text{Th}$  <  $^{238}\text{U}$  <  $^{139}\text{La}$  <  $^{140}\text{Ce}$  <  $^{141}\text{Pr}$  <  $^{142}\text{Nd}$  <  $^{159}\text{Tb}$  <  $^{166}\text{Er}$  <  $^{175}\text{Lu}$  <  $^{208}\text{Pb}$  <  $^{151}\text{Eu}$  <  $^{174}\text{Yb}$  <  $^{147}\text{Sm}$  <  $^{149}\text{Sm}$  <  $^{59}\text{Co}$  <  $^{144}\text{Nd}$  <  $^{158}\text{Gd}$  <  $^{164}\text{Dy}$  <  $^{207}\text{Pb}$  <  $^{209}\text{Bi}$

**0.01-0.1  $\mu\text{g kg}^{-1}$ :**  $^{143}\text{Nd}$  <  $^{111}\text{Cd}$  <  $^{114}\text{Cd}$  <  $^{206}\text{Pb}$  <  $^{85}\text{Rb}$  <  $^{138}\text{Ba}$  <  $^{24}\text{Mg}$  <  $^7\text{Li}$  <  $^{64}\text{Zn}$

**0.1-1.0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ :**  $^{86}\text{Sr}$  <  $^{55}\text{Mn}$  <  $^{51}\text{V}$  <  $^{27}\text{Al}$  <  $^{88}\text{Sr}$  <  $^9\text{Be}$  <  $^{204}\text{Pb}$  <  $^{60}\text{Ni}$  <  $^{25}\text{Mg}$  <  $^{58}\text{Ni}$  <  $^{53}\text{Cr}$  <  $^{23}\text{Na}$  <  $^{56}\text{Fe}$  <  $^{65}\text{Cu}$  <  $^{39}\text{K}$

**1.0-10.0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ :**  $^{63}\text{Cu}$  <  $^{52}\text{Cr}$  <  $^{66}\text{Zn}$  <  $^{43}\text{Ca}$  <  $^{44}\text{Ca}$  <  $^{57}\text{Fe}$

Tabelle 4-13 zeigt einen Vergleich der in Eisproben (Feststoff und Lösung) erreichbaren NWG für die ICP-MS-Analyse mit drei unterschiedlichen Probeneinführungssystemen. Danach werden in der Regel mit dem MCN aus den bereits diskutierten Gründen (bessere Signalempfindlichkeit, Reduzierung von Störinterferenzen) die besten NWG erzielt. Die durch Laserablation erreichten Werte fallen im Vergleich zur Lösungsanalytik größtenteils höher aus. Unter Berücksichtigung der geringeren Probeneintragsmengen und der Direktanalyse aus dem Feststoff sind die erhaltenen NWG sehr gut und mit den Werten aus der Lösungsanalytik durchaus vergleichbar. Die errechneten Werte sind von der analytischen "Daily Performance" (Signalempfindlichkeit) des Gerätes abhängig und können dadurch zwischen unterschiedlichen Meßtagen etwas variieren (ca. Faktor 2-3).

Die Klassifizierung nach dem Korrelationskoeffizienten ist uneinheitlicher. Die Isotope aus dem mittleren und unteren Massenbereich  $^{59}\text{Co}$  und  $^7\text{Li}$  zeigen einen sehr linearen Verlauf der Kalibriergeraden über den gesamten Konzentrationsbereich. Den Anschluß daran finden die schweren Elemente wie z.B. Uran und Thorium sowie die seltenen Erden. Eine für die Laserablation von Feststoffen relative gute Korrelation zeigen noch die Meßwerte der Isotope von Magnesium, Cadmium, Natrium, Zink, Eisen und

Aluminium. Eine schlechte bis keine Korrelation zeigen die Meßwerte von Calcium und Chrom. Das bedeutet nicht unbedingt, daß diese Elemente in den Eisproben nicht zu messen sind. Die Meßwerte der Eisstandards mit den geringeren Elementkonzentrationen können für Elemente wie Natrium oder Calcium nicht zur Kalibration verwendet werden, da sie um den Blankwert herum streuen. Da in arktischen Proben mit hohen Konzentrationen von Na und Ca im Bereich von  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  und mehr zu rechnen ist (vgl. Kapitel 2), ist eine Korrelation der Eisstandards bis in den unteren Kalibrierbereich nicht erforderlich und eine NWG im Bereich von  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  kein limitierender Faktor.

Klassifizierung nach dem Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden:

**1-0.999990:**  $^{59}\text{Co}$ >  $^7\text{Li}$ >  $^{238}\text{U}$ >  $^{55}\text{Mn}$ >  $^{232}\text{Th}$ >  $^{85}\text{Rb}$ >  $^{139}\text{La}$ >  $^{140}\text{Ce}$

**0.99999-0.99990:**  $^{209}\text{Bi}$ >  $^{138}\text{Ba}$ >  $^{205}\text{Tl}$ >  $^{208}\text{Pb}$ >  $^{88}\text{Sr}$ >  $^{89}\text{Y}$ >  $^{141}\text{Pr}$ >  $^{159}\text{Tb}$ >  $^{206}\text{Pb}$ >  $^{144}\text{Nd}$ >

$^{175}\text{Lu}$ >  $^{165}\text{Ho}$ >  $^{207}\text{Pb}$ >  $^{169}\text{Tm}$ >  $^{142}\text{Nd}$ >  $^{86}\text{Sr}$ >  $^{153}\text{Eu}$ >  $^{149}\text{Sm}$ >  $^{174}\text{Yb}$ >  $^{147}\text{Sm}$ >  $^{151}\text{Eu}$ >  $^{143}\text{Nd}$ >

$^{158}\text{Gd}$ >  $^{164}\text{Dy}$ >  $^{58}\text{Ni}$ >  $^{63}\text{Cu}$ >  $^{60}\text{Ni}$ >  $^{166}\text{Er}$ >  $^{65}\text{Cu}$ >  $^{204}\text{Pb}$

**0.99990-0.9990:**  $^{24}\text{Mg}$ >  $^9\text{Be}$ >  $^{51}\text{V}$ >  $^{111}\text{Cd}$ >  $^{114}\text{Cd}$ >  $^{23}\text{Na}$ >  $^{25}\text{Mg}$

**0.999-0.99:**  $^{64}\text{Zn}$ >  $^{66}\text{Zn}$ >  $^{56}\text{Fe}$ >  $^{27}\text{Al}$ >  $^{57}\text{Fe}$ >  $^{53}\text{Cr}$

**0.9-0.3:**  $^{44}\text{Ca}$ >  $^{52}\text{Cr}$ >  $^{43}\text{Ca}$

Tabelle 4-13: Erreichbare Nachweisgrenzen ( $3\sigma$ ) für verschiedene Elemente in Eisproben (Feststoff und Lösung) bei Verwendung unterschiedlicher Probeneinführungssysteme; Konzentrationen in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

Isotope	LA-ICP-MS	Lösungs-ICP-MS	
		CFN <sup>9</sup>	MCN 6000 <sup>10</sup>
$^{23}\text{Na}$	0,46	1,63	0,02
$^{24}\text{Mg}$	0,05	0,04	0,01
$^{25}\text{Mg}$	0,43	0,05	0,02
$^{27}\text{Al}$	0,18	0,06	0,05
$^{43}\text{Ca}$	2,30	0,51	0,83
$^{44}\text{Ca}$	4,81	3,93	0,81
$^{56}\text{Fe}$	0,7	-	0,02
$^{57}\text{Fe}$	10,33	1,10	0,03
$^{64}\text{Zn}$	0,06	2,19	0,02
$^{114}\text{Cd}$	0,02	0,04	0,04
$^{139}\text{La}^a$	2	0,5	0,9
$^{140}\text{Ce}^a$	2	0,2	2
$^{141}\text{Pr}^a$	1	0,2	1,4
$^{142}\text{Nd}^a$	2	0,6	1,1
$^{208}\text{Pb}$	0,02	0,04	0,02
$^{232}\text{Th}^a$	1	1,8	1,1
$^{238}\text{U}^a$	1	0,3	1,1

<sup>a</sup>Konzentrationen in  $\text{ng kg}^{-1}$

<sup>9</sup> Probenansaugrate 1 mL/min

<sup>10</sup> Probenansaugrate 60  $\mu\text{L}/\text{min}$ , T<sub>1</sub>-Zerstäuber (Fa. Cetac) + Quarzsprühkammer

##### 4.9 Analyse von Standardreferenzmaterial

In der Lösungsanalytik gibt es vielfach die Möglichkeit einer Validierung der Meßergebnisse durch die Analyse von kommerziell erhältlichen Standardreferenzmaterialien (SRM). Diese gibt es für die unterschiedlichsten Matrizes (z.B. Blut, Urin, Meer- und Regenwasser) und in Konzentrationsbereichen, die bei einer Analyse einen Vergleich der Meßergebnisse mit den zertifizierten Werten ermöglichen und so die erstellte Methode und Kalibration absichern. Für die Analyse von Feststoffen stehen eine Reihe von zertifizierten Schmelz- und Pulvertabletten (insbesondere für geologische Proben) sowie verschiedene Legierungen (für Metallanalysen) zur Verfügung (vgl. Kapitel 4.3.1). Um eine Validierung der Meßmethode zu ermöglichen, wurden 3 verschiedene SRM für die Lösungsanalytik nach Präparationsweg II (Abbildung 4-4) vorbereitet und nach der Methode B (Tabelle 4-9) als Probe gegen eine bestehende Kalibration analysiert (Reinhardt et al., 2001-B). Es wurden Verdünnungsreihen angefertigt, um die jeweiligen Elemente im gültigen Kalibrierbereich messen zu können. Die SRM wurden mit dem Flächenraster ablatiert und die erhaltenen Intensitäten auf das Signal des internen Standards <sup>17</sup>OH normiert. Verwendet wurden folgende SRM:

- TMRAIN-95: National Water Research Institute, Canada; enthält Wasser aus dem Lake Ontario.
- SLRS-4: National Research Council of Canada, Institute for National Measurement Standards, Canada; enthält Wasser aus dem River Ottawa.
- NIST 1643d: National Institute of Standards & Technology, U.S.A.; simuliert die Elementkonzentrationen und -zusammensetzung von Süßwasser.

In Tabelle 4-14 sind die Ergebnisse der SRM-Analysen zusammengestellt. Da das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf den Tracerelementen für Seesalz-, Mineralstaub- und anthropogene Komponenten liegt (vgl. Kapitel 2), werden diese exemplarisch in der Tabelle gezeigt. Der Standard TMRAIN-95 enthält keine zertifizierten Werte für die Elemente Na, Mg und Ca. Die mit der LA-ICP-MS erhaltenen Werte haben im Mittel eine relative Standardabweichung von 5 % für die gezeigten Elemente und ergeben eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten. Die Abbildung 4-29 zeigt die erreichten Wiederfindungsraten für die einzelnen Elemente. Dazu wurde der mit der LA-ICP-MS erhaltene Meßwert (Ist-Wert) durch den zertifizierten Wert des jeweiligen Standards (Soll-Wert) dividiert. Ist das Ergebnis > 1 (< 1), wurde eine höhere (niedrigere) Konzentration gegenüber dem zertifizierten Wert ermittelt. Die gestrichelten Linien enthalten den Bereich der Abweichung von ± 10 % vom zertifizierten Wert. Alle Elemente liegen bei mindestens einem der drei analysierten Standards in diesem Bereich. Während für Al bei NIST 1643d der genaue Wert wiedergefunden wird (Wiederfindung: 1,0), liegen die Meßergebnisse für TMRAIN-95 und SLRS-4 mit > 10 % zu hoch. Mit > 10 % wird auch für Zn für den Standard SLRS-4 ein zu hoher Wert gefunden. Die Wiederfindung für das Element Fe ist gegenüber dem zertifizierten Wert des TMRAIN-95-Standards zu niedrig. Eine sehr genaue Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten der beiden eben genannten Standards liefern die Meßergebnisse von Cd (Wiederfindung: 0,99 bzw. 1,0) und Pb (Wiederfindung 0,98 bzw. 0,99). Die Präzision der Meßergebnisse mit der LA-ICP-MS ist allgemein etwas schlechter als in der Lösungsanalytik. Dabei muß man berücksichtigen, daß es sich bei der Analyse von Eisproben mit der LA-ICP-MS um eine Direktanalyse aus dem Feststoff handelt, die gegenüber der Analyse von aufgeschmolzenen Proben große Vorteile bietet (vgl. Kapitel 1).

#### 4 Entwicklung und Optimierung der Methode

Tabelle 4-14: Validierung der Meßmethode durch einen Vergleich der LA-ICP-MS-Analyseergebnisse verschiedener Standardreferenzmaterialien mit den zertifizierten Werten (Werte in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).

Element	TMRAIN-95 gemessener Wert	TMRAIN-95 zertifizierter Wert	SLRS-4 gemessener Wert	SLRS-4 zertifizierter Wert	NIST 1643d gemessener Wert	NIST 1643d zertifizierter Wert
Na	-	-	2213 ± 108	2400 ± 200	22721 ± 1115	22070 ± 640
Mg	-	-	1555 ± 86	1600 ± 100	7267 ± 327	7989 ± 35
Al	1,95 ± 0,064	1,70 ± 0,91	60 ± 3	54 ± 4	127 ± 8	127 ± 3,5
Ca	-	-	6740 ± 606	6200 ± 200	32000 ± 3200	31040 ± 500
Fe	17,45 ± 1,65	24,20 ± 3,64	106 ± 5	103 ± 5	83 ± 7	91,2 ± 3,9
Zn	11,49 ± 0,57	11,10 ± 2,36	1,1 ± 0,06	0,93 ± 0,10	74 ± 5	72,48 ± 0,65
Cd	0,476 ± 0,023	0,480 ± 0,120	0,012 ± 0,002	0,012 ± 0,002	5 ± 0,3	6,47 ± 0,37
Pb	0,283 ± 0,010	0,290 ± 0,093	0,085 ± 0,007	0,086 ± 0,007	19 ± 0,9	18,15 ± 0,64

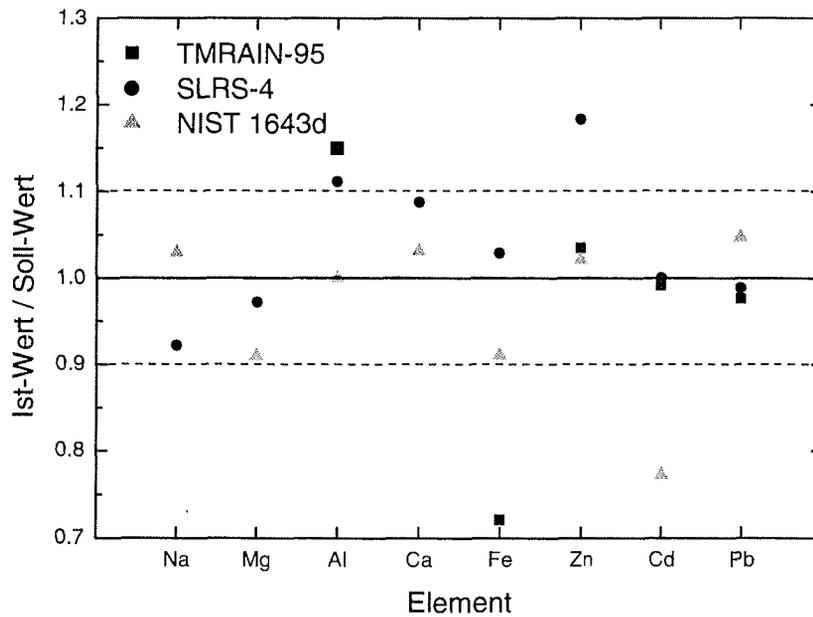


Abbildung 4-29: Wiederfindungsraten (Ist-Wert / Soll-Wert) bei der Analyse von SRM mit der LA-ICP-MS. Die meisten der hier gezeigten Elemente werden bei den Standards mit einer Abweichung von  $\pm 10\%$  (gestrichelte Linien) wiedergefunden.

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Analyse von realen Eisproben mit der neu entwickelten Methode beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Die Fragestellungen, die sich daraus hinsichtlich der Methodenentwicklung ergeben, sind folgende:

- Wie verhalten sich die realen Eisproben beim Beschuß mit Laserstrahlung ?
- Gibt es Unterschiede im Meßverhalten zwischen Eisstandard und realer Probe und wenn ja, wie machen sich diese bemerkbar ?
- Kann der Elementgehalt der realen Probe mit den erstellten Methoden A und B richtig wiedergegeben werden ?
- Welche Elemente können gut, welche schlecht in den realen Proben gemessen werden, und ist ein Vergleich mit vorhandenen Literaturwerten möglich ?

Aus geowissenschaftlicher Sicht ergeben sich weitere Fragen, die durch die Analysen erster realer Eisproben beantwortet werden sollen:

- Ist durch die Direktanalyse von Eisproben mit LA-ICP-MS eine Verbesserung der zeitlichen Auflösung für konventionell mit der CFA und IC gemessenen Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) bzw. gegenüber der Lösungsanalytik mit ICP-MS und AAS zu erreichen ?
- Welche Tracerelemente können für die Analyse von Mineralstaub- und Seesalzkomponenten eingesetzt werden ?
- Welche Verteilung und Größe haben Mikropartikel innerhalb einer Eiskernprobe ?
- Ist es möglich, Partikel, die speziell an den Korngrenzen der Eiskristalle orientiert sind, gezielt zu untersuchen ?

Für die Untersuchungen standen Proben aus den GRIP- und NGRIP-Eisbohrkernen aus Grönland zur Verfügung (Abbildung 5-1). In einem Verbundprojekt wurde ferner die Probe eines "grünen Eisbergs" aus dem Weddellmeer (Antarktis) hinsichtlich der Elementzusammensetzung und deren inhomogener Verteilung untersucht. Für die Untersuchungen am Kryo-REM wurden neben den GRIP-Probe mehrere Eisproben eines Gletschers von Spitzbergen (Ny Ålesund) verwendet.

### 5.1 Beschreibung des Probenmaterials

#### 5.1.1 GRIP-Probe

Der GRIP (European Greenland Ice Core Project) -Eisbohrkern wurde in Zentral-Grönland (Position: 72,58°N 37,63°W) in dem Zeitraum von 1989 bis 1992 gebohrt. Nach einer Bohrtiefe von 3029 m unter der Oberfläche wurde das Grundgestein erreicht. Das Eis in dieser Tiefe hat ein Alter von ca. 250000 Jahren. Aufgrund der ungestörten Anordnung der einzelnen Jahresschichten auf dem Eisschild, ist die Datierung des Eiskerns durch Abzählen der Jahresschichten, die in vielen Meßwerten wiederzufinden sind, bis in die Periode der jüngeren Dryaszeit möglich. Für die Datierung werden z.B. Meßergebnisse von Leitfähigkeits- (ECM) und Partikelanalysen (Staubgehalt) sowie Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen herangezogen. Startpunkte für das Abzählen derartiger Schichten konnten durch einen Datenabgleich (Vergleich

des  $\delta^{18}\text{O}$ -Profils; Johnsen et al., 1995) mit dem Eisbohrkern aus dem GISP1-Projekt (Grönland: Dye 3) gefunden werden. Dazu werden auch Referenzhorizonte, die sich z.B. durch geschichtlich dokumentierte Vulkaneruptionen ergeben, verwendet. Tieferes Eis wird vor allem mit der Hilfe sog. Ice-Flow Modelle (Dansgaard-Johnsen-Modell; Johnsen und Dansgaard, 1992) datiert. Die gesammelten Daten aus dem GRIP-Eisbohrkern mit den dazugehörigen Literaturstellen und vielen weiteren Informationen finden sich auf The Greenland Summit Ice Cores CD-ROM (1997).

Die aus dem GRIP-Eisbohrkern zur Verfügung gestellte Probe stammt aus einer Tiefe von 1102,2 m und ist nach der Datierung 6209 Jahre alt. Die Dicke der Jahresschicht beträgt in dieser Tiefe 14 cm. Abbildung 5-2 zeigt den Verlauf der Jahresschichtdicke und der Akkumulationsrate im GRIP-Eisbohrkern mit zunehmender Tiefe. Auch im Tiefeneis bleibt die Akkumulationsrate relativ gleich, so daß der starke Abfall der Schichtdicke nicht mit geringerem Niederschlag erklärt werden kann. Durch den zunehmenden Druck werden die Jahresschichten im Tiefeneis immer stärker zusammengepreßt. An der Oberfläche beträgt die Dicke einer Jahresschicht im GRIP-Eisbohrkern 23 cm. Das Eis am Grundgestein in 3000 m Tiefe wird durch die darüberliegende Eismasse derart gepreßt, daß eine Jahresschicht nur noch ca. 0,5 mm dick ist. Datierungsversuche durch Auswerten der Jahresschichten im Tiefeneis werden aus zweierlei Hinsicht erschwert. Einerseits fängt durch den hohen Druck das Eis an zu fließen, so daß die einzelnen Schichten sich vermischen können und Diffusionsprozesse zunehmen (Wolff, 1996), andererseits reicht die Auflösung der verwendeten Meßsysteme vielfach nicht aus, die extrem dünnen Jahresschichten bzw. die jahreszeitliche Variation in diesen Schichten analytisch auszuwerten. Mit der IC werden eine ganze Reihe von Anionen (z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) und Kationen (siehe Tabelle 5-1) gemessen, deren Werte Jahreszyklen und jahreszeitliche Variationen im Eiskern aufzeigen können. Für die Analyse werden ca. 4 ml benötigt. In den oberen Schichten des Eiskerns mit geringerer Dichte ( $0,3 - 0,35 \text{ kg m}^{-3}$ ) bedeutet dies, daß für das erforderliche Volumen ein Eiskernstück mit der Dimension  $1,25 \times 2 \times 5 \text{ cm}$  ( $\text{H}^{11} \times \text{B} \times \text{T}^{12}$ ) geschnitten werden muß (Göktas, 2001-B). Aus dem Eiskern wird also eine Probe von 1-2 cm entlang der Kernachse präpariert. Mit Zunahme der Dichte in tieferen Schichten können die Proben entsprechend dünner geschnitten werden. Mit einer Bandsäge werden Eisproben bis zu einer minimalen Dicke von 5 mm entlang der Kernachse präpariert. Für den GRIP-Eisbohrkern bedeutet dies, daß spätestens bei einer Eistiefe von ca. 2500 m (Jahresschicht nur noch 5 mm) keine einzelnen Jahresschichten mehr aufgelöst werden können.

Tabelle 5-1: Einige erhältliche Literaturwerte für die GRIP-Eiskernprobe.

Tiefe [m]	Alter <sup>13</sup>	Elementkonzentration [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] <sup>14</sup>				AR <sup>15</sup>	JSD <sup>16</sup>
		Na	K	Mg	Ca		
1102	6209	$5,93 \pm 2,12$	$0,89 \pm 0,25$	$1,61 \pm$	$8,83 \pm 5,62$	0,2517	14,27

<sup>11</sup> entlang der Kernachse (bedingt die Tiefenauflösung)

<sup>12</sup> senkrecht zur Kernachse

<sup>13</sup> Jahre vor 1950

<sup>14</sup> IC-Daten aus: The Greenland Summit Ice Cores CD-ROM (1997)

<sup>15</sup> Akkumulationsrate [ $\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ]

<sup>16</sup> Jahres-Schichtdicke [cm]

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

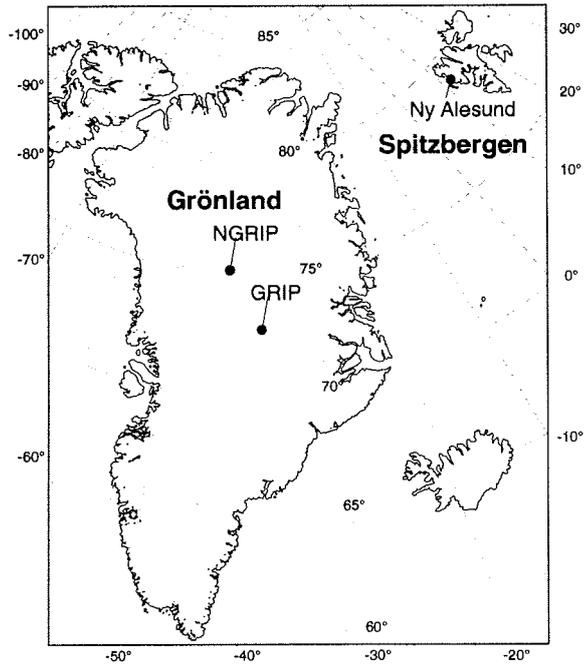


Abbildung 5-1: Bohrlokationen der hier untersuchten Proben.

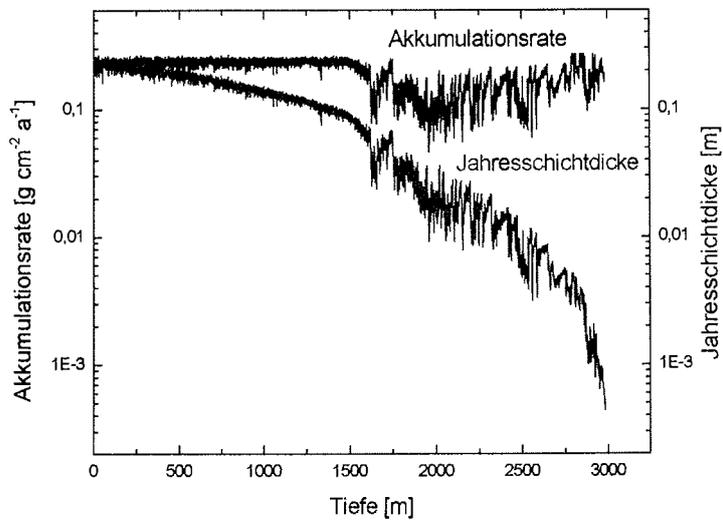


Abbildung 5-2: Verlauf von Akkumulationsrate und Jahresschichtdicke des GRIP- Eisbohrkerns mit Zunahme der Eistiefe. Daten aus: The Greenland Summit Ice Cores CD-ROM (1997).

### 5.1.2 NGRIP-Proben

Das Eis aus der interglazialen Eemzeit des GRIP-Eisbohrkerns ist durch die Topographie des Grundgesteins gestört. Diese Periode ist besonders interessant, da diese mit unserer laufenden Warmzeitperiode des Holozäns verglichen werden kann. Um eine detailliertere, weniger gestörte Aufnahme aus dieser Periode zu erhalten, wurde 1996 ein neues Tiefbohrprojekt (NGRIP, North-GRIP) auf Grönland gestartet. Der NGRIP-Eisbohrkern wurde weiter nördlich in der Mitte des grönländischen Festlandeises auf der Position 75,1° N, 42,3° W, ebenfalls auf einer Höhe von etwa 3000 m NN (über Meeresspiegel) gebohrt (Abbildung 5-1). Der Bohrvorgang startete 1996 und ist bis dato noch nicht abgeschlossen. Im August 2001 wurde eine Tiefe von 3000 m erreicht, in der das Eis mehr als 100000 Jahre alt ist. Ziel des Vorhabens ist auch hier das Erreichen des Grundgesteins in einer Bohrtiefe von ca. 3080 m. Für weitere Informationen zum NGRIP Bohrprojekt sei auf die Internet-Seiten der dänischen Universität in Kopenhagen verwiesen<sup>17</sup>.

Für die Elementanalyse mit LA-ICP-MS wurden 5 Proben aus unterschiedlichen Tiefen des NGRIP-Eisbohrkerns mit Hilfe der entwickelten Methode B (Tabelle 4-9) analysiert. Die Proben des NGRIP-Eisbohrkerns sollten unterschiedliche Elementgehalte aufweisen und wurden daher nach ihrem Staubgehalt ausgesucht, der durch Ruth (2001) für den Bereich von 1400-2950 m durch Laserstreuung bereits bestimmt wurde. Abbildung 5-3 zeigt die Partikelkonzentration des NGRIP-Eisbohrkerns für den genannten Tiefenbereich mit den eingezeichneten Regionen, aus denen Proben für die Elementanalyse entnommen wurden. Die Proben sind mit den Namen der jeweiligen Erdzeitalter-Intervalle, deren Zugehörigkeit sich durch die Datierung des Eisbohrkerns ergibt, gekennzeichnet. Eine offizielle Datierung von NGRIP und Zuordnung der Intervalle gibt es bis zum Abschluß dieser Arbeit noch nicht. Aber durch einen Vergleich der  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenmessungen mit den Werten aus dem GRIP-Eisbohrkern ist eine relative Datierung mit einem Fehler von  $\pm 100$ -200 Jahren möglich (Fischer, 2001). Bei Johnsen et al. (1992 und 1995) wird die Datierung des GRIP-Eisbohrkerns mit Hilfe von Isotopenmessungen sowie deren Interpretation beschrieben.

### 5.1.3 Grüner Eisberg

Das Phänomen des Auftretens von grün schimmernden Eisbergen in den südpolaren Gewässern konnte bisher nicht ausreichend geklärt werden. In einem interdisziplinär ausgelegten Projekt des Alfred-Wegener-Instituts forschen verschiedene Wissenschaftler an der Ursache der grünen Farbe. Erklärungsversuche gehen z.B. von einem hohen Gehalt einer Metallverbindung aus oder begründen den Farbeindruck durch Lichtbrechung. Vor allem letzteres ist ungewiß, da grüne Eisberge bei den unterschiedlichsten Lichtbedingungen und zusammen mit weißen und blauen Eisbergen gesichtet wurden. Neuere Spekulationen gehen von einem hohen Gehalt an Huminstoffen aus, die zur Färbung beitragen. Aber auch das konnte durch jüngste Untersuchungen von Bruchstücken grüner Eisberge widerlegt werden, da keine nennenswerten Konzentrationen organischer Verbindungen gefunden wurden. Die Proben von grünen Eisbergen, die völlig farblos erscheinen, enthalten feinverteilte Sedimenteinschlüsse, die für den Farbeffekt verantwortlich gemacht werden.

---

<sup>17</sup> <http://www.glaciology.gfy.ku.dk/ngrip/index.htm>

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Weiterführende Literatur zum Thema findet sich z.B. bei Dieckmann et al. (1987) oder im Internet<sup>18</sup> auf den Seiten des Alfred-Wegener-Instituts.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben (Fahrabschnitt ANT XVII/3; Weber, 2001) eines grünen Eisbergs aus der Bransfieldstraße (Antarktis, Position: 62,8°S 57,0°W) mit LA-ICP-MS und Lösungs-ICP-MS untersucht, um die qualitative und quantitative Zusammensetzung der teilweise mit bloßem Auge sichtbaren Sedimenteinschlüsse und deren inhomogene Verteilung innerhalb einer Probe zu analysieren. Dafür wurde eine Probe nach der Methode B mit LA-ICP-MS untersucht. Zwei weitere Bruchstücke wurden aufgetaut und mit dem MCN 6000 am ICP-MS gemessen. Eine der beiden Proben wurde nur mit HNO<sub>3</sub> angesäuert, um die löslichen Bestandteile der Sedimenteinschlüsse zu messen. Für die Analyse des Gesamtgehaltes, also auch der in Wasser/HNO<sub>3</sub> unlöslichen Bestandteile, wurde die zweite Probe mittels oxidativem Vollaufschluß vorbehandelt.

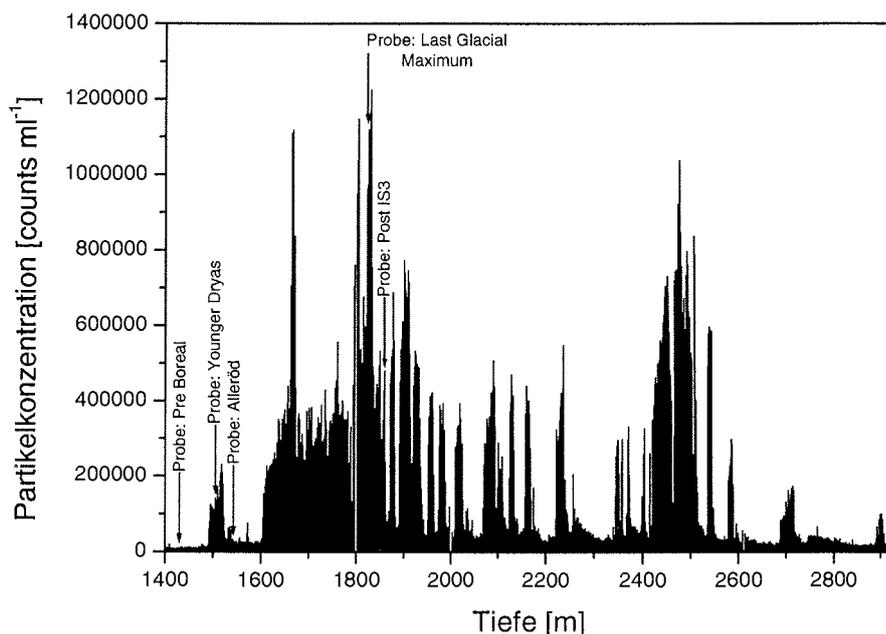


Abbildung 5-3: Auswahl der NGRIP-Proben nach deren Partikelkonzentrationen (Ruth, 2001)

### 5.1.4 Gletschereis von Spitzbergen

Während einer Expedition auf Spitzbergen im April 2000 bestand die Möglichkeit, einen in der Nähe von Ny Ålesund (Position: 78.9°N, 11.9°O, Abbildung 5-1) gelegenen Gletscher zu beproben. Dabei wurden mit Hilfe eines manuell und motorbetriebenen Eiskernbohrers mehrere Eisstücke aus bis zu 6 m Tiefe geholt. Der Gletscher ist ein sog. warmer Gletscher, d.h. er ist in Bewegung, und die Oberfläche schmilzt in den Sommermonaten an. Daher ist eine Jahresschichtung nicht gegeben und

<sup>18</sup> <http://e-net.awi-bremerhaven.de/Meereis/gruener-eisberg-d.html>

eine Beprobung mit dem Ziel, bis zu ein Meter lange, zusammenhängende Eisbohrkernstücke zu erhalten, nicht möglich. Es wurden nur Eisbruchstücke zu Tage gefördert, die bei der Probenvorbereitung für die Analyse mit LA-ICP-MS (Kapitel 5.2) in weitere kleinere Stücke zerfallen sind. Von einer Analyse mit der LA-ICP-MS mußte daher Abstand genommen werden.

Probenfragmente aus dem Gletscher wurden aber mit dem Kryo-REM untersucht, um eine Aussage über Gestalt, Größe und Zusammensetzung der im Eis eingeschlossenen Sediment- u. Aerosolpartikel machen zu können. Die Kryo-REM-Analyse dieser Probe wird zusammen mit der GRIP-Probe in Kapitel 5.4.2 behandelt.

### 5.2 Vorbereitung der Eisproben für die Analyse mit LA-ICP-MS

Vor der Analyse mit LA-ICP-MS müssen die realen Eisproben durch Zuschneiden an die Dimensionen der Probenkammer angepaßt werden. Die Probenkammer ist für Proben mit einer Länge von 8,5 cm und einer Breite von 5,5 cm ausgelegt. Die Probenhöhe sollte aufgrund der bereits diskutierten Problematik, daß der Laserstrahl sonst durch die Probe hindurchschießt, 1 cm nicht unterschreiten. Alle Arbeiten erfolgten in einem auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Eislabor unter einer Reinraumwerkbank (U.S.-Klasse 10). Die NGRIP-Proben stammen aus dem Eisbohrkernlager der dänischen Universität in Kopenhagen, dem Niels-Bohr-Institut für Astronomie, Physik und Geophysik und wurden standardmäßig in entsprechenden Isolierboxen in das Eislabor des Alfred-Wegener-Instituts zur weiteren Probenaufbereitung transportiert. Die Proben hatten vor der Probenvorbereitung eine Länge von 14,5 cm, eine Breite/Höhe von 3,5 cm und stammen aus dem mittleren Kernrandbereich.

In Abbildung 5-4 sind die einzelnen Schritte zur Probenvorbereitung schematisch dargestellt: Im ersten Schritt werden die Proben mittels einer Bandsäge auf das erforderliche Maß zugeschnitten. Dabei wird auf die Orientierung der Eisprobe zur Kernachse geachtet, um stets eine Zuordnung bezüglich der Seite mit dem jüngeren und der Seite mit dem älteren/tieferen Eis zu gewährleisten. Eine seitliche Markierung (Stern) zeigt die Richtung zu jüngerem Eis, also Eis aus einer geringeren Tiefe an. An beiden Seiten der Probe wurden Stücke abgesägt, um stets mit einer frischen, vom Bohrer nicht kontaminierten Eisfläche zu arbeiten. Die Probenhöhe wurde im ersten Schritt auf 1,5 cm zugeschnitten. Für die weitere Vorbehandlung und die spätere Analyse der Proben wurden diese mit wenigen Tropfen Milli-Q-Wasser auf Probenträger aus Teflon fixiert. Bei  $-30^{\circ}$  gefrieren die Tropfen sofort und dienen als guter "Klebstoff". Da die verwendete Bandsäge aus Edelstahl ist, ist natürlich auch hier die Gefahr einer Kontamination gegeben. Aus dem Grund und weil zudem die Ablation mit dem Laser eine möglichst ebene Eisoberfläche erfordert, wurden in einem zweiten Schritt mit einem Mikrotom weitere 0,4 cm der Probenoberfläche abgehobelt. Im letzten Schritt wurde die ebene Probenoberfläche unter einer Reinraumwerkbank dekontaminiert. Dazu wurden mit einem extra angefertigten Messer aus hochreinem Molybdän (Mo-Messer) zusätzlich 0,1 cm der Probenoberfläche abgekratzt. Die fertigen Proben haben nach den Vorbereitungsschritten eine Länge von 8,5 cm, eine Breite von 3,5 cm und eine Höhe von 1 cm. Die Proben wurden doppelt in PE-Flachbeutel verpackt und in einem Eislabor bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bis zur Analyse aufbewahrt.

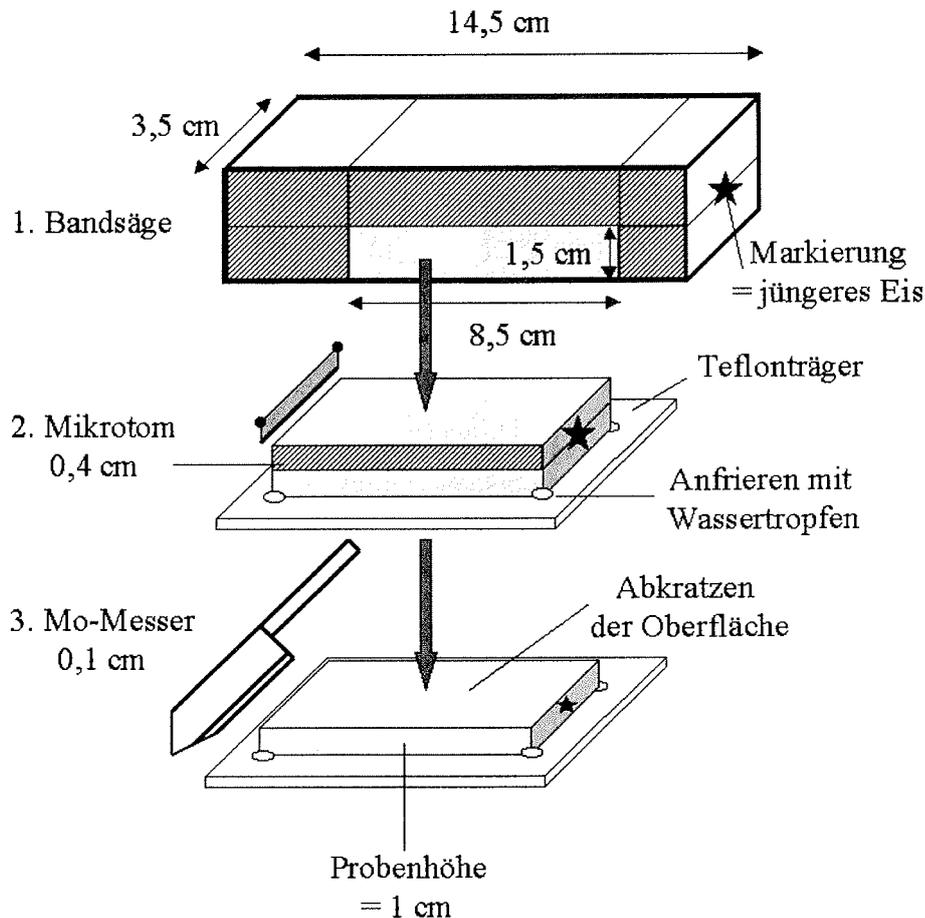


Abbildung 5-4: Die Vorbereitung der Eisbohrkernproben für die Elementanalyse mit LA-ICP-MS.

