

**Entwicklungen und Modifizierungen von Methoden
zur Bestimmung von Element-Tiefenprofilen
in Sedimentgesteinen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Mathias Schäfer

aus Hamburg

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 10.09.2002

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Juli 2002 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter Betreuung von Herrn Dr. M. Steiger angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich für die wissenschaftliche und menschliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. M. Steiger möchte ich mich besonders für sein Interesse, seine Diskussionsbereitschaft sowie seine wissenschaftlichen Ratschläge bei der Forschung bedanken.

Frau A. Schlenker und Frau T. Krugman danke ich für die Unterstützung bei der Messung von zahlreichen Proben, was es mir ermöglicht hat, viele Ideen in die Tat umzusetzen.

Allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die wissenschaftliche Diskussionsbereitschaft und die tägliche Unterstützung.

Bei meinem Freund Dr. Olaf Haupt möchte ich mich für das stets offene Ohr in Kassel bedanken und hoffe, dass die räumliche Trennung bald aufgehoben wird.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter, meinen Schwestern, meiner Freundin Sandra und allen anderen Familienangehörigen, die voller Zuversicht auf diese Arbeit gewartet haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Elementanalytik von Gesteinsproben.....	6
2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	6
2.2 Massenspektrometrie (ICP-MS).....	22
2.3 Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)	26
2.4 Probenzuführung durch Laserablation	28
2.5 Ablation von glasartigen Schmelztabletten.....	32
2.6 Spurenbestimmung der Seltenen Erdmetalle	33
2.7 Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinen	35
3 Probennahme und Probenvorbereitung.....	42
3.1 Probenmaterial	42
3.2 Probennahme und Homogenisierung	44
3.2.1 Kontaminationsprobleme	45
3.3 Probenvorbereitung	47
3.3.1 Probenvorbereitung für die RFA	48
3.3.2 Probenvorbereitung für den Einsatz der Laserablationsmethoden	52
3.3.3 Oxidative Nassaufschlüsse von Gesteinsproben.....	59
3.4 Feststoffstandards für die Kalibrierung von der RFA, der LA-ICP-MS und der LA-ICP-AES.....	60
3.4.1 Standards für die RFA	60
3.4.2 Standards für die LA-ICP-MS und die LA-ICP-AES.....	62
3.4.3 Probenvorbereitung für die der Bestimmung der Seltenen Erdmetalle mit der LA-ICP-MS	64
4 Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinsmaterial.....	66
4.1 Konzentrationsabhängige Elutionen	66
4.2 Kationenaustauschkapazitäten bei unterschiedlichen Einwaagen	74
4.3 Rücktausch-Experiment	82

5 Methodische Entwicklungen und Kalibrierungen	92
5.1 Kalibrierung der RFA.....	92
5.2 Kalibrierung der ICP-AES und der ICP-MS.....	101
5.2.1 Ablation von Boratschmelztabletten.....	101
5.2.2 Direktablation von Gesteinsproben	109
5.3 Reproduzierbarkeit der LA-ICP-MS.....	110
5.4 Laserablation und gleichzeitige Messung mit der ICP-AES und der ICP-MS.....	115
5.5 Kalibrierung zur Bestimmung der Seltenen Erdmetalle.....	118
5.6 Weitere angewendete Analysenverfahren.....	122
6 Vergleich der entwickelten Analyseverfahren.....	126
6.1 Vergleich der Ergebnisse	133
7 Anwendung der entwickelten Verfahren auf verwitterte Gesteinsproben.....	137
7.1 Sander Schilfsandstein	137
7.2 Eichenbühler Buntsandstein.....	146
7.3 Obernkirchener Sandstein	155
7.4 Seltene Erdmetalle.....	164
8 Diskussion und Ausblick.....	172
9 Zusammenfassung.....	177
10 Literatur.....	186
11 Anhang	197

1 Einleitung und Problemstellung

Im Gegensatz zur heutigen Zeit, in der Bauwerke im überwiegenden Maße aus Beton errichtet und mit Natursteinen wie Marmor oder Granit aus entfernten Ländern verkleidet werden können, wurden Gebäude in früheren Zeiten meistens aus ortsnahen, natürlichen Baustoffen errichtet. Viele Bauwerke wie Schlösser und Kirchen mussten damals auf Grund der schwierigen Transportmöglichkeiten aus Naturwerksteinen, die aus Steinbrüchen in unmittelbarer Nähe des späteren Standortes eines solchen Bauwerkes stammten, errichtet werden. Da die verschiedenen Naturwerksteine unterschiedlich resistent gegenüber den Witterungseinflüssen sind, kann aus heutiger Sicht von einer guten oder schlechten Wahl des Baumaterials gesprochen werden. Aber nicht nur der Werkstein selbst bestimmt seine Resistenz, sondern auch seine Verarbeitung. So kann z.B. der verwendete Mörtel sehr starke negative Auswirkungen auf die Verwitterungseigenschaften der Werksteine haben.

Grundsätzlich unterscheidet man bei Baustoffen physikalische, chemische und biologische Verwitterungsprozesse. Die physikalische Verwitterung umfasst alle witterungsbedingten Einflüsse auf das Gestein. In erster Linie sind dies zyklische Änderungen der Feuchteparameter und der Temperatur. Durch in den Porenraum eindringendes Wasser können gelöste Gesteinsbestandteile zum Teil aus dem Gestein entfernt oder umverteilt werden. Bei niedrigen Temperaturen wandelt sich das in den Porenraum eingedrungene Wasser in Eis um. Auf Grund der Volumenzunahme bei diesem Vorgang kommt es durch die Eisbildung zu erheblichen Drücken auf das Korngefüge, was zu Zerstörungen im Mikrokornbereich führen kann.

Unter chemischen Verwitterungen werden alle Umwandlungsreaktionen sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Korngefüges zusammengefasst. Hierbei können die Substanzen, die mit dem Gestein reagieren, durch den Regen oder direkt durch trockene Deposition aus der Gasphase auf die Oberfläche des Gesteins gelangen und von dort in das Innere des Korngefüges transportiert werden. Handelt es sich bei diesen Substanzen um säurebildende Stoffe, so können die Bindemittel der Gesteine angegriffen und aufgelöst werden, was schließlich zu einer Zerstörung des gesamten Kornverbundes führt.

Unter biologischer Verwitterung werden alle durch lebende Organismen direkt oder deren Stoffwechselprodukte hervorgerufenen Schädigungen zusammengefasst. Diese können sowohl von Wurzeln einer auf einem Werkstein angesiedelten Pflanze als auch durch Ausscheidungen von Mikroorganismen hervorgerufen werden.

Im Allgemeinen treten die verschiedenen Verwitterungsformen nicht einzeln und unabhängig voneinander auf. Besonders die chemischen und physikalischen Verwitterungen sind eng und komplex miteinander verknüpft. So können sich z.B. durch eine chemische Verwitterung des Gesteins Salze bilden, die sich in den Porenräumen ablagern. Die verschiedenen Salze besitzen unterschiedliche Deliqueszenzpunkte, bei denen sie in Lösung gehen. Je nach relativer Luftfeuchte liegen diese Salze dann in den Porenräumen entweder in Lösung oder als Feststoff vor. In Lösung können sie durch Kapillareffekte tief in das Gestein transportiert werden, wo sie bei einem Sinken der relativen Feuchte auskristallisieren. Hierbei kann es zu einem erheblichen Druck auf das Korngefüge und somit zu Gefügerweiterungen kommen. Durch eine zyklische Änderung der Feuchteparameter können die Salze auf diesem Wege tief im Inneren des Gesteins Schädigungen hervorrufen.

