

Diplomarbeit

**Chemische Charakterisierung eines  
Sedimentkerns aus dem Arabischen Meer**

vorgelegt dem

Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen

durchgeführt am

Alfred – Wegener – Institut für Polar – und Meeresforschung,  
Bremerhaven

Vorgelegt von: Helge Römmermann

Matr.-Nr.: 1830287

Erster Gutachter: Prof. Dr. Otto Schrems

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Balzer

Bremen, September 2011



## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendeten Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Bremen, 26. September 2011

---

Helge Römmermann



## Danksagung

Zunächst möchte ich der Universität Bremen für die Bereitstellung des interessanten Themas und dem Alfred-Wegener-Institut für die Bereitstellung der Analysengeräte, des Probenmaterials und der Chemikalien danken.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. Otto Schrems für die Übernahme der Erstkorrektur und die gute Unterstützung meiner Diplomarbeit und Herrn Prof. Dr. Balzer für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz besonders möchte ich Dr. Dorothee Wilhelms-Dick und Dr. Michael Kriews für die sehr gute Betreuung, Unterstützung und fachlichen Diskussionen während meiner Diplomarbeit danken.

Herzlichen Dank auch an Ilsetraut Stölting und Ingrid Stimac für die freundliche Hilfestellung in gerätebedingten Fragen.

Zuletzt gebührt meiner Familie und meinen Freunden noch ein ganz besonderer Dank für die Unterstützung und das Dasein während meines Studiums.



## Abstract

Sediments of the oceans are a significant climate archive. Laminated sediments, in which the varve structure is preserved because of the absence of bioturbation, are especially interesting for high-resolution-analysis of the paleoclimate. Sediments from the Arabian Sea are formed within the oxygen minimum zone ( $<0,2 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ) and offer a high resolution climate archive in which e.g. variabilities of the Indian monsoon intensity or the expansion of the oxygen minimum zone can be investigated in the course of time. In the Arabian Sea a broad oxygen minimum zone between 200-1200 m exists. Between the Asian massifs and the Indian Ocean the monsoon strongly influences the life of people. It is separated into the summer and winter monsoon. During summer nutrient rich water flows into the Arabian Sea resulting in high primary production and therefore in carbon-rich sediments. The northwest monsoon during winter leads to high terrigenous input into the Arabian Sea.

To gain sub-mm scale information about the chemical signature of laminated sediments it is important to be sure that the used analysing method is precise and accurate. In this work parts of the sediment core GeoB12309-5 taken in the northern Arabian Sea, located south of the Makran region out of 956 m of depth, were analysed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-optical emission spectrometry (ICP-OES)/MS after a full acid digestion. The chosen parts are interesting because they contain turbidities and a preserved varve structure. In the geoscience community elemental or element ratio patterns are often analysed using the X-Ray-Fluorescence (XRF) core scanning technique. Therefore, results obtained in the presented study were also compared to XRF core scanner results. With this analytical approach it is possible to define the method which is best suitable to perform high resolution analysis.

Results of this work have shown that the ICP-OES/MS-method after digestion is the most precise method to analyze soft sediment cores. The X-Ray-Fluorescence-method supplies only intensities and is strongly dependent on the water content, particle size distribution and surface conditions of the sediment core. In contrast to this, the LA-ICP-MS and ICP-OES/MS provides element concentrations, but these methods are more time consuming. The laser ablation system as it was used here shows problems with long term drift and calibration. During one measuring day (9 h) the cones of the ICP-MS device were plugged as a result of the ablated material. Due to the inhomogeneity of sample material and least amounts taken for the analysis it is difficult to accurately compare these three methods.





# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis . . . . .	VI
Abbildungsverzeichnis . . . . .	VIII
Tabellenverzeichnis . . . . .	XII
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung . . . . .	1
1.2 Analysenmethoden zur Untersuchung von Sedimenten . . . . .	4
1.3 Sedimentkern GeoB12309-5 . . . . .	5
1.4 Zielsetzung . . . . .	7
<b>2 Theoretischer Teil</b>	<b>9</b>
2.1 Aufschluss . . . . .	9
2.1.1 Allgemeine Aufschlussanwendungsbereiche . . . . .	9
2.1.2 Prinzip des Säure-Druck-Vollaufschlusses . . . . .	10
2.1.3 Fehlerquellen . . . . .	11
2.2 ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) . . . . .	11
2.2.1 Aufbau . . . . .	12
2.2.1.1 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) . . . . .	13
2.2.1.2 ICP-MS-Interface . . . . .	14
2.2.1.3 Ionenoptik . . . . .	15
2.2.1.4 Quadrupolmassenfilter . . . . .	15
2.2.1.5 Detektor . . . . .	16
2.2.2 Probeneinführungssysteme . . . . .	17
2.2.2.1 Cross Flow Zerstäuber (CFN) . . . . .	17
2.2.3 Rh als interner Standard . . . . .	18
2.2.4 Interferenzen in der ICP-MS . . . . .	18
2.2.5 Laserablation . . . . .	21

2.2.5.1	Historisches . . . . .	21
2.2.5.2	Laserstrahlung . . . . .	21
2.2.5.3	Güteschaltung (Q-Switching) . . . . .	23
2.2.5.4	Nd-YAG-Laser . . . . .	23
2.2.5.5	Laserablationssystem . . . . .	24
2.2.5.6	Vor- und Nachteile LA-ICP-MS . . . . .	24
2.3	ICP-Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) . . . . .	24
2.3.1	Prinzip . . . . .	25
2.3.2	Funktionsweise . . . . .	25
2.3.3	Plasmabeobachtung . . . . .	27
2.3.3.1	Radiale Beobachtung . . . . .	27
2.3.3.2	Axiale Beobachtung . . . . .	27
2.3.3.3	Vor- und Nachteile der radialen und axialen Beobachtung . . . . .	28
2.3.4	Detektor . . . . .	28
2.3.5	Probeneinführungssystem . . . . .	29
2.3.5.1	Zyklonsprühkammer mit konzentrischem Zerstäuber . . . . .	29
2.3.6	Interferenzen in der ICP-OES . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>31</b>
3.1	Säure-Druck-Vollaufschlussverfahren . . . . .	31
3.1.1	Probenvorbereitung . . . . .	31
3.1.2	Probenaufschluss . . . . .	32
3.1.3	Weitere Probenaufbereitung . . . . .	37
3.2	Messungen mit der ICP-MS und der ICP-OES . . . . .	39
3.2.1	Herstellung der Kalibrierstandards . . . . .	39
3.2.1.1	Kalibrierstandards für die ICP-MS . . . . .	39
3.2.1.2	Kalibrierstandards für die ICP-OES . . . . .	41
3.2.2	Betriebsparameter für ICP-MS und ICP-OES für flüssige Proben . . . . .	45
3.3	Messungen mit der LA-ICP-MS . . . . .	45
3.3.1	Herstellung der Kalibrierstandards . . . . .	45
3.3.2	Probenvorbereitung . . . . .	46
3.3.3	Laserablation . . . . .	47
3.3.3.1	Betriebsparameter für die LA-ICP-MS bei festen Proben . . . . .	49

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1	Resultate aus den ICP-MS- und ICP-OES-Messungen . . . . .	51
4.1.1	Wiederfindungsraten GeoB_0_160 und NIST2702 . . . . .	51
4.1.2	Signaturenvergleich ICP-MS und ICP-OES . . . . .	56
4.1.3	Reproduzierbarkeit der ICP-MS-Analysenmethode . . . . .	59
4.2	Resultate der LA-ICP-MS-Messungen . . . . .	62
4.2.1	Laserstabilität (LA-ICP-MS-Standards) . . . . .	62
4.2.2	Laserstabilität während eines Messtages . . . . .	64
4.3	Elementgehalt der im Sediment gemessenen Elemente . . . . .	69
4.3.1	Anreicherungsfaktoren in Bezug auf die Erdkruste und das Meerwasser	69
4.4	Methodenvergleich . . . . .	72
4.4.1	LA-ICP-MS, ICP-MS/OES und XRF im Vergleich . . . . .	73
4.4.1.1	Einzelne Sedimentstücke im Vergleich . . . . .	73
4.4.1.2	Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) in einem Stück im Vergleich	81
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>
	<b>Anhang</b>	<b>95</b>



# Abkürzungsverzeichnis

AF : Anreicherungsfaktor

AWI : Alfred-Wegener-Institut

CFN : Cross Flow Nebulizer (Cross Flow Zerstäuber)

CID : Charge-Injection-Device (Ladungs-Injektions-Gerät)

DDEM : Dual Stage Discrete Dynode Electron Multiplier (Zweistufiger Elektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden)

ICP : Inductively Coupled Plasma (Induktiv gekoppeltes Plasma)

ICP-MS : ICP-Massenspektrometrie

ICP-OES : ICP-Optische Emissionsspektrometrie

IR : Infrarot

LA-ICP-MS : Laserablations-ICP-MS

Lsg: Lösung

m/z-Verhältnis : Masse/Ladungs-Verhältnis

MT : Messtag

OMZ : Oxygen Minimum Zone (Sauerstoffminimumzone)

PE : Polyethylen

QC : Quality Check

SD-Vollaufschluss : Säure-Druck-Vollaufschluss

sek : Sekunde

$t_{1/2}$  : Halbwertszeit

UV : Ultraviolett

WR : Wiederfindungsrate

XRF : X Ray Fluorescence (Röntgenfluoreszenz)



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Links: Sommermonsun beim Arabischen Meer; rechts: Wintermonsun beim Arabischen Meer . . . . .	2
1.2	Sommer- und Wintermonsun im Arabischen Meer. Biogener und terrigener Eintrag durch, aus südwest ziehenden, Sommermonsun. Terrigener Eintrag durch, aus nordost ziehenden, Wintermonsun. . . . .	3
1.3	Lokation des Sedimentkerns GeoB12309-5 . . . . .	5
1.4	Links: Photo des GeoB12309-5-Sedimentstückes aus 0-62 cm-Tiefe; rechts: drei Radiographiebilder der entsprechenden Tiefe. . . . .	6
2.1	Schematische Darstellung des ICP-MS-Systems ELAN 6000 von der Fa. PERKIN ELMER/SCIEX. Von rechts nach links: Plasma-Fackel, Interface-Bereich, Ionenlinsen-System, Quadrupolfilter und Detektor . . . . .	12
2.2	Induktiv gekoppeltes Plasma. Im Argon-Plasma wird das erzeugte Proben-Aerosol, bei hohen Temperaturen (bis 10.000K), ionisiert. . . . .	14
2.3	Funktionsweise eines Zweistufendetektors mit diskreten Dynoden. Ein einziges Ion löst eine Elektronenlawine aus. . . . .	16
2.4	Absorption (links), spontane (rechts oben) und stimulierte Emission (rechts unten) bei einem Vier-Niveau-System. Bei der stimulierten Emission des Lasers werden Photonen frei, die sich in allen Eigenschaften gleichen. . . . .	22
2.5	Durch Pumpenergie erzeugte und durch Spiegel reflektierte kohärente Photonen, welche phasengleich sind und die gleiche Wellenlänge besitzen. . . . .	23

2.6	Links: Anregung von Elektronen aus dem Grundzustand. Die Anregungsenergie nimmt von a nach d zu. Bei a und b reicht sie nicht aus, um das Atom zu ionisieren. c wird in den Ionengrundzustand angeregt, d sogar in den angeregten Ionenzustand. Rechts: Emission aus unterschiedlichen Anregungszuständen, wobei e eine Ionenemission ist, f, g und h sind Atomemissionen. Die aufgenommene Energie wird als elektromagnetische Strahlung wieder frei . . . . .	26
2.7	Vereinfachte schematische Darstellung eines ICP-OES-Gerätes links: Plasma; mitte: Spektrometer; rechts: Detektor . . . . .	26
2.8	Plasmabeobachtung; links: Radiale Beobachtung; rechts: Axiale Beobachtung	27
3.1	Zwei Schnitte durch ein Sedimentstück zur Veranschaulichung . . . . .	32
3.2	Modell der benutzten „Mikrowelle“ für einen SD-Vollaufschluss des Typs MarsXpress der Firma CEM GmbH im Druckaufschluss-, Nachbearbeitungs-, Reinigungsmodus. 1: Rondel mit Teflonaufschlussgefäßen; 2: Schraubverschluss mit flexiblem Stopfen als Überdruckventil; 3: „Mikrowelle“ . . . . .	34
3.3	Modell der benutzten „Mikrowelle“ im Abrauchmodus. 1: Rondel mit Teflonaufschlussgefäßen; 2: Teflonaufschlussgefäße; 3: Abrauchverschluss für je zwei Aufschlussgefäße; 4: Filter; 5: Spinne; 6: Verbindungsstück zwischen Spinne und Schlauchverbindungen; 7: Schlauchsystem; 8: gesättigte CaOH-Lsg; 9: 1M-NaOH-Lsg; 10: Milli-Q-Wasser; 11: Vakuumpumpe; 12: CaOH-Lsg; 13: Auffangflasche für CaOH-Lsg . . . . .	35
3.4	Experimenteller Aufbau der LA-Einheit. 1: Probenkammer; 2: Kühlung; 3: Laser; 4: Spiegel; 5: Fokussierlinse; 6: Mikroskop; 7: Beleuchtung/Polarisator; 8: x-,y-,z-Verfahrtisch; 9: Ar-Transportgas-Eingang; 10: Power-Meter . . . . .	47
4.1	Verlauf der Ba-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES . . . . .	57
4.2	Verlauf der Ba-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES	57
4.3	Verlauf der Sr-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES . . . . .	58
4.4	Verlauf der Sr-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES	58
4.5	Verlauf der Zn-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES . . . . .	59



4.6	Verlauf der Zn-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES	59
4.7	Verlauf der relativen Intensitäten von Ce (oben) und Sr (unten) in Bezug auf Rh der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben . . . . .	60
4.8	Konzentrationsverlauf von Ce (oben) und Sr (unten) der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben . . . . .	61
4.9	Verlauf der relativen Intensitäten von Rb (links oben), Ce (links unten), Sr (rechts oben) und Ba (rechts unten) in Bezug auf Rh im Vergleich mit dem Verlauf der Konzentrationen dieser Elemente der ersten Messung über die 24 Proben . . . . .	62
4.10	Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) der Elemente Sr, Ca, Ba und Rb mit LA-ICP-MS gemessen. Die rel. Standardabweichungen dieser Elemente liegen in der Regel zwischen 2% und 8%. . . . .	66
4.11	Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) der Elemente K, Fe, Al und dem Al/Ti-Verhältnis mit LA-ICP-MS gemessen. Die rel. Standardabweichungen dieser Elemente liegen in der Regel zwischen 2% und 10%. . . . .	67
4.12	Rückwärts- (blauer Graph), Vorwärts- (rubinroter Graph) und trockene Rückwärtsmessung (grüner Graph) des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) der Elemente Sr, Ca, Ba und K mit LA-ICP-MS gemessen. . . . .	68
4.13	AF von K, P, Mg, Ca und Li gegenüber der Erdkruste . . . . .	70
4.14	AF von Mn, La, Nd, Fe und Zn gegenüber der Erdkruste . . . . .	71
4.15	AF von S gegenüber dem Meerwasser . . . . .	71
4.16	AF von Mg, Sr und K gegenüber dem Meerwasser . . . . .	72
4.17	AF von Ba, P und Z gegenüber dem Meerwasser . . . . .	72
4.18	Ergebnisse des Sedimentstückes 1 (0-5,4 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	74
4.19	Ergebnisse des Sedimentstückes 2 (5,4-10,7 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	75

4.20	Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	77
4.21	Ergebnisse des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	78
4.22	Al/Ti-Verhältnisse aller vier Sedimentstücke; erste Reihe: Sedimentstück 1; 2. Reihe: Sedimentstück 2; 3. Reihe: Sedimentstück 3; 4. Reihe: Sedimentstück 4. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	79
4.23	Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung; oben: Al; unten: Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	81
4.24	Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung; oben: Fe; unten: Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung) . . . . .	82

# Tabellenverzeichnis

3.1	verwendete Mikrowellenprogramme für den Druckaufschluss, das Abrauchen, die Nachbearbeitung und das Reinigen . . . . .	38
3.2	Verwendete Eielement-Stammlösungen mit den jeweiligen Elementen und Konzentrationen für die ICP-OES . . . . .	42
3.3	Konzentrationen im Multielementstandard zur Erstellung der Verdünnungsreihen für die Kalibration der ICP-OES . . . . .	43
3.4	Kalibrierstandards für ICP-OES . . . . .	43
3.5	Isotope welche mit der ICP-MS gemessen wurden und Wellenlängen der Elemente welche mit der ICP-OES gemessen wurden . . . . .	44
3.6	Betriebsparameter für die ICP-MS für flüssige Proben . . . . .	45
3.7	Betriebsparameter für die ICP-OES für flüssige Proben . . . . .	45
3.8	gelaserte Sedimentstücke . . . . .	47
3.9	Betriebsparameter des Lasers (vom Typ Spectra Physics Indi-Y9) zur Analyse von Sedimentstücken mittels LA-ICP-MS . . . . .	49
3.10	Betriebsparameter der ICP-MS-Einheit . . . . .	49
4.1	Wiederfindungsraten GeoB_0.160 (n=12) und NIST2702 (n=23) der mit der ICP-OES gemessenen Elemente . . . . .	52
4.2	Wiederfindungsraten GeoB_0.160 (unkorrigierte und korrigierte Elemente gemessen mit ICP-MS) . . . . .	53
4.3	Wiederfindungsraten NIST2702 (unkorrigierte und korrigierte Elemente gemessen mit ICP-MS) . . . . .	55
4.4	Wiederfindungsraten einiger ausgewählter, gemessener Elemente des NIST610-Standards vor und nach einem Messtag . . . . .	63
4.5	Wiederfindungsraten einiger ausgewählter, gemessener Elemente des SGR1b-Standards vor und nach einem Messtag . . . . .	63

4.6	Prozentualer Elementgehalt der im Sediment am häufigsten vorkommenden, gemessenen Elemente . . . . .	69
-----	---------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

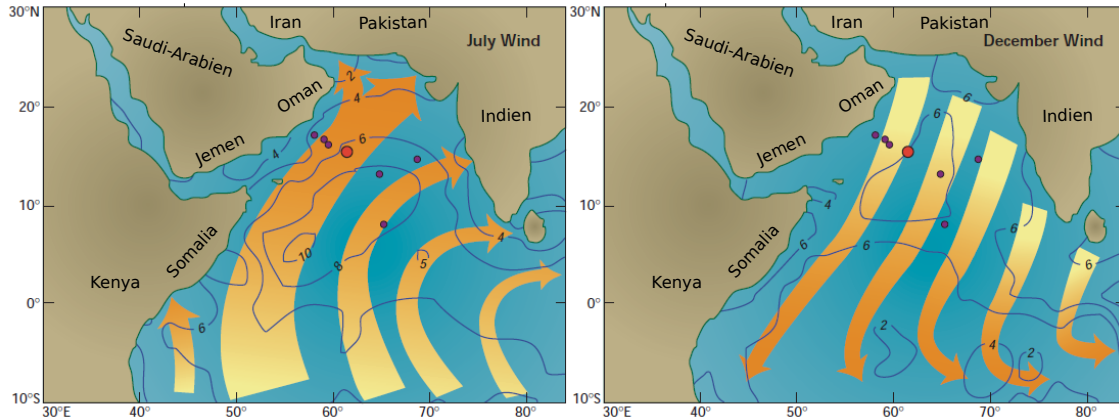
# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Einführung

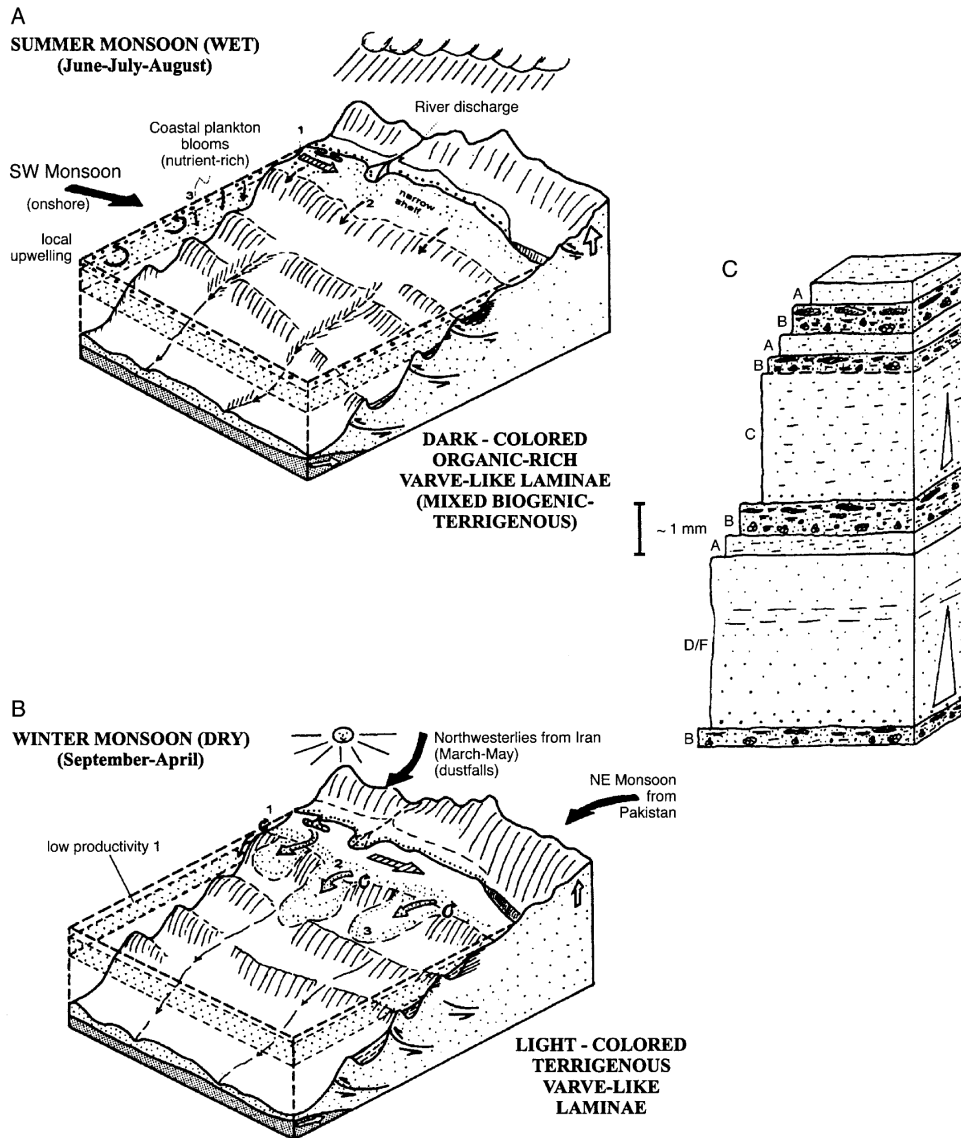
Sedimente aus den Meeren stellen bedeutende Klimaarchive dar. Laminierte Sedimente, bei denen das sedimentierte Material aufgrund fehlender Bioturbation geschichtet bleibt, sind besonders interessant um das Klima der Vergangenheit zeitlich hochaufgelöst zu analysieren. Laminierte Meeressedimente findet man in Bereichen mit geringen Sauerstoffgehalten, in denen keine Tiere leben können. In der sogenannten Sauerstoffminimumzone (OMZ) besitzt das Wasser einen Sauerstoffgehalt  $<0,2$  mg/L [1]. Geschichtete Sedimente in der OMZ des Arabischen Meeres stellen ein hochaufgelöstes Klimaarchiv dar, woraufhin z.B. Variabilitäten in der indischen Monsunintensität oder die Ausbreitung der OMZ im Laufe der Zeit erforscht werden können. Im Arabischen Meer existiert eine mächtige OMZ zumeist zwischen 200 und 1200 Metern [2]. Zur Analyse solcher geschichteter Sedimente existieren dort bestenfalls keine Lebewesen mehr und in Folge dessen keine Bioturbation. Da im unteren Teil des Sedimentkerns jedoch teilweise Bioturbation entdeckt wurde, muss die Mächtigkeit der OMZ in der Vergangenheit variiert haben. Der Grund für die große OMZ des Arabischen Meeres ist, dass das Arabische Meer wie ein „abgeschlossenes Becken“ wirkt, es findet kaum Wasseraustausch mit anderen Meeren statt (es wird kaum sauerstoffreiches Wasser zugefügt), stattdessen strömt sauerstoffarmes und salzreiches Wasser aus dem Roten Meer und dem Persischem Golf in das Arabische Meer hinein und durch die hohe Produktion an Biomasse während der Sommermonate und deren Abbau wird der  $O_2$ -Gehalt reduziert. Aufgrund des hochaufgelösten Klimaarchives des Arabischen Meeres ist es wichtig, dass man genaue Kenntnisse über verwendete Analysemethoden zur Charakterisierung von Elementgehalten besitzt.

Im Windsystem des Arabischen Meeres dominiert der Indische Monsun, aufgeteilt in den Sommermonsun und Wintermonsun. In Abbildung 1.1 sind die Monsunwinde des Arabischen Meeres vereinfacht dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Vereinfachte Darstellung der Monsunwinde des Arabischen Meeres. Links: Sommermonsun; rechts: Wintermonsun (Quelle: [3]).

Abbildung 1.2 zeigt das Monsunsystem im Detail. Der Sommermonsun zieht aus südwestlicher Richtung über das Arabische Meer, er trägt viele Nährstoffe in das Arabische Meer ein und sorgt damit für eine hohe Primärproduktion, die in hohen C-Gehalten resultiert (Abb. 1.2 A). Das Sediment der Sommermonate ist dunkel gefärbt. Der Wintermonsun zieht aus nordöstlicher Richtung über das Arabische Meer. Durch den trockenen Landwind werden küstennahe Wassermassen weiter ins Meer hineingedrückt, sodass sich der Küstenstreifen ausdehnt. Weiterhin wird durch ihn vermehrt terrigenes Material eingetragen (Abb. 1.2 B). Das Sediment der Wintermonate ist hell gefärbt. Änderungen der Stärke des Monsuns können zu Schwankungen des biogenen und/oder terrigenen Eintrags führen. Anhand der chemischen Signatur lassen sich Quellstärken und Transportmechanismen ableiten. In Abb. 1.2 C ist ein Sedimentausschnitt dargestellt, in dem der Wechsel von hellen und dunklen Lagen, sowie Turbiditen schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 1.2:** Sommer- und Wintermonsun beim Arabischen Meer. Biogener und terrigener Eintrag durch, aus südwest ziehenden, Sommermonsun (A). Terrigener Eintrag durch, aus nord-ost ziehenden, Wintermonsun (B). (C): Laminationen (helle und dunkle Lagen), sowie Turbidite (Quelle: [4]).

Turbidite entstehen, indem innerhalb kürzester Zeit eine große Menge an Material sedimentiert. Die Entstehung ist noch nicht vollständig geklärt. Derzeit werden folgende Theorien diskutiert:

- a) Nach der Theorie von von Rad et. al [4] entstehen Turbidite durch plötzlich auftretende, starke Niederschläge und Überflutungen.
- b) Nach der Theorie von Staubwasser et al. [5] entstehen Turbidite durch Unterwasserschlammvulkane.

In dem hier untersuchten Kern sind viele Turbidite erkennbar.

## 1.2 Analysenmethoden zur Untersuchung von Sedimenten

In den Geowissenschaften werden zur Charakterisierung von Sedimentkernen Smear Slide Analysen [6], Bestimmung der Magnetischen Suszeptibilität [7], Analysen zur Bestimmung des Total Organic und Inorganic Carbon (TOC, TIC) [8] und Kristallographie-Untersuchungen durchgeführt [9]. Bei geochemischen Untersuchungen wird das Sediment, mit Hilfe der Röntgenfluorescence Kern-Scanner Methode (XRF core scanner), sowie das Sediment und das Porenwasser mittels ICP-MS und ICP-OES nach Vollaufschluss chemisch charakterisiert. Um hochaufgelöste paleoklimatische Informationen aus Meeresedimenten zu erhalten, müssen geochemische Informationen, wie z.B. die Altersbestimmung des Sedimentes und die damit verbundene Altersbestimmung in Jahren/mm bzw. Jahren/cm, kontinuierlich und genau vorliegen. Oftmals sind quantitative Daten nicht erforderlich. In diesen Fällen wird immer häufiger der XRF-Kern-Scanner angewendet. Mit dieser Methode ist es möglich vulkanische Ablagerungen in Seesedimenten [10], sowie Metalle in Sedimenten zu erfassen [11], Analysen des Sediments im Millimeter-Bereich durchzuführen [12] - [13], Erosionen und Verwitterungsbedingungen der Vergangenheit zu rekonstruieren [14] [15], Informationen über Redox-Bedingungen in Seen zu ermitteln [16], auftretende Zyklen während der Erdgeschichte zu erforschen [17] und den marinen organischen Kohlenstoff abzuschätzen [18].

Die großen Vorteile des XRF-Kern-Scanners sind zum einen, dass durch die Analysen die Proben nicht zerstört werden und zum anderen die Geschwindigkeit der Messungen. Es werden mit ihm allerdings nur relative Intensitäten der Elemente und keine Elementgehalte erhalten. Diese Vorteile sind bedeutend wenn die Sedimentationsrate hoch ist und hochaufgelöste Informationen benötigt werden, oder wenn spezielle Zeitintervalle der Erdgeschichte wissenschaftlich interessant sind. Durch die Laser-Ablations-ICP-MS (LA-ICP-MS) erhält man durch eine geringe Menge an Probenmaterial hochaufgelöste Elementgehalte. Allerdings benötigen die Messungen der LA-ICP-MS wesentlich mehr Zeit. Die meiste Zeit benötigen die Analysen der ICP-MS und ICP-OES nach einem SD-Vollaufschluss aufgrund der sehr aufwendigen Probenvorbereitung.

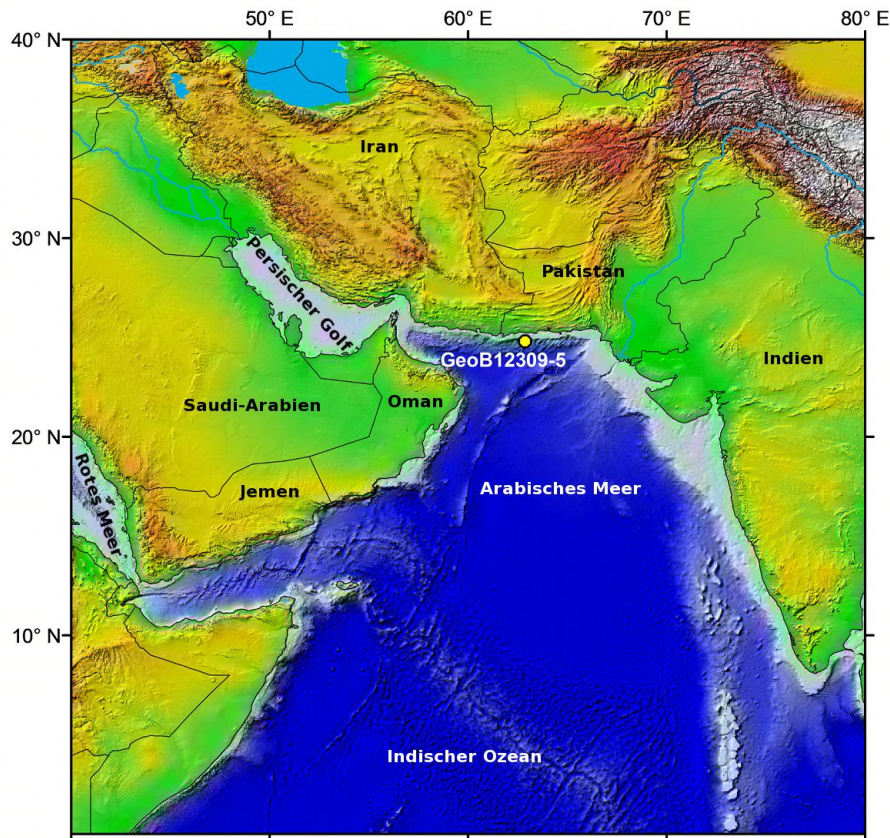
Verschiedene Studien zeigen, dass sich der Einfluss des Wassergehaltes im Sediment nachteilig auf die Ergebnisse des XRF-Kern-Scanners auswirkt [19] [20]. Es bildet sich dabei ein dünner Wasserfilm zwischen dem Sedimentkern und der schützenden Folie, welche die Sedimentoberfläche abdeckt. Dieser Wasserfilm beeinflusst die Röntgenstrahlen des XRF-Kern-Scanners. Weiterhin beeinflussen die Partikelgröße der Sedimentkörner, die Ober-



flächenbeschaffenheit der Sedimentoberfläche sowie die Dicke der Wasserflache zwischen Sediment und Schutzfolie die XRF-Kern-Scanner-Analysen [19] - [21].

### 1.3 Sedimentkern GeoB12309-5

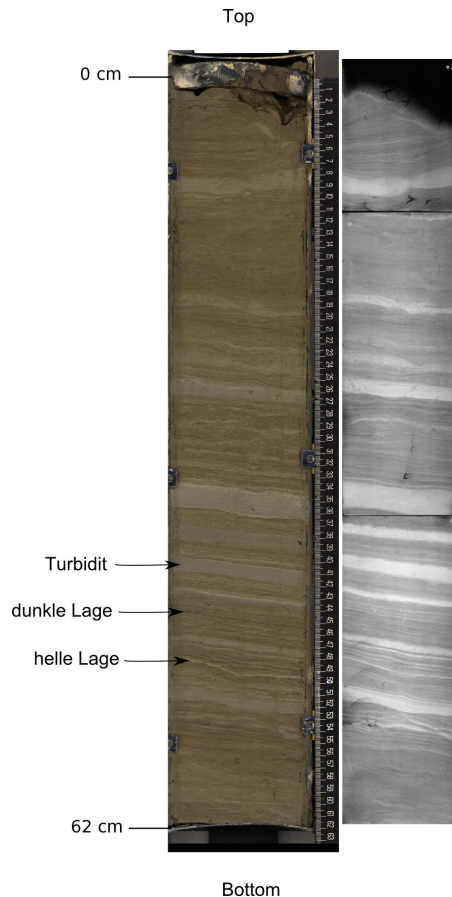
Der in dieser Arbeit untersuchte Sedimentkern GeoB12309-5 ist 5,32 m lang und wurde aus dem nördlichen Arabischen Meer ( $24,52^{\circ}\text{N}$  und  $62,59^{\circ}\text{E}$ ), südlich der Region Makran, aus 956 Meter Tiefe (unterer Bereich der OMZ), auf der Meteor Fahrt M74/3 [2] entnommen. Abbildung 1.3 zeigt eine Übersicht des Arabischen Meeres. Eingezeichnet ist die Lokation des GeoB12309-5-Sedimentkerns.



*Abbildung 1.3: Lokation des Sedimentkerns GeoB12309-5*

Der Kern weist eine Abfolge aus hellen und dunklen Lagen, sowie Turbiditen auf. In Abbildung 1.4 sind Photo- und Radiographiebilder des Sedimentstückes aus 0-62 cm Tiefe zu sehen. Die hellen Lagen entstehen durch terrigen Eintrag während des Wintermonsuns, die dunklen Lagen durch eine Mischung aus biogenen und terrigenen Eintrag

während des Sommermonsuns. Die Turbidite entstehen indem sich innerhalb kürzester Zeit eine große Menge an Sediment ansammelt. Entsprechend den Eintragsmechanismen, bedingt durch den Sommer- und Wintermonsun, wechseln sich helle und dunkle Lagen ab. In den Tiefen 7,8-8,9 cm, 25,5-26,5 cm, 33,3-35,5 cm, 37,7-38,6 cm, 40,4-41,8 cm, 43,3-44 cm, 47-47,5 cm und 51,2-52,2 cm sind Turbidite erkennbar (Abbildung 1.4).



**Abbildung 1.4:** Links: Photo des GeoB12309-5-Sedimentstückes aus 0-62 cm-Tiefe; rechts: drei Radiographiebilder der entsprechenden Tiefe.

Mit der  $^{14}\text{C}$ -Radiocarbonmethode wurde das Alter des Sedimentkerns bestimmt. Das radioaktive  $^{14}\text{C}$ -Isotop besitzt eine Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) von 5730 Jahren.  $t_{1/2}$  gibt an in welcher Zeit genau die Hälfte der Atome eines radioaktiven Isotops zerfallen sind. Vergleicht man die Menge an radioaktivem  $^{14}\text{C}$  eines lebenden und eines toten Organismus kann anhand der Differenz und  $t_{1/2}$  der ungefähre Todeszeitpunkt des Organismus bestimmt werden. Allerdings muss bei Meeressedimentproben noch das Reservoir-Alter des Meeres hinzugerechnet werden. Das Reservoir-Alter gibt an, wie lange das  $^{14}\text{C}$ -Isotop im Reservoir verweilt, bevor es im Sediment abgelagert wird. Nach dieser Methode wurde das Alter des Sedimentkerns bestimmt, es beträgt  $4895 \pm 18$  Jahre [22]. Dabei entspricht

näherungsweise 1 mm Sediment einen Zeitraum von einem Jahr, wobei dies für Turbidite nicht zutrifft, da ein Turbidite in einer sehr kurzen Zeitspanne entsteht (wenige Monate bis zu einem Jahr).

## 1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es ein Teilstück des GeoB12309-5-Sedimentkerns aus dem Arabischen Meer hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren. Aufgrund der Lamination und der zahlreichen Turbidite wurde der obere Kernbereich mit einer Länge von ca. 60 cm ausgewählt. Die gemessenen Elementgehalte können weiterhin mit Analyseergebnissen dieser Elemente aus unterschiedlichen Quellgebieten verglichen werden, um Rückschlüsse auf Transportmechanismen abzuleiten.

Um den Sedimentkern chemisch zu charakterisieren wurde er in dieser Arbeit mit drei verschiedenen Analysemethoden analysiert. Zum einen durch Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) und Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) nach einem Säure-Druck-Vollaufschluss (SD-Vollaufschluss). Mit der ICP-MS werden Elemente im ppb-Bereich ( $1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g/L}$ ) analysiert, z.B. Rb, La, Ce, Nd und Pb. Mit der ICP-OES werden Hauptelemente im ppm-Bereich ( $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$ ) analysiert, z.B. Na, K, Ca, Al und Fe. Die dritte Analysemethode ist die Laser Ablations-ICP-MS (LA-ICP-MS), welche ausgewählte Elemente misst (Haupt- und Spurenelemente).

Ziele dieser Arbeit sind die Laserstabilität der LA-ICP-MS-Messungen zu ermitteln, die chemische Zusammensetzung des Sedimentkerns GeoB12309-5 mittels ICP-MS, ICP-OES nach Vollaufschluss und LA-ICP-MS zu bestimmen und mögliche Quellgebiete (terri-gen vs. marin) durch Berechnung von Anreicherungs-faktoren der Erdkruste und dem Meerwasser zu bestimmen. Anschließend werden diese quantitativen Methoden mit der Röntgenfluoreszenzmethode verglichen. Diese qualitative Methode wird in den Geowissenschaften oftmals zur Bestimmung von Element- bzw. Elementverhältnisverläufen verwendet. Jedoch wurde diese Methode im hochaufgelösten Modus noch nicht verifiziert. Zum Schluss wird die Methode definiert, welche am geeignetsten ist um hochauflösende Informationen über die chemische Zusammensetzung von Sedimentkernen zu erhalten.



# Kapitel 2

## Theoretischer Teil

### 2.1 Aufschluss

#### 2.1.1 Allgemeine Aufschlussanwendungsbereiche

Aufschlussverfahren werden in vielen Bereichen der analytischen Chemie angewendet. Man unterscheidet zwischen Schmelzaufschlüssen, Nassaufschlüssen und Aufschlüsse durch Verbrennung.

Mineralische Proben werden mit Schmelzaufschlüssen, z.B. als Lithiummetaboratschmelze [23], aufgeschlossen. Organische, bzw. biologische Matrices, Sedimente (welche zu großen Teilen auch mineralisch sind), Boden, Klärschlamm und auch anorganische Proben wie Legierungen und Metalle oder auch Mineralien werden nasschemisch aufgeschlossen. Bei nasschemischen Aufschlüssen wird außerdem zwischen thermischen Aufschlüssen in offenen und geschlossenen Systemen, sowie Aufschlüssen in geschlossenen Systemen mit Mikrowellenanregung unterschieden. Der Vorteil der Mikrowellenanregung liegt in den wesentlich kürzeren Aufschlusszeiten, da eine gleichzeitige Temperatureinstellung der gesamten Flüssigkeit und dadurch der Siedepunkt der Aufschlusslösung schnell erreicht wird. Bei einer Leistung von 700 Watt wird in 10 mL einer konz.  $\text{HNO}_3$  in einem Druckgefäß eine Temperatur von etwa  $180^\circ\text{C}$  in nur einer Minute erreicht [24]. Druckaufschlüsse mittels Mikrowellenanregung wurden erstmals 1987 beschrieben [25]. Bei thermischen Aufschlüssen ohne Mikrowellenanregung hingegen dauert die Aufheizphase wesentlich länger, da vor der Erhitzung der Aufschlussmittel und der Probe der Autoklav und die Probengefäße aufgeheizt werden müssen. Außerdem erfolgt die Wärmezufuhr über die Gefäßwandungen, welche schlechte Wärmeleiter darstellen. Aufgrund der Verdampfung an der Flüssigkeitsober-

fläche entsteht ein Wärmegradient, sodass nur ein geringer Teil der Flüssigkeit Temperaturen über dem Siedepunkt annimmt. Bei der trockenen Veraschung wird der Aufschluss durch Verbrennung in einem offenen Gefäß, z.B. einem Muffelofen, durch Hochdruckveraschung, oder durch Mikrowellen-induzierte-Verbrennung durchgeführt.

### 2.1.2 Prinzip des Säure-Druck-Vollaufschlusses

Zur Elementbestimmung in Feststoffen werden in der Regel nasschemische Aufschlussverfahren eingesetzt. Ziel des SD-Vollaufschluss-Verfahrens ist es, dass eine genau eingewogene Menge an Substanz, durch Beifügung eines Gemisches verschiedener Säuren (z.B. die hier verwendeten Salzsäure, Salpetersäure und Flusssäure), unter Druck mit Hilfe einer „Mikrowelle“, vollständig in seine Bestandteile zersetzt und in Lsg. gebracht wird. Die Elemente können hinterher mit Analyseverfahren wie ICP-MS oder ICP-OES gemessen werden. Da ein SD-Vollaufschluss komplett in einem geschlossenen System stattfindet werden Analytverluste oder Kontaminationen vermindert (s. Fehlerquellen, Kap. 2.1.3). Dies ermöglicht auch die Analyse von Elementen im Ultrapurenbereich.

Die Wahl der verwendeten Säuren hängt von der Art der aufzuschließenden Verbindungen und den zu untersuchenden Elementen ab. Neben den hier verwendeten Säuren können auch Perchlorsäure, Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Borsäure u.v.a. als Aufschlussmittel verwendet werden.

Salzsäure wird als saures, nichtoxidierendes Aufschlussmittel für Carbonate, Oxide und Hydroxide verwendet, Salpetersäure als oxidierendes Aufschlussmittel für organische und biologische Matrices. Perchlorsäure kann ebenfalls für organische und biologische Matrices verwendet werden, insbesondere dann, wenn die Verwendung nur eines Oxidationsmittels nicht ausreicht. Durch die Kombination Salpetersäure/Perchlorsäure können selbst Proben mit einem erhöhten Anteil an organischem oder graphitischem Kohlenstoff aufgeschlossen werden. Silicate sind sehr schwer löslich und können nur mit Flusssäure unter Bildung von Siliziumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) und in Gegenwart von Wasser schließlich  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  aufgeschlossen werden, welche im Abbauschritt teilweise entweichen und daher die gemessene Si-Konzentration in nachfolgenden Analyseverfahren nicht aussagekräftig ist. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors, ist Flusssäure besonders reaktiv und bildet unter anderem mit Calcium Fluorapat ( $\text{CaF}_2$ ). Bei Arbeiten mit Flusssäure ist höchste Vorsicht geboten, da es bei Kontakt mit dem Calcium des Körpers reagiert und somit lebensgefährlich ist (Kammerflimmern, Verbrennungen, Schädigungen der Leber, Niere, Zentrales

Nervensystem). Von daher ist es unbedingt notwendig für den Notfall eine Calziumsalbe, bzw. Calziumspritze in greifbarer Nähe zu haben.

### 2.1.3 Fehlerquellen

Die Elemente C, N, B, Si, S und die Halogene können sich während des Abrauchens der Säuren verflüchtigen, wodurch diese in nachfolgenden Analyseverfahren nicht quantitativ analysiert werden können. Die größte Fehlerquelle ist die Probennahme in der sogenannten präanalytischen Phase [24]. Im experimentellen Teil (Kapitel 3.1.1) wird die Probennahme genauer beschrieben. Bei diesem Schritt werden die Sedimentstücke geschnitten, dadurch können Kontaminationen durch das verwendete Keramikmesser entstehen, oder es entstehen Probenverschleppungen durch den jeweils vorherigen Schnitt. Durch die Einwaage und der jeweiligen Probenüberführung in die Teflongefäße können Fehler entstehen, indem die Proben nicht quantitativ überführt werden. Die Waage selbst kann ebenfalls einen Messfehler verursachen, sie ist von der Luftfeuchtigkeit abhängig und durch Luftzug leicht beeinflussbar (Tür auf, Tür zu). Kontaminationen während eines Druckaufschlusses oder des Nachbearbeitens können ausgeschlossen werden, wenn die Teflongefäße nach der vorherigen Benutzung vollständig gereinigt wurden, da in einem geschlossenen System gearbeitet wird. Lediglich während der Zugabe der Säuren, vor dem Aufschluss, vor dem Nachbearbeiten und beim Überführen in die Messkolben sind die Aufschlussgefäße geöffnet, sodass bei diesen Arbeitsschritten Kontamination erfolgen kann. Da die verwendeten Aufschlussgefäße und Stopfen aus Teflon bestehen ist eine Metallkontamination durch diese Gefäße minimiert. Arbeitet man im Ultraspurenbereich müssen unbedingt höchstreine Säuren verwendet werden, um eine Reagentienverunreinigung minimal zu halten. Daher werden pro Aufschlussserie jeweils zwei Blanks (nur die Säuren werden in das Aufschlussgefäß pipettiert, ohne Probe) mitaufgeschlossen, um Reagentienverunreinigungen in der nachfolgenden Auswertung zu berücksichtigen. Dabei wird unter Reinstbedingungen gearbeitet (Reinraum, Verwendung gereinigter Pipetten und Probengefäße).

