



Untersuchungen von Elementsignaturen in arktischen und antarktischen Eisbohrkernen mit der Laserablations ICP-MS

H. Reinhardt, M. Kriews, I. Beninga und O. Schrems
Alfred-Wegener-Institut (AWI) für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven,
E. Hoffmann, C. Lüdke und J. Skole
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Berlin

Einleitung:

Bisher werden elementanalytische Untersuchungen an Eisbohrkernen nur mit aufgeschmolzenen Proben durchgeführt, die nach Anreicherungsstufen und unter Zusatz von Chemikalien mit chemisch-physikalischen Methoden untersucht werden. Aufgrund der extrem geringen Elementkonzentrationen in solchen Proben ist das Kontaminationsrisiko sehr hoch. Weiterhin können bedingt durch die relativ großen Volumina in der Lösungsanalytik nur geringe räumliche (cm-Bereich) und damit auch zeitliche Auflösungen erreicht werden.

Das Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Elementanalytik von Eisbohrkernen mit Hilfe der Laserablations ICP-MS. Dabei stehen zunächst die Konstruktion einer dem Probenmaterial angepassten Probenkammer und die Optimierung des Systems auf die Proben-Matrix im Vordergrund.

Bei der direkten Analyse der Eisbohrkerne sollen die Vorteile der Laserablation ausgenutzt werden: Ein geringes Kontaminationsrisiko und in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lasers eine hohe räumliche Auflösung im Bereich von 20-1000 μm . Mit der hohen räumlichen Auflösung können dann die durch hohen Druck entstandenen extrem dünnen Jahresschichten (mm-Bereich) in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne noch erkannt und in Hinblick auf die Elementverteilung analysiert werden.

Experimentelles:

Für die ersten methodischen Untersuchungen wird das ICP-MS System ELAN 6000 von Perkin Elmer/Sciex in Verbindung mit dem Laser-Sampler 320 eingesetzt (Abb. 1). Durch eine in den Laser eingebaute Frequenzvervielfachung stehen neben der Basiswellenlänge von 1064 nm noch die zweite, dritte und vierte harmonische Schwingung mit den Wellenlängen von 532, 355 und 266 nm zur Verfügung.

Mit Hilfe eines Justagelasers und einer Farb-Kamera wird die Eisprobe in der Probenkammer exakt justiert. Mit einem Steuerungsrechner kann die Probenkammer in x, y und z-Richtung orientiert, sowie der Laser gesteuert werden. Die Probenkammer und das Transportgas Argon werden auf -30°C gekühlt, um Veränderungen der Eisprobe während des Ablationsvorganges zu verhindern.

Abb.2 zeigt ein Bild der für die Untersuchung von Eisproben modifizierten kühlbaren Probenkammer. Um Kondensationseffekten vorzubeugen, werden alle Zu- und Ableitungen isoliert.

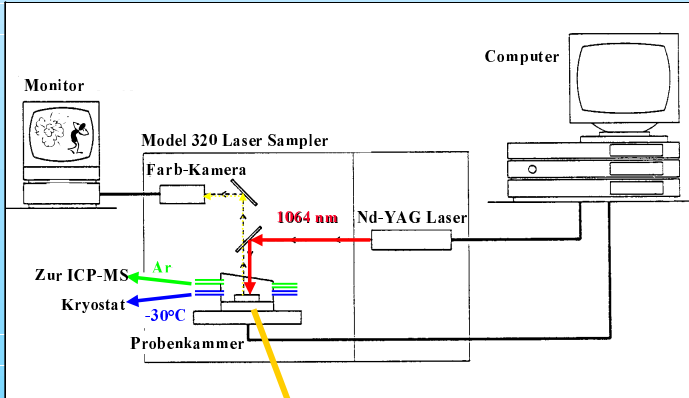


Abb. 1: Schematische Darstellung des modifizierten Laser Samplers 320 der Firma Perkin Elmer/Sciex

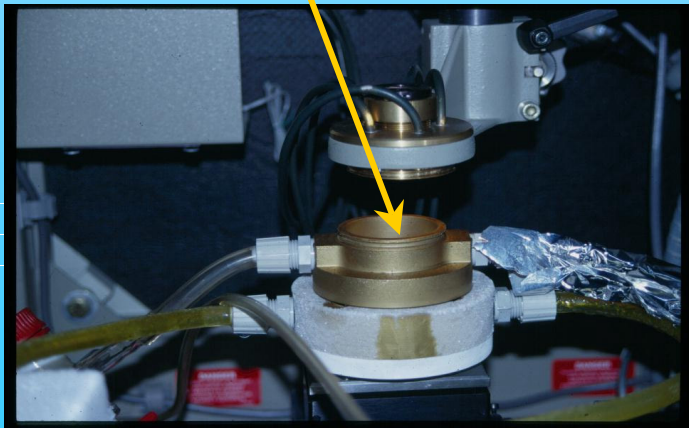


Abb. 2: Kühlbare Probenkammer (-30°C)