Zur Messung der Verteilung löslicher Salze in einem Mauerwerk werden durch trockenes Bohren Kerne entnommen, sequentiell aufgesägt, aufgemahlen und die einzelnen Proben dann mit Wasser eluiert. Die Schadensbeurteilung richtet sich dann nach den Konzentrationen der löslichen Salze in den Eluatn der Bohrkernscheiben. Eine Restauration des Mauerwerkes eines Gebäudes stützt sich zum Teil auf solchen Untersuchungen. Ziel dieser Arbeit war es nun, weitere Indikatoren und Messmethoden zu finden bzw. zu entwickeln, die zu einer besseren Beurteilung der Verwitterung und Schädigung eines Werksteins beitragen können.

Eine Möglichkeit hierzu ist eine umfassende Elementanalytik der einzelnen Bohrkernscheiben. Aus Sicht des Denkmalschutzes sollte ein Bohrkern einen möglichst geringen Durchmesser besitzen. Bei einer gleichzeitig notwendigen Tiefenauflösung von maximal 3 mm steht nur ca. 2 g Probe zur Verfügung. Die Elementanalyse muss also einerseits mit dieser Probenmenge auskommen, andererseits sollte sie einfach und auf Grund des zu erwartenden Probenaufkommens schnell durchführbar sein. Eine Möglichkeit, die hinsichtlich der Probenmenge die Voraussetzungen hierfür erfüllt, ist ein Aufschluss der Probe mit anschließender Analyse. Auf Grund des hohen Arbeits- und Zeitaufwandes ist diese Methode bei einer großen Zahl von Messungen aber kaum geeignet.

Eine Untersuchungsmöglichkeit für Gesteinsproben bietet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Weit verbreitet ist hierfür die Präparation einer staubförmig gemahlene Probe als Wachspressling, dem sogenannten Pellet; zu dessen Herstellung jedoch eine 2 g übersteigende Probenmenge erforderlich ist. Eine andere Probenpräparation für die RFA ist ein Schmelzaufschluss der Probe mit glasbildenden Materialien wie z.B. Lithiummetaborat (LiBO_2), Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), wobei nach

Erstarren der Schmelze in definierter Tablettenform eine homogene Probe für die RFA erhalten wird. Das Schmelzmittel kann hierbei in unterschiedlichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Für diese Arbeit sollte ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma SPECTRO Typ X-Lab für die Analyse solcher glasartiger Tabletten mit einem Durchmesser von 32 mm und einer maximalen Gesteinsprobenmenge von 500 mg kalibriert werden. Es musste hierbei überprüft werden, inwieweit mit einer Kalibration anhand von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) die in vorderen Bereichen der Bohrkerne auftretenden, zum Teil beträchtlichen Salzmatrizes bestimmt werden können. Gegebenenfalls sollte die Kalibration mit Hilfe von synthetischen Standards erweitert werden.

Zur Überprüfung der Analyseergebnisse der RFA sollten die Boratschmelztabletten mit einer anderen Methode vermessen werden. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Boratschmelztablette in Säure aufzulösen und die Elementkonzentrationen in der Aufschlusslösung zu analysieren. Besser ist es jedoch, die nahezu unbegrenzt lagerungsfähigen Borattabletten für weitere Messungen zu erhalten. Als ideale Ergänzung bei der Analyse eines Feststoffes bezüglich der Neben- und Spurenelemente bietet sich auf Grund ihrer sehr niedrigen Nachweisgrenzen die Laserablation und nachfolgende Messung an einem Massenspektrometer (LA-ICP-MS) an. Daneben erscheint auch die Elementbestimmung mittels Atomemissionsspektrometrie nach Anregung in einem induktiv gekoppelten Argon-Plasma (ICP-AES) aussichtsreich und sollte deshalb in die vergleichenden Untersuchungen einbezogen werden.

Die Ablation glasartiger Schmelzen durch einen UV-Laser der Wellenlänge 266 nm wurde mit sehr guten Ergebnissen in der Literatur schon öfter beschrieben (ØDEGARD *et al.* 1998, BECKER und DIETZE 1999, KANICKY und MERMET 1999, PICKHARDT *et al.* 2000). Da in unserem Institut lediglich ein bei einer Wellenlänge vom 1064 nm arbeitender IR-Laser zur Verfügung stand, sollte dieser für Abtragung der Boratschmelztabletten eingesetzt werden. IR-absorbierende Materialien wie PVC und Stahl konnten mit dem IR-Laser erfolgreich unter anderem von HEMMERLIN *et al.* (2000) ablatiert werden. Bei Ablationsversuchen von IR-durchlässigen Materialien wie z.B. Boratschmelztabletten treten bis heute vielfach Schwierigkeiten auf (THOMPSON *et al.* 1989, WATLING *et al.* 1995, BECKER und TENZLER 2001). Aus diesem Grunde sollte eine Probenvorbereitung entwickelt werden, die zum einen die Analyseergebnisse der RFA nicht beeinträchtigt und zum anderen eine Ablation mit Hilfe des IR-Lasers ermöglicht. Zusätze, welche die Boratschmelztabletten durch Fremdionen einfärben, wie das von LICHTER (1995) vorgeschlagene Fe_2O_3 , sind deshalb auszuschließen. Weiterhin ist zu prüfen inwieweit unterschiedliche Probenmatrizes

Einfluss auf die Ablationseigenschaften der Boratschmelztablette haben und wenn ja, wie diese zum Beispiel durch den Einsatz eines internen Standards ausgeglichen werden können. Mit dieser zu entwickelnden Probenvorbereitung sollten dann unterschiedliche geologische Referenzmaterialien und synthetische Standards präpariert, ablatiert und mit der ICP-MS und ICP-AES bestimmt werden.

Außerdem besteht die Möglichkeit, Bohrkerne direkt ohne jegliche Probenvorbereitung zu ablatieren und zu analysieren. Ein Vorteil ist die höhere Tiefenauflösung dieser Methode. Nachteilig sind bei einer derartigen Auflösung die vorhandenen Gesteinsinhomogenitäten. Da für eine Kalibration dieser Methode keine zertifizierten Gesteinsmaterialien erhältlich sind, besteht nur die Möglichkeit, eine Kalibration anhand von zuvor genau untersuchten bruchfrischen Werksteinen durchzuführen. Auf Grund eventueller Unterschiede in den Ablationseigenschaften der Proben ist ein bereits in den Gesteinsproben homogen verteilter interner Standard zu suchen.

Die verschiedenen analytischen Methoden sollten abschließend zur Untersuchung von Bohrkernproben verwitterter Sedimentgesteine vergleichend eingesetzt und hinsichtlich Arbeitsaufwand und Analysengenauigkeit mit etablierten Probenvorbereitungsverfahren und Messmethoden verglichen werden.