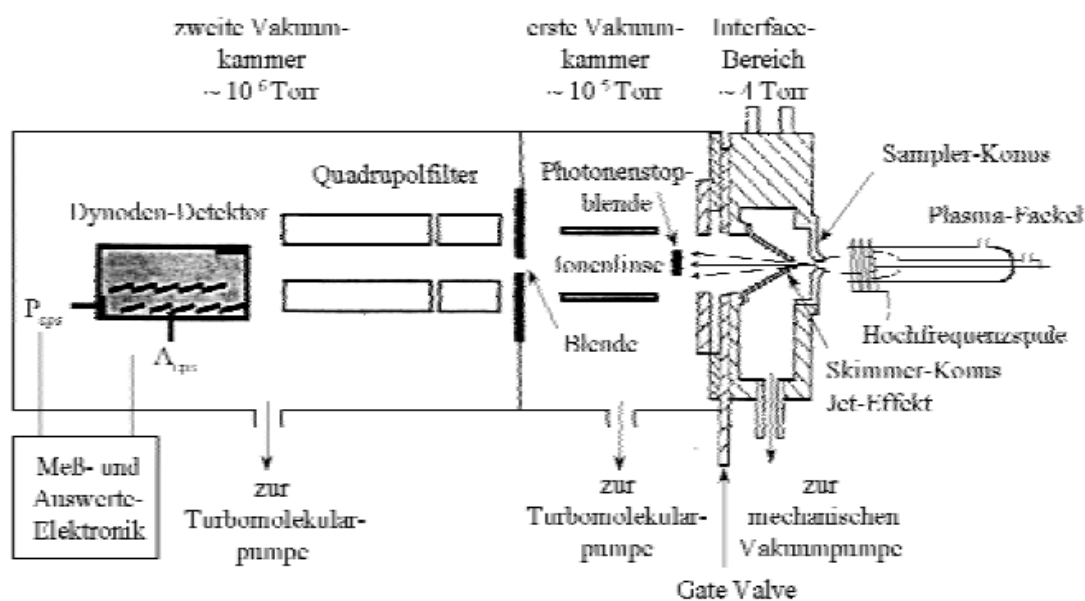
## 2.2 ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Das erste induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometer wurde 1980, durch Koppelung einer induktiv gekoppelten Plasmaquelle bei Normaldruck mit einem Quadrupol-Massenspektrometer, eingeführt [26]. Nur drei Jahre später fand die erste kommerzielle Einführung durch die Firma PerkinElmer/Sciex statt. Durch ihre schnelle Multielemen-

tanalyse (78 Elemente), ihre niedrige Nachweisgrenze ( $0,1 \mu\text{g/L}$  bis  $0,001 \mu\text{g/L}$ ) und ihrem dynamischen Arbeitsbereich von acht Größenordnungen wurde die ICP-MS zu einer oft verwendeten Analysenmethode in vielen Bereichen der chemischen Elementanalytik. Mit der ICP-MS lässt sich auch eine präzise Isotopenverhältnis-Bestimmung betreiben, da verschiedene Isotope eines Elements gemessen werden können (z.B. vier Isotope für Pb). Die mittleren Konzentrationsbereiche der ICP-MS können sich teilweise mit den niedrigen Konzentrationsbereichen der ICP-OES überschneiden. So können Signaturen von Elementen miteinander verglichen werden, welche in Konzentrationsgrenzbereichen beider Analysenmethoden liegen. Durch ihre vielen Kopplungsmöglichkeiten können feste (LA-ICP-MS) [27], flüssige, oder gasförmige Proben gemessen werden. Die ICP-MS ist allerdings bei stark matrixhaltigen Proben in ihrer Analysenmöglichkeit begrenzt [28].

### 2.2.1 Aufbau

In Abbildung 2.1 ist der allgemeine Aufbau eines ICP-MS-Systems zu sehen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des ICP-MS-Systems ELAN 6000 von der Fa. PERKIN ELMER/SCIEX. Von rechts nach links: Plasma-Fackel, Interface-Bereich, Ionenlinsen-System, Quadrupolfilter und Detektor (Quelle: [29])

Das ICP-MS-Gerät besteht aus einem ICP, einem Interface, einem Quadrupol-Massenfilter und einem Detektor. Dabei dient das Plasma als Ionenquelle, der Quadrupol-Massenfilter als Filter, der Detektor als Elektronenvervielfacher und das Interface zur Überführung der unter Atmosphärendruck erzeugten Ionen in das Hochvakuum des Massenspektrometers.

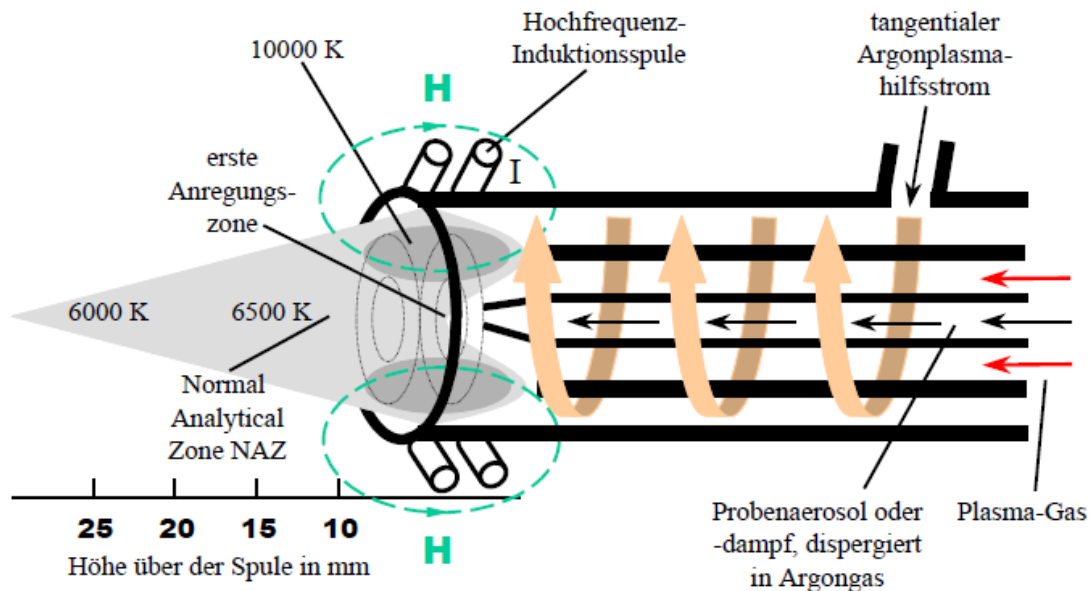


Bei einem ICP-MS wird die zugeführte Probe zu über 90% in einem Argonplasma ( $T \approx 10.000\text{K}$ ) ionisiert. Aufgrund von Druckunterschieden (Normaldruck bei der Probeneinführung, Unterdruck im Interface) gelangen die Ionen in das Interface, passieren danach eine Ionenoptik in der sie gebündelt werden und gelangen weiter in das Massenspektrometer, wo sie nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis mit Hilfe eines Quadrupol-Massenfilters getrennt werden. Ionen, die den Elektronenvervielfacher erreichen, erzeugen dort einen elektrischen Impuls. Der elektrische Impuls wird daraufhin verstärkt und der digitalen Elektronik zugeführt. Anhand der Intensitäten der einzelnen Isotope kann nach entsprechender Kalibration die Konzentration der Elemente bestimmt werden.

### 2.2.1.1 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Nach Langmuir (1930) [30] ist ein Plasma im physikalischen Sinne ein überhitztes, ionisiertes Gas, dessen Eigenschaften durch die Aufspaltung der Moleküle in Ionen und Elektronen bestimmt sind. Man spricht auch vom „4. Aggregatzustand“ der Materie [31]. Durch die gleiche Anzahl von positiv (Ionen) und negativ (Elektronen) geladenen Teilchen ist das Plasma nach außen hin neutral. Die zwei Komponenten der ICP-Apparatur sind der Hochfrequenzgenerator und die Plasmafackel mit Ar-Gasversorgung. Die Plasmafackel (Abbildung 2.2) setzt sich aus drei konzentrischen Rohren zusammen, zwei äußeren Quarzrohren und einem inneren Injektorrohr. Durch die äußeren Quarzrohre strömt das Plasma- und Hilfsgas, wobei das Hilfsgas tangential zum Plasmagas strömt. Als Plasmagas wird Argon verwendet, da in einem Ar-Gas die meisten Elemente angeregt und ionisiert werden können. Außerdem ist Ar das günstigste Edelgas, es ist zu 0,93% in der Luft enthalten. Das innere Injektorrohr, welches aus Aluminiumoxidkeramik besteht, dient als Probeneinführungrohr, durch welches das Proben-Aerosol in das Plasma gelangt. Die drei Rohre sind innerhalb der Spule des Hochfrequenzgenerators plaziert. Die Induktionsspule wird mit Ar-Gas gekühlt und ist um den hinteren Teil der Plasmafackel gewickelt. Über einen kleinen Metallstift wird zunächst ein Funke erzeugt, wodurch erste Ladungsträger gebildet werden. Diese werden in dem, vom 40 MHz Hochfrequenzgenerator erzeugten, hochfrequenten Wechselfeld beschleunigt, stoßen mit neutralen Teilchen zusammen und ionisieren diese. Innerhalb der Spule können im Plasma Temperaturen von bis zu 10.000K erreicht werden, weshalb eine Kühlung durch, an den Wänden entlangströmendes, Ar-Gas erforderlich wird. Die optimale Atomisierung, Anregung und Ionisierung wird durch die Verweilzeit im Plasma bestimmt. Je länger die Verweilzeit von einigen ms, desto höher

ist die Atomisierungs- Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit. Allerdings entstehen bei zu langer Verweilzeit doppelt geladene Ionen was zu Interferenzen führt. Von daher führt eine optimale Verweilzeit zu optimalen Bedingungen. Atomisierungsprozesse benötigen die längste Zeit.



**Abbildung 2.2:** Induktiv gekoppeltes Plasma (Quelle: [32]). Im Argon-Plasma wird das erzeugte Proben-Aerosol, bei hohen Temperaturen (bis 10.000K), ionisiert.

### 2.2.1.2 ICP-MS-Interface

In Abbildung 2.1 ist der Interfacebereich schematisch dargestellt. Das ICP-MS-Interface ist der Übergangsbereich zwischen Atmosphärendruck in der ICP-Einheit und dem Hochvakuum im Massenspektrometer. Das Interface besteht aus zwei hintereinander liegenden Lochblenden (Sampler-Konus und Skimmer-Konus), die einen Öffnungsdurchmesser von 1 mm besitzen. Im Interfacebereich herrscht ein Vorvakuum von  $\sim 1$  Torr ( $1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$ ), welches durch eine Vakuumpumpe während des Betriebes aufrechterhalten bleibt. Die Ionen werden durch den Sampler-Konus in den Interfacebereich gesaugt und von dort aus durch den Skimmer-Konus in die erste Hochvakuumkammer mit der Ionenoptik. Dadurch wird ein stufenweises Absinken des Druckes vom Plasma unter Normaldruck bis hin zur ersten Hochvakuumkammer erreicht. Die Konen bestehen entweder aus Ni, oder einer Ni/Pt-Legierung und befinden sich auf wassergekühlten Kupfer- und Stahlplatten. Das Gate Valve ist ein Ventil zur Spektrometerseite, das den Interfacebereich schließt (bei

ausgeschaltetem Plasma), oder öffnet (bei eingeschaltetem Plasma) und somit dem Ionenstrahl zugänglich ist. Durch die Druckdifferenz zwischen Plasma und Interface erfährt das Gas eine schnelle adiabatische Expansion. Es wird bis auf das 15-fache der Schallgeschwindigkeit beschleunigt, wodurch die Temperatur und die Gasdichte weiter abnehmen und Ionen-Molekülreaktion begünstigt werden.

### **2.2.1.3 Ionenoptik**

Dem Interfacebereich ist die Ionenoptik direkt nachgeschaltet (s. Abbildung 2.1). Im verwendeten Gerät wird durch zwei Turbomolekularpumpen in zwei durch eine kleine Öffnung verbundene Kammern ein Hochvakuum von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr (Betriebsvakuum) erzeugt. Die Ionenoptik befindet sich in der ersten Kammer. Durch die Verbesserung des Vakuums wird unter anderem eine Kollision der Ionen verhindert, indem die freie Weglänge der Teilchen verlängert wird. Eine nachgeschaltete Ionenoptiklinse fokussiert den am Skimmer-Konus eintretenden divergierenden Ionenstrahl, um die größtmögliche Anzahl an Ionen ins Massenspektrometer und zum Detektor zu überführen. Die Ionenoptiklinse besteht aus einer vom Computer gesteuerten Zylinderlinse mit vorgeschalteter Photonenstopblende. Die Photonenstopblende dient dazu die Photonen aus dem Ionenstrahl zu entfernen, da der hier verwendete Detektor sehr lichtempfindlich ist. Um für sämtliche Elemente zu jeder Zeit die optimale Ionenstrahlfokussierung zu erreichen, kann durch den Autolens Modus das elektrische Potential der Zylinderlinse auch während der Massenscans immer nachgeregelt werden.

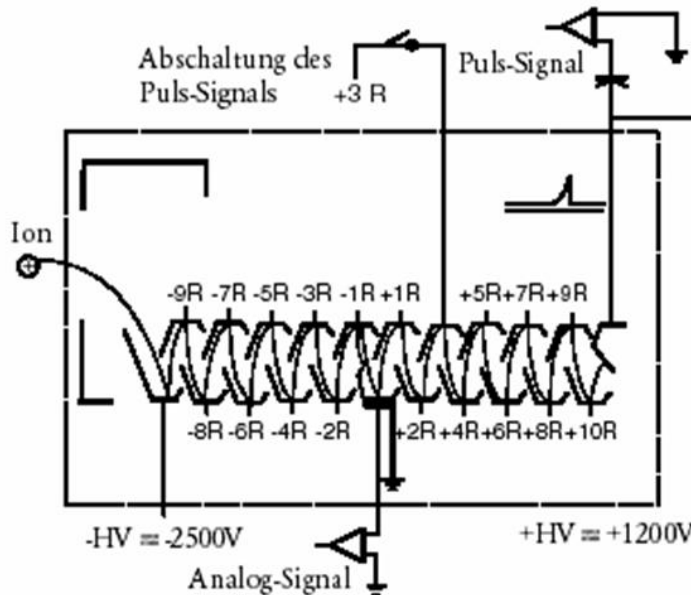
### **2.2.1.4 Quadrupolmassenfilter**

Der Ionenoptik ist der Quadrupolmassenfilter nachgeschaltet. Der fokussierte Ionenstrahl gelangt aus der Ionenoptik durch eine kleine Differentialblende in die zweite Vakuumkammer, in der sich der Filter befindet. Hier werden die Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis ( $m/z$ -Verhältnis) aufgetrennt. Das Quadrupol besteht aus vier zueinander parallel angeordneten, goldbeschichteten Keramikstäben, an die paarweise eine definierte Gleich- und Wechselspannung angelegt wird. Es resultiert ein hyperbolisches elektrisches Feld, welches auf alle Ionen einwirkt, die das Feld passieren. Es können allerdings nur die Ionen das Feld passieren, die ein sehr schmalbandiges  $m/z$ -Verhältnis besitzen, welches von der angelegten Gleich- und Wechselspannung abhängt. Alle anderen Ionen verlassen den Quadrupol und werden durch das Vakuumpumpensystem abgesaugt, oder fliegen gegen

die Gerätewand. Dadurch können diese Ionen nicht zum Detektor gelangen. Damit auch Ionen eines anderen  $m/z$ -Verhältnisses zum Detektor gelangen können, kann die angelegte Spannung am Quadrupol geändert werden. Die weitere Theorie rund um das Quadrupolmassenspektrometer ist sehr komplex und kann in dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt werden, da dies den Rahmen sprengen würde. Die weiteren theoretischen Grundlagen können aber z.B. in den Lit. [33], [34] und [35] nachgelesen werden. Weiterhin gibt es andere Massenfilter, welche die  $m/z$ -Verhältnisse nach unterschiedlichen Mechanismen auftrennen: Sektorfeldgeräte (SF) [36], Ionenfalle [37], oder das Time of Flight (TOF) [38] [39].

### 2.2.1.5 Detektor

Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen Elektronenvervielfacher, bei dem die vom Quadrupolmassenfilter durchgelassenen Ionen mit einem Dual Stage Discrete Dynode Electron Multiplier (DDEM) detektiert werden. Es handelt sich um einen zweistufigen Detektor, der im Analog- und Pulsbetrieb arbeiten kann und aus einer Serie hintereinander angeordneter Dynoden besteht. Der Pulsdetektor ist solange aktiv, bis der erzeugte Ionenstrom  $> 2 \times 10^6$  Ionen/Sekunde beträgt, dann schaltet er sich automatisch ab, um eine Überlastung zu vermeiden. Abbildung 2.3 zeigt einen Zweistufendetektor.



**Abbildung 2.3:** Funktionsweise eines Zweistufendetektors mit diskreten Dynoden. Ein einziges Ion löst eine Elektronenlawine aus (Quelle: [40]).

An den Dynoden sind unterschiedliche Spannungen angelegt. Die Spannungen werden über die Widerstände  $R$  geregelt. Der Ionenstrom wird erzeugt, indem ein Ion auf die erste Dynode trifft und dort ein oder mehrere Elektronen aus der Oberfläche herausschlägt. Die Potentialdifferenz und damit die Spannungsunterschiede zwischen den Dynoden sorgen dafür, dass die Elektronen weitergeleitet werden und an den Folgedynoden weitere Elektronen herausschlagen können. Die frei werdenden Elektronen werden auf die nachfolgenden Dynoden weitergeleitet. Man spricht hier von einem Lawineneffekt, es werden lawinenartig Elektronen durch ein einzelnes Ion frei. Ist der Ionenstrom so groß geworden, dass sich der Pulsdetektor abschaltet, erfolgt die weitere Signalerfassung über den Analogdetektor-Teil. Der Analogdetektor-Teil besitzt eine 100fach geringere Empfindlichkeit und schaltet sich erst zum Überlastungsschutz bei einem Ionenstrom von  $> 2 \times 10^9$  Ionen/Sekunde ab. Außerdem ist der Detektor nicht auf der Achse des Ionenstrahls eingebaut, sondern leicht versetzt zu diesem, sodass Photonen nicht zum Detektor gelangen.

## **2.2.2 Probeneinführungssysteme**

Als Probeneinführungssysteme für die ICP-MS dienen z.B. für Lösungen oder Feststoffe die elektrothermale Verdampfung [41], für Lösungen die Hydrid Generation [42] und für Feststoffe z.B. der Laser [27], oder die Funken- und Lichtbogenablation [43]. Flüssige Proben werden durch einen Zerstäuber dem ICP-MS-System zugeführt. Die Probenlösung gelangt mittels einer Pumpe des Typs Minipuls 3 Peristaltic Pump von GILSON zum hier verwendeten Cross Flow Zerstäuber. Durch das senkrechte Zusammentreffen von flüssiger Probe und Zerstäubergas wird die Probe in feine Tröpfchen zerstäubt. Während größere Tröpfchen, aufgrund der Schwerkraft nach unten in den Abfallschlauch abgeschieden werden, gelangen nur die kleinen Tröpfchen zur Plasmafackel.

### **2.2.2.1 Cross Flow Zerstäuber (CFN)**

Der CFN, bei dem die Proben- und Zerstäubergaszuführung in einem  $90^\circ$ -Winkel zueinander stehen, wird direkt an der Plasmafackel befestigt. Treffen Probe und Zerstäubergas (Argon) aufeinander, wird die Probe in kleine Tröpfchen zerstäubt, welche als Aerosol ins Plasma gelangen. Der Vorteil des CFN ist, dass er nur eine geringe Anfälligkeit gegenüber Salzablagerungen zeigt. Es gelangen allerdings nur 1-2% des Probenaerosols in das Plasma. Ein weiterer Nachteil des CFN ist, dass feuchtes Aerosol in das Plasma eingetragen wird. Dies hat den Nachteil, dass sich aus einer Kombination von Elementen mit Wasser-

stoff und Sauerstoff (aus Wasser) Molekülonen bilden können und zu Störinterferenzen führen. Beispielsweise kann  $^{56}\text{Fe}^+$  (mit einer relativen Häufigkeit von 91,72%) bei Verwendung eines CFN nicht ausgewertet werden, da es von  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  überlagert wird. Sowohl  $^{56}\text{Fe}$  als auch  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  besitzen ein m/z-Verhältnis von 56. In diesem Fall muss auf das  $^{57}\text{Fe}$ -Isotop ausgewichen werden. Der Probenverbrauch des CFN beträgt 1 mL/min.

### 2.2.3 Rh als interner Standard

Der interne Standard liegt in den Kalibrierlösungen und den Probelösungen in gleichen Konzentrationen vor. Daher sollte der interne Standard in den zu untersuchenden Probelösungen nicht in höheren Konzentrationen vorkommen. Da  $^{103}\text{Rh}$  als Isotop mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden kann und nur eine untergeordnete analytische Bedeutung besitzt, wurde es als interner Standard verwendet. Mittels des internen Standards werden gerätebedingte oder matrixabhängige Signalschwankungen während einer Messung korrigiert. Dies geschieht, indem die Signalintensität des jeweiligen Elements durch die Signalintensität des internen Standards dividiert wird. Jede gemessene Probe und Standardlösung sollte bei gleichbleibender Signalempfindlichkeit und Parametereinstellung für  $^{103}\text{Rh}$  eine ähnliche Signalintensität liefern. Ist dies nicht der Fall so nimmt die Empfindlichkeit des Gerätes im Laufe des Messtages ab. Die Empfindlichkeit kann z.B. durch Salzablagerungen und eine damit verbundene Verstopfung der Düsen sinken. Wenn der Druck abfällt deutet dies auf verschlissene und vergrößerte Konenöffnungen hin, die Empfindlichkeit sinkt ebenfalls und die Konen müssen ausgetauscht werden.

### 2.2.4 Interferenzen in der ICP-MS

Die Messungen mit der ICP-MS werden durch Interferenzen limitiert. Man unterscheidet zwischen spektralen und nicht-spektralen Interferenzen. Spektrale Interferenzen sind Überlagerungen von Signalen, welche zu hohe Signalintensitäten vortäuschen. Bei den spektralen Interferenzen unterscheidet man zwischen isobaren Störungen, Störungen durch zweifach geladene Ionen und Störungen durch Molekülonenbildung. Alle drei spektrale Arten von Interferenzen sind additiv und isotopenspezifisch.

## 1. Isobare Störungen

Isobare sind zwei unterschiedliche chemische Elemente oder Ionen mit gleicher Nukleonenzahl (Atomkernbausteine: Protonen und Neutronen), aber unterschiedlicher Kernladungszahl. Isobare Störungen liegen also vor, wenn solche Ionen aus der Probe oder dem Plasma vorhanden sind. Als Beispiele können  $^{40}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ca}$  (mit einer rel. Häufigkeit von 96,9%) genannt werden. Da Argon als Plasma- und Transportgas verwendet wird ist es in großen Konzentrationen vorhanden. Um Calcium dennoch messen zu können, muss auf ein anderes Ca-Isotop ausgewichen werden (z.B.  $^{44}\text{Ca}$  mit einer rel. Häufigkeit von 2,086%). Aufgrund dessen besitzt Calcium auch eine schlechtere Nachweisgrenze in der ICP-MS als die meisten Elemente, welche mit der ICP-MS gemessen werden können. Weitere Beispiele für isobare Störungen sind:  $^{58}\text{Ni}$  -  $^{58}\text{Fe}$ ;  $^{87}\text{Rb}$  -  $^{87}\text{Sr}$ ;  $^{114}\text{Cd}$  -  $^{114}\text{Sn}$

Mit Ausnahme von  $^{113}\text{In}$  und  $^{115}\text{In}$ , die durch  $^{113}\text{Cd}$  und  $^{115}\text{Sn}$  gestört sind, besitzen alle anderen Elemente Isotope, die frei von isobaren Störungen sind.

Liegt das Störisotop nicht in hohen Konzentrationen vor, so können die isobaren Störungen durch Elementgleichungen korrigiert werden [44]. Eine Möglichkeit zur Reduzierung oder Beseitigung von spektralen Interferenzen bietet eine neuartige Technik, die Dynamic Reaction Cell Technik. Mit dieser Technik ist es möglich mittels Reaktionsgasen (z.B.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CH}_4$ ) Ladungsaustauschreaktionen herbeizuführen [45]. Auf diese Weise kann bspw.  $\text{Ar}^+$  auf der Masse 40 neutralisiert werden, wodurch  $^{40}\text{Ca}$  problemlos gemessen werden kann. Die Dynamic Reaction Cell Technik kann auch gegen Molekülionenbildungsstörungen eingesetzt werden.

## 2. Störungen durch zweifach geladene Ionen

Zu einem geringen Teil können einige Elemente auch als zweiwertige Ionen vorkommen. Beispiele für solche Störungen sind  $^{69}\text{Ga}^+$  durch  $^{138}\text{Ba}^{2+}$ , oder  $^{87}\text{Sr}^+$  und  $^{87}\text{Rb}^+$  durch  $^{174}\text{Yb}^{2+}$ . Signifikant wird das Auftreten bei solchen Ionen, deren 2. Ionisierungsenergie niedriger als die 1. Ionisierungsenergie des Argons ist. Dazu gehören die Erdalkalimetalle, einige Übergangsmetalle und alle Elemente der Lanthanoiden. Der Anteil an doppelt geladenen Analytionen kann durch Optimierung der Betriebsparameter reduziert werden. Dazu gehört die Generatorleistung und der Zerstäubergasfluss, da diese einen Einfluß auf die Temperatur haben.

### 3. Störungen durch Molekülionenbildung

Hydroxid- und Oxidionen überlagern sich spektral mit Isotopen welche analysiert werden sollen. Dies führt zu einer Verfälschung des Messergebnisses.

Außerdem kommt es durch den Eintrag von Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff und durch die Verwendung von Aufschlusssäuren (z.B. HCl, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, oder andere chlorhaltige Aufschlusssäuren) zur Bildung von chlorhaltigen Molekülionen, z.B. ArCl<sup>+</sup>, ClO<sup>+</sup>, ClCl<sup>+</sup>. Durch diese gebildeten Molekülionen kommt es zu einer spektralen Überlagerung mit Analytationen, z.B. <sup>70</sup>Zn<sup>+</sup> durch <sup>35</sup>Cl+<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, oder <sup>77</sup>Se<sup>+</sup> durch <sup>40</sup>Ar+<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>. Es können sich auch durch zahlreiche Kombinationen von Ar, Cl, O, N, C, H komplexe Untergrundspektren bilden [46]. Um diesen Untergrundspektren vorzubeugen empfiehlt sich die Verwendung von HNO<sub>3</sub> als Aufschlusssäure.

Um die Störungen durch zweifach geladene Ionen und durch Molekülionenbildung zu kontrollieren wird vor jedem Messtag ein „Daily Performance“ mit ausgewählten Elementen gemessen. Dieser zeigt z.B. das Verhältnis an Ba<sup>2+</sup>-Ionen zu Ba<sup>+</sup>-Ionen und das Verhältnis an CeO<sup>+</sup> zu Ce<sup>+</sup> auf. Als Schwellenwert wird hier 3% angesetzt. Ist das Verhältnis deutlich höher, so wird durch eine Änderung der Plasmaleistung und/oder den Zerstäubergasfluss nachgeregelt und der „Daily Performance“ erneut gemessen

### Nicht-spektrale Störungen

Nicht-spektrale Störungen sind multiplikativ, sie beeinflussen den Transport der Ionen durch das Gerät. Stark matrixhaltige Lösungen beeinflussen bereits das Transportverhalten der Probelösung in den Transportleitungen. Außerdem kommt es durch stark matrixhaltige Lösungen zu Salz- oder Rußablagerungen an den Öffnungen der Konen [47]. Zunächst verändert sich durch solche Ablagerungen das Strömungsverhalten und schließlich kommt es zu einer Verstopfung der Konenöffnungen.

Die Tröpfchengröße ist auch von Bedeutung, da sich die Aerosolausbeute bei erhöhter Tröpfchengröße verringert

Gelangen stark beschleunigte Teilchen durch den Druckunterschied in das Interface, wird ihre thermische Energie in kinetische umgewandelt. Es kommt zum Aufeinandertreffen von Analytationen mit Plasmabestandteilen, hauptsächlich mit dem Plasma- und Transportgas Argon. Dadurch werden die Ionen von ihrer Flugbahn abgelenkt. Dieser Effekt tritt besonders bei leichten Ionen auf.



## 2.2.5 Laserablation

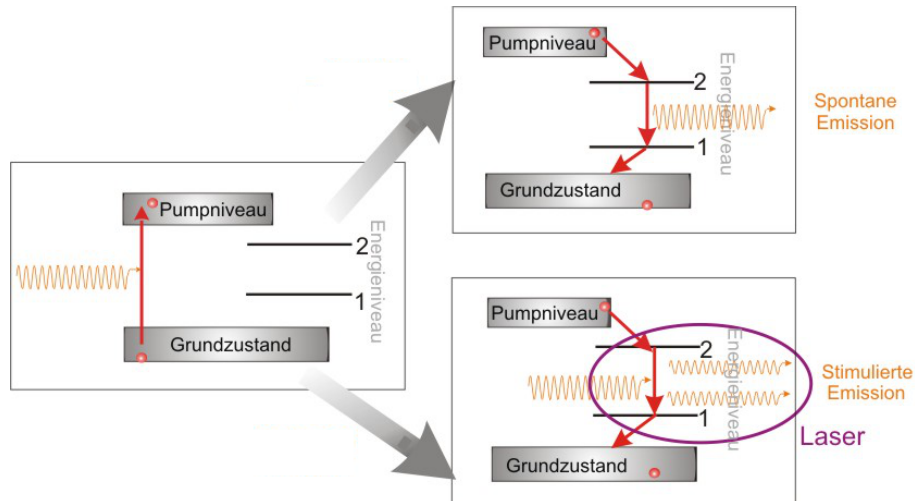
Das Wort Laser ist ein Akronym und steht für light amplification by stimulated emission of radiation. Ablation bedeutet Materialabtrag durch starke Wärmezufuhr (ablation stammt aus dem Lateinischen). Ein Laser ist also ein Lichtverstärker durch stimulierte Strahlungsfreisetzung. Laserlicht ist monochromatisch und kohärent, es kann im IR- und UV/VIS-Spektralbereich erzeugt werden.

### 2.2.5.1 Historisches

Bereits 1917 legte Albert Einstein die Grundlagen für die spätere Entwicklung des Lasers mit der Entdeckung der spontanen und stimulierten Emission nach der Absorption. Am 26. Mai 1960 wurde von Theodore Maiman der erste Laser gebaut, ein Rubin-Laser. Im selben Jahr wurde der erste Gaslaser entwickelt, gefolgt vom Farbstofflaser und Halbleiterlaser. Der Halbleiterlaser findet beispielsweise in CD-Spielern Anwendung. [48] Laser finden heute u. a. in vielen Bereichen der Industrie, Kommunikation und Wissenschaft Anwendung. In dieser Arbeit wird der Laser dazu verwendet eine bestimmte Menge an Substanz zu ablatieren. 1985 benutzte Gray [27] dann einen Rubin-Laser als Probeneinführungssystem für ein ICP-MS.

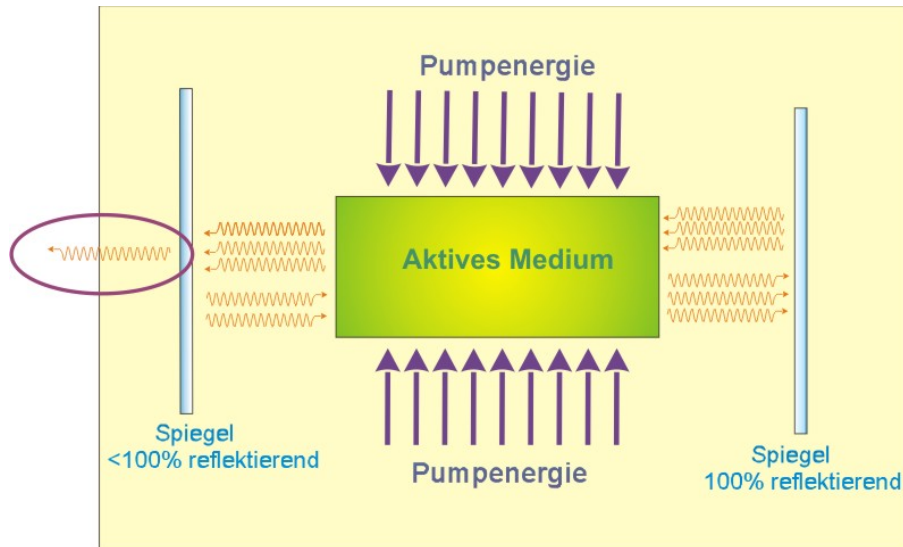
### 2.2.5.2 Laserstrahlung

In Abbildung 2.4 ist die Absorption eines Photons und die spontane und stimulierte Emission zu sehen. Elektronen befinden sich im Normalzustand auf dem energieärmsten Niveau, dem Grundzustand. Durch Absorption eines Photons (Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie) kann ein Elektron Energie aufnehmen und auf ein energiereicheres Niveau übergehen, dem sogenannten Pumpniveau. Vom Pumpniveau fällt das Elektron dann schnell auf Energieniveau 2 (Laserniveau) von wo aus es nach einer bestimmten Verweildauer auf Energieniveau 1 zurückfällt. Von Energieniveau 1 geht es dann sehr schnell wieder in den Grundzustand über. Bei der spontanen Emission wird die Energiedifferenz zwischen Energieniveau 2 und 1 als Photon wieder freigesetzt. Bei der stimulierten Emission erfolgt der Übergang von Energieniveau 2 auf 1 nicht mehr spontan, sondern wird durch ein weiteres Photon passender Energie induziert. Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird dabei auch die Energie des zweiten Photons wieder freigesetzt. Die Wellen der zwei Photonen werden zeitgleich ausgesendet und sind phasengleich, sie besitzen dieselbe Wellenlänge und bewegen sich parallel in dieselbe Richtung.



**Abbildung 2.4:** Absorption (links), spontane (rechts oben) und stimulierte Emission (rechts unten) bei einem Vier-Niveau-System. Bei der stimulierten Emission des Lasers werden Photonen frei, die sich in allen Eigenschaften gleichen. (Quelle: [48])

Ein Photon wird ausgesendet, wenn ein anderes Photon passender Energie ein Elektron zur Emission stimuliert. Trifft ein Photon auf ein Atom, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es ein Elektron in ein höheres Energieniveau versetzt allerdings genauso groß wie dass es ein Elektron zur Emission stimuliert. Soll nun für den Laser möglichst viel Strahlung ausgesendet werden müssen sich mehr Elektronen in höheren Energieniveaus befinden als in niedrigen. Mit Hilfe einer Blitzlampe wird im Kern eines Lasers, dem sogenannten „aktiven Medium“, von außen Energie zugeführt (Pumpenergie). Diese Energie regt die Elektronen dazu an in ein energetisch höheres Niveau zu gelangen, wodurch eine Besetzungsinversion entsteht. Zunächst tritt spontane Emission auf. Daraufhin werden die aus dem „aktiven Medium“ ausgesendeten, spontan emittierten Photonen an Spiegeln (optischer Resonator) reflektiert und an das „aktive Medium“ zurückgeschickt. Durch die bereits emittierten Photonen werden dort weitere Photonen zur Emission stimuliert. Durch das ständige Hin- und Herlaufen der Photonen zwischen den Spiegeln wird im „aktiven Medium“ stets Licht stimuliert ausgesendet. Einer der Spiegel reflektiert weniger als 100%, dort kann also ein Teil der Strahlung austreten, welche zur weiteren Verwendung bereit steht. Abbildung 2.5 verdeutlicht dies. Dadurch entsteht eine Strahlungskaskade mit kohärenter Strahlung. Die Laserstrahlung ist daher das Resultat der stimulierten Emission.



**Abbildung 2.5:** Durch Pumpenergie erzeugte und durch Spiegel reflektierte kohärente Photonen, welche phasengleich sind und die gleiche Wellenlänge besitzen. (Quelle: [48])

### 2.2.5.3 Güteschaltung (Q-Switching)

Der Laser wird zur Verstärkung der Energiedichte gütegeschaltet (Q-Switching), wodurch Pulsdauern von etwa 10ns erreicht werden. Bestünde das Lasersystem nur aus aktivem Medium und Resonator, wäre die erhaltene Energiedichte niedrig, die Pulsdauer würde der des Blitzlichtes entsprechen (ca.  $200\mu\text{s}$ ). Durch permanentes Pumpen ist es mittels der Güteschaltung möglich die Besetzungsinversion und damit den Laser-Prozess aufrechtzuerhalten. Dabei wird die Emissionsenergie des Lasers erst gespeichert und beim Überschreiten einer bestimmten Energiedichte als kurzer, intensiver Laserpuls wieder abgegeben.

### 2.2.5.4 Nd-YAG-Laser

Der in dieser Arbeit verwendete Laser ist ein Nd-YAG-Laser (4-Niveau-System) mit einer Wellenlänge von 1064nm. Als Matrix dient ein Yttrium-Aluminium-Granat  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Diese Matrix wird standardmäßig als Stab eingesetzt und enthält 0,5-2,0 m%  $\text{Nd}^{3+}$ . Befindet sich das  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion in einer Festkörpermatrix, so kann zwischen den Energieniveaus dieses Ions ein Laserprozess ausgelöst werden. Mit entsprechenden Kristallen kann die Frequenz des  $\text{Nd}^{3+}$ -YAG-Lasers erhöht werden, sodass Wellenlängen von 532, 355, oder 266nm erreicht werden können.

Russo zeigte, dass auch Wellenlängen mit noch höheren Frequenzen beim Nd-YAG-Laser erreicht werden können (213nm und 157nm) [49].

### 2.2.5.5 Laserablationssystem

Laserablationsgeräte dienen als Probeneinführungssysteme für die ICP-MS oder die ICP-OES zur Feststoffanalyse und werden heutzutage als solche kommerziell genutzt. Z. B. findet die LA-ICP-MS in der Geologie, Archäologie, Biologie, oder Stahlindustrie Anwendung. Der Übersichtsartikel von Günther et al. [50] listet viele Anwendungen genauer auf. Bei der Laserablation wird vom Laser ein Laserstrahl spezifischer Wellenlänge erzeugt und durch Spiegelsysteme auf eine zu ablatierende Probe geleitet. Die daraufhin ablatierte Probe wird mittels eines Transportgases über ein Probeneinführungssystem dem ICP-MS zugeführt (Genaue Beschreibung s. Kap. 3.2.3).

### 2.2.5.6 Vor- und Nachteile LA-ICP-MS

Die Vorteile der LA-ICP-MS sind vor allem die reduzierte Kontaminationsgefahr und der Wegfall einer aufwendigen Probenvorbereitung, wie sie z.B. für die Durchführung eines SD-Vollaufschlusses nötig ist. Außerdem sind die erreichbaren räumlichen Auflösungen um ein vielfaches höher, als sie für die klassische Lösungsanalytik möglich sind. Dies macht die LA-ICP-MS besonders für Proben interessant, die auf kleinstem Raum variierende Elementgehalte besitzen und somit unterschiedlichste Elementsignaturen bei schwer aufschließbarem Material liefern.

Die Nachteile der LA-ICP-MS sind u. a., dass nur eine geringe Menge an Probe ablatiert wird und ins Plasma gelangt. Durch die geringe Menge an ablatierter Probe werden die vom Laser getroffenen Partikel teilweise starke Unterschiede in ihrer Größenordnung besitzen, da die zu analysierenden Sedimentstücke nicht homogen sind. Des Weiteren ist die LA-ICP-MS von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig. Nur eine ideal glatte und zum Objektträger parallel laufende Oberfläche gewährleistet keine Fehler durch Fokussierungsungenauigkeiten.

## 2.3 ICP-Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die Grundlagen für die spätere Entwicklung der ICP-OES-Geräte legten Fassel [51] und Greenfield [52]. Das erste kommerzielle ICP-OES-Gerät wurde 1975 vorgestellt und seit ca. 1985 wird es kommerziell eingesetzt, vor allem weil sie eine schnelle Multielementanalyse von ca. 70 Elementen mit einem großen Arbeitsbereich von bis zu sechs Größenordnungen ermöglicht. Sie findet besonders in der Umweltanalytik weite Verbreitung und wird in den

deutschen Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung verwendet. Anders als die ICP-MS ist die ICP-OES weniger durch matrixhaltige Proben in ihrer Analysefähigkeit limitiert. Der Grund dafür ist, dass keine Kondenatoren vorhanden sind, die verstopft oder verschliffen werden können. Des Weiteren existiert kein Vakuumsystem. Mit der ICP-OES werden Elemente höherer Konzentration (1000 mg/L bis 0,01 mg/L) gemessen, weshalb oft auch zeitaufwendige Verdünnungsschritte entfallen und daher der Analysendurchsatz gesteigert wird. Die Messungen der ICP-OES benötigen weniger Zeit, da weniger Probe nötig ist. Allerdings ist sie deutlich linienreicher als die einzelnen Isotope der ICP-MS.

### **2.3.1 Prinzip**

Das Prinzip beruht auf einer Anregung der Atome und Ionen im Plasma. Jedes zu analysierende Element emittiert Licht, bei einer oder mehreren spezifischen Wellenlängen, welches durch eine Optik spektral zerlegt wird. Dabei werden die spezifischen Wellenlängen zur Identifikation der Elemente benutzt. Die Intensität der emittierten Strahlung ist proportional der Anzahl freier Atome und Ionen, deren Elektronen sich in einem angeregten Zustand befinden.

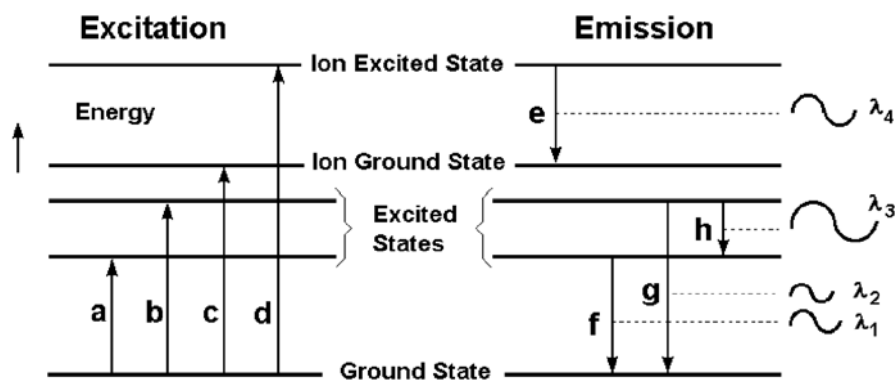
Das Prinzip des ICP und der Probenzuführung wurde bereits in Kap. 2.2.1.1 und 2.2.2 erklärt, daher wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

### **2.3.2 Funktionsweise**

Auch bei der ICP-OES gelangt die zu untersuchende, flüssige Probe zunächst mittels einer peristaltischen Pumpe zum Zerstäuber, wo sie in kleine Tröpfchen zerstäubt wird und große Tröpfchen abgetrennt werden. Über eine Sprühkammer und den Zerstäuber wird das entstandene Probenaerosol in das Plasma eingetragen, wo die Energie des Plasmas in mehreren Stufen auf die Probe übertragen wird. Das Plasma besitzt unterschiedliche Temperaturzonen von 6000K über 6500K bis hin zu 10000K (s. Abbildung 2.2). In der ersten Stufe wird das Probenaerosol getrocknet. Der verbleibende Feststoff schmilzt und verdampft dann. Anschließend werden die Moleküle des entstandenen Gases zu Atomen dissoziiert. Ist die Energiezufuhr groß genug können Elektronen durch Kollisionen mit freien Elektronen im Plasma aus der Elektronenhülle der Atome herausgerissen werden. Bei den vorherrschenden Temperaturen im Plasma liegen die Metalle in der Regel als Ionen vor, Nichtmetalle und Metalloide sind dagegen nur zum Teil ionisiert. Die mittlere

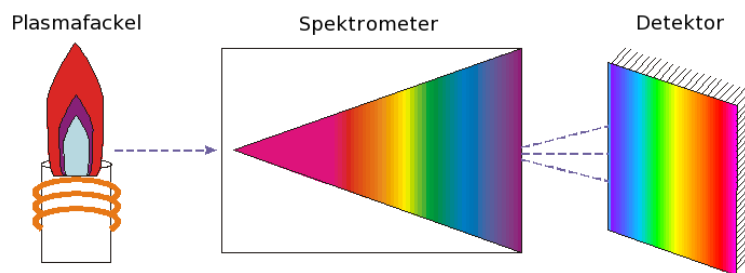
Energie eines Argon-Ions beträgt 15,76 eV, die Ionisierungsenergie vieler Metalle liegt bei 7 bis 8 eV. Durch Stoß eines Argon-Ions mit einem anderen Atom wird die Energie im Plasma übertragen.

Durch die überschüssige Energie wird ein äußeres Elektron auf ein energetisch höheres Niveau angeregt, von wo aus es schon nach  $10^{-8}$  s wieder auf ein energetisch niedrigeres Niveau fällt. Dabei wird die aufgenommene Energie als elektromagnetische Strahlung wieder abgestrahlt. Da die Emission aus dem angeregten Zustand erfolgt gibt es mehrere mögliche „Startpunkte“ und „Zwischenaufhaltungspunkte“ des Elektrons, weshalb die ICP-OES sehr linienreich ist (s. Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Links: Anregung von Elektronen aus dem Grundzustand. Die Anregungsenergie nimmt von a nach d zu. Bei a und b reicht sie nicht aus, um das Atom zu ionisieren. c wird in den Ionengrundzustand angeregt, d sogar in den angeregten Ionenzustand. Rechts: Emission aus unterschiedlichen Anregungszuständen, wobei e eine Ionenemission ist, f, g und h sind Atomemissionen. Die aufgenommene Energie wird als elektromagnetische Strahlung wieder frei (Quelle: [53]).

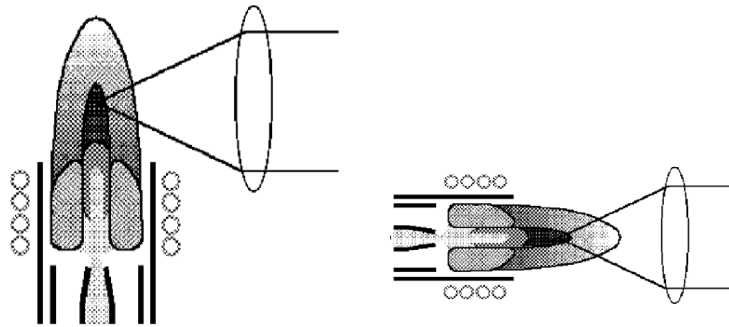
Die übergangsspezifische, emittierte Strahlung wird daraufhin mittels eines Dispersions-elementes (Gitter und/oder Prisma) spektral zerlegt und anschließend auf einem strahlungsempfindlichen Detektor ausgewertet. Abbildung 2.7 zeigt die vereinfachte schematische Darstellung eines ICP-OES-Gerätes.



**Abbildung 2.7:** Vereinfachte schematische Darstellung eines ICP-OES-Gerätes links: Plasma; mitte: Spektrometer; rechts: Detektor

### 2.3.3 Plasmabeobachtung

Die in der Plasmafackel angeregten Atome und Ionen können aus zwei geometrischen Richtungen (aus der Sicht des Spektrometers) beobachtet werden, radial oder axial. Bei dem hier verwendeten Gerät existiert eine Umschaltung zwischen beiden Beobachtungsrichtungen. In Abbildung 2.8 sind die beiden Beobachtungen auf das Plasma zu sehen.



*Abbildung 2.8: Plasmabeobachtung; links: Radiale Beobachtung; rechts: Axiale Beobachtung [53]*

#### 2.3.3.1 Radiale Beobachtung

Die radiale Beobachtung auf das Plasma, bei der das Plasma vertikal steht, ist technisch am einfachsten darzustellen. Deshalb wurden bis Mitte der 1990'er Jahre alle ICP-OES-Geräte so gebaut, dass das Plasma radial beobachtet wird. Bei dieser Betrachtung kann eine bestimmte Beobachtungshöhe über der Spulenoberkante selektiert werden und es wird daher nur eine Temperaturzone im Plasma betrachtet. Der kleine Winkelabschnitt des Lichtes, der dabei genutzt wird, nimmt seinen Weg radial zur Rotationsachse des Plasmas in Richtung Optik. Bei neueren Emissionsspektrometern, welche radiale und axiale Beobachtung zulassen, existiert die radiale Beobachtung auch bei horizontal angebrachten Plasmen.

#### 2.3.3.2 Axiale Beobachtung

Axiale Beobachtung bedeutet, dass mit dem Spektrometer in den Analytkanal und damit der Rotationsachse des Plasmas entlang geschaut wird. Sie findet durchweg bei horizontal angebrachten Plasmen Anwendung [54]. Bei dieser Betrachtung wird eine größere Fläche mit unterschiedlichen Temperaturzonen im Plasma beobachtet. Die technischen und analytischen Probleme dieser Betrachtungsweise waren bei den ersten ICP-OES-Geräten jahrelang so groß, dass die axiale Beobachtung lange Zeit keine Anwendung fand [55]. Das Spektrometer mit axialer Beobachtung wurde 1994 kommerziell eingeführt.

### 2.3.3.3 Vor- und Nachteile der radialen und axialen Beobachtung

#### Radiale Beobachtung

Aufgrund der ausgewählten Beobachtungshöhe kann man sich auf einen bestimmten Bereich des Analytkanals beschränken. Man kann den Bereich so wählen, dass die Anregung einer bestimmten Analysenwellenlänge eine optimale Temperatur besitzt. Es können also, je nach analytischen Erfordernissen, unterschiedliche Bereiche (auch während einer Messreihe) beobachtet werden.

#### Axiale Beobachtung

Diese Betrachtung führt zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit und damit auch der Nachweisgrenzen um ca. eine Größenordnung [56], aufgrund der Verlängerung der optischen Wegstrecke und damit gestiegenem Signal/Untergrund-Verhältnis. Der lineare Arbeitsbereich wird dabei nach unten geschoben [57].