### 5.3 Vorbereitung für die Vergleichsmessung mit Lösungs-ICP-MS

Einer der großen Vorteile bei der Analyse der Eisproben mit LA-ICP-MS ist, daß die Proben nach dem Beschuß mit dem Laser nicht zerstört sind, sondern für andere Untersuchungen weiterhin zur Verfügung stehen. Es wird nur wenig Material von der Oberfläche ablatiert. Um einen Vergleich der erhaltenen Meßwerte zu ermöglichen, wurden die Elementgehalte der Eisproben zusätzlich mit "klassischer" Lösungsanalytik durch ICP-MS bestimmt. Nach der Analyse mit LA-ICP-MS wurden die realen Eisproben mit dem Mo-Messer entlang der Kernachse in zwei Hälften geschnitten. Die eine Hälfte der jeweiligen Proben wurde aufgetaut und mit 1 µl HNO<sub>3</sub> (60%ig, bidestilliert) pro 1 ml Probenvolumen versetzt. Mit der anderen Hälfte wurde ein oxidativer Vollaufschluß durchgeführt, um die in Wasser/HNO<sub>3</sub> unlöslichen

Bestandteile in Lösung zu bringen. Die vorbereiteten Proben wurden mit Hilfe des MCN 6000 als Probeneinführungssystem in das ICP-MS eingebracht und analysiert. Für den Betrieb des MCN 6000 wurden ein Zerstäuber (selbstansaugend) und eine Sprühkammer aus Teflon-PFA (Perfluoralkoxy Copolymer) verwendet. Die Probenansaugrate mit dem System betrug  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  im Vergleich zu  $1 \text{ mL min}^{-1}$  bei Verwendung eines CFN.

### 5.3.1 Durchführung eines oxidativen Vollaufschlusses

Die aufgeschmolzenen, unfiltrierten und mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Eisproben werden in vorgereinigte PTFE-Gefäße überführt und mit Hilfe eines Heizstrahlers auf ca. 5 ml eingengt. Danach erfolgt die Zugabe von 1 ml HF (suprapur, destilliert) und 0,5 ml  $\text{HClO}_4$  (suprapur). Die Gefäße werden mit einem Deckel verschlossen und über ein eingestelltes Programm bei verschiedenen Temperaturen gehalten: 1,5 h bei  $80^\circ\text{C}$ , 1,5 h bei  $160^\circ\text{C}$ , 1,5 h bei  $210\text{--}220^\circ\text{C}$ . Am Ende dieser Prozedur verbleiben ca. 0,5-1 ml Lösung im Gefäß. Diese werden in Probenröhrchen überführt und auf 5 ml aufgefüllt.

## 5.4 Analyse der GRIP-Probe nach der Methode A (Linienscan)

Die aus dem GRIP-Eisbohrkern zur Verfügung gestellte Eisprobe wurde mit der in der Tabelle 4-9 aufgelisteten Methode A analysiert. Es wurden zwei Linienscans auf der Probenoberfläche abgefahren. Dabei beinhaltet ein Linienscan immer das Vor- und Zurückfahren des Laserstrahls auf der gleichen Spur (in Wirklichkeit bewegt sich nicht der Laser, sondern die Probenkammer, vgl. Kapitel 4.1). In der Abbildung 5-5 ist im oberen Teil das eingestellte Raster eingezeichnet. Bei 0 mm startet der Laserbeschuß. Bei 60 mm ist der Wendepunkt und die Strecke wird auf der selben Spur zurückgefahren. Die Prozedur wird im zweiten Linienscan wiederholt, wobei nochmals die selbe Linie vor- u. zurückgefahren wird. Mit der Methode A wird alle 2,7 mm ein Meßwert vom ELAN 6000 ausgegeben. Dies entspricht der mit diesen Einstellungen möglichen Ortsauflösung auf der Probenoberfläche. Auf der Ordinate ist die gefundene Elementkonzentration [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] im Eis aufgetragen. Auf der Abszisse ist der Ort des jeweiligen Meßwertes mit der Probenlänge [mm] angegeben. Der vertikale schwarze Balken bei Probenlänge = 60 mm markiert den Wendepunkt des Linienscans. Die Elementsignatur sollte sich theoretisch beim Zurücklaufen der Linienspur spiegelverkehrt ab dem Balken wiederholen. Im oberen Diagramm sind die Elementsignaturen für Al, Mg und Pb abgebildet. Die fetter gedruckten Linien stellen den ersten Linienscan (Scan\_1) dar. Die dünneren Linien zeigen den Verlauf für den zweiten Linienscan (Scan\_2). Die untere Grafik enthält die Signaturen für Na, Cd und Zn. Für eine bessere Übersicht wurden die Konzentrationen für Zn mit dem Faktor 10 multipliziert.

### 5.4.1 Beobachtungen und Diskussion

Die nach zwei Linienscans mit dem Laser erzeugte Spur auf der Oberfläche der GRIP-Probe hat eine Breite von  $750 \mu\text{m}$  und eine Länge von 60 mm. Die erzeugte Kraterspur hat eine ungefähre Tiefe von  $1000 \mu\text{m}$  in das Innere der Probe. Damit unterscheiden sich die Werte nicht wesentlich von denen der künstlich hergestellten Eisstandards. Es bleibt allerdings unklar, inwieweit sich die Dichteunterschiede zwischen einer Tiefenprobe und einem im Labor unter Normaldruck hergestellten Eisstandard bemerkbar machen.

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

---

Die erhaltenen Elementsignaturen in Abbildung 5-5 zeigen teilweise deutliche Variationen der Elementkonzentrationen zwischen den einzelnen Meßpunkten, die einen Abstand von 2,7 mm auf der Probenoberfläche haben. Diese zeigen die durch die zeitliche Variation der Deposition entstandene, natürliche inhomogene Verteilung im Eis eingeschlossener Partikel bzw. der an den Korngrenzen der Eiskristalle positionierten Verunreinigungen an. Nur in einigen Fällen wird eine ähnliche Signatur beim Zurückfahren der Linie bzw. beim zweiten Linienscan wiedergefunden. Die Signatur von Al zeigt z.B. im Vorlauf (0-60 mm) des ersten und zweiten Linienscans einen leicht ansteigenden Verlauf. Beim Rücklauf (60-0 mm) fällt die Elementkonzentration wieder leicht ab. Markant sind die beiden Al-Peaks, die spiegelbildlich in der Nähe des Umkehrpunktes gefunden wurden. Hier wurde vom Laser anscheinend direkt ein Partikel mit einem hohen Al-Gehalt getroffen und verdampft (Mineralstaub). Einen derartigen Peak auf gleichen Positionen zeigt, wenn auch mit leichtem Versatz, der Verlauf von Cd. Nach 35 mm wird beim Vorlauf und nach 30 mm beim Rücklauf ein deutlicher Cd-Peak gefunden, der auch beim zweiten Linienscan in abgeschwächter Form, allerdings auf den gleichen Positionen wiedergefunden wird. Allgemein gilt, daß der Rücklauf eines Linienscans etwas geringere Elementkonzentrationen findet und die Wiederfindung der Signatur aus dem Vorlauf größtenteils unbefriedigend ist. Das ist dadurch zu erklären, daß die Spur bereits abgefahren wurde und somit der Fokus des Lasers nicht mehr genau auf der Probenoberfläche liegt.

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

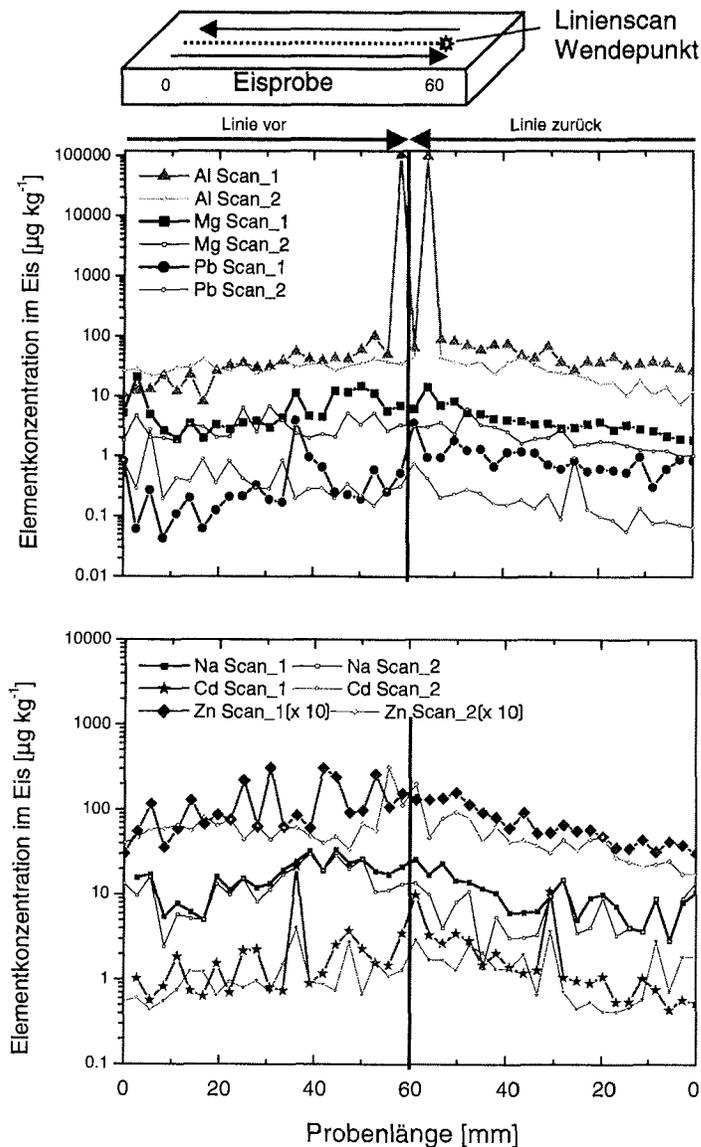


Abbildung 5-5: Analyse der GRIP-Probe mit einem Linienscan (Methode A). Die selbe Linie wird insgesamt viermal abgefahren (2x vor und 2x zurück, Wendepunkt ist jeweils nach 60 mm). Die Ortsauflösung beträgt 2,7 mm.

Deutlicher wird dieser Effekt beim Durchlauf des zweiten Linienscans auf der selben Spur. Hier werden im Vergleich zum ersten Linienscan geringere Elementkonzentrationen gefunden. Die Wiederfindung der Signatur zwischen dem ersten und zweiten Linienscan ist mit einigen Ausnahmen ebenfalls nicht gegeben. Die Gründe für das mit Ausnahmen mangelhafte Wiederfinden der Elementsignaturen zwischen Vor- u.

Rücklauf bzw. 1. u. 2. Linienscan bei der Analyse nach der Methode A könnten folgende sein: Zum einen werden vorhandene, im Eis eingeschlossene Partikel schon nach dem ersten "Überfahren" durch den Laserstrahl verdampft und können beim zweiten Durchgang nicht mehr beobachtet werden. Das zeigt z.B. die Signatur von Zn. Während im Vorlauf deutliche Schwankungen zwischen einzelnen Meßpunkten auftreten, zeigt der Rücklauf einen relativ gleichmäßigen Verlauf. Zum anderen erfolgt die Zuordnung des Meßwertes zur Probenposition relativ über die Meßzeit. Es dauert ca. 20 s, bis die ablatierte Probenmenge durch den Transportschlauch transportiert und vom ELAN ausgewertet wurde. Hier macht sich vermutlich eine zunehmende Signaldispersion bemerkbar, die von der Probenkammergröße und der Transportschlauchlänge abhängig ist. Hier wäre für eine genauere Zuordnung des Analytsignals zur Probenposition eine kleiner dimensionierte Kammer bzw. ein geringerer Probenkammer-ICP-Abstand wünschenswert. Eine Korrelation zwischen einzelnen Linienscans ist daher schwierig. Eine Ausnahme ist der Verlauf von Na Scan\_1 und Na Scan\_2. Hier wurde anscheinend beim Vorlauf der Linien die gleiche Signatur gefunden. Der Rücklauf der beiden Linienscans ist aber wieder uneinheitlicher.

Tabelle 5-2 enthält die Mittelwerte der beiden Linienscans mit Daten für den jeweiligen Vor- und Rücklauf. Hier wird noch mal rechnerisch bestätigt, daß jedes weitere Abfahren der selben Laserspür aufgrund der fortschreitenden Defokussierung zu einem Signalverlust und somit zu geringeren Konzentrationen führt (Abbildung 4-22). Die Mittelwerte für die GRIP-Probe wurden gebildet, um einen Vergleich mit Literaturdaten und den Vergleichsmessungen mit der Lösungs-ICP-MS zu ermöglichen (Tabelle 5-3). Es muß dabei beachtet werden, daß die Mittelwerte (LA-ICP-MS-Linienscan) aufgrund der natürlichen Inhomogenität der Eisprobe hohe Standardabweichungen aufweisen können. Bei der analysierten GRIP-Probe liegt die relative Standardabweichung je nach Element zwischen 30 und 50 % (Mittelwert über den Linienscan). Die relative Standardabweichung der Einzelmessungen (alle 2,7 mm ein Meßwert) liegt bei 3-5 %. Durch die Analyse der Eisproben mit LA-ICP-MS erhält man eine Information über den Gesamtgehalt, also der löslichen und unlöslichen Bestandteile der jeweiligen Elemente in der Probe. Der Laserstrahl ablatiert, wie gezeigt, Partikel und das umliegende Eis. Das entstehende Probenaerosol enthält damit in Wasser unlösliche als auch lösliche Komponenten. Mit der klassischen Lösungs-ICP-MS wurde der in  $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$  ( $\text{HNO}_3/\text{ICP-MS}$ , s. Spaltenkopf in Tabelle 5-3) eluierbare Anteil sowie der Gesamtgehalt der Probe nach Durchführung eines oxidativen Vollaufschlusses ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , vgl. Kapitel 5.3.1) (Aufschluß/ICP-MS) bestimmt. Die relativen Standardabweichungen der analysierten Lösung liegen je nach Element bei 1-3 % (Dreifachbestimmung). Die in Tabelle 5-3 angegebenen Literaturwerte (GRIP Literaturdaten) (Hong et al., 1996-B) sind Mittelwerte für die Elemente Al, Zn, Cd und Pb aus Eiskernproben (GRIP) für den Tiefenbereich 1340-1750 m (Alter ca. 8250-14165 Jahre) und können daher nur bedingt für einen Vergleich herangezogen werden. Die Autoren bestimmten den Gehalt der Schwermetalle in Proben aus dem inneren Bereich des Eisbohrkerns nach Abschmelzen der äußeren vom Bohrer kontaminierten Randbereiche. Nach diesen Dekontaminationsschritten wurde der in  $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ -lösliche Anteil der Proben mit GFAAS analysiert. Literaturdaten über Schwermetallkonzentrationen mit einer genaueren Übereinstimmung des Tiefenbereiches der hier analysierten Probe sind nicht verfügbar. Die angegebenen Standardabweichungen ergeben sich aus der Mittelwertbildung von Einzelmeßwerten über den genannten Zeitraum und liegen zwischen 20 % (Cd) und 90 % (Al). Die relativen Standardabweichungen der Einzelmeßwerte (Analysen mit GFAAS) werden mit  $\pm 10$  %

angegeben. Die Literaturwerte für die Elemente Na, Mg, K und Ca wurden durch Analyse von Eisproben aus gleicher Tiefe mit IC erhalten und waren der Greenland Summit Ice Cores CD-ROM (1997) entnommen. Mit der IC können nur die löslichen Komponenten einer Probe ermittelt werden. Nach dem Aufschmelzen der Probe müssen diese gegebenenfalls filtriert werden, da unlösliche Bestandteile die empfindliche IC-Säule verunreinigen und verstopfen würden. Die Proben werden ohne Zusatz von Säure mit einem Eluenten über eine Säule geführt, auf der die Trennung der Ionen erfolgt. Die Ionen gelangen zu unterschiedlichen Zeitpunkten an einen Leitfähigkeitsdetektor, an dem der Nachweis erfolgt (Skoog und Leary, 1996). Aufgrund der Tatsache, daß die IC nur die löslichen Bestandteile einer Probe quantitativ erfassen kann, sollten die mit der LA-ICP-MS gefundenen Werte allgemein höher sein. Dabei muß berücksichtigt werden, daß Ionen aus Seesalz-Komponenten, wie z.B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , eher vollständig in Lösung anzutreffen (leichtlösliche Salze) sind als z.B.  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Mineralstaub (schwerlösliche Salze). Theoretisch wird also eine bessere Übereinstimmung für Na, K, und Mg für die Daten aus IC und LA-ICP-MS erwartet als für Ca. Für dieses sollten die LA-ICP-MS-Werte deutlich höher liegen. Die Auswertung der NGRIP-Proben mit Hilfe der IC ist begrenzt auf die Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , und  $\text{Ca}^{2+}$  und schränkt damit den Vergleich der mit LA-ICP-MS erhaltenen Daten ein. Verschiedene Faktoren beeinflussen die Präzision der durchgeführten Analysen. Für die Messungen mit der Ionenchromatographie wird allgemein ein Wert von 10 % für die relative Standardabweichung angegeben (Siggaard-Andersen, 2001). Standardabweichungen durch Kontaminationen während der Probenvorbereitung und durch das Injektionsvolumen werden mit  $< 2\%$  angegeben. Weitere Ungenauigkeiten können durch die verwendete Kalibrierlösung und/oder der angewandten Quantifizierungsmethode entstehen. Für Probenkonzentrationen am oberen bzw. unteren Ende des Gültigkeitsbereiches der Kalibriergeraden ist die verwendete Methode am ungenauesten. Für mittlere Ionenkonzentrationen hat die verwendete Kalibrierlösung selbst den größten Einfluß auf die Präzision des erhaltenen Meßwertes. Die für die IC verwendete Kalibrierlösung bedingt eine relative Standardabweichung von ca. 5 %.

Ein Vergleich der Konzentration der Seesalztracer Na und Mg mit den IC-Literaturdaten aus Tabelle 5-3 zeigt, daß im Mittel mit der LA-ICP-MS (Methode A) ein um den Faktor 2 höherer Wert gefunden wird. Die Vergleichswerte aus der ICP-MS-Lösungsanalytik decken sich in der Regel mit den Mittelwerten aus der Analyse mit LA-ICP-MS. Die Konzentrationen des in  $\text{HNO}_3$  eluierbaren Anteils der Probe sind wie erwartet kleiner als die gemessenen Aufschlußlösungen, in denen der Gesamtgehalt wiedergegeben wird. Die beste Übereinstimmung wird beim Element Al erhalten. Die Al-Konzentration aus der Analyse mit LA-ICP-MS ( $35,03 \pm 10,38 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) wird ebenfalls in der Aufschlußlösung wiedergefunden ( $36,81 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Beide Werte geben den Gesamtgehalt an. Die zur Verfügung stehenden Literaturdaten für die Schwermetalle geben nur den in  $\text{HNO}_3$  löslichen Anteil an und können daher eher mit den Daten des mit ICP-MS analysierten  $\text{HNO}_3$  eluierbaren Anteils verglichen werden. Auch hier zeigt Al die beste Übereinstimmung der Daten mit Rücksichtnahme auf die weiter oben im Text beschriebene kritische Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten. Der in  $\text{HNO}_3$  eluierbare Anteil beträgt  $17,72 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{HNO}_3/\text{ICP-MS}$ ), der Literaturwert für Al liegt bei  $16,40 \pm 15,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Der Vergleich der Elementkonzentrationen von Pb, Zn und Cd mit den Literaturdaten zeigt eine sehr große Diskrepanz, die nicht allein durch die fehlende Übereinstimmung des Tiefenbereiches bzw. des Alters der Proben erklärt werden kann. Die in dieser Arbeit analysierte GRIP-Probe zeigt einen um den Faktor 300 höheren Wert für Pb, Faktor 200 höher für Zn und sogar einen um den

Faktor 4000 höheren Wert für Cd gegenüber den Literaturwerten. Selbst rezente, durch anthropogene Emissionen verunreinigte Schnee- und Eisproben aus Grönland oder Spitzbergen zeigen keine derart hohen Konzentrationen für die hier diskutierten Elemente. Alle Proben wurden mit größter Sorgfalt und unter Beachtung aller Regeln der Ultrapurenanalyse vorbehandelt und analysiert. Trotzdem kann natürlich eine Kontamination an verschiedenen Stellen der Probenvorbereitung nicht ausgeschlossen werden. Kritisch ist zum einen das Sägen mit der Bandsäge und dem Mikrotom, zum anderen das Messen in der aus Kupfer bestehenden Probenkammer. Die angefertigten Prozedurblanks zeigen aber, daß nach dem Abschaben der Oberfläche mit dem Mo-Messer keine wesentliche Kontamination mehr vorhanden ist, und während der Analyse nur ein leicht erhöhter, vernachlässigbarer Wert von Cu in den Meßwerten zu finden ist. Weitere Nachforschungen haben ergeben, daß entgegen der ursprünglichen Annahme, die Probe sei aus dem mittleren kernnahen Bereich, die verwendete Probe leider aus dem durch den Bohrer kontaminierten Randbereich stammt. Das in Abbildung 4-15 gezeigte Kontaminationsprofil eines Bohrkerns aus der Antarktis veranschaulicht, daß es im Randbereich für das Element Pb durchaus zu einer Erhöhung der Konzentration um den Faktor 500 kommen kann. Da auch Na und Mg derartige Profile zeigen, stellt sich die Frage, warum sich dann die Konzentrationen dieser Elemente mit den Literaturdaten einigermaßen decken. Dieses deutet eher wieder auf eine Kontamination während der Probenvorbereitung durch Spuren von Pb, Cd und Zn hin. Für viele Elemente (Na, Mg, Zn) scheint der in der analysierten Lösung, insbesondere der in der Aufschlußlösung gefundene Wert zu hoch zu sein. Die Probenvorbereitung für die Analyse der bereits mit dem Laser untersuchten Eisproben ist durch eine erhöhte Kontaminationsgefahr mit großen Fehlern behaftet:

1. Beim Einsetzen und Entfernen der Eisprobe aus der Kryo-Probenkammer ist diese für kurze Zeit ungeschützt der Laborluft ausgesetzt (kein Reinraum).
2. Die Eisprobe wird mit einem Mo-Messer im Eislabor in zwei Hälften aufgeteilt.
3. Die Eisproben werden in vorgereinigten Sarstedt-Röhrchen aufgeschmolzen (Reinraum).
4. Danach erfolgt die Zugabe von  $\text{HNO}_3$  (bidestilliert) bzw. anderen Aufschlußchemikalien für die Durchführung des oxidativen Vollaufschlusses.

Jeder dieser Schritte bringt eine Kontaminationsgefahr mit sich. Während die LA-ICP-MS-Meßwerte nur die unter 1. aufgeführte Kontaminationsgefahr beinhalten, addieren sich die Fehler bei den aufgeschmolzenen Proben durch die weiteren Probenvorbereitungsschritte. Den stärksten Anteil an der Kontamination tragen vermutlich die unter 2. und 4. aufgeführten Schritte. Während der Laser nur die kontaminationsfreie Oberfläche des Eises beprobt, so wurde für die Lösungs-ICP-MS die gesamte Probe verwendet. Damit wurden auch die Probenteile verwendet, die bei der Probenvorbereitung für die LA-ICP-MS mit anderen, eventuell verunreinigten Gegenständen in Berührung gekommen sind (Tisch, Teflon-Träger, Wasser zum Anfrieren der Probe etc.).

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5-2: Mittelwerte aus den Linienscans der GRIP-Probe (Methode A). Je öfter die Linie abgefahren wird, desto geringer werden die Werte.

GRIP-Probe	Al <sup>19</sup>	Mg	Pb	Cd	Zn	Na
Scan 1_vor [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	33.60	6.41	0.43	2.38	12.27	16.22
Scan 1_rück [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	49.68	4.35	0.99	2.22	7.20	10.43
Scan 2_vor [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	31.52	3.23	0.50	1.14	7.04	14.20
Scan 2_rück [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	25.32	2.23	0.35	1.47	4.93	6.81
Mittelwert über 4 Linien [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	35.03	4.05	0.57	1.80	7.86	11.92
SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	$\pm 10.38$	$\pm 1.79$	$\pm 0.29$	$\pm 0.52$	$\pm 2.70$	$\pm 3.60$
RSD [%]	30	44	51	29	34	30

Tabelle 5-3: Vergleich der LA-ICP-MS-Meßwerte für die Probe GRIP\_2004-5 (1102 m, 6124 Jahre) mit den Werten aus der Lösungs-ICP-MS und Literaturdaten.

Element	LA-ICP-MS Linienscan [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	Aufschluß/ICP-MS [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	GRIP Literaturdaten <sup>20</sup> [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
Na	11,92 $\pm$ 3,60	16,22	93,49	5,93
Mg	4,05 $\pm$ 1,75	4,17	27,18	1,61
Al	35,03 $\pm$ 10,38	17,72	36,81	16,40 $\pm$ 15,07
K			49,39	0,89
Ca		12,69	36,63	8,83
Fe		10,49	37,74	
Zn	7,86 $\pm$ 2,700	6,82	31,63	0,033 $\pm$ 0,013
Cd	1,80 $\pm$ 0,52		0,12	0,001 $\pm$ 0,0002
Pb	0,570 $\pm$ 0,29	0,14	1,94	0,002 $\pm$ 0,001

Auch wenn gezeigt werden konnte, daß Elementsignaturen mit der Meßmethode A durch LA-ICP-MS ermittelt werden können (Al, Na, Cd), so wurde auch festgestellt, daß dies für einige Elemente (Pb, Zn) nicht der Fall ist. Eventuell hängt das damit zusammen, daß einige Elemente eher an Partikel gebunden sind als andere. Ist das Partikel beim ersten Durchgang verdampft, wird beim zweiten Durchgang für dieses Element eine andere Signatur gefunden. Ein Vergleich der Elementsignaturen durch wiederholtes Messen ein- und derselben Laserspür ist daher sehr schwierig. Die Ortsauflösung wird mit 2,7 mm bei Verwendung der Methode A angegeben. Der Laser liefert aber viel schneller transiente Signale von der Eisprobe, dessen Auflösung nur durch den Einschußkrater (ca. 750  $\mu\text{m}$ ) begrenzt ist. Limitierender Faktor bei der Ortsauflösung ist also in dem Fall der Methode A die Integrationszeit des Quadrupol-Massenspektrometers. Diese kann bei Reduzierung der Isotopenanzahl zwar verkürzt werden, dabei büßt man aber den großen Vorteil ein, der die Multielementanalyse mit sich bringt. Eine Erhöhung der Auflösung bis in den Bereich der Kratergröße bei gleichzeitiger maximaler Anzahl von Isotopen bringt nur die Verwendung eines ICP-TOFMS mit sich (vgl. Kapitel 6). Ein Vergleich einiger Schwermetallkonzentrationen mit den nur spärlich vorhandenen Literaturwerten aus einem anderen Tiefenbereich hat eine große Diskrepanz für die Elemente Pb, Cd und Zn aufgetan. Wenn dies durch eine Kontamination während des Bohrprozesses erklärt werden soll, muß die Frage offen bleiben, warum z.B. Na und Mg relativ gut mit den Literaturwerten übereinstimmen.

<sup>19</sup> Mittelwerte wurden ohne die beiden Peaks gebildet

<sup>20</sup> Na, Mg, K, Ca mit IC (Standardabweichung  $\pm 10\%$ ) aus The Greenland Summit Ice Cores CD-ROM (1997); Al, Zn, Cd, Pb mit GFAAS aus Hong et al. (1996)

### 5.4.2 Untersuchung der GRIP- und der Spitzbergen-Probe mit Kryo-REM

Probenfragmente der GRIP-Eiskernprobe und einer Gletschereisprobe von Spitzbergen (vgl. Kapitel 5.1.4) wurden mit der in Kapitel 3.4 vorgestellten Kryo-REM-Technik untersucht. Die Probenvorbereitung für die Untersuchungen ist dem Kapitel 4.4.5.1 zu entnehmen mit dem Unterschied, daß die Proben nicht wie bei den Eisstandards vorher mit Laserstrahlen beschossen wurden. Mit der Untersuchung der natürlichen Eisproben sollte die Gestalt, Größe und Zusammensetzung (mittels EPMA) der in einer Eiskernprobe eingeschlossenen Aerosolpartikel bewertet werden.

#### Position von Verunreinigungen im Eis:

Es gibt bisher erst wenige Publikationen, die sich mit dem Thema beschäftigen, wie Verunreinigungen durch Deposition von terrestrischem Staub oder Seesalz im Eis vorliegen und wo die Partikel im Eis positioniert sind. Eine Arbeit von Wolff (1996) beschäftigt sich mit der Position, der Bewegung und den Reaktionen von Verunreinigungen in festem Eis. Seine Untersuchungen ergaben, daß die Verunreinigungen (Moleküle, Ionen) als aggregierte Mikropartikel (die unlöslich oder löslich, jedoch noch nicht im Eis aufgelöst sein müssen) oder aber dispergiert im Eisgitter vorliegen können. Damit eine Spezies ohne Spannung in das Eisgitter eingebunden werden kann, muß diese die richtige Form und Größe haben. Die Spezies, die sicher in das Eisgitter passen, sind  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Diese können anstatt eines Wassermoleküls mit einem zusätzlichen oder einem fehlenden H-Atom in das Gitter eingebaut werden. Sie erzeugen damit Ionisationsdefekte und normalerweise auch sog. Bjerrum D- und L-Defekte (2 oder ein H-Atom an einer Bindung). Die einzigen anderen Spezies, von denen sicher bekannt ist, daß diese in das Gitter eingebaut werden können, sind  $\text{F}^-$  (oder HF),  $\text{Cl}^-$  (oder HCl) und  $\text{NH}_3$ . Die ersten beiden ersetzen jeweils ein O-Atom und hinterlassen damit ein oder mehrere L-Defekte im Eis, während  $\text{NH}_3$  einen D-Defekt verursacht. Weder komplexere Anionen wie  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ , noch das im Vergleich zum H-Atom wesentlich größere  $\text{Na}^+$ -Ion können vernünftig in das Gitter eingebaut werden. Untersuchungen von Mulvaney et al. (1988) an natürlichen polaren Eisproben mit Kryo-REM und EPMA (ähnlich dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät) haben ergeben, daß speziell Schwefel an den Korngrenzen und besonders an sog. "Triple Junctions" (Punkt an dem drei Korngrenzen anliegen) positioniert ist. Wolff kommt zu dem Schluß, daß große Ionen wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder organische Anionen nicht in das Gitter eingebunden werden, sondern an den Korngrenzen der Eiskristalle positioniert sind. Es gibt bisher keinen experimentellen Beweis dafür, ob Metallkationen aggregiert als Mikropartikel an den Korngrenzen auftreten. Es wird aber erwartet, daß diese ebenfalls aus dem Eisgitter ausgeschlossen sind.

Abbildung 5-6 zeigt eine Kryo-REM-Aufnahme der in dieser Arbeit untersuchten GRIP-Eiskernprobe mit 900facher Vergrößerung. Die durch Dichteunterschiede hervorgehobenen, helleren Stellen werden als Korngrenzen gedeutet. Es konnte beobachtet werden, daß Partikel, die als weiße Flecken auf dem Bild zu sehen sind, hauptsächlich an den Bereichen der Korngrenzen positioniert sind. Sie haben eine Größe von ca. 2-4  $\mu\text{m}$ . Eine Analyse der im Bild gekennzeichneten Partikel durch EPMA ergab die in Tabelle 5-4 zusammengefaßten Spektren. In der Abbildung A-11 im Anhang A (Seite 157) wird ein derartiges Spektrum gezeigt, wie es vom EDAX-Gerät ausgegeben wird. Die Peakhöhen geben nur eine halbquantitative Aussage über die Hauptkomponenten des jeweiligen Partikels, da die Empfindlichkeit der EPMA nur gering (im %-Bereich) ist und keine Kalibration durchgeführt wurde. Elemente mit

gleicher Peakhöhe (hoher Peak = hoch, mittlerer Peak = mittel, kleiner Peak = niedrig) wurden tabellarisch zusammengefaßt. Partikel 1961\_A zeigt einen hohen Gehalt an Si und O und wird daher als  $\text{SiO}_2$  gedeutet. Nebenbestandteile wie Al und Fe lassen ebenfalls auf Mineralstaub schließen. Der Partikel 1961\_B zeigt neben O einen großen Anteil an Fe. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Eisenoxid mit ebenfalls terrestrischer Herkunft. Der Partikel 1961\_C enthält deutliche Anteile von Ca und S mit mittlerer Peakhöhe und einen hohen O-Peak. Bei dem Partikel handelt es sich vermutlich um  $\text{CaSO}_4$  durch Mineralstaub-Eintrag.

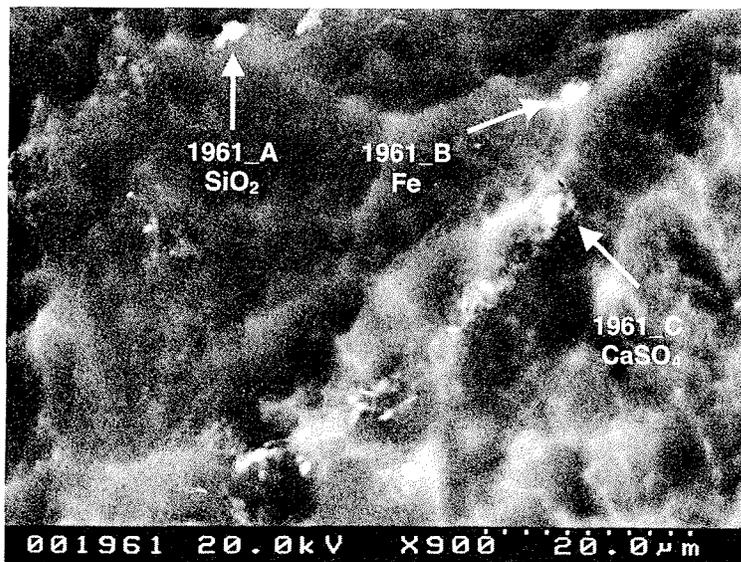


Abbildung 5-6: 900fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des GRIP-Eisbohrkerns. Die gefundenen Partikel sind vornehmlich an den Korngrenzen orientiert.

Tabelle 5-4: EPMA-Spektren für die in Abbildung 5-6 markierten Partikelablagerungen.

EPMA-Spektrum Partikelbezeichnung	Peakhöhe			Partikelgröße [µm]
	hoch	mittel	niedrig	
1961_A	O, Si	Al, C, K	Mg, Fe	2,4
1961_B	O	Fe, C	Al, Si, K	2,4
1961_C	O, C	Ca, S	Si, Al, K, Fe	4

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 5-7 zeigt relativ große Partikel, deren Analyse hohe Anteile an Si ergab (eventuell Mineralstaub ?). Partikel 1963\_A hat eine für Mineralstaub ungewöhnliche stabförmige Gestalt mit einer Länge von 195  $\mu\text{m}$ , die eher auf einen durch Kontamination eingebrachten Partikel schließen läßt. 1963\_B ist wieder eindeutig  $\text{SiO}_2$  mit einer Partikelgröße von 61  $\mu\text{m}$ .

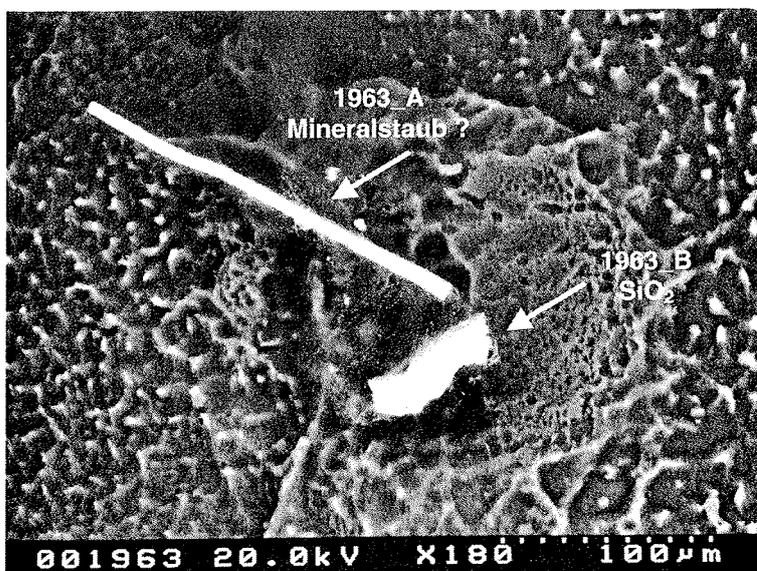


Abbildung 5-7: 180fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des GRIP-Eisbohrkerns.

Tabelle 5-5: EPMA-Spektren für die in Abbildung 5-7 markierten Partikelablagerungen.

EPMA-Spektrum Partikelbezeichnung	Peakhöhe			Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]
	hoch	mittel	niedrig	
1963_A	Si	O, Al, Ca	Mg, Fe, K, S, C	195 (?)
1963_B	Si	O	-	61

Abbildung 5-8 verdeutlicht, daß auch größere Partikel an den Korngrenzen zu finden sind. 1964\_A enthält ungewöhnlich viele Elemente (sogar Ti und Cr sind mit niedrigen Peaks vertreten). 1964\_B ist vermutlich eine organische Komponente mit hohen Anteilen von C und O.

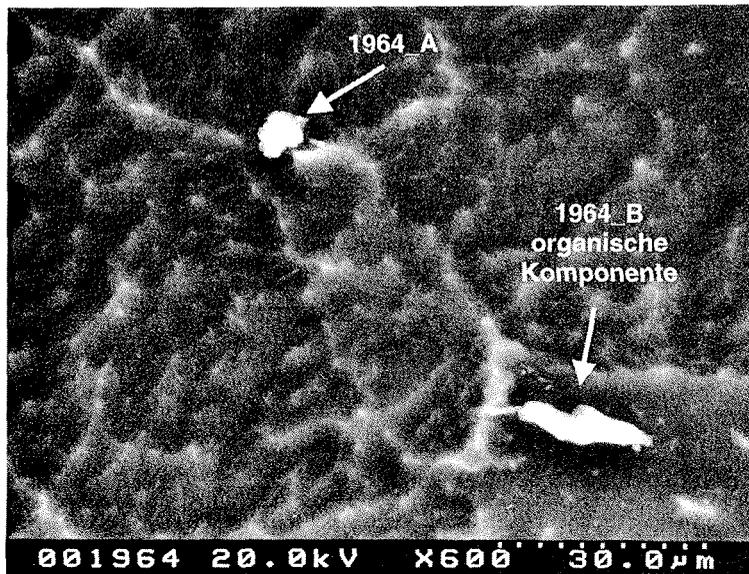


Abbildung 5-8: 600fache Vergrößerung von Eis aus 1102 m Tiefe des GRIP-Eisbohrkerns.

Tabelle 5-6: EPMA-Spektren für die in Abbildung 5-8 markierten Partikelablagerungen.

EPMA-Spektrum Partikelbezeichnung	Peakhöhe			Partikelgröße [µm]
	hoch	mittel	niedrig	
1964_A	O, Si, C	Al	S, Cl, Na, Mg, Ca, Ti, Fe, Cr	7
1964_B	O, C	-	S, Ca, Al, Na	20

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Partikel 1965\_A in der Abbildung 5-9 ist ungewöhnlich rund. Derart runde Schmelzkugeln in dem Größenbereich (3  $\mu\text{m}$ ) sind normalerweise in deponierten Aerosolen zu finden, die aus Emissionen von Hochtemperaturprozessen stammen. Da die Eisprobe über 6000 Jahre alt ist und die Menschheit sich zu diesem Zeitpunkt noch in der Steinzeit befand, kommt dieser Ursprung sicherlich nicht in Frage. Eine andere Quelle stellen Mikrometeoriten dar. Die Aussage, daß es sich bei diesem Fund um einen Mikrometeoriten handeln könnte, ist rein spekulativ und wird ohne weiteren experimentellen Beweis gemacht. Fakt ist, daß immer wieder Mikrometeoriten auf Eisschilden gefunden werden und diese anscheinend nicht selten sind. Die EPMA zeigte Peaks für O, Fe, Cr, Al und Ni (in abnehmender Reihenfolge); Elemente, die durchaus in Mikrometeoriten vorkommen.