Aus der Elementanalytik an einer Gesteinsprobe leitet sich als weitere Methode speziell zur Indikation der Schädigung des Gesteins die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Teilproben aus verschiedenen Tiefen des Bohrkerns ab. Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität ist eine in der Bodenkunde verbreitete Methode zur Charakterisierung der Zustandsstufe des Bodens sowie zur Beurteilung des Nährstoff- und Wasserhaushaltes von Äckern und Böden (SCHWERTMANN 1962). Gleichzeitig dient dieses Verfahren der Klassifizierung des Bodengefüges (LAGALY 1993). Aus diesen Gründen sollte diese Methode in abgewandelter Form auch für die Charakterisierung des Erhaltungszustandes von Gesteinen geeignet sein. Für eine Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten verschiedener Gesteine müssen die in der Bodenkunde angewendeten Verfahren modifiziert und auf ihre Eignung überprüft werden. Durch eine Vielzahl von aufeinander aufbauenden Einzelversuchen muss eine solche Modifizierung sorgfältig entwickelt und bestimmten Problemen, die sich durch die Art und Zusammensetzung des Probenmaterials ergeben, angepasst werden. Eine Schwierigkeit ergibt sich aus den zur Verfügung stehenden, wesentlich geringeren Probenmengen als in der Bodenkunde üblich. Auf Grund der Zusammensetzung von Naturwerksteinen waren geringere Austauschkapazitäten zu erwarten,

die Probleme hinsichtlich der Analysengenauigkeit verursachen können. In Voruntersuchungen sollte deshalb zunächst eine geeignete Probenaufbereitung ausgewählt werden. Anschließend war die Eignung verschiedener Austauscherlösungen in unterschiedlichen Konzentrationen zu überprüfen. Auf Grundlage dieser Versuche sollte eine hinsichtlich Austauschereigenschaften und möglichst störungsfreier Analyse gleichermaßen geeignete Austauscherlösung ausgewählt und Versuche zur Unterscheidung von Kationenaustausch und Lösungsprozessen durchgeführt werden. Schließlich sollte durch ein Rücktauschexperiment das entwickelte Verfahren überprüft werden. Letztendlich sollte das optimierte Verfahren zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Sedimentgesteinen auf reale Proben angewendet werden. Insbesondere sollten die mittels RFA und den LA-ICP-Methoden charakterisierten Bohrkernproben hinsichtlich ihres Kationenaustauschverhaltens untersucht werden.

2 Elementanalytik von Gesteinsproben

2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Entdeckung der nach ihm benannten Röntgenstrahlung gelang W. C. RÖNTGEN im Jahre 1895. Basierend auf dieser Entdeckung entwickelten sich seither Anwendungsgebiete dieser energiereichen Strahlung sowohl bei technischen als auch bei analytischen Fragestellungen. Im analytischen Bereich wird diese elektromagnetische Strahlung mit Energien zwischen 50 eV und 100 keV in steigendem Maße zur qualitativen und quantitativen Analyse eingesetzt. Heutzutage können entsprechende Multielementanalysegeräte mit Hilfe der Röntgenstrahlung verschiedenartigste Materialien und Proben nahezu zerstörungsfrei analysieren. Im unteren Energiebereich unter 50 eV grenzt die Röntgenstrahlung an die ultraviolette Strahlung des sichtbaren Lichtes und wird ab 100 keV als Gammastrahlung bezeichnet. Die Energie der Röntgenstrahlung entspricht einem Wellenlängenbereich von 25 nm bis 0.01 nm und kann durch die PLANCK-EINSTEIN-Beziehung ineinander umgerechnet werden:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

In Gleichung (1) ist h das PLANCKsche Wirkungsquantum, ν die Frequenz, c die Lichtgeschwindigkeit sowie λ die Wellenlänge. Für analytische Zwecke wird zumeist nur der Wellenlängenbereich von 2 nm bis zu ca. 0.02 nm genutzt.

Trifft energiereiche Strahlung auf Materie, so können kernnahe Elektronen aus den K-, L- oder M-Schalen der Atome energetisch angeregt werden. Ist der übertragene Energiebetrag größer als die Bindungsenergie des Elektrons zum Kern, so kann dieses vollständig aus dem Atomverbund herausgeschlagen werden. Die entstehende Elektronenlücke wird durch Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen aufgefüllt. Hierbei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung frei. Diese wird entsprechend der Schale, aus dem das Elektron entfernt wurde, als K-, L- oder M-Strahlung bezeichnet. Da die Auffüllung der Elektronenlücke im ionisierten Atom durch Elektronen aus verschiedenen Orbitalen erfolgen kann, gibt es für jede Schale verschiedene Übergänge und Linien.

Die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung hängt von den Energieniveaus der beteiligten Orbitale und somit von der Ordnungszahl des Atoms ab. Damit ist die Röntgenstrahlung elementspezifisch. Die Abhängigkeit der Wellenlänge λ von der Ordnungszahl Z

wird durch das MOSELEYsche Gesetz beschrieben (MARKOWIZ und VAN GRIEKEN 1993):

$$\frac{1}{\lambda_{n_2-n_1}} = R_H \cdot \left(\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right) \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (2)$$

In Gleichung (2) ist R_H die RYDBERG-Konstante, n die Hauptquantenzahl der beteiligten Energieniveaus, Z die Ordnungszahl des Elementes und σ die Abschirmungskonstante. Nach den Dipol-Auswahlregeln sind nicht alle theoretisch möglichen Elektronenübergänge erlaubt, sondern nur solche, bei denen sich die Hauptquantenzahl n um mindestens 1 und zusätzlich die Drehimpulsquantenzahl um ± 1 ändert. Dieses führt zu bestimmten erlaubten Übergängen mit diskreten Energien.

Zur Nomenklatur dieser Linien wird üblicherweise die SIEGBAHN-Notation verwendet. Hierbei richtet sich der Name der Linie nach dem Namen des Elementes und der Schale, in der die Elektronenlücke erzeugt wurde. Griechische Indizes unterscheiden die verschiedenen Intensitäten der Linien einer Serie, wobei die intensivitätsstärkste Linie mit α , die nächst stärkere mit β usw. bezeichnet wird. Abbildung 1 verdeutlicht dieses grafisch.

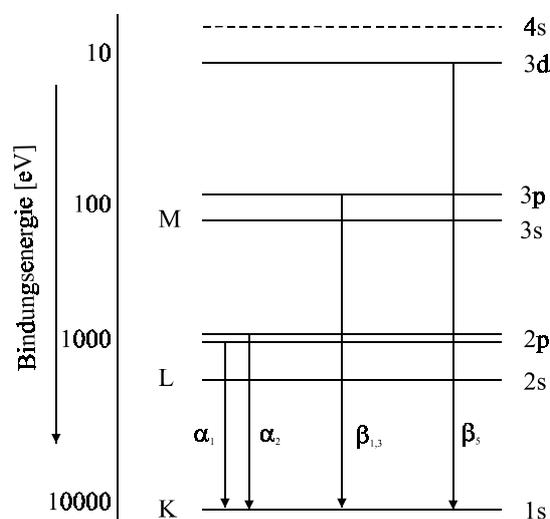


Abb. 1: Ausgewählte Elektronenübergänge und Nomenklatur der resultierenden Linien.