Die Nachteile sind eine Einschränkung des dynamischen Bereiches, vermehrtes Auftreten spektraler Störungen und eine Zunahme von Matrixeffekten [58]. Es treten außerdem mehr Anregungsstörungen als bei radialer Beobachtung auf [59] (besonders bei leicht anregbaren Übergängen) und sind prinzipiell nicht zu verhindern. Ist die Beeinträchtigung durch Störungen höher als der Gewinn an Empfindlichkeit, so ist die radiale Beobachtung vorzuziehen. Durch Geräte mit einer Umschaltung beider Beobachtungen können die Ergebnisse daher z. T. deutlich verbessert werden.

### 2.3.4 Detektor

In der ICP-OES kommen verschiedene Detektoren zum Einsatz. Der Detektor des hier verwendeten Gerätes (IRIS-Interprid Duo, Fa. ThermoScientific) ist ein Charge-Injection-Device (CID)-Detektor. Der CID adressiert die Ladungen durch eine Kombination von Spalten und Zeilen. Die Ladungen werden von einem Vorverstärker gemessen und die Auslese wiederholt, woraufhin die Zunahme der Ladungen vom CID registriert werden. Auf diese Weise wird der Auslesefehler durch eine Mittelung vieler Messungen reduziert. Um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen wird die Auslese solange wiederholt bis die Ladungskapazität fast ausgeschöpft ist. Da Ladungen verloren gehen würden wenn die Ladungskapazität vollständig ausgeschöpft wird muss die Messung rechtzeitig beendet werden. Deshalb wird ein Schwellenwert von ca. 80% für die Ladungskapazität festgelegt.



Die Intensität [Counts pro Sekunde: c/s oder cps] ergibt sich aus dem Quotienten von Ladung [Elektronen = Counts] und Zeit [s].

### **2.3.5 Probeneinführungssystem**

Die Probeneinführungssysteme sind die gleichen wie bei der ICP-MS. Das hier verwendete Probeneinführungssystem besteht aus einem konzentrischen Zerstäuber und einer nachgeschalteten Zyklonsprühkammer. Es dient dazu, eine optimale Probenmenge der Plasmafackel zuzuführen. Ist die Probenmenge zu gering, so kann das Plasma destabilisiert werden und schließlich erlöschen. Ist die Probenmenge zu groß, so kann das Plasma ebenfalls erlöschen, weil die zugeführte Energie nicht ausreicht, um die Probe zu trocknen und die Elektronen anzuregen.

#### **2.3.5.1 Zyklonsprühkammer mit konzentrischem Zerstäuber**

Der konzentrische Zerstäuber besteht aus einer Kapillare für die Probenzufuhr, welche konzentrisch in einem Rohr für die Gaszufuhr angebracht ist. An der Stelle wo die Probenflüssigkeit in den Zerstäuber gesaugt wird expandiert das Zerstäubergas und zerstäubt somit die Probe in ein Aerosol. Der konzentrische Zerstäuber ist ein selbstansaugender Zerstäuber, welcher Luft zieht, wenn sich der Ansaugschlauch für die Probe nicht in einer Lösung befindet. Zu viel eingetragene Luft in das Plasma kann dieses destabilisieren bzw. löschen. Die größten Probleme der Zerstäuber sind Verstopfungen der Düsen [60]. Die typische Zufuhr rate liegt bei 1 mL/min

Die Hauptaufgabe der Zerstäuber kammer besteht darin größere Tröpfchen zu entfernen, da diese das Plasma destabilisieren würden. Die vom Zerstäubergasstrom getragenen Aerosoltröpfchen werden umgelenkt. Während die kleinen Tröpfchen dem Zerstäubergasstrom folgen, folgen die größeren Tröpfchen dem Trägheitsmoment, fliegen geradeaus weiter und werden an der Wand der Zerstäuber kammer abgeschieden. Es gelangen nur Tröpfchen unterhalb eines kritischen Durchmessers in das Plasma [61]. Die Zyklonsprühkammer nutzt zum Trennen der Aerosoltröpfchen die Zentrifugalkräfte eines Zyklonabscheiders. Der Zerstäuber wird in die Zyklonkammer schräg eingesteckt, sodass die zerstäubte Flüssigkeit mit dem Trägergas tangential einströmt. Durch Kombination von konzentrischem Zerstäuber und Zerstäuber kammer gelangen nur ca 1-2% der eingesetzten Lösung in das Plasma [62].

### 2.3.6 Interferenzen in der ICP-OES

Bei der ICP-OES wird ebenfalls zwischen spektralen und nicht-spektralen Störungen unterschieden. Spektrale Störungen sind additiv und nicht-spektrale Störungen zeichnen sich durch eine unterschiedliche Steigung der Kalibrierfunktion aus (Empfindlichkeit). Nicht-spektrale Störungen erkennt man, indem man eine Probenlösung verdünnt, diese misst und das Ergebnis mit der unverdünnten, gemessenen Probe vergleicht. Weicht die Wiederfindungsrate der unverdünnten Lösung deutlich von 100% ab, so liegen nicht-spektrale Störungen vor.

Spektrale Störungen treten auf, wenn die Emissionslinien der Analytionen bzw der Analytate von anderen Emissionslinien überlagert werden oder derart dicht beieinander liegen, dass sie vom Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden können. Chrom kann z.B. in Gegenwart hoher Platinkonzentrationen nicht auf der Wellenlänge 267,716 nm bestimmt werden, da das vorhandene Platin als Chrom identifiziert werden würde. Sie können minimiert werden, indem nach Möglichkeit die Auflösung verbessert, die Störung durch Matrixanpassung maskiert, die Störgröße mit Hilfe der Messung auf einer ungestörten Wellenlänge des Interferenten ermittelt, oder eine Korrekturrechnung durchgeführt wird.

Nicht-spektrale Störungen entstehen durch Veränderungen des Probentransportes (z. B. unregelmäßiger, bzw geringerer Transport durch die peristaltische Schlauchpumpe), durch Veränderungen der Zerstäubungseigenschaften, durch Veränderungen der Zerstäuberkammer-Aerodynamik oder durch Veränderungen der Anregungsbedingungen im Plasma. Dadurch werden die nicht-spektralen Störungen durch Änderung der physikalischen Eigenschaften der Probe (Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung), des Masseneintrags in das Plasma, oder durch die Änderung der Elektronenzahl im Plasma bewirkt [63]. Die Anregungsstörungen können z. T. durch eine höhere Leistung verringert werden. Nicht-spektrale Störungen können z. B. durch Matrixanpassung, Zuführung eines internen Standards oder Analytadditions-Kalibrierung korrigiert werden.

# Kapitel 3

## Experimenteller Teil

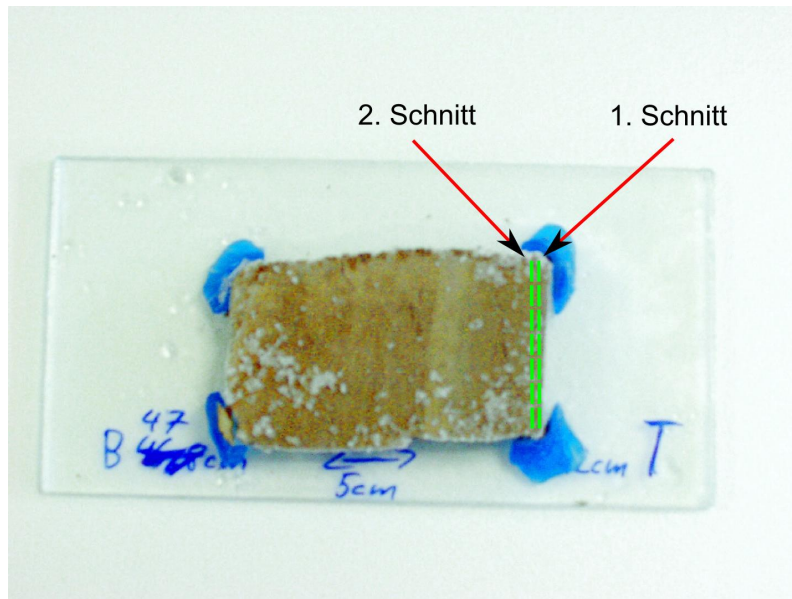
### 3.1 Säure-Druck-Vollaufschlussverfahren

Pro Aufschlussserie können 24 Proben gleichzeitig aufgeschlossen werden. Dabei wurden je 20 Proben (insgesamt 240), zwei Blanks und zwei NIST2702-Marine-Referenzstandards in zwölf Aufschlussserien aufgeschlossen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate werden pro Aufschlussserie zertifizierte Standards mitaufgeschlossen. In einer dreizehnten Aufschlussserie wurden außerdem zwölf nicht-zertifizierte GeoB\_0\_160-Standards aufgeschlossen. Der GeoB\_0\_160-Standard stammt aus dem gleichen Sediment, welches in dieser Arbeit analysiert wurde. Er wurde aus einer Sedimenttiefe bis 160 cm hergestellt. Die Blanks dienen dazu, wie im theoretischen Teil (Kap. 2.1.4) beschrieben, die Elementverunreinigungen in den verwendeten Säuren zu bestimmen, um sie bei der Auswertung zu berücksichtigen.

#### 3.1.1 Probenvorbereitung

Die Sedimentteilstücke werden in einer Tiefkühlkammer bei  $-25^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der gesamte Sedimentkern ist 5,32 m lang, die gelagerten Teilstücke besitzen eine Länge von ungefähr 25 cm. Zur Probenvorbereitung werden diese Teilstücke mit einem Keramikmesser in ca. 5 cm lange Bruchstücke zerlegt. Ein 5 cm langes Bruchstück wird dann zumeist millimeterweise, teilweise auch in 2 mm Abständen, mit einem Keramikmesser geschnitten. Beim Schneiden muss schnell gearbeitet werden, da die tiefgefrorenen Sedimentbruchstücke sehr schnell auftauen und mit der Zeit immer schlechter zu handhaben sind. Die beste Konsistenz zum Schneiden besitzen sie, wenn sie aufgetaut sind, aber nicht mehr im aufgetautem Eis „schwimmen“. Sind sie soweit aufgetaut, dass sie „schwimmen“, sollte so lange gewartet

werden, bis sich das Wasser abgesetzt hat und die Probe weniger matschig ist.



*Abbildung 3.1: Zwei Schnitte durch ein Sedimentstück zur Veranschaulichung*

Die einzelnen Proben werden daraufhin in kleine 12mL-Plastikbehälter überführt, welche etikettiert und mit der jeweiligen Probentiefe beschriftet werden. Zur Abdeckung der Plastikbehälter dienen fusselreie KimWipe-Tücher, welche mit Gummibändern befestigt werden. Für einen Aufschluss müssen die Proben trocken und homogen sein. Hierzu kommen die Proben in den präparierten Plastikbehältern zunächst in eine Gefriertrocknungsanlage (Modell: Christ Alpha I-5), wo sie über Nacht getrocknet werden. Hinterher wird jede einzelne, trockene Probe feinst gemörsert, bis sie homogen ist. Bis zur weiteren Verarbeitung werden die Proben in den Plastikbehältern aufbewahrt.

### 3.1.2 Probenaufschluss

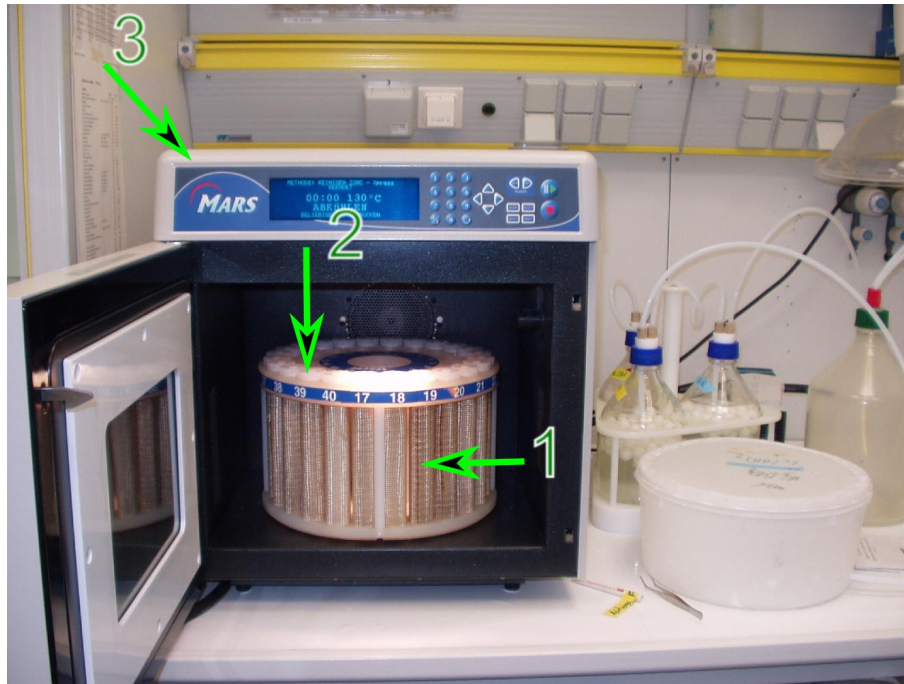
Die präparierten Proben in den Plastikbehältern werden mittels eines kleinen Löffelspatels auf ein halbes Stück Wägebepapier eingewogen. Die Einwaage beträgt immer  $50 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ . Mit der Präzisionsmikrowaage Mettler AT 250 ist es möglich bis in den  $\mu\text{g}$ -Bereich einzuwiegen. Damit die Überführung der Probe in das Teflonaufschlussgefäß (im folgendem nur noch Aufschlussgefäß, bzw. Aufschlussgefäße genannt) ohne große Verluste erfolgen kann, wird das halbe Wägebepapier vor der Einwaage mittig einmal leicht gefaltet. Nach der Überführung der Probe wird das Wägebepapier noch einmal ohne Probe vermessen. Sowohl eingewogene Menge an Probe als auch das Gewicht des Wägebepapiers nach der Überführung und der Probenname werden auf einem Arbeitsblatt notiert. Dies wird ge-

macht, um mögliche Probenrückstände auf dem Wägebapier zu erfassen und in der Auswertung zu berücksichtigen.

Es stehen insgesamt 24 Aufschlussgefäße zur Verfügung, dabei werden pro Aufschlussreihe jeweils vier Aufschlussgefäße nicht mit Probe versehen (zwei Blanks und zwei Referenzstandards). Als Referenzstandard wird der Marine NIST2702-Standard mit zertifizierten Elementgehalten verwendet, welcher ebenfalls mit  $50 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$  eingewogen wird. Der Referenzstandard dient zur Überprüfung der Wiederfindungsrate der Elemente nach einem SD-Vollaufschluss.

Anschließend werden die Proben unter dem Abzug mit verschiedenen Säuren versetzt. Dazu wird in jedes Aufschlussgefäß mittels sauberer Eppendorf-Pipetten 3 mL 65%  $\text{HNO}_3$ , 2 mL 30%  $\text{HCl}$  und 0,5 mL 40%  $\text{HF}$  pipettiert. Die Säuren sind von der Firma Merck und vom Reinheitsgrad suprapur (höchster Reinheitsgrad, für die meisten Elemente  $\leq 1 \mu\text{g/L}$ ). Die möglichen Elementkontaminationen können unter [64] [65] und [66] nachgelesen werden. Für Arbeiten mit Flusssäure muss eine spezielle Schutzausrüstung getragen werden, welche aus Gesichtsschutz (Schutzhelm),  $\text{HF}$ -Gummischürze und  $\text{HF}$ -Schutzhandschuhen besteht. Über die  $\text{HF}$ -Schutzhandschuhe (welche Drei-Polymer-Schutzhandschuhe sind: Mix aus Naturlatex, Neopren und Nitril) werden Latex-Schutzhandschuhe getragen, welche Schutz vor  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  bieten.

Der Druckaufschluss besteht aus vier Arbeitsschritten. In Abbildung 3.2 ist die „Mikrowelle“ im Druckaufschluss-, Nachbearbeitungs-, sowie Reinigungsmodus dargestellt.



**Abbildung 3.2:** Modell der benutzten „Mikrowelle“ für einen SD-Vollaufschluss des Typs MarsXpress der Firma CEM GmbH im Druckaufschluss-, Nachbearbeitungs-, Reinigungsmodus. 1: Rondell mit Teflonaufschlussgefäßen; 2: Schraubverschluss mit flexiblem Stopfen als Überdruckventil; 3: „Mikrowelle“

#### Erste Stufe: Druckaufschluss

Die erste Stufe, der Druckaufschluss ist der wesentliche Faktor eines SD-Vollaufschlusses. Nach der Zugabe der Säuren werden die Aufschlussgefäße mit einem Teflonstopfen, welcher als flexibles Überdruckventil dient, und einem Schraubverschluss verschlossen, wodurch ein druckresistentes System geschaffen wird, aus dem die Säuren nicht entweichen können. Die Aufschlussgefäße werden in ein Rondell überführt und das Rondell in die „Mikrowelle“ des Typs MarsXpress der Firma CEM GmbH gestellt. Daraufhin wird das Mikrowellenprogramm für den Druckaufschluss gestartet. Es werden Temperaturen bis 230°C erreicht, welche einen Vollaufschluss erst ermöglichen.

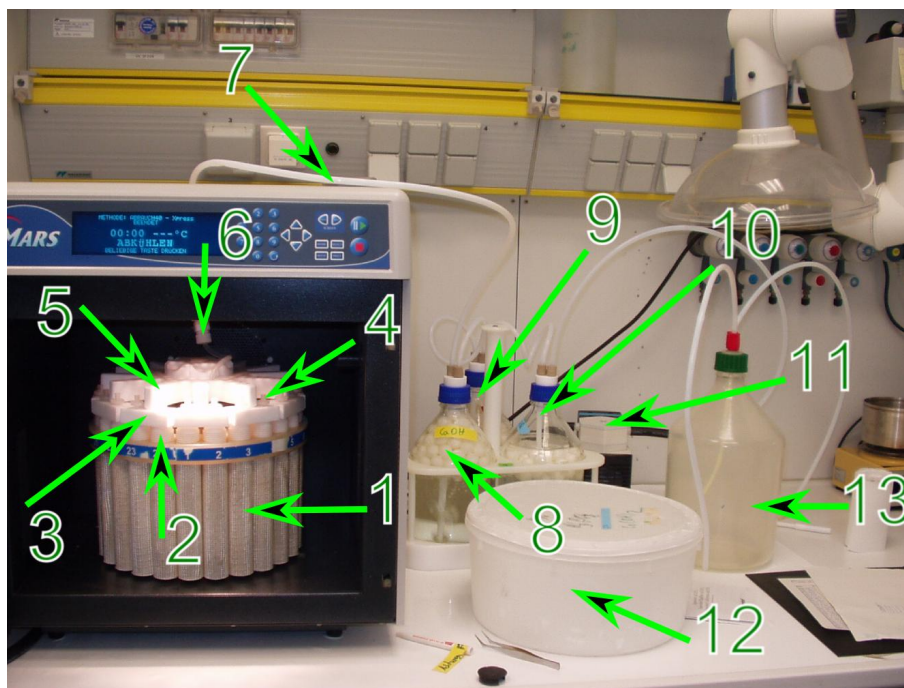
Die verwendeten Mikrowellenprogramme sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Dabei ist aber zu beachten, dass die Proben nach den jeweils verwendeten Programmen zusätzlich noch eine Abkühlzeit von 20 Minuten benötigen.

#### Zweite Stufe: Abrauchen

Ist der Druckaufschluss vollständig beendet müssen die Säuren abgeraucht werden, sodass am Ende dieser Stufe nur ein Tropfen Flüssigkeit im Teflon-Aufschlussgefäß übrig bleibt.

Dies ist zum einen notwendig, damit die Probenmatrix der fertigen Lösungen nicht aus einem starken Säuregemisch besteht und zum anderen, dass die Gefahr mit den Säuren im weiteren Arbeiten mit den Lösungen minimiert wird.

Abbildung 3.3 zeigt die benutzte „Mikrowelle“ im Abrauchmodus.



**Abbildung 3.3:** Modell der benutzten „Mikrowelle“ im Abrauchmodus. 1: Rondell mit Teflonaufschlussgefäßen; 2: Teflonaufschlussgefäße; 3: Abrauchverschluss für je zwei Aufschlussgefäße; 4: Filter; 5: Spinne; 6: Verbindungsstück zwischen Spinne und Schlauchverbindungen; 7: Schlauchsystem; 8: gesättigte CaOH-Lsg; 9: 1M-NaOH-Lsg; 10: Milli-Q-Wasser; 11: Vakuumpumpe; 12: CaOH-Lsg; 13: Auffangflasche für CaOH-Lsg

Für das Abrauchen werden die Aufschlussgefäße in das Abrauchrondell (1) gestellt. Auf je zwei Gefäße (2) kommt ein Abrauchverschluss (3), auf je ein Abrauchverschluss zwei Filter (4) (für jedes Aufschlussgefäß ein Filter). Die Abrauchverschlüsse werden daraufhin mit der Spinne (5) verbunden und die Spinne mittels eines Schraubverschlusses festgedreht. Hinterher wird das vollständig präparierte Abrauchrondell in die „Mikrowelle“ gestellt, mit einem Schlauch (6)(7) verbunden, die Pumpe gestartet (11) und das Abrauchprogramm gestartet. Bevor das Abrauchprogramm gestartet werden kann muss man sich vergewissern, dass die Pumpe richtig funktioniert (Bläschenbildung und blubbern in den Waschflaschen (8-10)) und dass das Abrauchrondell nicht hakt. Dazu lässt man das Abrauchrondell in der „Mikrowelle“ eine kurz Zeit rotieren und überprüft, ob es sich einwandfrei drehen lässt. Für das Überführen der Aufschlussgefäße in das Abrauchrondell muss ebenfalls unbedingt

die HF-Schutzausrüstung getragen werden.

Das Absaugsystem besteht aus drei Waschflaschen (diese enthalten gesättigte CaOH-Lsg (8), 1M-NaOH-Lsg (9), Milli-Q-Wasser (10)), einer Vakuumpumpe (11) und der Teflon-Absaugereinheit. Die Säuren werden im Abrauchmodus schonend eingedampft, gelangen mittels der Vakuumpumpe (11) über die Abrauchverschlüsse (3) durch die Spinne (5) und über das Verbindungsstück zwischen Spinne und Schlauchsystem (7) zu den Waschflaschen (8-10), wo sie neutralisiert werden. In der CaOH-Waschflasche (8) wird HF mit CaOH zu  $\text{CaF}_2$  umgewandelt. Da Fluorwasserstoffsäure mit Glas Siliziumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) bildet, muss die CaOH-Lsg regelmäßig erneuert werden, da sonst das Glas dünner wird und schließlich implodiert.

#### Dritte Stufe: Nachbearbeiten

Ist das Abrauchen vollständig (nur ein kleiner Tropfen in Aufschlussgefäße) werden die Spinne und die Abrauchverschlüsse entfernt, die Aufschlussgefäße wieder in das Rondell für den Druckaufschluss gestellt und jeweils 5 mL 1M- $\text{HNO}_3$ , welche ebenfalls vom Reinheitsgrad suprapur ist, in jedes Aufschlussgefäß pipettiert. Durch Zugabe einer 1-M- $\text{HNO}_3$  werden beim Nachbearbeiten, durch das Abrauchen entstandene, Fluoride wieder gelöst. Das Rondell wird wieder in die Mikrowelle gestellt und das Nachbearbeitungsprogramm gestartet.

Ist das Nachbearbeitungsprogramm beendet, werden die fertigen Proben in 50 mL-suprasaubere-Polyethylen (PE)-Messkolben überführt. Um die Messkolben suprasauber zu bekommen müssen diese vorher einen speziellen Waschvorgang unterzogen worden sein. Dazu werden die Messkolben zunächst in ein Mucosolbad getaucht, wo sie mind. einen Tag verweilen, um mögliche Fettrückstände zu entfernen. Am nächsten Tag werden die Kolben mit 18.2 MΩ  $\text{H}_2\text{O}$  (Milli-Q-Wasser) gespült und hinterher in ein 3%  $\text{HNO}_3$ -Bad getaucht in dem sie ebenfalls mind. einen Tag verweilen. Sie werden vor der nächsten Benutzung wieder gründlich mit Milli-Q-Wasser gespült.



#### Vierte Stufe: Reinigung

Die Reinigung mit konz.  $\text{HNO}_3$  dient dazu die Teflontöpfe von möglichen Probenrückständen zu reinigen. Zur Reinigung der Aufschlussgefäße werden diese mit 3 mL 65%  $\text{HNO}_3$  (zur Reinigung genügt p.a.-Säure, da diese wesentlich günstiger ist, Reinheitsgrad kann unter [67] nachgelesen werden.) versetzt, das Rondell in die „Mikrowelle“ gestellt und das Reinigungsprogramm gestartet. Die verwendeten Materialien (Aufschlussgefäße, Stopfen, Schraubverschlüsse, Abrauchverschlüsse) werden am Ende eines Aufschlussstages gründlich mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Spinne wird in das  $\text{CaOH}$ -Becken (12) gelegt und mit einem Schlauch verbunden welcher zur  $\text{CaOH}$ -Auffangflasche (13) führt. Die  $\text{CaOH}$ -Auffangflasche wird mittels einer weiteren Schlauchverbindung mit der Pumpe verbunden. Auf diese Weise wird beim Starten der Pumpe die  $\text{CaOH}$ -Lösung durch die Spinne gesaugt und gelangt in die Auffangflasche (s. Abbildung 3.3). Somit wird die Spinne von eventuellen Rückständen an Flußsäure bereinigt.

#### **3.1.3 Weitere Probenaufbereitung**

Zur weiteren Aufbearbeitung wird in jeden Messkolben 0,5 mL eines internen Standards hinzu pipettiert. Als interner Standard dient der Rh-Arbeitsstandard (Konz: 1 mg/L) (s. Kap. 2.2.3), da Rh als Element in Sedimenten kaum vorhanden ist. Die finale Rh-Konzentration in den Proben beträgt dann 10  $\mu\text{g/L}$ . Es wird außerdem noch 1 mL 65%  $\text{HNO}_3$  (suprapur) hinzugegeben. Dies hat den Zweck, dass die Elemente während der weiteren Analyse mittels ICP-MS und ICP-OES nicht an den Gefäßwänden haften bleiben. Die Messkolben werden dann noch mit Milli-Q-Wasser bis zur 50 mL-Marke aufgefüllt, geschüttelt und hinterher in die Analysengefäße überführt.

**Tabelle 3.1:** verwendete Mikrowellenprogramme für den Druckaufschluss, das Abrauchen, die Nachbearbeitung und das Reinigen

**Digestion SED 5.5 mL**

Power [W]	Capacity [%]	Heating Time [min]	end temp. [°C]	stay at this temp. for x [min]
1600	100	30	230	60

**Evaporation Abrauch 40**

Power [W]	Capacity [%]	stay at this temp. for x [min]
400	75	5
800	75	20
800	100	10
400	75	5

**Nachbearbeiten**

Power [W]	Capacity [%]	Heating Time [min]	end temp. [°C]	stay at this temp. for x [min]
1600	100	5	160	1

**Cleaning Reinigen 240**

Power [W]	Capacity [%]	Heating Time [min]	end temp. [°C]	stay at this temp. for x [min]
1600	100	10	240	20

## 3.2 Messungen mit der ICP-MS und der ICP-OES

### 3.2.1 Herstellung der Kalibrierstandards

#### 3.2.1.1 Kalibrierstandards für die ICP-MS

Die Lösungen für die Kalibrierstandards der ICP-MS werden aus folgenden kommerziell erhältlichen Multielementlösungen hergestellt:

A)

PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 2

Elemente: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb

Konzentration pro Element: 10 mg/L

gelagert in 5% HNO<sub>3</sub>

PE Nr. N930-0232

B)

PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 3

Elemente: Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn

Konzentration pro Element: 10 mg/L

gelagert in 5% HNO<sub>3</sub>

PE Nr. N930-0233

C)

Rh-Lösung (RhCl<sub>3</sub>), Fa. MERCK

Konzentration: 1000 mg/L für ICP-MS

RhCl<sub>3</sub> gelöst in 8%-iger HCl

Nr. K24758650 803

D)

FMS AWI-2-Standard

Elemente: Mg, Rh, Ba, Ce, Pb

Konzentration: 10 mg/L

gelöst in 5%-iger HNO<sub>3</sub>

Aus Lösung C wird der Rh-Arbeitsstandard hergestellt, welcher als interner Standard eingesetzt wird. Aus Lösungen A und B werden zwei Zwischenverdünnungen der Stammlösungen hergestellt. Diese sollen mit geeigneten Volumina durchgeführt werden, um den Pipettierfehler gering zu halten.

Der FMS AWI-2-Standard ist ein speziell, für das AWI, hergestellter Standard der Firma FMS. Dieser Standard wird zur Herstellung des sogenannten „Daily Performance“ benötigt. Damit wird täglich die Geräteperformance (Intensität,  $M^{2+}$ ,  $MO^+$ ) überprüft und optimiert.

#### Rh-Arbeitsstandard (1 mg/L)

100  $\mu$ L der Stammlösung C wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 2 mL HCl suprapur versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Zwischenverdünnung 1 (200 $\mu$ g/L)

Je 2 mL der Stammlösungen A und B werden in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 2 mL bidestillierter  $HNO_3$  versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Zwischenverdünnung 2 (10 $\mu$ g/L)

Je 100  $\mu$ L der Stammlösungen A und B werden in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 2 mL bidestillierter  $HNO_3$  versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

Aus der Stammlösung D wird die Daily Performance-Lsg., aus den Stammlösungen A und B, bzw. den Zwischenverdünnungen, die Konzentrationsreihe der Kalibrierstandards mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Die entsprechenden Volumina werden in 100 mL-Messkolben hergestellt. Die Konzentrationen, wie z.B. 100 ng/L, beziehen sich auf jedes einzelne Element.

#### Daily Performance

5 mL Rh-Arbeitsstandard werden in einen 500 mL-Messkolben gegeben, mit 10 mL bidestillierter  $HNO_3$ , und 500  $\mu$ L der Stammlösung D versetzt und auf 500 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Kalibrierstandard 1: Blank

1 mL Rh-Arbeitsstandard wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 1 mL bidestillierter  $\text{HNO}_3$  versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Kalibrierstandard 2: 100 ng/L + 10 $\mu\text{g/L}$ Rh

1 mL Rh-Arbeitsstandard wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 1 mL bidestillierter  $\text{HNO}_3$  und 1 mL Zwischenverdünnung 2 versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Kalibrierstandard 3: 1 $\mu\text{g/L}$ + 10 $\mu\text{g/L}$ Rh

1 mL Rh-Arbeitsstandard wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 1 mL bidestillierter  $\text{HNO}_3$  und 500  $\mu\text{L}$  Zwischenverdünnung 1 versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Kalibrierstandard 4: 10 $\mu\text{g/L}$ + 10 $\mu\text{g/L}$ Rh

1 mL Rh-Arbeitsstandard wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 1 mL bidestillierter  $\text{HNO}_3$  und je 50  $\mu\text{L}$  der Stammlösungen A und B versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

#### Kalibrierstandard 5: 100 $\mu\text{g/L}$ + 10 $\mu\text{g/L}$ Rh

1 mL Rh-Arbeitsstandard wird in einen 100 mL-Messkolben gegeben, mit 1 mL bidestillierter  $\text{HNO}_3$  und je 500  $\mu\text{L}$  der Stammlösungen A und B versetzt und auf 100 mL mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt.

Mittels der Kalibrierstandards 1 bis 5 können nun die aufgeschlossenen Proben mit der ICP-MS des Typs PerkinElmer/Sciex ELAN 6000 gemessen werden.

### **3.2.1.2 Kalibrierstandards für die ICP-OES**

Für die Kalibrierstandards der ICP-OES wird zunächst ein Multielementstandard hergestellt. In Tabelle 3.2 sind die Elemente der verwendeten Eielement-Stammlösungen der Firma Merck (Bsp. für eine komplett benannte Stammlösung anhand von Mn: Mangan-Plasma-Standard-Lsg., Specpure R, Mn 1000  $\mu\text{g/mL}$ ) mit den jeweiligen Konzentrationen angegeben, aus denen ein Multielementstandard hergestellt wird.

Die Fe-Stammlösung ist in 10%-iger  $\text{HNO}_3$ , die Si-Stammlösung in 2%-iger  $\text{NaOH}$ , die Stammlösungen der Elemente P, S und Ti in  $\text{H}_2\text{O}$  und die Stammlösungen der Elemente Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Sr und Zn in 2-3%-iger  $\text{HNO}_3$  gelagert.

**Tabelle 3.2:** *Verwendete Eielement-Stammlösungen mit den jeweiligen Elementen und Konzentrationen für die ICP-OES*

Element	Konzentration [ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ]
Al	10000
Ba	1000
Ca	10000
Fe	10000
K	10000
Mg	10000
Mn	1000
Na	10000
P	10000
S	10000
Si	1000
Sr	1000
Ti	1000
Zn	1000

Die Multielementstandardlösung wird in einem 250-mL-Messkolben hergestellt. In Tabelle 3.3 sind die Elemente mit den jeweiligen Konzentrationen des Multielementstandards angegeben. Für Al bedeutet dies, dass 2,5 mL der Al-Stammlösung in den 250-mL-Messkolben pipettiert werden, für Ba 0,1875 mL der Ba-Stammlösung. Aus dem in Tabelle 3.3 angegebenen Multielementstandard werden die Kalibrierstandards (Tabelle 3.4) mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Die Verdünnung erfolgt mit 1%-iger  $\text{HNO}_3$ .

**Tabelle 3.3:** Konzentrationen im Multielementstandard zur Erstellung der Verdünnungsreihen für die Kalibration der ICP-OES

Element	Konzentration [mg/L]
Al	100
Ba	0,75
Ca	75
Fe	100
K	30
Mg	50
Mn	2
Na	50
P	3
S	30
Si	100
Sr	0,75
Ti	10
Zn	2

**Tabelle 3.4:** Kalibrierstandards für ICP-OES

Standard	Verdünnung des Multielementstandards
Blank	0:10
Standard 1	1:10
Standard 2	4:10
Standard 3	8:10

Für die Herstellung eines 30mL-Kalibrierstandards bedeutet dies für Al (100 mg/L im Multielementstandard):

Al-Standard 1: es werden 3 mL des Multielementstandards in ein Analysengefäß pipettiert und mit 27 mL 1% HNO<sub>3</sub> versetzt (1:10-Verdünnung ⇒ 10 mg/L).

Al-Standard 2: es werden 12 mL des Multielementstandards in ein Analysengefäß pipettiert und mit 18 mL 1% HNO<sub>3</sub> versetzt (4:10-Verdünnung ⇒ 40 mg/L).

Al-Standard 3: es werden 24 mL des Multielementstandards in ein Analysengefäß pipettiert und mit 6 mL 1% HNO<sub>3</sub> versetzt (8:10-Verdünnung ⇒ 80 mg/L).

Der zweite Kalibrierstandard wird doppelt angesetzt und dient während der Messung als Quality-Check (QC). Der QC wird alle zehn Proben einmal gemessen, weicht er um mehr als 10% vom Kalibrierstandard ab, so erfolgt eine neue Kalibration. Mittels der Kalibrierstandards können nun die aufgeschlossenen Proben mit der ICP-OES des Typs IRIS Intrepid Duo, Fa. ThermoScientific gemessen werden.

Die Isotope, auf die in der ICP-MS und die Wellenlängen der Elemente auf die in der ICP-OES kalibriert wird sind in der Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

**Tabelle 3.5:** Isotope welche mit der ICP-MS gemessen wurden und Wellenlängen der Elemente welche mit der ICP-OES gemessen wurden

gemessene Isotope mit ICP-MS	gemessene Wellenlängen der Elemente mit ICP-OES
<sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>45</sup> Sc, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>53</sup> Cr,	Al:396,1nm; Ba:455,4nm;
<sup>58</sup> Ni, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>64</sup> Zn, <sup>65</sup> Cu,	Ca:315,8nm; Fe:259,9nm;
<sup>66</sup> Zn, <sup>68</sup> Zn, <sup>69</sup> Ga, <sup>75</sup> As, <sup>85</sup> Rb, <sup>86</sup> Sr,	K:766,4nm; Mg:285,2nm;
<sup>88</sup> Sr, <sup>89</sup> Y, <sup>107</sup> Ag, <sup>109</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd,	Mn:257,6nm; Na:589,5nm;
<sup>114</sup> Cd, <sup>138</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr,	P:178,2nm; S:180,7nm;
<sup>142</sup> Nd, <sup>143</sup> Nd, <sup>144</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>149</sup> Sm,	Sr:407,7nm; Ti:336,1nm;
<sup>151</sup> Eu, <sup>153</sup> Eu, <sup>159</sup> Tb, <sup>160</sup> Gd, <sup>164</sup> Dy,	Zn:202,5nm; Zn:206,2nm
<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>232</sup> Th, <sup>238</sup> U	



### 3.2.2 Betriebsparameter für ICP-MS und ICP-OES für flüssige Proben

Die Betriebsparameter für die ICP-MS sind der Tabelle 3.6 und die Betriebsparameter der ICP-OES der Tabelle 3.7 zu entnehmen.

*Tabelle 3.6: Betriebsparameter für die ICP-MS für flüssige Proben*

Betriebsparameter	Wert
Plasma-Leistung	1150 W
Zerstäubergas	0,83 L/min
Plasma- und Hilfsgasfluss	0,66 mL Ar/min + 0,15 mL He/min
Linsenspannung für $^{103}\text{Rh}$	8,2 V
Detektormodus	Dual
Auto-Lens-Modus	on

*Tabelle 3.7: Betriebsparameter für die ICP-OES für flüssige Proben*

Betriebsparameter	Wert
Plasma-Leistung	1150 W
Zerstäubergas	27 psi
Hilfsgas	0,5 L/min

## 3.3 Messungen mit der LA-ICP-MS

### 3.3.1 Herstellung der Kalibrierstandards

Es werden insgesamt drei Standards hergestellt. Der USGS-SGR1b-Standard (im folgenden nur noch SGR1b-Standard genannt) und der NISTSRM610-Standard (im folgenden nur noch NIST610-Standard genannt), mit zertifizierten Elementgehalten, dienen dabei zur Überprüfung der Tagesstabilität des Lasers, sowie des ICP-MS-Systems. Sie werden am Anfang und am Ende eines Messtages gelasert, um zu überprüfen, ob während des Messtages Veränderungen im Gesamtsystem stattgefunden haben. Der GeoB\_0\_160-Standard

(Mischprobe, welcher aus dem zu analysierenden Sediment der Tiefe 0-160 cm hergestellt und nasschemisch, matrixangepasst analysiert wurde) dient zur Kalibrierung der Laser-messungen.

Es wird ca. ein Gramm der jeweiligen Standards eingewogen. Mit einem Mörser werden die jeweiligen Standards feinst gemörsert, bis sie eine homogene Mischung ergeben. Hinterher werden sie mittels einer hydraulischen Presse zu einem ca. 3 cm langen Pressling zusammengepresst. Daraufhin werden sie auf einen Objektträger aus Glas fixiert und in einen Druckverschlussbeutel aus PE überführt.

### 3.3.2 Probenvorbereitung

Die bei  $-25^{\circ}\text{C}$  tiefgekühlt gelagerten, 25 cm langen, Sedimentstücke werden ca. alle 5 cm mit einem Plastikteil abgesteckt. Zur Probenvorbereitung wird das Stück, welches gemessen werden soll, entlang des Plastikteils mit einem Keramikmesser geschnitten. Daraufhin wird das abgeschnittene Sedimentstück wie Eiswürfel aus einer Eiswürfelschale rückwärts herausgedrückt und auf einen Objektträger überführt. Dabei darf die Orientierung des Sedimentkerns nicht verloren gehen. Die Richtungen von oben (Top = zum Meereswasser hin) und unten (Bottom = zu tieferen Regionen des Sedimentkerns hin) müssen beibehalten werden. Dazu wird der Objektträger sofort nach Überführung des Sedimentstückes mit den entsprechenden Tiefen an den Ende beschriftet. Das Sedimentstück wird daraufhin ebenfalls mit Zahnarzt-Wachs an allen vier Enden fixiert, in einen Druckverschlussbeutel aus PE überführt und im Tiefkühlfach des Kühlschranks im Vorraum zum Reinraum gelagert. Der Reinraum selbst ist klassifiziert als OS Klasse 10000. Kontrollmessungen haben allerdings ergeben, dass er sauberer ist und der Klasse OS 1000 angehört [68].

Die entsprechenden Sedimentstücke, welche in dieser Arbeit mittels eines Lasers ablatiert wurden, sind der folgenden Tabelle 3.8 zu entnehmen.

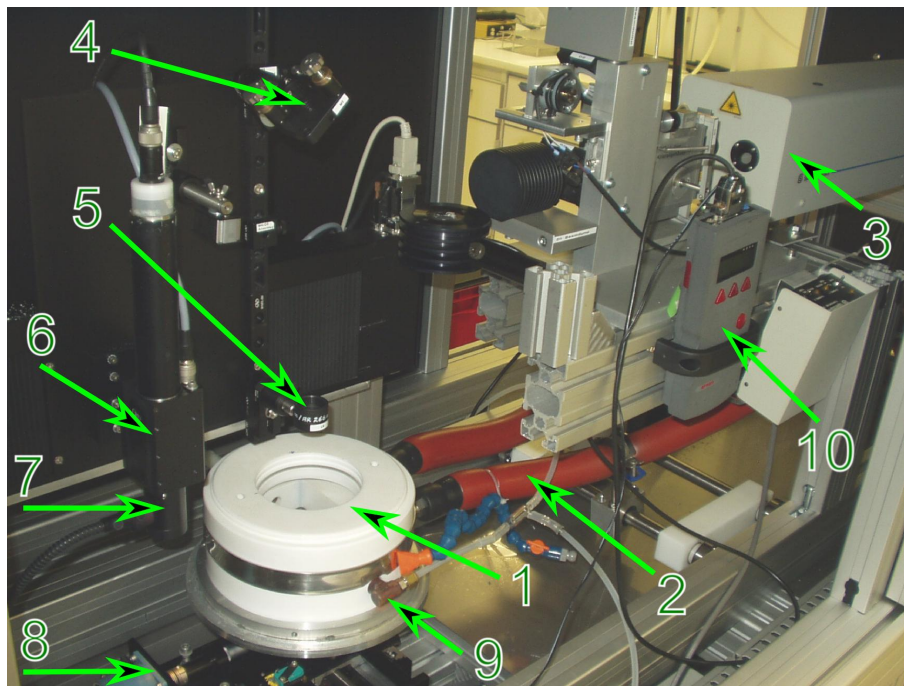
Aufgrund der Laminierungen und der Turbidite sind diese Sedimentstücke sehr interessant. Die Sedimentstücke 3 und 4 wurden vorwärts und rückwärts gelasert. Dazu wird die gelaserte Oberfläche mittels eines Keramikmessers vorsichtig abgeschabt, sodass die Oberfläche wieder möglichst glatt ist. Das Sedimentstück 4 wurde außerdem einmal trocken gelasert, um die Wasserabhängigkeit zu kontrollieren.

**Tabelle 3.8:** gelaserte Sedimentstücke

Sedimentstück	Tiefe [cm]
1	0-5,4
2	5,4-10,7
3	11-15,5
4	47,08-51,6

### 3.3.3 Laserablation

Der hier verwendete Nd-YAG-Laser hat eine Basis-Wellenlänge von 1064nm. Weitere wichtige Komponenten sind die vom Alfred-Wegener-Institut patentierte Probenkammer CRYOLAC [69] (1), welche bis zu  $-50^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt werden kann und das Mikroskop (6) mit dem es möglich ist die Abbildung der Probe in vergrößerter Form auf dem Monitor des angekoppelten Rechners zu sehen, um die Ablationsmuster mittels des Rechners zu bestimmen. Der experimentelle Aufbau der LA-Einheit ist in Abbildung 3.4 dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Experimenteller Aufbau der LA-Einheit. 1: Probenkammer; 2: Kühlung; 3: Laser; 4: Spiegel; 5: Fokussierlinse; 6: Mikroskop; 7: Beleuchtung/Polarisator; 8: x-,y-,z-Verfahrtisch; 9: Ar-Transportgas-Eingang; 10: Power-Meter

Das zu ablatierende Sedimentstück wird auf dem Objektträger in die Probenkammer (1) gelegt. Während der Überführung des Sedimentstückes in die Probenkammer muss unbedingt darauf geachtet werden, dass der Ar-Transportschlauch zum Plasma des ICP-MS-Gerätes hin durch einen Dreiwegehahn geschlossen ist. Ist die Probenkammer geschlossen, so wird der Dreiwegehahn wieder geöffnet. Der Laserstrahl (3) wird durch ein Spiegelsystem (4) durch die Fokussierlinse (5) direkt auf die Probe in der Probenkammer (1) umgelenkt. Die Fokussierlinse fokussiert den Laserstrahl auf die Probe innerhalb der Probenkammer. Die Frequenz der Wellenlänge des Laserstrahls wird dabei durch am Laserstrahlausgang nachgeschaltete Kristalle (welche als Frequenzvervielfacher dienen und in Abbildung 3.4 nicht erkennbar sind) vervierfacht, so daß der Laserstrahl, der auf die Probe fällt, eine Wellenlänge von 266nm besitzt. An einem an die LA-Einheit angekoppelten Computer wird die zu ablatierende Fläche, bzw. Linie anhand eines Ablationsmusters eingetragen. Der x-,y-,z-Verfahrtisch (8), auf dem die Probenkammer angebracht ist, wird dann je nach Ablationsmuster in x- und y-Richtung per Computer gesteuert und der Laser erzeugt daraufhin das Ablationsmuster auf der Probenoberfläche. Per Mikroskop (6) wird vorher der Verfahrtisch in z-Richtung in eine optimale Position gebracht. Für die optimale Position wird ein Punkt auf dem Objektträger der Probe markiert, dieser wird mit dem Mikroskop anvisiert und der Verfahrtisch in z-Richtung so eingestellt, dass dieser Punkt möglichst scharf auf dem Monitor erkennbar ist. Die z-Richtung wird hinterher noch an die Probenhöhe angepasst (bei 1 cm Probenhöhe muss der Verfahrtisch in z-Richtung 1 cm heruntergefahren werden). Daraufhin sitzt der Fokus des Lasers möglichst genau auf der Probenoberfläche. Auf der Vorderseite der Probenkammer strömt das Ar-Transportgas ein und transportiert das ablatierte Material in das gekoppelte ICP-MS. Auf der in Abbildung 3.4 nicht sichtbaren Hinterseite befindet sich der Ar-Transportgasausgang, an welchem der Transportschlauch angeschlossen wird, der die Probenkammer mit dem ICP-MS verbindet. Die Einstellung der Laserenergie erfolgt über die Leistung der Blitzlampe und der Q-Switch-Einstellung, welche über den Computer variiert werden können. Die dadurch erzeugte Laserleistung kann am Power Meter (10) abgelesen, bzw. kontrolliert werden.

Gelasert wird immer senkrecht zur Zeitachse.

Das Lasern einer Linie funktioniert wie folgt: der Laser benötigt zunächst 100 Sekunden (sek) um seine maximale Energie zu erzielen. Bei einer Schrittgeschwindigkeit von 0,1 mm/sek benötigt der Laser für die Vorlaufzeit eine Wegstrecke von 10 mm. Um ein

repräsentatives Ergebnis zu erhalten (aufgrund der geringen Menge ablatierten Materials) werden auf jeder ablatierten Linie 15 Wiederholmessungen durchgeführt, dies entspricht einer Zeit von 34,8 sek (2,32 sek pro Messung). Daraus folgt, dass das Ablationsmuster mind. einer Wegstrecke (Linie senkrecht zur Zeitachse) von 13,5 mm entsprechen muss. Die Isotope  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$  und  $^{208}\text{Pb}$  wurden mit der LA-ICP-MS gemessen.

### 3.3.3.1 Betriebsparameter für die LA-ICP-MS bei festen Proben

Die Betriebsparameter für die Laserablation sind der Tabelle 3.9 und die Betriebsparameter der ICP-MS-Einheit der Tabelle 3.10 zu entnehmen.