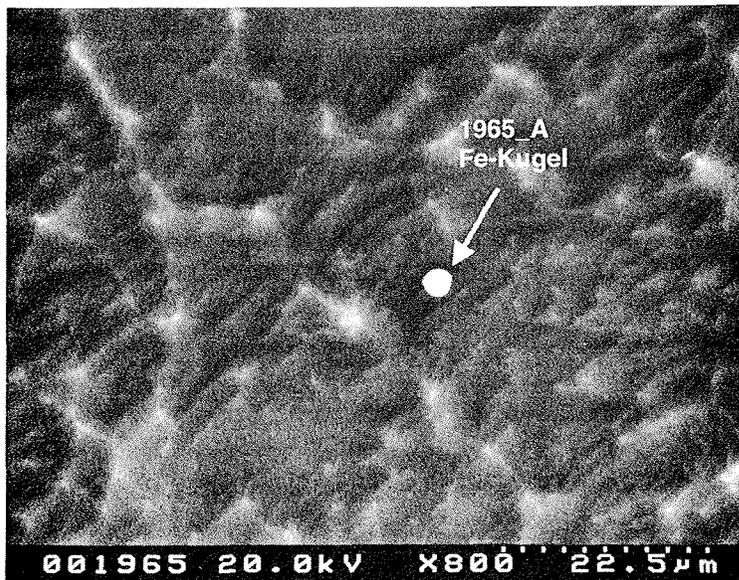


Abbildung 5-9: Kleines sphärisches Fe-Partikel in einer GRIP-Probe – Ein Mikrometeorit ?

Tabelle 5-7: EPMA-Spektren für die in Abbildung 5-9 markierten Partikelablagerungen.

EPMA-Spektrum Partikelbezeichnung	Peakhöhe			Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]
	hoch	mittel	niedrig	
1965_A	O	Fe	Cr, Al, Ni	3

Abbildung 5-10 zeigt die REM-Aufnahme einer Probe eines "warmen" Gletschers aus Spitzbergen (vgl. Kapitel 5.1.4). Das dazugehörige EPMA-Spektrum ist in Tabelle 5-8 aufgeführt. Bei den gekennzeichneten Partikeln 2019\_A und 2019\_B handelt es sich vermutlich um Mineralstaubpartikel. Die EPMA-Analyse zeigt Al als Hauptbestandteil an. Auf Spitzbergen gibt es Kohlevorkommen und in einigen Teilen der Inselgruppe wird nach wie vor Kohlebergbau betrieben. Durch Gesteinsabrieb bei Wanderungsbewegungen des Gletschers oder durch Deposition von luftgetragenen Partikeln können Kohlepartikel, wie z.B. 2019\_C, in derartigen Proben aus der Region gefunden werden.

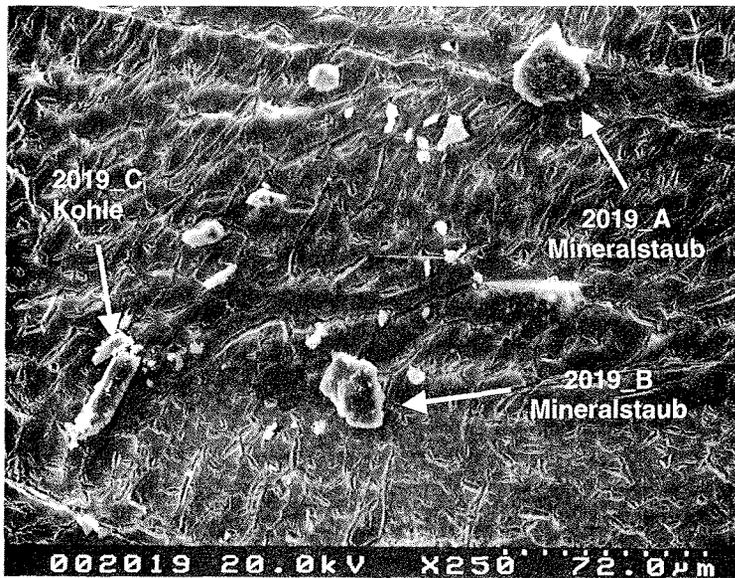


Abbildung 5-10: Partikel in einer Eisbohrkernprobe eines Gletschers von Spitzbergen, Ny Ålesund (Position: 78.9°N, 11.9°O).

Tabelle 5-8: EPMA-Spektrum für Partikelablagerungen aus Abbildung 5-10.

EPMA-Spektrum Partikelbezeichnung	Peakhöhe		
	hoch	mittel	niedrig
2019_A	Al	-	Cu, O, Si, Pb, Ca, Ba
2019_B	Al	Cu, O	Si, Ca, Ti
2019_C	C	-	-

Die Kryo-REM-Untersuchungen bestätigen die Aussagen von Wolff (1996). Mikropartikel unterschiedlicher Größe werden vornehmlich an den Korngrenzen der Eiskristalle gefunden. Es konnten Partikel mit S in Form von Gips sowie viele weitere Partikel unterschiedlicher Zusammensetzung, die vor allem Mineralstaubkomponenten enthalten (Si, Ca, Al, Fe), in der Probe gefunden werden. Typische Meersalzpartikel, die hohe Anteile von Na und Cl aufweisen, wurden hingegen nicht gefunden. Nach Wolff wird zumindest das Cl<sup>-</sup>-Anion in das Eisgitter eingebaut.

Im Gegensatz zu den realen Eisproben zeigen die künstlich hergestellten Eisstandards keine Partikelablagerungen an den Korngrenzen. Nur nach langen Beschusszeiten

kommt es am Kraterrand zu ähnlich großen aggregierten Mikropartikeln, die die Elemente der eingesetzten Elementstandardlösungen enthalten (vgl. Kapitel 4.4.5.2). Die Eisproben haben, wie erwartet, durch die natürliche Deposition von jahreszeitlich variierenden Mineralstaub- und Seesalzaerosolen eine sehr inhomogene Verteilung der Elementkonzentration. Diese ist, wie bereits gezeigt, mit LA-ICP-MS durch große Konzentrationsschwankungen innerhalb der Probe nachweisbar. Der verwendete IR-Laser erzeugt Krater auf der Eisoberfläche, die im Größenbereich von 500-1000  $\mu\text{m}$  liegen. Das ist um den Faktor 100 größer als die Ausdehnung der Partikel entlang der Korngrenzen. Der Laser erfährt während eines Scans alle im Bereich des auftreffenden Laserstrahls liegenden Partikel und verdampft diese zusammen mit dem umliegenden Eis. Es resultiert also ein integraler Wert über die ablatierte Kraterfläche. Steigt (fällt) die Anzahl der Partikel entlang eines Linienscans durch mehr (weniger) Deposition entsprechender Aerosole in dieser Eistiefe, so werden durch den Laser auch entsprechend mehr (weniger) Partikel verdampft; die Elementkonzentration steigt (fällt).

### 5.5 Analyse der NGRIP-Proben nach der Methode B (Punkt- und Flächenscan)

Die Eisproben aus dem NGRIP-Eisbohrkern wurden nach der in Tabelle 4-9 gezeigten Methode B analysiert. Das dazu verwendete Analysenraster wurde bereits in Kapitel 4.6.2 besprochen. Die Zuordnung der erhaltenen Meßsignale zur Probenposition ist genauer als bei der Methode A, da mehr Einzelmessungen in Form von kleinen Flächenscans durchgeführt werden. Der Laser ablatiert 20  $\text{mm}^2$  Fläche für eine Einzelmessung, die aus einer 6fach- Bestimmung erhalten wird, deren Meßwerte gemittelt werden. Die Flächen stehen senkrecht zur verlaufenen Kernachse. Das bedeutet, wenn die Mittelwerte aus den Flächenscans gegen die Probenlänge aufgetragen werden, erhält man die Elementsignaturen entlang der Kernachse, wie bei der mit der Methode A (Linienscan) analysierten GRIP-Probe. Zusätzlich zu den Flächenscans wurden Punktskans durchgeführt, die nur einen Mittelwert über die Fläche des erzeugten Kraters (Kraterfläche =  $\pi r^2 = 0.5 \text{ mm}^2$ ) darstellen. Es ist zu erwarten, daß die Werte aus Punktskan-Analysen deutlich abweichen, da die Messung wesentlich höher orts aufgelöst ist und nur einen Mittelwert aus 0.5  $\text{mm}^2$  anstatt von 20  $\text{mm}^2$  bildet.

Zur Erläuterung ist in Abbildung 5-11 das verwendete Probenraster mit den erhaltenen Meßwerten exemplarisch für eine Probe (Last Glacial Maximum, Al-Signatur) aufgetragen. Auf der Abszisse des Balken-/Punktdiagramms ist die Al-Konzentration in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , auf der Ordinate ist die Probenlänge in mm aufgetragen. Die Ordinate stellt gleichzeitig die Kernachse der Probe dar. In Pfeilrichtung befindet sich das ältere/tiefere Eis. Eine Synchronisation der durchgeführten Flächenscans mit der genauen Probenposition im Eiskern bzw. mit einer genaueren Altersangabe wäre wünschenswert, ist aber technisch schwer zu verwirklichen und kann nur durch sinnvolle Koordinierung der Meßprogramme ( $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung, Leitfähigkeitsmessungen, Partikelmessungen) erreicht werden. Die Angabe der Probenposition ist daher relativ und bezieht sich nur auf das tatsächlich untersuchte Eiskernstück, welches zu einer insgesamt 1 m langen Probe (ein sog. Bag) gehört, welche in viele Teile zerlegt den unterschiedlichsten Meßprogrammen zugeführt wird. Auf dem Bild der Eisprobe (Abbildung 5-11) sind die Flächenscans (Balken) und die daneben gesetzten Punktskans (Punkte) eingezeichnet. Die Balken im Diagramm zeigen den für die jeweilige Fläche gefundenen Mittelwert für die Al-Konzentration an. Die Punkte geben entsprechend die gefundenen Konzentrationen für die Punktskans wieder. Unter maximaler Ausnutzung der

verfügbaren Probenfläche wurden alle 4 mm in Richtung der Kernachse bis zu 19 Flächen- und Punktscans durchgeführt.

Pro Eisprobe werden nach der Methode B Elementsignaturen für bis zu 62 Isotope (40 Analyt-Elemente) erhalten, die eine große Anzahl von Informationen über die Elementzusammensetzung der Probe geben. Aufgrund der Größe des erhaltenen Datensatzes sollen nicht alle erhaltenen Elementsignaturen in graphischer Form präsentiert werden. Exemplarisch für Tracerelemente werden die Signaturen für Mg (Seesalz-Tracer), Al (Mineralstaub-Tracer) und Pb (anthropogen bzw. Kontamination) gezeigt (Abbildung 5-12 bis Abbildung 5-26). Im Anhang B (Seite 158) dieser Arbeit findet sich der komplette Datensatz aller mit LA-ICP-MS gemessenen Isotope in tabellarischer Form.

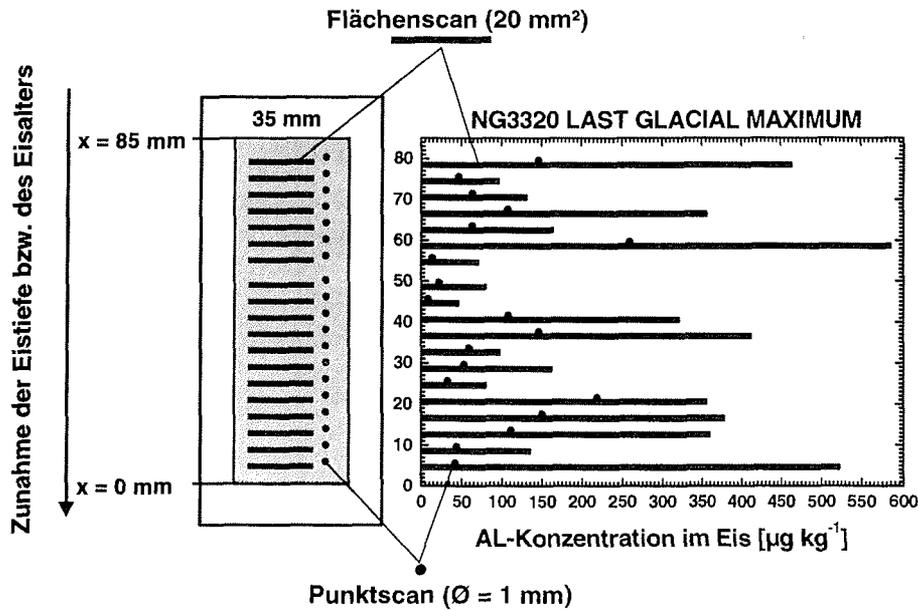


Abbildung 5-11: Raster für die Analyse der NGRIP-Proben mit Punkt- und Flächenscans; die erreichte Ortsauflösung auf der Probenoberfläche beträgt 4 mm.

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

### 5.5.1 Elementsignaturen für Probe: Pre Boreal

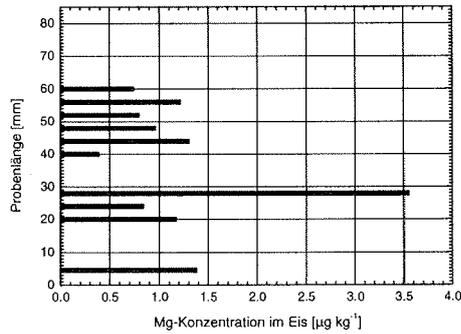


Abbildung 5-12: Mg-Signatur für Probe Pre Boreal

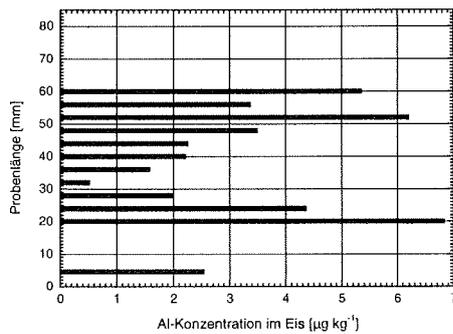


Abbildung 5-13: Al-Signatur für Probe Pre Boreal

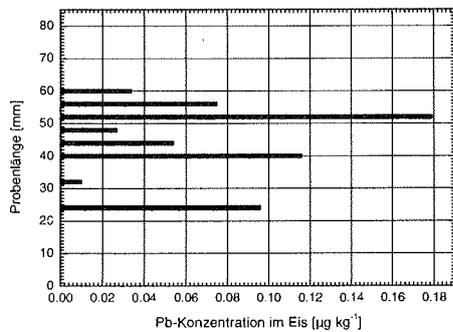


Abbildung 5-14: Pb-Signatur für Probe Pre Boreal

Bemerkungen zum Ablauf der Analyse: Aufgrund eines meßtechnischen Problems während der Punktscan-Kalibration stehen die Werte für die Punktscans bei der Probe Pre Boreal nicht zur Verfügung. Die Probe konnte meßtechnisch bedingt nur bis zu einer Probenlänge von 60 mm ausgewertet werden.

5.5.2 Elementsignaturen für Probe: Younger Dryas

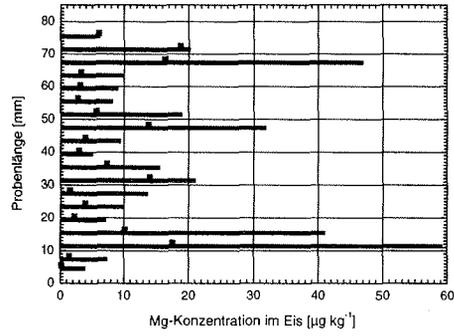


Abbildung 5-15: Mg-Signatur für Probe Younger Dryas

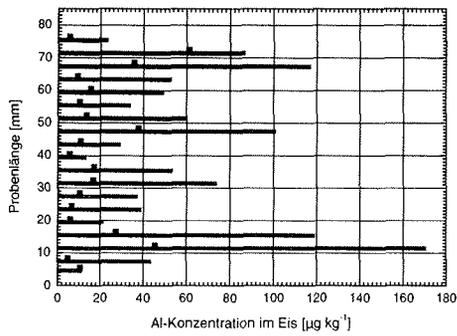


Abbildung 5-16: Al-Signatur für Probe Younger Dryas

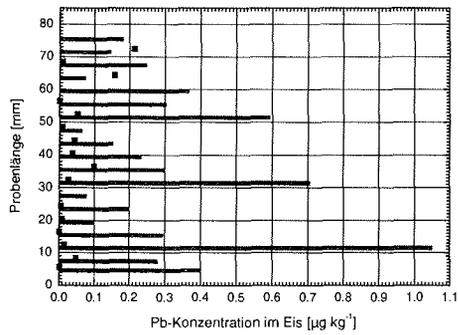


Abbildung 5-17: Pb-Signatur für Probe Younger Dryas

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

### 5.5.3 Elementsignaturen für Probe: Alleröd

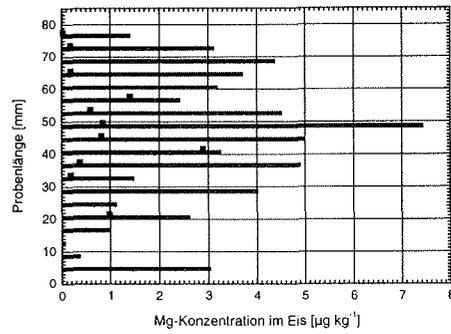


Abbildung 5-18: Mg-Signatur für Probe Alleröd

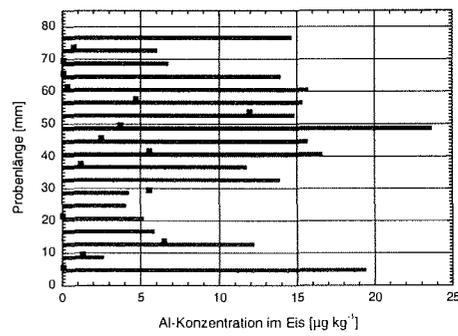


Abbildung 5-19: Al-Signatur für Probe Alleröd

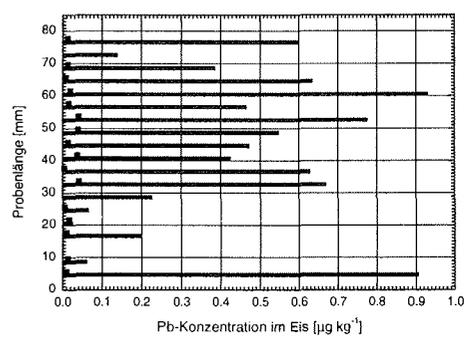


Abbildung 5-20: Pb-Signatur für Probe Alleröd

5.5.4 Elementsignaturen für Probe: Last Glacial Maximum

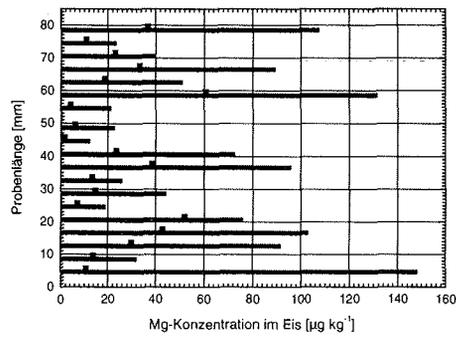


Abbildung 5-21: Mg-Signatur für Probe Last Glacial Maximum

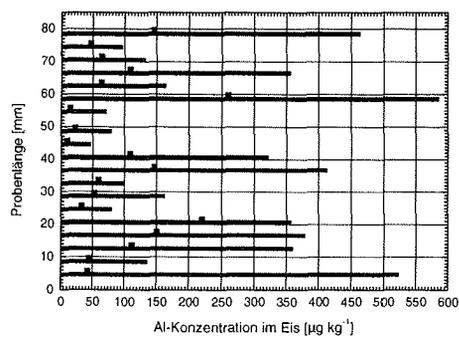


Abbildung 5-22: Al-Signatur für Probe Last Glacial Maximum

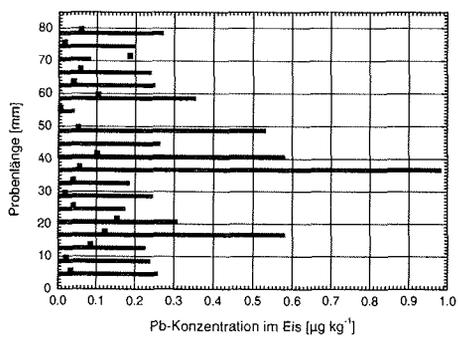


Abbildung 5-23: Pb-Signatur für Probe Last Glacial Maximum

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

### 5.5.5 Elementsignaturen für Probe: Post IS3

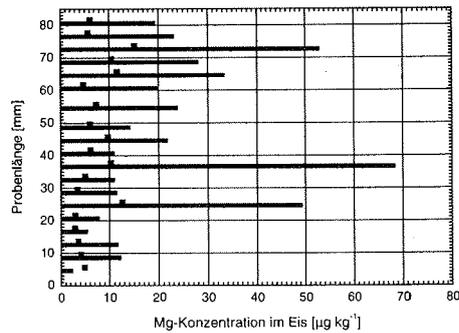


Abbildung 5-24: Mg-Signatur für Probe Post IS3

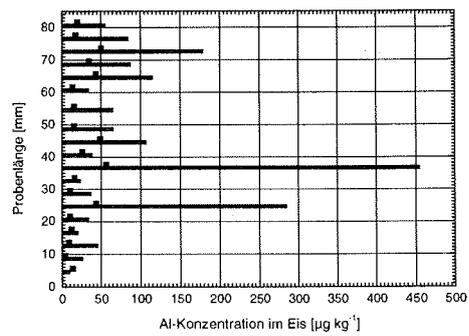


Abbildung 5-25: Al-Signatur für Probe Post IS3

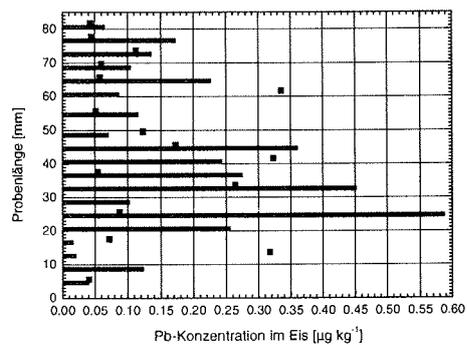


Abbildung 5-26: Pb-Signatur für Probe Post IS3

### 5.5.6 Vergleich und Diskussion der Daten

Die zuvor gezeigten Abbildungen der Elementsignaturen für Mg, Al und Pb zeigen die natürliche Variabilität dieser Elemente in den jeweiligen Proben an. Um wie bei der GRIP-Probe einen Vergleich mit Daten aus den Analysen mit Lösungs-ICP-MS, IC sowie mit Literaturwerten zu ermöglichen, wurden die Meßwerte der einzelnen Flächenscans der gesamten Probe gemittelt. Die Standardabweichungen der über die gesamte Probe (axial) gemittelten Elementkonzentrationen betragen je nach Element zwischen 70 % und 200 %. Der Vergleich der Daten ist daher schwierig und kann nur ein Anhaltspunkt sein. Um die Übersicht der Daten in der graphischen Form zu gewährleisten, wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken der jeweiligen Flächenscans und Punktscans verzichtet. Natürlich variieren die Elementkonzentrationen in den Eisproben nicht nur entlang der Kernachse aufgrund von saisonalen Schwankungen der Deposition der Elemente. Auch senkrecht zur Achse, also entlang der analysierten Flächen, werden z.T. starke Schwankungen in der Elementkonzentration beobachtet, die aber insgesamt geringer ausfallen als die Variationen entlang der Achse. In Kapitel 5.4.2 wurden REM-Aufnahmen einer GRIP-Probe gezeigt, die die Position, Gestalt und Größe von Partikeln in Eiskernproben verdeutlichen und im wesentlichen die Inhomogenität einer natürlichen Eisprobe ausmachen. Die beobachteten Konzentrationsschwankungen hängen größtenteils mit der Anzahl und Größe derartiger Partikel zusammen, die entlang einer Fläche durch den Laserstrahl ablatiert werden. Die Standardabweichungen der Elementkonzentrationen der jeweiligen Flächenscans betragen je nach Element zwischen 10 % und 100 %. Auch die ermittelten Elementkonzentrationen aus den Punktscans zeigen - wenn auch in geringerem Rahmen - eine erhöhte Standardabweichung, die aber eher mit der fortschreitenden Defokussierung während des Laserbeschusses (vgl. Abbildung 4-22) als mit den natürlichen Inhomogenitäten der Probe in Zusammenhang steht. Die relative Standardabweichung liegt bei den Punktscans (6fach Bestimmung) je nach Element zwischen 5 % und 40 %.

Aus der graphischen Darstellung der Elementsignaturen wird ersichtlich, daß einige Elemente eine ähnliche Signatur mit Konzentrationsmaxima und -minima auf den gleichen Probenpositionen aufzeigen. So werden beispielsweise in der Probe Younger Dryas (Abbildung 5-15 bis Abbildung 5-17) bei den gezeigten Elementen Mg, Al und Pb bei den Probenlängen 10-20 mm und bei 70 mm (nur Mg und Al) Konzentrationsmaxima, bei 20 und 40 mm hingegen Konzentrationsminima gefunden. Die Probe Alleröd zeigt ein Maximum bei 50 mm für Mg und Al sowie ein Maximum bei 5 mm und 77 mm für Al und Pb. Die Probe aus dem Last Glacial Maximum zeigt eine ganze Reihe von starken Schwankungen. Markant sind die Minima bei 25 mm und zwischen 45 mm und 55 mm. Die Probe Post IS3 ist wieder einheitlicher. Auffällig sind hier die Maxima bei 25 mm, 37 mm und 72 mm (nur Mg und Al). Die Punktscans ergeben einheitlich eine geringere Konzentration im Vergleich zu den Flächenscans, da sie nur einen kleinen Teil der Probenoberfläche repräsentieren. Zum Teil geben sie die mit den Flächenscans gefundene Elementsignatur wieder. Die hier gezeigten Signaturen lassen sich durch eine ganze Reihe weiterer Elemente wiederfinden, deren Konzentrationen im Anhang B aufgeführt sind. Die für viele Elemente beobachteten Konzentrationsmaxima und -minima an den gleichen Probenpositionen entlang der Tiefen- / Zeitachse (Kernachse) können ein Hinweis auf saisonale Schwankungen der jeweiligen Elemente in der Probe sein. Eine Anhäufung bzw. Verarmung an Partikeln durch mehr oder weniger Deposition von Staubteilchen, die in den REM-Aufnahmen gezeigt wurden, kann durch die LA-ICP-MS (Methode B) mit Hilfe von kleinen Flächenscans reproduzierbar wiedergegeben werden. Eine repräsentative Angabe der

Elementkonzentration ist durch die natürliche Inhomogenität der Eisprobe sehr schwierig und muß immer im Zusammenhang mit der eingesetzten Meßmethode genannt werden. Mit dem Punktscan wird ein kleiner Punkt der Probe analysiert. Die Messung ist reproduzierbar und gibt mit einer RSD von 5-40 % den Meßwert an der Position wieder. Die erhaltenen Werte aus den Punktscans sind aber keineswegs vergleichbar mit denen eines Linien- oder Flächenscans oder mit den Vergleichsmessungen aus der Lösungsanalytik (ICP-MS, GFAAS, IC), wo die Probe als homogene Lösung analysiert wird. Analoges gilt für den Vergleich von Einzel-Flächenscans, die nicht repräsentativ für die gesamte Probe sind und deshalb nicht mit der Lösungsanalytik vergleichbar sind. Erst der Mittelwert über alle einzelnen Flächen gibt einen ersten Eindruck über die Konzentration in der gesamten Probe. Dabei muß folgendes beachtet werden: Die untersuchten Eisproben haben eine Dicke von 1 cm (Abbildung 5-4). Mit den Flächenscans (Methode B) wird zwar der überwiegende Teil der Oberfläche (bis auf den Randbereich) analysiert, der Laser hat aber nur eine Eindringtiefe von ca. 1 mm. Die beobachteten Inhomogenitäten in den untersuchten Eisproben setzen sich auch von oben nach unten fort und können nicht erfaßt werden. Diese Tatsache schmälert aber in keinsten Weise die analytische Leistung der Methode beim Aufspüren von Elementsignaturen entlang der Kernachse. Für eine genauere Vergleichbarkeit der Daten wäre es wünschenswert, ein 3-dimensionales Elementprofil der Probe erstellen zu können, indem durch schichtweises Abrastern mit dem Laserstrahl immer tiefer in die Probe eingedrungen werden kann. Dies wäre aber nur durch eine genaue Autofokus-Einrichtung zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.5). Mit Rücksicht auf die angesprochene Problematik sollen die Meßwerte der NGRIP-Proben, genauso wie zuvor die GRIP-Probe (vgl. Kapitel 5.4.1), mit den Meßdaten aus der Lösungsanalytik und den Literaturdaten vom GRIP-Eisbohrkern verglichen werden.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 5-9 bis Tabelle 5-13) sind die Meßwerte für die Analysen der NGRIP-Proben aufgelistet. Die Werte aus den Punktscans sind wie erwartet bei allen Proben niedriger als bei den Flächenscans. Die Konzentrationen für Na, Mg und Al aus der Analyse mit LA-ICP-MS (Flächenscans) decken sich bei allen untersuchten Proben im Rahmen der angesprochenen Problematik des Datenvergleichs mit den anderen Meßwerten. Lediglich die Aufschlußlösungen zeigen erhöhte Werte. Dies ist mit der bereits angesprochenen erhöhten Kontaminationsgefahr bei der Durchführung eines Aufschlusses zu erklären. Für die Elemente Al und Fe liegen die Meßwerte bei der Probe *Last Glacial Maximum* mit  $> 100 \mu\text{g kg}^{-1}$  außerhalb des Kalibrierbereiches der LA-ICP-MS (keine Verdünnung der Probe möglich). Es kann aber davon ausgegangen werden, daß sich die Kalibrierfunktionen für die LA-ICP-MS oberhalb des kalibrierten Bereiches weiterhin linear verhalten. Die mit der Lösungs-ICP-MS analysierten Proben wurden entsprechend verdünnt. Die LA-ICP-MS (Flächenscans) -Meßwerte für das Element K decken sich gut mit den Aufschlußlösungen. Die Vergleichsdaten ( $\text{HNO}_3/\text{ICP-MS}$ , IC-Daten und GRIP-Literaturdaten) zeigen alle übereinstimmend kleinere Konzentrationen, da diese nur den in  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -löslichen Anteil beinhalten. Für das Element Ca konnte aufgrund meßtechnischer Probleme keine Kalibriergerade erhalten werden ( $^{40}\text{Ar}$ -Interferenz, vgl. Kapitel 3.1.8; keine Kalibrierfunktion, vgl. R in Tabelle 4-14A). Die mit der LA-ICP-MS erhaltenen Meßwerte sind bei allen Proben zu niedrig. Die gemessenen Ca-Konzentrationen in den Lösungen stimmen aber mit denen der IC und den Vergleichswerten vom GRIP-Eisbohrkern überein bzw. liegen in der gleichen Größenordnung. Für Fe gibt es keine Vergleichswerte aus IC-Messungen oder anderen Literaturdaten. Die mit der LA-ICP-MS erhaltenen Meßwerte decken sich in der Regel

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

mit den Daten der analysierten Aufschlußlösungen. Zn, Cd und Pb zeigen in den analysierten Proben in der Regel nur geringe Konzentrationen und sind, wie bereits bei der Diskussion der Meßwerte der GRIP-Eiskernprobe berichtet, einer erhöhten Kontaminationsgefahr während der Probennahme und Probenvorbereitung ausgesetzt. Die analysierten Lösungen zeigen allgemein zu hohe Werte, was auf eine Kontamination während der Probenvorbereitung hindeutet. Die Literaturwerte sind Elementkonzentrationen, die aus dem GRIP-Eisbohrkern erhalten wurden. Neben dem Fehler, der sich durch die zeitliche Synchronisation der Eiskerne GRIP und NGRIP ergeben kann, kommen noch (vermutlich geringe) regionale Unterschiede in der Elementkonzentration dazu. Wenn man berücksichtigt, daß die Literaturdaten nur den in H<sub>2</sub>O / HNO<sub>3</sub> eluierbaren Anteil der Elemente beinhalten, so liegen die mit der LA-ICP-MS erhaltenen Mittelwerte für die Elemente Zn, Cd und Pb mit den natürlich bedingten hohen Standardabweichungen durchaus im Bereich der publizierten Werte. Für den GRIP-Eiskern wird für ein Eisalter von 24000 Jahren (Last Glacial Maximum) eine Pb-Konzentration von 0,151 µg kg<sup>-1</sup> in der Literatur angegeben (Hong et al., 1996; Delmas und Legrand, 1998). Für die Probe *NGRIP Last Glacial Maximum* (1826 m, 24200 Jahre) wurde in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert (vgl. Abbildung 2-2) mit Hilfe der LA-ICP-MS eine mittlere Konzentration von 0,317 ± 0,217 µg kg<sup>-1</sup> ermittelt.

Tabelle 5-9: Vergleich der Meßwerte für Probe *NGRIP Pre Boreal* (1427 m, 10500 Jahre).

Element	LA-ICP-MS Flächenscan [µg kg <sup>-1</sup> ]	LA-ICP-MS Punktskan [µg kg <sup>-1</sup> ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [µg L <sup>-1</sup> ]	Aufschluß/ ICP-MS [µg L <sup>-1</sup> ]	IC-Daten [µg L <sup>-1</sup> ]	GRIP Literaturdaten [µg kg <sup>-1</sup> ]
Na	3,845 ± 1,683		7,153	84,486	8,050	5,600
Mg	1,236 ± 1,817		8,407	24,199	2,930	2,150
Al	3,394 ± 1,505		3,300	18,707		6,400
K	1,566 ± 0,905			2,480	0,780	0,830
Ca	23,794 ± 1,294		30,690	117,505	9,600	7,570
Fe	15,825 ± 19,699		37,115	50,789		
Zn	0,204 ± 0,078		15,620	67,370		0,029
Cd	0,007 ± 0,003		0,123	0,156		0,001
Pb	0,074 ± 0,087		0,708	2,396		0,001

Tabelle 5-10: Vergleich der Meßwerte für Probe *NGRIP Younger Dryas* (1512 m, 12200 Jahre).

Element	LA-ICP-MS Flächenmittel [µg kg <sup>-1</sup> ]	LA-ICP-MS Punktmittel [µg kg <sup>-1</sup> ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [µg L <sup>-1</sup> ]	Aufschluß/ ICP-MS [µg L <sup>-1</sup> ]	IC-Daten [µg L <sup>-1</sup> ]	GRIP Literaturdaten [µg kg <sup>-1</sup> ]
Na	16,938 ± 12,413	5,199 ± 4,260	53,811	108,546	13,670	34,870
Mg	18,147 ± 15,664	5,995 ± 4,890	30,479	46,446	16,100	16,630
Al	59,828 ± 42,111	18,385 ± 15,788	47,532	306,272		13,000
K	18,607 ± 17,486	7,667 ± 7,530	12,605	27,245	5,750	4,860
Ca	10,090 ± 11,812	6,686 ± 3,993	97,042	177,970	166,200	162,450
Fe	54,346 ± 41,580	13,547 ± 12,795	41,326	67,896		
Zn	2,368 ± 3,585	0,164 ± 0,143	7,366	61,903		0,031
Cd	0,036 ± 0,023	0,025 ± 0,014	0,015	0,137		0,001
Pb	0,303 ± 0,247	0,045 ± 0,061	1,106	0,861		0,002

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5-11: Vergleich der Meßwerte für Probe *NGRIP Alleröd* (1547 m, 13200 Jahre).

Element	LA-ICP-MS Flächenmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	LA-ICP-MS Punktmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Aufschluß/ ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	IC-Daten [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	GRIP Literaturdaten [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
Na	6,505 ± 5,619	0,454 ± 0,924	7,021	22,354	3,960	11,470
Mg	3,002 ± 1,849	0,656 ± 0,720	5,358	10,608	4,270	3,030
Al	11,700 ± 5,918	2,947 ± 3,393	53,021	81,006		44,000
K	4,619 ± 4,452	2,786 ± 1,270	3,127	9,477	2,350	1,130
Ca	3,815 ± 1,549	3,747 ± 0	29,271	60,597	38,800	19,970
Fe	19,499 ± 28,995	4,685 ± 5,565	33,842	100,870		
Zn	6,640 ± 12,328	0,669 ± 1,000	13,511	32,040		0,058
Cd	0,059 ± 0,033	0,027 ± 0,013	0,056	0,114		0,001
Pb	0,453 ± 0,286	0,019 ± 0,013	0,697	0,700		0,004

Tabelle 5-12: Vergleich der Meßwerte für Probe *NGRIP Last Glacial Maximum* (1826 m, 24200 Jahre).

Element	LA-ICP-MS Flächenmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	LA-ICP-MS Punktmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Aufschluß/ ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	IC-Daten [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	GRIP Literaturdaten [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
Na	49,267 ± 24,535	16,511 ± 11,043	77,649	175,005	88,280	84,030
Mg	63,497 ± 41,605	23,175 ± 16,925	102,855	121,427	50,020	37,920
Al	253,763 ± 172,476	89,453 ± 69,416	163,689	441,318		270,000
K	89,796 ± 60,364	32,687 ± 27,357	16,746	122,272	10,560	17,050
Ca	33,420 ± 24,832	15,309 ± 12,350	394,360	457,224	708,400	566,000
Fe	196,026 ± 128,786	68,376 ± 50,732	137,271	253,550		
Zn	2,172 ± 1,742	0,181 ± 0,120	16,282	20,196		0,563
Cd	0,054 ± 0,036	0,026 ± 0,014	0,126	0,137		0,003
Pb	0,317 ± 0,217	0,065 ± 0,050	0,946	1,170		0,151

Tabelle 5-13: Vergleich der Meßwerte für Probe *NGRIP Post IS3* (1855 m, 26000 Jahre).

Element	LA-ICP-MS Flächenmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	LA-ICP-MS Punktmittel [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	HNO <sub>3</sub> / ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Aufschluß/ ICP-MS [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	IC-Daten [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	GRIP Literatur daten [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
Na	27,225 ± 19,674	10,478 ± 7,508	59,979	160,187	52,420	49,310
Mg	22,511 ± 17,511	6,955 ± 3,587	38,596	48,918	28,060	21,770
Al	93,107 ± 109,393	24,268 ± 16,345	86,493	231,978		580,000
K	40,190 ± 44,686	11,287 ± 7,601	15,811	80,000	3,520	7,175
Ca	5,577 ± 4,306		127,605	186,804	241,000	210,725
Fe	80,368 ± 89,902	19,815 ± 14,641	65,293	164,576		
Zn	3,793 ± 8,466	0,237 ± 0,291	16,410	19,704		0,559
Cd	0,029 ± 0,012	0,039 ± 0,035	0,074	0,135		0,002
Pb	0,182 ± 0,153	0,181 ± 0,254	1,109	1,294		0,121

### 5.6 Vergleich der Elementkonzentrationen der NGRIP-Proben mit Partikelmessungen

In Abbildung 5-3 wurde bereits gezeigt, daß die NGRIP-Eiskernproben nach unterschiedlichen, von Ruth (2001) ermittelten Partikelkonzentrationen ausgewählt wurden. Dabei wurde angenommen, daß höhere bzw. niedrigere Partikelkonzentrationen in den Proben auch höhere bzw. niedrigere Elementkonzentrationen beinhalten. In Abbildung 5-27 wird gezeigt, daß diese Annahme zutrifft. Auf der Abszisse sind die Probenbezeichnungen, die den Intervallnamen des jeweiligen Erdzeitalters kennzeichnen, mit den Altersangaben aufgeführt. Die beiden Ordinaten sind jeweils logarithmisch aufgetragen, wobei die linke die ermittelte Elementkonzentration (Balken), die rechte die zur jeweiligen Probe gehörende Partikelkonzentration (mit Linie verbundene Punkte) angibt. Die Elementkonzentrationen ergeben sich aus den Mittelwerten der Flächenscans (Methode B) mit LA-ICP-MS. Die Balkendiagramme beinhalten die Fehlerbalken, die sich aus der natürlichen Inhomogenität der untersuchten Proben ergeben. Die Signatur, die sich aus der Partikelkonzentration ergibt, wird für die dargestellten Hauptbestandteile wiedergefunden. Die Elementkonzentrationen der Seesalztracer Na, Mg, die Mineralstaubtracer Al, Fe sowie das Element K zeigen einen korrelierten Verlauf mit der Partikelkonzentration. Es wird daher angenommen, daß diese Elemente eindeutig an Partikel gebunden sind. Ca zeigt diesen einheitlichen Verlauf nicht. Dies kann an den bereits diskutierten Gründen liegen, daß Ca Probleme bei der Bestimmung mit LA-ICP-MS hervorruft (vgl. Kapitel 5.5.6). Die Spurenelemente Zn, Cd und Pb zeigen eine etwas abweichende Signatur. Wie gezeigt werden konnte, ist die Kontaminationsgefahr bei der Bestimmung dieser Spurenelemente besonders hoch und eine leichte Erhöhung der Konzentrationen dadurch wahrscheinlich.