Die weitere Unterteilung der Linien innerhalb einer Serie erfolgt mittels natürlicher Zahlen. Da diese letzte Aufspaltung nur mit hochauflösenden Messanordnungen zu erkennen ist, werden z.B. die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ - Linien zusammengefasst. Allgemein wird das Intensitätsverhältnis von $K\alpha$ - zu $K\beta$ -Linien für jedes Element als Gewichtungsfaktor g angegeben:

$$g = \frac{I(K\hat{\alpha})}{I(K\hat{\alpha})} \quad (3)$$

In Gleichung (3) ist I die Linienintensität. Grundsätzlich können Proben mit Hilfe von Röntgenstrahlen oder auch von Teilchen (Particle Induced X-Ray Emission, PIXE) zur Fluoreszenz angeregt werden. Bei Anregung durch Partikel sei die hochauflösende Mikroanalyse genannt (WÄTJEN *et al.* 2000). Hierbei werden Proben im Vakuum durch einen gebündelten Elektronenstrahl (Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analysator, EMA) angeregt und mit einer Auflösung von $2.5 \mu\text{m}$ analysiert. Aber auch Ionenstrahlen aus Protonen oder He-Kernen können zur Anregung genutzt werden. Die Probe wird hierbei in die unmittelbare Nähe eines Teilchenbeschleunigerstrahls gebracht. Dort werden Anregungsenergien von 1 bis 4 MeV erreicht, wodurch diese Methode sehr nachweisstark ist (RAITH *et al.* 1977). Als Quelle von Röntgenstrahlen kommen auch radioaktive Isotope wie ^{55}Fe (HOFFMANN *et al.* 1983) oder Synchrotronstrahlung (JOHNES und GORDON 1989, FALKENBERG *et al.* 2001) in Frage.

Auf Grund ihrer Größe und Handhabbarkeit werden für die Erzeugung von Röntgenstrahlung in den heutigen Analysengeräten meist Röntgenröhren eingesetzt. Als Anodenmaterial kommen in diesen Röhren z.B. Rh, Ag, Cu, Mo und W zum Einsatz. Man unterscheidet je nach Aufbau zwischen Seiten- und Endfensterröhren. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau einer Seitenfensterröhre dargestellt, die im Rahmen der RFA-Messungen zum Einsatz kam.

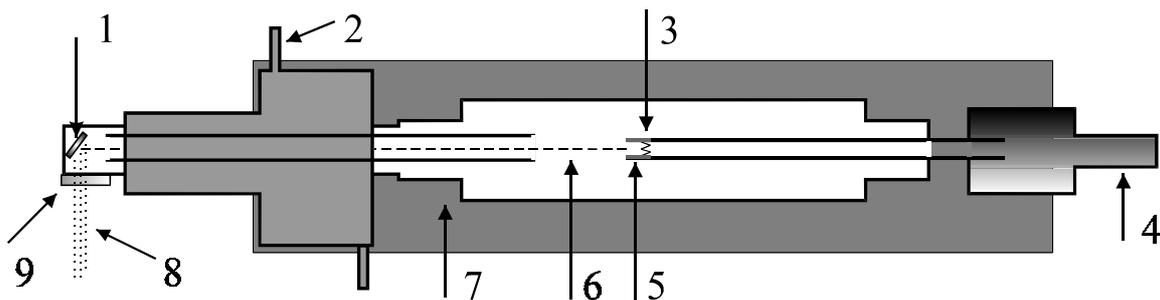


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Rhodium-Seitenfenster-Röntgenröhre mit: 1. Rh-Anode, 2. Kühlwasseranschluss, 3. Glühfaden, 4. Hochspannung, 5. Kathode, 6. Elektronenstrahl, 7. Öl-Kühlung, 8. Röntgenstrahlung, 9. Be-Austrittsfenster.

Röntgenröhren werden mit Spannungen bis zu 100 kV und Leistungen bis 3 kW betrieben. Aber nur weniger als 1% der eingebrachten Energie wird hierbei direkt in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Der überwiegende Teil der Energie wird als Wärme frei, die durch

Kühlung der Röhre abgeführt werden muss. Bei den Röntgenröhren wird zum einen die für das Anodenmaterial charakteristische Strahlung zur Anregung der Probe genutzt, zum anderen aber auch eine auftretende Kontinuumstrahlung, die sogenannte Bremsstrahlung. Diese tritt immer dann auf, wenn hochbeschleunigte Elektronen im elektrischen Feld der Atomkerne bestrahlter Materie abgebremst werden. Da das Bremsspektrum von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig ist, steht es in direktem Zusammenhang mit der Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre. Wird eine Analysenlinie angeregt, so muss die anregende Strahlung kurzwelliger, d.h. energiereicher als die Absorptionskante der Analysenlinie sein. Abbildung 3 verdeutlicht, dass mit der Bremsstrahlung bei einer Anregungsspannung von 60 kV Elemente angeregt werden können, die für die charakteristische Röntgenstrahlung der Rh-Röhre energetisch zu hoch liegen.

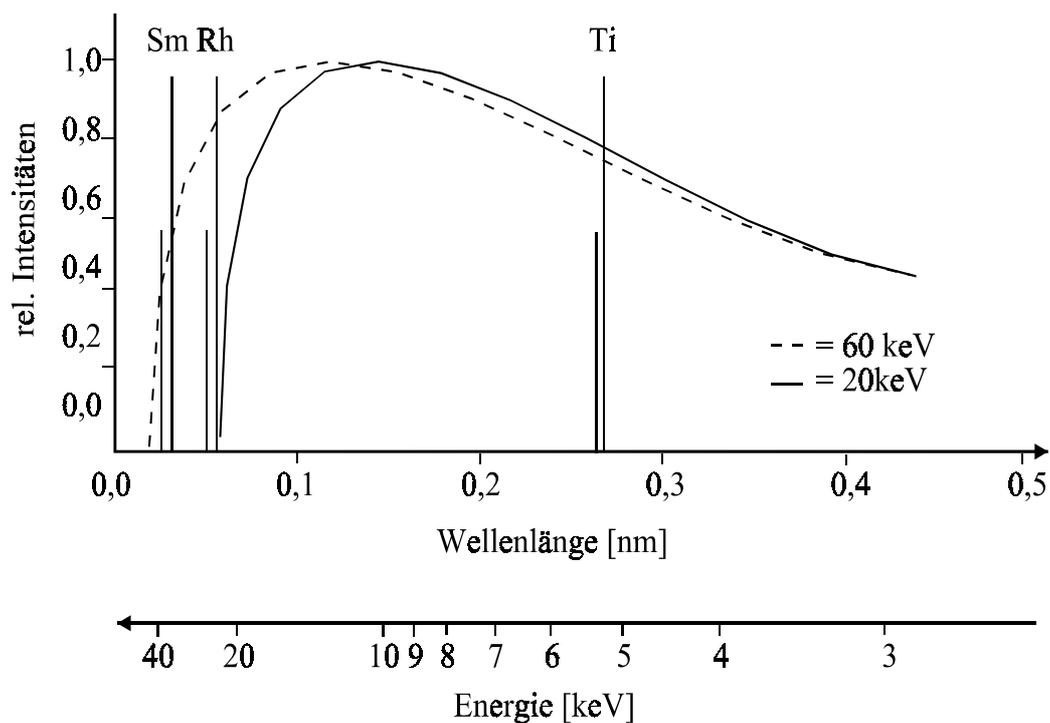


Abb. 3: Bremsstrahlungsspektren bei unterschiedlichen Anregungsspannungen und charakteristische K α -Fluoreszenzlinien der Analyten Ti und Sm.