**Tabelle 3.9:** Betriebsparameter des Lasers (vom Typ Spectra Physics Indi-Y9) zur Analyse von Sedimentstücken mittels LA-ICP-MS

Betriebsparameter	Wert
Wellenlänge	266 nm
Laser Puls-Typ	Q-Switch
Q-Switch-Delay	185 $\mu\text{s}$
Blitzlampenenergie	70%
Laserenergie	70 mJ
Pulsfrequenz	10 Hz
Laserscan Modus	Linie
Fokus	auf der Probenoberfläche

**Tabelle 3.10:** Betriebsparameter der ICP-MS-Einheit

Betriebsparameter	Wert
Plasmaleistung	1100 W
Plasmagas	15 L/min
Hilfsgas	0,83 L/min
Transportgas	1,1 L/min
Detektor Modus	Dual
Peakaufnahme	Peak Hopping
Linsenspannung für $^{103}\text{Rh}$	8,2 V
Auto Lens	on



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Resultate aus den ICP-MS- und ICP-OES-Messungen

#### 4.1.1 Wiederfindungsraten GeoB\_0\_160 und NIST2702

Es wurden 12 GeoB\_0\_160-Standards und 24 NIST2702-Standards nasschemisch unter Druck aufgeschlossen und hinterher die Elementkonzentrationen mittels ICP-MS und ICP-OES gemessen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten (WR) wurden die Mittelwerte, sowie Standardabweichungen der Elemente über die zwölf GeoB\_0\_160-Standards und 23 NIST2702-Standards ermittelt und mit den bisher gefunden bzw. zertifizierten Werten verglichen. Eine NIST2702-Probe wurde aus der Berechnung entfernt, da die Konzentrationen der Elemente teilweise um das vierfache niedriger liegen. Während der NIST2702-Standard zertifizierte Werte besitzt, besitzt der hausinterne GeoB\_0\_160-Standard [70] keine zertifizierten Werte. In Tabelle 4.1 sind die WR des GeoB\_0\_160-, sowie des NIST2702-Standards für die mit der ICP-OES gemessenen Elemente dargestellt. Die analysierten Elementgehalte mit Standardabweichungen sind dem Anhang zu entnehmen (Tab. 5.1 und 5.4).

**Tabelle 4.1:** Wiederfindungsraten GeoB\_0\_160 ( $n=12$ ) und NIST2702 ( $n=23$ ) der mit der ICP-OES gemessenen Elemente

Element	Wiederfindung [%]	
	GeoB_0_160	NIST2702
Al	$105 \pm 1,2$	$79 \pm 12$
Ba	$103 \pm 2,1$	$91 \pm 5,2$
Ca	$101 \pm 1,3$	$83 \pm 5,1$
Fe	$105 \pm 0,7$	$94 \pm 4,4$
K	$105 \pm 2$	$84 \pm 7$
Mg	$98 \pm 1,2$	$73 \pm 11$
Mn	$93 \pm 1,7$	$105 \pm 6$
Na	$104 \pm 1,8$	$97 \pm 5,3$
P	$98 \pm 1,9$	$87 \pm 3,2$
S	$101 \pm 3,3$	$98 \pm 3,7$
Sr	$103 \pm 0,9$	$79 \pm 5$
Ti	$101 \pm 1,6$	$96 \pm 4,6$
Zn	$107 \pm 2$	$97 \pm 4,4$

Die WR des GeoB\_0\_160-Standards liegen für alle mit der ICP-OES gemessenen Elemente zwischen 93% und 107%. Die WR des NIST2702-Standards dieser Elemente sind zumeist niedriger und liegen zwischen 73% und 105%.

Die ICP-MS wurde nach zehn bis elf Proben neu kalibriert, zusätzlich wurde bei jeder Kalibrierreihe ein Referenzstandard mit einer vorgegebenen Konzentration von  $10 \mu\text{g/L}$  pro Element mit gemessen. In der Tabelle 4.2 sind die WR des GeoB\_0\_160-Standards für die unkorrigierten und korrigierten Werte der mit der ICP-MS gemessenen Elemente dargestellt. Die entsprechenden Elementgehalte und die Referenzwerte von [70] befinden sich im Anhang (Tab. 5.2 und 5.3). Korrigiert bedeutet hierbei, dass die Elementkonzentrationen aller Elemente auf die Wiederfindung des jeweiligen Referenzstandards korrigiert wurden. Wurden beispielsweise  $10,5 \mu\text{g/L}$  eines Elements im Standard gemessen, obwohl nur  $10 \mu\text{g/L}$  vorhanden sein sollten, so wurden die Konzentrationen des Elements der nachfolgenden Proben der Kalibrierreihe um den Faktor  $10/10,5$  korrigiert.



Tabelle 4.2: Wiederfindungsraten GeoB.0\_160 (unkorrigierte und korrigierte Elemente gemessen mit ICP-MS)

Element	GeoB.0_160 WR [%]		Element	GeoB.0_160 WR [%]	
	unkorrigiert	korrigiert		unkorrigiert	korrigiert
Li	117 ± 3,7	116 ± 2,9	Be	113 ± 9,7	114 ± 9
Sc	108 ± 4,2	104 ± 3,6	V	112 ± 3,2	106 ± 2,8
Cr	118 ± 4,5	113 ± 4,1	Co	120 ± 2,1	114 ± 1,6
Ni	115 ± 2,6	111 ± 2,2	Cu	117 ± 11	113 ± 11
Zn	131 ± 29	127 ± 29	Ga	134 ± 1,7	127 ± 1,6
As	115 ± 1,2	113 ± 1,4	Rb	103 ± 2,1	97 ± 2,3
Sr	110 ± 1,4	106 ± 1,4	Y	123 ± 1,9	120 ± 1,8
Ag	130 ± 24	128 ± 24	Cd	117 ± 1,7	116 ± 2,5
Ba	108 ± 4,5	104 ± 3,8	La	129 ± 2	125 ± 1,6
Ce	132 ± 2,3	127 ± 1,9	Pr	110 ± 1,4	107 ± 1,1
Nd	104 ± 1,8	103 ± 1,4	Sm	109 ± 2	106 ± 1,5
Eu	108 ± 2,2	105 ± 1,9	Tb	110 ± 2,6	106 ± 1,5
Gd	113 ± 3	109 ± 1,4	Dy	117 ± 2,8	113 ± 2
Ho	112 ± 2,7	107 ± 1,9	Er	119 ± 2,8	115 ± 2,1
Tm	100 ± 2,6	96 ± 2	Yb	116 ± 2,7	111 ± 1,7
Lu	104 ± 3,2	100 ± 2,9	Tl	104 ± 3,6	97 ± 1,8
Pb	105 ± 2,6	102 ± 1,4	Bi	131 ± 5,2	124 ± 2,6
Th	108 ± 4,7	100 ± 1,9	U	112 ± 4,1	104 ± 2,9

Für die Elemente bei denen die Konzentrationen mehrerer Isotope gemessen wurden (Cr, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Nd, Sm, Eu und Pb), wurden Mittelwerte über alle Isotope gebildet. Eine Ausnahme bildet Ni. Es wurden die Isotope  $^{58}\text{Ni}$  und  $^{60}\text{Ni}$  gemessen, dabei liegt die Konzentration des  $^{58}\text{Ni}$ -Isotops um das acht bis neunfache höher im Vergleich zum  $^{60}\text{Ni}$ -Isotop und wurde nicht für die Berechnung berücksichtigt. Der Grund hierfür ist, dass das Signal des  $^{58}\text{Ni}$ -Isotops durch  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ , welches aus dem Meerwasser stammt, gestört wird. Die WR des GeoB.0\_160-Standards für die unkorrigierten Werte der ICP-MS liegen zwischen 100% und 134%, die der korrigierten Werte zwischen 96% und 128%. Dabei lie-

gen die WR für die korrigierten Werte aller Elemente niedriger, eine Ausnahme ist Be. Die Standardabweichungen sind ebenfalls für die korrigierten Werte aller Elemente geringer, eine Ausnahme bilden As, Rb und Cd. Die teilweise hohen WR sind nicht ungewöhnlich, oder gleichbedeutend mit fehlerbehafteten Messungen, da der GeoB\_0\_160-Standard keine zertifizierten Werte besitzt. Aufgrund der geringen Standardabweichungen nahezu aller Elemente ( $\emptyset$ RSD für die zwölf GeoB\_0\_160-Proben: 1,4% - 5,2% für die unkorrigierten Werte und 1,1% - 4,1% für die korrigierten Werte mit Ausnahmen von Be, Cu, Zn und Ag, dessen  $\emptyset$ RSD teilweise deutlich höher liegen) sind die Ergebnisse repräsentativ.

In Tabelle 4.3 sind die WR des NIST2702-Standards für die unkorrigierten und korrigierten Werte der mit der ICP-MS gemessenen Elemente dargestellt. Die entsprechenden Elementgehalte und die Referenzwerte von [70] befinden sich im Anhang (Tab. 5.5 und 5.6).

Bisher veröffentlichte Werte des NIST2702-Standards können in der GeoREM-Datenbank des Max-Planck-Institutes für Chemie in Mainz und darin zitierten Arbeiten nachgelesen werden [71]. Diese Werte zeigen z.B. für Pb ebenfalls eine deutliche Spannbreite (s. Tabelle 4.3 min.-max. WR der Literatur). Die WR wurden anhand der in [71] festgelegten Werte bestimmt. Bei dem NIST2702-Standard liegen die WR für die unkorrigierten Werte der mit der ICP-MS gemessenen Elemente zwischen 66% und 122%, die der korrigierten Werte zwischen 67% und 122%. Eine Ausnahme bilden Rb und La mit geringen WR (knapp über 50% für die korrigierten und unkorrigierten Werte) und Ga und Ag mit sehr hohen WR. Bei diesem Standard sind keine Regelmäßigkeiten der WR und der Standardabweichungen zwischen unkorrigierten und korrigierten Werten erkennbar.

Das  $^{69}\text{Ga}$ -Signal kann z. B. durch  $^{138}\text{Ba}^{2+}$ - oder  $^{138}\text{Ce}^{2+}$ -Ionen, sowie durch die Molekülbildung  $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}$  überlagert werden. Die Rate an  $^{138}\text{Ba}^{2+}$ -Ionen lag nach der Optimierung durch den Daily Performance zwischen 3% und 5%. Die Konzentration an Ce in den Proben beträgt 40 - 50  $\mu\text{g/L}$ , die Konzentration an Cr beträgt ca. 150  $\mu\text{g/L}$ , daher ist eine Störung durch diese Ionen bzw. Molekülbildung möglich.

**Tabelle 4.3:** Wiederfindungsraten NIST2702 (unkorrigierte und korrigierte Elemente gemessen mit ICP-MS)

Element	NIST2702 Wiederfindung [%]		min.-max. WR der Literatur [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
Li	92 ± 7,5	92 ± 6,7	
Be	94 ± 8	94 ± 7,5	
Sc	75 ± 11	67 ± 8,4	
V	96 ± 6,2	93 ± 5,2	
Cr	92 ± 4,7	91 ± 4,3	
Co	93 ± 5,2	93 ± 3,9	
Ni	95 ± 4,3	95 ± 4,4	
Cu	102 ± 4,5	101 ± 4,4	
Zn	104 ± 5,5	103 ± 7,9	
Ga	151 ± 15	153 ± 14	
As	101 ± 3,9	100 ± 4,9	98,7 - 100,9
Rb	52 ± 14	54 ± 15	
Sr	87 ± 4,1	88 ± 4,8	
Ag	384 ± 35	381 ± 34	93,2 - 100
Cd	122 ± 9,9	122 ± 9,8	
Ba	98 ± 9,7	103 ± 9,5	
La	52 ± 9	57 ± 10	
Ce	66 ± 14	73 ± 16	
Tl	95 ± 5	94 ± 5,3	
Pb	99 ± 4,9	101 ± 6,5	80,9 - 101,1
Th	79 ± 7,4	78 ± 7,1	
U	83 ± 4	83 ± 4,1	

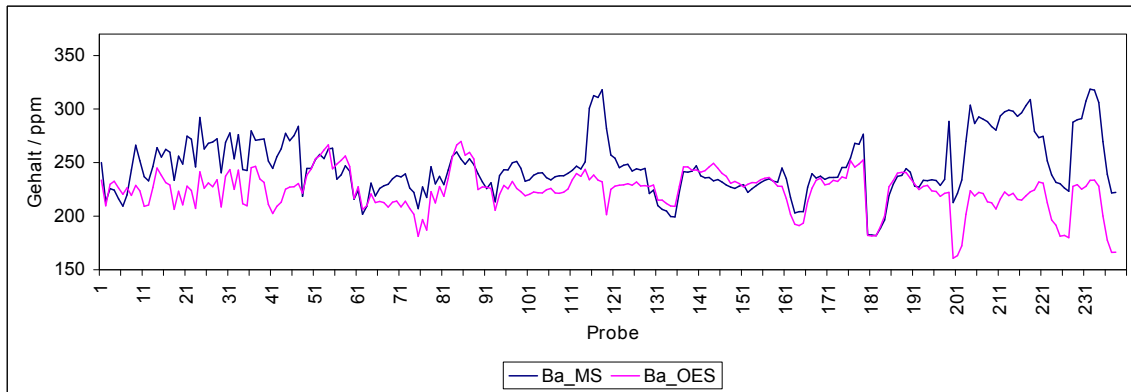
Auffällig bei den WR des NIST2702-Standards ist Ag, dessen WR bei über 380% liegt. Mögliche Kombinationen von verschiedenen Elementen mit Argon können das Ag-Signal stören. Dies trifft z.B. auch auf Cd mit einer WR von 122% zu. Der Elementgehalt von Cd ist im NIST2702 etwas höher (0,817 mg/kg), als der von Ag.  $^{111}\text{Cd}$  kann durch  $^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}$  oder durch  $^{75}\text{As}^{36}\text{Ar}$  gestört werden. Bei dem im Sediment vorliegenden Gehalt von Ga (ca. 25 mg/kg) und einer relativen Häufigkeit für  $^{71}\text{Ga}$  von 40% ist eine Störung durch

$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}$  möglich. Eine Störung durch  $^{75}\text{As}^{36}\text{Ar}$  ist unwahrscheinlicher, da As nur zu ca. 7,5 mg/kg im Sediment vorliegt. Ag besitzt mit nur 0,622 mg/kg den mit Abstand geringsten Elementgehalt der zertifizierten Elemente im NIST2702-Standard (Ausnahmen: Cd mit 0,817 mg/kg und Tl mit 0,827 mg/kg, die nur geringfügig höher liegen), wodurch spektrale Interferenzen sehr viel stärker ins Gewicht fallen.

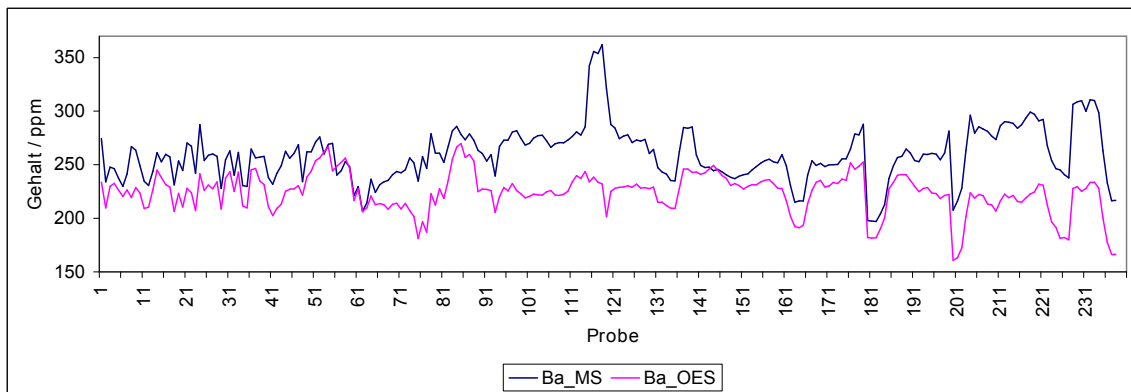
Vergleicht man die Standardabweichungen des GeoB\_0\_160- und NIST2702-Standards, so stellt man fest, dass die Standardabweichungen des GeoB\_0\_160-Standards aller Elemente wesentlich geringer sind (im Bereich von 0,7% bis 6%, Ausnahmen: Be, Cu, Zn und Ag) als die des NIST2702-Standards (im Bereich von 3,2% bis 16%, ohne Berücksichtigung des starkens Ausreißers Ag). Dies bedeutet, dass die Ergebnisse des GeoB\_0\_160-Standards repräsentativer sind und sich dieser Standard einfacher aufschließen lässt als der NIST2702-Standard. Dies kann man auf Inhomogenitäten und eine andere Mineralienzusammensetzung des NIST2702-Standards zurückführen.

#### **4.1.2 Signaturenvergleich ICP-MS und ICP-OES**

Die Konzentrationen von Ba, Sr und Zn liegen in den linearen Kalibrierbereichen beider Analysenmethoden (niedriger Konzentrationsbereich der ICP-OES, hoher Konzentrationsbereich der ICP-MS), sodass die Gehalte (Konzentrationen wurden in Gehalte anhand der eingewogenen Menge umgerechnet) von Ba, Sr und Zn der ICP-MS mit den Gehalten von Ba, Sr und Zn der ICP-OES in dieser Arbeit miteinander verglichen werden konnten. Der Signaturenvergleich wurde zum einen mit den unkorrigierten Werten der ICP-MS und zum anderen mit den korrigierten Werten der ICP-MS durchgeführt (Korrektur der Konzentrationen s. Kap. 4.1.1). In Abbildungen 4.1 bis 4.6 sind die Gehalte für die unkorrigierten und korrigierten Werte der ICP-MS für Ba, Sr und Zn, sowie die Gehalte dieser Elemente der ICP-OES für alle Proben zu sehen. Um die Abbildungen übersichtlich zu gestalten wurden die Proben durchnummeriert. Dabei sind die Abbildungen der unkorrigierten und korrigierten Werte des jeweiligen Elements direkt untereinander dargestellt.



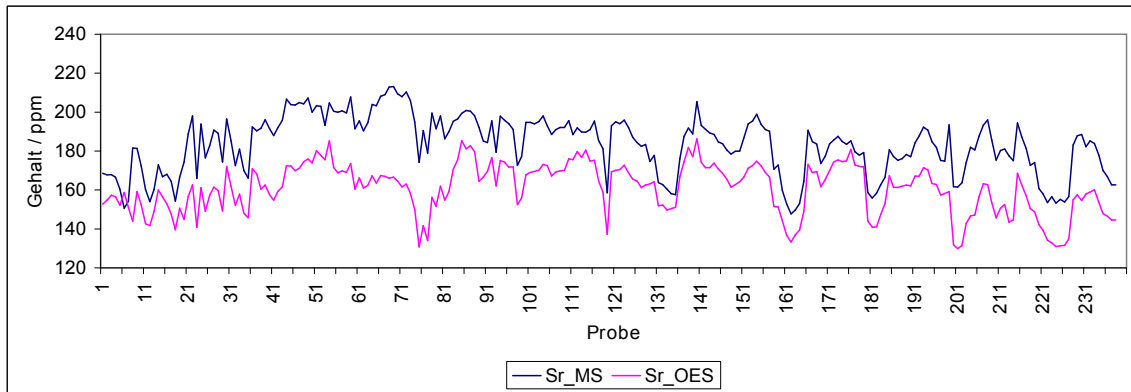
**Abbildung 4.1:** Verlauf der Ba-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES



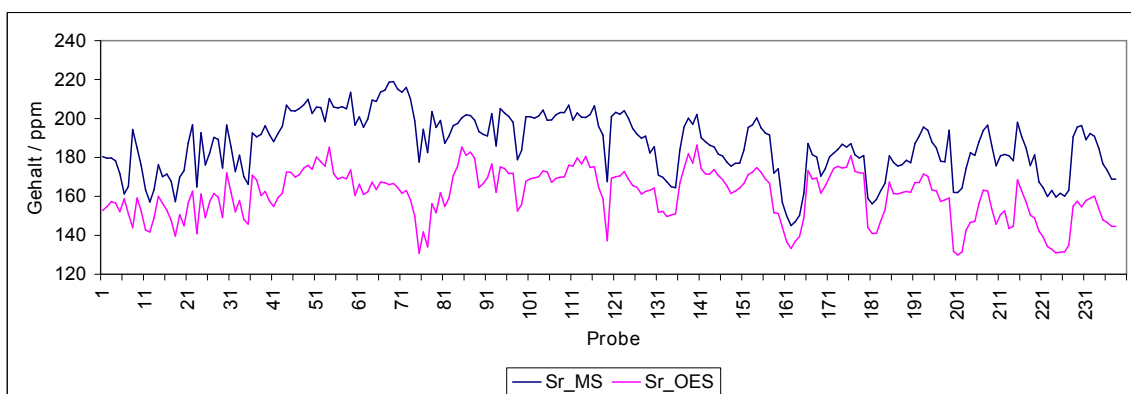
**Abbildung 4.2:** Verlauf der Ba-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES

Der Verlauf der Ba-Gehalte von Probe zu Probe, analysiert mittels ICP-OES, sowie ICP-MS (korrigiert und unkorrigiert) stimmen weitestgehend miteinander überein.

Bei der ICP-MS existieren fünf Proben (115 bis 119 in Abb. 4.1 und 4.2) die stark erhöhte Gehalte aufweisen. Diese Ausreißer sind nicht erklärbar und kommen bei den folgenden Signaturen von Sr und Zn nicht vor.

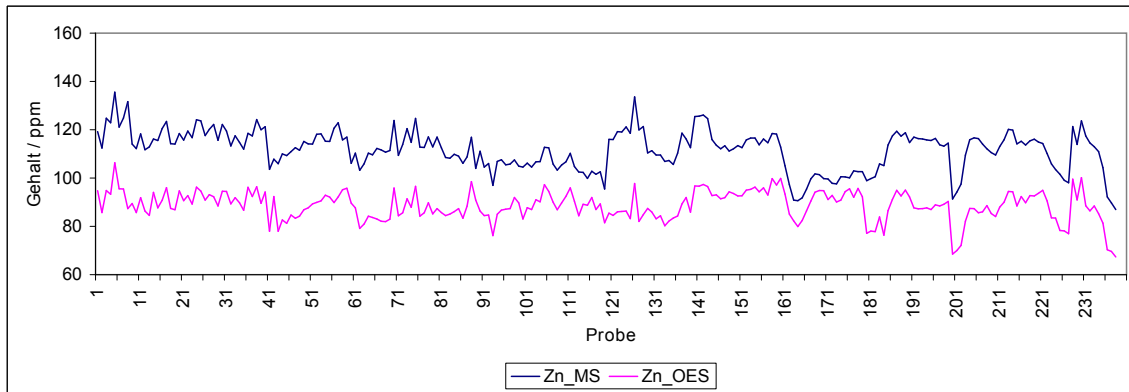


**Abbildung 4.3:** Verlauf der Sr-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES

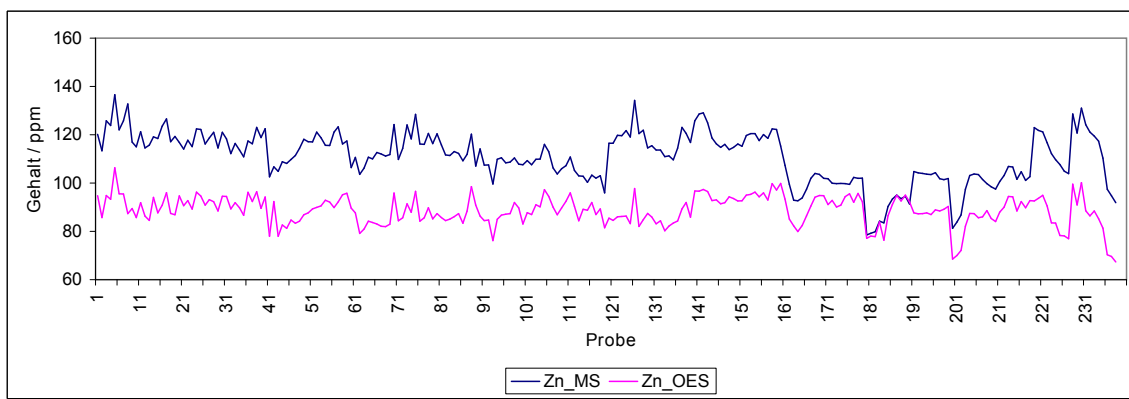


**Abbildung 4.4:** Verlauf der Sr-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES

Die Gehaltsverläufe von Sr und Zn stimmen ebenfalls sehr gut miteinander überein, sowohl für die unkorrigierten Werte der ICP-MS mit der ICP-OES, als auch für die korrigierten Werte der ICP-MS mit der ICP-OES. Beim Vergleich aller Signaturen miteinander ist eine generelle Gehaltserhöhung, durch alle Proben hinweg, für die ICP-MS gegenüber der ICP-OES zu erkennen. Diese „Gehaltskluft“ zwischen beiden Methoden ist für die korrigierten Werte (zumindest bei Ba deutlich ersichtlich) etwas größer als für die unkorrigierten Werte. Generell lässt sich jedoch sagen, dass aufgrund des Signaturenverlaufes der drei Elemente, die Ergebnisse mit der ICP-OES und der ICP-MS repräsentativ in Hinsicht auf ihren Gehaltsverlauf sind.



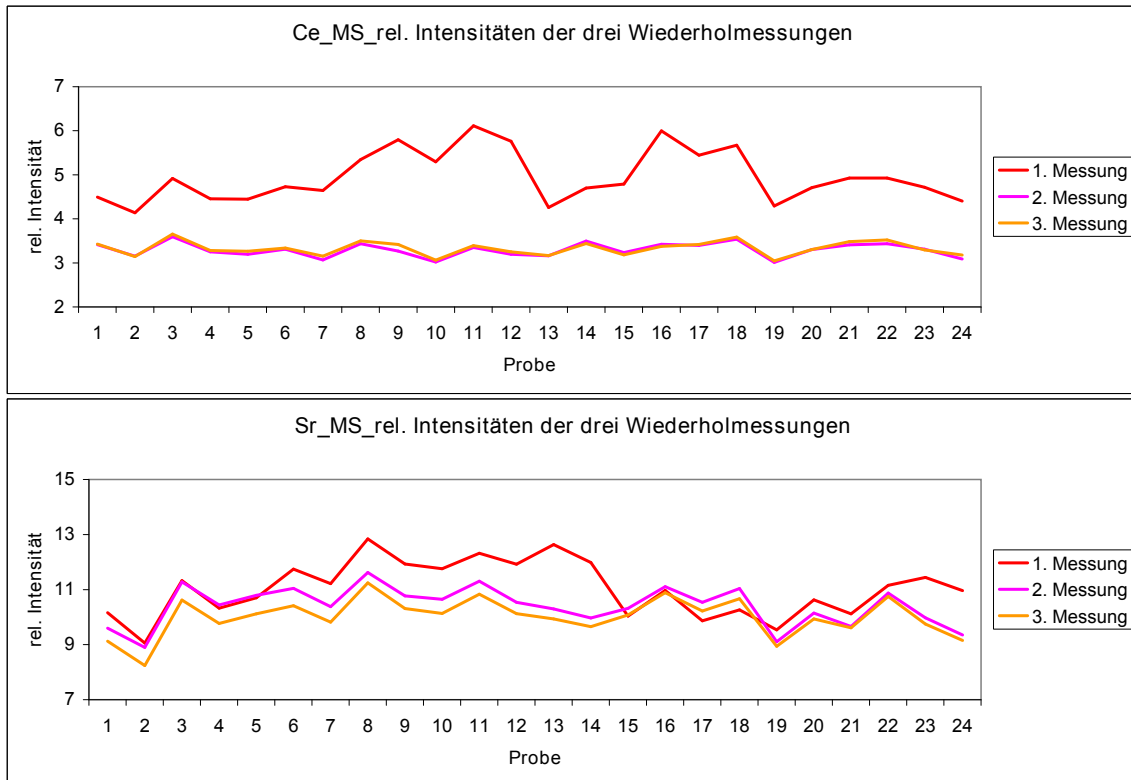
**Abbildung 4.5:** Verlauf der Zn-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (unkorrigiert) und ICP-OES



**Abbildung 4.6:** Verlauf der Zn-Gehalte, analysiert mittels ICP-MS (korrigiert) und ICP-OES

### 4.1.3 Reproduzierbarkeit der ICP-MS-Analysenmethode

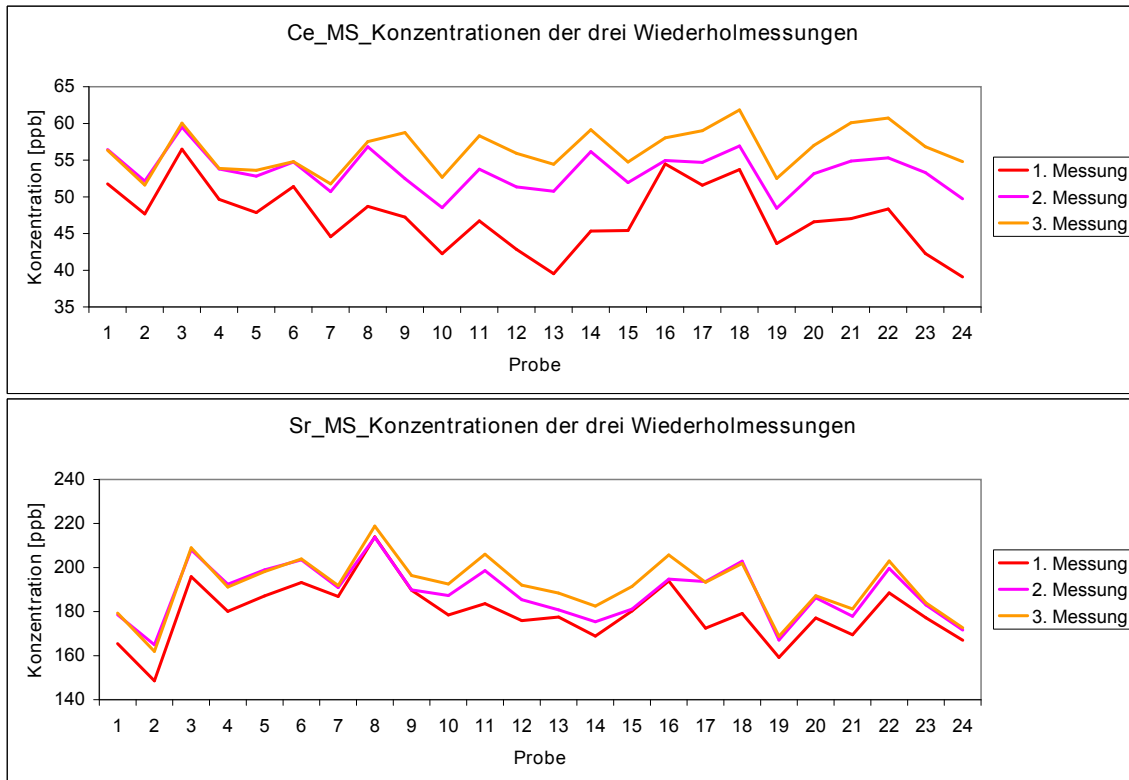
Um die Reproduzierbarkeit der Analysenmethode zu überprüfen, wurden 24 Proben dreimal mit der ICP-MS an unterschiedlichen Tagen gemessen. Anschließend wurden die Konzentrations- und relativen Intensitätsverläufe (relative Intensität in Bezug auf Rh) von Ce, Rb, Sr und Ba miteinander verglichen. Weiterhin wurden die Konzentrationen mit den relativen Intensitäten (relative Intensitäten ebenfalls in Bezug auf Rh) dieser Elemente der 24 Proben einer Messung miteinander verglichen. Die Verläufe der relativen Intensitäten von Ce und Sr der drei Wiederholungsmessungen sind der Abbildung 4.7 zu entnehmen und die Konzentrationsverläufe dieser zwei Elemente der Abbildung 4.8. Die dazugehörigen Abbildungen für Rb und Ba sind dem Anhang zu entnehmen (Abb. 5.2 und 5.4).



**Abbildung 4.7:** Verlauf der relativen Intensitäten von Ce (oben) und Sr (unten) in Bezug auf Rh der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben

Abbildung 4.7 zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der rel. Intensitäten für die drei Wiederholungsmessungen, mit Ausnahme der ersten Messung von Ce. Entsprechende Aussage kann auch für die Konzentrationsverläufe in Abbildung 4.8 getroffen werden. Die Signaturen von Ba und Rb verlaufen für die rel. Intensitäten und Konzentrationen sehr ähnlich (s. Anhang Abb. 5.2 und 5.4).

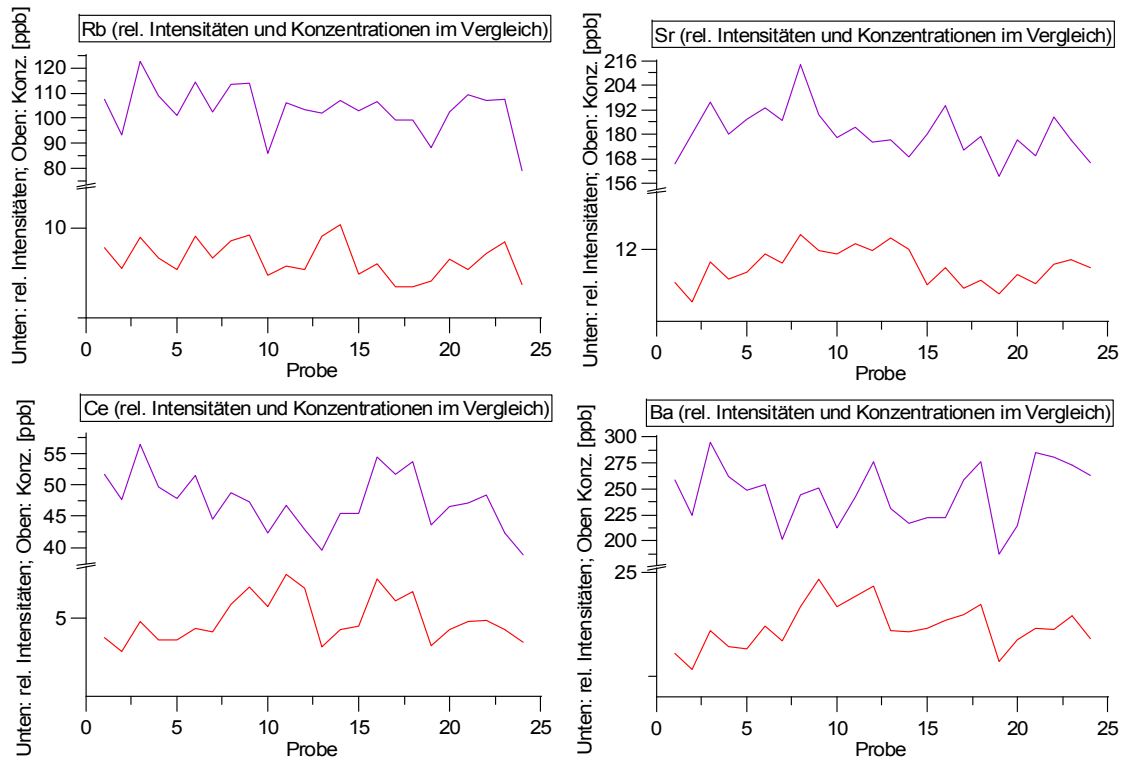




**Abbildung 4.8:** Konzentrationsverlauf von Ce (oben) und Sr (unten) der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben

In Abbildung 4.9 werden die Konzentrationen mit den relativen Intensitäten einer Messung miteinander verglichen. Zwischen Probe 5 und 10 ist bei Ce und Ba ein deutlicher Anstieg der relativen Intensität zu erkennen, während die Konzentration dieser Elemente zwischen diesen Proben absinkt. Desweiteren existiert bei Rb ein Anstieg der relativen Intensität von Probe 13 zu 14, während auch hier die Konzentration sinkt. Dies kann auf Probleme der Kalibrierung hindeuten.

Aufgrund des Signaturenverlaufes der ICP-OES und der ICP-MS der entsprechenden Elemente des vorherigen Kap. 4.1.2 sind die mit der ICP-MS und ICP-OES gemessenen Werte allerdings repräsentativ in Hinsicht auf ihren Gehaltsverlauf und können für einen folgenden Methodenvergleich für den Verlauf des Elementgehaltes des analysierten Sedimentstückes herangezogen werden. Um Matrixeffekte zu korrigieren müsste z.B. eine Standardaddition durchgeführt werden.



**Abbildung 4.9:** Verlauf der relativen Intensitäten von Rb (links oben), Ce (links unten), Sr (rechts oben) und Ba (rechts unten) in Bezug auf Rh im Vergleich mit dem Verlauf der Konzentrationen dieser Elemente der ersten Messung über die 24 Proben

## 4.2 Resultate der LA-ICP-MS-Messungen

Für die LA-ICP-MS-Messungen wurden die Elementgehalte immer auf Na normiert, da Na im Meerwasser im Überschuss vorhanden ist und im Sediment daher homogen verteilt sein sollte.

### 4.2.1 Laserstabilität (LA-ICP-MS-Standards)

Anhand der zertifizierten Elementgehalte der NIST610- und SGR1b-Standards [71] (der SGR1b-Standard entspricht dem SGR1-Standard in der GeoREM-Datenbank) wird die WR einiger ausgewählter Elemente untersucht und damit die Tagesstabilität bzw. die WR der LA-ICP-MS überprüft. Es fanden sieben Messtage (MT) statt (Kap. 3.3.2 Tabelle 3.8). In den Tabellen 4.4 und 4.5 sind die WR von vier MT einiger ausgewählter Elemente des NIST610- sowie des SGR1b-Standards dargestellt. Die Ergebnisse der kompletten sieben MT sind dem Anhang zu entnehmen (Tab. 5.7 - 5.10), dabei wurden die Standards am MT5, aufgrund akuten Zeitmangels an diesem Tag, abends nicht mehr gelasert.

**Tabelle 4.4:** Wiederfindungsraten einiger ausgewählter, gemessener Elemente des NIST610-Standards vor und nach einem Messtag

	Wiederfindung [%]					
	Al	Ca	Ti	Fe	Nd	Pb
vor MT1	103	49	114	203	84	40
nach MT1	86	1	74	296	71	37
vor MT3	45	31	148	86	37	32
nach MT3	31	22	31	23	45	37
vor MT4	52	44	62	49	55	42
nach MT4	42	36	54	45	47	33
vor MT7	21	17	35	74	22	19
nach MT7	145	178	215	497	184	101

**Tabelle 4.5:** Wiederfindungsraten einiger ausgewählter, gemessener Elemente des SGR1b-Standards vor und nach einem Messtag

	Wiederfindung [%]					
	Al	Ca	Ti	Fe	Nd	Pb
vor MT1	126	162	223	103	159	104
nach MT1	84	147	175	80	129	83
vor MT3	81	109	155	71	116	81
nach MT3	44	71	82	24	117	88
vor MT4	75	112	150	80	115	72
nach MT4	65	101	153	73	120	89
vor MT7	36	57	86	40	67	58
nach MT7	210	441	452	232	430	221

Die Kalibration des Lasers fand mit dem selbst hergestellten GeoB\_0.160-Standard statt, dessen Matrix nicht an den NIST610-Glas-Standard angepasst ist, sodass Abweichungen vom Zertifikat zu erwarten sind.

Wird die WR über einen kompletten MT hin gesehen geringer, kann dies, aufgrund einer großen Menge ablatierten Materials (Sedimentstück ca. 5 cm lang, alle 0,4 mm erfolgt eine Ablation senkrecht zur Zeitachse  $\Rightarrow$  es werden ca. 125 Linien der Sedimentoberfläche ablatiert), auf eine Verstopfung der Konen des nachgeschalteten ICP-MS-Systems deuten. Wird die WR während eines MT höher, so kann dies auf eine Instabilität des Lasers deuten, welche allerdings auch zu einer geringeren WR führen kann. Da pro Ablationslinie nur eine geringe Menge ablatiert wird, kann aufgrund der Inhomogenität der Sedimentprobe die WR sowohl steigen als auch sinken.

Auffällig bei den WR für den NIST610- sowie den SGR1b-Standard ist MT7, bei dem die WR nach dem MT sehr hoch sind. MT6 besitzt sehr ähnliche WR. An MT7 wurde das Sedimentstück 4 (in 47,08-51,6 cm-Tiefe Kap. 3.3.2 Tabelle 3.8) getrocknet gelasert. An allen anderen MT wurden die jeweiligen Sedimentstücke vor einer Messung nicht getrocknet, sondern nass, tiefgefroren mittels LA-ICP-MS analysiert. An MT6 wurde das Sedimentstück 4 vorwärts (in Richtung 47,08 cm  $\rightarrow$  51,6 cm) nass, tiefgefroren gelasert. Dieses Sedimentstück 4 wurde an MT5 rückwärts (in Richtung 51,6 cm  $\rightarrow$  47,08 cm) gelasert und wird für einen Methodenvergleich herangezogen, obwohl nicht geklärt ist, ob MT5 ebenfalls relativ konstante WR aufweist, da die Standards NIST610 und SGR1b an diesem Tag abends nicht mehr gelasert werden konnten. Da an MT3 und MT4 das Sedimentstück 3 (11 - 15,5 cm, Kap. 3.3.2 Tabelle 3.8) rückwärts und vorwärts gelasert wurde und die WR des NIST610- sowie des SGR1b-Standards an diesen Tagen einigermaßen konstant sind, können diese Messungen im folgenden Kap 4.2.2 miteinander verglichen werden. Abgesehen von den letzten zwei MT (MT6 und MT7) besitzen die Elemente Ba, Nd, Pb, Sr, Rb, La und Ca recht konstante WR über einen MT gesehen und können für einen Methodenvergleich verwendet werden. Einziger Außreiser bei Ca ist MT1 des NIST610-Standards.

Die Elemente Fe, Al, Ti und K besitzen ziemlich starke Abweichungen in den WR der SGR1b- und NIST610-Standards über einen MT hinweg und dienen für die folgenden Kapitel höchstens als Vergleichsmessungen.

#### **4.2.2 Laserstabilität während eines Messtages**

Zur Überprüfung der Tagesstabilität des Lasers wurden zwei Sedimentstücke (Sedimentstück 3: 11-15,5 cm und Sedimentstück 4: 47,08-51,6 cm (Kap. 3.3.2 Tabelle 3.8)) an jeweils

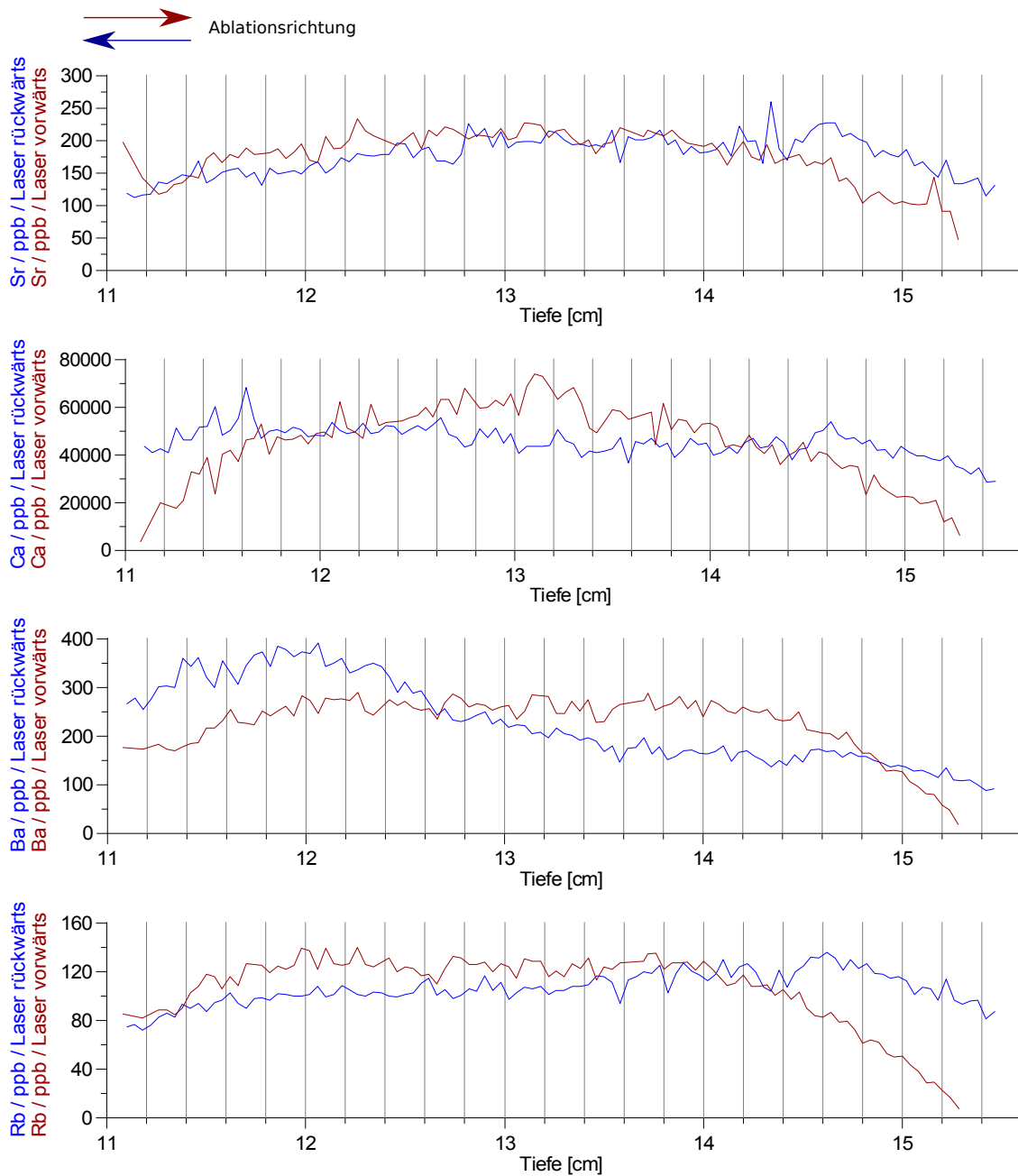
unterschiedlichen Tagen rückwärts (15,5-11 cm) und vorwärts (11-15,5 cm) gelasert. Aufbauend auf Kap. 4.2.1 sind die Elemente mit relativ konstanten WR für den NIST610 und SGR1b-Standard (Sr, Ca, Ba und Rb) in Abbildung 4.10 des Sedimentstückes 3 dargestellt. Die Elemente mit schlechten WR (K, Fe, Al und das Al/Ti-Verhältnis der zwei schlechten Elemente der WR) sind der Abbildung 4.11 zu entnehmen. Obwohl die Kalibration bzgl. der Referenzstandards NIST610 und SGR1b mit einem nicht matrixangepassten Standard stattgefunden hat soll die Überprüfung der Laserstabilität während eines MT an Elementen mit guten und schlechten WR aus Kap. 4.2.1 erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Standardabweichungen weggelassen. Diese sind den geplotteten Graphen im Anhang zu entnehmen (Abb. 5.5 - 5.7).

Lediglich Sr weist an den stabilen MT3 und 4 eine Stabilität des Lasers auf. Für Ca, Ba und Rb sinkt der Elementgehalt im Laufe des Tages für die Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) ab. Eine Sonderstellung nimmt Ba ein, da der Elementgehalt im Laufe des Tages für die Rückwärtsmessung (Richtung: 51,6 cm  $\rightarrow$  47,08 cm; blauer Graph) zunimmt.

Für die Elemente K, Fe und Al (Abb. 4.11) ist der Signaturenverlauf des Elementgehaltes für die Rückwärts- und Vorwärtsmessung nicht identisch. Der Elementgehalt sinkt für fast alle Elemente (Ausnahme Sr) für die Vorwärtsmessung im Laufe des MT gegen Null. Dies könnte auf eine Verstopfung der Konen an diesem Tag zurückzuführen sein. Das Al/Ti-Verhältnis (Abb. 4.11) steigt für die Vorwärts- und Rückwärtsmessung an, d.h. es wird im Laufe des Tages mehr Al im Verhältnis zu Ti ablatiert.