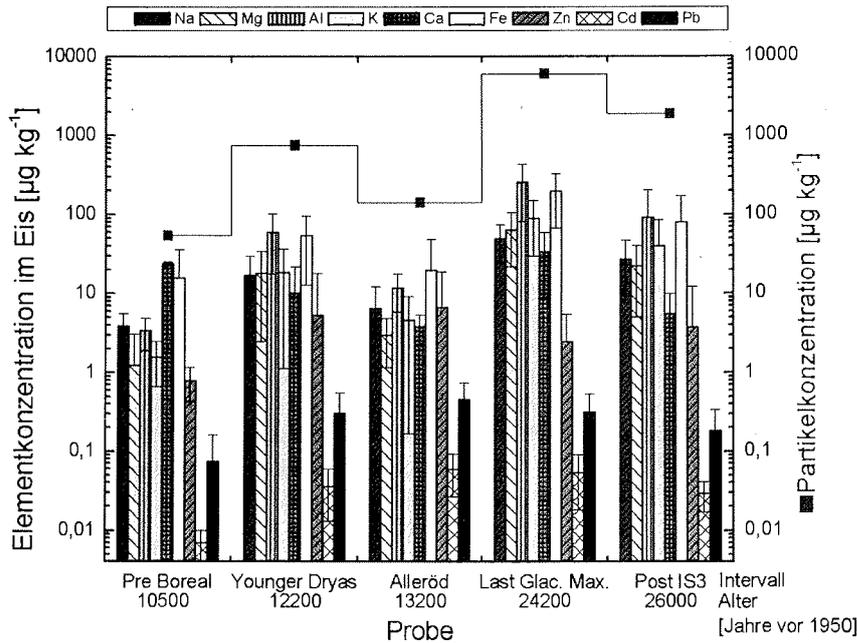


Abbildung 5-27: Vergleich der mit LA-ICP-MS gefundenen Elementkonzentrationen mit den Partikelkonzentrationen (Ruth, 2001) der untersuchten NGRIP-Eisproben.

### 5.7 Analyse von Eisproben aus einem grünen Eisberg

Insgesamt standen drei kleine Probenstücke (Weber, 2001) aus einem grünen Eisberg (vgl. Kapitel 5.1.3) für die Elementanalyse zur Verfügung. Ein Stück wurde analog dem in Abbildung 5-4 gezeigten Schema für die Analyse mit LA-ICP-MS vorbereitet. Aufgrund der kleineren Proben dimension wurde ein aus lediglich drei Flächen bestehendes Probenraster für die Analyse verwendet. Die beiden anderen Probenstücke wurden aufgetaut und mit Lösungs-ICP-MS analysiert.

Bei der Analyse der Probe des grünen Eisbergs geht es anders als bei den Eiskernproben aus Grönland nicht um das Aufspüren von Signaturen, die durch saisonale Schwankungen zu erklären wären. Vielmehr sollte die Elementkonzentration und Elementverteilung in der Probe bestimmt werden, um eventuell eine Erklärung für die Grünfärbung z.B. durch das gehäufte Auftreten von farbaktiven Elementen zu finden. Tabelle 5-14 zeigt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse aus den Analysen mit LA-ICP-MS und der Lösungs-ICP-MS. Die untersuchten Proben enthalten im Gegensatz zu den Eiskernproben sehr viel Sedimenteinschlüsse, die teilweise makroskopisch zu erkennen sind. Das Element Na aus dem Seesalz ist mit  $28,8 \text{ mg kg}^{-1}$  das Hauptmatrixelement. Nach den in der Tabelle angegebenen Meßwerten wurden die Elemente in Haupt-, Neben-, Spuren- und Ultraspurenbestandteile klassifiziert. Die Hauptbestandteile liegen mit einer Konzentration  $> 100 \text{ µg kg}^{-1}$  außerhalb des Kalibrierbereiches der LA-ICP-MS (vgl. Kapitel 5.5.6).

Hauptbestandteile  $> 100 \text{ µg kg}^{-1}$ : Na > Fe > Al > K > Mg

Nebenbestandteile  $1-100 \text{ µg kg}^{-1}$ : Ca > Mn > Cr > Ni > Zn > Ba > Cu > Rb > Sr

Spurenelemente  $0,1-1 \text{ µg kg}^{-1}$ : V > Pb > Ce > Co > Li > Nd > Th > La > Y

Ultrapurenelemente  $< 0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ : Pr > U > Cd > Sm > Gd > Dy > Yb > Er > Tl > Eu  
> Ho > Bi > Tb > Tm > Lu

Die relativen Standardabweichungen in der mit der LA-ICP-MS analysierten Probe (Mittelwertbildung über drei nebeneinander liegenden Flächen) sind aufgrund der starken natürlichen Inhomogenität hoch, die sich durch die Vielzahl eingeschlossener Sedimente ergibt. Die RSD liegen zwischen 53% für das Element Zn und 234 % beim Element Bi. Der Vergleich der Meßwerte zwischen Feststoff- und Lösungsanalytik zeigt z.T. starke Abweichungen in den ermittelten Elementkonzentrationen, wie bei der Analyse der Eiskernproben aus Grönland, deren Gründe bereits diskutiert wurden (vgl. Kapitel 5.5.6). Zur besseren Übersicht über die erhaltenen Meßwerte wurden in Abbildung 5-28 die ermittelten Elementkonzentrationen für die Haupt- und Nebenbestandteile der untersuchten Proben aus dem grünen Eisberg gegenübergestellt. Mit wenigen Ausnahmen (Cr und Ni) werden in der Aufschlußlösung die höchsten Elementkonzentrationen gefunden (Gesamtgehalt). Mit Berücksichtigung der Fehlerbalken liegen die LA-ICP-MS-Analysenergebnisse zum Teil im gleichen, zum Teil aber auch unterhalb des Konzentrationsbereiches der analysierten Aufschlußlösung (Kontamination der Aufschlußlösung). Der in  $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$  lösliche Teil der Probe zeigt erwartungsgemäß durchweg geringere Elementkonzentrationen an.

## 5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5-14: Vergleich der Meßdaten für die Probenstücke aus dem grünen Eisberg.

Grüner Eisberg	LA-ICP-MS Flächenscan (Mittel über 3 Flächen)			HNO <sub>3</sub> /ICP-MS	Aufschluß/ ICP-MS
	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	$\pm$ SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	RSD [%]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]
Li	0.398	0.47	119	0.472	1.159
Na	28813.979	47643.97	165	7563.755	>
Mg	171.420	158.77	93	456.562	823.172
Al	428.649	475.56	111	290.544	1935.862
K	328.133	353.96	108	257.608	969.537
Ca	12.838			90.464	225.665
V	0.887	1.20	135	0.484	20.014
Cr	10.943	14.68	134	1.096	6.750
Mn	11.861	14.11	119	9.716	21.826
Fe	532.701	603.15	113	375.265	868.626
Co	0.403	0.26	64	0.222	0.375
Ni	8.064	5.00	62	2.550	7.651
Cu	2.777	3.66	132	3.434	12.294
Zn	6.549	3.45	53	21.052	51.357
Rb	2.018	2.57	127	0.573	3.628
Sr	1.234	1.33	108	2.023	5.847
Y	0.153	0.18	116	0.143	0.321
Cd	0.039	0.01	29	0.007	0.111
Ba	4.375	5.24	120	5.376	27.562
La	0.166	0.15	92	0.178	0.349
Ce	0.490	0.57	116	0.462	0.988
Pr	0.046	0.06	130	0.046	0.101
Nd	0.204	0.27	132	0.181	0.372
Sm	0.038	0.04	117	0.050	0.085
Eu	0.006	0.01	125	0.006	0.015
Tb	0.004	0.01	142	0.005	0.011
Gd	0.035	0.03	98	0.034	0.072
Dy	0.033	0.04	123	0.030	0.066
Ho	0.006	0.01	98	0.006	0.013
Er	0.018	0.02	112	0.014	0.039
Tm	0.003	0.00	142	0.002	0.006
Yb	0.020	0.03	123	0.012	0.037
Lu	0.003	0.00	89	0.001	0.005
Tl	0.015	0.02	110	0.042	0.019
Pb	0.586	0.50	85	0.829	3.110
Bi	0.006	0.01	234	0.228	0.012
Th	0.171	0.19	113	0.005	0.212
U	0.044	0.06	135	0.011	0.052

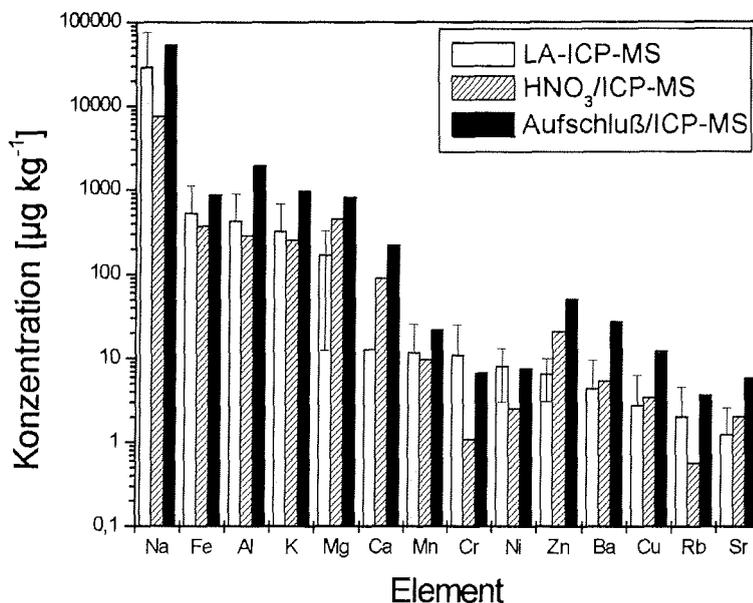


Abbildung 5-28: Vergleich der ermittelten Elementkonzentrationen für die Haupt- und Nebenbestandteile in der Probe *grüner Eisberg*.

### 5.8 Berechnung von Anreicherungsfaktoren

Die Berechnung von Anreicherungsfaktoren (engl. enrichment factor, EF) erlaubt eine Aussage über eine An- bzw. Abreicherung der in einer Probe ermittelten Elementkonzentration gegenüber der konstanten Elementzusammensetzung des Meerwassers oder der Erdkruste und ermöglicht damit in einigen Fällen eine Aussage über die Quelle der in einer Probe bestimmten Elemente. Für die Berechnung von EF werden nach einem einfachen Modell, wie es von Duce et al. (1975) verwendet wurde, zunächst Referenzfaktoren (RF) aus den in der Literatur erhältlichen Elementkonzentrationen für Meerwasser (Brownlow, 1996) und für die Erdkruste (Wedepohl, 1995) gebildet (Gleichung 16 u. 17), in dem die Konzentrationen der Elemente im Meerwasser ( $C_{\text{Element im Meerwasser}}$ ) bzw. in der Erdkruste ( $C_{\text{Element in Erdkruste}}$ ) durch die Konzentration des Elementes Na bzw. Al dividiert werden. Der Referenzfaktor wird durch den Analytfaktor (AF) dividiert, der durch die ermittelte Elementkonzentration in der Probe erhalten wird (Gleichung 18 u. 19). EF erhält man dann durch die Verhältnisbildung von Analyt- zu Referenzfaktor (Gleichung 20 u. 21).

$$\text{Referenzfaktor: } RF_{\text{Meerwasser}} = \frac{C_{\text{Element im Meerwasser}}}{C_{\text{Na im Meerwasser}}} \quad (16)$$

$$RF_{\text{Erdkruste}} = \frac{C_{\text{Element in Erdkruste}}}{C_{\text{Al in Erdkruste}}} \quad (17)$$

Analytfaktor: 
$$AF_{Meerwasser} = \frac{C_{Element\ in\ Probe}}{C_{Na\ in\ Probe}} \quad (18)$$

$$AF_{Erdkruste} = \frac{C_{Element\ in\ Probe}}{C_{Al\ in\ Probe}} \quad (19)$$

Anreicherungsfaktor: 
$$EF_{Meerwasser} = \frac{AF_{Meerwasser}}{RF_{Meerwasser}} \quad (20)$$

$$EF_{Erdkruste} = \frac{AF_{Erdkruste}}{RF_{Erdkruste}} \quad (21)$$

In Abbildung 5-29 ( $EF_{Meerwasser}$ ) und Abbildung 5-30 ( $EF_{Erdkruste}$ ) sind für einige Elemente der in dieser Arbeit analysierten Eisproben (NGRIP und grüner Eisberg) die Anreicherungs-faktoren dargestellt. Abbildung 5-31 zeigt die Mittelwerte der Anreicherungs-faktoren für alle gemessenen Elemente in den NGRIP-Proben in einer anderen grafischen Variante. Ab einem Faktor > 10 (durchgezogene Linie) ist das betreffende Element gegenüber dem Meerwasser bzw. der Erdkruste angereichert und muß entsprechend aus einer anderen bzw. zusätzlichen Quelle stammen. Für die NGRIP-Proben liegt der  $EF_{Meerwasser}$  für das Element Mg im Bereich von ca. 1-10, d. h. die gemessenen Elementkonzentrationen enthalten einen Beitrag, der der Quelle Meerwasser zugeordnet werden kann. Für die Elemente Mg, K und Ca liegt der Wert des  $EF_{Erdkruste}$  ebenfalls im Bereich von 1-10; diese Elemente enthalten einen Beitrag aus der Quelle Erdkruste. Alle gemessenen Proben, inklusive dem grünen Eisberg, zeigen für die Elemente Al, Fe, Zn, Cd und Pb eine stark ausgeprägte Anreicherung gegenüber Meerwasser mit teilweise sehr hohen Faktoren von  $2 \times 10^5$  bis  $> 2 \times 10^7$ . Die gemessenen Elementkonzentrationen müssen daher einen Beitrag enthalten, der nicht aus dem Meerwasser stammt. Der  $EF_{Erdkruste}$  für Fe zeigt mit einem Wert von ca. 1-8, daß die gemessene Konzentration eindeutig der Quelle Erdkruste zuzuordnen ist. Al kann nicht weiter betrachtet werden, da auf das Element normiert wird. Interessant sind die Faktoren der Elemente Zn, Cd, und Pb. Sie zeigen in einigen Proben ebenfalls eine Anreicherung gegenüber der Erdkruste, die aber mit Werten von 20 bis 4000 geringer ausfällt. Die Konzentrationen dieser Elemente enthalten einen Beitrag aus einer dritten Quelle. Dabei kann es sich um eine anthropogene Quelle, oder aber um Kontaminationen bei der Probennahme und der Probenvorbereitung handeln, die zu einer Anreicherung dieser Spurenelemente geführt hat. Die Anreicherungs-faktoren variieren aber etwas in den einzelnen Proben aus den unterschiedlichen Tiefenbereichen des Eiskerns. Beispielsweise wurde für die Proben *Last Glacial Maximum* und *Post IS3* ein  $EF_{Erdkruste}$  von nur 7 bzw. 11 für das Element Pb gefunden. Die ermittelte Konzentration in diesen Proben stammt daher aus einer Mineralstaubkomponente. Diese Aussage deckt sich mit der in Abbildung 2-2 von Delmas und Legrand (1998) gezeigten relativ hohen Pb-Konzentration in GRIP-Eiskernproben aus dem gleichen Tiefenbereich. Eine Arbeit über detaillierte Quellen- Studien mittels Faktorenanalyse findet sich bei Steiger (1991).

Bei der Probe aus dem grünen Eisberg ist im Gegensatz zu den NGRIP-Proben eine Abreicherung in den Konzentrationen der Elemente Mg, K und Ca zu beobachten ( $EF_{\text{Meerwasser}} < 1$ ), die mit der Meereisbildung bzw. Entstehung von grünen Eisbergen erklärt werden kann. An der Unterseite eines schwimmenden Schelfeises sammeln sich Eisplättchen aus marinem Eis an, das für die grüne Farbe verantwortlich gemacht wird. Während der Meereisbildung kommt es mit der Zeit zu einer Versüßung des Eises, da die Salze nicht in das Eisgitter eingebaut werden können. Die Salze sammeln sich in der konzentrierten flüssigen Phase in sogenannten Laugenkanälen. Brechen Teile des Eisschelfs ab, entstehen normale, weiße Eisberge. Verändert sich der Schwerpunkt des Eisbergs durch Schmelzprozesse, so kann dieser umkippen (kentern) und der marine Teil des Schelfeises, der gegenüber dem Meerwasser an Salzen abgereichert ist, als grüner Eisberg sichtbar werden.

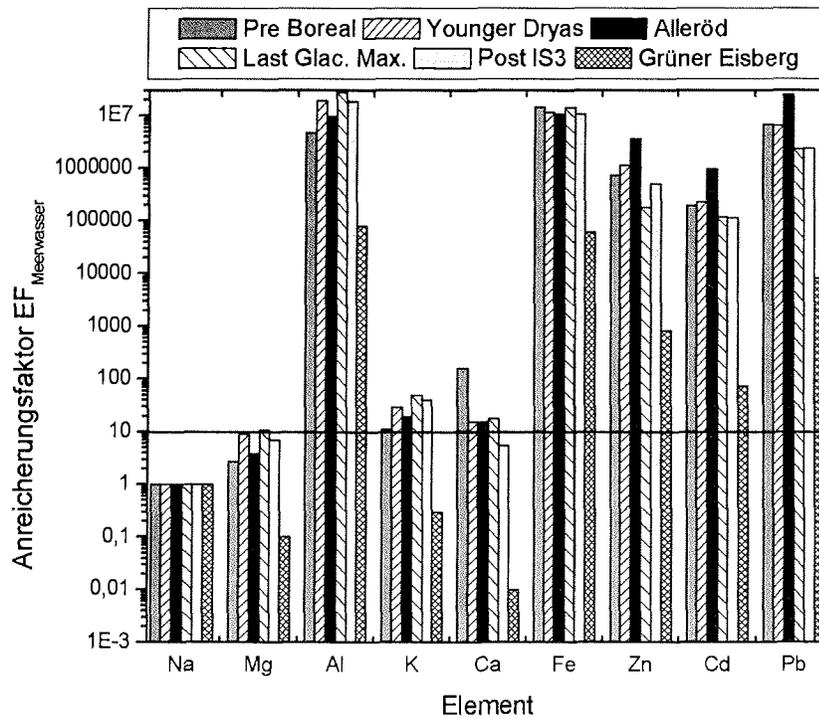


Abbildung 5-29: An- bzw. Abreicherung ( $EF_{\text{Meerwasser}}$ ) verschiedener Elemente in den untersuchten Proben gegenüber Meerwasser.

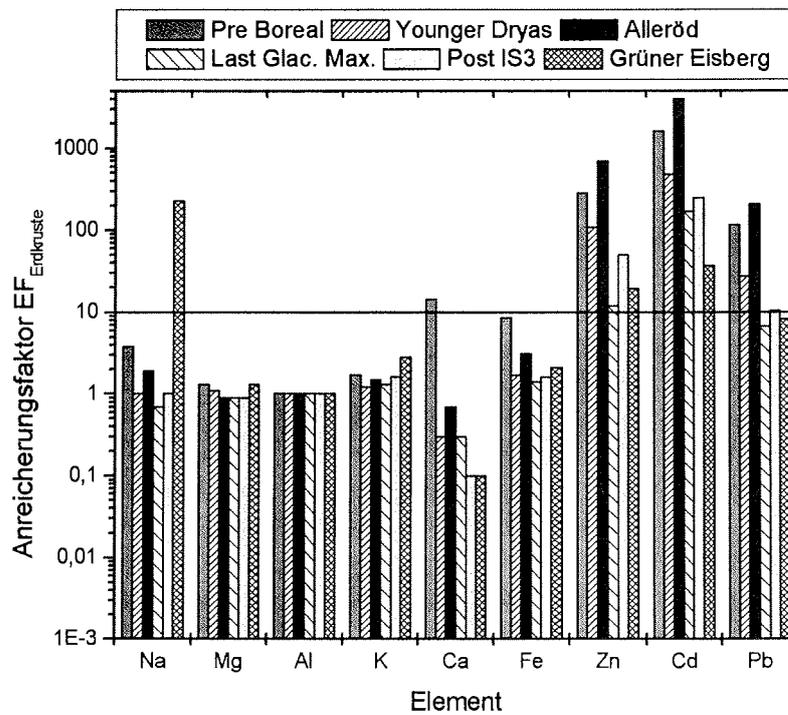


Abbildung 5-30: An- bzw. Abreicherung ( $EF_{Erdkruste}$ ) verschiedener Elemente in den untersuchten Proben gegenüber der Erdkruste.

5 Analyse von Eisproben und Diskussion der Ergebnisse

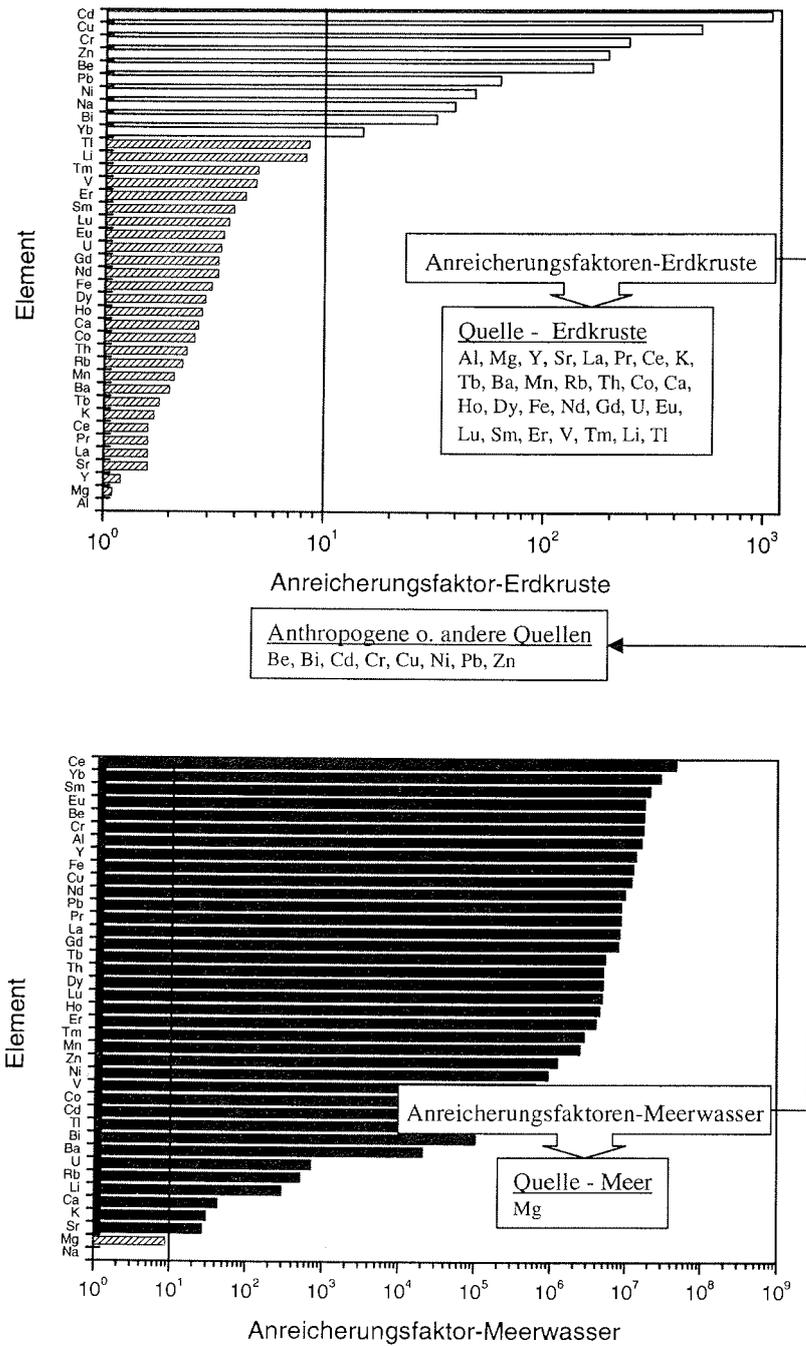


Abbildung 5-31: Anreicherungsfaktoren und resultierende Quellen in den NGRIP-Proben.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Laserablations-ICP-MS ein neues Verfahren zur Multielementanalyse von Eisproben aus polaren Eisschilden entwickelt, mit dem es erstmalig möglich ist, mit einer hohen örtlichen und damit auch zeitlichen Auflösung unter Aufrechterhaltung der festen Phase Elementsignaturen im Eis zu detektieren. Die Vorteile, die sich aus der Anwendung dieses neuen Verfahrens ergeben, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Direktanalyse von Eisbohrkernproben bei Aufrechterhaltung des festen Aggregatzustandes
- Geringe Probenvorbereitung; ein Aufschmelzen der Eisproben entfällt
- Reduziertes Kontaminationsrisiko durch Wegfall von Reagenzien (z.B. Aufschlußsäuren)
- Schnelle Analyse von bis zu 62 Isotopen in einem Meßdurchlauf mit hoher Nachweisstärke (bis  $\text{ng kg}^{-1}$  - Level) und großem linearen Kalibrierbereich (Ultraspuren bis Hauptbestandteile)
- Hohe orts aufgelöste Analyse durch eine definierte Ablation von Probenmaterial von der Eisoberfläche durch einen IR-Laser. Dadurch wird die Detektion von Elementsignaturen auch im stark komprimierten Tiefeneis ermöglicht, wo Jahresschichtungen aufgrund des vorherrschenden Druckes nur noch wenige Millimeter dick sind.
- Geringer Probenverbrauch; die Eisproben stehen nach der Elementanalytik weiteren Untersuchungen zur Verfügung

Durch die Anwendung des neuen Verfahrens wurden Signaturen von bis zu 62 Isotopen (40 Analytelemente) in Eisproben von grönländischen Eisbohrkernen (GRIP und NGRIP, s. Text) aus unterschiedlicher Tiefe bzw. unterschiedlichen Alters analysiert und ausgewertet. Die Proben wurden nach ihrer zuvor ermittelten Partikelkonzentration ausgesucht. Es zeigte sich, daß die entlang der Kernachse im Abstand von 4 mm aufgenommenen Elementkonzentrationen teilweise stark variieren können. Viele Elemente haben eine ähnliche Signatur, die mit einer An- bzw. Abreicherung von Staubpartikeln erklärt werden kann. Die Meßwerte zeigen eine gute Korrelation mit den in den Proben gemessenen Staubgehalten. Tracerelemente, wie z.B. Aluminium (Mineralstaubtracer) und Magnesium (Seesalztracer) zeigen eindeutig erkennbare Muster, die höchstwahrscheinlich saisonale Schwankungen aufzeigen, welche durch die variierende Deposition von atmosphärischen Aerosolen auf die Eisschilde verursacht werden. Die Elementkonzentrationen in den analysierten Eisproben liegen in der Regel im gewählten Kalibrierbereich ( $10 \text{ ng kg}^{-1}$  bis  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). In wenigen Proben sind einige Elementkonzentrationen jedoch so niedrig, daß sie im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Das betrifft vor allem die Elemente Pb, Cd und Zn, bei denen das Kontaminationsrisiko durch Probennahme und Probenvorbereitung besonders hoch ist. Ein Vergleich mit Literaturdaten von Proben aus einem ähnlichen oder gleichen Tiefenbereich ergab eine gute Übereinstimmung der Meßwerte.

Aus den gemittelten Analysenergebnissen der NGRIP-Proben wurden Anreicherungs-faktoren gegenüber der Elementzusammensetzung von Meerwasser und der Erdkruste nach einem einfachen Modell bestimmt. Danach haben die Elemente Na und Mg einen großen Beitrag aus der Quelle Meerwasser. Elemente wie z.B. Al, Ca, Fe, K, Ba, Mn,

Co sowie die seltenen Erden stammen überwiegend aus der Erdkruste. Die Elemente Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn zeigen im Mittel sowohl gegenüber der Elementzusammensetzung von Meerwasser, als auch gegenüber der Erdkruste eine Anreicherung. Die Konzentrationen beinhalten einen Beitrag aus einer dritten, vermutlich anthropogenen Quelle (Kontamination). Dies ist jedoch nicht für alle Proben gleichermaßen der Fall. So wurde z.B. für die Eisprobe aus dem Zeitintervall des letzten glazialen Maximum (Würm) ein deutlicher Beitrag aus der Erdkruste für das Element Pb gefunden.

Erstmalig wurde das Elementspektrum der in einem grünen Eisberg eingeschlossenen Sedimente analysiert. Eine starke inhomogene Verteilung der Elemente innerhalb der Probe wurde festgestellt, die durch die natürliche Verteilung der Sedimente in der Probe bedingt ist. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Eiskernproben aus Zentralgrönland wurden relativ hohe Elementkonzentrationen gefunden. Hauptbestandteile sind neben Na die Elemente Fe, Al, K und Mg. Im Spurenbereich ( $0,1 - 1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) wurden neben den Elementen V, Pb, Ce, Co und Li auch seltene Erden (Elemente wie Nd, Th, La und Y) nachgewiesen. Ein Rückschluß auf eine grüne Farbe ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen aber noch nicht möglich.

Für die Entwicklung des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens waren umfangreiche Parameterstudien sowie die Implementierung und der Bau neuer Geräteteile für die bestehenden Meßsysteme notwendig. Es wurde eine neuartige Kryo-Probenkammer entwickelt, die bei einer Temperatur von  $-45^\circ\text{C}$  die Analyse der Eisprobe als Feststoff mit der LA-ICP-MS ermöglicht. Die neue und inzwischen patentierte Probenkammer läßt sich auch für andere Probenmatrizes, z.B. zur orts aufgelösten Elementanalyse von gefrorenen Gewebeproben oder anderen biologischen Proben mit LA-ICP-MS einsetzen. Durch umfangreiche Neuerungen am Lasersystem (Einbau von Vorsatzblende, Justagelaser und Strahlendiagnostik) sowie Optimierungen der Systemparameter des Lasers und des ICP-MS-Gerätes (Laserenergie, Plasmaleistung, Transportgasfluß, Linsenspannung u.a.) auf die Eismatrix wurde die Ortsauflösung, Signalstärke und damit die Empfindlichkeit und Nachweisstärke der Methode für die im Eis zu analysierenden Spuren- u. Ultraspurenelemente wesentlich erhöht. Modifikationen an der Bauhöhe, Probenhöhe und dem Ein- und Auslaßsystem für das Argon-Transportgas der Kryo-Probenkammer trugen deutlich zu einer Verbesserung des Analyseverfahrens, insbesondere in Hinblick auf die Stabilisierung der Meßsignale bei.

Es konnte gezeigt werden, daß Kalibrierstandards unterschiedlicher Konzentrationen durch einen schrittweisen Gefrierprozeß von Multielementlösungen als Feststoff hergestellt werden können. Die Messung der so hergestellten Eisstandards führt zu stabilen Signalen mit Standardabweichungen von 3-5 %. Aufgrund geringerer Probeneintragsmengen ist die erreichbare Signalstärke (ca.  $100000 \text{ counts s}^{-1}$  für  $10 \mu\text{g kg}^{-1} {}^{103}\text{Rh}$ ) je nach Isotop um den Faktor 2-4 geringer als bei der Verwendung eines Zerstäubers als Probeneinführungssystem. Das führt bei einigen Elementen zu etwas schlechteren Nachweisgrenzen im Vergleich zur Lösungsanalytik. Dafür erhält man aber den großen Vorteil einer Direktanalyse des Element-Gesamtgehaltes aus dem Feststoff ohne zusätzliche Probenvorbereitungsschritte (Aufschmelzen der Probe, Durchführung eines oxidativen Vollaufschlusses). Die Kalibrierexperimente wurden mit bis zu 10 Eisstandards (inklusive Prozeßblank) im Konzentrationsbereich von 0,01 bis  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  erfolgreich durchgeführt und führen für die meisten Isotope im untersuchten Konzentrationsbereich zu linearen Kalibrierfunktionen. Lediglich für die Elemente Ca

und Cr konnte aufgrund von Masseninterferenzen mit Argon ( $^{40}\text{Ca} \leftrightarrow ^{40}\text{Ar}$ ,  $^{52}\text{Cr} \leftrightarrow ^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ ), das als Trägergas verwendet wird, keine Kalibriergerade mit Linearität bis in den unteren Konzentrationsbereich erstellt werden. Niedrige Nachweisgrenzen ( $0,001\text{-}0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) wurden für alle seltenen Erden sowie Co und Pb erreicht. Für einige der Tracerelemente Na, Mg (Seesalz), Al (Mineralstaub) und Zn (anthropogene Quelle) konnte eine Nachweisgrenze von  $0,1\text{-}1 \mu\text{g kg}^{-1}$  ermittelt werden. Schlechtere Nachweisgrenzen ( $1\text{-}10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) werden für Fe und vor allem für Ca (beide Elemente dienen ebenfalls als Mineralstaubtracer) erreicht, deren Hauptisotope durch Interferenzen gestört sind ( $^{56}\text{Fe} \leftrightarrow ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ). Zur Reduzierung dieser Störinterferenzen wäre der Einsatz eines ICP-MS-Gerätes mit dynamischer Reaktionszelle (DRC) in zukünftigen Arbeiten wünschenswert.

Die Methode wurde durch die Analyse von gefrorenen Standardreferenzmaterialien validiert, deren zertifizierte Elementkonzentrationen je nach Element mit einer Abweichung von  $\pm 10 \%$  wiedergefunden wurden.

Durch Normierung der Analytsignale auf das  $^{17}\text{OH}$ -Signal aus dem Eis konnte eine weitere Reduzierung der Signalschwankungen erreicht werden, die sich aus Gerätedrift und unterschiedlichem Materialabtrag während der Laserablation ergeben. Die interne Standardisierung ermöglicht eine Verbesserung der Kalibrierfunktionen und Nachweisgrenzen für viele Isotope.

Die Untersuchung von Einschußkratern mit einem Kryo-Rasterelektronenmikroskop zeigt erstmalig die Gestalt und Größe von IR-Laserkratern auf einer Eisoberfläche. Demnach sind unter realen Meßbedingungen die zu erwartenden Krater mit einer Ausdehnung von ca.  $720 \mu\text{m}$  aufgrund von Schmelzprozessen etwa um den Faktor 3-4 größer als die nach der Strahlendiagnostik berechneten Kratergrößen. Bei mehr als 100 Schuß auf einen Punkt nimmt die Kraterausdehnung überproportional zu. Zusätzlich läuft der Laserstrahl aufgrund des sich vertiefenden Kraters aus dem Fokus, so daß weniger Material ablatiert wird. Letzteres könnte durch den Einbau eines Autofokus-Systems verhindert werden.

Die Untersuchung von realen Eisproben aus der Arktis mit Kryo-REM zeigt die Morphologie der im Eis eingeschlossenen Partikel, die durch den Laserstrahl zusammen mit dem umgebenden Eis ablatiert werden. Die beobachteten Partikel sitzen vornehmlich an den Korngrenzen der Eiskristalle und haben eine Größe von ca.  $2\text{-}60 \mu\text{m}$ . Eine qualitative Analyse mit einem an das Kryo-REM gekoppelten EDAX-Gerät (EPMA) ermöglichte die Unterscheidung der Partikel in Mineralstaub (hoher Al-Gehalt),  $\text{SiO}_2$  und organische Komponenten.

In einem zukünftigen, interdisziplinär ausgerichteten Projekt soll durch den Einbau weiterer Vorsatzlinsen die Kratergröße reduziert und durch den Einbau eines Mikroskops in das Lasergehäuse Partikel an sog. Triple Junctions (Treffpunkt dreier Korngrenzen) aufgespürt und gezielt mit dem Laser ablatiert werden. Ferner soll durch abgestimmte gemeinsame Analyse (Partikelmessungen, Polarisationsmikroskop, LA-ICP-MS) von gleichem Probenmaterial die genaue Lage von Staubhorizonten und sog. Cloudy Bands (milchig trübe Schichten) in Eiskernproben untersucht und deren Zusammensetzung und Entstehungsgeschichte geklärt werden.

Zwei unterschiedliche Methoden wurden angewendet, um Elementsignaturen in realen Eisproben zu detektieren. Bei der Methode A, die sich für eine schnelle Übersichtsanalyse eignet, werden die Proben entlang der Kernachse mit 1 bis max. 8 Linienscans analysiert, wobei eine Ortsauflösung von 2,7 mm erreicht wird. Die Meßzeit pro Probe beträgt ca. 30 min. (bei 8 Linienscans). Die Methode ist auf 12 Isotope (9 Elemente) limitiert, da das stark zeitabhängige transiente Analytsignal aus der Laserablation möglichst schnell von dem angeschlossenen Quadrupol-ICP-MS-Gerät verarbeitet werden soll. Eine Verbesserung der Ortsauflösung ( $< 2,7$  mm) mit einem Quadrupol-System ist nur durch die Reduzierung der Isotopenanzahl möglich. Hier wäre der Einsatz eines simultanen ICP-Massenspektrometers (ICP-TOFMS) sinnvoll, da es für transiente Signale große Vorteile bietet. In diesem Falle wäre die erreichbare Auflösung nur noch von der Kratergröße im Eis abhängig. Derzeitige kommerziell erhältliche ICP-TOFMS-Geräte haben im Vergleich zu Quadrupol-Systemen allerdings eine um den Faktor 10-100 geringere Empfindlichkeit, so daß Einbußen bei den Nachweisgrenzen zu erwarten sind. In zukünftigen Arbeiten soll in Zusammenarbeit mit dem ISAS Berlin (Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie) durch Kopplung des in dieser Arbeit verwendeten Laserablations-systems mit einem neuentwickelten empfindlicheren ICP-TOFMS die Leistungsfähigkeit eines derartigen Gerätes für die Analyse von Spurenelementen in Eisbohrkernen aufgezeigt werden (verbesserte Ortsauflösung, reduzierte Signalschwankungen).

Die Methode B beinhaltet die Untersuchung mit bis zu 19 Flächenscans pro Probe, die senkrecht zur Kernachse in einem Abstand von 4 mm (erreichbare Ortsauflösung) angeordnet sind, damit sich die einzelnen Flächenscans nicht überlagern. Es können bis zu 62 Isotope (40 Elemente) analysiert werden. Die Meßzeit pro Probe beträgt ca. 75 Minuten. Eine Verringerung der Kratergröße durch Vorsatzblenden würde hier eine Verbesserung der Ortsauflösung bewirken, da hierdurch mehrere Flächenscans nebeneinander angeordnet werden können. Die erreichbare Auflösung ist zwar geringer als bei der Methode A, allerdings können wesentlich mehr Elemente bestimmt werden. Mit der IC wird eine vergleichbare Tiefenauflösung (max. 5 mm) erreicht, die aber anders als bei der LA-ICP-MS von dem verfügbaren Probenvolumen und damit von der Dichte des Eises in der jeweiligen Tiefe abhängig ist. Im Gegensatz zur LA-ICP-MS können aber nur wenige Elemente bestimmt werden. Anders als bei der IC wird mit LA-ICP-MS der Gesamtgehalt wiedergegeben, der sonst nur noch durch aufwendige Probenvorbereitungsschritte mit Hilfe eines Aufschlusses und anschließender Analyse mit ICP-MS oder AAS ermittelt werden kann. In dem Falle ist der Probenverbrauch aber größer und damit die erreichbare Auflösung (ebenfalls abhängig von der Eisdichte) niedriger (5-10 cm). Der Mittelwert der jeweiligen Elementkonzentrationen über alle Flächenscans repräsentiert den Gesamtgehalt des jeweiligen Elementes in der untersuchten Probe, wie er durch einen oxidativen Vollaufschluß mit der Lösungsanalytik bestimmt werden kann. Alle Proben wurden nach der Analyse mit LA-ICP-MS aufgetaut und mit klassischer Lösungs-ICP-MS unter Verwendung eines mikro-konzentrischen Zerstäubers analysiert. Soweit es möglich war, wurden die erhaltenen Daten mit Meßwerten aus der IC und anderen zur Verfügung stehenden Literaturdaten verglichen. Mit einigen Ausnahmen, die vermutlich durch Kontamination der aufgetauten Eisproben erklärt werden können, decken sich die Meßwerte aus der Feststoffanalyse mit denen der Lösungsanalytik. So ist beispielsweise die ermittelte Pb-Konzentration für das Last Glacial Maximum (24200 Jahre vor heute) aus der NGRIP-Probe in guter Übereinstimmung mit dem von Delmas und Legrand (1998) publizierten Wert für den GRIP-Eisbohrkern.

In der Arbeit wird gezeigt, daß mit dem hier entwickelten Verfahren reproduzierbar und hochaufgelöst Elementsignaturen in Eiskernproben detektiert werden können. Die Methode ist eine leistungsfähige Ergänzung zu den bereits etablierten Meßverfahren zur Spurenstoffanalyse in Eisbohrkernen (CFA, IC, ICP-MS und AAS), sie wird und soll diese aber nicht ersetzen. Sie ist ein neues "Werkzeug" und hilft bei der Validierung der Meßdaten und kann durch den hohen Informationsgehalt, der sich aus der Multielementfähigkeit und der Ortsauflösung ergibt, zusätzliche Erkenntnisse aus den wertvollen Proben der polaren Klimaarchive liefern. In zukünftigen Arbeiten soll das neue Meßverfahren, eingebunden in das bestehende Netzwerk aus physikalischen und chemischen Meßmethoden zur Spurenstoffbestimmung in Eisbohrkernen, zur Analyse von Proben aus alpinen Hochgebirgsgletschern und antarktischen Eisbohrkernen (EPICA) genutzt werden.