Wenn ein Elektron die gesamte kinetische Energie an ein Photon abgegeben hat, ist die kurzwellige Kante λ_{\min} erreicht. Diese hochenergetische Kante des Bremsstrahlungsspektrums lässt sich nach

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot V}{V_0} \quad (4)$$

berechnen. V_0 ist hier die Beschleunigungsspannung.

Mit Hilfe der KRAMERSchen Formel lässt sich die spektrale Häufigkeitsverteilung der Röntgenquanten der Bremsstrahlung bestimmen:

$$I(\lambda)d\lambda = \text{const} \cdot i \cdot Z \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (5)$$

In Gleichung (5) ist $I(\lambda)$ die Intensitätsdichte und $I(\lambda)d\lambda$ die spektrale Intensität. Die Intensitätsdichte ist hierbei abhängig von dem Röhrenstrom i , der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials der Röntgenröhre und der angelegten Beschleunigungsspannung V_0 . Integriert man über alle Wellenlängen, so erhält man die gesamt Intensität. Die Intensitätsdichte hat die Einheit $\text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ bzw. $\text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$, wenn diese als $I(\lambda)$ oder $I(E)$ angegeben wird.

Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so kommt es zum einen zur erwünschten Anregung der inneren Elektronen und somit zur Röntgenfluoreszenz, zum anderen jedoch wird ein Teil der Photonen gestreut. Hierbei unterscheidet man die kohärente RAYLEIGH- und die inkohärente COMPTON-Streuung. Während bei der RAYLEIGH-Streuung keine Energie- und Wellenlängenverschiebungen auftreten, wird ein Teil der Energie eines Photons bei der COMPTON-Streuung auf ein Elektron übertragen und somit um einen Betrag ΔE vermindert. Da für ΔE die Energie und Impulserhaltung gilt, ergibt sich für die Energieverschiebung der COMPTON-Streuung:

$$\Delta E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 - 0.001 \cdot E_0 (1 - \cos \phi)} \right) \quad (6)$$

In Gleichung (6) ist ϕ der Streuwinkel zwischen einfallenden und gestreutem Photon. Der Winkel der Streuung wird durch die Geometrie zwischen Detektor und Röntgenröhre vorgegeben. Durch Röntgenquanten können in Materie auch äußere Elektronen entfernt werden (Photoeffekt). Die bei einer Tiefenionisation freiwerdende Energie beim Besetzen der Leerstelle kann auch zur Entfernung eines zweiten Elektrons führen (AUGER-Effekt). Zurück bleibt ein zweifach ionisiertes Atom. Der zuletzt genannte Effekt tritt besonders bei leichten Elementen auf und führt ebenfalls zu einer Verringerung der Fluoreszenzausbeute, die als

Verhältnis der emittierten Fluoreszenzquanten zu der Anzahl der erzeugten Lücken definiert ist.

Die anregende Strahlung wird also innerhalb der Probe durch verschiedene Einzelprozesse abgeschwächt. Da diese Einzelprozesse schwer voneinander zu trennen sind, werden sie im Allgemeinen in dem Massenschwächungskoeffizienten μ zusammengefasst. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch eine Schicht folgt dem BEERschen Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (7)$$

In Gleichung (7) ist p die Schichtdicke und μ der lineare Schwächungskoeffizient. Besteht die Probe aus mehreren Elementen, so kann durch Aufsummieren des Koeffizienten für jedes einzelne Element i bei Berücksichtigung seines Massenanteils C_i der Massenschwächungskoeffizient der Gesamtprobe μ_G bestimmt werden:

$$\mu_G = \sum_i C_i \mu_i \quad (8)$$

Der Massenschwächungskoeffizient μ ist für jedes Element spezifisch und abhängig von der einfallenden Wellenlänge. In Abbildung 4 ist schematisch der Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten (MSK) in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt.

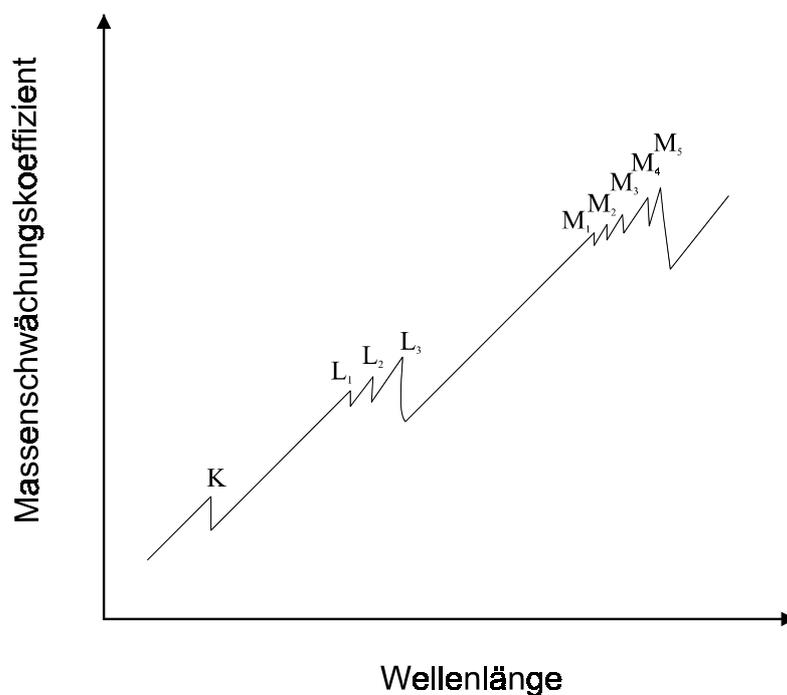


Abb. 4: Schematischer Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Bei zunehmender Energie der Röntgenquanten fällt der MSK zunächst ab. Bei hinreichend kleinen Wellenlängen kommt es zu einer Tiefenionisation in den Elementatomen der Probe.

Dieses führt zu einem sprunghaften Anstieg des MSK. An Stellen, an denen eine Tiefenionisation auftritt, erhält man die so genannten Absorptionskanten. Für die K-Schale ergibt sich genau eine Absorptionskante. Für die dreifach entartete L-Schale ergeben sich drei Absorptionskanten und für die fünffach entartete M-Schale fünf. Es kommt nur dann zu einer effektiven Anregung, wenn die anregende Strahlung energetisch nahe an der Absorptionskante des Elementes liegt. Bei zu kurzwelliger (hochenergetischer) Strahlung gibt es kaum noch Wechselwirkungen mit dem Analyten und somit auch fast keine Anregung. Liegt die Wellenlänge der anregenden Strahlung oberhalb der Absorptionskante des Analyten, so reicht die Energie nicht zur Entfernung eines Elektrons aus den inneren Schalen aus, und es kommt zu keiner Ionisation.

Detektion der Röntgenstrahlung

Die ersten Detektoren für Röntgenstrahlung bestanden aus einer Photoplatte und einem Leuchtschirm. Hiermit gelang zwar der Nachweis der Röntgenstrahlung, jedoch war eine Quantifizierung mit dieser Technik nicht möglich. Heutige Detektoren liefern unterschiedliche elektrische Signale in Abhängigkeit von Zahl und Energie der Röntgenquanten. Beispielsweise werden in einem Durchflusszähler durch Röntgenstrahlung elektrische Impulse durch Ionisation des Zählrohrgases erzeugt. Ein Szintillationszähler wandelt die in einem Kristall durch Röntgenstrahlung erzeugten Lichtimpulse mit Hilfe eines Photomultipliers in elektrische Impulse um.