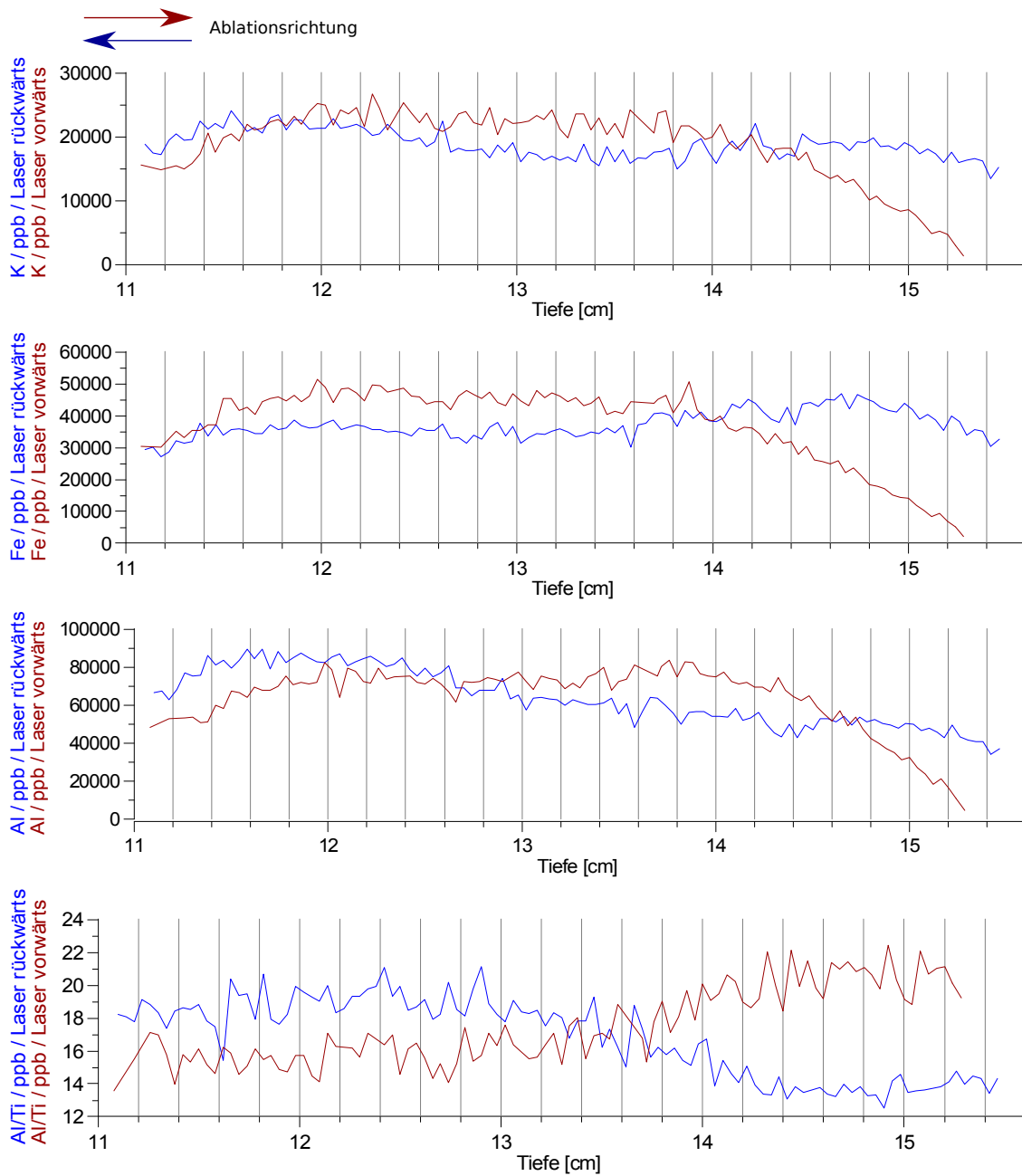
Anhand der Elemente Sr, Ca, Ba und K wird das Sedimentstück 4 nach Rückwärts-, Vorwärts und Trockenmessung verglichen (Abb. 4.12). Dabei fanden die Vorwärts- und Trockenmessung an MT6 und MT7 statt, welche im vorherigen Kap 4.2.1 starke Instabilitäten des Lasers aufweisen (alle graphisch dargestellten Elemente dieses Vergleichs s. Anhang Abb. 5.8 - 5.10).

Auffallend beim Sedimentstück 4 ist, dass die Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) bei einer Tiefe von ca. 48 cm - 50 cm ein Plateau mit sehr ähnlichem Signaturenverlauf des Elementgehaltes aufweisen, während Rückwärts- (bei 51,5 cm-Tiefe) wie auch Vorwärtsmessung (bei 47,5 cm-Tiefe) am Anfang des jeweiligen MT ein starkes Maximum aufweisen und ebenfalls im Laufe des Tages absinken. Die Trockenmessung (grüner Graph) weicht bei allen Elementen stark von den anderen Messungen ab und besitzt nach der Hälfte eines MT (bei ca. 49 cm-Tiefe) ihr Maximum. Daher ist ein gewisser Wassergehalt im Sediment nötig, um repräsentativere Ergebnisse

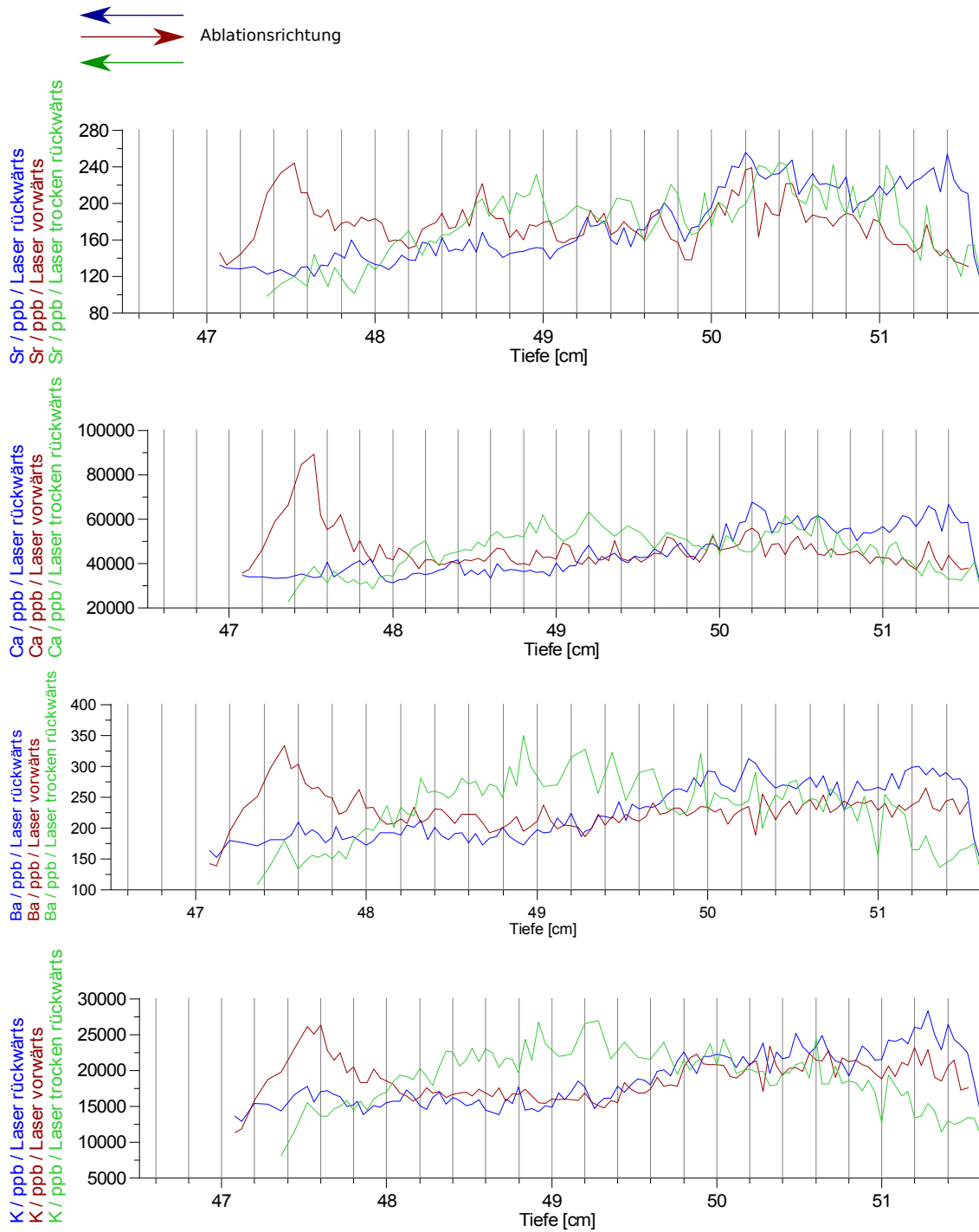


**Abbildung 4.10:** Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) der Elemente Sr, Ca, Ba und Rb mit LA-ICP-MS gemessen. Die rel. Standardabweichungen dieser Elemente liegen in der Regel zwischen 2% und 8%.

zu erhalten. Allgemein lässt sich sagen, dass der ablatierte Elementgehalt im Laufe des Tages stark abnimmt und daher scheinbar während eines MT zu viel Material ablatiert wird und somit die Konen immer wieder verstopft werden. Es müssten also pro MT kleinere Sedimentstücke gelasert, oder zwischendurch die Konen gereinigt werden. Allerdings treibt dies den Zeitaufwand extrem in die Höhe.



**Abbildung 4.11:** Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedi-  
mentstückes 3 (11-15,5 cm) der Elemente K, Fe, Al und dem Al/Ti-Verhältnis mit LA-ICP-MS  
gemessen. Die rel. Standardabweichungen dieser Elemente liegen in der Regel zwischen 2% und  
10%.



**Abbildung 4.12:** Rückwärts- (blauer Graph), Vorwärts- (rubinroter Graph) und trockene Rückwärtsmessung (grüner Graph) des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) der Elemente Sr, Ca, Ba und K mit LA-ICP-MS gemessen.



### 4.3 Elementgehalt der im Sediment gemessenen Elemente

Die Elementgehalte der gemessenen Elemente des untersuchten Sedimentkerns sind der Tabelle 4.6 zu entnehmen.

*Tabelle 4.6: Prozentualer Elementgehalt der im Sediment am häufigsten vorkommenden, gemessenen Elemente*

Element	Gehalt [%]
Al	$6,92 \pm 0,37$
Ca	$4,81 \pm 0,26$
Fe	$4,03 \pm 0,24$
K	$2,00 \pm 0,17$
Mg	$1,99 \pm 0,11$
Na	$1,50 \pm 0,10$
Ti	$0,40 \pm 0,02$
S	$0,24 \pm 0,04$

Al macht mit 6,92% den Hauptanteil der hier gemessenen Elemente aus. Dann folgen Ca mit 4,81%, Fe mit 4,03%, K mit 2%, Mg mit 1,99% und Na mit 1,5%. S ist zu 0,24% im Sediment enthalten und Ti zu 0,4%. Der Anteil an Spurenelementen inklusive Ba, Mn, P, Sr und Zn beträgt 0,25%.

Hinzu kommen Elemente wie H, B, C, N, O, Si und die Halogene, welche nicht gemessen wurden.

#### 4.3.1 Anreicherungsfaktoren in Bezug auf die Erdkruste und das Meerwasser

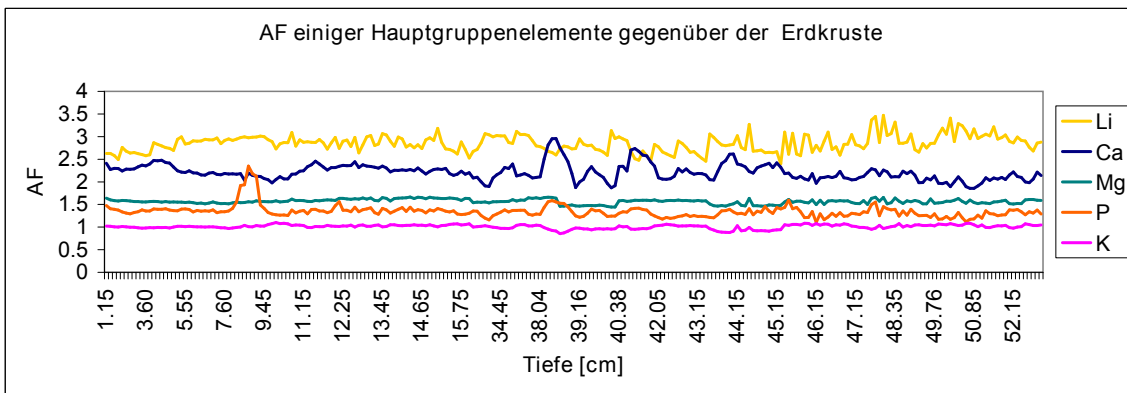
Zur Ermittlung der Quellen der einzelnen Elemente wurden Anreicherungsfaktoren (AF) gegenüber der Erdkruste und dem Meerwasser ermittelt. Der AF ist definiert als Anteil des gemessenen Elements zum Anteil eines Referenzelements im Sediment gegenüber des Elements im Referenzmedium (Erdkruste oder Meerwasser) zum Anteil des Referenzelements im Referenzmedium. Für die Erdkruste ist das Referenzelement oft Al und für Meerwasser Na.

Folgende Formel wird zur Berechnung des Anreicherungsfaktors verwendet:

$$AF = \frac{X_P/R_P}{X_{RM}/R_{RM}}$$

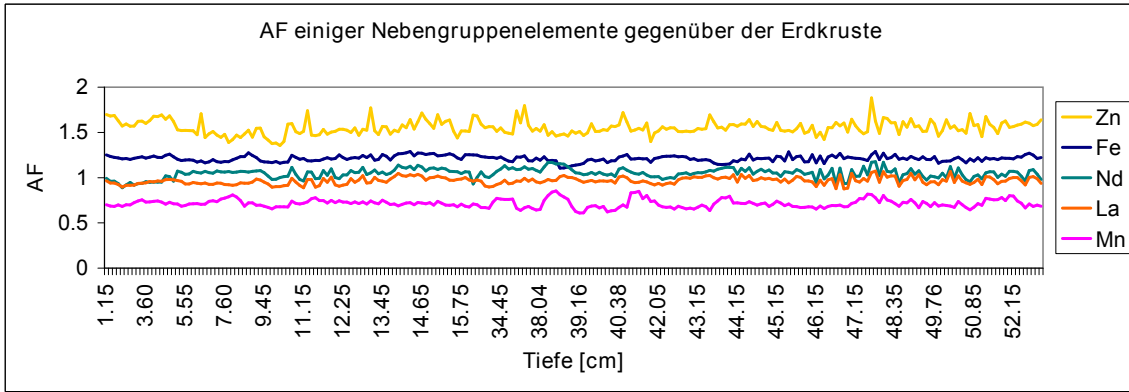
X steht für das zu untersuchende Element, R für das Referenzelement, P für die Probe und RM für das Referenzmedium Erdkruste oder Meerwasser.

Beträgt der AF in Bezug auf die Erdkruste einen Wert zwischen 1-10, ist das entsprechende Element der Erdkruste als Quelle zuzuordnen. Ähnliches gilt für den AF in Bezug auf das Meerwasser. Da das Meerwasser allerdings deutlich homogener ist, wird ein Element mit einem AF >1 einer anderen Quelle zugeordnet. Zur Ermittlung der AF gegenüber der Erdkruste wurden Elementgehalte der oberen Erdkruste von Rudnick [72], zur Ermittlung der AF gegenüber dem Meerwasser Elementkonzentrationen des Ozeans von Holland [73] verwendet. Nahezu alle Elemente aus Tabelle 3.5, welche in dieser Arbeit gemessen wurden, besitzen die Erdkruste als Hauptquelle. In Abbildung 4.13 sind die AF einiger Hauptgruppenelemente, in Abbildung 4.14 die AF einiger Nebengruppenelemente gegenüber der Erdkruste dargestellt.



**Abbildung 4.13:** AF von K, P, Mg, Ca und Li gegenüber der Erdkruste

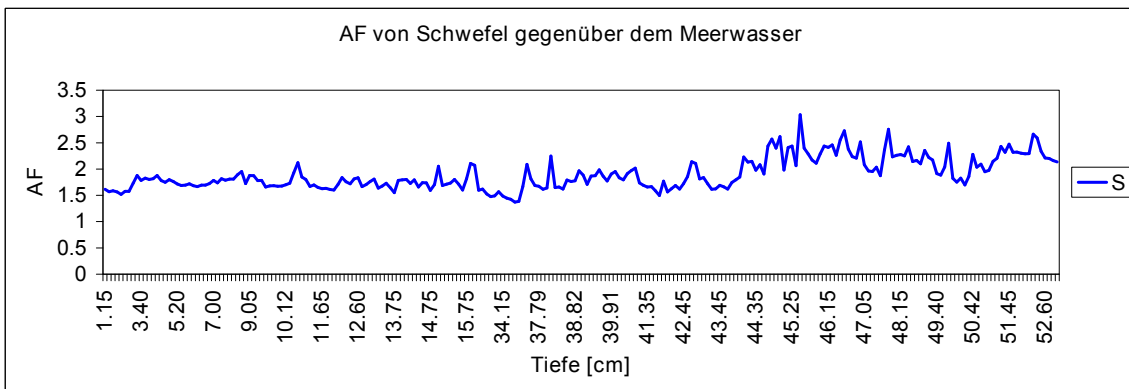
Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Proben bis zu der Tiefe von ca. 54 cm aufgeschlossen wurden. Die Proben bis zu einer Tiefe von 16 cm wurden aufgeschlossen, zwei Proben bei 30,75 cm und 30,85 cm und die Proben von 33,25 cm- bis 53 cm-Tiefe. Bei Turbiditen wurde jede zweite, bzw. jede dritte Probe aufgeschlossen. Die einzigen Elemente für welche die Erdkruste nicht als Hauptquelle dient sind S, Na und Ag. Ag besitzt einen AF gegenüber der Erdkruste von ca. 11, daher trägt die Erdkruste nur zu einem Teil des im Sediment enthaltenen Ag-Gehaltes bei. Der AF von Ag in Bezug auf das Meerwasser



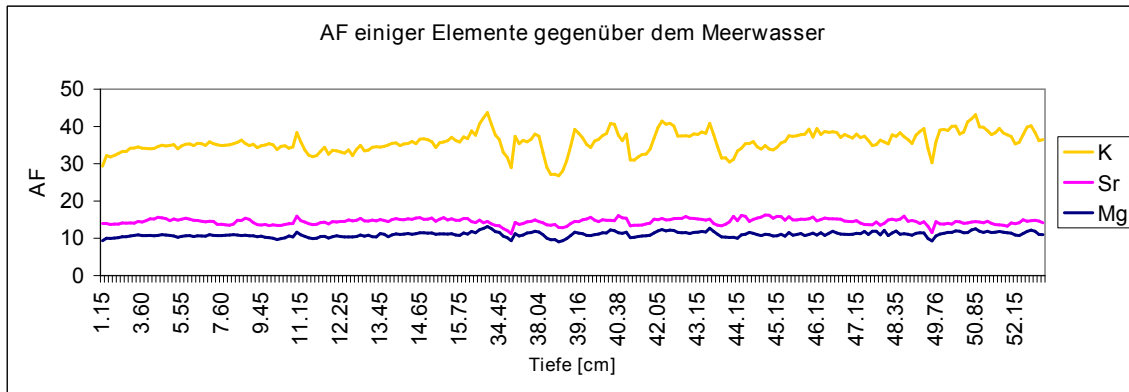
**Abbildung 4.14:** *AF von Mn, La, Nd, Fe und Zn gegenüber der Erdkruste*

beträgt 40.000, daher kann das Meerwasser ebenfalls nicht als Quelle für den Ag-Gehalt zugeordnet werden.

Das Meerwasser dient lediglich für S (Abbildung 4.15) und Na als Hauptquelle und zum Teil für Mg ( $AF_{\text{Meerwasser}} = 10$ ), Sr ( $AF_{\text{Meerwasser}} = 14$ ) und zum sehr geringen Teil für K mit einem AF von ca. 35 (Abbildung 4.16). Der AF von S gegenüber der Erdkruste beträgt ca. 45.

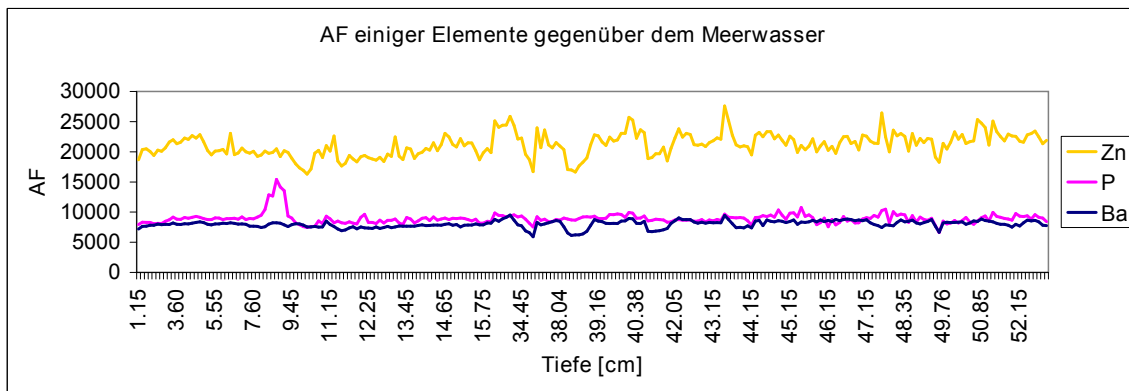


**Abbildung 4.15:** *AF von S gegenüber dem Meerwasser*



*Abbildung 4.16: AF von Mg, Sr und K gegenüber dem Meerwasser*

Ein Teil der Elemente, welche nicht durch das Meerwasser angereichert werden sind der folgenden Abbildung 4.17 zu entnehmen.



*Abbildung 4.17: AF von Ba, P und Z gegenüber dem Meerwasser*

Die Selten Erd-Elemente und die meisten Spurenelemente besitzen AF gegenüber dem Meerwasser von über 100.000, teilweise gar von über 1.000.000.

## 4.4 Methodenvergleich

Für den Methodenvergleich der ICP-OES/MS mit der LA-ICP-MS und dem XRF-Kern-Scanner wurden die Elemente Al, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba (mit ICP-OES gemessen), Rb, Nd, Pb (mit ICP-MS gemessen), Zr (rel. Intensitäten) und das Al/Ti-Verhältnis graphisch dargestellt. In diesem Kapitel wurden Al, Sr und Fe (mit ICP-OES gemessen), sowie Rb (mit ICP-MS gemessen) ausgewählt. Alle anderen graphisch dargestellten Elemente sind dem Anhang zu entnehmen (Abb. 5.11 - 5.25).

Zunächst werden die einzelnen Sedimentstücke miteinander verglichen (Sedimentstück 1: 0-5,4 cm; Sedimentstück 2: 5,4-10,7 cm; Sedimentstück 3: 11-15,5 cm; Sedimentstück 4: 47,08-51,6 cm) und hinterher die ersten drei Sedimentstücke (Tiefe: 0-15,5 cm) in einem Stück.

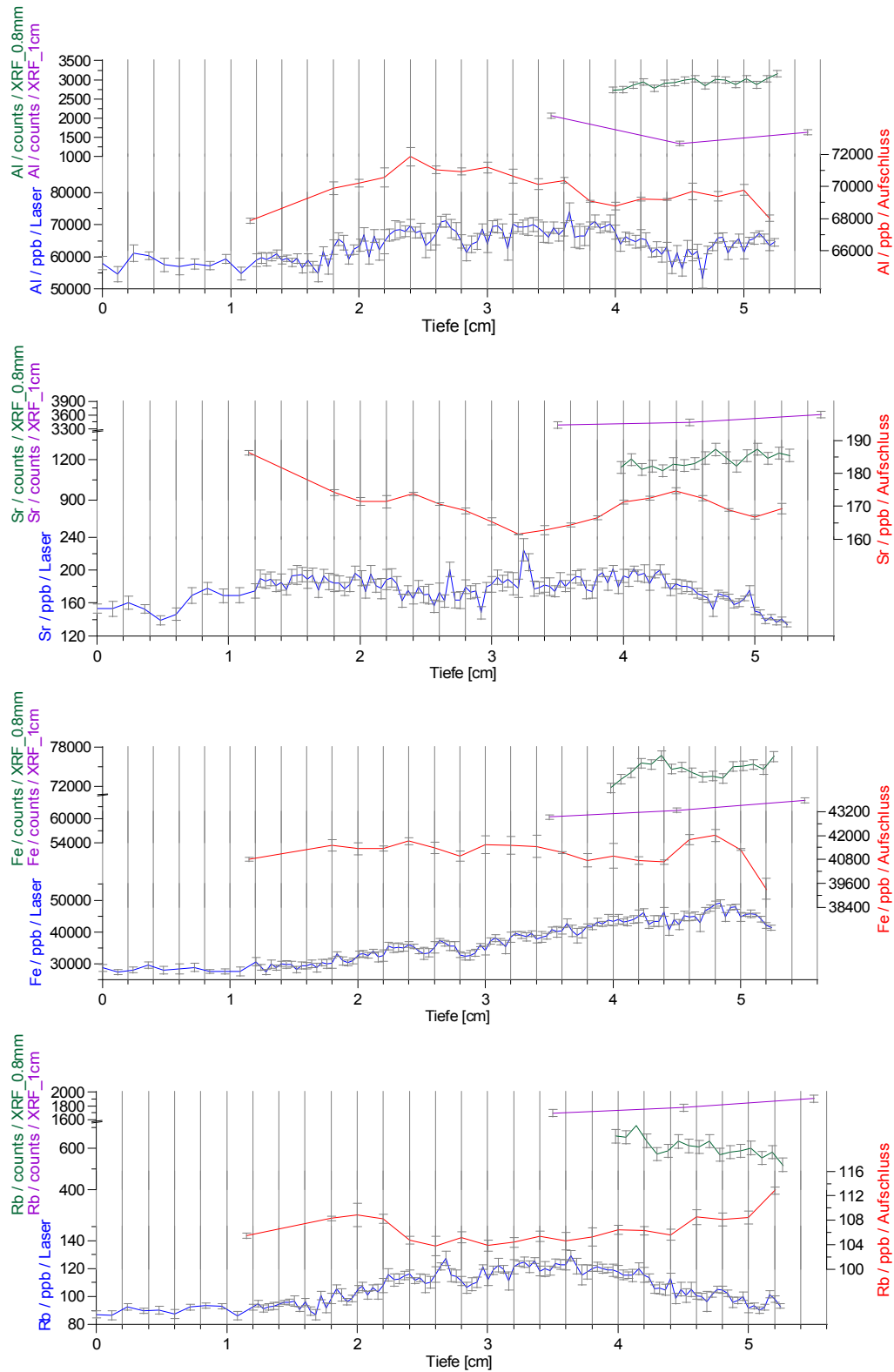
#### **4.4.1 LA-ICP-MS, ICP-MS/OES und XRF im Vergleich**

##### **4.4.1.1 Einzelne Sedimentstücke im Vergleich**

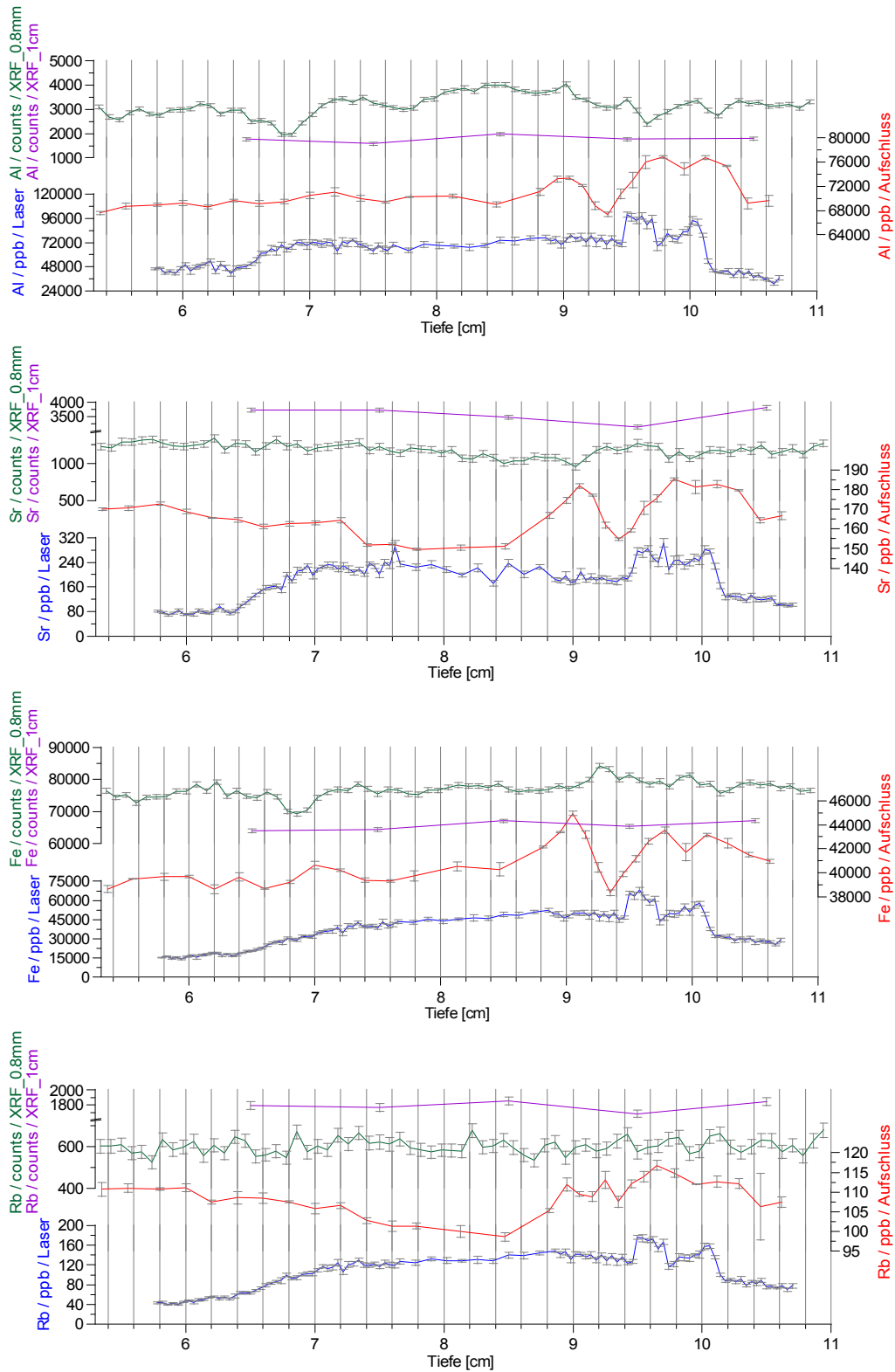
In Abbildung 4.18 sind Elementsignaturen für das Sedimentstück 1 (0-5,4 cm), analysiert mittels LA-ICP-MS, ICP-OES/MS nach Vollaufschluss sowie XRF-Messungen in 1 cm- und 0,8 mm-Auflösung [74] dargestellt. Bei den einzelnen Sedimentstücken wurde immer die Rückwärtsmessung der LA-ICP-MS-Messungen genommen, da Sedimentstücke 1 und 2 nur rückwärts gelasert wurden.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Laser- und Aufschluss-Messungen nicht identisch sind. Einzig Al (oben links) zeigt einen ähnlichen Verlauf und Fe (unten links) in der Tiefe 4,5-5,3 cm. Bei Fe ist allerdings ein starkes Absinken des Gehaltes zum Ende des MT hin zu erkennen (Tiefe 2-0 cm). Sr (oben rechts) und Rb (unten rechts) sind überhaupt nicht vergleichbar. Ähnlich sieht es auch für die folgenden Sedimentstücke aus. Die XRF-Messungen sind in dieser Tiefe für Sedimentstück 1 mit den anderen Messungen noch nicht vergleichbar, da die Werte für die XRF-Messungen erst ab einer Tiefe von ca. 4 cm (für die 0,8 mm-Auflösung) und ab einer Tiefe von 3,5 cm (für die 1 cm-Auflösung) vorlagen. In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse des Sedimentstückes 2 zu sehen.

An MT2 (Sedimentstück 2), der unter anderem für die Elemente Al, Sr und Rb (welche in Abb. 4.19 dargestellt sind) einen stabilen MT für die Lasermessungen darstellt (s. WR in Tab. 5.7 - 5.10 im Anhang), sind die Methoden des Aufschlusses und der LA-ICP-MS bei einer Tiefe von 9,5-10 cm vergleichbar, während die XRF-Messungen kaum Schwankungen zeigen und auch hier nicht verglichen werden können. Aufgrund der hier noch nicht erfolgten Tiefenverschiebung des Lasers ist das Plateau bei 9,5-10 cm ein wenig zu einer geringeren Tiefe verschoben. Diese Tiefenanpassung der Lasermessungen fand für den Vergleich der ersten drei Sedimentstücke (0-15,5 cm) statt (s. Kap. 4.4.1.2). Bei allen vier Elementen der Lasermessungen ist wieder ein Absinken des Gehaltes zum Ende des MT hin zu erkennen (Tiefe ca. ab 7 cm bis 5,6 cm). Bei ca. 7,6 - 8,6 cm existiert ein mächtiger Turbidit, woraufhin die unterschiedlichen Methoden dort keine Schwankungen im Gehalt aufweisen und auch hier vergleichbar sind (besonders gut erkennbar an Sr).



**Abbildung 4.18:** Ergebnisse des Sedimentstückes 1 (0-5,4 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 4.19:** Ergebnisse des Sedimentstückes 2 (5,4-10,7 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

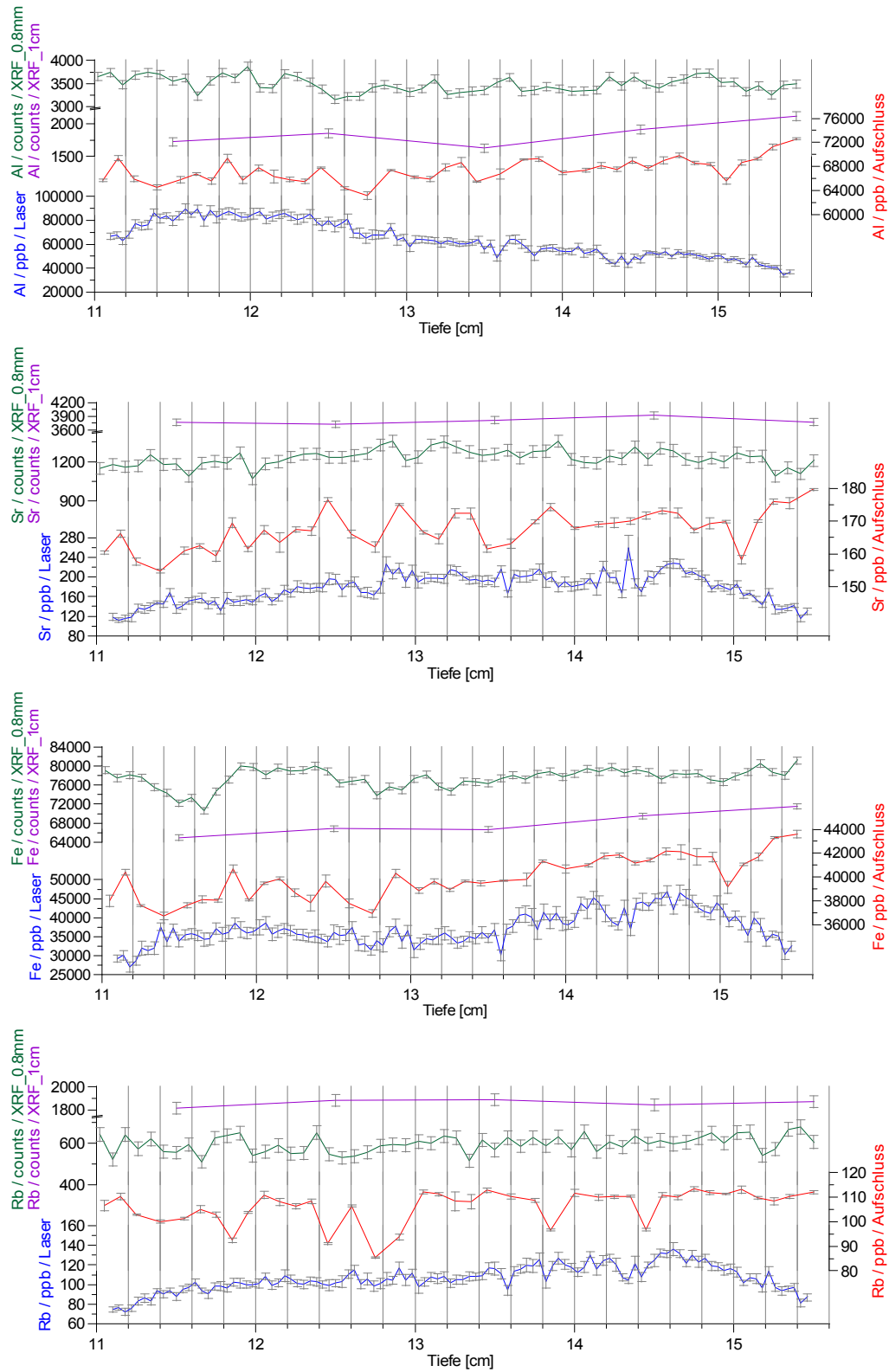
Für die hier dargestellten Elemente Al, Sr, Fe und Rb ist der Gehalt im Turbidit für die Aufschlussmessungen geringer, als außerhalb. Für die meisten anderen graphisch dargestellten Elemente sieht dies ähnlich aus (s. Anhang Abb. 5.14 - 5.16). Sedimentstück 2 ist das einzige der hier untersuchten Sedimentstücke, bei dem die Methoden ähnliche Verläufe aufzeigen (abgesehen von der Lasermessung zum Ende des MT).

In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) dargestellt. In dem Sedimentstück 3 existiert kein Turbidit. Die Gehalte für alle Elemente der Aufschlussmessungen schwanken sehr stark und sind daher schlecht mit denen der Lasermessungen vergleichbar. Die XRF-Messungen in 0,8 mm-Auflösung zeigen jedoch ähnliche Verläufe mit den ICP-OES/MS-Messungen der aufgeschlossenen Proben. Auffallend ist hier außerdem, dass der Gehalt für Al der Lasermessung zum Ende des MT hin entgegen den Erwartungen ansteigt (13-11,5 cm-Tiefe) und nur am Ende geringfügig sinkt. Zwischen 11,5 und 15 cm zeigt Fe (ohne jeden einzelnen Peak miteinander zu vergleichen) einen ähnlichen Gehaltverlauf der Laser- und Aufschlussmessungen.

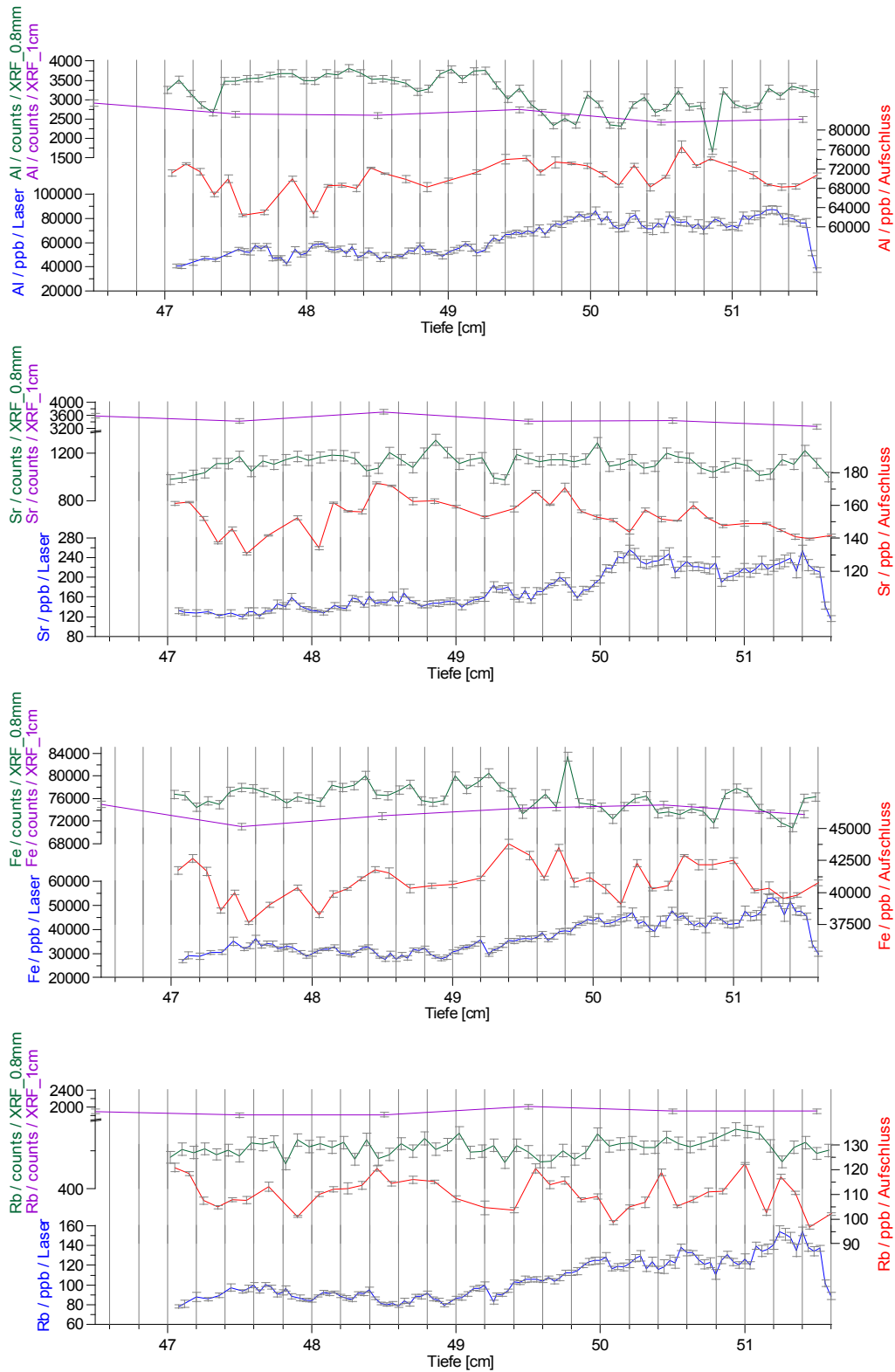
In Abbildung 4.21 sind die Ergebnisse des Sedimentstückes 4 dargestellt. Dieses Sedimentstück weist auch keine Ähnlichkeiten im Verlauf des Gehaltes für die unterschiedlichen Methoden auf. Lediglich für Al sind Tendenzen erkennbar.

Aufgrund der größeren Spannweite der Gehalte und der größeren Anzahl an Lasermessungen variieren diese viel weniger als die der Aufschlussmessungen. Die Folge ist, dass die einzelnen Signale der Gehalte der Aufschlussmessungen deutlich erkennbar sind, während dies für die Lasermessungen nicht zutrifft. Außerdem sinken die Gehalte der Lasermessungen für fast alle Elemente im Laufe des Tages ab. Diese Verläufe können durch die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Sedimentkörner erklärt werden, da die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Verdampfung und Ionisation innerhalb des ICP-MS-Systems hat [75]. Weiterhin ist die ablatierte Probenmenge bei der LA-ICP-MS pro ablatierter Linie sehr gering. Dadurch und aufgrund von Inhomogenitäten des Sediments können Gehaltunterschiede erklärt werden. Während die Sedimentproben für die Aufschlüsse allerdings homogen genug sind, da die Standardabweichungen der WR des GeoB.0\_160-Standards sehr gering sind. Ebenfalls führen tagesabhängige Instabilitäten des Lasers, oder Probleme der Kalibrierung zu veränderten, bzw verfälschten Messwerten der LA-ICP-MS. Ein weiterer Faktor ist, dass die Gesamtmenge an ablatierten Material eines MT sehr groß ist und dadurch die Konen verstopfen.

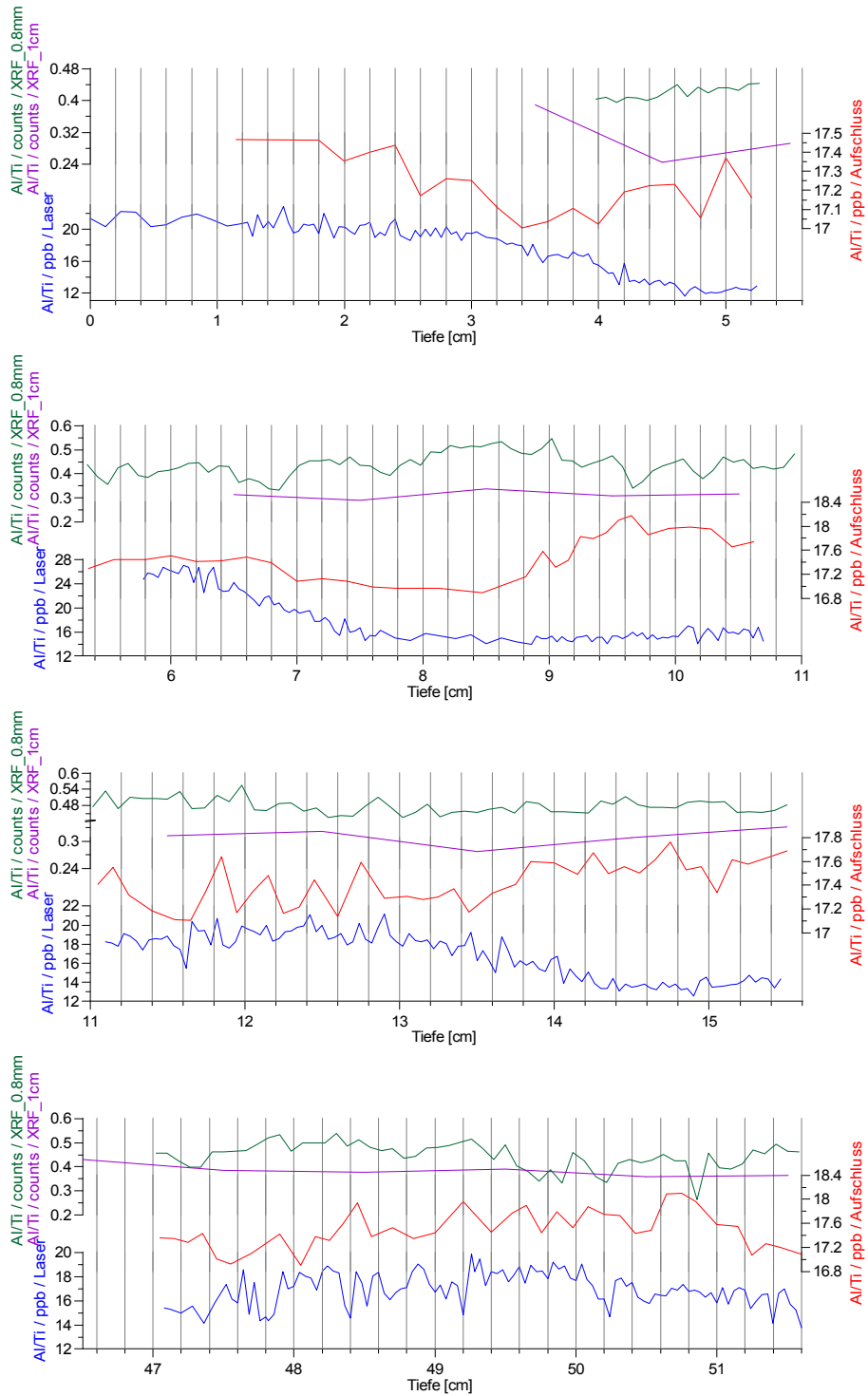




**Abbildung 4.20:** Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 4.21:** Ergebnisse des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für Al, Sr, Fe und Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 4.22:** Al/Ti-Verhältnisse aller vier Sedimentstücke; erste Reihe: Sedimentstück 1; 2. Reihe: Sedimentstück 2; 3. Reihe: Sedimentstück 3; 4. Reihe: Sedimentstück 4. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

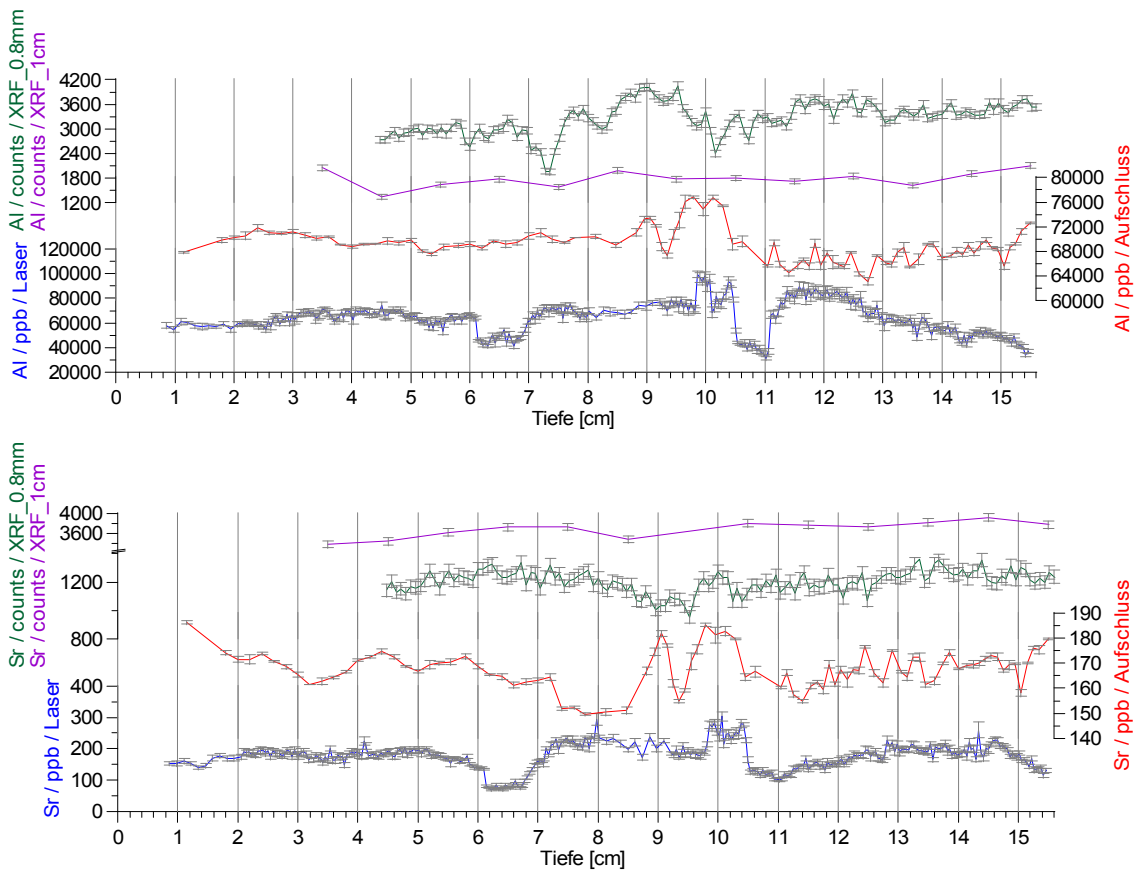
Der Abbildung 4.22 sind die Al/Ti-Verhältnisse aller vier Sedimentstücke zu entnehmen. Das Al/Ti-Verhältnis steigt auch hier (wie in Kap. 4.2.2) im Laufe des MT für die LA-ICP-MS-Messungen deutlich an, es gelangt mehr Al zum Detektor als Ti, je länger der MT andauert. Ansonsten sind hier ebenfalls keine Vergleichsmöglichkeiten mit den anderen Methoden geboten.