## 7 Literaturverzeichnis

Allain P., Jaunault L., Mauras Y., Mermet J. M., Delaporte T. (1991): *Signal enhancement of elements due to the presence of carbon containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chem., **63**, 1497.

Anderson K. A., Isaacs B. (1995): *Simultaneous determination of arsenic, selenium, and antimony in environmental samples by hydride generation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, J. AOAC Int., **78**, 1055.

Atkins P. W. (1990): *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdr. d. 1. Auflage, VCH, Weinheim.

Bandura D. R., Tanner S. D. (1999): *Effect of collisional damping in the dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements*, Atomic Spectrosc., **20**, 2, 69-72.

Becker S., Hirner A.-V. (1994): *Coupling of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with electrothermal vaporization (ETV)*, Fresen. J. Anal. Chem., **350**, 260-263.

Becker J. S., Dietze H.-J. (1998): *Inorganic trace analysis by mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B, 1475-1506.

Bimberg D. (1985): *Laser in Industrie und Technik*, In: Bartz W. J. (Hrsg.) Band 13 Kontakt & Studium- Elektronik, 2. Auflage, Expert Verlag, Sindelfingen.

Bleiner D., Hametner K., Günther D. (2000): *Optimization of a laser ablation-inductively coupled plasma "time of flight" mass spectrometry system for short transient signal acquisition*, Fresen. J. Anal. Chem., **368**, 37-44.

Bollinger D. S., Schleisman A. J. (1999): *Analysis of High Purity Acids Using a Dynamic Reaction Cell ICP-MS*, Atom. Spectrosc., **20**, No. 2, 60-63.

Boutron C. F., Bolshov M. A., Koloshnikov V. G., Patterson C. C. Barkov N. I. (1990): *Direct determination of lead in Vostok Antarctic ancient ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry*, Atmos. Environ., **24A**, No. 7, 1797-1800.

Boutron C. F., Görlach U., Candelone J.-P., Bolshov M. A., Delmas R. J. (1991): *Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s*, Nature, **353**, 153-156.

Boutron C. F., Candelone J.-P., Hong S. (1994): *Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review*, Geochim. Cosmochim. Ac., **58**, 15, 3217-3225.

Brownlow A. H. (1996): *Geochemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice Hall, New Jersey, 37-38.

Cairns W. R. L., Hill S.J., Ebdon L. (1996): *Directly coupled high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of organometallic species in tea*, Microchem. J., **54**, 88.

Candelone J.-P., Hong S., Pellone C., Boutron C. F. (1995): *Post-industrial revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice*, J. Geophys. Res., **100**, D8, 16605-16616.

Cetac (2001): *CETAC MCN 6000 – Desolvating Microconcentric Nebulizer for ICP-MS*, Internet Homepage, [www.cetac.com](http://www.cetac.com).

Dansgaard W. (1964): *Stable isotopes in precipitation*, Tellus, **16**, 436-468.

Date A. R., Gray A. L. (1981): *Plasma source mass spectrometry using an inductive coupled plasma and a high-resolution quadrupole mass filter*, Analyst, **106**, 1255.

Date A. R., Gray A. L. (1983): *Progress in plasma source mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B, **38**, 29.

Day G. W., Stubenrauch C. F. (1978): *Laser far-field beam-profile measurements by the focal plane technique*, National Bureau of Standards- Department of Commerce, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 20402, SD Cat No. C 13, **46**, 1001.

Dedina J., Tsalev D. (1995): *Hydride generation and atomic spectrometry*, John Wiley.

Delmas R. J., Legrand M. (1998): *Trends recorded in Greenland in relation with Northern Hemisphere anthropogenic pollution*, In: Pszenny A. (ed) IGACTivities-Newsletter, No. 14, International Global Atmospheric Chemistry, 14-17.

Dieckmann G., Hemleben C., Spindler M. (1987): *Biogenic and mineral inclusions in a green iceberg from the Weddell Sea, Antarctica*. Polar Biol., **7**, 31-33.

Douglas D. J., French J. B. (1981): *Elemental analysis with a microwave induced plasma mass spectrometer system*, Anal. Chem., **53**, 37.

Douglas D. J., Quan E. S. K., Smith R. G. (1983): *Elemental analysis with an atmospheric pressure plasma (MIP, ICP)/quadrupole mass spectrometer system*, Spectrochim. Acta B, **38**, 39.

Douglas D. J., French J. B. (1988): *Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface*, J. Anal. At. Spectrom., **3**, 743ff.

Douglas D. J. (1989): *Some current perspectives on ICP-MS*, Can. J. Spectrosc., **34**, 38.

Duce R. A., Hoffman G. L., Ray B. J., Fletcher I. S., Wallace G. T., Fasching J. L., Piotrowicz S. R., Walsh P. R., Hoffman E. J., Miller J. M. und Hefter J. L. (1976): *Trace metals in the marine atmosphere: source and fluxes*. In: Marine pollution transfer, Windom H. L. and Duce R. A. (eds.), Lexington Books, Massachusetts.

- Ebdon L., Ford M. J., Goodall P., Hill S. J. (1993): *Hydrogen addition to the nebulizer gas for the removal of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Microchem. J.*, **48**, 246.
- Evans E. H., Ebdon L. (1989): *Simple approach to reducing polyatomic ion interferences on arsenic and selenium in inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 299.
- Evans E. H., Ebdon L. (1990): *Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 425.
- Evans E. H., Giglio J. J. (1993): *Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry- a review*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 1-18.
- Fassel V. A. (1978): *Quantitative elemental analysis by plasma emission spectroscopy*, *Science*, **202**, 185.
- Feldmann I., Jakubowski N., Thomas C. Stuewer D. (1999-A): *Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part I: Instrumental aspects and operational optimization*, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **365**, 415-421.
- Feldmann I., Jakubowski N., Thomas C. Stuewer D. (1999-B): *Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part II: Analytical figures of merit and first applications*, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **365**, 422-428.
- Fischer H. (1997): *Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands – Rekonstruktion klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 15500 A. D.*, Inaugural-Dissertation der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Fischer H. (2001): *Datierung des NGRIP-Eisbohrkerns, persönliche Mitteilungen*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven, unveröffentlicht.
- Fuhrer K., Neftel A., Anklin M., Maggi V. (1993): Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, Central Greenland, *Atmos. Environ.*, **27A**, 12, 1873-1880.
- Fuhrer K., Neftel A., Anklin M., Staffelbach T., Legrand M. (1996): *High-resolution ammonium ice core record covering a complete glacial-interglacial cycle*, *J. Geophys. Res.*, **101**, D2, 4147-4164.
- Göktas F. (2001-A): *Dissertation in Vorbereitung*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven.
- Göktas F. (2001-B): *Untersuchungen von Eisbohrkernen mit Ionenchromatographie, persönliche Mitteilungen*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven.

Goldstein J. (1981): *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum, New York.

Gotz R., Elgersma J. W., Kraak J. C. Poppe H. (1994): *Application of an electrospray interface as a new nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Spectrochim. Acta B, **49**, 761-768.

Gray A. L. (1985): *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*, Analyst, **110**, 551-556.

Günther D., Longerich H. P., Forsythe L., Jackson S. E. (1995): *Laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS)*, Am. Laboratory, **27**, 24-29.

Günther D. (1997): *UV-Laser-Ablation - Kopplung mit ICP-Massenspektrometrie*, Nachr. Chem. Tech. Lab., **45**, Nr.7/8, 784.

Günther D., Aude'at A., Frischknecht R., Heinrich C. A. (1998): *Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **13**, 263-270.

Günther D., Jackson S. E., Longerich H. P. (1999-A): *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*, Spectrochim. Acta B, **54**, 381-409.

Günther D., Heinrich C. A. (1999-B): *Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis*, J. Anal. At. Spectrom., **14**, 1369-1374.

Günther D., Heinrich C. A. (1999-C): *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier*, J. Anal. At. Spectrom., **14**, 1363-1368.

Hammer C. U., Clausen, H. B., Dansgaard W., Gundestrup N., Johnsen S. J., Reeh N. (1978): *Dating of Greenland ice cores by flow models, isotopes, volcanic debris, and continental dust*, J. Glaciol., **20**, 3-26.

Hammer C. U. (1980): *Acidity of polar ice cores in relation to absolute dating, past volcanism, and radio-echoes*, J. Glaciol., **25**, 359-372.

Hattendorf B., Günther D. (2000): *Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation*, J. Anal. At. Spectrom., **15**, 1125-1131.

Heidam N. Z. (1984): *The components of the Arctic aerosol*, Atmos. Environ., **18**, 243-329.

Hill S. J., Ford M. J., Ebdon L. (1992): *Investigations into the applications of methane addition to the nebulizer gas in inductively coupled plasma mass spectrometry for the removal of polyatomic interferences*, J. Anal. At. Spectrom., **7**, 1157.

- Hill S. J. (1999): *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, Sheffield Academic Press, Sheffield.
- Hoffmann E., Lüdke C., Scholze H., Stephanowitz H. (1994): *Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS*, Fresen. J. Anal. Chem., **350**, 253-259.
- Hong S., Candelone J. P., Patterson C. C., Boutron C. F. (1994): *Greenland ice evidence of hemispheric scale pollution for lead two millennia ago by Greek and Roman civilizations*, Science, **265**, 1841-1843.
- Hong S., Candelone J. P., Patterson C. C., Boutron C. F. (1996-A): *History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice*, Science, **272**, 246-249.
- Hong S., Candelone J. P., Turetta C., Boutron C. F. (1996-B): *Changes in natural lead, copper, zinc and cadmium concentrations in central Greenland ice from 8250 to 149100 years ago: their association with climate changes and resultant variations of dominant source contributions*, Earth Planet Sc. Lett., **143**, 233-244.
- Hollas J. M. (1995): *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, 1. Auflage, Vieweg, Wiesbaden, 317.
- Houk R. S., Fassel V.A., Flash G.D., Svec H. J., Gray A. L., Taylor C.D. (1980): *Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements*, Anal. Chem., **52**, 2283.
- Hutton R. C., Bridenne M., Coffre E., Marot Y., Simondet F. (1990): *Investigations into the direct analysis of semiconductor grade gases by inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **5**, 463.
- Jackson S. E., Longerich H. P., Dunning G. R., Fryer B. J. (1992): *The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometer*, Geosci. Can., **20**, 21-27.
- Jakubowski N., Moens L., Vanhaecke F. (1998): *Sector field mass spectrometers in ICP-MS*, Spectrochim. Acta B, **53**, 1739-1763.
- Jeffries T. E., Pearce N. J. G., Perkins W. T., Raith A. (1996): *Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-implications for mineral microanalysis*, Anal. Commun., **33**, 35-39.
- Jiang S. J., Houk R. S., Stevans M. A. (1988): *Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chem., **60**, 1217.
- Johnsen S. J., Clausen H. B., Dansgaard W., Fuhrer K., Gundestrup N., Hammer C. U., Iversen P., Jouzel J., Stauffer B., Steffensen J. P. (1992): *Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core*, Nature, **359**, 311-313.

Johnsen S. J., Dansgaard W., White J. W. C. (1989): *The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions*, Tellus B, **41**, 452-468.

Johnsen S. J., Dansgaard W. (1992): *On flow model dating of stable isotope records from Greenland ice cores*, In: Proceedings of the NATO workshop "The last deglaciation: absolute and radiocarbon chronologies" held in Erice, Italy December 10-12, 1991, NATO ASI series, **12**, 13-24.

Johnsen S. J., Clausen H. B., Dansgaard W., Gundestrup Niels S., Hammer C. U., Tauber H. (1995): *The Eem stable isotope record along the GRIP ice core and Its interpretation*, Quaternary Res., **43**, 117-124.

Karanassios V., Horlick G. (1990): *Direct sample insertion devices for inductively coupled plasma spectrometry*, Spectrochim. Acta Rev., **13**, 89-166.

Knüsel S., Huber T., Schwikowski M., Gäggeler H.W. (2001): *Analyse von Schwermetallen im Gletschereis mit kontinuierlicher Eisschmelzmethode (CIM) und doppelfokussierendem ICP-MS*, Posterbeitrag CANAS 2001, Freiberg.

Koirttyohann S. R., Jones J. S., Yates D. A. (1980): *Nomenclature system for the low-power argon ICP*, Anal. Chem., **52**, 1965.

Koirttyohann S. R., Jones J. S., Jester C. P., Yates D. A. (1981): *Use of spatial emission profiles and a nomenclature system as aides in interpreting matrix effects in low-power argon ICP*, Spectrochim. Acta B, **36**, 49.

Krause, P. (1993): *Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik*, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, in Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 17, W. Dannecker (Hrsg.), Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Kriews M., Schrems O. (1995-A): *Pollution analysis in the Arctic: Determination of heavy metals in deposition samples from Spitsbergen*, In: Conference proceedings heavy metals in the environment, **1**, 371-374.

Kriews M., Giese H., Schrems O. (1995-B): *Bestimmung von Schwermetallen in Schnee und Eis der Arktis*, In: Welz B. (Hrsg.) Colloquium Analytische Atomspektroskopie CANAS'95, ISSN: 0945-2524, 521-529.

Kriews M., Stölting I., Schrems O., (2001): *Untersuchungen zur Elementverteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase in Schneeproben aus der Arktis*, Posterbeitrag auf dem CANAS'01 (Colloquium Analytische Atomspektroskopie), 11.-15.3.2001, Freiberg.

Kriews M., Reinhardt H., Dunker E., Beninga I., Hoffmann E., Lüdke C. (2001): *Elementanalyseverfahren zur Detektion von Spurenelementen und Anordnung zu seiner Durchführung*, Deutsches Patent- und Markenamt, DE 199 34 561 A1, München.

Kühn M., Kriews M. (2000): *Improved detection of transition and rare earth elements in marine samples with the CETAC DSX-100 preconcentration/matrix elimination system and ICP-MS*, Fresen. J. Anal. Chem., **367**, 440-444.

Kurz E. A. (1979): *Channel electron multipliers*, Am. Lab., **3**, 67.

Langenfeld M., Juling H., Blaschke R. (1994): *Kryo-Untersuchungen zum Feuchtigkeits- und Salztransport in porösen Baustoffen*, Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes., **40**, 23-26.

Langenfeld M., Kaiser P., Juling H., Blaschke R. (1994): *Darstellung des Porenwassers in porösen Baustoffen mit einem Rasterelektronenmikroskop mit Kryo-Einrichtung*, Tagungsband der 16. Vortragsveranstaltung des Arbeitskreises "Rasterelektronenmikroskopie in der Materialprüfung" des DVM, 13.-15.4.1994 in Dresden, 261-266.

Leach A. M., Hieftje G. M. (2000): *Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer*, J. Anal. At. Spectrom., **15**, 1121-1124.

Legrand, M., Delmas, R. (1994): *Ice core chemistry: implications for the past atmosphere*, In: European Research Course on Atmospheres, Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry, C.F. Boutron (Hrsg.), Les Editions de Physique, Les Ulis, France.

Longerich H. P., Jackson S. E., Fryer B. J., Strong D. F. (1993): *The laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometer*, Geosci. Can., **20**, 21-27.

Lu P.-L., Huang K.-S., Jiang S.-J. (1993): *Determination of traces of copper, cadmium and lead in biological and environmental samples by flow injection isotope dilution ICP-MS*, Anal. Chim. Acta, **284**, 181-188.

Luan S., Pang H. M., Shum S. C. K., Houk R. S. (1992): *Noise characteristics of aerosols produced by inductively coupled plasma nebulizers*, J. Anal. At. Spectrom., **7**, 799-805.

Minikin A. (1995): *Spurenstoff-glaziologische Untersuchung von Eisbohrkernen des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis: Bestimmung der Tiefenverteilung und der Kontinentaleffekte ionischer Aerosolkomponenten*, Dissertation, Universität Heidelberg, ISBN 3-8265-0598-0, Verlag Shaker, Aachen.

Moenke-Blankenburg L. (1989): *Laser Microanalysis*, John Wiley, Toronto.

Münchener Rück (2000): *Topics, Jahresüberblick Naturkatastrophen 2000*, [http://www.munichre.com/pdf/topics\\_2000\\_a5.pdf](http://www.munichre.com/pdf/topics_2000_a5.pdf).

Myers D. P., Yang G. L. P., Hieftje G. M. (1994): *An inductively coupled plasma time of flight mass spectrometer for elemental analysis*, 1. Optimization and characteristics, J. Am. Soc. Mass Spectrom., **5**, 1008.

Neubauer K., Völlkopf U. (1999): *The Benefits of a Dynamic Reaction Cell to Remove Carbon- and Chloride-Based Spectral Interferences by ICP-MS*, Atomic Spectroscopy, **20**, 2, 64-68.

Niu H., Houk R.S. (1996): *Fundamental aspects of ion extraction in inductively-coupled plasma mass-spectrometer*, Spectrochim. Acta B, **51**, 779.

Oeschger H., Beer J., Siegenthaler U., Stauffer B., Dansgaard W., Langway C. C. Jr. (1984): *Late glacial climate history from ice cores*, In: Hansen J. E. and Takahashi T. (ed) Climate Processes and Climate Sensitivity, AGU Geophysical monograph, Maurice Ewing, **29**, 5, 299-306.

Olivas R. M., Quétel C. R., Donard O. F. X. (1995): *Sensitive determination of selenium by ICP-MS with flow injection and hydride generation in the presence of organic solvents*, J. Anal. At. Spectrom., **10**, 865-870.

Pearce N. G. J., Perkins W. T., Abell I., Duller G. A., Fuge R. (1992): *Mineral microanalysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **7**, 53-57.

Perkin Elmer (1991): *Dokumentation Laser Sampler Modell 320*, Version 4/91, Überlingen.

Perkin Elmer (1995): *Gerätehandbuch ELAN 6000 ICP-Massenspektrometer*, Ausgabe 1.0, Überlingen.

Perkin Elmer (1997): *Seminarunterlagen für das ICP-MS Training*, Überlingen.

Perkin Elmer/Sciex (1999): *ELAN 6100 Series*, product information, Norwalk, USA.

Prohaska T., Stadlbauer C., Wimmer R., Stingeder G., Latkoczy Ch., Hoffmann E., Stephanowitz H. (1998): *Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICP-MS*, The Science of the Total Environment, **219**, 29-39.

Reinhardt H. (1998): *Untersuchungen zur Elementbestimmung in Werksteinproben mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz- und Laser-ICP-Atommassen-Spektrometrie*, Diplomarbeit im Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

Reinhardt H., Kriews M., Schrems O., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2001-A): *Determination of trace elements in ice core samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, In: Holland G., Tanner S. D. (ed) Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, ISBN 0-85404-895-2, 185-194.

Reinhardt H., Kriews M., Miller H., Schrems O., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2001-B): *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores*, Fresen. J. Anal. Chem., **370**, 5, 629-636.

- Römpp (1995): *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.
- Russo R. E., Mao X. L., Borisov O. V., Haichen L. (2000): *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., **15**, 1115-1120.
- Ruth U. (2001): *Partikelkonzentrationen im NGRIP-Eisbohrkern 1400-2930 m*, persönliche Mitteilungen, Universität Heidelberg, unveröffentlicht.
- Sakata K., Kawabata K. (1994): *Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B, **49**, 1027.
- Schramel P., Wendler I. (1998): *Capabilities of double focussing magnetic sector-ICP-MS for the determination of trace elements in body fluids (blood, blood serum, urine) at the example of control materials*, Fresen. J. Anal. Chem., **361**, 487-491.
- Schroeren, M. (2001): *Hintergrundpapier -Der Beschluß von Bonn-, Ergebnisse der 6. Vertragskonferenz der Klimarahmenkonvention (COP6), Teil II in Bonn, 16. bis 27. Juli 2001*, BMU-Pressereferat, Berlin, www.bmu.de.
- Shao Y., Horlick G. (1991): *Recognition of mass-spectral interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Appl. Spectrosc., **45**, 143-147.
- Sharp B. L. (1988): *Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry-a review. I nebulizers.*, J. Anal. At. Spectrom., **3**, 613-652.
- Siggaard-Andersen M.-L. (2001): *Analyse des NGRIP-Eisbohrkerns (Bag-Nr. 2554-5328) mit Ionenchromatographie, persönliche Mitteilungen*, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven, unveröffentlicht.
- Sinclair D. J., Kinsley L. P. J., McCulloch M. T. (1998): *High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS*, Geochim. Cosmochim. Ac., **62**, 11, 1889-1901.
- Skinner C. D., Salin E. D. (1997): *Images of the direct sample insertion process in an inductively coupled plasma*, J. Anal. At. Spectrom., **12**, 1131-1138.
- Skoog D. A., Leary J. J. (1996): *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 254-257.
- Smith F. G., Wiederin D. R., Houk R. S. (1991): *Argon Xenon plasma for alleviating polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry*, Anal. Chem., **63**, 1458.
- Sommer S. (2000): *Klima-Informationen von chemischen Spurenstoffkonzentrationen in polaren Eisbohrkernen*, Inauguraldissertation der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, Bern.
- Spectra Physics (1990): *Quanta-Ray GCR-11 – Instruction manual*, Laser Products Division, Mountain View, USA.

Spektrum der Wissenschaft (1998): *Laser in neuen Anwendungen*, Dossier, **2**, Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg.

Spektrum der Wissenschaft (2000): *Ausgabe 11/2000*, Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg.

Spiricon Inc. (1998): Model LBA-300PC Laser Beam Analyser for Windows 95/98/NT.

Steffensen J. P. (1988): *Analysis of the seasonal variation in dust, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in two central Greenland firn cores*, Ann. Glaciol., **10**, 171-177.

Steiger M. (1991): *Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Rezeptormodelle*, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, in Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 11, W. Dannecker (Hrsg.), Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Svensmark H., Friis-Christensen E. (1997): *Variation of cosmic ray flux and global cloud coverage-a missing link in solar-climate relationships*, J. Atmos. Terr. Phys., **59**, 1225-1232.

Tanner S. D. (1995): *Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled cold-plasma mass-spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **1**, 247.

Tanner S. D. (1998): *persönliche Mitteilungen*, ICP-MS Anwendertreffen, Mainz.

Tanner S. D., Baranov V. I. (1999): *Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS*, Atom. Spectrosc., **20**, 2, 45-52.

Tanner S. D., Baranov V. I., Völlkopf U. (2000): *A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) - part III - Optimization and analytical performance*, J. Anal. At. Spectrom., **15**, 1261-1269.

The Greenland Summit ice cores CD-ROM (1997): *File name: gripion.dat*, Available from the National Snow And Ice Data Center, University of Colorado at Boulder, and the world data center-A for paleoclimatology, National Geophysical Data Center, Boulder, Colorado.

Thomas C., Jakubowski N., Stuewer D., Broekaert J. A. C. (1995): *Thermospray device of improved design for application in ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., **10**, 583-590.

Todd J. F. J., Lawson G. (1975): *International review of science (mass spectrometry) Physical Chemistry*, Series 2, **5** (eds. A.D. Buckingham and A. Maccoll), Butterworth, London.

Turner P., Merren T., Speakman J., Haines M. (1997) In: Holland G., Tanner S. D. (eds) Special Publication (No. 202) of the Royal Chemical Society, Cambridge, 28.

- Vaughan B., Claassen L. (1996): *Optimising an inductively coupled plasma emission spectrometer analysis time with the use of a direct insertion nebulizer*, Commun. Soil Sci. Plant Anal., **27**, 819-827.
- Völlkopf U., Klemm K., Pfluger M. (1999): *The analysis of high purity hydrogen peroxide by dynamic reaction cell ICP-MS*, Atom. Spectrosc., **20**, 2, 53-59.
- Wang J., Evans E. H., Caruso J. A. (1992): *Addition of molecular gases to argon gas flows for the reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., **7**, 929.
- Wanner B., Moor C., Richner P., Brönnimann R., Magyar B. (1999): *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace element determination of solids using an autofocus system*, Spectrochim. Acta B, **54**, 289-298.
- Warren S. G. (1984): *Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave*, Appl. Optics, **23**, 8, 1206.
- Weber K. (2001): *Beprobung eines grünen Eisberges im Weddellmeer (Antarktis), persönliche Mitteilungen, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven.*
- Wedepohl K. H. (1995): *The composition of the continental crust*, Geochim. Cosmochim. Ac., **59**, 7, 1217-1232.
- Wells O. C. (1974): *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York, 1974.
- Welz B., Sperling M. (1997): *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 510-511.
- Wolff E. W. (1996): *Location, movement and reactions of impurities in solid ice*, In: Wolff E., Bales R. (ed) *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*, NATO ASI Series, **143**, Springer-Verlag, ISBN: 3-540-61280-7, 541-560.
- Wollenweber D., Straßburg S., Wunsch G. (1999): *Determination of Li, Na, Mg, K, Ca and Fe with ICP-MS using cold plasma conditions*, Fresen. J. Anal. Chem, **364**, 433-437.
- Zhang H., Nam S. H., Cai M. X., Montaser A. (1996): *Atmospheric pressure helium inductively coupled plasmas for elemental mass spectrometry*, Appl. Spectrosc., **50**, 427.

## 8 Danksagungen

Herrn Prof. Otto Schrems danke ich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die wohlwollende Unterstützung und Förderung sowie die Möglichkeit zur freien Gestaltung dieser Arbeit. Besonders dankbar bin ich ihm, daß er mir die Teilnahme an einigen nationalen und internationalen Fachtagungen, insbesondere an der 7<sup>th</sup> International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry in Durham ermöglicht hat, wo ich meine Forschungsergebnisse präsentieren konnte.

Ganz besonders danken möchte ich Herrn Dr. Michael Kriews für die wissenschaftliche Betreuung und die gute Zusammenarbeit während meiner Doktorandenzeit, der mich freundschaftlich unterstützt hat und nach Fehlschlägen und Gerätehavarien immer wieder ermutigen konnte.

Herrn Prof. Walter Dannecker danke ich für die Begutachtung der Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Heinrich Miller sei gedankt für sein großes Interesse und die vielfältigen und fruchtbaren Diskussionen.

Frau Ilsetraut Stölting und Herrn Bluszcz möchte ich herzlich für ihre große Hilfsbereitschaft und ihre Unterstützung im Labor danken. Ihre technische Erfahrung und ihr Einsatz haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke den Herren Dr. Christian Lüdke, Dr. Erwin Hoffmann und Jochen Skole vom ISAS Berlin für ihre freundliche Zusammenarbeit bei der Durchführung erster Testmessungen und die Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft während der ganzen Zeit. Vielen Dank für die konstruktive Kritik und die Korrektur beim Sichten des Manuskriptes.

An dieser Stelle möchte ich den Herren Ingo Beniga und Wilfried Ruhe der Firma Impres, sowie Herrn Erich Dunker und seinem gesamten Werkstatt-Team für ihre großartige Mithilfe bei Planung, Bau und Modifikationen der Kryo-Probenkammer bis zur "Marktreife" danken.

Der Arbeitsgruppe Atmosphärenchemie, allen jetzigen und ehemaligen Kollegen, danke ich für ihre Hilfe und Diskussionsbereitschaft. Darüber hinaus haben mich viele andere Kollegen am AWI unterstützt: Den Herren Dr. Sepp Kipfstuhl und Dr. Hubertus Fischer danke ich für die fachliche Unterstützung bei glaziologischen Fragestellungen. Frau Marie-Louise Siggaard-Andersen danke ich für ihre IC-Daten der NGRIP-Proben. Herrn Urs Ruth (Universität Heidelberg) sei gedankt für seine Partikeldaten. Frau Fidan Göktas und Herrn Fernando Valero-Delgado danke ich für die Einweisung und ihre Mithilfe bei der Benutzung der Bandsäge und des Mikrotoms bei der Probenvorbereitung im Eislabor. Dr. Frank Wilhelms und dem Department of Geophysics der Universität Kopenhagen sei gedankt für die schnelle Bereitstellung und Transport des Probenmaterials (NGRIP) nach Bremerhaven.

Vielen Dank an Herrn Dr. Herbert Juling für die Bedienung des Kryo-REM und der EDAX an der Materialprüfungsanstalt in Bremen.

Der Besatzung der Koldewey-Station auf Spitzbergen gilt mein Dank für die freundliche Unterstützung während meines Aufenthaltes und der Mithilfe bei den Eisbohrkern-Gletschertouren auf dem Brøggerbren. Dem Stationleiter Herrn Andrew Klaas sei gedankt für seine Hilfe und die Übernahme der "Eisbären-Wache" während der Probennahme.

Meinen Kollegen und Freunden Dr. Sönke Lakaschus und Dipl.-Chem. Dirk Bloem danke ich für die Überlebenshilfe in Bremerhaven, das gemeinsame "Ball schupfen", sowie für das Korrekturlesen der Arbeit.

Abschließend möchte ich meiner lieben Frau Corinna und meinen Eltern für die liebevolle Zuwendung und Hilfe während der gesamten Studien- und Doktorandenzeit danken, die meine Stimmungsschwankungen ertragen und mich immer wieder anfeuern konnten. Danke !

### Anhang A: Kryo-REM-Aufnahmen von Eisproben

Auswahl von Kryo-REM-Aufnahmen zur Morphologie von IR-Laser-Einschußkratern auf Oberflächen der Eisstandards (vgl. Kapitel 4.4.5).

#### 50 Schuß, Laserenergie = 380 mJ (Blitzlampenenergie 60 J):

$\varnothing_{\text{Kraterzentrum}} = 203 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{Total}} = 720 \mu\text{m}$

Die Aufnahme des Einschußkrater mit 50 Laserpulsen in der Gesamtansicht befindet sich im Text auf Seite 53, Kapitel 4.4.5 (Abbildung 4-13).

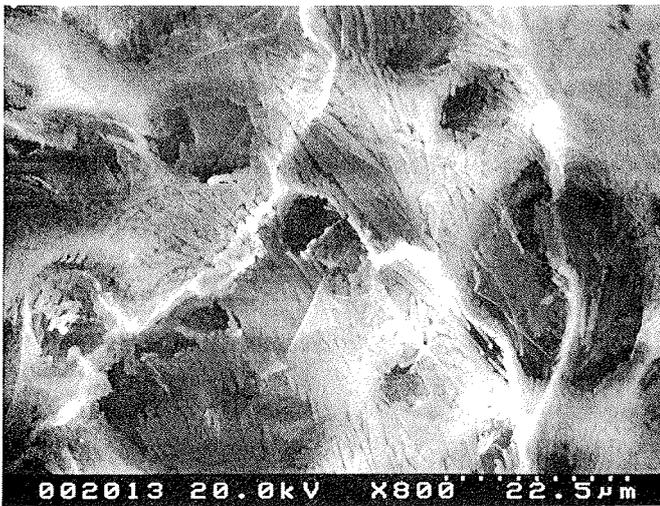


Abbildung A-01: Bild-Nr. 2013, 800fache Vergrößerung des Kraterrandes (rechts unten).

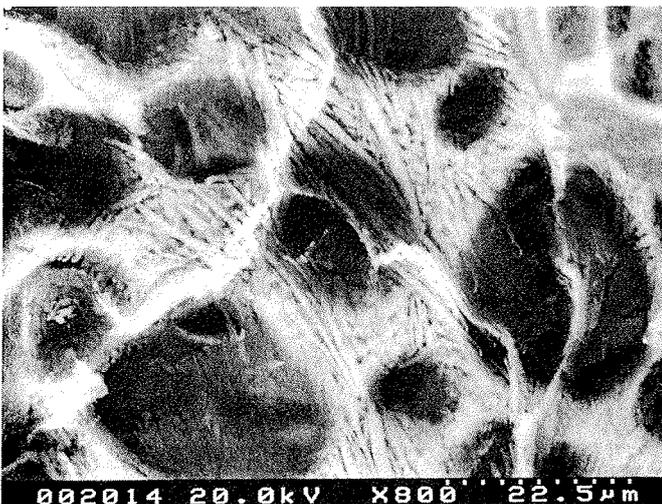


Abbildung A-02: Bild-Nr. 2014, Rückstreubild von Nr. 2013.

**100 Schuß, Laserenergie = 380 mJ (Blitzlampenenergie 60 J):**

$\varnothing_{\text{Kraterzentrum}} \approx 400 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{Total}} > 1400 \mu\text{m}$

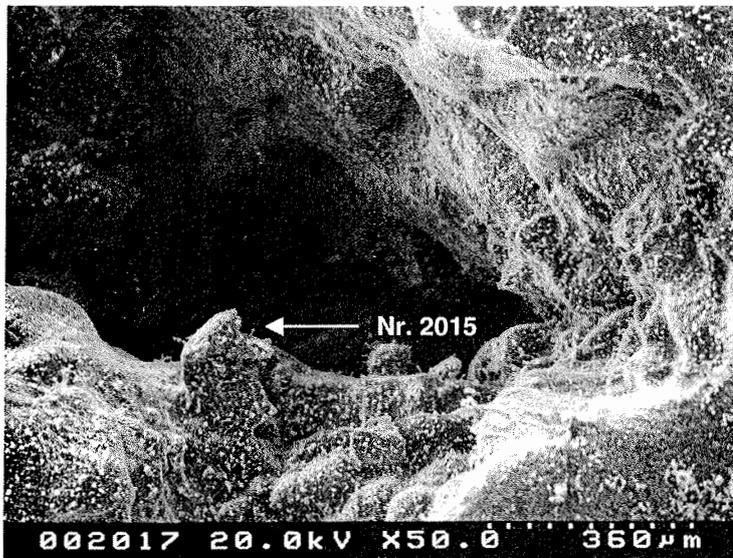


Abbildung A-03: Bild-Nr. 2017, Einschußkrater, 50fache Vergrößerung.

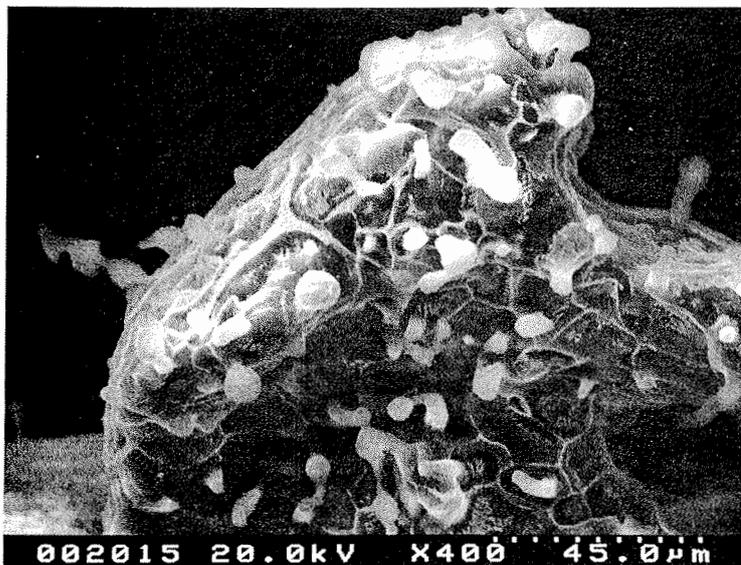


Abbildung A-04: Bild-Nr. 2015, "Pferdekopf", Ausschnittsvergrößerung von Nr. 2017.

**1000 Schuß, Laserenergie = 380 mJ (Blitzlampenenergie 60 J):**

$\varnothing_{\text{Kraterzentrum}} \approx 520 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{Zone A}} \approx 2900 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{Zone B}} \approx 920 \mu\text{m}$

$\varnothing_{\text{Gesamtausdehnung}} = \varnothing_{\text{Zone A}} + 2 \times \varnothing_{\text{Zone B}} \approx 4740 \mu\text{m}$

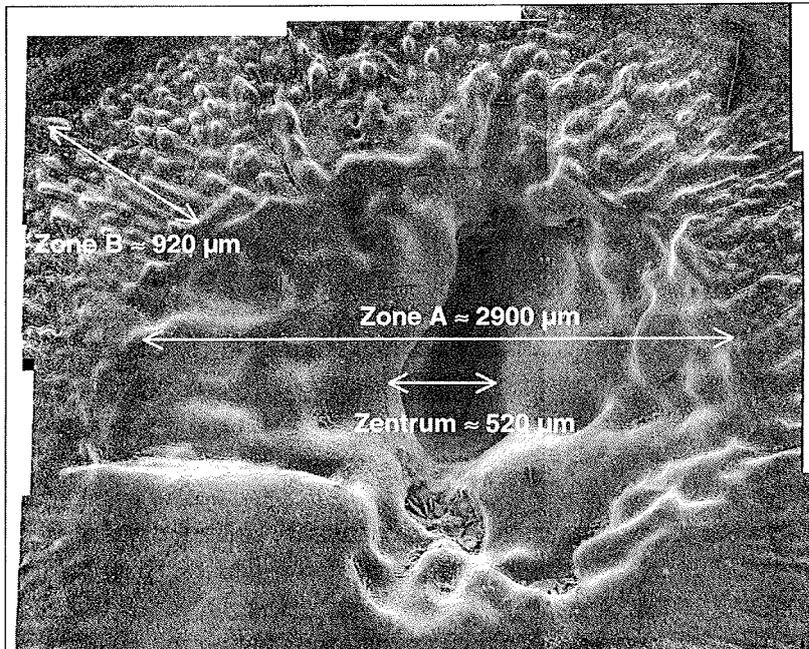


Abbildung A-05: Zusammengesetztes Panoramabild eines Kraters mit 1000 Laserschüssen.

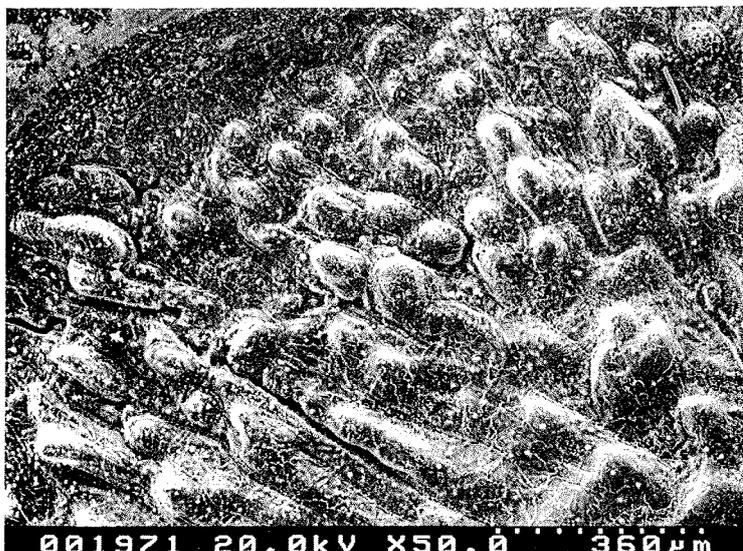


Abbildung A-06: Bild-Nr. 1971, Ausschnitt aus Abbildung A-07 "Zone B" (links oben).

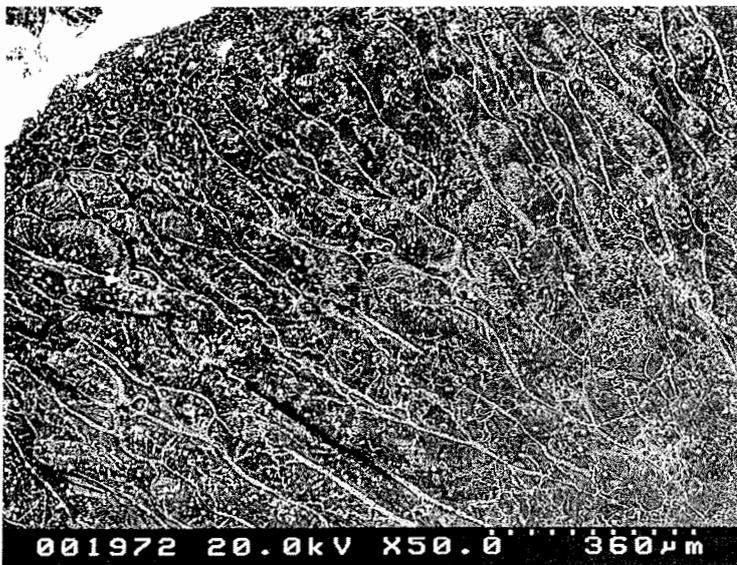


Abbildung A-07: Bild-Nr. 1972, Rückstreubild von Nr. 1971.