In einem Halbleiterdetektor werden durch Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren elektrische Impulse erhalten. Bei den ersten beiden Detektoren wird die Röntgenstrahlung zunächst durch Beugung an einem Analysatorkristall spektral aufgespalten, und anschließend werden die verschiedenen Wellenlängen detektiert. Man spricht von der wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz (WDRFA). Der Halbleiterdetektor wiederum diskriminiert die Röntgenquanten nach ihrer Energie. Jetzt spricht man von energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA). Die genannten Detektoren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Energie- und Zeitauflösung. Die am häufigsten verwendeten Detektoren bei der EDRFA sind Lithium-gedriftete Silicium-Detektoren (Si-(Li)-Detektoren). Abbildung 5 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Si-(Li)-Detektors.

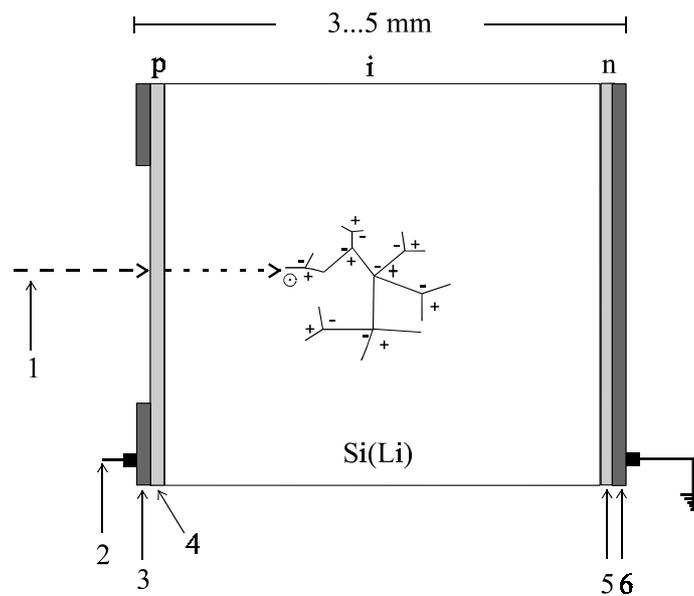


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines Si(Li)-Detektors; Typ: p-i-n mit: **1.** einfallendem Röntgenquant, **2.** angelegter Hochspannung, **3** und **6.** SCHOTTY-Ringkontakt (Gold 20 nm), **4.** p-leitendes Silicium (z.B. Bor dotiert), **5.** n-leitendes Silicium (z.B. Arsen dotiert).

Innerhalb dieser Detektoren werden durch die einfallenden Röntgenquanten Elektronen-Loch-Paare erzeugt, wobei die Anzahl dieser Paare abhängig ist von der Energie der Röntgenquanten. Bei einer angelegten Spannung von 1000 V werden diese Paare schnell abgezogen. Der fließende Strom ist somit proportional zur Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare. Durch die angelegte Hochspannung am Detektor kommt es zu einem unerwünschten elektronischen Rauschen, das die Auflösung im Spektrum negativ beeinflusst. Um dieses zu unterdrücken und um den Detektor vor Zerstörung durch Drift der dotierten Atome zu schützen, werden dieser und die erste Vorverstärkereinheit mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer SPECTRO X-LAB

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein energiedispersives Gerät der Firma SPEKTRO A.I. (Kleve) Typ X-LAB. In Tabelle 1 sind die Geräteparameter dieses Spektrometers aufgelistet. Die Primärstrahlung der Röntgenröhre wird bei diesem Modell nicht direkt zur Anregung der Probe genutzt. Es werden Sekundärtargets aus Reinstelementfolien oder Kristalle bzw. Polarisatoren in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und Probe eingebracht, um für die verschiedenen Elemente optimale Anregungsbedingungen zu erhalten. Insgesamt sind 8 verschiedene Sekundär- oder Polarisations-targets auf einer Targettrommel angeordnet, die nacheinander in den Strahlengang gebracht werden können. Eine Messroutine besteht üblicherweise aus 4 bis 5 Einzelmessungen mit unterschiedlichen Sekundärtargets. Polarisatoren werden in die Messroutine eingefügt, wenn durch Absenken

des Untergrundes eine Verbesserung der Nachweisgrenzen zu erzielen ist. Dieses ist besonders bei Pulverpresslingen mit Wachs von Böden oder Gesteinen der Fall.

Tab. 1: Geräteparameter des SPECTRO X-LAB.

Röntgenröhre:	PHILIPS Seitenfensterröhre		
Anode	Titan beschichtetes Rhodium		
Dauerleistung:	2 kW		
Seitenfenster:	0.5 mm Beryllium		
Röntgenerators:	SEIFERT ID 3000		
Spannung:	8-60 kV	Strom:	1-80 mA
Absolutgenauigkeit:	± 2%	Absolutgenauigkeit:	± 1%
Stabilität:	± 0.01%	Stabilität:	± 0.01%
Si(Li)-Detektor:	RÖNTEC-		
Aktive Fläche:	20 mm ²		
Effektive Dicke:	3 mm		
Energieauflösung:	<150 eV		

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Sekundärtargets und Polarisationsfilter des SPECTRO X-LAB mit den jeweiligen Messbedingungen aufgeführt.

Tab. 2 : Mögliche Targets und Messbedingungen beim SPEKTRO X-LAB.

Target	Filter	Spannung [kV]	Strom [mA]	Elementbereich [Ordnungszahl]	Anwendungs Beispiele	Technische Anwendung
Al ₂ O ₃	Ta	60	30	39 - 71	Pellets	Polarisator
B ₄ C	Pd	45	30	26 - 38 (K-Serie) 72 - 92 (L-Serie)	Pellets	Polarisator
Cd-L	-	20	30	11 - 17	Glas, Filter, Pellets	Sekundärtarget
Co	Fe	30	30	19 - 25	Glas, Filter, Pellets	Sekundärtarget
Pd	-	45	20	26 - 38 (K-Serie) 72 - 92 (L-Serie)	Glas, Filter	Sekundärtarget
Si	-	20	20	11 - 13	Glas, Filter, Pellets	Sekundärtarget
Sm	Sm	60	30	39 - 71	Glas, Filter	Sekundärtarget
Pd	-	45	20	-	Pellets, zur Bestimmung der Matrix	Sekundärtarget

Die hier angegebenen Ströme und somit die abgegebene Röntgenstrahlung werden während einer Messung von der Steuersoftware so variiert, dass die Totzeit des Detektors max. ca. 55% der Messzeit beträgt. Bei leichten Matrices ist diese Totzeit nicht zu erreichen, und es wird der maximal mögliche Strom durch die Steuerelektronik eingestellt.

Durch den Einsatz von BARKLA-Polarisationstargets aus Borcarbid (B_4C) oder Korund (Al_2O_3) kann der störende Untergrund in einem Spektrum deutlich herabgesetzt werden (BRUMME 1990). Dieses hat zwangsläufig eine Verbesserung der Nachweisgrenzen zur Folge. Hierbei wird die unpolarisierte Röntgenstrahlung an einem im 90° Winkel angebrachten BARKLA-Streutarget so reflektiert, dass linear polarisierte Röntgenstrahlung mit einem Polarisationsvektor in der Polarisationsebene erzeugt wird (WOBRAUSCHEK und AINGINGER 1980, STRITTMATTER 1982).