### **Fazit**

Bis auf einigen weniger Bereichen in unterschiedlichen Sedimentstücken für einige Elemente (besonders Sedimentstück 2 des rel. konstanten MT<sub>2</sub> der Lasermessung im Bereich 9,5 - 10 cm, sowie im Turbid bei 7,6 - 8,6 cm) sind die einzelnen Methoden nicht miteinander vergleichbar. Ausnahmen existieren für einige wenige Elemente der einzelnen Sedimentstücke (z.B. im Sedimentstück 1: Al und Fe bei einer Tiefe von 4,5 - 5,3 cm; im Sedimentstück 3: Fe im Bereich 11,5 - 15 cm). Aufgrund des Signaturenvergleichs (Kap. 4.1.2) und der Reproduzierbarkeit der Analysenmethode (Kap. 4.1.3) ist die Methode des Aufschlusses und nachfolgender Messung mit ICP-MS und ICP-OES die präziseste und am besten geeignete Methode zur Analyse von weichen Sedimentkernen, obwohl diese Methode viele Fehlermöglichkeiten beinhaltet. Diese sind allerdings alle, aufgrund der großen Menge an aufgeschlossenem Sediment (50 mg), nur sehr gering. Die Untersuchung der Stabilität des Lasers (Kap. 4.2.1 und 4.2.2) ergab, dass dieser über einen gesamten MT hin in der Regel nicht stabil ist und dass der Elementgehalt allgemein während eines MT, aufgrund der Verstopfung der Konen im nachgeschalteten ICP-MS-System, absinkt. Die XRF-Messung der 1 cm-Auflösung kann nicht für einen Methodenvergleich herangezogen werden, da die räumliche Auflösung zu gering ist. Außerdem sind die XRF-Messungen sehr stark wasserabhängig, sowie abhängig von der Partikelgröße, der Oberflächenbeschaffenheit des Sediments und der Wasserfilmdicke zwischen Sediment und Schutzfolie (welche für die XRF-Messungen benötigt wird) [20], wodurch Unterschiede zwischen den XRF-Kern-Scanner-Messungen (hoch- und niedrig aufgelöst) erklärt werden können.

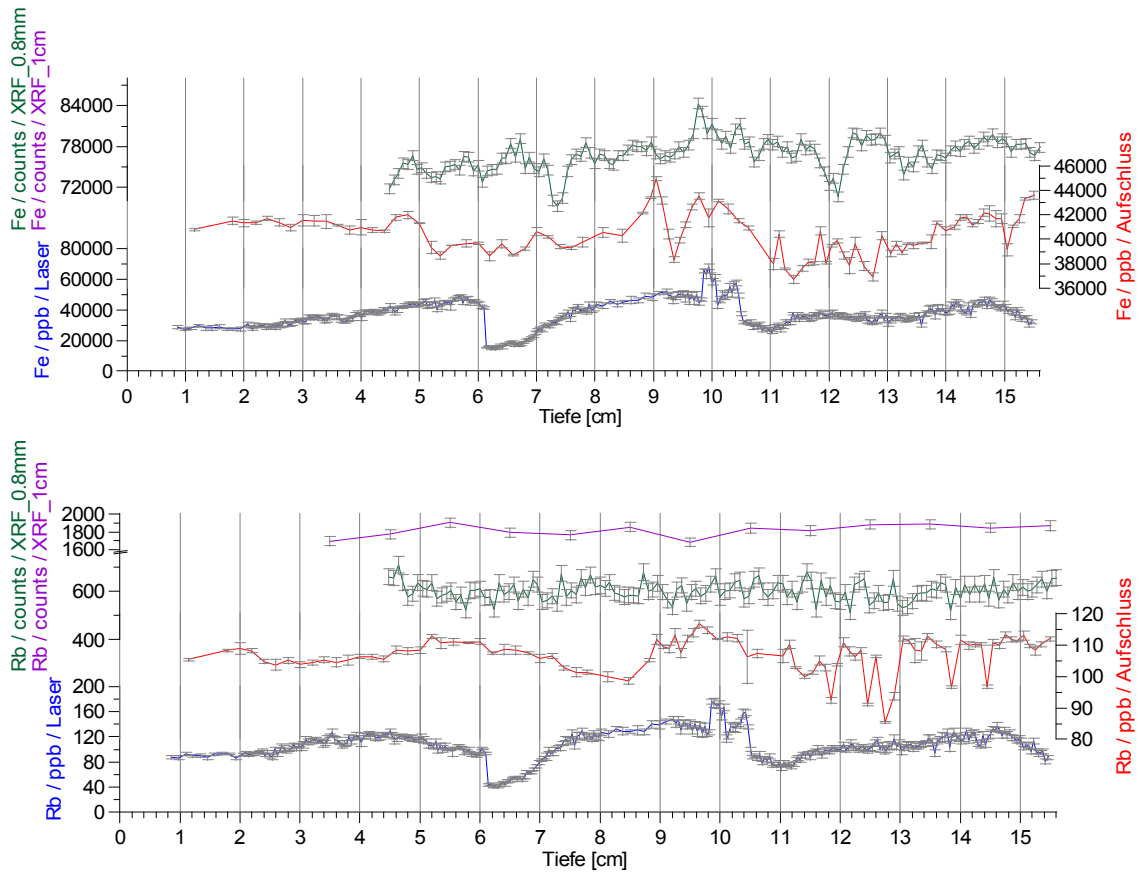
#### 4.4.1.2 Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) in einem Stück im Vergleich

Für den Vergleich der ersten drei Sedimentstücke in einem Stück fand eine Tiefenanpassung der Zuordnung der Signale zu den Sedimentstücken statt, da zwischen den Sedimentstücken die gelasert wurden immer 0,3 bis 0,5 cm fehlten. Möglichkeiten hierfür sind die Probenvorbereitung mit anschließender Fixierung der jeweiligen Sedimentstücke auf dem Objektträger, oder dass sich das Sediment während der Lagerung, nachdem Teilstücke entnommen wurden, trotz Fixierung verschoben hat. In Abbildung 4.23 sind Al und Sr für die ersten drei Sedimentstücke am Stück (0-15,5 cm) dargestellt, in Abbildung 4.24 Fe und Rb für die Sedimenttiefe 0-15,5 cm.



**Abbildung 4.23:** Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung; oben: Al; unten: Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

Vergleicht man ein längeres Sedimentstück und analysiert nicht jeden einzelnen Peak, dann sind Tendenzen des gleichen Verlaufes der Gehalte für die LA-ICP-MS mit der ICP-MS/OES teilweise deutlich erkennbar, wie z.B. in einer Tiefe von ca. 10 cm, sowie teilweise vor und hinter dieser Tiefe ersichtlich ist. Man erkennt sehr genau, wo ein jeweiliger MT für



**Abbildung 4.24:** Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung; oben: Fe; unten: Rb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

die Lasermessung endet (wo die Gehalte für die Lasermessung gering sind und rückwärts betrachtet abrupt ansteigen). Dies ist bei 6 cm-Tiefe (vor der Tiefenanpassung bei 5,24 cm; nach der Tiefenanpassung bei 6 cm) und bei 10,5 cm-Tiefe der Fall.

## Kapitel 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Wiederfindungsraten und Standardabweichungen des GeoB\_0\_160-Standards sind geringer als die des NIST2702-Standards mittels ICP-OES/MS-Analyse nach einem Vollaufschluss. Der hausinterne GeoB\_0\_160-Standard besitzt zwar keine zertifizierten Werte, lässt sich aber sehr viel leichter aufschließen als der NIST2702-Standard, was anhand der geringen Standardabweichung der gemessenen Elemente über zwölf Proben hinweg gezeigt werden konnte. Dies lässt sich auf eine Inhomogenität und eine andere Mineralienzusammensetzung des NIST2702-Standards zurückführen. Dies bedeutet, dass die Sedimentproben ebenfalls leicht aufschließbar sind, da diese die gleiche Mineralienzusammensetzung besitzen wie der hausinterne GeoB\_0\_160-Standard, da der GeoB\_0\_160-Standard aus dem analysierten Sediment der Tiefe 0-160 cm hergestellt wurde. Die Korrektur der mit der ICP-MS gemessenen Elemente auf den jeweils vorher gemessenen Referenzstandard liefert für den GeoB\_0\_160-Standard noch geringere Standardabweichungen, während für den NIST2702-Standard keine Regelmäßigkeiten durch eine Korrektur erkennbar sind.

Der Signaturenvergleich der ICP-MS mit der ICP-OES hat gezeigt, dass die Gehaltsverläufe für Elemente welche in den linearen Kalibrationsgrenzbereichen beider Methoden liegen (Sr, Ba und Zn) der ICP-MS identisch mit denen der ICP-OES sind, sowohl für die korrigierten Elemente der ICP-MS als auch für die unkorrigierten. Dies bedeutet, dass die Methode des Aufschlusses repräsentative Ergebnisse in Hinsicht auf den Verlauf des Gehaltes liefert. Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethode der ICP-MS hat dies für die ICP-MS über drei Wiederholungsmessungen der gleichen Proben für die Elemente Ce, Rb, Sr und Ba nochmals bestätigt. Die Verläufe der relativen Intensitäten, sowie die Konzentrationsverläufe dieser Elemente über die drei Wiederholungsmessungen stimmen größtenteils miteinander überein. Bei dem Vergleich der Konzentrationen mit den relati-

ven Intensitäten einer Messung der gleichen Proben existieren wenige Proben, die nicht den gleichen Verlauf aufweisen, dies kann auf Probleme der Kalibrierung hindeuten.

Nahezu alle im Sediment enthaltenen Elemente lassen sich auf die Erdkruste als Hauptquelle zurückführen. Die einzigen Elemente für welche die Erdkruste nicht als Hauptquelle dient sind Ag, S und Na. Dabei dient das Meerwasser als Quelle für S und Na, während keine dieser beiden Quellen als Hauptquelle zur Anreicherung von Ag zugeordnet werden kann.

Eine Laserstabilität über einen kompletten Messtag hin ist nicht gegeben, was anhand der Standards NIST610 und SGR1b, welche vor und nach einem Messtag mit der LA-ICP-MS gemessen wurden, gezeigt werden konnte, dies gilt insbesondere für die Messtage 6 und 7. An den anderen Messtagen gibt es Elemente, bei denen die Wiederfindungsraten eine Konstanz aufweisen und Elemente bei denen die Wiederfindungsraten keine Konstanz aufweisen. Zum anderen ist durch die Rückwärts- und Vorwärtsmessung eines Sedimentstückes mit dem Laser (an unterschiedlichen Tagen) erkennbar, dass der Elementgehalt am Ende eines Messtages stark absinkt, was auf eine Verstopfung der Konen deutet. Die Lasermessung eines trockenen Sedimentstückes hat ergeben, dass diese nicht vergleichbar mit denen der anderen Messungen sind und daher ein gewisser Wassergehalt im Sediment nötig ist, um an stabilen Messtagen repräsentativere Ergebnisse zu liefern.

Anhand des Methodenvergleichs ist erkennbar, dass die drei Methoden unterschiedliche Ergebnisse für die einzelnen Sedimentstücke liefern. Es existieren einige wenige Ausnahmen (s. Kap. 4.4.1.1). Betrachtet man die ersten drei Sedimentstücke (ohne jedes einzelne Signal zu vergleichen), nach einer Tiefenanpassung der Lasermessungen, so sind ähnliche Tendenzen in den Elementgehalten mit den ICP-OES/MS-Analysen zu erkennen, wobei hier deutlich ersichtlich ist bei welcher Tiefe ein Messtag endet, da bei den jeweiligen Tiefen ein abruptes Absinken des Gehaltes der Lasermessungen zu erkennen ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben ergeben, dass die Methode der Messungen mit der ICP-MS und ICP-OES nach einem Aufschluss die geeignetste zur Analyse von weichen Sedimentkernen ist. Die XRF-Methode ist sehr stark wasserabhängig und die LA-ICP-MS-Methode nicht stabil. Außerdem ist die Menge ablatierten Materials der LA-ICP-MS



pro ablatierter Linie zu gering, wodurch zu starke Schwankungen entstehen, welche im Methodenvergleich allerdings nicht erkennbar sind, da die Spannbreite des Gehaltes sehr viel größer ist als die der ICP-MS und ICP-OES. Als Beispiel sei Al genannt. Für Al liegt die Spannbreite des Gehaltes der ICP-OES in der Regel zwischen 60-70 mg/kg, während die Spannbreite des Gehaltes für Al für die LA-ICP-MS zwischen 30-100 mg/kg liegt. Eine Signalstabilität der LA-ICP-MS-Analysen ist auch aufgrund der großen Menge ablatierten Materials über einen Messtag hinweg und in Folge dessen eine Verstopfung der Konen des nachgeschalteten ICP-MS-Systems nicht gegeben. Es müssten daher noch kleinere Sedimentstücke gelasert werden, bzw. müssten die Konen z.B. alle zwei Zentimeter gereinigt werden. Dies bedeutet einen sehr viel größeren Zeitaufwand und ist nicht praktikabel. Zukünftig können die Gehalte der gemessenen Elemente mit Ergebnissen von Analysen dieser Elemente verschiedener Quellgebiete miteinander verglichen und daraufhin Rückschlüsse auf Transportmechanismen geschlossen werden (Staubeintrag, Flusseintrag, Änderung der Monsunstärke).



# Literaturverzeichnis

- [1] von Rad U., Schulz H., SONNE 90 Scientific Party. Sampling the Oxygen Minimum Zone off Pakistan: Glacial/Interglacial variations of anoxia and productivity. *Marine Geology*, 125:7–19, 1995.
- [2] Bohrmann G. and cruise participants. Report and preliminary results of R/V Meteor Cruise M74/3, Fujairah – Male, 30 October - 28 November, 2007. Cold Seeps of the Makran Subduction Zone (Continental Margin of Pakistan). *Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen*, No. 266:161 pages. Bremen, ISSN 0935–9974, 2008.
- [3] Honjo S., Weller R. A. Monsoon Winds and Carbon Cycles in the Arabian Sea. *Oceans*, 40(2):24–28, 1997.
- [4] Rad U. v., Schaaf M., Michels K. H. and Schulz H., Berger W. H. and Sirocko F. A 5000-yr Record of Climate Change in Varved Sediments from the Oxygen Minimum Zone off Pakistan, Northeastern Arabian Sea. *Quaternary Research*, 51:39–53, 1999.
- [5] Staubwasser M., Sirocko F. On the formation of laminated sediments on the continental margin off Pakistan: the effects of sediment provenance and sediment redistribution. *Marine Geology*, 172:43–56, 2001.
- [6] Wefer G., Bleil U., Schulz H. D., Probst U. Berichte über die Meteor-Fahrt M 9-4; Dakar - Santa Cruz, 19.02.1989 - 16.03.1989. *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen; ISSN 0931-0800*, Nr. 7:69, 1989.
- [7] Müller M. Rekonstruktion von Paläosäkularvariationen des Erdmagnetfeldes an holozänen marinen Sedimenten aus der Region des Makran-Akkretionskeils. *Dissertation; Bremen*, 2004.

- [8] Schumacher B. A. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. *United States Environmental Protection Agency; Office of Research and Development*, 2002.
- [9] Stankowski W. T. J., Katrusiak A., Budzianowski A. Crystallographic variety of magnetic spherules from Pleistocene and Holocene sediments in the Northern foreland of Morasko-Meteorite Reserve. *Planetary and Space Science*, 54:60–70, 2006.
- [10] Moreno A., Giraldo S., Valero-Garcés B., Sáez A., Bao R., Prego R., Pueyo J. J., González-Sampériz P., Taberner C. A 14 kyr record of the tropical Andes: The Lago Chungará sequence (18° S, northern Chilean Altiplano). *Quatern Int*, 161:4–21, 2007.
- [11] Guyard H., Chapron E., St-Onge G., Anselmetti F. S., Arnaude F., Magand O., Francus P., Meénières M.-A. High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). *Quaternary Sci Rev*, 26:2644–2660, 2007.
- [12] Denis D., Crosta X., Zaragosi S., Romero O., Martin B., Mas V. Seasonal and sub-seasonal climate changes recorded in laminated diatom ooze sediments, Adélie Land, East Antarctica. *Holocene*, 16(8):1137–1147, 2006.
- [13] Löwemark L., Chen H.-F., Yang T.-N., Kylander M., Yu E.-F., Hsu Y.-W., Lee T.-Q., Song S.-R., Jarvis S. Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes. *J Asian Earth Sci*, in press.
- [14] Clift P., Hodges K. V., Heslop D., Hannigan R., Van Long H., Calves G. Correlation of Himalayan exhumation rates and Asian monsoon intensity. *Nature Geoscience*, 2008.
- [15] Olsen J., Björck S., Leng M.-J., Gudmundsdóttir E.-R., Odgaard B. V., Lutz C. M., Kendrick C. P., Andersen T. J., Seidenkrantz M.-S. Lacustrine evidence of Holocene environmental change from three Faroese lakes: a multiproxy XRF and stable isotope study. *Quaternary Sci Rev*, 29:2764–2780, 2010.
- [16] Enters D., Kirilova E., Lotter A. F., Lücke A., Parplies J., Jahns S., Kuhn G., Zolitschka B. Climate change and human impact at Sacrower See (NE Germany) during the past 13,000 years: a geochemical record. *J Paleolimnol*, 43:719–737, 2010.

- [17] Sangiorgi F., van Soelen E. E., Spofforth D. J. A., Pälike H., Stickley C. E., John K. St., Koc N., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S., Brinkhuis H. Cyclicity in the middle Eocene central Arctic Ocean sediment record: Orbital forcing and environmental response. *Paleoceanography*, 23, 2008.
- [18] Ziegler M., Jilbert T., de Lange G. J., Lourens L. J., Reichart G.-J. Bromine counts from XRF scanning as an estimate of the marine organic carbon content of sediment cores. *G-cubed*, 9(5), 2008.
- [19] Kido Y., Koshikawa T., Tada R. Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using XRF microscanner. *Mar Geol*, 229:209–225, 2006.
- [20] Tjallingii R., Röhl U., Kölling M., Bickert T. Influence of the water content on X-ray fluorescence corescanning measurements in soft marine sediments. *G-cubed*, 8(2):1–12, 2007.
- [21] Weltje G. J., Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth Planet Sc Lett*, 274:423–438, 2008.
- [22] Wilhelms-Dick D. Unveröffentlichte Daten. *Universität Bremen Fachbereich 5*, 2007.
- [23] INGAMELLS C. O. Lithium Methaborat Flux in Silicate Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 52:323–334, 1970.
- [24] Georg Schwedt. Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis. *WILEY-VCH*, pages 43–57, 2001.
- [25] Buresch O., Höhle W., Haid U., v. Schnering H. G. Druckaufschluss im Mikrowellenofen. *Fresenius Z. Anal Chem*, 328:82–84, 1987.
- [26] Houk R. S., Fassel V. A., Flash G. D., Svec H. J., Gray A. L., Taylor C. D. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.*, 52:2283, 1980.
- [27] Gray A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110:551–556, 1985.

- [28] Carlmann K. Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung. *Spektrum, Akad. Verl., ISBN : 3-8274 - 0057 - 0, Heidelberg*, pages 5–77, 2001.
- [29] Reinhardt H. Entwicklung und Anwendung eines LA-ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen. *Dissertation im Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen*, 2001.
- [30] Langmuir I. Oscillations in Ionized Gases. *Proceedings of the National Academy of Science*, 14:627–637, 1928.
- [31] Roempp. CD Roempp Chemie Lexikon, Version 1.0. *Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York*, 1995.
- [32] Fassel V. A. Quantitative elemental analysis by plasma emission spectroscopy. *Science*, 202:185, 1978.
- [33] Perkin Elmer. Gerätehandbuch ELAN 6000 ICP-Massenspektrometer. *Ausgabe 1.0, Überlingen*, 1995.
- [34] Hill S. J. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications, Sheffield. *Academic Press, Sheffield*, 1999.
- [35] Oehme M. Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen. *Hülting, ISBN: 3 - 7785 - 2416 - x, Heidelberg*, pages 26–35, 1996.
- [36] Dietze H. J. Massenspektroskopische Spurenanalyse. *Akademischer Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig*, 1975.
- [37] Barshick C. M., Duckworth D. C., Smith D. H. Inorganic Mass Spectrometry: Fundamentals and Applications. *Pract. Spectrosc.*, page 23, 2000.
- [38] Myers D. P., Hieftje G. M. Preliminary Design Considerations and Characteristics of an Inductively Coupled Plasma-Time-of-Flight-Mass Spectrometer. *Microchem. J.*, 48:259–277, 1993.
- [39] Mahoney P. P., Ray S. J., Hieftje G. M. Time-of-Flight Mass Spectrometry for Elemental Analysis. *Focal Point*, 51(1):16A–28A, 1997.
- [40] Gebel A. Einsatz der LA-ICP-MS-Analytik für geochemische Fragestellungen, Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Clausthal. 2000.

- [41] Becker S., Hirner A.-V. Coupling of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with electrothermal vaporization (ETV). *Fresen J. Anal. Chem.*, 350:260–263, 1994.
- [42] Dedina J., Tsalev D. Hydride generation and atomic spectrometry. *John Wiley*, 1995.
- [43] Becker J. S., Dietze H.-J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, pages 1475–1506, 1998.
- [44] Krause, P. Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. *Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, in Schriftenreihe Angewandte Aanalytik*, Bd. 17, W. Dannecker (Hrsg.), Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 1993.
- [45] Reinhardt H. Entwicklung und Anwendung eines LA-ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen. *Dissertation im Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen*, page 18, 2002.
- [46] Evans E. H., Giglio J. J. Inteferences in inductively coupled plasma massspectrometry- a review. *J. Anal. At. Spectrom*, 8:1–18, 1993.
- [47] Douglas D. J., Kerr L. A. Study of solid deposition on inductively coupled plasma mass spectrometry samplers and skimmers. *J. Anal. At. Spectrom*, 3:749–752, 1988.
- [48] Helmholtz Zentrum Dresden. Laserstrahlung. <http://www.hzdr.de>, Okt 2009.
- [49] Russo R. E., Mao X. L., Borisov O. V., Haichen L. Influence of wavelenght on fractionation in laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15:1115–1120, 2000.
- [50] Günther D., Jackson S. E., Longerich H. P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochim. Acta B*, 54:381–409, 1999-A.
- [51] Fassel V. A., Wendt R. H. Induction Coupled Plasma Spectrometric Excitation. *Anal. Chem.*, 7:920–922, 1965.
- [52] Greenfield S., Jones I. LL., Berry C. T. High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Source. *Analyst*, 89:713–720, 1964.
- [53] Boss C. B., Fredeen K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *PerkinElmer precisely*, 3, 2004.

- [54] Fernando L. A., Kovacic N. Axial Distribution of Analyte Emission in Inductively Coupled Argon Plasma. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322:547, 1985.
- [55] Lichte F. E., Koirtjohann S. R. Inductively Coupled Plasma Emission from a Different Angle. *ICP Information Newslett.*, 2:192, 1976.
- [56] de Loos-Vollebregt M. T. C., Tiggelmann J. J., de Galan L. End-on observation of a horizontal low-flow inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, 43B:773–781, 1988.
- [57] Nakamura Y., Takahashi K., Kujirai O., Okochi H., McLeod C. W. Evaluation of an Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasma Using an Echelle Spectrometer with Wavelength Modulation and Second-derivative Detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9:752–757, 1994.
- [58] Brenner I. B., Zander A., Cole M., Wiseman A. Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas for Multi-element Analysis: Effect of Sodium and Calcium. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12:897–906, 1997.
- [59] Ivaldi J. C., Tyson J. F. Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 50B:1207–1226, 1995.
- [60] Tunstall M., Berndt H., Sommer D., Ohls K. Direkte Spurenbestimmung in Aluminium mit der Flammenatomabsorptionsspektrometrie und der ICP-Emissionsspektrometrie - Ein Vergleich. *Erzmetall*, 34:588–591, 1981.
- [61] Routh M. W. Characterization of ICP nebulizer aerosols using near-forward angle Fraunhofer diffraction. *Spectrochim. Acta*, 41B:39–48, 1986.
- [62] Saba C. S., Rhine W. E., Eisentraut K. J. Efficiencies of Sample Introduction Systems for the Transport of Metallic Particles in Plasma Emission and Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 53:1099–1103, 1981.
- [63] Tripkovic M. R., Holclajtner-Antunovic I. D. Study of the Matrix Effect of Easily and Noneasily Ionizable Elements in an Inductively Coupled Argon Plasma. Part 1. Spectroscopic Diagnostics. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8:349–357, 1993.



- [64] Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Salpetersäure suprapur. [http://www.merck-chemicals.com/germany/salpetersaeure-65-prozent/MDA\\_CHEM-100441/p\\_uuid?attachments=CoA](http://www.merck-chemicals.com/germany/salpetersaeure-65-prozent/MDA_CHEM-100441/p_uuid?attachments=CoA), Aug 2011.
- [65] Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Salzsäure suprapur. [http://www.merck-chemicals.com/germany/salzsaeure-30-prozent/MDA\\_CHEM-100318/p\\_uuid?attachments=CoA](http://www.merck-chemicals.com/germany/salzsaeure-30-prozent/MDA_CHEM-100318/p_uuid?attachments=CoA), Aug 2011.
- [66] Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Flusssäure suprapur. [http://www.merck-chemicals.com/germany/flusssaeure-40-prozent/MDA\\_CHEM-100335/p\\_uuid?attachments=CoA](http://www.merck-chemicals.com/germany/flusssaeure-40-prozent/MDA_CHEM-100335/p_uuid?attachments=CoA), Aug 2011.
- [67] Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Salpetersäure p.a. [http://www.merck-chemicals.com/germany/salpetersaeure-65-prozent/MDA\\_CHEM-100456/p\\_BIeb.s1Ld8UAAAEWY.EfVhT1?attachments=CoA](http://www.merck-chemicals.com/germany/salpetersaeure-65-prozent/MDA_CHEM-100456/p_BIeb.s1Ld8UAAAEWY.EfVhT1?attachments=CoA), Aug 2011.
- [68] Kriews M. persönliche Mitteilung. *Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung*, 2011.
- [69] Kriews M., Reinhardt H., Dunke E., Beninga I., Hoffmann E., Lüdke C. Elementanalyseverfahren zur Detektion von Spurenelementen und Anordnung zu seiner Durchführung. *Deutsches Patent- und Markenamt*, DE 199 34 561, München, 2001.
- [70] Wilhelms-Dick D. Nasschemische Analyse des GeoB\_0\_160-Standards. *Universität Bremen Fachbereich 5*, 2010.
- [71] GeoReM-Datenbank, Max Planck Institut für Chemie, Mainz. NIST2702 zertifizierte Werte. [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query.asp](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp), Jan 2011.
- [72] Rudnick R. L., Gao S. Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry: the crust*, Vol 3:1–64, Elsevier (2003).
- [73] Holland H. D. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. *John Wiley and Sons Verlag*, 1. Auflage:154–158, 1978.
- [74] Wilhelms-Dick D., Westerhold T., Röhl U., Vogt C., Römmermann H., Kriews M., Kasten S. A comparison of mm scale resolution techniques for sediment core analysis. in prep.

- [75] Guillong M., Günther D. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J Anal Atom Spectrom*, 17:831–837, 2002.

# Anhang

## Geräteliste:

- Gefriertrocknungsanlage; Modell: Christ Alpha I-5
- Präzisionsmikrowaage Mettler AT 250
- Mikrowelle des Typs MarsXpress der Firma CEM GmbH
- ICP-MS des Typs PerkinElmer/Sciex ELAN 6000
- ICP-OES des Typs IRIS Intrepid Duo, Fa. ThermoScientific
- Hydraulische Presse
- Laserablationssystem vom Typ Spectra Physics Indi-Y9

## Materialienliste:

- 65% HNO<sub>3</sub>; Firma Merck; suprapur
- 30% HCL; Firma Merck; suprapur
- 40% HF; Firma Merck; suprapur
- Schutzhelm
- HF-Gummischürze
- HF-Schutzhandschuhe; Mix aus Naturlatex, Neopren und Nitril
- Latex-Schutzhandschuhe
- Industriereiniger Mucosol, Fa. Merck
- 65% HNO<sub>3</sub> der Firma Merck; p.a.
- PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 2; PE Nr. N930-0232
- PERKIN ELMER Multielement Verification Standard 3; PE Nr. N930-0233
- Rh-Lösung (RhCl<sub>3</sub>), Fa. MERCK; Nr. K24758650 803
- FMS AWI-2-Standard
- Einelement-Plasma-Standard-Lsg., Specpure R; Firma Merck  
(Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr, Ti, Zn)
- Keramikmesser
- Zahnarzt-Wachs



*Tabelle 5.1: Gehalt und Wiederfindungsraten des GeoB\_0\_160-Standards gemessen mit ICP-OES*

<b>Element</b>	<b>Ist</b>	<b>Soll</b>	<b>Wiederfindung [%]</b>
Al	66941 ± 798	63962 ± 133,9	104,7 ± 1,25
Ba	222 ± 4,43	216 ± 1,13	102,9 ± 2,05
Ca	46075 ± 591	45762 ± 197,5	100,7 ± 1,29
Fe	38849 ± 248	37122 ± 178,1	104,7 ± 0,67
K	19622 ± 372	18611 ± 74,5	105,4 ± 2,00
Mg	19144 ± 228	19503 ± 81,4	98,2 ± 1,17
Mn	416 ± 7,56	445 ± 5,06	93,4 ± 1,70
Na	14211 ± 248	13703 ± 66,6	103,7 ± 1,81
P	683 ± 13,2	695 ± 14,1	98,3 ± 1,89
S	3014 ± 99,3	2984 ± 45	101 ± 3,33
Sr	158,6 ± 1,5	153,5 ± 0,98	103,3 ± 0,94
Ti	3792 ± 59,4	3774 ± 13,8	100,5 ± 1,57
Zn	85,9 ± 1,58	80,6 ± 1,28	106,5 ± 1,96

Tabelle 5.2: Gehalt und Wiederfindungsraten des GeoB\_0.160-Standards gemessen mit ICP-MS (unkorrigiert)

Element	Ist	Soll	Wiederfindung [%]
Li	55,5 ± 3,17	47,4 ± 0,03	117,1 ± 3,71
Be	1,94 ± 8,56	1,72 ± 0,00	112,8 ± 9,65
Sc	14,1 ± 3,91	13,0 ± 0,00	108,4 ± 4,23
V	134,2 ± 2,85	120,4 ± 6,25	111,5 ± 3,18
Cr	158,7 ± 3,8	134,4 ± 2,51	118,1 ± 4,49
Co	18 ± 1,73	14,9 ± 0,16	120,4 ± 2,08
Ni	112,7 ± 2,25	98,4 ± 0,45	114,5 ± 2,57
Cu	36,1 ± 9,52	30,8 ± 0,34	117,2 ± 11,2
Zn	120,7 ± 22,5	92,5 ± 0,65	130,6 ± 29,3
Ga	35,4 ± 1,25	26,3 ± 0,03	134,3 ± 1,68
As	7,74 ± 1,05	6,74 ± 0,04	114,9 ± 1,2
Rb	109,2 ± 2,06	106,4 ± 3,11	102,6 ± 2,11
Sr	194,6 ± 1,27	177 ± 2,1	109,9 ± 1,39
Y	18,3 ± 1,54	14,9 ± 0,00	122,7 ± 1,89
Ag	0,43 ± 18,6	0,34 ± 0,00	129,6 ± 24,1
Cd	0,43 ± 1,44	0,37 ± 0,00	116,8 ± 1,68
Ba	244,9 ± 4,14	227,6 ± 0,39	107,6 ± 4,45
La	29,1 ± 1,52	22,6 ± 0,04	128,5 ± 1,96
Ce	60,4 ± 1,78	45,9 ± 0,02	131,6 ± 2,34
Pr	6,76 ± 1,23	6,16 ± 0,02	109,9 ± 1,36
Nd	25,4 ± 1,75	24,4 ± 0,03	103,8 ± 1,82
Sm	5,00 ± 1,79	4,58 ± 0,00	109,3 ± 1,96
Eu	1,10 ± 2,01	1,02 ± 0,00	108,1 ± 2,17
Tb	0,64 ± 2,34	0,58 ± 0,00	110 ± 2,57
Gd	4,66 ± 2,69	4,12 ± 0,00	113 ± 3,04
Dy	3,81 ± 2,41	3,26 ± 0,00	116,7 ± 2,81
Ho	0,71 ± 2,40	0,64 ± 0,00	112 ± 2,69
Er	2,21 ± 2,33	1,86 ± 0,00	118,9 ± 2,77
Tm	0,26 ± 2,61	0,26 ± 0,00	100,2 ± 2,62
Yb	2,12 ± 2,28	1,82 ± 0,00	116,3 ± 2,65
Lu	0,28 ± 3,07	0,27 ± 0,00	104,1 ± 3,20
Tl	0,58 ± 3,50	0,56 ± 0,00	104,2 ± 3,64
Pb	15,1 ± 2,45	14,3 ± 0,01	105,4 ± 2,58
Bi	0,28 ± 4,00	0,21 ± 0,00	130,6 ± 5,22
Th	11,3 ± 4,39	10,5 ± 0,00	107,6 ± 4,72
U	3,00 ± 3,65	2,68 ± 0,00	112 ± 4,09

Tabelle 5.3: Gehalt und Wiederfindungsraten des GeoB\_0.160-Standards gemessen mit ICP-MS (korrigiert)

Element	Ist	Soll	Wiederfindung [%]
Li	54,8 ± 2,49	47,4 ± 0,03	115,8 ± 2,89
Be	1,95 ± 7,93	1,72 ± 0,00	113,5 ± 9
Sc	13,5 ± 3,43	13 ± 0,00	103,5 ± 3,55
V	127,2 ± 2,69	120,4 ± 6,25	105,7 ± 2,84
Cr	151,7 ± 3,62	134,4 ± 2,51	112,9 ± 4,08
Co	17 ± 1,42	14,9 ± 0,16	113,6 ± 1,61
Ni	108,8 ± 1,98	98,4 ± 0,45	110,5 ± 2,19
Cu	34,8 ± 9,73	30,9 ± 0,34	112,9 ± 11
Zn	117,3 ± 22,8	92,5 ± 0,65	126,9 ± 28,9
Ga	33,4 ± 1,27	26,3 ± 0,03	126,8 ± 1,61
As	7,63 ± 1,25	6,74 ± 0,04	113,2 ± 1,41
Rb	102,7 ± 2,38	106,4 ± 3,11	96,5 ± 2,3
Sr	188,4 ± 1,28	177 ± 2,10	106,4 ± 1,36
Y	17,8 ± 1,47	14,9 ± 0,00	119,8 ± 1,77
Ag	0,43 ± 18,6	0,34 ± 0,00	127,8 ± 23,7
Cd	0,42 ± 2,12	0,37 ± 0,00	115,8 ± 2,46
Ba	237,1 ± 3,63	227,6 ± 0,39	104,2 ± 3,78
La	28,3 ± 1,26	22,6 ± 0,04	125,2 ± 1,57
Ce	58,3 ± 1,51	45,9 ± 0,02	127 ± 1,91
Pr	6,59 ± 1,02	6,16 ± 0,02	107,1 ± 1,10
Nd	25,1 ± 1,33	24,4 ± 0,03	102,8 ± 1,37
Sm	4,86 ± 1,38	4,58 ± 0,00	106,2 ± 1,47
Eu	1,06 ± 1,83	1,02 ± 0,00	104,7 ± 1,92
Tb	0,62 ± 1,41	0,58 ± 0,00	105,8 ± 1,49
Gd	4,48 ± 1,26	4,12 ± 0,00	108,5 ± 1,37
Dy	3,68 ± 1,74	3,26 ± 0,00	112,9 ± 1,96
Ho	0,68 ± 1,75	0,64 ± 0,00	107,5 ± 1,88
Er	2,13 ± 1,87	1,86 ± 0,00	114,5 ± 2,14
Tm	0,25 ± 2,02	0,26 ± 0,00	96,4 ± 1,95
Yb	2,02 ± 1,53	1,82 ± 0,00	111 ± 1,70
Lu	0,27 ± 2,88	0,27 ± 0,00	99,7 ± 2,87
Tl	0,54 ± 1,84	0,56 ± 0,00	97,4 ± 1,79
Pb	14,7 ± 1,40	14,3 ± 0,01	102,2 ± 1,43
Bi	0,26 ± 2,13	0,21 ± 0,00	123,5 ± 2,63
Th	10,5 ± 1,93	10,5 ± 0,00	100,2 ± 1,94
U	2,79 ± 2,79	2,68 ± 0,00	104,1 ± 2,90

**Tabelle 5.4:** Gehalt und Wiederfindungsraten des NIST2702-Standards gemessen mit ICP-OES

Element	Ist	Soll	Wiederfindung [%]
Al	66472 ± 10108	84100 ± 2200	79 ± 12
Ba	361 ± 20,7	397 ± 3,20	91,1 ± 5,21
Ca	2834 ± 173,4	3430 ± 240	82,6 ± 5,06
Fe	74572 ± 3484	79100 ± 2400	94,3 ± 4,40
K	17273 ± 1441	20540 ± 720	84,1 ± 7,02
Mg	7261 ± 1103	9900 ± 740	73,4 ± 11,1
Mn	1840 ± 105,9	1757 ± 58	104,8 ± 6,03
Na	6571 ± 364	6810 ± 200	96,5 ± 5,35
P	1342 ± 49,6	1552 ± 66	86,5 ± 3,2
S	14707 ± 552	15000 ± 820	98 ± 3,68
Sr	94,4 ± 5,96	119,7 ± 3	78,9 ± 4,98
Ti	8493 ± 411	8840 ± 820	96,1 ± 4,64
Zn	471 ± 21,5	485 ± 4,2	97,1 ± 4,43

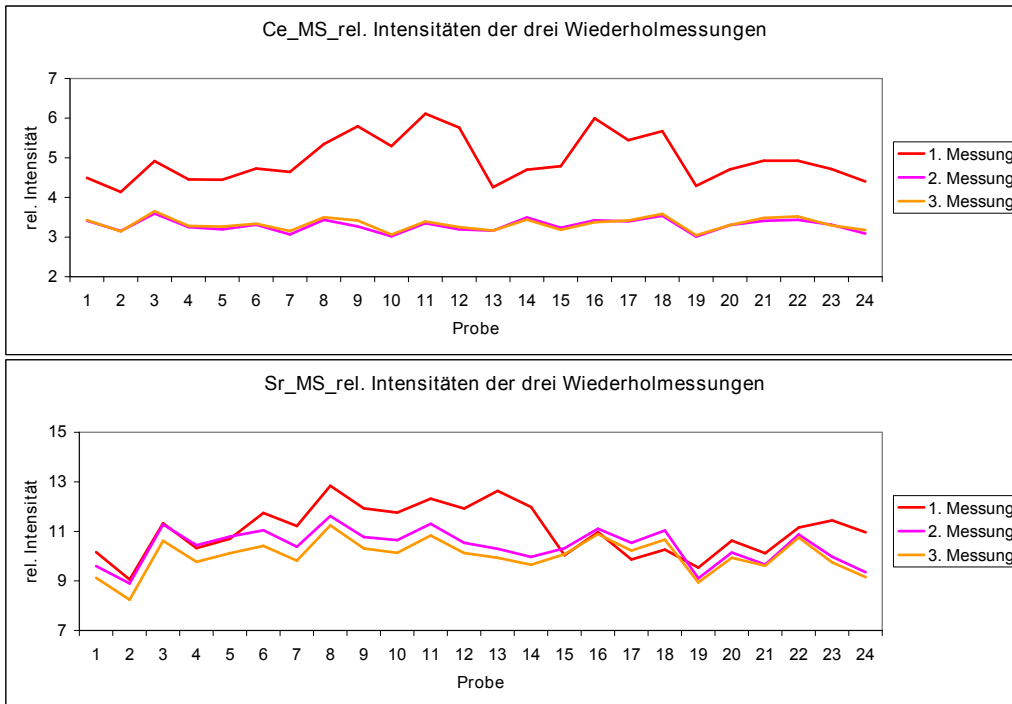


Tabelle 5.5: Gehalt und Wiederfindungsraten des NIST2702-Standards gemessen mit ICP-MS (unkorrigiert)

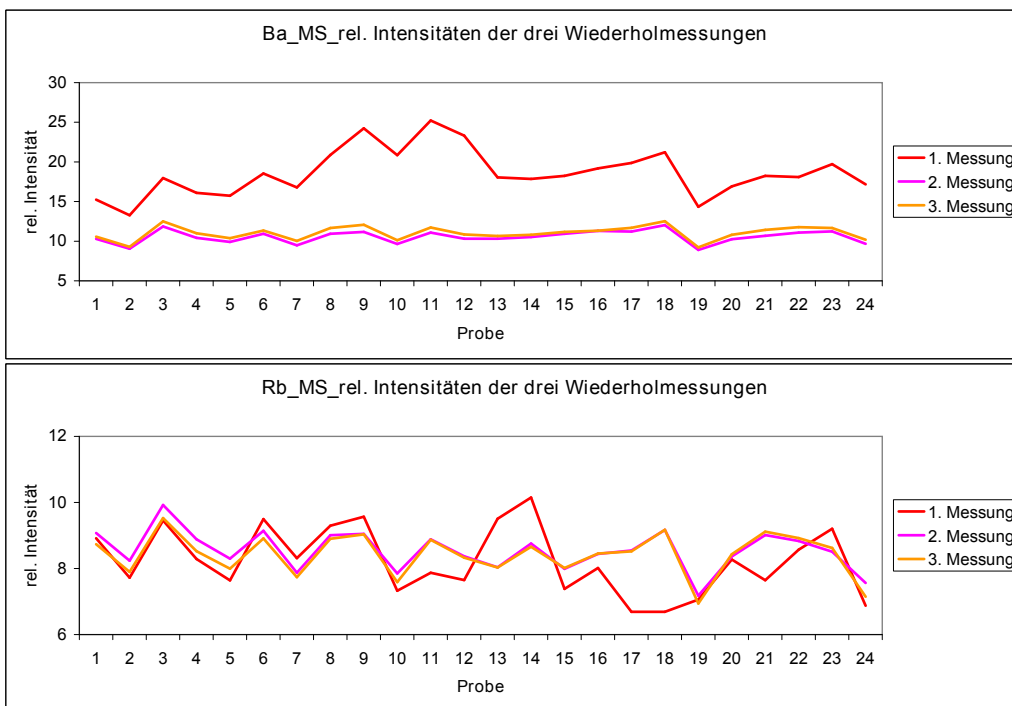
<b>Element</b>	<b>Ist</b>	<b>Soll</b>	<b>Wiederfindung [%]</b>
Li	72 ± 8,15	78,2	92,1 ± 7,51
Be	2,81 ± 8,58	3	93,7 ± 8,05
Sc	19,5 ± 14,9	25,9 ± 1,1	75,3 ± 11,2
V	342 ± 6,53	357,6 ± 9,2	95,6 ± 6,24
Cr	323 ± 5,15	352 ± 22	91,8 ± 4,73
Co	25,9 ± 5,58	27,8 ± 0,58	93,4 ± 5,21
Ni	72 ± 4,49	75,4 ± 1,5	95,5 ± 4,28
Cu	120,2 ± 4,45	117,7 ± 5,6	102,1 ± 4,54
Zn	505 ± 5,28	485,3 ± 4,2	104,1 ± 5,5
Ga	36,6 ± 9,97	24,3 ± 1,9	150,7 ± 15
As	45,5 ± 3,87	45,3 ± 1,8	100,5 ± 3,89
Rb	66,7 ± 26,7	127,7 ± 8,8	52,2 ± 14
Sr	103,6 ± 4,73	119,7 ± 3	86,5 ± 4,09
Ag	2,39 ± 9,03	0,62 ± 0,08	383,6 ± 34,6
Cd	1,00 ± 8,16	0,82 ± 0,01	121,9 ± 9,95
Ba	388,2 ± 9,91	397,4 ± 3,2	97,7 ± 9,68
La	38,1 ± 17,3	73,5 ± 4,2	51,9 ± 8,97
Ce	81,7 ± 20,4	123,4 ± 5,8	66,2 ± 13,5
Tl	0,78 ± 5,25	0,83 ± 0,00	94,6 ± 4,97
Pb	131,2 ± 4,92	132,8 ± 1,1	98,8 ± 4,86
Th	16,1 ± 9,35	20,5 ± 0,96	78,7 ± 7,36
U	8,64 ± 4,87	10,4	83,1 ± 4,05

Tabelle 5.6: Gehalt und Wiederfindungsraten des NIST2702-Standards gemessen mit ICP-MS (korrigiert)