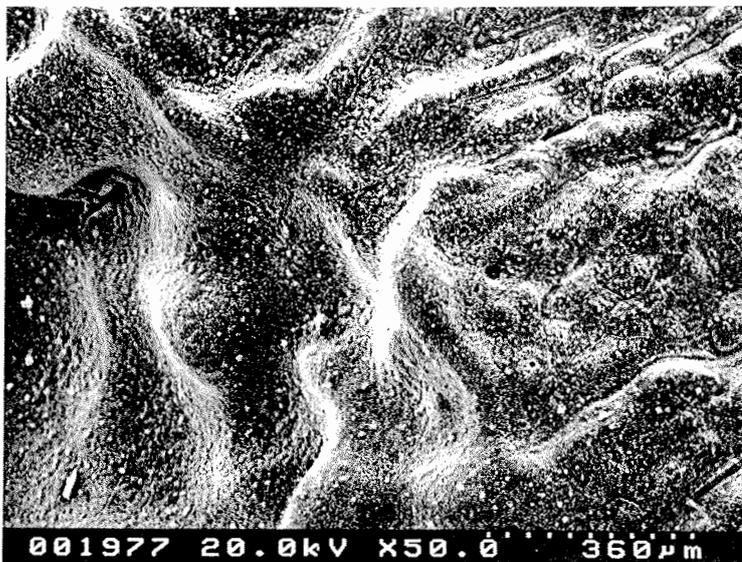


Abbildung A-08: Bild-Nr. 1977, Ausschnitt aus dem rechten oberen Kraterrand des Panoramabildes.

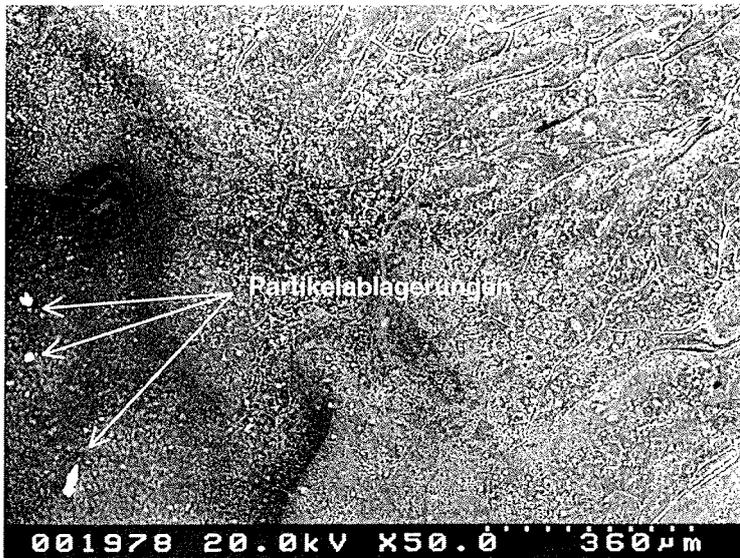


Abbildung A-09: Bild-Nr. 1978, Rückstreubild von Nr. 1977.

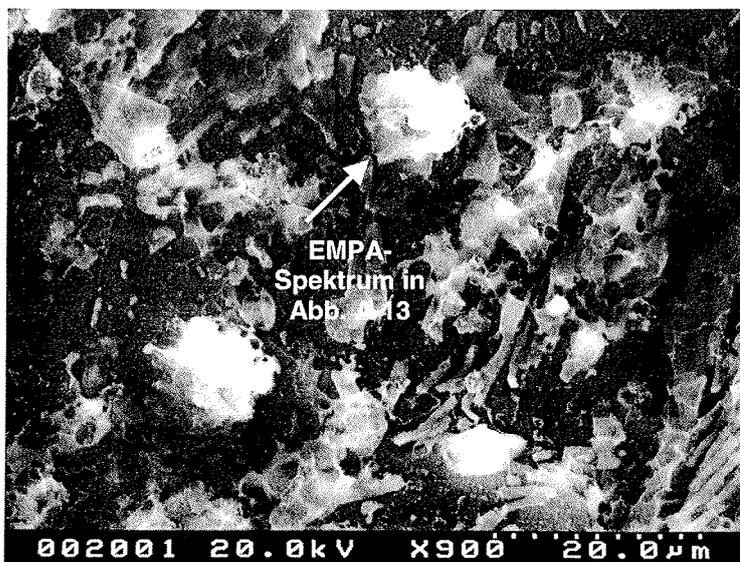


Abbildung A-10: Bild-Nr. 2001, Partikelablagerungen am Kraterrand nach 1000 Laserpulsen.

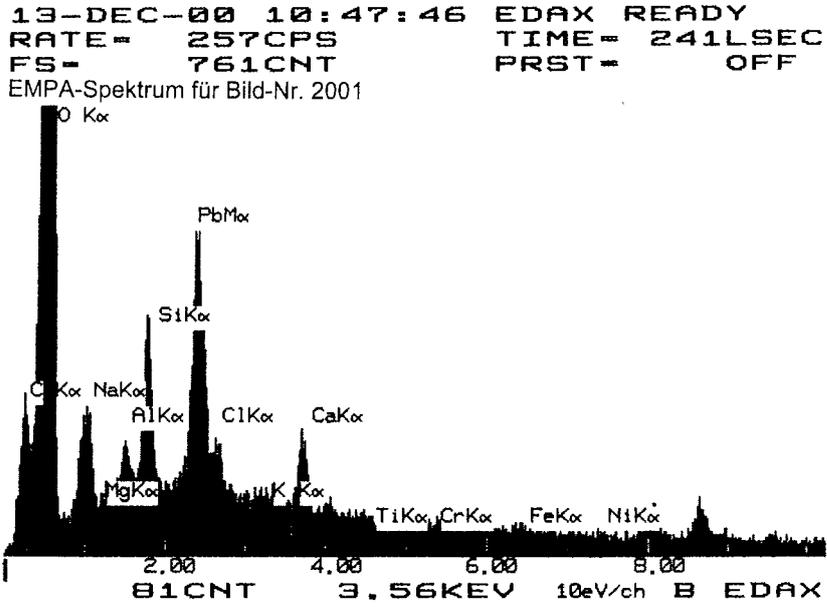


Abbildung A-11: EMPA-Spektrum eines Partikels aus der Abbildung A-12.

**Anhang B: Meßwerte NGRIP-Proben (LA-ICP-MS)**

Elementkonzentrationen für die in der Arbeit mit LA-ICP-MS analysierten Eisproben des NGRIP-Eisbohrkerns. Es bedeuten: c = Konzentration in [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]; SD = absolute Standardabweichung in [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]; - = kein Meßwert.

Tabelle B-1A: Meßwerte für Flächenscans der Probe *Pre Boreal*, Bag-Nr. NGRIP\_2595.

Isotop	Fläche 1		Fläche 2		Fläche 3		Fläche 4		Fläche 5		Fläche 6		Fläche 7		Fläche 8		Fläche 9		Fläche 10		
	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	c [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	SD [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]	
Li7	0,000	0,000	0,004	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,011	0,011	0,009	0,016	0,018	0,016	0,005	0,004			0,008	0,006	
Be9	0,002	0,001	0,006	0,005	0,038	0,038			1,435	1,046	0,588	0,275	2,688	1,217	5,470	1,340	6,902	5,887	5,449	1,404	
Na23	3,041	0,734	1,95	0,195																	
Mg25	1,363	0,633	1,173	0,100	0,640	1,011	3,551	6,079	0,280	1,584	1,442	0,518	2,213	1,835	2,257	2,041	3,493	3,749	6,197	3,777	
Al27	2,545	0,859	6,832	2,376	4,359	3,999	2,000	1,044	0,518	0,550	0,287								0,407	0,095	
K39																					
Ca44	22,757	6,693	28,665	5,284	19,960	4,109															
V51	0,014	0,006	0,075	0,013	0,067	0,014	0,015	0,006													
Cr52	11,323	6,938	1,914	0,334	1,533	0,363	1,027	0,557	0,900	0,381	1,226	0,654	0,412	0,145	0,334	0,141	20,722	38,385	1,862	1,421	
Mn55	0,054	0,015	0,134	0,034	0,029	0,003	0,042	0,013	0,035	0,018	0,082	0,075	0,064	0,035	0,096	0,070	0,063	0,023	0,100	0,080	
Fe57	8,063	3,531	21,267	7,057	5,031	1,284	27,745	48,768	8,569	4,800	16,439	11,346	38,116	63,597	18,239	6,709	9,751	4,223	14,507	14,180	
Ni58	0,198	0,091	0,635	0,383	0,374	0,321	0,250	0,272	0,094	0,043	0,643	0,336	0,268	0,112	0,290	0,151	0,668	0,652	0,692	0,802	
Co59			0,004	0,001					0,011	0,008									0,001	0,001	
Ni60	0,194	0,131	0,078	0,031	0,009	0,005	0,060	0,082	0,068	0,051	0,064	0,049	0,078	0,052	0,049	0,033	0,110	0,039	3,928	7,877	
Cu63	7,021	7,624	0,223	0,127	1,661	1,239	0,116	0,114	3,231	5,064	0,226	0,078	0,908	0,441	0,063	0,033	3,008	4,373	0,508	0,322	
Zn64																				0,146	0,102
Rb85			0,003	0,000					0,008	0,010									0,001	0,002	0,002
Sr86	0,043	0,027	0,011	0,003																	
Y89																					
Cd111			0,011	0,009																	
Ba138	0,028	0,015													0,018	0,010					
La139																					
Ce140																					
Pr141																					
Nd142			0,024	0,047																	
Sm147																					
Eu153																					
Tb159																					
Gd158																					
Dy164																					
Ho165																					
Er166																					
Tm169																					
Yb174																					
Lu175																					
Ti205																					
Pb208					0,096	0,141			0,010	0,016			0,116	0,212	0,054	0,062	0,027	0,019	0,179	0,236	
Bi209																					
Th232																					
U238																					

Tabelle B-1B: Fortsetzung von Tabelle B-1A.

Isotop	Fläche 11		Fläche 12		Fläche 13		Fläche 14		Fläche 15		Fläche 16		Fläche 17		Fläche 18		Fläche 19		Mittelwert	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																
Li7	0,001	0,001	0,006	0,006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,004	0,002
Be9	0,024	0,033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015	0,014
Na23	8,293	2,984	3,260	1,180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,125	1,683
Mg25	1,215	0,267	0,744	0,270	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,236	1,817
Al27	3,370	1,060	5,356	5,026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,394	1,505
K39	3,741	1,750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,566	0,905
Ca44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,794	1,294
V51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,043	0,004
Cr53	1,407	0,573	40,752	50,468	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,951	17,142
Mn55	0,195	0,130	0,025	0,009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,078	0,038
Fe57	8,395	5,573	12,714	10,305	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,825	19,699
Ni58	0,227	0,088	0,203	0,112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,378	0,239
Co59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,005	0,004
Ni60	0,278	0,376	0,105	0,139	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,418	2,250
Cu63	1,241	1,001	4,509	7,998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,893	3,052
Zn64	0,261	0,212	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,204	0,078
Rb85	0,001	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,003	0,004
Sr88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,045
Y89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd111	0,005	0,005	0,005	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,007	0,003
Ba138	0,000	0,000	0,008	0,012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,014	0,006
La139	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr141	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,012	0,033
Sm147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu153	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb159	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd158	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy164	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho165	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er166	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb174	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb208	0,075	0,046	0,034	0,046	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,074	0,087
Bi209	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th232	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U238	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

159

Anhang B

Tabelle B-2A: Meßwerte für Flächenscans der Probe *Younger Dryas*, Bag-Nr. NGRIP\_2750.

Isotop	Fläche 1		Fläche 2		Fläche 3		Fläche 4		Fläche 5		Fläche 6		Fläche 7		Fläche 8		Fläche 9		Fläche 10	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																		
<b>Li7</b>	0.062	0.089	0.027	0.016	0.232	0.094	0.105	0.079	0.026	0.017	0.048	0.035	0.056	0.024	0.069	0.043	0.083	0.062	0.033	0.016
<b>Be9</b>	0.068	0.058	0.146	0.109	0.011	0.012	0.043	0.037	0.002	0.002	0.093	0.109	0.011	0.012	0.031	0.030	0.241	0.153	0.013	0.018
<b>Na23</b>			4.135	1.470	46.094	13.591	42.821	11.142	12.408	0.422	3.481	0.675	8.102	2.150	16.577	2.446	18.104	6.088	2.960	0.375
<b>Mg25</b>	3.926	2.650	7.383	1.592	59.262	6.164	41.042	4.593	7.153	2.348	9.960	3.748	13.665	7.480	21.073	4.386	15.582	1.825	5.119	2.301
<b>Al27</b>	11.410	1.749	43.671	16.152	170.581	40.319	118.989	25.809	21.509	2.986	38.957	13.414	37.140	15.421	73.918	21.556	53.578	9.884	13.292	13.173
<b>K39</b>	1.228	0.061	7.600	3.744	67.004	9.485	45.754	10.461	9.280	3.429	19.928	8.362	7.092	1.246	16.192	1.336	18.091	1.413	4.680	0.814
<b>Ca44</b>	6.272	0.626	5.708	0.643	45.423	3.695	27.543	3.597	0.350	0.040	2.459	0.267	1.876	0.176	8.903	1.164	9.672	1.020		
<b>V51</b>	0.310	0.041	0.369	0.055	0.736	0.066	0.540	0.044	0.270	0.024	0.250	0.029	0.317	0.051	0.350	0.036	0.326	0.034	0.169	0.015
<b>Cr53</b>	1.318	0.085	1.892	0.147	4.606	2.688	1.091	0.071	0.821	0.084	0.818	0.158	1.035	0.196	1.260	0.189	2.846	2.052	0.520	0.094
<b>Mn55</b>	0.171	0.046	0.628	0.388	2.698	0.355	1.591	0.089	0.251	0.086	0.501	0.336	0.436	0.158	0.638	0.054	0.698	0.102	0.037	0.004
<b>Fe57</b>	7.483	2.379	46.498	27.055	170.134	30.752	102.887	29.538	11.629	2.904	37.965	12.480	63.985	46.968	93.566	54.501	55.268	21.835	2.896	1.781
<b>Ni58</b>			0.944	1.026	1.055	0.195	1.274	0.711	0.139	0.189	1.101	1.543	0.051	0.017	0.176	0.071				
<b>Co59</b>	0.019	0.010	0.020	0.007	0.091	0.051	0.034	0.005	0.006	0.002	0.023	0.004	0.031	0.010	0.044	0.018	0.025	0.009	0.001	0.001
<b>Ni60</b>			0.587	0.858			0.694	1.137												
<b>Cu63</b>	8.427	9.326	5.408	1.072	1.710	0.716									0.317	0.206	1.479	0.698		
<b>Zn64</b>	15.057	19.813	2.385	1.191	5.959	4.269	1.731	1.099	0.618	0.320	0.928	0.169	1.303	0.662	1.774	0.990	6.829	3.841	0.097	0.064
<b>Rb85</b>	0.016	0.004	0.030	0.007	0.354	0.083	0.214	0.030	0.029	0.008	0.058	0.019	0.037	0.015	0.129	0.021	0.095	0.019	0.012	0.007
<b>Sr88</b>			0.073	0.033	1.882	1.062	1.062	0.080	0.076	0.019	0.118	0.019	0.378	0.545	0.459	0.174	0.336	0.063	0.022	0.010
<b>Y89</b>	0.003	0.001	0.005	0.002	0.050	0.019	0.043	0.022	0.007	0.004	0.023	0.025	0.005	0.001	0.021	0.009	0.014	0.010	0.002	0.001
<b>Cd111</b>	0.036	0.036	0.035	0.027	0.116	0.061	0.038	0.028	0.044	0.038	0.030	0.013	0.036	0.032	0.029	0.020	0.012	0.009	0.019	0.011
<b>Ba138</b>	0.219	0.371	0.172	0.058	1.428	0.226	0.784	0.126	0.150	0.046	0.366	0.223	0.413	0.392	0.879	0.801	0.554	0.181	0.110	0.092
<b>La139</b>	0.003	0.002	0.014	0.020	0.058	0.017	0.045	0.012	0.008	0.006	0.012	0.004	0.016	0.006	0.017	0.003	0.015	0.003	0.005	0.003
<b>Ce140</b>	0.020	0.025	0.024	0.010	0.272	0.297	0.085	0.008	0.020	0.018	0.037	0.011	0.050	0.028	0.056	0.019	0.040	0.008	0.004	0.002
<b>Pr141</b>	0.000	0.000	0.001	0.001	0.048	0.065	0.010	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.007	0.005	0.005	0.001	0.000	0.000
<b>Nd142</b>	0.002	0.002	0.055	0.085	0.128	0.094	0.051	0.021	0.022	0.013	0.018	0.008	0.022	0.014	0.031	0.010	0.023	0.004	0.005	0.001
<b>Sm147</b>	0.008	0.010	0.018	0.033	0.017	0.009	0.009	0.004	0.001	0.002	0.009	0.006	0.005	0.004	0.011	0.009	0.006	0.004	0.004	0.005
<b>Eu153</b>			0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001			0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
<b>Tb159</b>					0.000	0.000	0.001	0.000												
<b>Gd158</b>	0.002	0.001	0.006	0.002	0.018	0.016	0.008	0.006	0.005	0.003	0.005	0.003	0.001	0.001	0.008	0.007	0.003	0.002	0.002	0.002
<b>Dy164</b>	0.000	0.001	0.002	0.002	0.015	0.006	0.008	0.005	0.001	0.001	0.005	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.005	0.002	0.000	0.000
<b>Ho165</b>	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
<b>Er166</b>	0.003	0.001	0.002	0.001	0.009	0.005	0.008	0.001			0.004	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001
<b>Tm169</b>					0.000	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000			0.001	0.001	0.000	0.000		
<b>Yb174</b>	0.001	0.001	0.001	0.000	0.004	0.002	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
<b>Lu175</b>	0.000	0.000			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001			0.001	0.001						
<b>Ti205</b>	0.002	0.001	0.003	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
<b>Pb208</b>	0.399	0.485	0.279	0.224	1.049	1.004	0.295	0.445	0.096	0.033	0.195	0.100	0.077	0.022	0.706	0.773	0.300	0.210	0.233	0.337
<b>Bi209</b>																				
<b>Th232</b>					0.023	0.004	0.013	0.002			0.000	0.000			0.006	0.003	0.003	0.001		
<b>U238</b>					0.010	0.002	0.007	0.001							0.001	0.000	0.001	0.000		

160

Anhang B

Tabelle B-2B: Fortsetzung von Tabelle B-2A.

Isotop	Fläche 11		Fläche 12		Fläche 13		Fläche 14		Fläche 15		Fläche 16		Fläche 17		Fläche 18		Fläche 19		Mittelwert	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																
L17	0.056	0.035	0.070	0.077	0.026	0.018	0.057	0.022	0.069	0.030	0.054	0.023	0.124	0.045	0.091	0.041	0.022	0.016	0.069	0.048
Be9			0.151	0.064	0.084	0.065	0.076	0.086	0.201	0.132	0.103	0.096	0.049	0.038					0.083	0.071
Na23	19.018	1.774	29.233	4.425	17.557	2.607	8.547	1.687	11.809	12.111	7.947	2.711	24.678	9.519	21.298	13.290	10.122	10.274	16.938	12.413
Mg25	9.461	4.423	31.815	4.744	18.899	5.902	8.205	3.103	9.051	2.911	9.787	1.799	46.961	17.039	20.220	1.909	6.222	1.261	18.147	15.664
Al27	29.283	11.653	100.751	19.170	59.936	21.104	34.102	15.704	49.555	19.117	53.000	13.290	116.941	19.027	86.660	30.853	23.453	8.954	59.828	42.111
K39	7.500	0.682	38.619	9.376	19.353	6.334	7.266	0.690	7.104	0.116	6.911	1.070	41.039	11.106	22.202	2.022	6.701	0.857	18.607	17.486
Ce44	1.682	0.183	20.328	2.508	8.913	1.649	4.044	0.496	1.815	0.179	5.129	0.335	23.497	1.715	5.269	0.462	2.755	0.291	10.090	11.812
V51	0.200	0.027	0.462	0.053	0.319	0.029	0.222	0.037	0.199	0.005	0.247	0.038	0.764	0.436	0.305	0.026	0.209	0.034	0.345	0.169
Cr53	0.337	0.025	0.895	0.193	1.990	1.070	1.525	1.029	0.482	0.042	0.567	0.051	1.113	0.171	0.727	0.087	0.962	0.353	1.305	1.004
Mn55	0.278	0.033	2.067	0.838	0.811	0.208	0.302	0.097	0.502	0.253	0.340	0.039	1.915	0.257	1.037	0.209	0.359	0.194	0.803	0.735
Fe57	17.222	3.191	88.440	7.866	48.419	2.933	25.035	11.292	33.832	8.518	55.060	67.062	91.640	12.684	63.613	11.689	17.003	6.178	54.346	41.580
Ni58			0.148	0.017									0.482	0.148	0.301	0.162			0.567	0.474
Co59	0.011	0.006	0.052	0.020	0.054	0.059	0.013	0.008	0.014	0.007	0.018	0.006	0.053	0.009	0.048	0.028	0.013	0.004	0.030	0.022
Ni60													0.534	0.746	0.450	0.467			0.566	0.102
Cu63					0.186	0.297													2.921	3.296
Zn64	0.125	0.069	0.240	0.153	1.137	0.944	0.160	0.058	0.952	1.077	0.302	0.224	2.938	2.546	1.517	1.002	0.944	0.771	2.368	3.585
Rb85	0.053	0.013	0.204	0.045	0.100	0.019	0.074	0.051	0.071	0.039	0.046	0.009	0.220	0.058	0.145	0.020	0.083	0.089	0.104	0.089
Sr88	0.197	0.064	0.953	0.176	0.471	0.155	0.160	0.023	0.279	0.061	0.188	0.056	1.070	0.205	0.627	0.100	0.082	0.016	0.468	0.489
Y89	0.008	0.004	0.027	0.006	0.016	0.006	0.008	0.003	0.006	0.001	0.009	0.002	0.029	0.008	0.023	0.009	0.008	0.003	0.016	0.014
Cd111	0.027	0.026	0.005	0.005	0.015	0.011	0.039	0.037	0.059	0.056	0.029	0.022	0.026	0.017	0.041	0.024	0.048	0.024	0.036	0.023
Ba138	0.205	0.052	1.253	0.409	0.537	0.236	0.246	0.070	0.213	0.098	0.400	0.425	0.919	0.087	0.664	0.462	0.138	0.053	0.508	0.389
La139	0.006	0.002	0.063	0.020	0.017	0.004	0.008	0.003	0.009	0.002	0.011	0.004	0.084	0.069	0.045	0.012	0.005	0.002	0.023	0.024
Ce140	0.022	0.009	0.233	0.067	0.056	0.024	0.025	0.007	0.060	0.083	0.096	0.164	0.131	0.066	0.080	0.045	0.015	0.010	0.070	0.072
Pr141	0.001	0.000	0.017	0.006	0.004	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.009	0.002	0.009	0.003	0.001	0.000	0.007	0.011
Nd142	0.010	0.004	0.104	0.021	0.039	0.019	0.017	0.004	0.012	0.003	0.018	0.006	0.071	0.012	0.045	0.010	0.016	0.005	0.036	0.034
Sm147	0.009	0.008	0.010	0.004	0.015	0.012	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.028	0.011	0.008	0.006	0.004	0.003	0.009	0.006
Eut53			0.002	0.001	0.001	0.000			0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001			0.001	0.001	0.001	0.001
Tb159			0.001	0.001	0.001	0.000					0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001			0.001	0.001
Gd158	0.001	0.001	0.013	0.011	0.003	0.003	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003	0.001	0.012	0.010	0.009	0.003	0.007	0.006	0.006	0.005
Dy164	0.004	0.001	0.010	0.006	0.005	0.003	0.005	0.002	0.005	0.002	0.004	0.001	0.010	0.004	0.002	0.001	0.004	0.002	0.005	0.004
Ho165	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Er166	0.003	0.002	0.006	0.004	0.006	0.004	0.005	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.005	0.004	0.006	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002
Tm169			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000			0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Yb174			0.004	0.003	0.005	0.001			0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.005	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001
Lu175			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti205	0.001	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Pb208	0.152	0.204	0.064	0.014	0.592	0.438	0.304	0.191	0.368	0.402	0.073	0.037	0.247	0.168	0.145	0.075	0.182	0.165	0.303	0.247
Bi209			0.003	0.004															0.003	
Th232			0.015	0.003	0.005	0.001							0.013	0.003	0.007	0.003			0.010	0.007
U238			0.007	0.002	0.003	0.001							0.005	0.000	0.001	0.000			0.004	0.003

101

Anhang B

Tabelle B-3A: Meßwerte für Punktskans der Probe *Younger Dryas*, Bag-Nr. NGRIP\_2750.

Isotop	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4		Punkt 5		Punkt 6		Punkt 7		Punkt 8		Punkt 9		Punkt 10		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																			
Li7	0.031	0.018	0.045	0.023	0.134	0.047	0.090	0.054	0.036	0.031	0.014	0.014	0.045	0.048	0.002	0.001	0.080	0.024	0.024	0.017	
Be9			0.022	0.016			0.113	0.039	0.163	0.116	0.162	0.116	0.295	0.204	0.138	0.099	0.127	0.043	0.010	0.007	
Na23			1.184	0.517	9.871	0.425	16.739	10.947	2.799	0.436	0.210	0.016	2.309	1.263	4.507	0.326	6.963	6.003	1.838	0.317	
Mg25	0.625	0.123	1.683	0.345	16.013	1.179	11.415	4.885	2.903	0.648	3.295	1.687	2.938	1.969	5.837	1.338	6.345	1.767	2.609	0.272	
Al27	10.538	13.058	4.932	1.343	45.638	3.620	27.382	6.595	5.836	0.923	6.453	1.545	10.143	11.047	16.699	2.861	17.105	4.765	5.549	0.824	
K39			2.017	1.589	12.920	0.448	7.509	0.909	0.991	0.091	1.463	0.088			3.998	0.446	8.065	4.808	2.649	0.488	
Ca44	8.708	0.135	6.949	0.148	18.597	0.822	11.779	0.366	6.307	0.091	6.364	0.122	4.600	0.120	7.613	0.280	6.770	0.400	3.747	0.049	
V51	0.133	0.010	0.132	0.010	0.240	0.018	0.170	0.014	0.140	0.008	0.131	0.011	0.122	0.011	0.136	0.009	0.201	0.029	0.124	0.010	
Cr53	0.724	0.062	0.491	0.030	0.956	0.066	0.592	0.066	0.453	0.062	0.793	0.070	0.705	0.052	0.494	0.042	0.257	0.031	0.489	0.025	
Mn55			0.051	0.004	0.690	0.156	0.361	0.060	0.057	0.010	0.328	0.442	0.068	0.061	0.238	0.043	0.246	0.046	0.077	0.006	
Fe57			1.452	0.994	28.422	3.360	19.442	6.593	3.308	1.198	6.002	2.471			8.547	1.931	9.598	1.511	1.619	0.297	
Ni58																					
Co59	0.006	0.003	0.005	0.002	0.020	0.005	0.016	0.005	0.009	0.002	0.009	0.007	0.009	0.003	0.012	0.005	0.015	0.002	0.012	0.004	
Ni60																					
Cu63	0.124	0.229																			
Zn64	0.088	0.099			0.059	0.037											0.367	0.280			
Rb85	0.009	0.004	0.009	0.003	0.080	0.006	0.052	0.010	0.018	0.007	0.019	0.005	0.012	0.002	0.030	0.007	0.032	0.009	0.024	0.021	
Sr88	0.015	0.018	0.005	0.001	0.899	0.400	0.194	0.051	0.027	0.015	0.058	0.012	0.012	0.003	0.124	0.016	0.130	0.017	0.037	0.005	
Y89	0.001	0.000	0.000	0.000	0.021	0.012	0.006	0.004	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.006	0.002	0.004	0.002	0.001	0.001	
Cd111	0.011	0.007	0.025	0.021	0.037	0.011	0.009	0.008	0.045	0.015	0.013	0.007	0.018	0.008	0.040	0.032	0.050	0.031			
Ba138	0.026	0.031			0.273	0.043	0.241	0.121	0.029	0.009	0.073	0.054	0.007	0.006	0.095	0.026	0.164	0.117	0.030	0.012	
La139	0.001	0.001	0.004	0.003	0.059	0.017	0.009	0.003	0.002	0.002	0.032	0.057	0.001	0.001	0.007	0.001	0.007	0.002	0.005	0.001	
Ce140	0.001	0.000	0.002	0.001	0.082	0.022	0.025	0.010	0.007	0.003	0.007	0.002	0.007	0.004	0.013	0.002	0.013	0.006	0.010	0.003	
Pr141	0.001	0.001			0.013	0.004	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001			0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	
Nd142	0.000	0.000	0.001	0.001	0.088	0.045	0.010	0.004	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.009	0.003	0.007	0.003	0.005	0.002	
Sm147	0.009	0.007	0.005	0.004	0.020	0.012	0.002	0.002	0.001	0.000	0.005	0.004	0.004	0.003	0.008	0.008	0.013	0.008	0.015	0.007	
Eu153			0.001	0.001	0.004	0.003	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	0.003	0.003	
Tb159			0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	
Gd158	0.001	0.000	0.007	0.006	0.008	0.004	0.009	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.006	0.005	0.005	0.002	0.003	0.001	
Dy164	0.002	0.001	0.004	0.001	0.007	0.003	0.003	0.002			0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.000	
Ho165	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	
Er166	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.006	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.004	0.003	
Tm169					0.000	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	
Yb174			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000			0.003	0.002	0.004	0.003	0.001	0.001	0.003	0.001	
Lu175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000			0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005	
Ti205	0.001	0.000	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.004	0.001	
Pb208	0.001	0.001	0.049	0.081	0.015	0.005	0.001	0.000	0.008	0.007	0.005	0.005			0.026	0.026	0.099	0.081	0.037	0.024	
Bi209																					
Th232					0.005	0.001	0.004	0.001							0.001	0.001	0.002	0.001			
U238					0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			0.001	0.000					

Tabelle B-3B: Fortsetzung von Tabelle B-3A.

Isotop	Punkt 11		Punkt 12		Punkt 13		Punkt 14		Punkt 15		Punkt 16		Punkt 17		Punkt 18		Punkt 19		Mittelwert		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																	
<b>Li7</b>	0.056	0.069	0.072	0.024	0.045	0.011	0.069	0.032	0.062	0.046	0.080	0.013	0.057	0.068	0.059	0.021	0.041	0.046	0.055	0.030	
<b>Be9</b>	0.080	0.087	0.165	0.188	0.310	0.151	0.143	0.081	0.055	0.060	0.257	0.230	0.017	0.012	0.162	0.090	0.106	0.086	0.137	0.089	
<b>Na23</b>	8.328	0.461	11.185	1.187	5.749	0.430	1.620	0.381	0.824	0.031	3.688	1.736	6.746	0.988	4.331	0.375	4.702	5.590	5.199	4.260	
<b>Mg25</b>	4.087	1.209	12.339	3.606	4.629	1.596	2.749	0.766	2.987	0.476	3.489	1.647	13.620	2.026	14.348	2.577	2.000	0.560	5.995	4.890	
<b>Al27</b>	10.695	1.573	37.615	7.497	13.584	2.722	10.350	3.700	15.470	15.745	9.272	2.128	35.982	3.302	60.970	26.417	5.503	0.706	18.385	15.788	
<b>K39</b>	3.697	0.972	23.226	11.901	2.722	0.215	5.244	4.874	10.186	7.957	2.504	0.655	23.035	9.222	18.916	9.142	1.199	0.122	7.667	7.530	
<b>Ca44</b>	3.507	0.076	9.511	0.650	4.324	0.145	3.209	0.083	3.331	0.093	1.564	0.090	10.319	0.406	6.942	0.114	2.890	0.163	6.686	3.993	
<b>V51</b>	0.124	0.011	0.189	0.011	0.167	0.021	0.110	0.004	0.082	0.007	0.059	0.006	0.192	0.011	0.205	0.013	0.069	0.006	0.143	0.048	
<b>Cr53</b>	0.416	0.041	0.346	0.019	0.279	0.020	0.186	0.009	1.239	0.237	0.346	0.095	0.174	0.023	0.275	0.053			0.512	0.283	
<b>Mn55</b>	0.165	0.020	0.487	0.057	0.173	0.019	0.130	0.066	0.112	0.040	0.131	0.034	1.020	0.564	0.740	0.251	0.053	0.006	0.285	0.279	
<b>Fe57</b>	7.346	1.664	28.341	2.168	6.971	0.576	7.733	2.045	7.904	4.580	11.706	7.911	38.378	7.199	41.145	9.991	2.385	0.944	13.547	12.795	
<b>Ni58</b>														0.651	0.814	0.058	0.017			0.354	0.419
<b>Co59</b>	0.008	0.003	0.013	0.003	0.010	0.003	0.005	0.001	0.007	0.003	0.012	0.002	0.022	0.004	0.026	0.010	0.008	0.003	0.012	0.006	
<b>Ni60</b>																					
<b>Cu63</b>																					0.124
<b>Zn64</b>	0.044	0.055									0.263	0.269							0.164	0.143	
<b>Rb85</b>	0.027	0.008	0.087	0.017	0.027	0.008	0.030	0.024	0.020	0.004	0.020	0.009	0.079	0.018	0.096	0.023	0.050	0.072	0.038	0.028	
<b>Sr88</b>	0.123	0.058	0.281	0.039	0.124	0.011	0.064	0.020	0.055	0.013	0.073	0.011	0.420	0.116	0.448	0.143	0.021	0.002	0.164	0.220	
<b>Y89</b>	0.009	0.004	0.016	0.008	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002	0.014	0.007	0.014	0.004	0.003	0.001	0.006	0.006	
<b>Cd111</b>	0.014	0.022	0.014	0.013	0.019	0.019	0.015	0.011	0.016	0.015	0.010	0.008	0.024	0.015	0.044	0.014	0.042	0.039	0.025	0.014	
<b>Ba138</b>	0.113	0.071	0.461	0.147	0.127	0.058	0.118	0.062	0.164	0.142	0.099	0.066	0.423	0.156	0.263	0.043	0.095	0.143	0.156	0.131	
<b>La139</b>	0.025	0.044	0.021	0.005	0.006	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.021	0.008	0.021	0.005	0.003	0.002	0.012	0.015	
<b>Ce140</b>	0.007	0.003	0.058	0.029	0.012	0.004	0.008	0.003	0.005	0.003	0.007	0.004	0.028	0.004	0.047	0.011	0.007	0.004	0.018	0.022	
<b>Pr141</b>	0.001	0.001	0.004	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001			0.001	0.001	0.003	0.002	0.005	0.003			0.003	0.003	
<b>Nd142</b>	0.013	0.009	0.033	0.009	0.006	0.004	0.006	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001	0.014	0.007	0.025	0.013	0.002	0.001	0.012	0.020	
<b>Sm147</b>	0.002	0.002	0.006	0.004	0.005	0.002	0.013	0.013	0.005	0.006	0.009	0.004	0.004	0.006	0.006	0.005	0.003	0.003	0.007	0.005	
<b>Eu153</b>	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	
<b>Tb159</b>	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	
<b>Gd158</b>	0.003	0.002	0.004	0.003	0.005	0.003	0.006	0.004	0.006	0.007	0.007	0.004	0.009	0.005	0.009	0.006	0.003	0.003	0.005	0.003	
<b>Dy164</b>	0.005	0.002	0.008	0.005	0.004	0.002	0.007	0.005	0.001	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.002	
<b>Ho165</b>	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
<b>Er166</b>	0.005	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.004	0.001	0.006	0.003	0.001	0.002	0.003	0.001	
<b>Tm169</b>													0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
<b>Yb174</b>			0.003	0.001	0.003	0.002				0.003	0.002	0.002	0.001	0.004	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
<b>Lu175</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001				0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001		0.001	0.001	
<b>Ti205</b>	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	
<b>Pb208</b>	0.043	0.051	0.008	0.002	0.052	0.087	0.001	0.001			0.157	0.227	0.008	0.002	0.213	0.128			0.045	0.061	
<b>Bi209</b>																					
<b>Th232</b>			0.006	0.002	0.001	0.000							0.004	0.001	0.003	0.001			0.003	0.002	
<b>U238</b>	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000					0.001	0.000	0.006	0.006	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	

Tabelle B-4A: Meßwerte für Flächenscans der Probe *Alleröd*, Bag-Nr. NGRIP\_2813.

Isotop	Fläche 1		Fläche 2		Fläche 3		Fläche 4		Fläche 5		Fläche 6		Fläche 7		Fläche 8		Fläche 9		Fläche 10		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																			
Li7			0.043	0.024	0.029	0.039	0.078	0.039	0.070	0.041	0.024	0.032	0.062	0.020	0.032	0.014	0.055	0.041	0.066	0.030	
Be9	0.007	0.006	0.097	0.122	0.130	0.090	0.185	0.259	0.192	0.165	0.148	0.141	0.216	0.235	0.283	0.227	0.355	0.092	0.172	0.149	
Na23	8.499	14.154	4.598	9.239					6.720	9.243	5.049	0.757	7.700	9.637	17.990	22.940	3.992	1.161	18.334	20.827	
Mg25	3.037	2.247	0.374	0.123	0.069	0.016	0.977	0.188	2.612	0.478	1.129	0.384	4.027	5.567	1.479	0.839	4.908	2.504	3.260	1.133	
Al27	19.413	14.084	2.637	1.408	12.188	14.818	5.831	2.369	5.162	3.000	4.047	1.162	4.244	2.380	13.877	14.980	11.745	9.468	16.631	10.180	
K39	2.330	0.572			4.482	4.187	2.505	2.160	1.407	0.611			0.157	0.018	1.535	0.405	6.357	4.522	4.953	1.606	
Ca44	2.406	0.171	1.877	0.178	4.146	0.502	2.580	0.149	3.961	0.349	5.273	0.422	5.082	0.615	5.528	0.789	4.540	0.312	3.872	0.578	
V51	0.122	0.019	0.092	0.007	0.093	0.005	0.097	0.007	0.161	0.027	0.121	0.020	0.135	0.018	0.125	0.009	0.100	0.010	0.131	0.011	
Cr53	3.946	0.974	0.530	0.069	0.979	0.168	0.677	0.096	1.059	0.336	0.370	0.043	0.736	0.195	1.224	0.134	1.565	0.733	1.860	0.608	
Mn55	0.834	0.210					0.040	0.010	0.594	0.732	0.061	0.039	0.732	0.440	0.335	0.267	0.126	0.039	0.700	0.255	
Fe57	118.429	59.167	0.628	0.266					15.879	15.922	0.417	0.201	7.334	6.389	20.091	17.094	5.560	2.627	13.579	7.457	
Ni58	1.223	0.579			0.163	0.121			1.375	1.761	1.193	1.447	1.364	2.082			0.428	0.622			
Co59	0.016	0.008	0.003	0.002	0.011	0.003	0.007	0.004	0.010	0.004	0.012	0.006	0.002	0.001	0.022	0.012	0.004	0.002	0.010	0.004	
Ni60	1.686	2.480							0.013	0.020					1.075	1.892			0.078	0.141	
Cu63	0.397	0.220																			
Zn64	7.016	5.778			0.130	0.102	1.377	1.980	0.939	1.535	0.893	1.340	0.689	0.181	24.167	35.380	1.630	0.912	3.410	1.815	
Rb85	0.015	0.006	0.013	0.006	0.005	0.001	0.010	0.003	0.013	0.003	0.013	0.003	0.006	0.001	0.034	0.029	0.057	0.060	0.045	0.013	
Sr88													0.031	0.024	0.098	0.095	0.054	0.032	0.100	0.060	
Y89	0.004	0.002			0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.035	0.061	0.005	0.002	
Cd111	0.074	0.042	0.023	0.009	0.027	0.014	0.939	0.030	0.055	0.041	0.050	0.048	0.097	0.112	0.132	0.122	0.009	0.013	0.075	0.051	
Ba138	1.075	0.621	0.174	0.228	0.133	0.203	0.052	0.034	0.968	1.399			0.028	0.027	0.644	0.953	0.322	0.459	0.474	0.425	
La139	0.002	0.002			0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.002	0.004	0.002	0.004	0.002	0.009	0.007	
Ce140	0.006	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.005	0.004	0.000	0.000	0.003	0.001	0.112	0.231	0.045	0.073	
Pr141	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001			0.000	0.000			0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	
Nd142	0.009	0.008	0.004	0.002	0.008	0.006	0.003	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.009	0.005	0.007	0.006	0.014	0.009	
Sm147	0.012	0.010	0.016	0.011	0.005	0.007	0.005	0.005	0.010	0.008	0.005	0.004	0.009	0.010	0.008	0.004	0.004	0.002	0.012	0.004	
Eu153	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.004	0.003	0.002			0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	
Tb159			0.000	0.000			0.000	0.000					0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001			
Gd158	0.003	0.002	0.007	0.004	0.003	0.005	0.008	0.006	0.001	0.001	0.004	0.003	0.005	0.002	0.005	0.004	0.013	0.007	0.003	0.003	
Dy164	0.002	0.003	0.005	0.005	0.004	0.003	0.006	0.002	0.006	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.009	0.009	0.001	0.001	
Ho165	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Er166	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.002	0.009	0.007	0.004	0.001	
Tm169	0.000	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000			0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.000	
Yb174			0.000	0.000	0.003	0.003			0.004	0.003	0.002	0.001			0.001	0.001	0.008	0.011	0.002	0.002	
Lu175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000			0.000	0.001	0.001	0.000	
Ti205	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.004	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	
Pb208	0.905	1.517	0.061	0.095			0.198	0.184	0.025	0.024	0.065	0.059	0.226	0.357	0.670	0.958	0.629	0.439	0.425	0.290	
Bi209																					
Th232																					
U238																	0.001	0.001			

Tabelle B-4B: Fortsetzung von Tabelle B-4A.