Für die nun erzeugte, linear polarisierte Röntgenstrahlung gilt, dass sie nicht in Richtung ihrer Schwingungsebene gestreut werden kann. Bei Anordnung des Detektors zum Polarisations-target in einem Winkel von 90° kann die Streustrahlung der anregenden Strahlung nicht in den Detektor gelangen (ZAHRT 1983). Abbildung 6 verdeutlicht dieses grafisch.

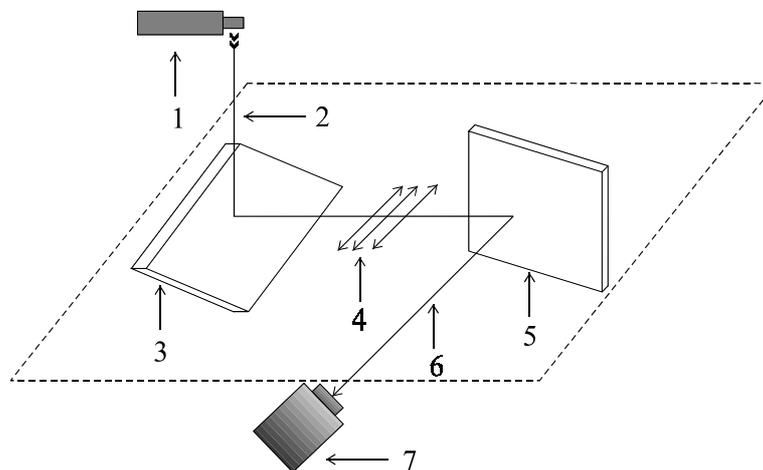


Abb. 6 : Kartesische Geometrie des Strahlengangs bei Verwendung eines Polarisations-targets mit: 1. Röntgenröhre, 2. anregende Strahlung, 3. Streutarget, 4. polarisierte Strahlung, 5. Probe, 6. Fluoreszenzstrahlung, 7. Detektor.

Anregungsbedingungen und Auswertung der Spektren

Für die verschiedenen Methoden der Probenpräparation ergibt sich immer die Frage, ob die verbesserten Anregungen, die beim Einsatz eines Sekundärtargets auftreten, durch die ebenfalls zwangsläufig höheren Untergründe nicht wieder kompensiert werden. Bei der Bestimmung der Elementgehalte in Lithiumborat-Schmelztabletten muss kein Polarisations-target zur Absenkung des Untergrunds in der Messroutine eingesetzt werden, da es kaum zu einer Streuung der anregenden Strahlung innerhalb der glasartigen Schmelze kommt (HECKEL *et al.* 1992).

Die Nachweisgrenzen der Elemente werden hier ursächlich durch die Zählraten der Element-peaks bestimmt. Da sich die verschiedenen angeregten Linien der in der Probe vorhandenen

Elemente überlagern können, wird in jedem Spektrum eines Targets nur ein Teil der Elemente ausgewertet. Liegen die Fluoreszenzenergien zweier Elemente so dicht zusammen, dass sich ihre Fluoreszenzlinien überlappen, spricht man von koinzidierenden Linien. In Tabelle 3 sind beispielhaft einige dieser Linien aufgeführt.

Tab. 3: Koinzidierende Fluoreszenzlinien

Analytlinien	Koinzidierende Linien
S / $K\alpha_{1,2}$	Mo / $L\alpha_{1,2}$
Ca / $K\alpha_{1,2}$	K / $K\beta_{1(3,5)}$
Ti / $K\alpha_{1,2}$	Ba / $L\alpha_{1,2}$
V / $K\alpha_{1,2}$	Ti / $K\beta_{1,3}$
Cr / $K\alpha_{1,2}$	V / $K\beta_{1,3}$
Mn / $K\alpha_{1,2}$	Fe / $K\alpha_{1,2}$
Co / $K\alpha_{1,2}$	Fe / $K\beta_{1(3,5)}$
Ni / $K\alpha_{1,2}$	Co / $K\beta_{1,3}$
Cu / $K\alpha_{1,2}$	Ni / $K\beta_{1,3}$

Die Bestimmung der Elementgehalte trotz dieser Überlagerungen gelingt durch Anwendung von mathematischen Korrekturprogrammen und geeigneten Kalibrationsstandards (MAINARDI und BARREA 1994).

Die gerätespezifischen Störungen, die auf Grund der Detektion mit einem Si(Li)-Detektor entstehen, müssen ebenfalls bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden. Im Wesentlichen sind dieses: Escape-Peaks, Tailing und Shelf, Pile-up und die Totzeit. Die Entstehung dieser Störungen soll hier kurz erläutert werden:

Escape-Peak

Die Silicium-Atome des Halbleiterdetektors können durch einfallende Photonen ionisiert werden. Hierbei wird die Energie der Photonen um den Betrag (1.74 keV), der notwendig ist, um ein Elektron aus der K-Schale zu entfernen, verringert. Im Spektrum treten diese sogenannten Escape-Peaks bei einer um 1.74 keV geringeren Energie auf. Da das Verhältnis von Escape-Peak zur charakteristischen Röntgenstrahlung für die Elemente bekannt ist, ist eine mathematische Korrektur möglich. Der Anteil der Escape-Peaks zur charakteristischen Röntgenstrahlung ist bei leichten Elementen größer als bei schweren und reicht von 1.3% bei Schwefel bis zu 0.03% bei Arsen (SIOHANSI und LODHI 1979).

Tailing und Shelf

Die Ladungssammlung im Detektor kann durch Rekombination und Einfangen der Ladungsträger unvollständig sein. Dieses führt zu einem erhöhtem Untergrund (Shelf) und einer

verfälschten Peakform (Tailing) der niederenergetischen Flanke. Diese Störungen sind detektorspezifisch und können anhand von Eielementproben bestimmt und korrigiert werden.

Pile-up

Da die zeitliche Auflösung des Detektors begrenzt ist, kann es vorkommen, dass zwei Photonen den Detektor gleichzeitig oder zu schnell hintereinander treffen. Der Detektor bzw. die Verstärkerelektronik ist dann nicht in der Lage, diese beiden Quanten aufzulösen. Detektiert wird ein Summenimpuls beider Quanten. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses ist eine Funktion der Zählrate des Detektors und kann somit rechnerisch korrigiert werden. Die Energie eines solchen Pile-up-Peaks wird statistisch berücksichtigt, indem die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens aller möglichen Kombinationen berechnet und dementsprechend die Spektren korrigiert werden.

Totzeit

Wurde ein Photon durch den Detektor erfasst, so benötigt dieser zur Regeneration eine gewisse Zeitspanne. Während dieser Zeit ist der Detektor nicht in der Lage, weitere Signale aufzunehmen. Dieser Zeitraum wird als Totzeit des Detektors bezeichnet und geht der Messzeit verloren.