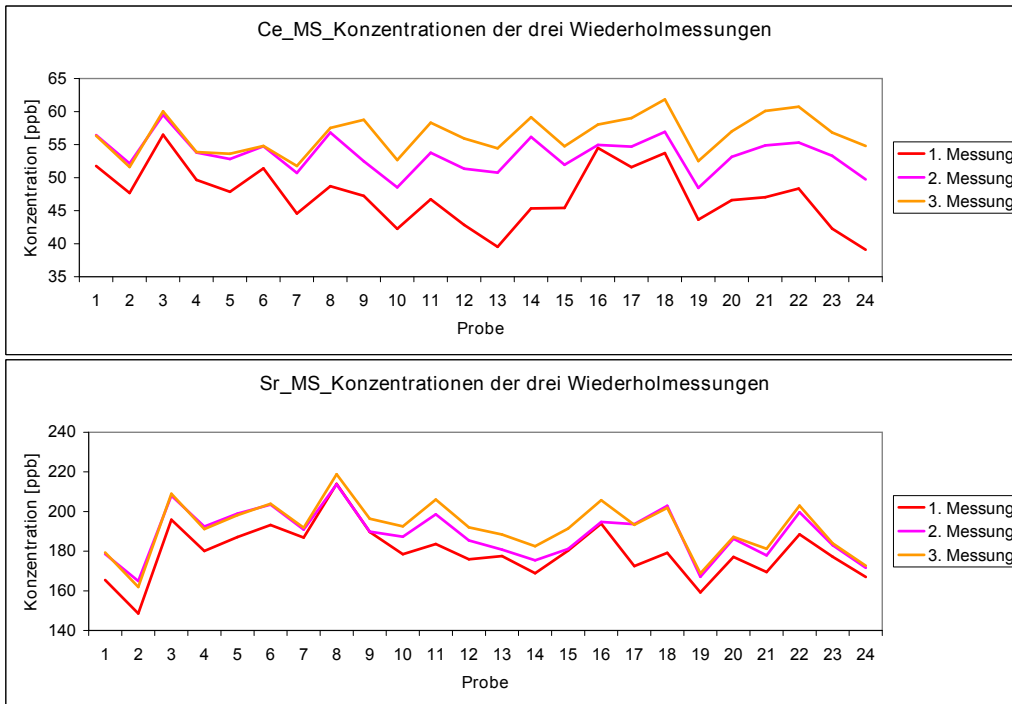
<b>Element</b>	<b>Ist</b>	<b>Soll</b>	<b>Wiederfindung [%]</b>
Li	72,3 ± 7,25	78,2	92,4 ± 6,7
Be	2,82 ± 7,93	3	94,1 ± 7,46
Sc	17,4 ± 12,4	25,9 ± 1,1	67,2 ± 8,36
V	331,6 ± 5,65	357,6 ± 9,2	92,7 ± 5,24
Cr	321,8 ± 4,67	352 ± 22	91,4 ± 4,27
Co	25,7 ± 4,17	27,8 ± 0,58	92,6 ± 3,86
Ni	71,7 ± 4,64	75,4 ± 1,5	95,1 ± 4,41
Cu	119,3 ± 4,38	117,7 ± 5,6	101,3 ± 4,44
Zn	499,3 ± 7,64	485,3 ± 4,2	102,9 ± 7,86
Ga	37,2 ± 8,92	24,3 ± 1,9	153,2 ± 13,7
As	45,4 ± 4,93	45,3 ± 1,8	100,3 ± 4,94
Rb	68,7 ± 27,4	127,7 ± 8,8	53,8 ± 14,7
Sr	105 ± 5,44	119,7 ± 3	87,8 ± 4,78
Ag	2,37 ± 9	0,62 ± 0,08	381,1 ± 34,3
Cd	0,99 ± 8,04	0,82 ± 0,01	121,5 ± 9,76
Ba	410,1 ± 9,17	397,4 ± 3,2	103,2 ± 9,46
La	42,1 ± 17,5	73,5 ± 4,2	57,3 ± 10
Ce	90,6 ± 21,5	123,4 ± 5,8	73,4 ± 15,8
Tl	0,78 ± 5,58	0,83 ± 0,00	94,2 ± 5,25
Pb	134,2 ± 6,41	132,8 ± 1,10	101,1 ± 6,48
Th	16,1 ± 9,10	20,5 ± 0,96	78,4 ± 7,13
U	8,63 ± 5	10,4	83 ± 4,15



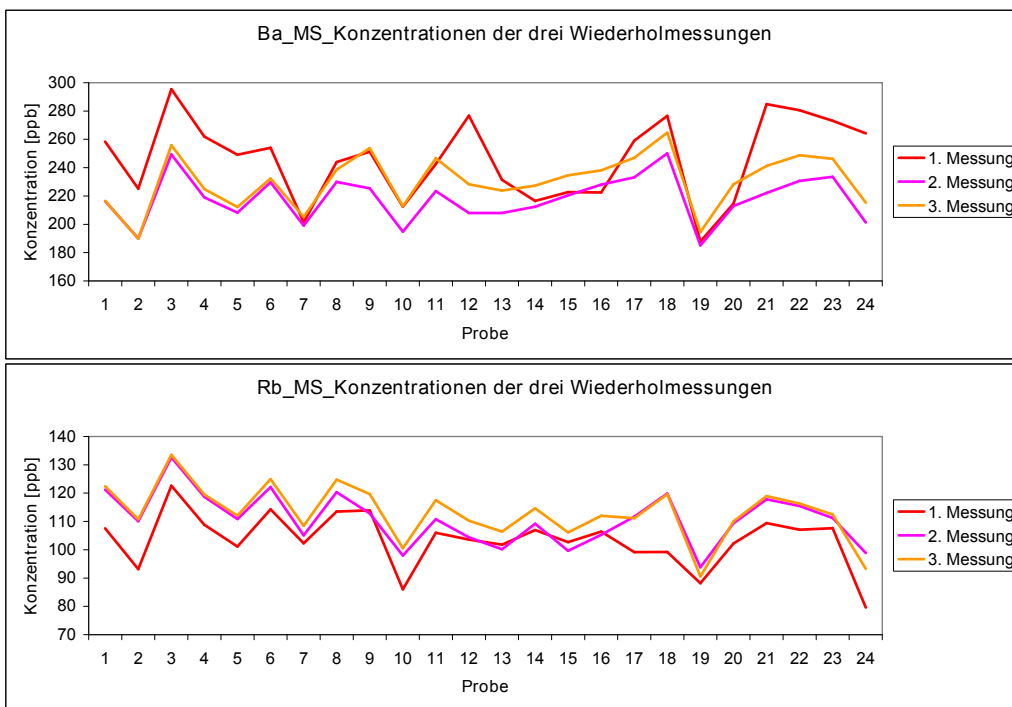
**Abbildung 5.1:** Verlauf der relativen Intensitäten von Ce (oben) und Sr (unten) in Bezug auf Rh der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben



**Abbildung 5.2:** Verlauf der relativen Intensitäten von Ba (oben) und Rb (unten) in Bezug auf Rh der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben



**Abbildung 5.3:** Konzentrationsverlauf von Ce (oben) und Sr (unten) der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben



**Abbildung 5.4:** Konzentrationsverlauf von Ba (oben) und Rb (unten) der drei Wiederholungsmessungen über die 24 Proben

**Tabelle 5.7:** Wiederfindungsraten von Al, Ti, K, Ca, Fe und Rb des NIST610-Standards vor und nach einem Messtag gemessen mit LA-ICP-MS

	Al	Ti	K	Ca	Fe	Rb	Sr
M1 vor	103 ± 3,05	114 ± 4,9	173 ± 10,6	49 ± 1,3	203 ± 8,7	54 ± 1,2	66 ± 1,6
M1 nach	86 ± 15,6	74 ± 10,7	272 ± 88,5	1 ± 0,4	296 ± 108	48 ± 3,6	49 ± 3,8
M2 vor	46 ± 1,3	43 ± 1	41 ± 1,7	29 ± 0,6	33 ± 0,9	24 ± 0,5	34 ± 0,6
M2 nach	54 ± 2,9	67 ± 5,4	79 ± 12,6	36 ± 1	139 ± 15,4	21 ± 0,6	33 ± 1
M3 vor	45 ± 1,5	148 ± 13,3	98 ± 8,7	31 ± 0,5	86 ± 7,5	31 ± 0,5	38 ± 0,7
M3 nach	31 ± 1,6	31 ± 1,4	7 ± 4,2	23 ± 1,3	23 ± 1,9	14 ± 0,8	22 ± 0,9
M4 vor	52 ± 2,3	62 ± 3,2	55 ± 4	44 ± 1,5	49 ± 2,1	35 ± 1,1	46 ± 1,4
M4 nach	42 ± 3,1	54 ± 4,9	39 ± 5,4	36 ± 2,5	45 ± 4,6	35 ± 2,9	47 ± 3,2
M5 vor	54 ± 3,4	66 ± 3	109 ± 15,8	41 ± 1,1	122 ± 14,9	32 ± 0,8	44 ± 1,1
M5 nach	–	–	–	–	–	–	–
M6 vor	30 ± 1,3	58 ± 3,2	140 ± 9	22 ± 0,8	174 ± 16,2	17 ± 0,7	28 ± 1
M6 nach	72 ± 4,3	74 ± 3,1	41 ± 6,2	75 ± 3,4	57 ± 3,2	35 ± 1,4	56 ± 2,2
M7 vor	21 ± 1,2	35 ± 1,5	65 ± 4,7	17 ± 0,6	74 ± 3,5	17 ± 0,6	22 ± 0,8
M7 nach	145 ± 6,2	215 ± 9	418 ± 38,8	178 ± 5,9	497 ± 39,2	115 ± 3,9	127 ± 4,1

**Tabelle 5.8:** Wiederfindungsraten von Ba, La, Ce, Nd, Eu und Pb des NIST610-Standards vor und nach einem Messtag gemessen mit LA-ICP-MS

	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Nd</b>	<b>Eu</b>	<b>Pb</b>
M1 vor	80 ± 1,7	58 ± 1,3	50 ± 1	84 ± 1,8	70 ± 1,6	40 ± 0,8
M1 nach	70 ± 8,3	44 ± 2,7	51 ± 3,5	71 ± 7,1	62 ± 4,2	37 ± 2,9
M2 vor	44 ± 0,8	30 ± 0,6	28 ± 0,6	44 ± 0,8	27 ± 0,5	27 ± 0,5
M2 nach	54 ± 1,7	37 ± 1	32 ± 0,9	43 ± 1,2	45 ± 1,3	27 ± 0,8
M3 vor	46 ± 0,8	28 ± 0,4	27 ± 0,5	37 ± 0,6	37 ± 0,6	32 ± 0,6
M3 nach	48 ± 2,1	34 ± 1,7	29 ± 1,5	45 ± 2,3	45 ± 2,1	37 ± 1,7
M4 vor	58 ± 1,9	34 ± 1,1	43 ± 1,4	55 ± 1,5	52 ± 1,3	42 ± 1,2
M4 nach	55 ± 4,5	34 ± 2,3	37 ± 2,6	47 ± 3,4	33 ± 2,1	33 ± 2,2
M5 vor	51 ± 2,7	34 ± 0,9	36 ± 1,1	50 ± 1,3	47 ± 1,2	32 ± 0,9
M5 nach	–	–	–	–	–	–
M6 vor	29 ± 1	19 ± 0,6	22 ± 0,9	28 ± 1	25 ± 0,9	20 ± 0,8
M6 nach	89 ± 3,3	68 ± 2,7	56 ± 2,4	91 ± 3,5	82 ± 3,5	60 ± 2,4
M7 vor	22 ± 0,8	14 ± 0,5	16 ± 0,5	22 ± 0,8	21 ± 0,7	19 ± 0,5
M7 nach	178 ± 6,2	116 ± 3,9	136 ± 5,1	184 ± 6,6	126 ± 4,3	101 ± 3,9

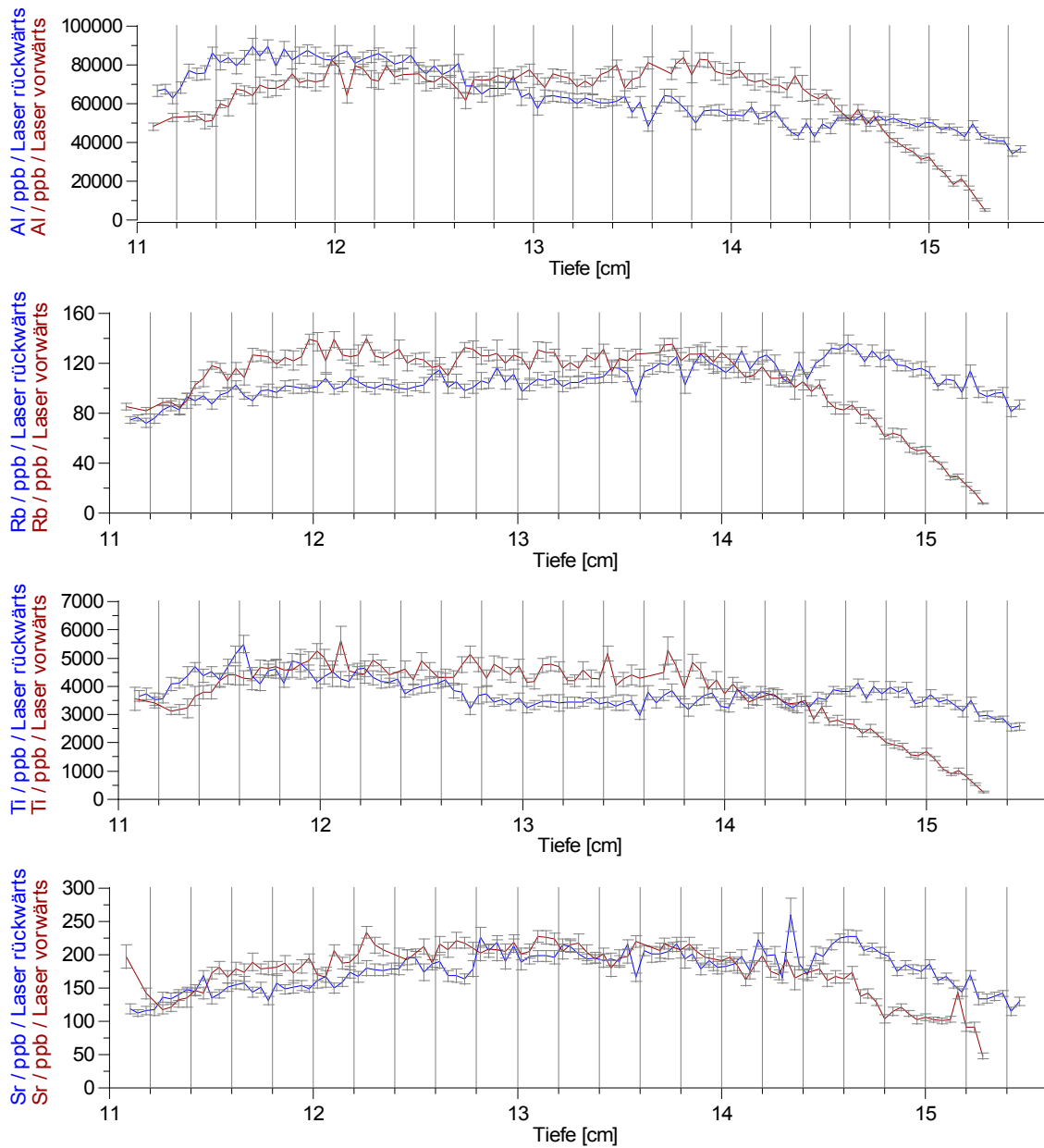
**Tabelle 5.9:** Wiederfindungsraten von Al, Ti, K, Ca, Fe und Sr des SGR1b-Standards vor und nach einem Messtag gemessen mit LA-ICP-MS

	Al	Ti	K	Ca	Fe	Sr
M1 vor	126 ± 5	223 ± 7,4	194 ± 8,5	162 ± 4,9	103 ± 3,9	142 ± 4,3
M1 nach	84 ± 2,5	175 ± 6,5	125 ± 4,8	147 ± 3,3	80 ± 2,5	106 ± 3,4
M2 vor	67 ± 2	117 ± 4,3	95 ± 5,3	82 ± 2	55 ± 2	84 ± 2,4
M2 nach	106 ± 5,3	125 ± 6,4	81 ± 3,6	85 ± 2,4	51 ± 2,4	70 ± 2,10
M3 vor	81 ± 2,4	155 ± 5,2	127 ± 5,4	109 ± 3,4	71 ± 2,7	104 ± 3,3
M3 nach	44 ± 2,1	82 ± 5	58 ± 3,4	71 ± 2,7	24 ± 1,2	46 ± 2,2
M4 vor	75 ± 6,1	150 ± 8,5	113 ± 6,5	112 ± 6,5	80 ± 4,8	113 ± 6,6
M4 nach	65 ± 3,9	153 ± 9,2	113 ± 8,1	101 ± 5,7	73 ± 4,4	117 ± 6,9
M5 vor	85 ± 3,4	186 ± 6,7	120 ± 5,8	127 ± 4,8	74 ± 2,7	106 ± 4
M5 nach	–	–	–	–	–	–
M6 vor	37 ± 2,2	73 ± 3,6	63 ± 4,3	64 ± 2,9	34 ± 1,5	66 ± 3
M6 nach	79 ± 4,2	192 ± 9,3	154 ± 12,1	193 ± 6,9	91 ± 5,9	126 ± 5
M7 vor	36 ± 2,2	86 ± 4,1	77 ± 8,1	57 ± 2,9	40 ± 2,5	71 ± 4,2
M7 nach	210 ± 26,1	452 ± 37	358 ± 40,5	441 ± 36,5	232 ± 23	371 ± 33,8

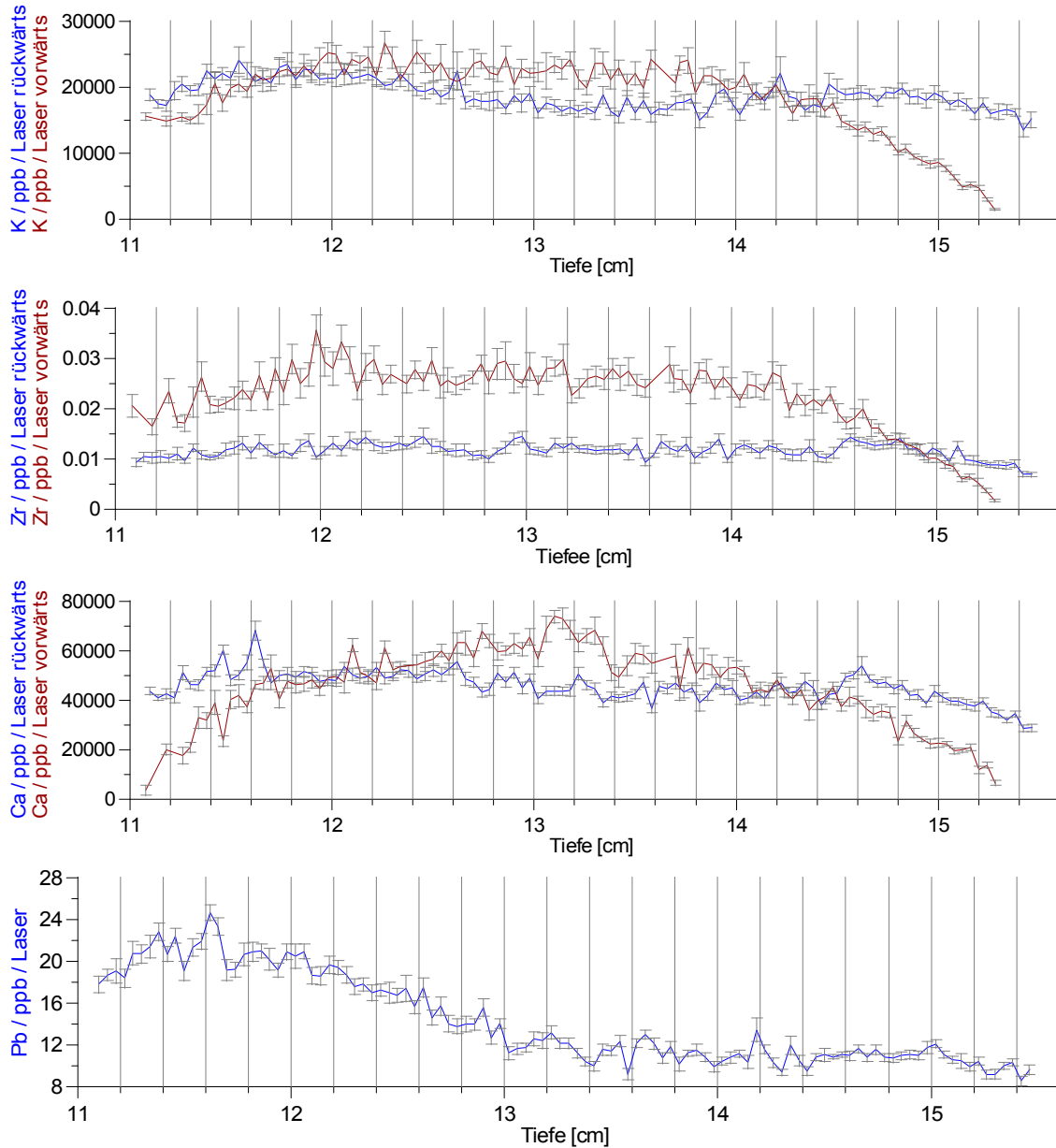
**Tabelle 5.10:** Wiederfindungsraten von Ba, La, Ce, Nd, Eu und Pb des SGR1b-Standards vor und nach einem Messtag gemessen mit LA-ICP-MS

	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Nd</b>	<b>Eu</b>	<b>Pb</b>
M1 vor	159 ± 5,6	124 ± 5,4	117 ± 5	160 ± 5,2	165 ± 5,7	104 ± 5,4
M1 nach	112 ± 3,6	98 ± 5	119 ± 7,6	129 ± 5,4	130 ± 4,4	83 ± 5,1
M2 vor	101 ± 3,8	92 ± 4,5	75 ± 3,1	125 ± 6,3	632 ± 81,3	77 ± 3,3
M2 nach	122 ± 4,1	121 ± 7,8	108 ± 5,8	121 ± 6	144 ± 8,2	57 ± 2,3
M3 vor	114 ± 3,9	100 ± 5,8	88 ± 3,9	116 ± 5,8	125 ± 5,1	81 ± 3,1
M3 nach	107 ± 4	82 ± 3,2	64 ± 3,2	117 ± 14,9	113 ± 7,3	88 ± 8,2
M4 vor	123 ± 7,8	84 ± 4,9	92 ± 5,9	115 ± 7,1	119 ± 6,1	72 ± 3,9
M4 nach	125 ± 7,6	95 ± 9	89 ± 7,1	120 ± 10,5	85 ± 5	89 ± 7,6
M5 vor	131 ± 6,2	110 ± 5	109 ± 4,4	150 ± 7,6	159 ± 8,5	82 ± 3,1
M5 nach	–	–	–	–	–	–
M6 vor	63 ± 3,5	46 ± 2,5	53 ± 2,4	66 ± 3,3	66 ± 2,8	34 ± 1,5
M6 nach	210 ± 9,4	159 ± 9,2	140 ± 10,5	189 ± 7,2	223 ± 15,6	149 ± 7,9
M7 vor	58 ± 5	50 ± 4,3	46 ± 2,6	67 ± 4,2	68 ± 5,3	58 ± 7,1
M7 nach	451 ± 45,5	383 ± 76,6	367 ± 34	430 ± 35,1	330 ± 26,9	221 ± 25,6

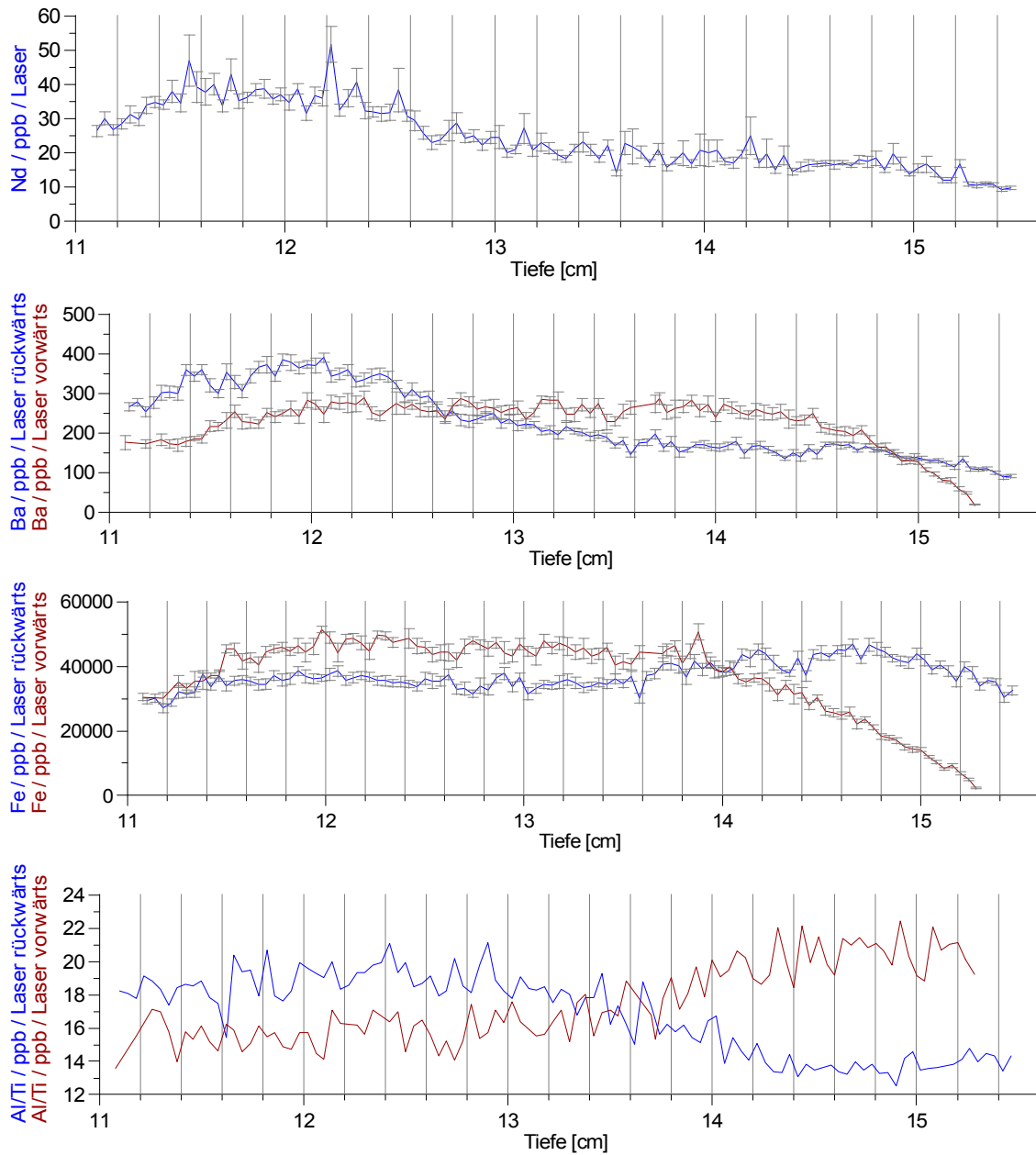




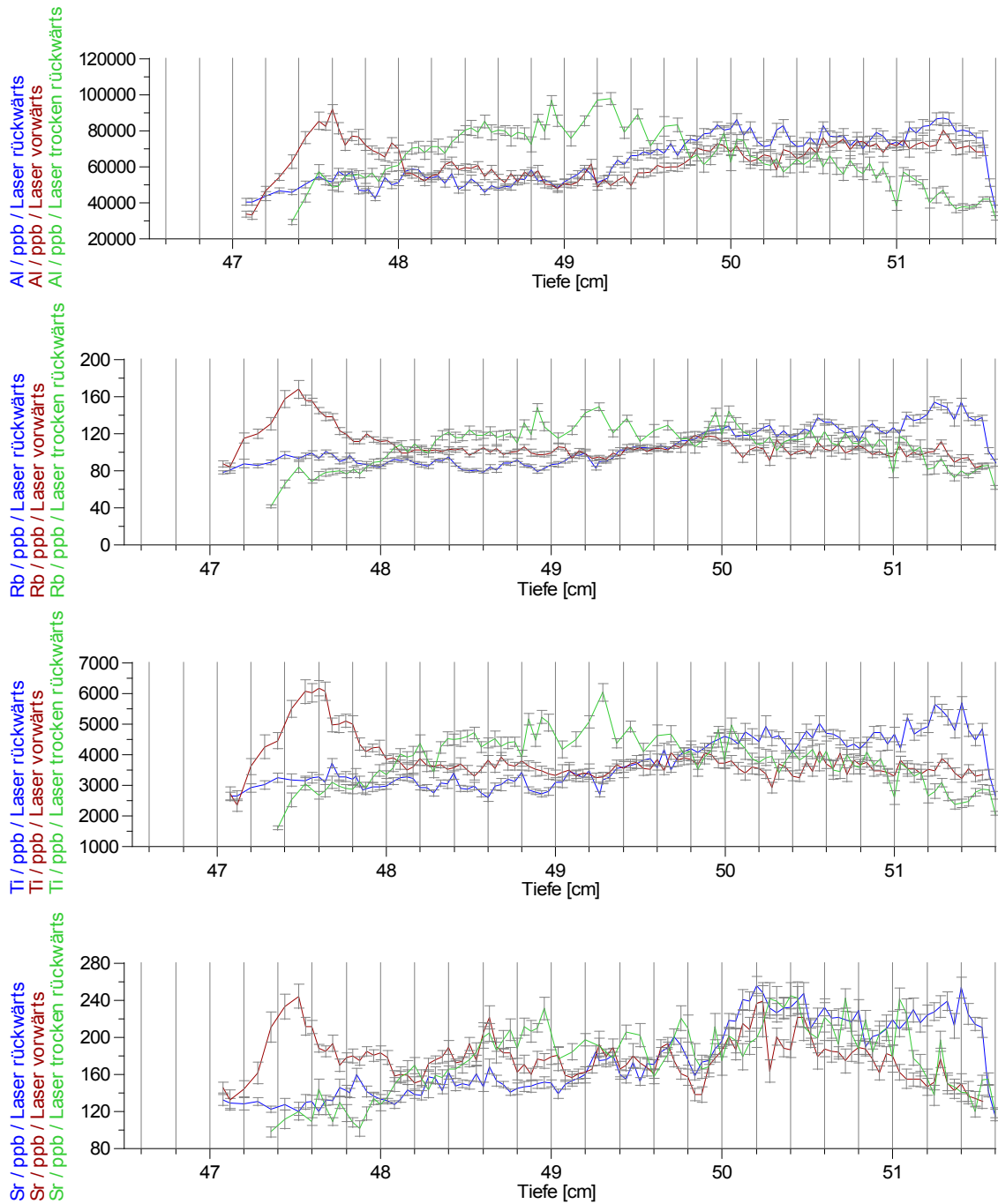
**Abbildung 5.5:** Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedi-  
mentstückes 3 (11-15,5 cm) für die Elemente Al, Rb, Ti und Sr mit LA-ICP-MS gemessen.



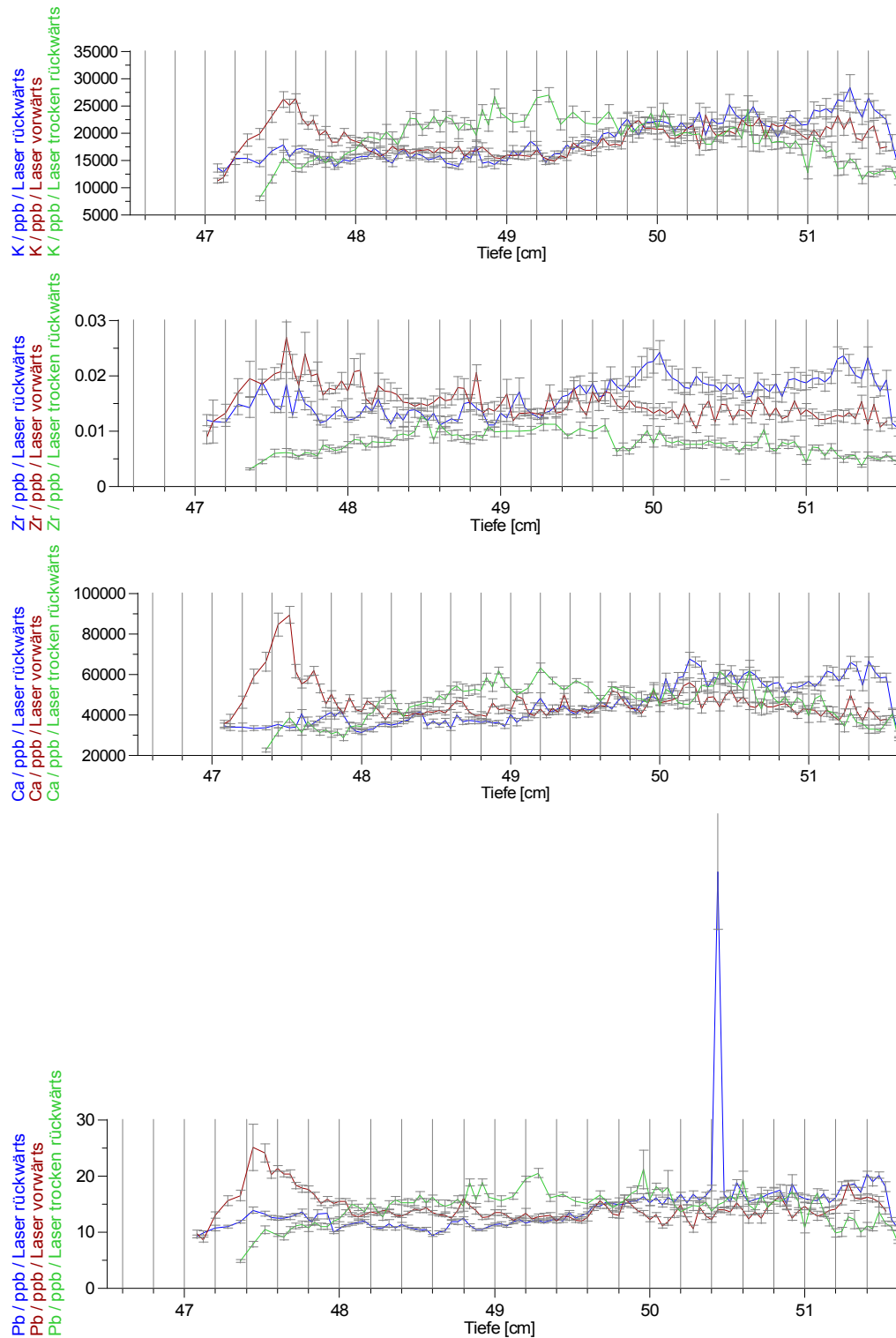
**Abbildung 5.6:** Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedi-  
mentstückes 3 (11-15,5 cm) für die Elemente K, Zr, Ca und Pb (wurde nicht vorwärts gemessen)  
mit LA-ICP-MS gemessen.



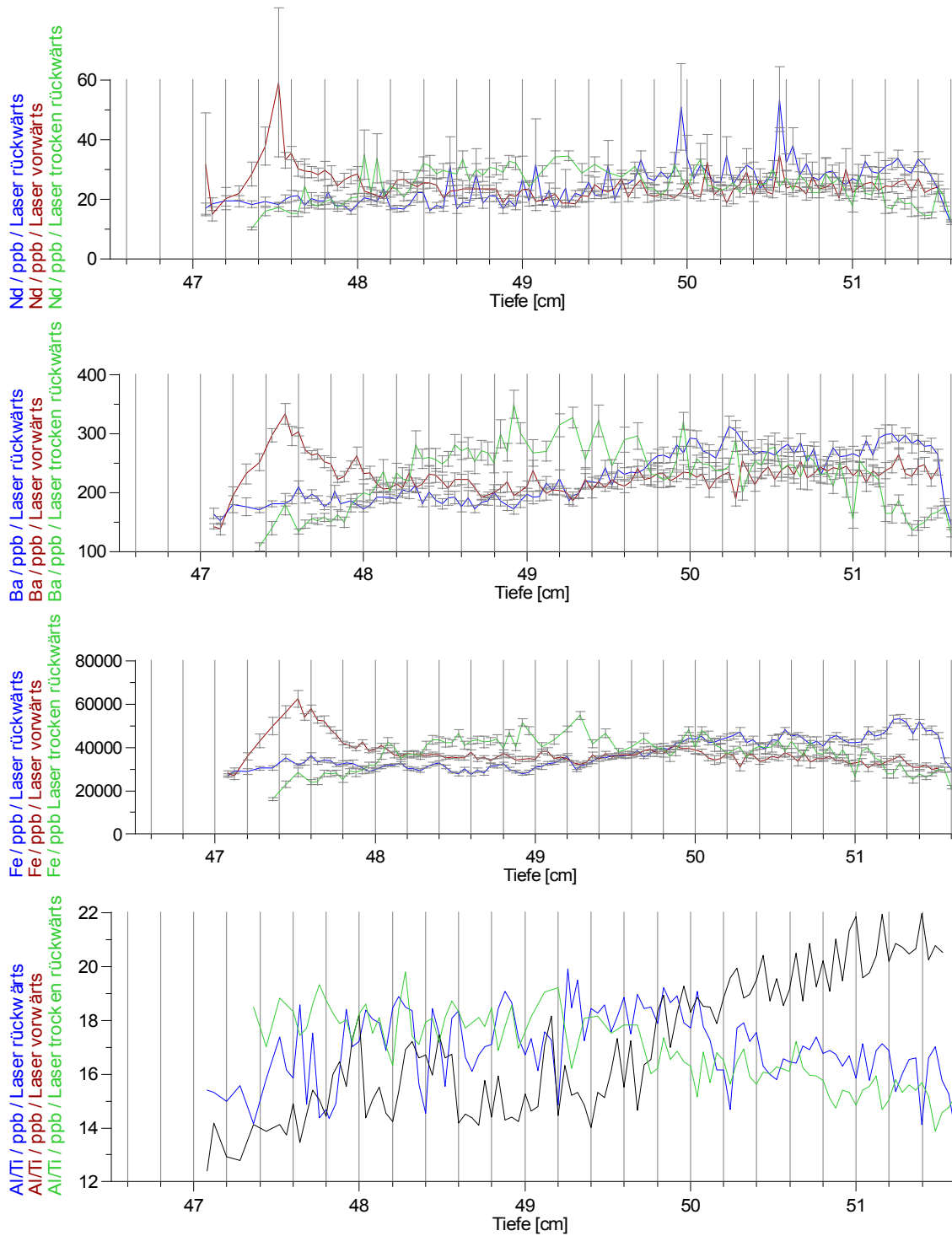
**Abbildung 5.7:** Rückwärts- (blauer Graph) und Vorwärtsmessung (rubinroter Graph) des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für die Elemente Nd (wurde nicht vorwärts gemessen), Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis mit LA-ICP-MS gemessen.



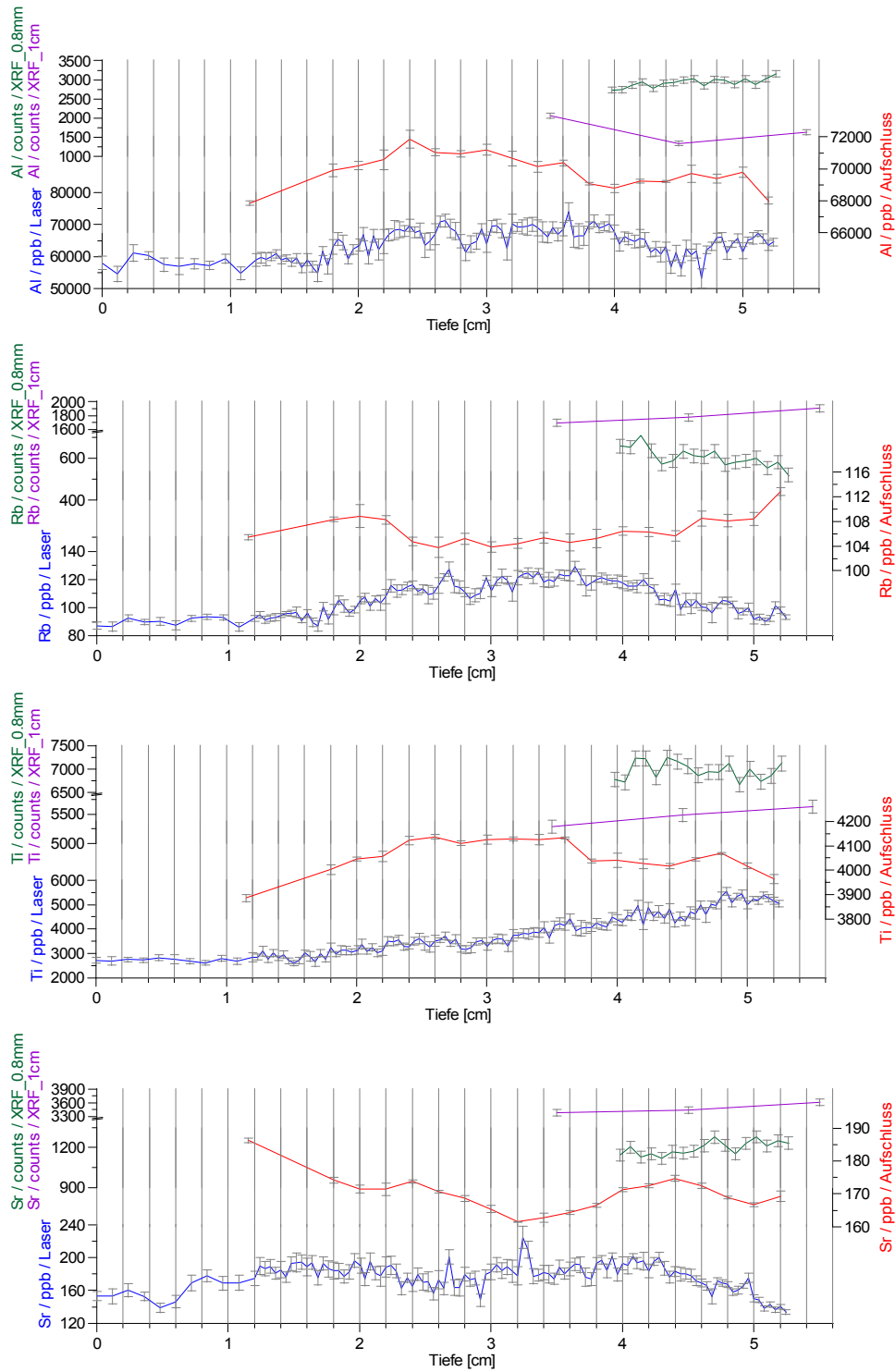
**Abbildung 5.8:** Rückwärts- (blauer Graph), Vorwärts- (rubinroter Graph) und trockene Rückwärtsmessung (grüner Graph) des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für die Elemente Al, Rb, Ti und Sr mit LA-ICP-MS gemessen.



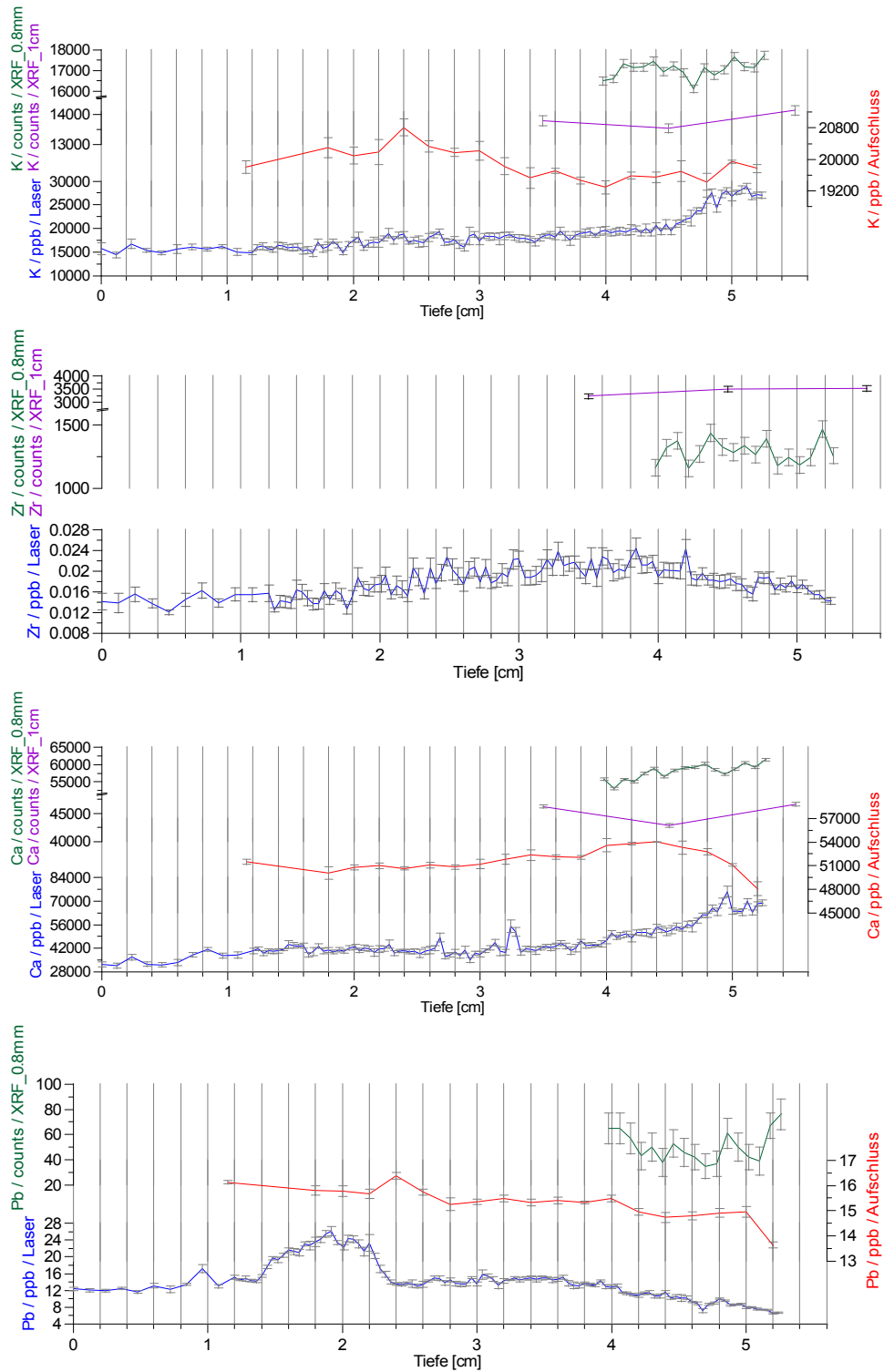
**Abbildung 5.9:** Rückwärts- (blauer Graph), Vorwärts- (rubinroter Graph) und trockene Rückwärtsmessung (grüner Graph) des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für die Elemente K, Zr, Ca und Pb mit LA-ICP-MS gemessen.



**Abbildung 5.10:** Rückwärts- (blauer Graph), Vorwärts- (rubinroter Graph) und trockene Rückwärtsmessung (grüner Graph) des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für die Elemente Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis mit LA-ICP-MS gemessen.