Testergebnis:

Erste Untersuchungen an künstlich dotiertem Eis mit Hilfe eines Excimer Lasers ($\lambda = 248 \text{ nm}$) haben gezeigt, daß mit einer gekühlten Probenkammer und vorgekühltem Argon gearbeitet werden muß. Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf (geglättet) der Intensität eines Signals für 400 ppb Pb. Durch die fortschreitende Erwärmung bildet sich auf der Probenoberfläche ein Wasserfilm, so daß der Laser nicht mehr einkoppeln kann. Es wird kein Probenmaterial mehr ablatiert.

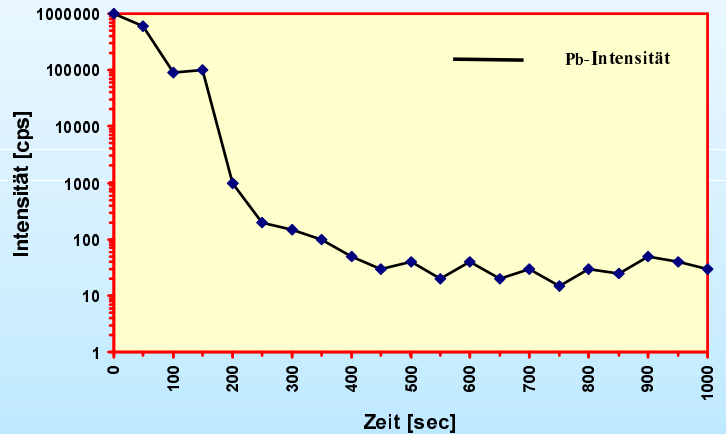


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Intensität (cps) für 400 ppb Blei bei Laserablation von Eis ($\lambda = 248 \text{ nm}$)

Die Probenkammer ist für Eisproben mit den Maßen $L=100 \text{ mm}$, $B=50 \text{ mm}$, $H=15 \text{ mm}$ konstruiert. Die Eisprobe wird auf einen Standard Objektträger aufgefroren und dann in die Probenkammer eingelassen. Über die Steuerungssoftware des Lasers können Ablationsmuster eingestellt, sowie zwischen Einzelschüssen oder Linienscans gewählt werden. Abb. 4 zeigt die Anordnung von Einzelschüssen in die Probenoberfläche nach zunehmender Tiefe des Eisbohrkerns.

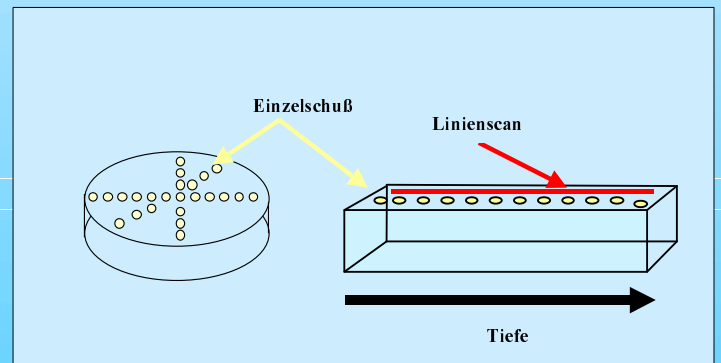


Abb. 4: Ablationsmuster entlang einer Eiskernscheibe und entlang eines Kernsegments

Ausblick:

Mit der hier vorgestellten Methode sollen Elementverteilungen in arktischen und antarktischen Eisbohrkernen untersucht werden. Dadurch wird ein Einblick in bis zu 100000 Jahre Erdklimageschichte möglich. Dabei sind die Veränderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre seit Beginn der Industrialisierung in Hinblick auf anthropogen verursachte Klimaänderungen von besonderem Interesse. Über die Verteilung der Spurenelemente in den jeweiligen Jahresschichten der Eisbohrkerne können Informationen sowohl über Kalt- und Warmzeiten (erhöhter Mineralstaub oder Seesalzanteil), besondere erdgeschichtliche Ereignisse (z.B. Vulkanausbruch), als auch Liefergebiete von Mineralstäuben gefunden werden.

Zunächst werden am künstlichen Eis Optimierungsstudien durchgeführt, um anschließend an Meeres- und meteorischem Eis aus Grönland Elementverteilungen zu bestimmen. Versuche sollen unter anderem zeigen, ob bei der Analyse gegen künstlich dotiertes Eis kalibriert werden kann. Als interner Standard kann zur Kontrolle der Ablation und der Schwankung der Laserenergie das aus dem Hauptbestandteil Wasser stammende ^{18}OH verwendet werden.