Isotop	Fläche 11		Fläche 12		Fläche 13		Fläche 14		Fläche 15		Fläche 16		Fläche 17		Fläche 18		Fläche 19		Mittelwert		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																	
Li7	0.052	0.038	0.286	0.537	0.048	0.037	0.063	0.035	0.023	0.029	0.033	0.048	0.051	0.041	0.106	0.042	0.076	0.058	0.066	0.059	
Be9	0.166	0.194	0.287	0.110	0.163	0.180	0.052	0.054	0.285	0.273	0.457	0.280	0.197	0.134	0.181	0.071	0.150	0.107	0.196	0.104	
Na23	14.829	10.653	7.660	2.472	5.389	3.230	0.988	0.236	1.296	0.478	2.386	0.822	2.192	1.314	1.114	0.251	1.847	0.356	6.505	5.619	
Mg25	4.987	1.636	7.430	3.343	4.517	3.387	2.417	0.298	3.191	3.583	3.716	2.294	4.377	3.635	3.120	3.315	1.405	0.377	3.002	1.849	
Al27	15.671	1.863	23.635	6.531	14.840	3.467	15.338	6.272	15.718	16.586	13.914	12.272	6.720	1.358	6.029	2.017	14.660	21.851	11.700	5.918	
K39	18.932	20.226	9.841	1.768	6.513	2.734	3.773	0.746	1.393	0.436	3.073	0.443	6.176	3.732	4.008	3.815	1.080	0.340	4.619	4.452	
Ca44	5.052	0.366	8.119	1.012	3.620	0.394	3.504	0.354	2.584	0.129	3.204	0.239	2.855	0.574	2.119	0.157	2.160	0.172	3.815	1.549	
V51	0.129	0.016	0.186	0.017	0.137	0.011	0.145	0.029	0.105	0.015	0.123	0.019	0.113	0.014	0.118	0.010	0.091	0.003	0.122	0.024	
Cr53	3.666	3.435	1.943	0.950	3.708	3.814	1.249	0.379	3.814	3.469	3.347	1.937	1.381	0.432	1.563	0.834	0.759	0.250	1.809	1.236	
Mn55	0.175	0.061	0.392	0.147	0.120	0.030	0.126	0.072	0.107	0.065	0.181	0.153	0.221	0.197	0.033	0.008	0.119	0.105	0.288	0.265	
Fe57	17.439	7.663	44.223	13.938	6.594	1.880	47.694	53.215	17.601	9.798	2.241	0.996	3.092	0.477	3.792	1.233	6.885	6.103	19.499	28.995	
Ni58	2.331	1.942	0.938	1.053											0.701	1.107			1.079	0.632	
Co59	0.048	0.037	0.022	0.007	0.016	0.013	0.007	0.004	0.006	0.003	0.008	0.003	0.006	0.002	0.004	0.001	0.003	0.001	0.011	0.011	
Ni60																	0.003	0.006	0.571	0.770	
Cu63	3.883	2.153																	2.140	2.465	
Zn64	7.265	6.684	5.243	3.271	11.014	13.404	3.307	3.284	2.998	0.930	5.548	4.978	22.143	37.053	1.455	1.237	3.674	3.038	5.717	6.952	
Rb85	0.042	0.008	0.104	0.031	0.028	0.011	0.029	0.009	0.013	0.004	0.027	0.004	0.023	0.003	0.014	0.006	0.005	0.002	0.026	0.024	
Sr88	0.251	0.279	0.263	0.065	0.211	0.175	0.181	0.183	0.045	0.057	0.067	0.043	0.023	0.008					0.120	0.090	
Y89	0.005	0.001	0.007	0.003	0.004	0.001	0.005	0.002	0.004	0.002	0.003	0.001	0.005	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.005	0.008	
Cd111	0.097	0.084	0.036	0.019	0.067	0.024	0.047	0.052	0.120	0.055	0.043	0.034	0.044	0.031	0.044	0.044	0.043	0.032	0.059	0.033	
Ba138	1.246	1.593	0.398	0.199	1.278	1.243	0.251	0.101	0.270	0.339	0.891	0.947	0.757	0.930	0.554	1.048	0.525	0.622	0.558	0.400	
La139	0.019	0.006	0.015	0.005	0.008	0.002	0.007	0.002	0.005	0.002	0.025	0.018	0.005	0.003	0.001	0.001	0.005	0.006	0.006	0.007	
Ce140	0.038	0.033	0.018	0.005	0.017	0.002	0.009	0.003	0.012	0.008	0.064	0.054	0.008	0.004	0.006	0.003	0.003	0.002	0.019	0.028	
Pr141	0.004	0.002	0.011	0.016	0.002	0.001	0.002	0.001			0.009	0.008	0.001	0.001	0.001	0.001			0.002	0.003	
Nd142	0.013	0.003	0.016	0.009	0.015	0.008	0.005	0.003	0.009	0.008	0.035	0.019	0.016	0.020	0.002	0.002	0.006	0.003	0.010	0.008	
Sm147	0.002	0.002	0.017	0.008	0.013	0.008	0.012	0.011	0.012	0.008	0.016	0.007	0.005	0.007	0.010	0.003	0.007	0.006	0.009	0.004	
Eur153	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.002	0.005	0.002	0.002	0.001	
Tb159			0.000	0.000	0.000	0.000									0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Gd158	0.007	0.003	0.004	0.002	0.007	0.005	0.004	0.003	0.000	0.000	0.008	0.004	0.009	0.002	0.006	0.007	0.006	0.003	0.005	0.003	
Dy164	0.004	0.002	0.005	0.007	0.002	0.002	0.003	0.002	0.006	0.004	0.007	0.006	0.005	0.005	0.004	0.002	0.005	0.005	0.004	0.002	
Ho165	0.000	0.000			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	
Er168	0.001	0.001	0.005	0.004	0.005	0.007	0.009	0.007	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.011	0.004	0.002	0.002	0.004	0.003	
Tm169	0.001	0.001	0.000	0.000			0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001			0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	
Yb174	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	
Lu175	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	
Ti205	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	
Pb208	0.473	0.450	0.548	0.432	0.776	0.461	0.465	0.268	0.930	0.815	0.635	0.655	0.385	0.368	0.139	0.111	0.601	0.811	0.453	0.286	
Bi209																					
Th232			0.002	0.001							0.006	0.006							0.004	0.003	
U238			0.001	0.001															0.001	0.000	

165

Anhang B

Tabelle B-5A: Meßwerte für Punktscans der Probe *Alleröd*, Bag-Nr. NGRIP\_2813.

Isotop	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4		Punkt 5		Punkt 6		Punkt 7		Punkt 8		Punkt 9		Punkt 10		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																			
Li7	0.024	0.020	0.026	0.018	0.049	0.036	0.029	0.031	0.045	0.046	0.071	0.048	0.020	0.014	0.043	0.015	0.034	0.014	0.024	0.017	
Be9	0.136	0.064	0.107	0.041	0.242	0.226	0.031	0.000			0.082	0.075	0.130	0.105	0.165	0.092	0.204	0.124	0.010	0.007	
Na23											1.182	0.366			0.471	0.227			1.838	0.317	
Mg25			0.031	0.013			0.678	0.931	0.812	0.158							0.393	0.089	2.609	0.272	
Al27	0.077	0.017	1.307	0.590	6.460	11.215			0.024	0.006			5.538	10.052			1.204	0.331	5.549	0.824	
K39																	1.591	1.500	2.649	0.488	
Ca44																			3.747	0.049	
V51																	0.013	0.001	0.124	0.010	
Cr53			0.125	0.015					0.148	0.018									0.489	0.025	
Mn55	0.070	0.011	0.011	0.002	0.008	0.003			0.048	0.020					0.013	0.004	0.060	0.030	0.077	0.006	
Fe57	17.867	4.910	3.655	1.321	0.226	0.132					9.280	15.741							1.619	0.297	
Ni58																					
Co59	0.005	0.003	0.006	0.004	0.007	0.002	0.021	0.033	0.008	0.004	0.006	0.003	0.004	0.002	0.004	0.002	0.002	0.001	0.012	0.004	
Ni60	0.033	0.027																			
Cu63																					
Zn64	0.553	0.388											0.338	0.573							
Rb85	0.003	0.001	0.008	0.002	0.002	0.001	0.008	0.004	0.012	0.003	0.006	0.002	0.007	0.003	0.011	0.003	0.010	0.004	0.024	0.021	
Sr88																	0.007	0.001	0.037	0.005	
Y89	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.009	0.006	0.001	0.001	
Cd111	0.007	0.008	0.033	0.032			0.041	0.014	0.037	0.032	0.032	0.019	0.019	0.013	0.009	0.009	0.008	0.006			
Ba138	0.356	0.183	0.018	0.033	0.053	0.097									0.027	0.023	0.039	0.037	0.030	0.012	
La139	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.003	0.001	0.003	0.002	0.005	0.001	
Ce140	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.010	0.003	
Pr141			0.001	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001			0.001	0.001	0.001	0.001	
Nd142			0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001	0.004	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.002	
Sm147	0.005	0.003	0.003	0.003	0.008	0.006	0.014	0.010	0.008	0.003	0.017	0.013	0.008	0.005	0.017	0.008	0.007	0.004	0.015	0.007	
Eu153	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.004	0.001	0.005	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.003	
Tb159	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	
Gd158	0.004	0.003	0.006	0.006	0.005	0.003	0.004	0.004	0.006	0.007	0.012	0.004	0.001	0.000	0.003	0.001	0.004	0.004	0.003	0.001	
Dy164			0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.001	0.000	
Ho165	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Er166	0.004	0.002	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.004	
Tm169							0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	
Yb174	0.001	0.000	0.003	0.002			0.003	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001			0.002	0.002	0.003	0.001	
Lu175			0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.005	
Ti205	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.005	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	
Pb208	0.010	0.006	0.012	0.021			0.010	0.014	0.016	0.021	0.005	0.006			0.042	0.059	0.005	0.005	0.037	0.024	
Bi209																					
Th232																					
U238																					

Tabelle B-5B: Fortsetzung von Tabelle B-5A.

Isotop	Punkt 11		Punkt 12		Punkt 13		Punkt 14		Punkt 15		Punkt 16		Punkt 17		Punkt 18		Punkt 19		Mittelwert			
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																		
Li7	0.033	0.021	0.044	0.063	0.085	0.030	0.045	0.032	0.046	0.052	0.100	0.053	0.037	0.044	0.035	0.022	0.035	0.022	0.043	0.021		
Be9	0.512	0.208	0.219	0.201	0.174	0.197	0.034	0.024	0.229	0.107	0.263	0.157	0.177	0.149	0.027	0.038	0.352	0.308	0.172	0.126		
Na23	0.392	0.061	0.566	0.058							0.189	0.234							0.454	0.924		
Mg25	0.349	0.105	0.723	0.386	0.648	0.171	1.297	0.567			0.069	0.007	0.176	0.140	0.091	0.021			0.656	0.720		
Al27	2.488	0.562	3.720	0.918	11.927	16.151	4.701	1.408	0.335	0.149	0.077	0.009	0.070	0.014	0.724	0.129			2.947	3.393		
K39			4.119	3.945															2.786	1.270		
Ca44																			3.747			
V51																			0.056	0.097		
Cr53							0.011	0.002											0.193	0.206		
Mn55	0.013	0.002	0.044	0.018	0.008	0.001	0.014	0.003	0.134	0.195					0.034	0.017	0.036	0.008	0.041	0.036		
Fe57	1.494	0.557			2.595	1.049	2.393	1.313									3.040	3.546	4.685	5.565		
Ni58																						
Co59	0.007	0.004	0.008	0.002	0.007	0.002	0.008	0.005	0.006	0.003	0.004	0.002	0.007	0.003	0.004	0.002	0.002	0.001	0.007	0.004		
Ni60													0.150	0.297					0.092	0.083		
Cu63																						
Zn64	2.712	1.003	0.176	0.100	0.044	0.042	2.052	3.696	0.047	0.040	0.100	0.063	0.000	0.000					0.669	1.000		
Rb85	0.013	0.003	0.018	0.007	0.029	0.011	0.020	0.005	0.008	0.002	0.012	0.005	0.009	0.003	0.012	0.007			0.011	0.007		
Sr88	0.028	0.005	0.028	0.009	0.041	0.021	0.045	0.012			0.009	0.010			0.001	0.000			0.024	0.017		
Y89	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002		
Cd111	0.051	0.037	0.014	0.016	0.022	0.016	0.023	0.017	0.028	0.014	0.022	0.005	0.031	0.027	0.044	0.028	0.040	0.023	0.027	0.013		
Ba138	0.045	0.051	0.112	0.141	0.287	0.435	0.054	0.013	0.111	0.194	0.012	0.014			0.006	0.004			0.089	0.109		
La139	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.002	0.007	0.006	0.004	0.004	0.004	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001			0.002	0.002		
Ce140	0.003	0.003	0.004	0.002	0.004	0.002	0.007	0.003	0.003	0.001	0.006	0.002	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	0.002		
Pr141	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.209	0.463	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000					0.016	0.056		
Nd142	0.007	0.003	0.007	0.003	0.002	0.002	0.024	0.041	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002			0.003	0.003	0.004	0.005	
Sm147	0.003	0.002	0.007	0.005	0.012	0.006	0.018	0.009	0.006	0.005	0.005	0.005	0.012	0.007	0.004	0.004	0.007	0.002	0.009	0.005		
Eu153	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	
Tb159	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	
Gd158	0.005	0.005	0.001	0.001	0.003	0.001	0.011	0.005	0.007	0.004	0.005	0.004			0.001	0.003	0.010	0.008	0.005	0.003		
Dy164	0.006	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000	0.006	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010	0.004	0.003	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002		
Ho165	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Er166	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	
Tm169	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001			0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	
Yb174	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002			0.000	0.000	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	
Lu175	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	
Ti205	0.001	0.000	0.004	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	
Pb208	0.014	0.011	0.039	0.040	0.041	0.054	0.016	0.011	0.019	0.013	0.008	0.010	0.013	0.010			0.013	0.019	0.019	0.013	0.013	
Bi209																						
Th232																						
U238	0.001	0.001					0.000	0.000											0.001	0.000	0.000	

Tabelle B-6A: Meßwerte für Flächenscans der Probe *Last Glacial Maximum*, Bag-Nr. NGRIP\_3320.

Isotop	Fläche 1		Fläche 2		Fläche 3		Fläche 4		Fläche 5		Fläche 6		Fläche 7		Fläche 8		Fläche 9		Fläche 10	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																		
Li7	0.403	0.115	0.098	0.041	0.317	0.088	0.348	0.139	0.295	0.096	0.115	0.016	0.139	0.029	0.105	0.067	0.369	0.113	0.536	0.473
Be9			0.080	0.059	0.115	0.121	0.030	0.029	0.057	0.080	0.074	0.051	0.085	0.055	0.086	0.100	0.207	0.215	2.533	4.121
Na23	65.995	21.634	33.394	15.113	53.999	9.104	80.034	23.854	69.717	32.408	20.097	8.537	28.960	17.514	32.240	13.433	68.493	21.391	24.962	14.636
Mg25	148.227	84.058	32.127	5.181	91.633	9.904	103.116	13.356	75.983	8.447	18.682	2.928	44.198	9.661	25.886	12.257	95.959	7.266	72.672	50.244
Al27	533.998	185.020	139.501	30.249	367.277	39.874	385.909	38.569	363.596	54.809	82.180	26.854	166.066	56.805	99.377	29.360	421.150	34.515	328.277	164.603
K39	143.503	44.613	31.334	3.586	106.857	20.295	141.793	8.703	126.713	31.959	20.804	4.188	57.264	19.093	33.395	14.593	153.945	34.155	140.994	153.256
Ca44	62.687	15.626	10.735	2.219	53.510	4.349	63.905	8.181	51.367	20.774	0.217	0.039	15.046	3.546	6.681	1.340	60.010	6.834	26.231	3.935
V51	0.876	0.189	0.270	0.020	0.870	0.060	0.973	0.089	0.917	0.115	0.187	0.030	0.384	0.047	0.260	0.022	1.086	0.069	0.712	0.077
Cr53	2.809	1.354	1.513	0.454	2.004	0.903	1.950	0.511	1.049	0.188	3.652	2.161	2.014	0.627	5.750	2.516	6.145	5.495	29.991	39.199
Mn55	6.870	2.146	1.306	0.169	4.694	0.464	4.435	0.177	5.457	1.070	0.890	0.163	2.041	0.668	1.095	0.227	6.144	0.931	4.890	3.788
Fe57	298.156	96.071	80.924	9.037	256.619	40.332	283.352	24.987	259.579	48.857	43.460	4.844	114.613	26.114	85.687	45.528	312.969	30.774	226.393	73.665
Ni58	2.378	0.668	0.209	0.060	1.644	0.073	1.880	0.127	1.686	0.213	0.093	0.052	1.024	0.396	0.161	0.047	2.511	0.529	2.965	2.643
Co59	0.173	0.071	0.035	0.013	0.106	0.020	0.130	0.024	0.113	0.025	0.027	0.008	0.075	0.033	0.060	0.049	0.148	0.028	0.129	0.089
Ni60	0.545	0.579	0.424	0.141	0.222	0.061	0.153	0.050	0.126	0.074	0.416	0.205	0.217	0.134	0.495	0.127	0.125	0.069	0.249	0.076
Cu63	0.197	0.109	0.020	0.012	0.860	0.983	1.130	1.117	0.379	0.460	0.044	0.037	5.660	11.277	0.181	0.130	0.890	0.866	0.499	0.467
Zn64	0.562	0.237	4.676	3.640	2.347	1.572	2.596	1.859	1.187	0.453	0.759	0.313	1.330	0.565	2.966	1.826	6.731	9.453	4.265	5.459
Rb85	0.689	0.182	0.195	0.014	0.748	0.275	0.707	0.076	0.602	0.139	0.119	0.036	0.275	0.066	0.165	0.035	0.799	0.104	0.481	0.222
Sr88	2.745	0.884	0.856	0.058	2.779	0.109	2.629	0.291	2.011	0.611	0.270	0.056	0.932	0.334	0.634	0.168	2.324	0.421	1.027	0.086
Y89	0.124	0.027	0.035	0.009	0.205	0.038	0.162	0.037	0.121	0.028	0.029	0.010	0.077	0.043	0.024	0.005	0.190	0.061	0.221	0.262
Cd111	0.063	0.083	0.046	0.007	0.046	0.034	0.031	0.028	0.022	0.012	0.038	0.027	0.043	0.045	0.049	0.031	0.178	0.110	0.059	0.061
Ba138	2.804	0.770	1.309	0.299	2.390	0.221	2.674	0.362	2.757	0.431	0.731	0.295	1.423	0.402	0.573	0.096	4.512	1.211	2.018	0.858
La139	0.171	0.036	0.051	0.024	0.155	0.014	0.203	0.062	0.153	0.035	0.061	0.016	0.104	0.075	0.040	0.018	0.221	0.026	0.256	0.235
Ce140	0.366	0.119	0.096	0.026	0.372	0.117	0.381	0.031	0.477	0.313	0.097	0.042	0.201	0.099	0.071	0.012	0.647	0.394	0.726	0.910
Pr141	0.052	0.028	0.014	0.007	0.035	0.006	0.076	0.074	0.042	0.013	0.009	0.004	0.030	0.024	0.016	0.010	0.048	0.008	0.036	0.021
Nd142	0.221	0.080	0.070	0.024	0.178	0.032	0.228	0.038	0.207	0.069	0.068	0.040	0.122	0.054	0.038	0.016	0.251	0.033	0.238	0.175
Sm147	0.034	0.014	0.014	0.004	0.024	0.009	0.050	0.019	0.029	0.014	0.010	0.003	0.021	0.014	0.015	0.010	0.043	0.005	0.048	0.040
Eu153	0.006	0.002	0.002	0.001	0.007	0.002	0.008	0.003	0.010	0.006	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.011	0.002	0.020	0.025
Tb159	0.002	0.001	0.000	0.000	0.007	0.002	0.004	0.001	0.004	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.007	0.003	0.009	0.010
Gd158	0.031	0.014	0.007	0.003	0.035	0.006	0.034	0.007	0.049	0.040	0.009	0.005	0.013	0.015	0.010	0.012	0.030	0.006	0.102	0.142
Dy164	0.030	0.011	0.005	0.003	0.036	0.010	0.036	0.011	0.029	0.010	0.004	0.002	0.011	0.012	0.002	0.002	0.031	0.007	0.059	0.081
Ho165	0.004	0.003	0.001	0.000	0.008	0.001	0.014	0.014	0.005	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.006	0.002	0.008	0.010
Er166	0.014	0.004	0.006	0.003	0.023	0.004	0.017	0.003	0.014	0.010	0.006	0.002	0.008	0.002	0.007	0.003	0.024	0.008	0.029	0.045
Tm169	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.012	0.016
Yb174	0.013	0.004	0.003	0.001	0.016	0.002	0.024	0.007	0.015	0.007	0.003	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.019	0.004	7.026	12.915
Lu175	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.005	0.005
Ti205	0.006	0.002	0.002	0.001	0.004	0.001	0.006	0.002	0.005	0.001	0.002	0.002	0.004	0.002	0.001	0.006	0.004	0.004	0.004	0.003
Pb208	0.259	0.080	0.239	0.117	0.225	0.039	0.581	0.444	0.308	0.153	0.175	0.084	0.245	0.192	0.185	0.117	0.982	0.762	0.579	0.812
Bi209	0.003	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Th232	0.067	0.016	0.020	0.002	0.050	0.006	0.059	0.009	0.046	0.007	0.010	0.003	0.108	0.183	0.013	0.005	0.077	0.014	0.091	0.079
U238	0.025	0.008	0.014	0.008	0.016	0.002	0.026	0.006	0.016	0.005	0.003	0.002	0.014	0.014	0.003	0.001	0.026	0.004	0.017	0.006

Tabelle B-6B: Fortsetzung von Tabelle B-6A.

Isotop	Fläche 11		Fläche 12		Fläche 13		Fläche 14		Fläche 15		Fläche 16		Fläche 17		Fläche 18		Fläche 19		Mittelwert	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																
Li7	0.041	0.021	0.092	0.038	0.029	0.013	0.475	0.134	0.095	0.036	0.489	0.295	0.159	0.068	0.125	0.036	0.336	0.093	0.240	0.165
Be9	0.256	0.227	0.075	0.060	0.212	0.071	0.200	0.123	0.043	0.052	0.029	0.032	0.177	0.101	0.077	0.053	0.128	0.098	0.230	0.577
Na23	8.881	0.706	23.246	8.041	22.080	9.281	62.761	24.541	31.599	8.771	87.942	22.694	76.005	20.375	35.718	11.523	66.803	17.540	46.996	24.242
Mg25	12.241	4.681	22.685	4.828	21.349	3.591	131.491	46.623	25.595	3.858	89.233	10.806	40.035	10.379	23.245	3.695	107.437	10.656	62.210	42.464
Al27	47.210	18.464	81.286	21.232	72.570	18.989	597.864	236.863	85.794	9.205	363.253	33.723	134.135	45.764	98.631	22.606	473.432	75.338	254.763	179.386
K39	13.617	1.305	25.444	5.282	30.241	10.513	194.316	71.770	31.828	6.814	123.012	24.501	51.984	17.975	37.185	14.807	173.587	19.403	86.201	60.667
Ca44	3.684	0.155	0.897	0.066	1.526	0.120	71.906	17.399	21.078	1.752	56.400	6.137	17.829	2.579	13.086	1.066	82.767	36.522	30.273	30.669
V51	0.234	0.029	0.270	0.046	0.235	0.011	1.512	0.489	0.117	0.020	0.822	0.101	0.397	0.050	0.342	0.059	1.338	0.141	0.621	0.422
Cr53	2.188	1.269	4.087	3.070	0.120	0.015	1.418	0.430	0.811	0.473	0.797	0.062	0.037	0.005	0.659	0.155	2.236	0.900	3.640	6.805
Mn55	0.923	0.542	1.483	1.053	0.933	0.099	8.285	2.509	1.451	0.378	4.461	0.489	2.137	0.824	1.294	0.153	6.106	0.923	3.416	2.411
Fe57	36.428	7.621	61.890	5.781	52.673	5.075	410.250	140.883	75.038	12.569	253.893	27.200	109.961	33.196	74.070	10.181	379.958	41.678	179.785	123.532
Ni58	1.144	1.388	0.984	0.514	0.050	0.008	4.072	2.162	0.059	0.026	1.647	0.169	0.860	0.191	0.831	0.570	3.383	0.448	1.445	1.195
Co59	0.042	0.026	0.079	0.054	0.029	0.009	0.196	0.046	0.020	0.002	0.113	0.026	0.061	0.016	0.029	0.013	0.152	0.010	0.090	0.055
Ni60	1.411	2.587	0.266	0.162	0.492	0.225	0.032	0.009	0.242	0.406	0.313	0.041	0.401	0.084	0.220	0.132	0.490	0.174	0.048	0.470
Cu63	0.043	0.019	0.131	0.066	0.498	0.416	0.689	0.273	0.489	0.576	0.561	0.126	0.609	0.395	0.646	1.038	0.281	0.105	0.450	1.367
Zn64	0.616	0.580	3.974	2.933	1.730	2.636	1.409	0.656	0.326	0.154	0.848	0.224	0.485	0.225	0.311	0.268	2.489	1.845	2.085	1.770
Rb85	0.086	0.028	0.167	0.044	0.155	0.024	1.078	0.358	0.251	0.068	0.650	0.063	0.305	0.092	0.189	0.035	1.098	0.259	0.460	0.326
Sr88	0.153	0.015	0.426	0.107	0.514	0.201	2.540	0.794	0.695	0.052	2.439	0.297	1.090	0.438	0.737	0.449	2.766	0.392	1.451	0.986
Y89	0.019	0.006	0.028	0.014	0.022	0.007	0.204	0.073	0.056	0.018	0.139	0.074	0.046	0.010	0.034	0.004	0.182	0.020	0.101	0.075
Cd111	0.066	0.056	0.102	0.042	0.048	0.033	0.060	0.055	0.020	0.007	0.017	0.013	0.028	0.011	0.026	0.013	0.039	0.024	0.052	0.037
Ba138	0.470	0.118	0.746	0.126	0.793	0.470	4.908	1.737	0.926	0.253	2.309	0.166	1.340	0.455	0.916	0.185	5.241	1.022	2.044	1.486
La139	0.020	0.005	0.043	0.013	0.032	0.011	0.400	0.155	0.059	0.009	0.261	0.030	0.155	0.184	0.043	0.012	3.429	7.051	0.308	0.762
Ce140	0.049	0.023	0.201	0.261	0.077	0.029	0.852	0.309	0.107	0.016	0.653	0.166	0.180	0.084	0.087	0.023	0.655	0.192	0.330	0.264
Pr141	0.005	0.004	0.009	0.003	0.022	0.030	0.090	0.035	0.014	0.003	0.054	0.009	0.016	0.007	0.009	0.003	0.085	0.054	0.035	0.027
Nd142	0.027	0.008	0.254	0.463	0.050	0.024	0.539	0.085	0.152	0.178	0.356	0.097	0.107	0.050	0.072	0.013	0.290	0.045	0.183	0.128
Sm147	0.010	0.007	0.013	0.010	0.008	0.004	0.088	0.033	0.013	0.004	0.046	0.022	0.012	0.005	0.017	0.011	0.048	0.024	0.029	0.021
Eu153	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.014	0.007	0.001	0.000	0.009	0.003	0.005	0.002	0.004	0.002	0.013	0.005	0.006	0.005
Tb159	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.007	0.003	0.001	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.002	0.003	0.003
Gd158	0.009	0.005	0.007	0.003	0.002	0.002	0.065	0.026	0.008	0.005	0.040	0.013	0.011	0.005	0.009	0.003	0.044	0.017	0.027	0.025
Dy164	0.008	0.003	0.006	0.004	0.002	0.002	0.033	0.016	0.007	0.002	0.028	0.014	0.013	0.006	0.011	0.003	0.041	0.009	0.021	0.016
Ho165	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.009	0.005	0.001	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.012	0.006	0.004	0.004
Er166	0.004	0.003	0.006	0.004	0.003	0.002	0.022	0.009	0.005	0.003	0.013	0.006	0.008	0.003	0.006	0.004	0.026	0.011	0.013	0.008
Tm169	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	-0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.003
Yb174	0.001	0.001	0.009	0.015	0.001	0.001	0.014	0.004	0.005	0.003	0.028	0.028	0.006	0.001	0.009	0.010	0.022	0.010	0.380	1.609
Lu175	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	0.002
Ti205	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.010	0.003	0.001	0.000	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.002	0.009	0.001	0.004	0.003
Pb208	0.264	0.266	0.531	0.263	0.041	0.014	0.354	0.105	0.105	0.061	0.240	0.098	0.084	0.025	0.199	0.282	0.271	0.059	0.309	0.222
Bi209	0.005	0.006	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.001	0.007	0.005	0.000	0.000	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002	0.002
Th232	0.004	0.001	0.008	0.003	0.009	0.002	0.103	0.033	0.020	0.006	0.060	0.014	0.025	0.006	0.018	0.006	0.081	0.016	0.046	0.035
U238	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.027	0.013	0.003	0.000	0.020	0.005	0.007	0.003	0.003	0.002	0.031	0.004	0.014	0.010

Tabelle B-7A: Meßwerte für Punktskans der Probe *Last Glacial Maximum*, Bag-Nr. NGRIP\_3320.

Isotop	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4		Punkt 5		Punkt 6		Punkt 7		Punkt 8		Punkt 9		Punkt 10	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																		
L17	0.045	0.028	0.090	0.090	0.120	0.041	0.164	0.061	0.162	0.097	0.041	0.038	0.107	0.029	0.105	0.055	0.132	0.037	0.054	0.039
Be9			0.118	0.094	0.038	0.026	0.082	0.032	0.093	0.101	0.016	0.011	0.213	0.155	0.280	0.221			0.086	0.032
Na23	9.529	1.020	11.208	0.222	22.310	11.966	22.341	1.695	26.753	10.187	3.794	0.435	6.823	1.214	8.599	2.254	18.307	2.536	11.735	9.743
Mg25	10.855	1.030	13.905	3.336	29.862	2.888	42.843	10.924	51.858	7.891	8.890	1.818	14.636	2.634	13.349	1.463	38.602	4.800	23.358	3.273
Al27	42.421	7.247	44.189	3.188	111.258	12.787	150.178	17.854	219.670	41.923	33.111	11.674	53.293	11.203	59.477	5.271	146.262	11.027	108.222	9.018
K39	14.467	5.584	15.836	7.030	38.503	10.621	43.394	7.326	96.773	16.337	12.116	6.926	23.173	14.349	17.594	0.797	59.433	21.366	35.313	8.470
Ca44					14.117	1.863	21.986	1.987	42.451	3.386			3.068	0.063	5.032	0.060	22.174	1.194	9.080	1.096
V51	0.045	0.005	0.093	0.005	0.284	0.034	0.339	0.015	0.657	0.180	0.057	0.003	0.137	0.011	0.197	0.011	0.390	0.010	0.316	0.036
Cr53									0.049	0.008			0.847	0.449	0.021	0.003	0.566	0.208		
Mn55	0.658	0.080	0.620	0.109	1.438	0.228	1.727	0.138	3.013	0.318	0.273	0.073	0.882	0.413	0.848	0.173	2.095	0.135	1.359	0.251
Fe57	34.435	11.513	32.830	2.185	92.132	10.846	110.469	12.258	158.328	14.548	14.526	4.006	39.815	7.746	42.582	4.012	117.752	10.280	77.589	9.061
Ni58			0.001	0.000	0.580	0.090	0.648	0.088	1.177	0.092			0.123	0.023	0.174	0.074	0.867	0.160	1.254	1.467
Co59	0.010	0.003	0.014	0.003	0.034	0.005	0.046	0.015	0.077	0.016	0.005	0.004	0.018	0.006	0.020	0.009	0.050	0.010	0.049	0.011
Ni60																				
Cu63																				
Zn64			0.248	0.152			0.215	0.115	0.146	0.034	1.581	3.028			0.016	0.007	0.035	0.005	0.030	0.011
Rb85	0.077	0.007	0.279	0.425	0.229	0.038	0.320	0.089	0.486	0.112	0.057	0.017	0.109	0.038	0.142	0.018	0.315	0.019	0.188	0.012
Sr88	0.367	0.100	0.357	0.046	0.798	0.119	1.128	0.231	1.109	0.098	0.141	0.027	0.365	0.083	0.321	0.036	0.844	0.088	0.439	0.048
Y89	0.030	0.024	0.017	0.002	0.044	0.010	0.046	0.011	0.086	0.014	0.011	0.005	0.024	0.006	0.018	0.005	0.061	0.009	0.043	0.007
Cd111			0.010	0.006	0.041	0.016	0.018	0.021	0.027	0.010	0.021	0.024	0.031	0.039	0.029	0.010	0.031	0.024	0.024	0.022
Ba138	0.313	0.049	0.417	0.148	0.915	0.180	1.063	0.196	1.599	0.207	0.206	0.068	0.599	0.155	0.430	0.047	1.319	0.063	1.116	0.520
La139	0.018	0.003	0.024	0.004	0.052	0.022	0.059	0.012	0.113	0.020	0.021	0.005	0.023	0.003	0.041	0.039	0.095	0.043	0.055	0.009
Ce140	0.041	0.008	0.050	0.003	0.092	0.019	0.112	0.014	0.229	0.032	0.040	0.023	0.051	0.007	0.043	0.009			0.131	0.092
Pr141	0.004	0.002	0.004	0.002	0.012	0.003	0.013	0.003	0.024	0.003	0.006	0.006	0.004	0.002	0.006	0.002	0.019	0.002	0.014	0.006
Nd142	0.027	0.013	0.036	0.013	0.084	0.057	0.070	0.018	0.151	0.036	0.018	0.008	0.027	0.015	0.033	0.011	0.090	0.018	0.044	0.017
Sm147	0.003	0.002	0.005	0.003	0.016	0.007	0.020	0.016	0.029	0.004	0.005	0.002	0.010	0.005	0.016	0.009	0.024	0.008	0.011	0.008
Eu153	0.001	0.000	0.003	0.001	0.003	0.002	0.007	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.004	0.002	0.005	0.003	0.005	0.003	0.007	0.003
Tb159	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001
Gd158	0.003	0.002	0.009	0.003	0.013	0.005	0.019	0.012	0.019	0.008	0.006	0.004	0.009	0.007	0.007	0.008	0.028	0.007	0.018	0.005
Dy164	0.013	0.022	0.006	0.004	0.011	0.003	0.011	0.004	0.020	0.013	0.003	0.002	0.003	0.001	0.007	0.003	0.013	0.006	0.012	0.008
Ho165	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.002	0.006	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Er166	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008	0.002	0.005	0.002	0.011	0.003	0.005	0.006	0.003	0.001	0.008	0.006	0.007	0.003	0.010	0.008
Tm169	0.001	0.001			0.001	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000
Yb174	0.002	0.001	0.001	0.001	0.006	0.003	0.008	0.005	0.010	0.005	0.001	0.000	0.002	0.001	0.007	0.003	0.012	0.005	0.011	0.011
Lu175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001
Ti205	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.007	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001
Pb208	0.032	0.028	0.021	0.011	0.084	0.044	0.122	0.071	0.153	0.060	0.039	0.027	0.017	0.003	0.038	0.015	0.055	0.008	0.102	0.136
Bi209																				
Th232	0.004	0.001	0.008	0.001	0.016	0.003	0.023	0.007	0.038	0.007	0.004	0.002	0.008	0.004	0.008	0.002	0.020	0.004	0.014	0.004
U238	0.002	0.001	0.002	0.000	0.005	0.002	0.006	0.002	0.012	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.001	0.006	0.002	0.005	0.001

Tabelle B-7B: Fortsetzung von Tabelle B-7A.

Isotop	Punkt 11		Punkt 12		Punkt 13		Punkt 14		Punkt 15		Punkt 16		Punkt 17		Punkt 18		Punkt 19		Mittelwert		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																	
Li7	0,084	0,059	0,037	0,015	0,022	0,000	0,176	0,092	0,039	0,043	0,124	0,079	0,126	0,084	0,048	0,134	0,080	0,097	0,097	0,047	
Be9	0,344	0,164	0,410	0,171	0,231	0,228	0,197	0,114	0,243	0,114	0,513	0,495	0,048	0,069	0,094	0,101	0,528	0,234	0,208	0,162	
Na23	0,009	0,003	6,599	0,778	5,134	0,411	37,840	16,822	24,713	2,974	34,637	2,903	32,399	13,780	17,177	14,112	15,811	17,196	16,511	11,043	
Mg25	1,462	0,373	5,921	1,464	4,172	1,013	60,591	7,400	18,566	3,859	33,131	8,512	22,915	8,308	10,653	1,504	36,753	4,279	23,175	16,925	
Al27	8,533	3,587	22,150	4,300	14,076	2,266	259,570	14,323	63,322	9,710	107,999	14,864	63,683	10,587	46,522	6,193	145,667	15,682	89,453	69,416	
K39	0,335	0,078	9,090	4,993	7,795	5,057	92,200	40,926	21,509	2,715	50,550	18,143	18,316	2,327	13,339	2,254	51,311	20,808	32,687	27,357	
Ca44	1,544	0,027			0,408	0,015	33,634	1,452	11,828	1,125	24,956	2,951	8,972	0,273	7,514	0,456	22,888	1,891	15,309	12,350	
V51	0,079	0,003	0,080	0,007	0,082	0,007	0,682	0,050	0,204	0,014	0,358	0,029	0,187	0,016	0,168	0,010	0,438	0,057	0,252	0,190	
Cr53					0,157	0,016	0,048	0,006	0,522	0,133	0,190	0,044							0,300	0,306	
Mn55	0,074	0,020	0,411	0,111	0,345	0,231	3,072	0,370	0,855	0,159	1,700	0,230	1,006	0,249	0,644	0,121	1,667	0,480	1,194	0,857	
Fe57	3,159	1,247	27,601	28,170	9,913	2,917	181,174	9,650	49,127	6,901	105,278	15,461	44,916	3,636	46,930	19,037	110,579	10,741	68,376	50,732	
Ni58							1,464	0,373	0,190	0,039	0,568	0,070	0,203	0,019	0,129	0,022	1,472	0,695	0,632	0,529	
Co59	0,027	0,035	0,009	0,006	0,014	0,009	0,087	0,019	0,026	0,009	0,040	0,009	0,024	0,009	0,019	0,007	0,056	0,012	0,033	0,023	
Ni60															0,091	0,141	0,420	0,597	0,256	0,233	
Cu63																					
Zn64			0,034	0,016			0,098	0,018	0,216	0,135			0,121	0,127			3,242	6,466	0,498	0,964	
Rb85	0,031	0,017	0,052	0,011	0,043	0,011	0,461	0,071	0,111	0,024	0,245	0,071	0,117	0,018	0,094	0,024	0,285	0,082	0,191	0,138	
Sr88	0,021	0,006	0,106	0,024	0,099	0,028	4,363	6,749	0,585	0,201	1,891	0,476	0,505	0,094	0,316	0,063	0,854	0,206	0,769	0,983	
Y89	0,005	0,002	0,006	0,001	0,005	0,002	0,086	0,016	0,022	0,010	0,045	0,006	0,020	0,005	0,015	0,003	0,048	0,017	0,033	0,025	
Cd111	0,017	0,012	0,037	0,018	0,005	0,000	0,016	0,010	0,039	0,028	0,026	0,026	0,001	0,002	0,063	0,066	0,024	0,020	0,026	0,014	
Ba138	0,067	0,041	0,163	0,058	0,165	0,151	2,219	0,103	0,719	0,087	1,123	0,197	0,572	0,206	0,421	0,069	1,978	0,835	0,811	0,626	
La139	0,007	0,005	0,016	0,007	0,007	0,003	0,122	0,014	0,035	0,010	0,058	0,007	0,040	0,011	0,020	0,008	0,072	0,015	0,046	0,034	
Ce140	0,010	0,004	0,036	0,006	0,020	0,008	0,272	0,029	0,088	0,020	0,140	0,019	0,077	0,014	0,038	0,010	0,154	0,021	0,090	0,072	
Pr141	0,002	0,002	0,005	0,004	0,003	0,002	0,031	0,006	0,009	0,003	0,019	0,005	0,017	0,011	0,004	0,001	0,023	0,016	0,012	0,009	
Nd142	0,004	0,002	0,183	0,346	0,098	0,004	0,158	0,027	0,050	0,013	0,092	0,027	0,061	0,027	0,047	0,037	0,106	0,039	0,068	0,052	
Sm147	0,019	0,011	0,009	0,005	0,002	0,003	0,033	0,017	0,055	0,076	0,028	0,010	0,014	0,005	0,018	0,008	0,010	0,007	0,017	0,013	
Eu153	0,001	0,000	0,001	0,000	0,003	0,001	0,009	0,004	0,002	0,001	0,004	0,003	0,004	0,002	0,003	0,004	0,006	0,003	0,004	0,002	
Tb159	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,004	0,002	0,004	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,001	
Gd158	0,004	0,003	0,008	0,008	0,003	0,001	0,022	0,008	0,009	0,004	0,014	0,005	0,011	0,009	0,010	0,004	0,022	0,009	0,012	0,007	
Dy164	0,006	0,004	0,007	0,006	0,001	0,001	0,014	0,007			0,008	0,009	0,011	0,008	0,008	0,004	0,014	0,010	0,009	0,005	
Ho165	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,005	0,002	0,004	0,002	0,004	0,003	0,005	0,002	0,002	0,001	0,004	0,002	0,003	0,001	
Er166	0,002	0,002	0,006	0,004	0,009	0,005	0,013	0,007	0,006	0,004	0,013	0,007	0,004	0,002	0,004	0,002	0,011	0,007	0,007	0,004	
Tm169	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	
Yb174	0,000	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001	0,017	0,009	0,005	0,002	0,006	0,002	0,003	0,002	0,001	0,001	0,005	0,002	0,005	0,005	
Lu175	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001	
Ti205	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,006	0,005	0,003	0,001	0,002	0,001	0,003	0,003	0,005	0,003	0,007	0,002	0,003	0,002	
Pb208			0,051	0,039	0,004	0,002	0,103	0,017	0,038	0,013	0,058	0,020	0,186	0,286	0,015	0,004	0,058	0,029	0,065	0,050	
Bi209											0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001					
Th232			0,004	0,001	0,001	0,000	0,037	0,009	0,012	0,007	0,019	0,006	0,016	0,014	0,005	0,001	0,020	0,005	0,014	0,011	
U238	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,014	0,005	0,003	0,001	0,007	0,002	0,003	0,002	0,001	0,000	0,008	0,004	0,004	0,004	

Tabelle B-8A: Meßwerte für Flächenscans der Probe Post IS3, Bag-Nr. NGRIP\_3373.