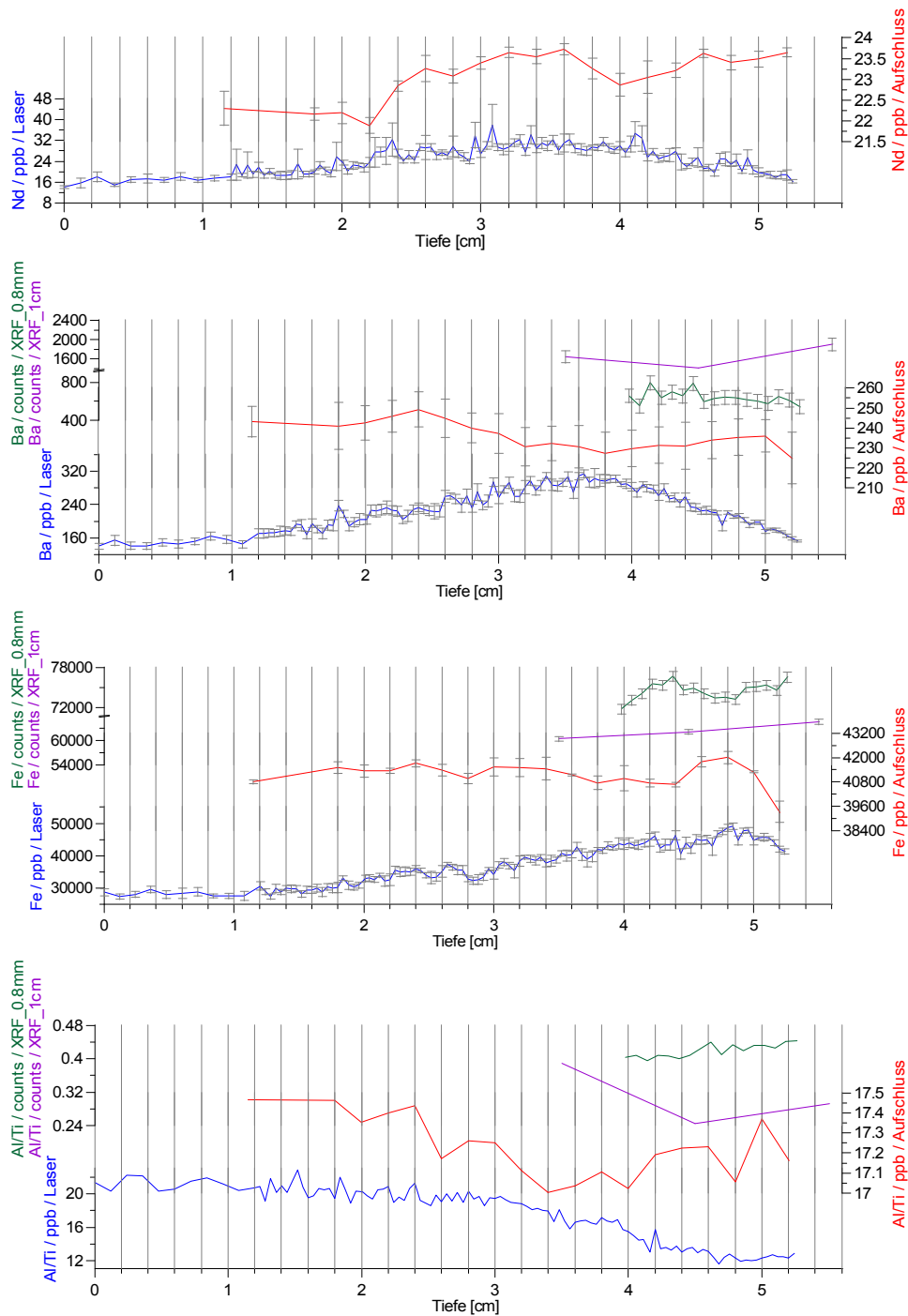


**Abbildung 5.11:** Ergebnisse des Sedimentstückes 1 (0-5,4 cm) für Al, Rb, Ti und Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

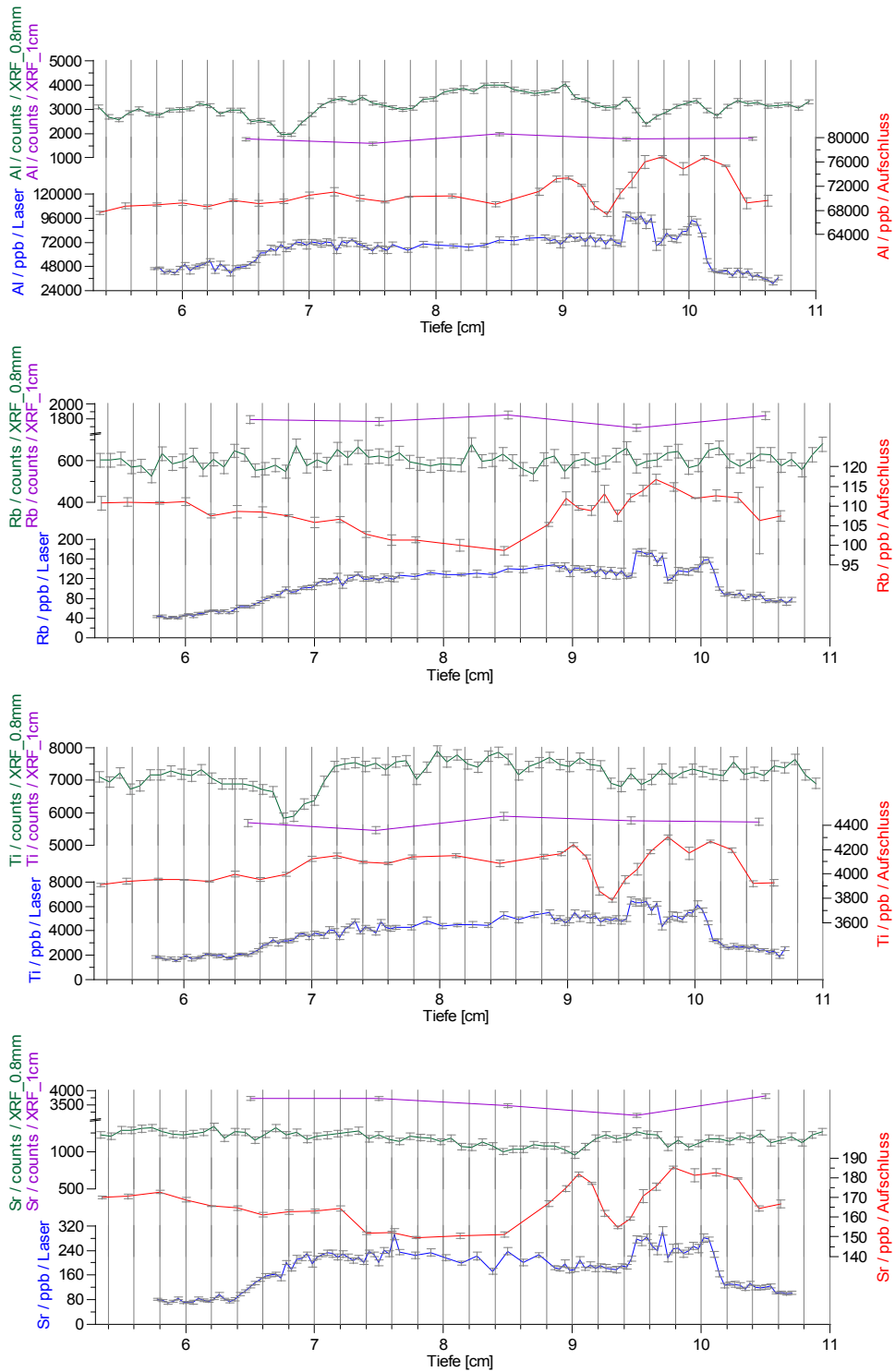


**Abbildung 5.12:** Ergebnisse des Sedimentstückes 1 (0-5,4 cm) für K, Zr, Ca und Pb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

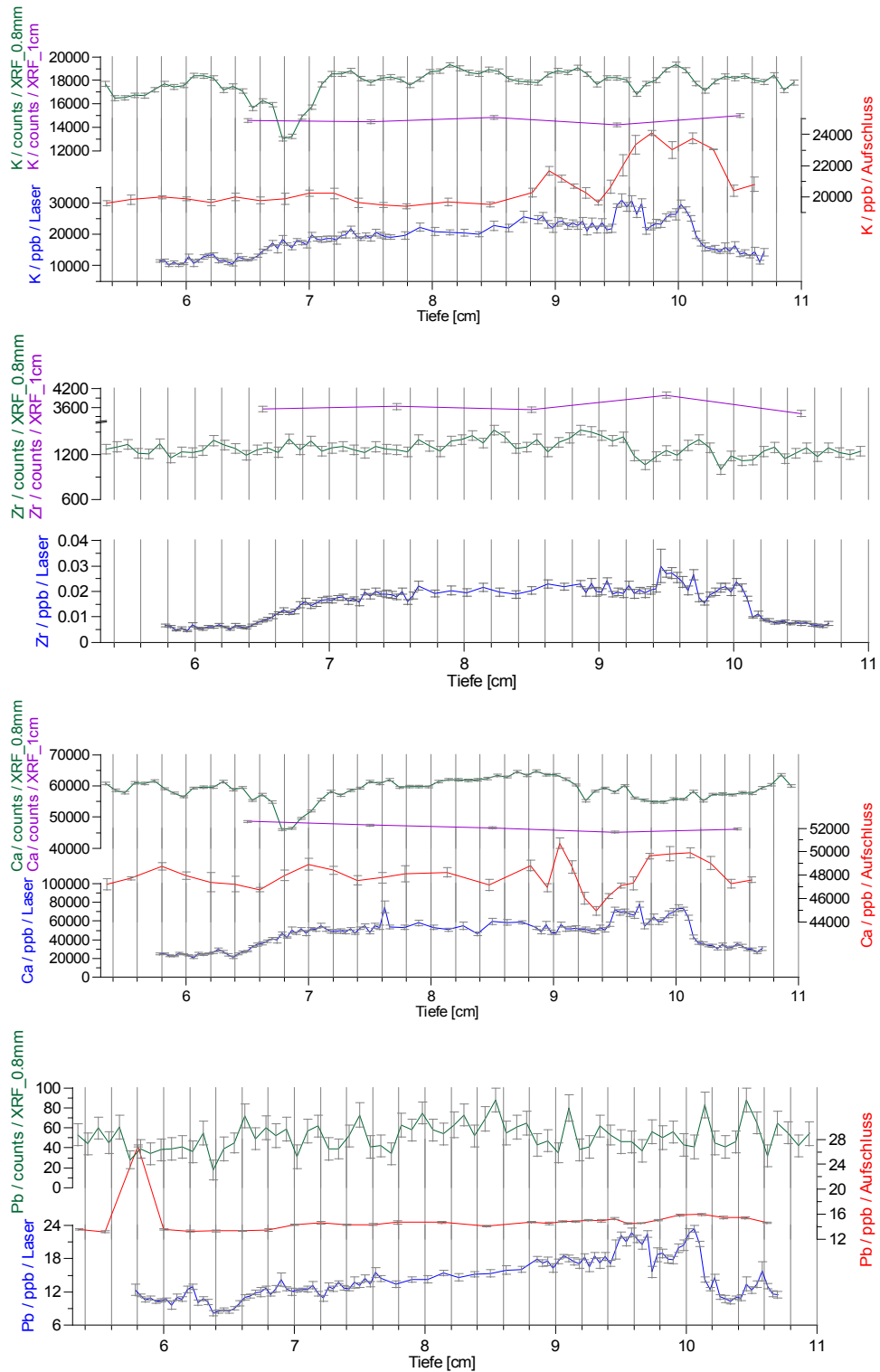




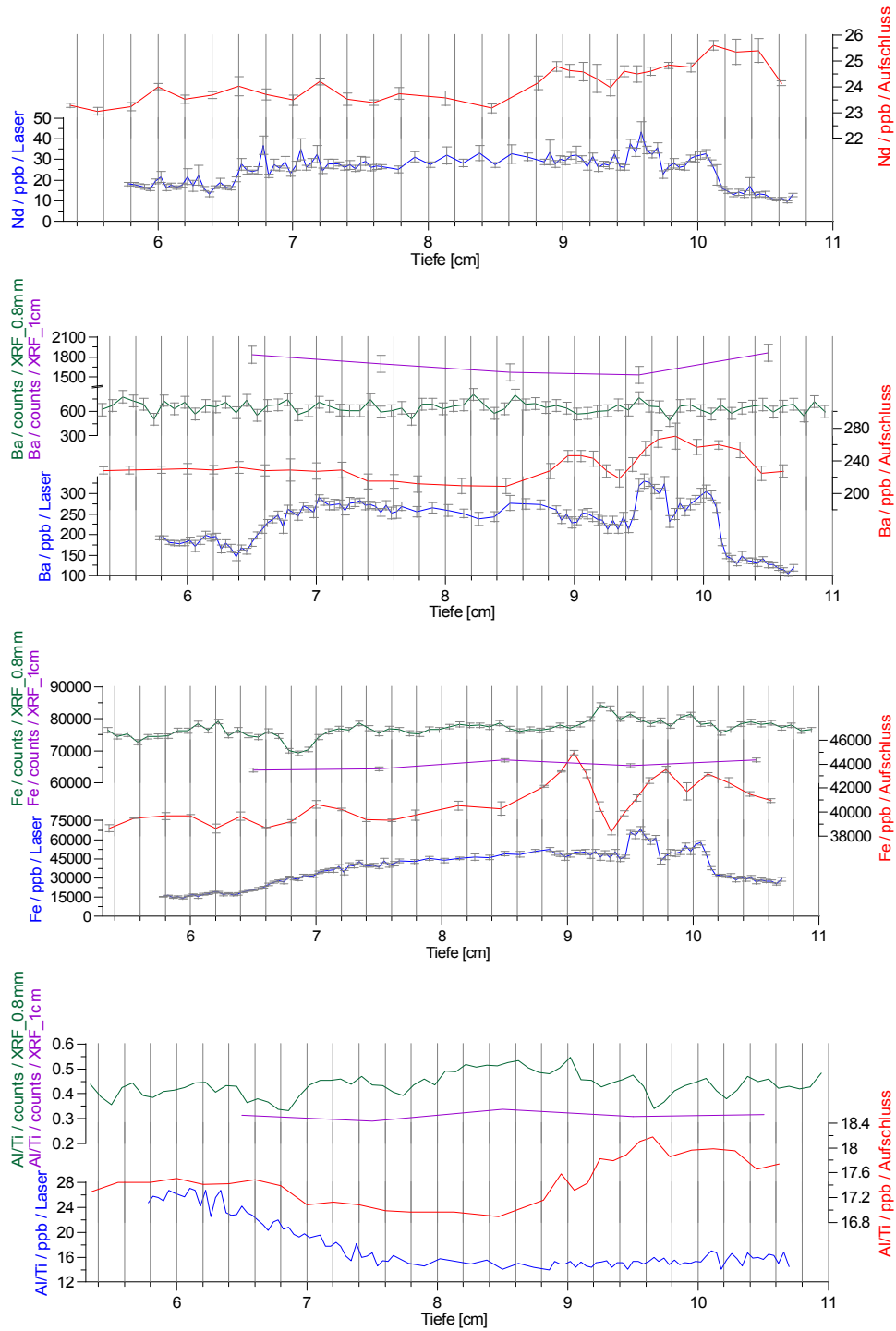
**Abbildung 5.13:** Ergebnisse des Sedimentstückes 1 (0-5,4 cm) für Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



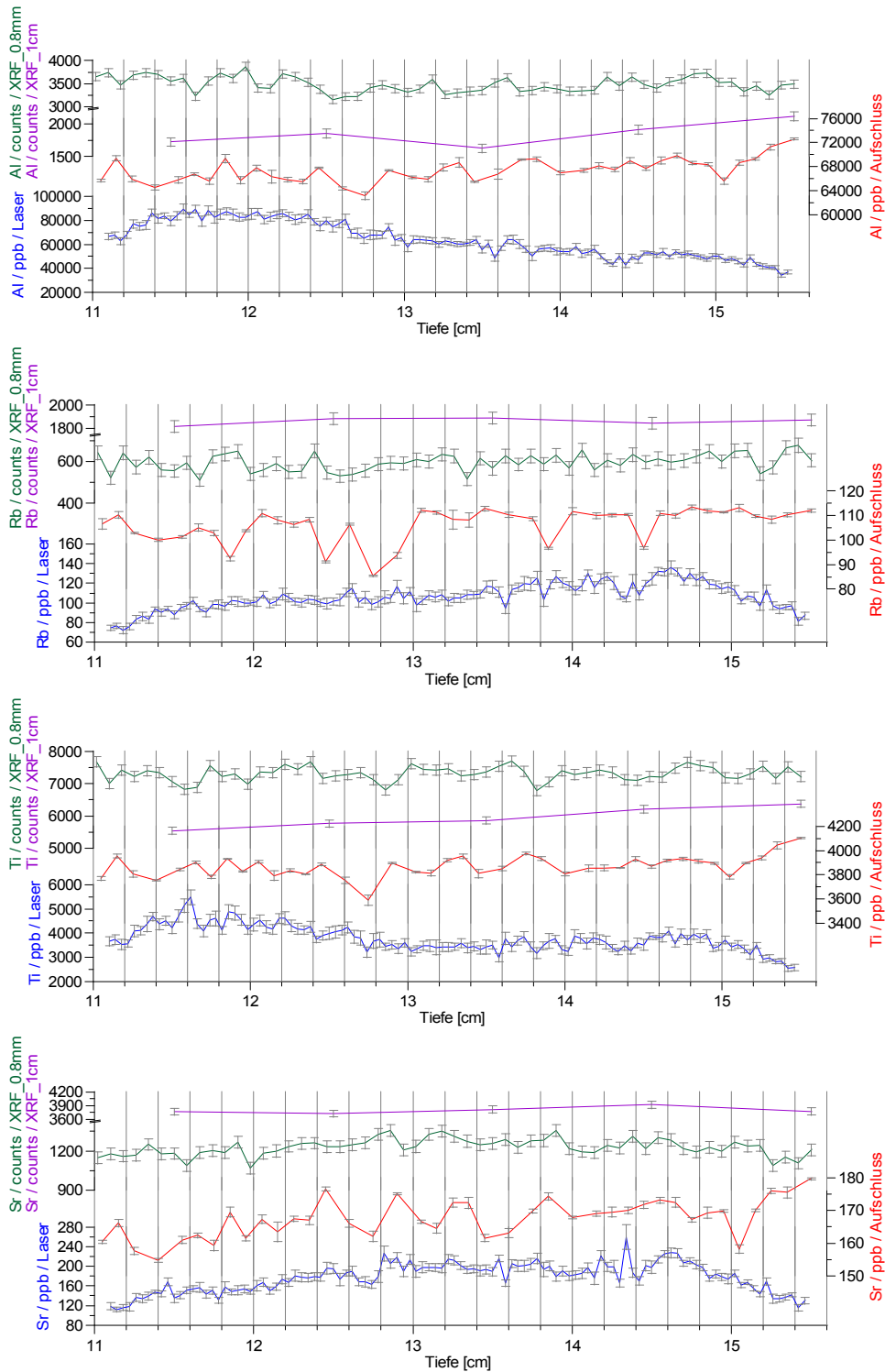
**Abbildung 5.14:** Ergebnisse des Sedimentstückes 2 (5,4-10,7 cm) für Al, Rb, Ti und Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



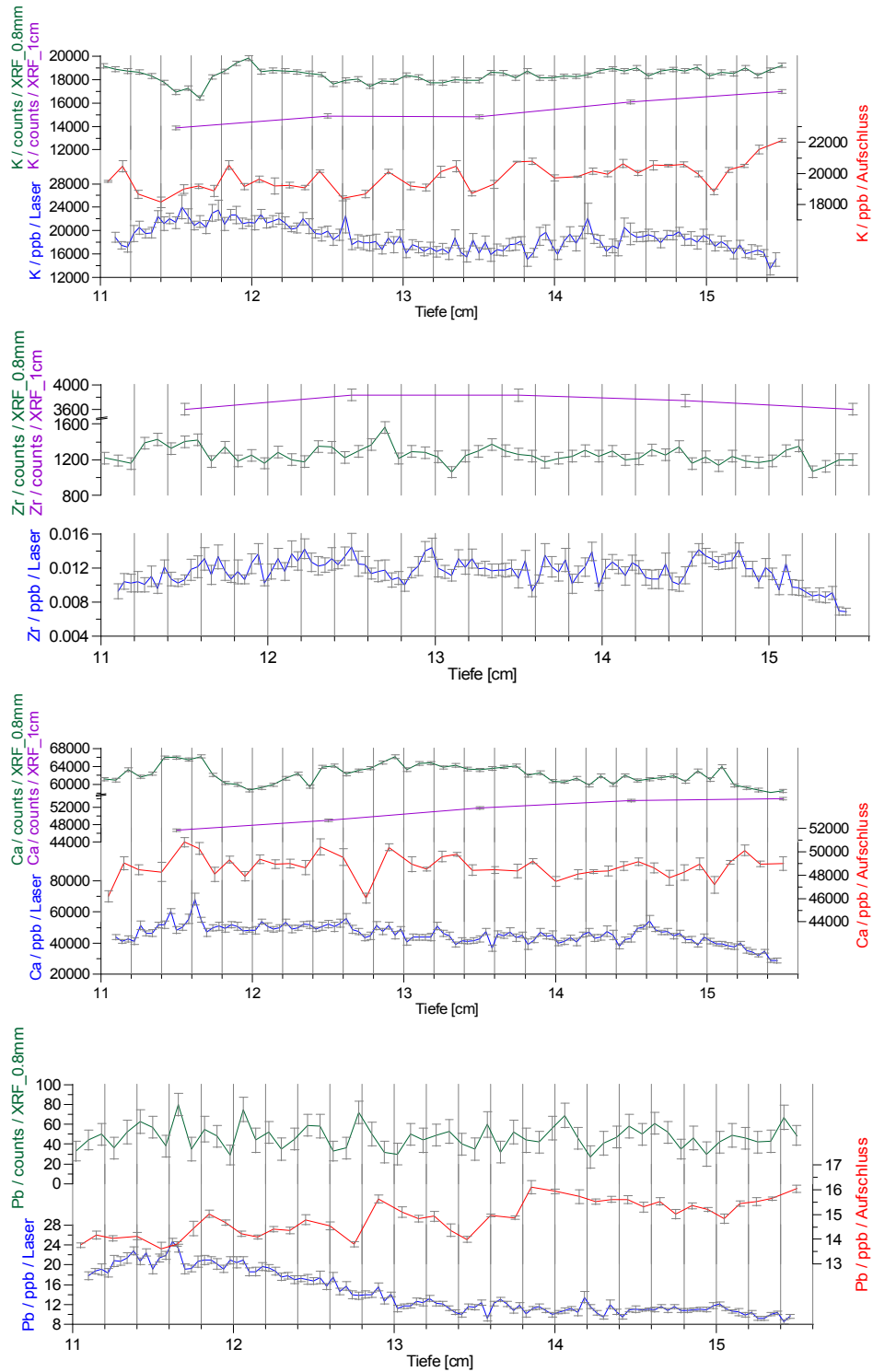
**Abbildung 5.15:** Ergebnisse des Sedimentstückes 2 (5,4-10,7 cm) für K, Zr, Ca und Pb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



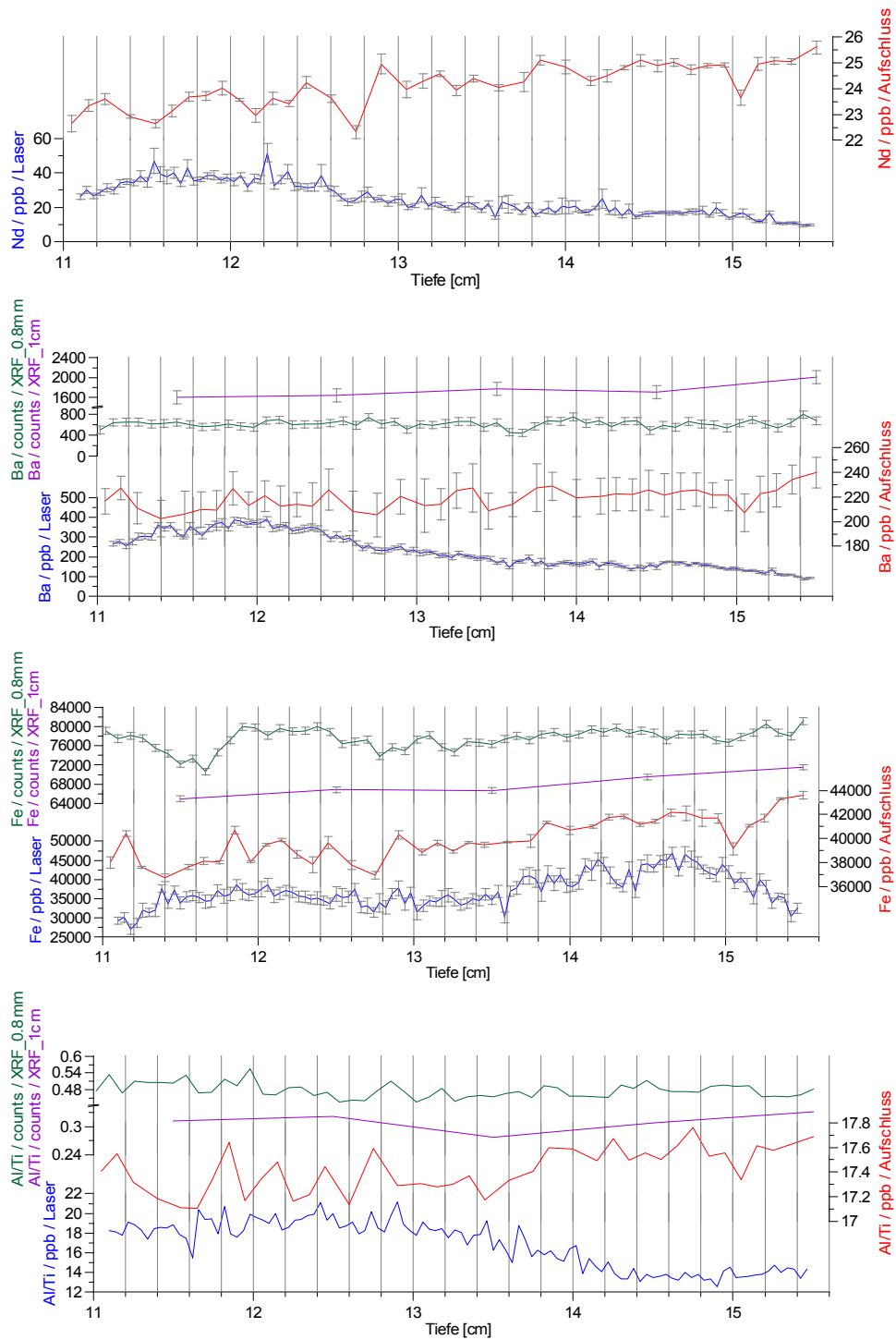
**Abbildung 5.16:** Ergebnisse des Sedimentstückes 2 (5,4-10,7 cm) für Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



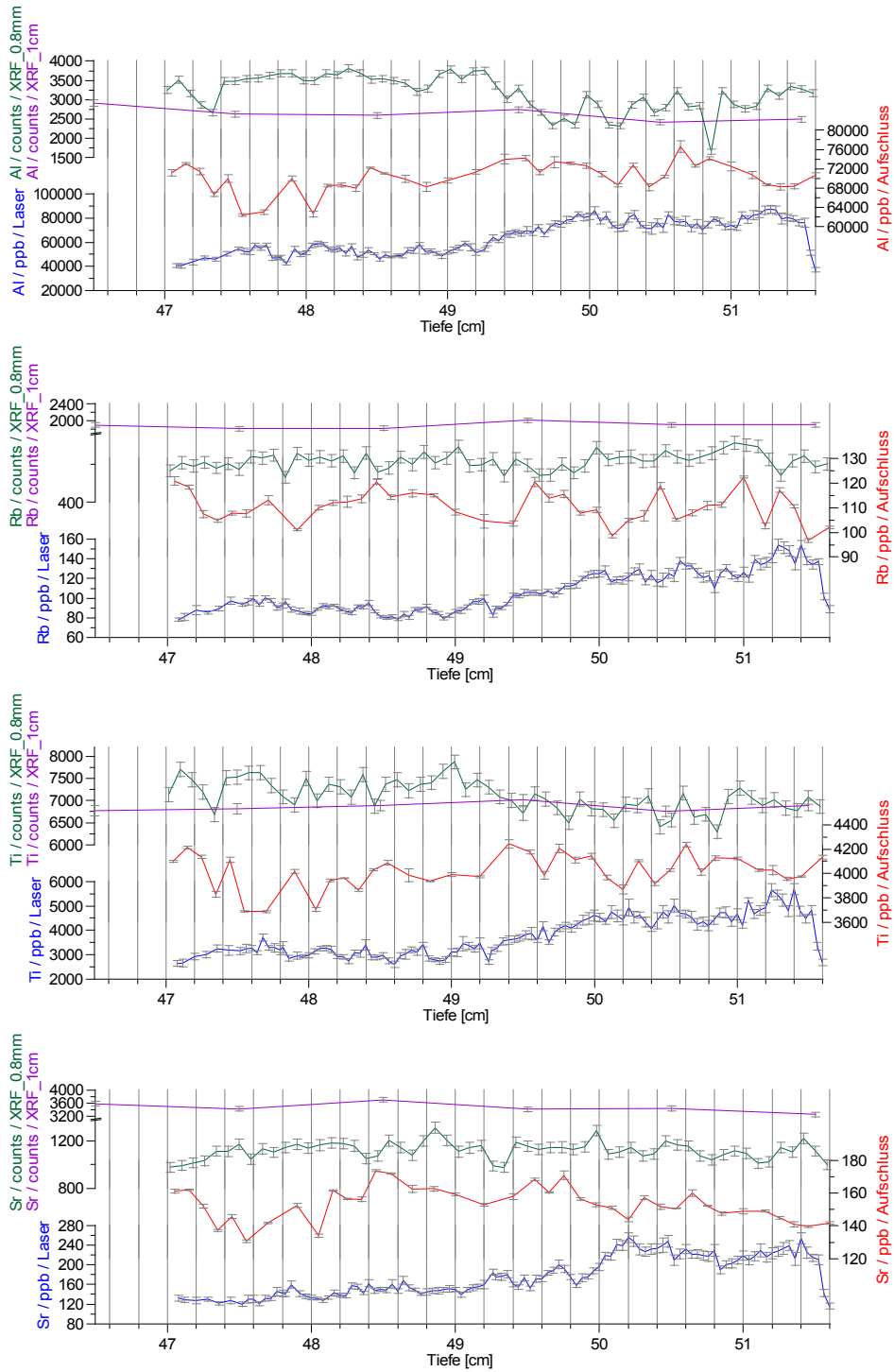
**Abbildung 5.17:** Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für Al, Rb, Ti und Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 5.18:** Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für K, Zr, Ca und Pb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

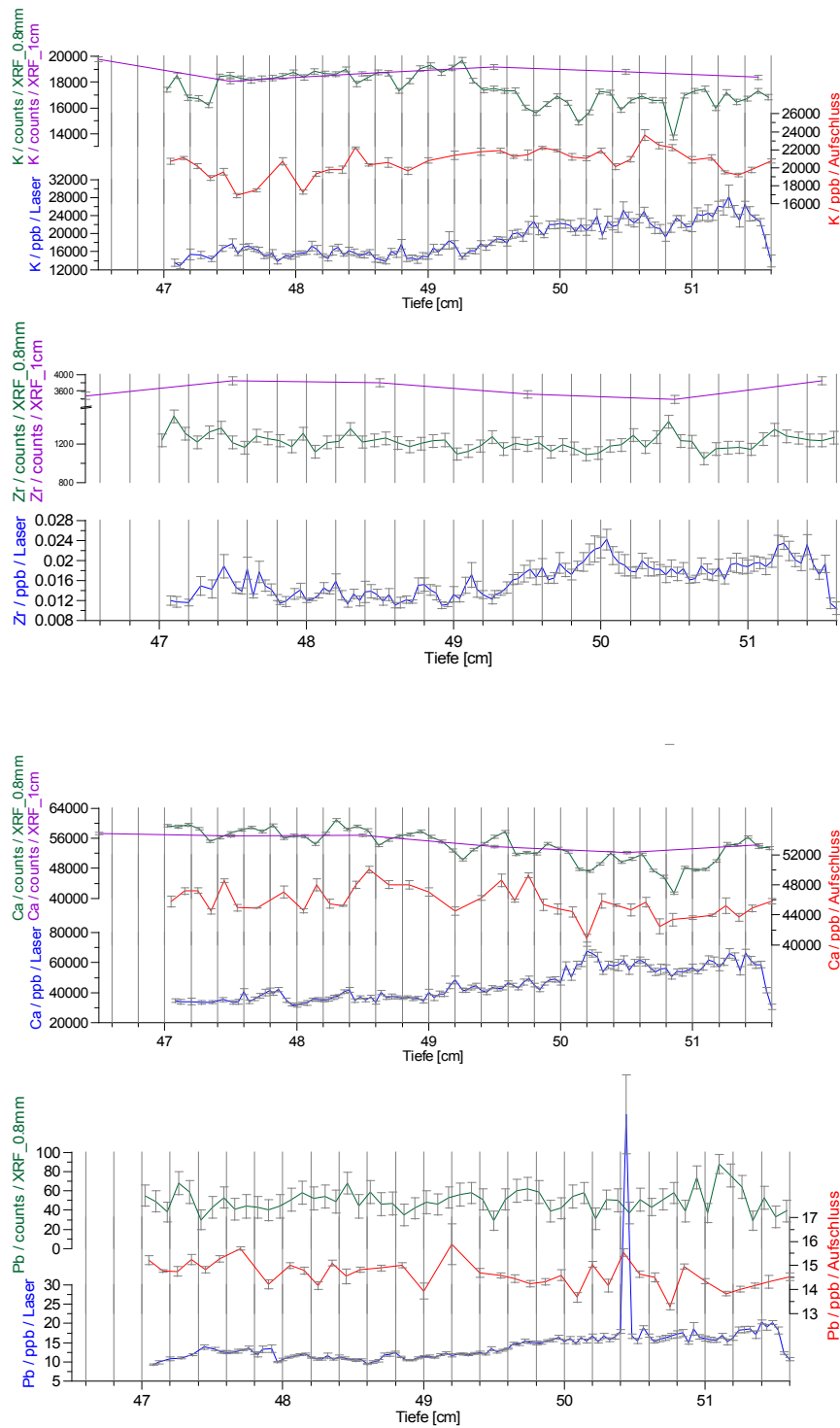


**Abbildung 5.19:** Ergebnisse des Sedimentstückes 3 (11-15,5 cm) für Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

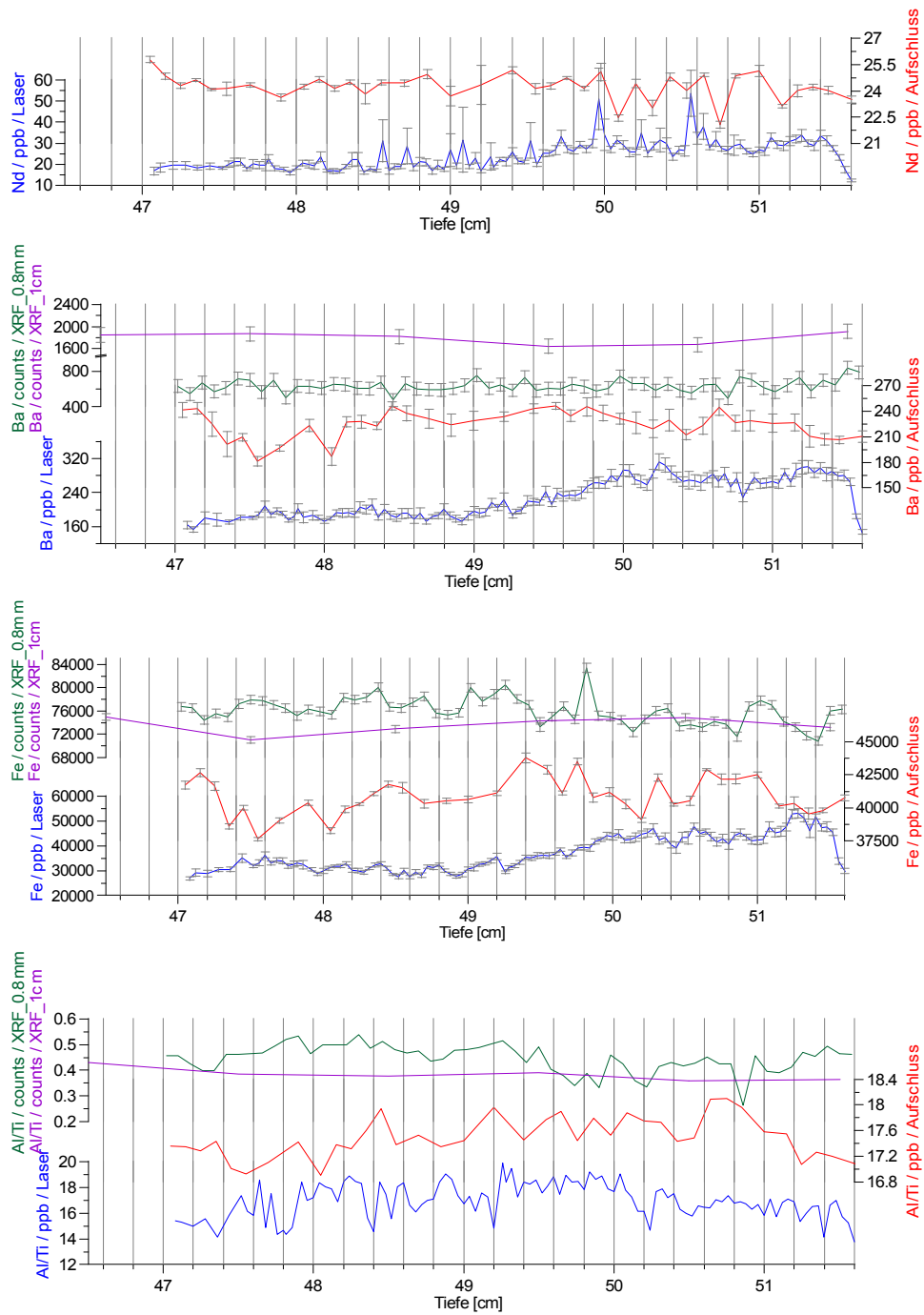


**Abbildung 5.20:** Ergebnisse des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für Al, Rb, Ti und Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)

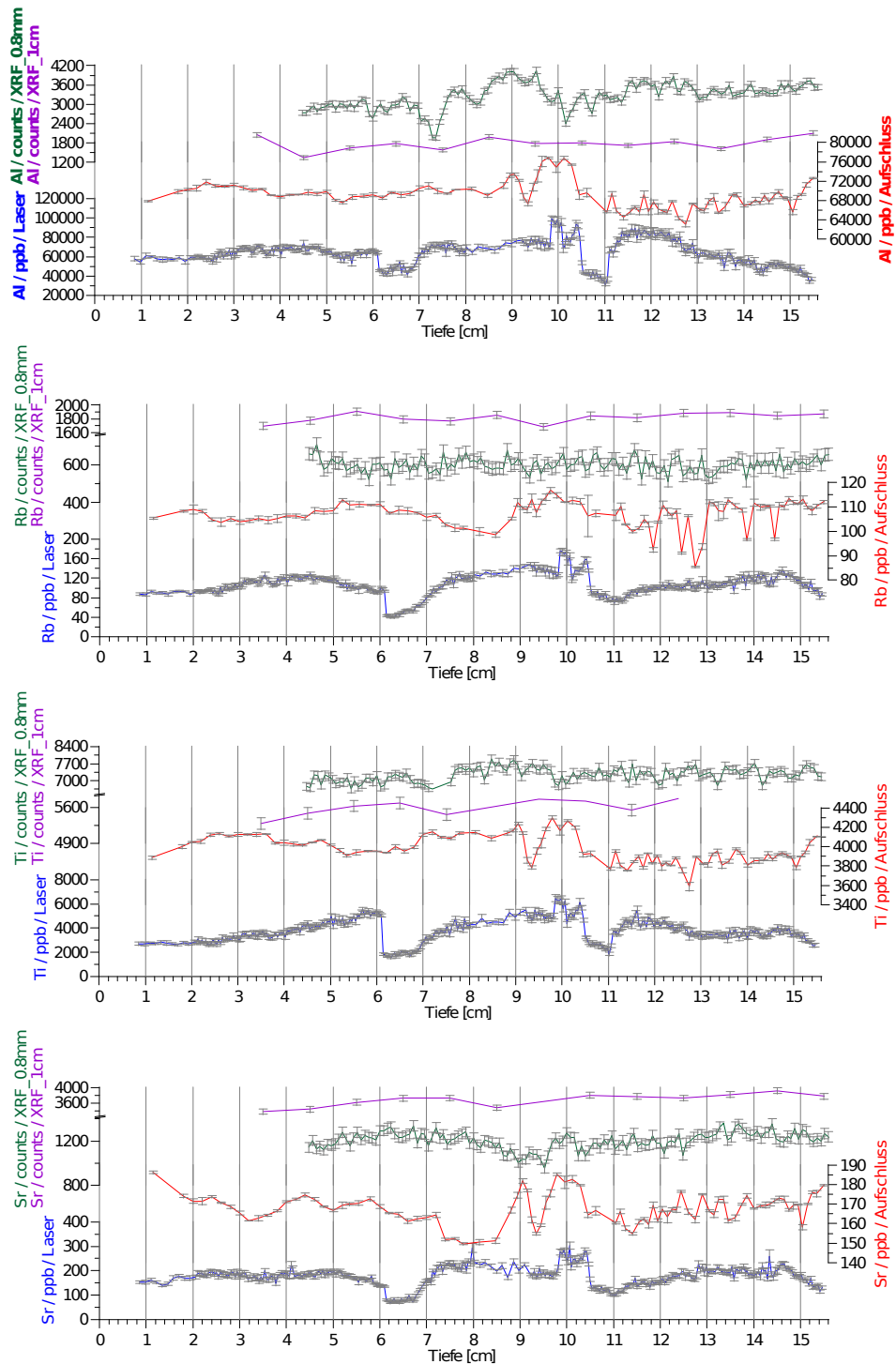




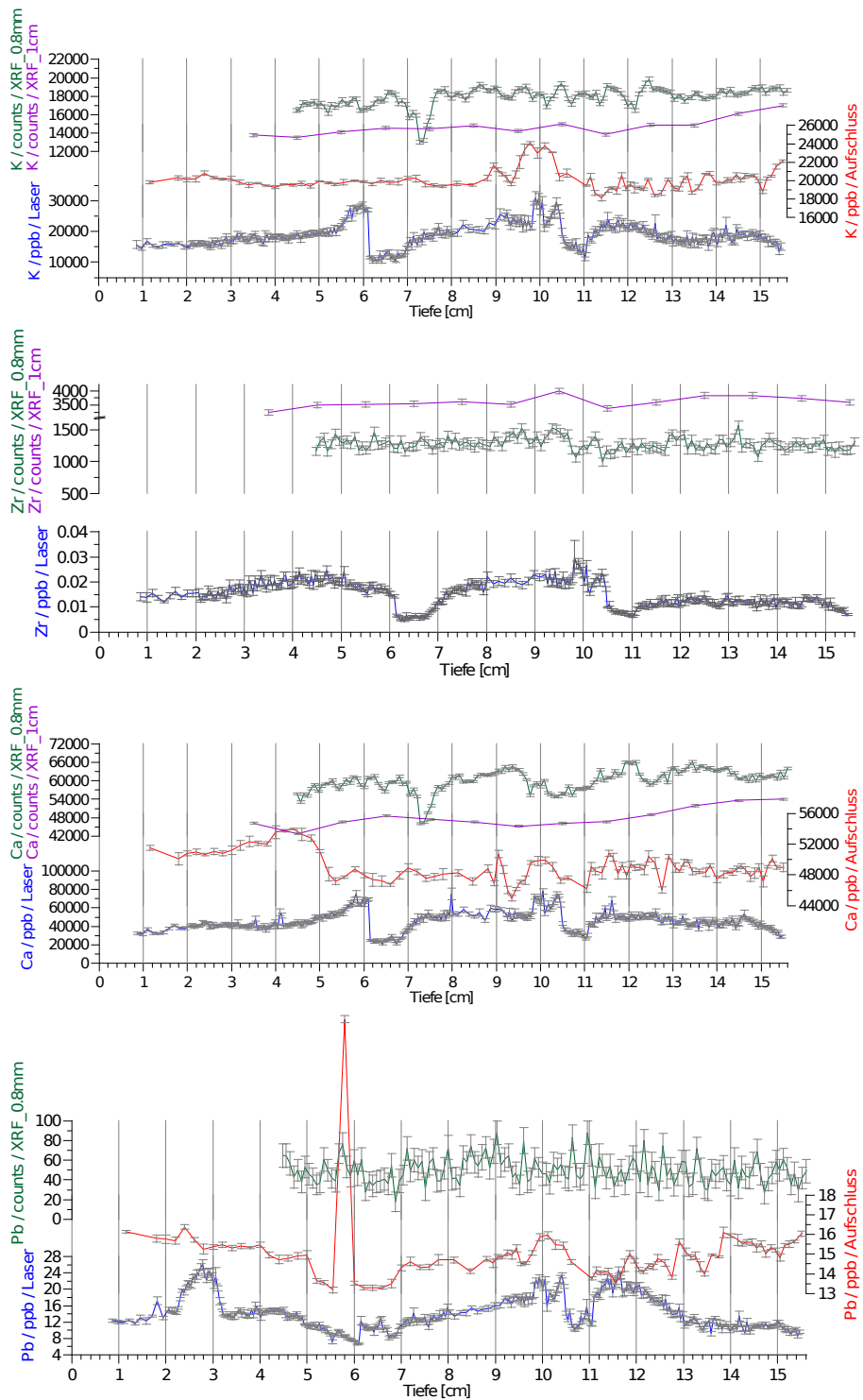
**Abbildung 5.21:** Ergebnisse des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für K, Zr, Ca und Pb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



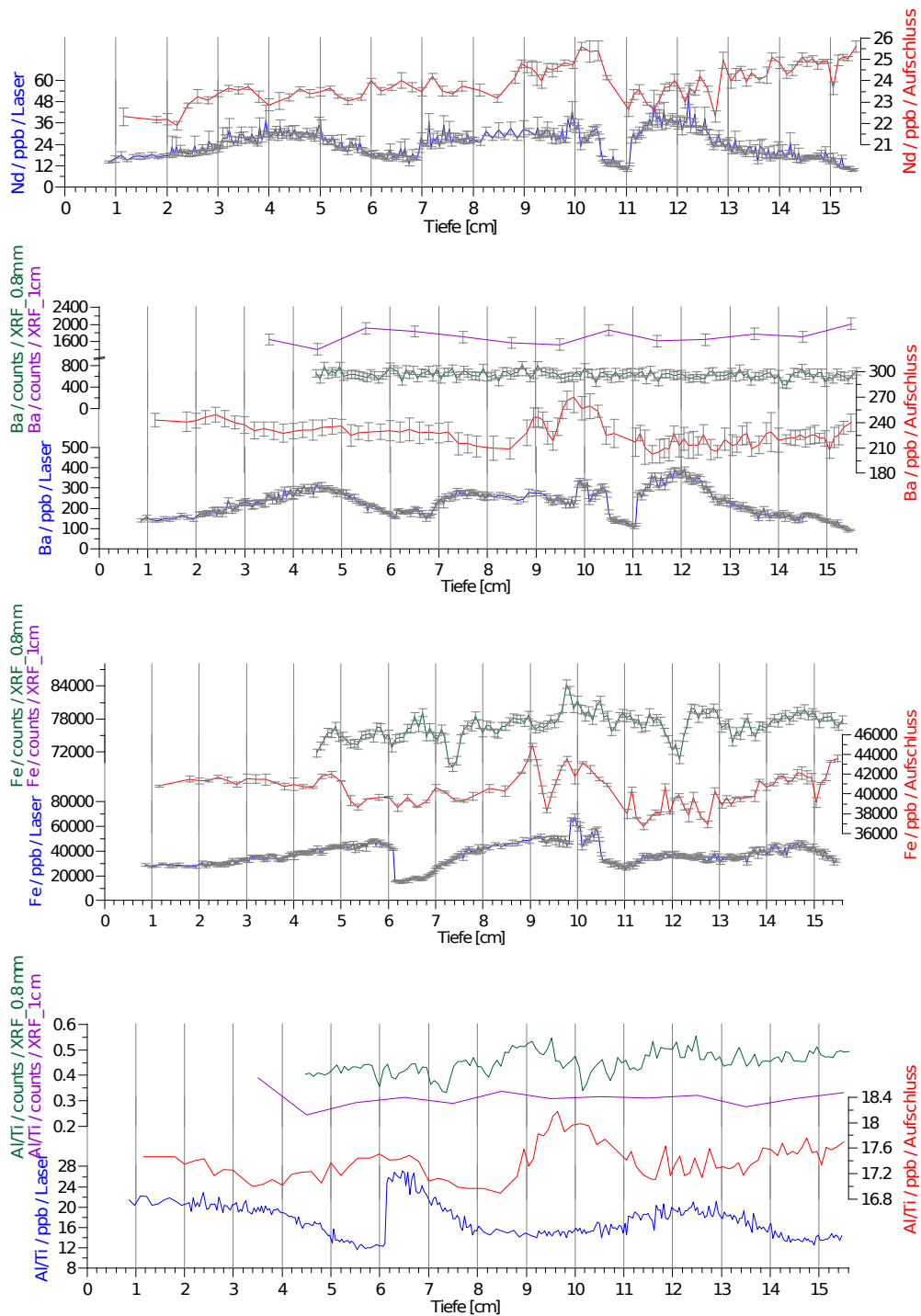
**Abbildung 5.22:** Ergebnisse des Sedimentstückes 4 (47,08-51,6 cm) für Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 5.23:** Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung für Al, Rb, Ti und Sr. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 5.24:** Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung für K, Zr, Ca und Pb. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)



**Abbildung 5.25:** Ergebnisse der Sedimentstücke 1-3 (0-15,5 cm) nach Tiefenanpassung für Nd, Ba, Fe und das Al/Ti-Verhältnis. Blauer Graph: Lasermessung; roter Graph: Aufschluss (ICP-MS bzw. ICP-OES); grüner Graph: XRF (0,8 mm-Auflösung); violetter Graph: XRF (1 cm-Auflösung)