Isotop	Fläche 1		Fläche 2		Fläche 3		Fläche 4		Fläche 5		Fläche 6		Fläche 7		Fläche 8		Fläche 9		Fläche 10		
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																			
L17	0.031	0.023	0.045	0.013	0.065	0.013	0.032	0.024	0.038	0.027	0.400	0.131	0.057	0.039	0.068	0.045	0.405	0.199	0.093	0.033	
Be9	0.077	0.085	0.061	0.137	0.174	0.073	0.029	0.031	0.122	0.101	0.144	0.119			0.145	0.141	0.159	0.093	0.204	0.068	
Na23			10.547	9.513	13.518	11.631	5.802	6.682	13.996	11.166	26.301	12.129	29.924	11.747	36.183	7.575	96.021	26.540	18.934	12.001	
Mg25	2.368	0.826	12.248	4.226	11.679	1.702	5.473	0.474	7.881	2.131	49.338	4.911	11.481	2.003	11.001	2.256	68.507	8.112	10.997	1.589	
Al27	9.947	1.120	26.580	6.222	45.621	9.312	20.720	7.432	34.400	13.822	284.961	41.783	37.118	12.995	23.629	6.338	454.747	66.278	38.661	11.136	
K39	3.856	3.995	11.385	4.472	17.137	5.042	4.681	0.348	13.702	3.923	110.223	20.464	15.949	5.447	6.240	1.471	183.355	36.030	14.911	5.873	
Ca44									0.660	0.057	8.531	0.256	1.508	0.293	0.742	0.075	10.534	0.990			
V51	0.088	0.020	0.111	0.011	0.156	0.014	0.109	0.007	0.109	0.007	1.009	0.057	0.139	0.025	0.104	0.009	1.159	0.095	0.144	0.007	
Cr53					24.891	50.018	0.205	0.059			0.287	0.041					0.804	0.159	5.443	7.315	
Mn55	0.128	0.013	0.524	0.147	0.423	0.057	0.177	0.030	0.283	0.035	2.910	0.198	0.564	0.118	0.263	0.083	5.699	0.781	0.309	0.014	
Fe57	3.836	2.169	25.101	10.101	30.967	3.685	13.362	8.489	21.183	4.531	243.808	24.292	32.446	5.476	19.605	5.099	367.290	68.126	33.844	11.221	
Ni58											1.658	0.155			0.179	0.136	3.050	0.404			
Co59	0.002	0.001	0.010	0.003	0.016	0.007	0.008	0.006	0.002	0.001	0.097	0.018	0.011	0.003	0.011	0.003	0.118	0.014	0.032	0.023	
Ni60																					
Cu63											10.534	14.242	31.916	30.566	43.427	65.367	0.045	0.031	0.410	0.340	
Zn64							0.840	0.846	0.311	0.483	1.607	1.106	1.356	1.921	0.602	0.543	2.026	1.053	2.312	3.189	
Rb85	0.022	0.009	0.114	0.096	0.092	0.014	0.024	0.005	0.070	0.034	0.725	0.063	0.074	0.020	0.066	0.018	0.842	0.194	0.082	0.037	
Sr88	0.016	0.005	0.130	0.032	0.157	0.015	0.059	0.014	0.176	0.053	1.233	0.664	0.265	0.046	0.158	0.038	1.188	0.102	0.198	0.017	
Y89	0.003	0.001	0.012	0.002	0.017	0.009	0.005	0.002	0.011	0.005	0.093	0.015	0.013	0.003	0.008	0.001	0.130	0.013	0.012	0.002	
Cd111	0.022	0.020	0.013	0.018	0.016	0.012	0.038	0.024	0.014	0.012	0.035	0.017	0.026	0.027	0.033	0.015	0.026	0.026	0.058	0.037	
Ba138	0.061	0.013	0.321	0.163	0.365	0.042	0.179	0.111	0.281	0.053	3.954	0.315	0.787	0.537	0.147	0.039	3.981	0.587	0.472	0.271	
La139	0.002	0.001	0.007	0.003	0.018	0.004	0.007	0.004	0.009	0.002	0.180	0.017	0.020	0.008	0.008	0.004	0.187	0.028	0.044	0.018	
Ce140	0.006	0.003	0.018	0.010	0.049	0.043	0.010	0.007	0.019	0.001	0.389	0.043	0.036	0.007	0.017	0.009	0.350	0.043	0.056	0.011	
Pr141			0.001	0.001	0.003	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.049	0.015	0.004	0.002	0.003	0.001	0.049	0.014	0.012	0.009	
Nd142	0.005	0.002	0.014	0.001	0.020	0.006	0.010	0.004	0.018	0.006	0.216	0.035	0.021	0.007	0.009	0.005	0.222	0.048	0.036	0.006	
Sm147	0.009	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006	0.001	0.001	0.004	0.004	0.040	0.020	0.004	0.005	0.008	0.004	0.029	0.013	0.016	0.013	
Eu153			0.001	0.001			0.001	0.000	0.001	0.001	0.007	0.004			0.001	0.001	0.012	0.005	0.001	0.001	
Tb159	0.000	0.000							0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	
Gd158	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.004	0.003	0.023	0.009	0.005	0.004	0.000	0.000	0.034	0.012	0.002	0.002	
Dy164	0.004	0.003	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.029	0.006	0.004	0.005	0.003	0.002	0.031	0.009	0.002	0.002	
Ho165	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.006	0.002	0.001	0.000	
Er166	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.011	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.023	0.008	0.005	0.002	
Tm169			0.001	0.000			0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000			0.004	0.002	0.000	0.000	
Yb174	0.001	0.000			0.003	0.001			0.009	0.005	0.010	0.006	0.002	0.001	0.002	0.002	0.016	0.005	0.005	0.003	
Lu175									0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001			
Ti205	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.007	0.003	0.001	0.000	0.002	0.001	0.005	0.003	0.001	0.000	
Pb208	0.040	0.037	0.124	0.115	0.021	0.008	0.016	0.009	0.256	0.491	0.588	0.712	0.103	0.074	0.452	0.768	0.275	0.135	0.244	0.232	
Bi209											0.002	0.001									
Th232			0.000	0.000	0.003	0.001			0.001	0.000	0.048	0.004	0.003	0.001			0.063	0.013	0.006	0.001	
U238					0.000	0.000			0.000	0.000	0.016	0.003	0.003	0.001			0.025	0.011	0.001	0.000	

Tabelle B-8B: Fortsetzung von Tabelle B-8A.

Isotop	Fläche 11		Fläche 12		Fläche 13		Fläche 14		Fläche 15		Fläche 16		Fläche 17		Fläche 18		Fläche 19		Mittelwert	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																
Li7	0.130	0.031	0.082	0.070	0.124	0.073	0.038	0.031	0.143	0.084	0.109	0.041	0.208	0.069	0.130	0.062	0.084	0.036	0.120	0.110
Be9	0.060	0.078	0.066	0.084	0.199	0.168	0.118	0.043	0.115	0.177	0.056	0.041	0.174	0.040	-0.002	-0.001	0.058	0.058	0.109	0.061
Na23	19.191	9.120	12.471	10.183	32.024	14.116	25.395	2.463	40.681	17.642	19.028	2.951	32.184	9.748	27.662	3.333	30.185	12.043	27.225	19.674
Mg25	21.826	2.704	14.238	1.285	23.900	3.302	19.855	7.908	33.361	1.622	28.090	6.739	52.967	15.071	23.147	1.204	19.356	1.549	22.511	17.511
Al27	106.979	13.696	65.516	17.297	64.873	3.798	34.182	1.949	115.337	26.580	87.539	20.943	178.780	35.927	84.211	29.308	55.232	7.793	93.107	109.393
K39	52.474	12.798	29.051	7.355	23.629	2.349	21.389	8.131	67.931	13.654	42.461	15.231	80.329	19.763	39.907	16.364	25.008	3.219	40.190	44.686
Ca44	8.178	4.571			5.727	0.468	14.279	8.512	7.422	0.748	3.302	0.347	7.509	0.909	0.395	0.027	3.721	0.127	5.577	4.306
V51	0.354	0.038	0.198	0.022	0.230	0.027	0.122	0.009	0.326	0.042	0.300	0.095	0.496	0.047	0.205	0.016	0.188	0.023	0.292	0.299
Cr53	0.169	0.048	0.506	0.183	0.151	0.042			0.715	0.293	0.419	0.145	0.412	0.121	0.255	0.040	1.889	0.668	2.780	6.796
Mn55	1.650	0.268	0.829	0.177	1.136	0.167	0.519	0.052	2.035	0.245	1.090	0.205	2.661	0.490	1.046	0.075	0.950	0.232	1.221	1.355
Fe57	114.601	29.622	61.824	18.304	65.603	9.185	32.872	6.270	101.892	25.742	67.812	15.297	145.423	24.486	73.781	19.111	71.938	13.312	80.368	89.902
Ni58	0.632	0.183	0.129	0.081	0.123	0.064	0.179	0.087	0.507	0.089	0.285	0.111	1.288	0.418	1.230	0.691	1.796	1.228	0.921	0.909
Co59	0.040	0.008	0.028	0.011	0.035	0.020	0.012	0.006	0.042	0.009	0.026	0.006	0.067	0.015	0.036	0.019	0.018	0.002	0.032	0.031
Ni60									0.015	0.006	0.122	0.114					1.320	0.861	0.486	0.725
Cu63																			17.266	19.526
Zn64	2.029	2.159	0.010	0.004	0.554	0.163	0.271	0.122	0.916	0.927	2.288	1.456	0.073	0.013	0.106	0.041	2.214	2.171	1.095	0.870
Rb85	0.249	0.026	0.155	0.079	0.248	0.218	0.119	0.057	0.268	0.053	0.191	0.045	0.360	0.058	0.142	0.033	0.331	0.387	0.220	0.223
Sr88	0.379	0.135	0.142	0.025	0.609	0.034	0.348	0.060	0.977	0.163	0.634	0.272	0.654	0.155	0.731	0.055	0.425	0.044	0.446	0.373
Y89	0.035	0.009	0.022	0.010	0.031	0.011	0.014	0.003	0.038	0.005	0.026	0.009	0.060	0.018	0.026	0.008	0.017	0.005	0.030	0.032
Cd111	0.020	0.014	0.028	0.029	0.025	0.016	0.033	0.026	0.056	0.029	0.019	0.009	0.032	0.015	0.033	0.024	0.025	0.014	0.029	0.012
Ba138	1.150	0.229	0.573	0.155	0.687	0.079	0.348	0.102	1.074	0.180	0.794	0.153	1.456	0.532	0.627	0.154	0.449	0.098	0.932	1.129
La139	0.044	0.012	0.014	0.003	0.026	0.005	0.010	0.002	0.047	0.012	0.039	0.009	0.128	0.073	0.070	0.067	0.029	0.018	0.047	0.057
Ce140	0.100	0.009	0.050	0.027	0.066	0.036	0.026	0.011	0.076	0.018	0.086	0.027	0.280	0.196	0.059	0.017	0.045	0.007	0.092	0.115
Pr141	0.014	0.004	0.003	0.001	0.005	0.001	0.002	0.001	0.010	0.002	0.010	0.006	0.028	0.011	0.004	0.001	0.005	0.003	0.011	0.015
Nd142	0.061	0.017	0.028	0.012	0.033	0.007	0.014	0.004	0.052	0.010	0.049	0.010	0.128	0.017	0.044	0.013	0.041	0.007	0.054	0.065
Sm147	0.017	0.004	0.016	0.004	0.011	0.005	0.006	0.003	0.011	0.006	0.011	0.005	0.024	0.017	0.014	0.009	0.012	0.011	0.013	0.010
Eu153	0.006	0.007	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.004	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.003
Tb159	0.001	0.000			0.000	0.000			0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Gd158	0.009	0.005	0.009	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.013	0.003	0.006	0.002	0.016	0.004	0.007	0.004	0.006	0.005	0.008	0.008
Dy164	0.008	0.002	0.004	0.005	0.012	0.007	0.001	0.000	0.009	0.005	0.009	0.004	0.009	0.003	0.013	0.007	0.006	0.005	0.008	0.008
Ho165	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001
Er166	0.005	0.002	0.003	0.003	0.007	0.004	0.003	0.004	0.009	0.007	0.003	0.002	0.006	0.005	0.005	0.003	0.006	0.002	0.006	0.005
Tm169			0.001	0.001					0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001				0.001	0.001
Yb174	0.005	0.003	0.001	0.001	0.005	0.001	0.006	0.005	0.010	0.006	0.006	0.001	0.010	0.005	0.003	0.003	0.005	0.002	0.006	0.004
Lu175	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001			0.000	0.000	0.001	0.001
Ti205	0.004	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002
Pb208	0.361	0.404	0.071	0.039	0.116	0.050	0.087	0.030	0.227	0.268	0.105	0.067	0.136	0.057	0.173	0.176	0.065	0.024	0.182	0.153
Bi209											0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.002				
Th232	0.012	0.002	0.004	0.002	0.012	0.008	0.003	0.001	0.013	0.003	0.012	0.003	0.034	0.019	0.007	0.000	0.068	0.030	0.018	0.022
U238	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.007	0.002	0.004	0.002	0.007	0.002	0.004	0.002	0.001	0.001	0.005	0.007

173

Anhang B

Tabelle B-9A: Meßwerte für Punktskans der Probe *Post IS3*, Bag-Nr. NGRIP\_3373.

Isotop	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4		Punkt 5		Punkt 6		Punkt 7		Punkt 8		Punkt 9		Punkt 10	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																		
L17	0.020	0.024	0.039	0.032	0.030	0.024	0.020	0.014	0.058	0.070	0.114	0.044	0.045	0.032	0.079	0.073	0.078	0.078	0.0560	0.0147
Be9	0.102	0.085	0.185	0.132	0.090	0.073	0.215	0.226	0.098	0.090	0.145	0.158	0.188	0.069	0.179	0.231	0.266	0.184	0.1349	0.1440
Na23	1.954	0.262			0.151	0.054			2.636	0.040	12.502	12.391	11.874	0.439	23.106	14.562	25.027	18.395	5.3141	0.8542
Mg25	4.876	1.397	4.114	2.871	3.569	1.084	2.866	0.578	2.960	0.611	12.578	6.102	3.392	0.849	5.005	0.931	10.254	3.923	6.0959	2.3764
Al27	13.525	3.199	4.114	1.212	9.041	2.678	12.470	11.989	10.365	1.016	43.590	16.580	10.192	5.131	16.121	4.536	56.391	21.596	25.8750	17.6280
K39	2.302	0.416	1.131	0.193	9.399	10.067	8.834	6.501	3.519	0.345	21.355	14.053	2.828	0.977	4.418	1.070	19.060	8.957	4.7290	0.7268
Ca44																				
V51					0.020	0.002	0.011	0.001	0.048	0.003	0.179	0.027	0.051	0.003	0.037	0.003	0.192	0.031	0.0441	0.0055
Cr53																				
Mn55	0.169	0.023	0.063	0.015	0.152	0.045	0.067	0.006	0.120	0.030	0.475	0.226	0.204	0.087	0.255	0.121	0.779	0.288	0.3430	0.0742
Fe57	5.550	1.066	1.880	0.373	12.800	9.973			5.506	0.665	34.262	13.502	8.108	2.131	12.037	5.155	48.370	18.717	33.7533	36.4389
Ni58											0.183	0.111					0.666	0.492	0.3410	0.5033
Co59	0.008	0.004	0.008	0.006	0.016	0.018	0.006	0.003	0.004	0.001	0.008	0.009	0.006	0.005	0.011	0.004	0.035	0.023	0.0091	0.0023
Ni60																				
Cu63									0.712	1.207	9.027	5.065	2.443	0.532	0.771	0.340				
Zn64	0.526	0.673									0.331	0.153	0.643	0.392	0.004	0.002	0.696	0.616	0.2683	0.1407
Rb85	0.026	0.005	0.016	0.002	0.027	0.010	0.016	0.004	0.036	0.011	0.095	0.041	0.085	0.072	0.035	0.006	0.131	0.052	0.0444	0.0138
Sr88	0.077	0.009	0.017	0.007	0.061	0.042	0.036	0.012	0.070	0.021	0.137	0.043	0.119	0.033	0.135	0.049	0.201	0.071	0.1195	0.0649
Y89	0.004	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.013	0.005	0.007	0.003	0.006	0.002	0.021	0.014	0.0097	0.0062
Cd111	0.021	0.014	0.004	0.004	0.002	0.003	0.019	0.014	0.055	0.049	0.048	0.022	0.072	0.033	0.112	0.146	0.036	0.020	0.0435	0.0158
Ba138	0.203	0.161	0.013	0.004	0.088	0.048	0.070	0.076	0.214	0.172	0.579	0.212	0.116	0.033	0.198	0.222	0.698	0.264	0.2280	0.2200
La139	0.004	0.002	0.004	0.002	0.007	0.005	0.010	0.008	0.009	0.004	0.038	0.050	0.109	0.230	0.009	0.004	0.027	0.020	0.0090	0.0049
Ce140	0.010	0.004	0.007	0.001	0.008	0.005	0.007	0.003	0.022	0.009	0.062	0.034	0.022	0.020	0.035	0.050	0.051	0.028	0.0177	0.0043
Pr141	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.005	0.004	0.002	0.000	0.003	0.001	0.006	0.004	0.0013	0.0006
Nd142	0.004	0.004	0.005	0.002	0.010	0.003	0.016	0.020	0.011	0.007	0.025	0.015	0.023	0.025	0.002	0.001	0.027	0.014	0.0051	0.0026
Sm147	0.013	0.005	0.004	0.004	0.006	0.005	0.012	0.014	0.004	0.003	0.022	0.006	0.009	0.009	0.008	0.006	0.011	0.008	0.0079	0.0063
Eu153	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002	0.005	0.005	0.000	0.000	0.001	0.001	0.007	0.002	0.0038	0.0022
Tb159	0.000	0.001	0.000	0.000					0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.0022	0.0005
Gd158	0.004	0.002	0.001	0.002	0.004	0.002	0.003	0.004	0.008	0.007	0.007	0.002	0.005	0.003	0.005	0.003	0.016	0.005	0.0046	0.0033
Dy164	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.005	0.003	0.007	0.006	0.006	0.004	0.003	0.002	0.004	0.003	0.0019	0.0019
Ho165	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.0005	0.0005
Er166	0.002	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.001	0.002	0.005	0.003	0.010	0.005	0.0050	0.0025
Tm169	0.000	0.000			0.000	0.000					0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0003	0.0003
Yb174	0.002	0.001	0.002	0.001			0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.005	0.003			0.007	0.002	0.0025	0.0020
Lu175	0.000	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000			0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0001	0.0001
Ti205	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.0036	0.0023
Pb208	0.041	0.048			0.317	0.679	0.072	0.099			0.088	0.064	1.101	2.102	0.264	0.466	0.055	0.037	0.3231	0.4836
Bi209																				
Th232	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000			0.001	0.000	0.007	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.007	0.002		
U238					0.000	0.000					0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.0018	0.0005

Tabelle B-9B: Fortsetzung von Tabelle B-9A.

Isotop	Punkt 11		Punkt 12		Punkt 13		Punkt 14		Punkt 15		Punkt 16		Punkt 17		Punkt 18		Punkt 19		Mittelwert	
	c [µg/kg]	SD [µg/kg]	c [µg/kg]	SD [µg/kg]																
Li7	0.070	0.061	0.036	0.038	0.095	0.103	0.045	0.044	0.094	0.060	0.070	0.027	0.078	0.043	0.047	0.033	0.020	0.020	0.058	0.028
Be9	0.270	0.165			0.133	0.085	0.414	0.137			0.125	0.100	0.127	0.102			0.331	0.288	0.153	0.117
Na23	7.102	7.684	12.118	16.506	14.096	9.524	22.465	13.987	13.620	2.112	6.634	0.733	8.736	1.551	9.061	2.054	12.221	8.785	10.478	7.508
Mg25	9.690	0.945	6.053	1.637	7.305	2.130	4.659	1.059	11.531	2.077	10.380	1.623	15.105	0.863	5.647	0.895	6.064	1.225	6.955	3.587
Al27	48.839	3.608	15.545	4.562	15.781	1.977	13.628	3.276	43.679	14.064	34.747	2.709	49.697	7.086	17.547	3.576	20.145	2.570	24.268	16.345
K39	24.631	11.137	6.425	1.261	10.897	6.176	10.640	8.969	19.946	10.871	12.463	2.947	19.552	5.777	10.329	6.557	21.999	13.116	11.287	7.601
Ca44													0.457	0.053						
V51	0.137	0.004	0.051	0.002	0.075	0.007	0.039	0.003	0.141	0.034	0.082	0.007	0.139	0.017	0.069	0.009	0.046	0.002	0.080	0.056
Cr53																				
Mn55	0.663	0.192	0.213	0.019	0.395	0.074	0.200	0.031	0.834	0.197	0.421	0.036	0.748	0.083	0.187	0.046	0.574	0.230	0.361	0.251
Fe57	39.504	2.670	12.865	1.452	20.118	8.919	11.645	5.154	34.479	12.256	22.736	2.985	41.983	3.298	13.925	3.391	17.254	5.235	19.815	14.641
Ni58	0.091	0.009					0.373	0.542	0.024	0.005			0.135	0.017	0.282	0.309	0.122	0.026	0.066	0.259
Co59	0.018	0.008	0.011	0.006	0.014	0.005	0.007	0.003	0.014	0.009	0.022	0.010	0.020	0.009	0.013	0.002	0.013	0.006	0.013	0.007
Ni60																	0.038	0.040		
Cu63																			0.458	2.422
Zn64							0.560	0.235	0.361	0.137	0.048	0.016	0.055	0.028	0.577	0.377	0.363	0.297	0.237	0.291
Rb85	0.105	0.009	0.038	0.015	0.055	0.012	0.043	0.019	0.290	0.433	0.082	0.028	0.115	0.024	0.065	0.045	0.058	0.005	0.072	0.063
Sr88	0.138	0.031	0.082	0.015	0.406	0.371	0.093	0.021	0.316	0.035	0.255	0.055	0.222	0.020	0.124	0.026	0.190	0.042	0.147	0.098
Y89	0.013	0.003	0.006	0.003	0.014	0.006	0.005	0.002	0.021	0.014	0.009	0.003	0.022	0.011	0.005	0.003	0.009	0.003	0.009	0.006
Cd111	0.014	0.009	0.013	0.005	0.033	0.029	0.101	0.062	0.028	0.034			0.010	0.007	0.102	0.098	0.033	0.007	0.039	0.035
Ba138	0.492	0.048	0.258	0.045	0.870	1.373	0.499	0.565	0.645	0.366	0.103	0.575	0.101	0.224	0.148	0.230	0.077	0.347	0.244	
La139	0.014	0.003	0.013	0.003	0.011	0.002	0.006	0.005	0.012	0.003	0.016	0.009	0.033	0.006	0.009	0.003	0.013	0.007	0.019	0.024
Ce140	0.036	0.008	0.028	0.016	0.018	0.007	0.009	0.004	0.038	0.014	0.030	0.002	0.058	0.010	0.023	0.016	0.019	0.007	0.026	0.017
Pr141	0.003	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.002	0.001	0.004	0.002	0.005	0.003	0.006	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002
Nd142	0.040	0.035	0.028	0.026	0.013	0.005	0.010	0.005	0.020	0.008	0.022	0.009	0.032	0.009	0.012	0.009	0.016	0.007	0.017	0.010
Sm147	0.015	0.006	0.007	0.003	0.009	0.006	0.008	0.006	0.016	0.018	0.014	0.008	0.014	0.013	0.013	0.013	0.015	0.007	0.011	0.005
Eu153	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.006	0.004	0.004	0.002	0.000	0.000			0.003	0.002
Tb159	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Gd158	0.007	0.004	0.009	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.012	0.006	0.002	0.001	0.006	0.006	0.004	0.001	0.003	0.002	0.005	0.004
Dy164	0.004	0.003	0.002	0.001	0.005	0.003	0.007	0.004	0.010	0.007	0.000	0.000	0.008	0.003	0.004	0.002	0.006	0.005	0.004	0.002
Ho165	0.003	0.001	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.008	0.006	0.006	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002
Er166	0.005	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.005	0.002	0.009	0.006	0.006	0.004	0.003	0.001	0.003	0.002	0.004	0.002
Tm169	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000			0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001			0.000	0.000	0.000	0.000
Yb174	0.007	0.003	0.001	0.001	0.007	0.005	0.005	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.003	0.002	0.001	0.000	0.003	0.001	0.003	0.002
Lu175	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000			0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Ti205	0.002	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Pb208	0.173	0.251	0.124	0.083	0.051	0.014	0.335	0.522	0.058	0.046	0.060	0.033	0.113	0.096	0.045	0.029	0.043	0.016	0.181	0.254
Bi209																				
Th232	0.005	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001			0.005	0.003	0.005	0.001	0.006	0.002	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.003
U238	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.004	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001

Tabelle C-1A: Ergebnisse der mit Lösungs-ICP-MS durchgeführten Vergleichsmessungen für die Eiskernproben (NGRIP und GRIP); es wurde der in HNO<sub>3</sub> eluierbare Anteil (cHNO<sub>3</sub>) sowie der Gesamtgehalt (cAufschluß) analysiert; Konzentrationen in µg kg<sup>-1</sup>.

Probe Bag-Nr.	Pre Boreal NGRIP_2595		Younger Dryas NGRIP_2750		Alleröd NGRIP_2813		Last Glacial Max NGRIP_3320		Post IS3 NGRIP_3320		GRIP-Probe GRIP_2004-5	
	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß
Li	0.168	0.133	0.063	0.124	0.041	0.073	0.217	0.248	0.325	0.120	0.018	0.098
Be	0.006	0.004	0.019	0.003	0.002	0.001	0.015	0.012	0.008	0.002	0.002	0.006
Na	7.153	84.486	53.811	108.546	7.021	22.354	77.649	175.005	59.979	160.187	16.221	93.480
Mg	8.407	24.199	30.479	46.446	5.358	10.608	102.855	121.427	38.596	48.918	4.165	27.175
Al	3.300	18.707	47.532	306.272	53.021	81.006	163.689	441.318	86.493	231.978	17.715	136.811
K	0.000	2.480	12.605	27.245	3.127	9.477	16.746	122.272	15.811	80.000	0.000	49.394
Ca	30.690	117.505	97.042	177.970	29.271	60.597	394.360	457.224	127.605	186.804	12.687	36.633
V	0.028	77.498	0.060	83.451	0.011	31.976	0.272	9.759	0.085	42.398	0.014	16.851
Cr	0.183	20.938	0.936	3.032	1.307	0.305	2.071	4.303	1.233	0.608	0.000	9.031
Mn	0.721	2.583	1.231	4.979	1.011	4.007	4.780	4.058	1.879	1.655	0.524	2.629
Fe	37.115	50.789	41.326	67.896	33.842	100.870	137.271	253.550	65.293	164.576	10.488	37.740
Co	0.021	0.163	0.046	0.108	0.064	0.030	0.125	0.178	0.061	0.097	0.041	0.063
Ni	0.708	4.064	0.676	5.940	0.298	1.356	1.249	3.664	0.639	2.057	0.808	5.267
Cu	6.727	22.246	3.409	3.302	1.973	4.225	4.928	18.687	28.843	5.597	0.000	5.621
Zn	15.620	67.370	7.366	61.903	13.511	32.040	16.282	20.196	16.410	19.704	6.824	31.628
Ga	0.133	0.296	0.244	0.152	0.163	0.419	0.312	0.380	0.192	0.148	0.058	0.182
As	0.033	67.979	0.027	66.749	0.020	26.047	0.096	7.520	0.057	19.542	0.037	4.037
Se	2.584	54.188	3.343	115.161	3.365	8.245	4.112	0.000	4.905	0.000	2.720	15.102
Rb	0.012	0.124	0.019	0.127	0.000	0.038	0.126	0.328	0.061	0.134	0.000	0.076
Sr	0.405	0.732	0.904	1.406	0.216	0.407	3.242	3.096	1.007	1.264	0.477	1.113
Y	0.009	0.018	0.021	0.040	0.008	0.008	0.106	0.102	0.033	0.045	0.006	0.022
Ag	0.019	0.935	0.003	0.011	0.000	0.005	0.026	0.061	0.036	0.003	0.000	0.051

Tabelle C-1B: Fortsetzung von Tabelle C-1A.

Probe Bag-Nr.	Pre Boreal NGRIP_2595		Younger Dryas NGRIP_2750		Alleröd NGRIP_2813		Last Glacial Max NGRIP_3320		Post IS3 NGRIP_3320		GRIP-Probe GRIP_2004-5	
	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß	cHNO3	cAufschluß
Cd	0.123	0.156	0.015	0.137	0.056	0.114	0.126	0.137	0.074	0.135	0.000	0.120
In	0.107	0.003	0.093	0.002	0.000	0.001	0.004	0.000	0.130	0.000	0.000	0.004
Ba	1.412	3.278	0.991	1.575	1.869	3.137	3.337	3.910	2.086	1.624	0.644	2.540
La	0.014	0.027	0.022	0.039	0.044	0.010	0.124	0.143	0.047	0.046	0.015	0.040
Ce	0.021	0.043	0.050	0.077	0.146	0.022	0.275	0.296	0.080	0.089	0.032	0.040
Pr	0.005	0.007	0.006	0.009	0.010	0.002	0.035	0.034	0.012	0.010	0.003	0.006
Nd	0.010	0.020	0.026	0.042	0.036	0.009	0.145	0.193	0.043	0.059	0.008	0.019
Sm	0.005	0.009	0.009	0.009	0.003	0.002	0.057	0.038	0.022	0.014	0.003	0.006
Eu	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.010	0.007	0.005	0.003	0.000	0.002
Tb	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.007	0.003	0.004	0.001	0.000	0.001
Gd	0.004	0.005	0.005	0.008	0.001	0.001	0.030	0.033	0.011	0.011	0.000	0.004
Dy	0.003	0.003	0.004	0.005	0.001	0.002	0.023	0.027	0.010	0.010	0.000	0.001
Ho	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.008	0.004	0.005	0.001	0.000	0.001
Er	0.003	0.004	0.002	0.003	0.000	0.001	0.012	0.014	0.006	0.004	0.000	0.003
Tm	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001
Yb	0.004	0.004	0.002	0.003	0.000	0.001	0.010	0.013	0.005	0.003	0.000	0.003
Lu	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001
Tl	0.013	0.006	0.016	0.001	0.014	0.002	0.025	0.003	0.021	0.001	0.004	0.002
Pb	0.708	2.396	1.106	0.861	0.697	0.700	0.946	1.170	1.109	1.294	0.141	1.943
Bi	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.013
Th	0.002	0.005	0.001	0.007	0.000	0.002	0.005	0.025	0.005	0.006	0.000	0.008
U	0.003	0.006	0.003	0.007	0.000	0.004	0.078	0.015	0.007	0.006	0.000	0.009

177

Anhang C



### „Berichte zur Polarforschung“

Eine Titelübersicht der Hefte 1 bis 376 (1981 - 2000) erschien zuletzt im Heft 413 der nachfolgenden Reihe „Berichte zur Polar- und Meeresforschung“. Ein Verzeichnis aller Hefte beider Reihen sowie eine Zusammenstellung der Abstracts in englischer Sprache finden Sie im Internet unter der Adresse: <http://www.awi-bremerhaven.de/Resources/publications.html>

### Ab dem Heft-Nr. 377 erscheint die Reihe unter dem Namen: „Berichte zur Polar- und Meeresforschung“

- Heft-Nr. 377/2000 – „Rekrutierungsmuster ausgewählter Wattfauna nach unterschiedlich strengen Wintern“ von Matthias Strasser
- Heft-Nr. 378/2001 – „Der Transport von Wärme, Wasser und Salz in den Arktischen Ozean“, von Boris Cisewski
- Heft-Nr. 379/2001 – „Analyse hydrographischer Schnitte mit Satellitenaltimetrie“, von Martin Losch
- Heft-Nr. 380/2001 – „Die Expeditionen ANTARKTIS XI/1-2 des Forschungsschiffes POLARSTERN 1998/1999“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Saad El Naggar.
- Heft-Nr. 381/2001 – „UV-Schutz- und Reparaturmechanismen bei antarktischen Diatomeen und *Phaeocystis antarctica*“, von Lieselotte Riegger.
- Heft-Nr. 382/2001 – „Age determination in polar Crustacea using the autofluorescent pigment lipofuscin“, by Bodil Bluhm.
- Heft-Nr. 383/2001 – „Zeitliche und räumliche Verteilung, Habitatspräferenzen und Populationsdynamik benthischer Copepoda Harpacticoida in der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Gritta Veit-Köhler.
- Heft-Nr. 384/2001 – „Beiträge aus geophysikalischen Messungen in Dronning Maud Land, Antarktis, zur Auffindung eines optimalen Bohrpunktes für eine Eiskerntiefbohrung“, von Daniel Steinhage.
- Heft-Nr. 385/2001 – „Actinium-227 als Tracer für Advektion und Mischung in der Tiefsee“, von Walter Geibert.
- Heft-Nr. 386/2001 – „Messung von optischen Eigenschaften troposphärischer Aerosole in der Arktis“ von Rolf Schumacher.
- Heft-Nr. 387/2001 – „Bestimmung des Ozonabbaus in der arktischen und subarktischen Stratosphäre“, von Astrid Schulz.
- Heft-Nr. 388/2001 – „Russian-German Cooperation SYSTEM LAPTEV SEA 2000: The Expedition LENA 2000“, edited by Volker Rachold and Mikhail N. Grigoriev.
- Heft-Nr. 389/2001 – „The Expeditions ARKTIS XVI/1 and ARKTIS XVI/2 of the Research Vessel 'Polarstern' in 2000“, edited by Gunther Krause and Ursula Schauer.
- Heft-Nr. 390/2001 – „Late Quaternary climate variations recorded in North Atlantic deep-sea ostracodes“, by Claudia Didié.
- Heft-Nr. 391/2001 – „The polar and subpolar North Atlantic during the last five glacial-interglacial cycles“, by Jan. P. Heimke.
- Heft-Nr. 392/2000 – „Geochemische Untersuchungen an hydrothermal beeinflussten Sedimenten der Bransfield Straße (Antarktis)“, von Anke Dählmann.
- Heft-Nr. 393/2001 – „The German-Russian Project on Siberian River Run-off (SIRRO): Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition 'SIRRO 2000' of RV 'Boris Petrov' and first results“, edited by Ruediger Stein and Olag Stepanets.
- Heft-Nr. 394/2001 – „Untersuchung der Photooxidantien Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd in der Troposphäre der Antarktis“, von Katja Riedel.
- Heft-Nr. 395/2001 – „Role of benthic cnidarians in the energy transfer processes in the Southern Ocean marine ecosystem (Antarctica)“, by Covadonga Orejas Saco del Valle.
- Heft-Nr. 396/2001 – „Biogeochemistry of Dissolved Carbohydrates in the Arctic“, by Ralph Engbrodt.
- Heft-Nr. 397/2001 – „Seasonality of marine algae and grazers of an Antarctic rocky intertidal, with emphasis on the role of the limpet *Nacilla concinna* Strebel (Gastropoda: Patellidae)“, by Dohong Kim.
- Heft-Nr. 398/2001 – „Polare Stratosphärenwolken und mesoskalige Dynamik am Polarwirbelrand“, von Marion Müller.
- Heft-Nr. 399/2001 – „North Atlantic Deep Water and Antarctic Bottom Water: Their interaction and influence on Modes of the Global Ocean Circulation“, by Holger Brix.
- Heft-Nr. 400/2001 – „The Expeditions ANTARKTIS XVIII/1-2 of the Research Vessel 'Polarstern' in 2000“ edited by Victor Smetacek, Ulrich Bathmann, Saad El Naggar.
- Heft-Nr. 401/2001 – „Variabilität von CH<sub>2</sub>O (Formaldehyd) - untersucht mit Hilfe der solaren Absorptionsspektroskopie und Modellen“ von Torsten Albrecht.
- Heft-Nr. 402/2001 – „The Expedition ANTARKTIS XVII/3 (EASIZ III) of RV 'Polarstern' in 2000“, edited by Wolf E. Arntz and Thomas Brey.
- Heft-Nr. 403/2001 – „Mikrohabitatansprüche benthischer Foraminiferen in Sedimenten des Südatlantik“, von Stefanie Schumacher.
- Heft-Nr. 404/2002 – „Die Expedition ANTARKTIS XVII/2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 2000“, herausgegeben von Jörn Thiede und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 405/2002 – „Feeding Ecology of the Arctic Ice-Amphipod *Gammarus wilkitzkii*. Physiological, Morphological and Ecological Studies“, by Carolin E. Arndt.
- Heft-Nr. 406/2002 – „Radiolarienfauna im Ochotskischen Meer - eine aktuopaläontologische Charakterisierung der Biozönose und Taphozönose“, von Anja Nimmergut.
- Heft-Nr. 407/2002 – „The Expedition ANTARKTIS XVIII/5b of the Research Vessel 'Polarstern' in 2001“, edited by Ulrich Bathmann.
- Heft-Nr. 408/2002 – „Siedlungsmuster und Wechselbeziehungen von Seepocken (Cirripedia) auf Muschelbänken

(*Mytilus edulis* L.) im Wattenmeer", von Christian Buschbaum.

**Heft-Nr. 409/2002** – „Zur Ökologie von Schmelzwassertümpeln auf arktischem Meereis - Charakteristika, saisonale Dynamik und Vergleich mit anderen aquatischen Lebensräumen polarer Regionen“, von Marina Carstens.

**Heft-Nr. 410/2002** – „Impuls- und Wärmeaustausch zwischen der Atmosphäre und dem eisbedeckten Ozean“, von Thomas Garbrecht.

**Heft-Nr. 411/2002** – „Messung und Charakterisierung laminarer Ozonstrukturen in der polaren Stratosphäre“, von Petra Wahl.

**Heft-Nr. 412/2002** – „Open Ocean Aquaculture und Offshore Windparks. Eine Machbarkeitsstudie über die multifunktionale Nutzung von Offshore-Windparks und Offshore-Marikultur im Raum Nordsee“, von Bela Hieronymus Buck.

**Heft-Nr. 413/2002** – „Arctic Coastal Dynamics. Report of an International Workshop. Potsdam (Germany) 26-30 November 2001“, edited by Volker Rachold, Jerry Brown and Steve Solomon.

**Heft-Nr. 414/2002** – „Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-ICP-MS-Verfahrens zur Multi-elementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen“, von Heiko Reinhardt.

\* vergriffen/out of print.

\*\* nur noch beim Autor/only from the author.