An den im Detektor erzeugten Ladungsimpulsen wird zunächst eine Pile-up-Korrektur durchgeführt. Anschließend gelangen die korrigierten Impulse in den Vorverstärker, wo diese integriert und verstärkt werden. In einem 12-bit-Analog-Digital-Wandler mit 4096 Kanälen werden die so erhaltenen Signale in Spannungsimpulse umgeformt und jeweils einem von 1024 Kanälen eines Vielkanalanalysators zugeordnet, wobei die Impulse dann wiederum den Energien der eingefallenen Röntgenquanten zugeordnet werden können. Der Vielkanalanalysator liest die Werte aus und gibt sie an einen Auswerterechner weiter. Die ausgelesenen Werte werden anhand des Nullpeaks totzeitkorrigiert. Anschließend erfolgen die Shelf- und Tailing-Korrekturen und die Untergrundanpassung des Spektrums. Die Ermittlung der Fluoreszenzintensitäten erfolgt durch Integration über die Peakflächen nach der Entfaltung des Spektrums, wobei die Intensitäten für jedes Element nach der Fundamentalparametermethode ermittelt werden und eine GAUSS-Verteilung zugrunde gelegt wird. Eine routinemäßige Anpassung erfolgt in sieben Iterationsschritten. Kommt es nach 20 Schritten zu keiner weiteren Verbesserung der Anpassung des errechneten an das gemessene Spektrum, wird die Auswertung an diesem Punkt beendet.

Nach BERTIN (1975) lassen sich die Zusammenhänge zwischen Erzeugung von Röntgenstrahlung und ihrer Wechselwirkung mit Materie zur Berechnung des Gesamtprozesses in verschiedene Einzelschritte gliedern. In Abbildung 7 ist der Strahlengang bei der Anregung einer Probe skizziert. Bekannt sein muss zunächst die Intensität der anregenden Strahlung I_p bei der Wellenlänge λ und dem einfallenden Winkel φ_p . Weiter muss die Abschwächung der Strahlung beim Eindringen in die Probe bis zur Tiefe x und gleichzeitig die Emission von Fluoreszenzstrahlung I_F in dieser Tiefe berücksichtigt werden. Auch die Fluoreszenzstrahlung erfährt beim Austreten eine Abschwächung, die durch den Massenschwächungskoeffizienten μ der Probe bestimmt wird.

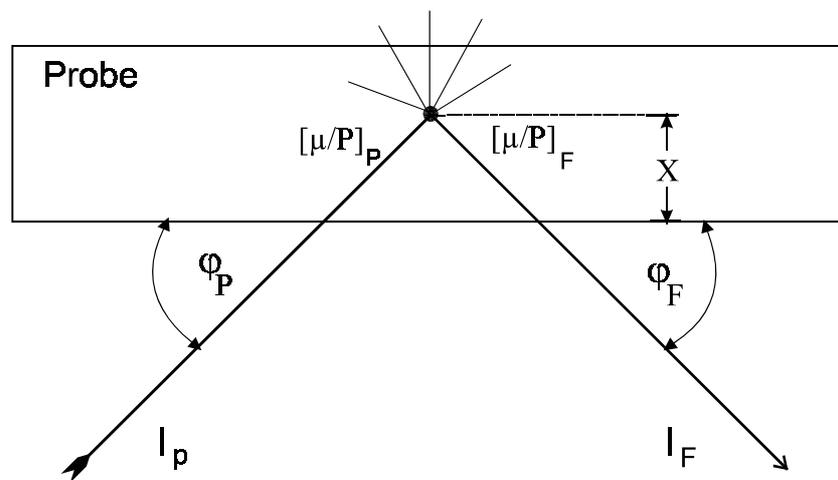


Abb. 7: Kartesische Geometrie des Strahlengangs bei Anregung einer Probe.

Da die Emission der Fluoreszenzstrahlung radial erfolgt, muss der Anteil dieser Strahlung, der tatsächlich den Detektors erreicht, ermittelt werden. Für dünne Schichten, bei denen Absorptions- und Verstärkungseffekte durch die Probe zu vernachlässigen sind, gilt:

$$I_{if} = G_i C_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{Kante}}} \frac{I_p \left(\frac{\mu}{p} \right)_{ip}}{\mu_{\text{eff}}} d\lambda \quad (9)$$

In Gleichung (9) ist I_{if} die Intensität der emittierten charakteristischen Strahlung, G_i die Proportionalitätskonstante, C_i der Massenanteil des Elementes in der Probe, λ_{\min} die minimale Wellenlänge, λ_{Kante} die Wellenlänge der Absorptionskante und $d\lambda$ das Integral über die Wellenlängen. Für ein Anregungsspektrum bekannter Elementzusammensetzung liefert die Gleichung die Intensitäten der Elemente. Für den Fall einer qualitativen Analyse, bei der also den Intensitäten Konzentrationen zugeordnet werden müssen, ist die Gleichung allerdings

nicht mehr eindeutig lösbar. Nach Auflösung der Gleichung nach den Konzentrationen können den gemessenen Intensitäten mehrere Konzentrationen entsprechen.

CRISS und BIRKS (1968) lösten dieses rechnerische Problem über Fundamentalparameter, indem sie die komplexen Integrale durch einfache Summenfunktionen ersetzten. Gleichzeitig werden die Elementgehalte über einen iterativen Prozess ermittelt. Bei genügend kleinen Schrittweiten kann das Integral über die Wellenlängen durch eine Summenfunktion über kleine Bereiche $\Delta\lambda$ ersetzt werden. Man erhält:

$$I_{if} = G_i C_i \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{Kanäle}}} \frac{I_p \left(\frac{\mu}{P} \right)_{ip}}{\mu_{\text{eff}}} \Delta\lambda \quad (10)$$

In der Praxis werden die Elementgehalte an einem energiedispersiven Spektrometer folgendermaßen ermittelt:

Zunächst erfolgt eine grobe Abschätzung der Konzentration der Elemente in einer Probe anhand der erhaltenen Intensitäten. Nach Gleichung (10) werden nun die Intensitäten anhand der zuvor angenommenen Zusammensetzung berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung wird mit dem zuerst abgeschätzten verglichen. Basierend auf den Abweichungen werden neue Konzentrationen berechnet und der Gehalt der Probe wieder auf 1 normiert. Diese Rechenschleife wird solange durchlaufen, bis die gemessenen und die berechneten Spektren übereinstimmen. Kommt es nach 20 Iterationsschritten nicht zu einem eindeutigen Ergebnis, wird die Anpassung abgebrochen und die Elementgehalte der Probe werden nicht bestimmt.

Probenarten

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist keine Absolutmethode. Aus diesem Grunde muss eine Kalibration anhand von Standards erfolgen. Um den Elementgehalt einer bestimmten Probe messen zu können, muss das energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer X-LAB der Firma SPECTRO für diese Art von Proben kalibriert werden, d.h. es muss ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt eines Stoffes in der vorliegenden Matrix und der entsprechenden Messgröße festgelegt werden (MAHAN und LEYDEN 1983, MALMQVIST 2001).

Die Röntgenfluoreszenz ermöglicht eine nahezu zerstörungsfreie Analyse unterschiedlichster Proben. Es können geologische, metallische oder biologische Proben sowohl in fester als auch in flüssiger Form ohne umfangreiche Probenvorbereitung vermessen werden (CRÖSSMANN

und RETHTFELD 1977, HARMON *et al.* 1979, GRIFFATONG und HELLMANN 1973). Die Probenvorbereitung beschränkt sich meist auf die Herstellung von Wachspresstabletten in Form der sogenannten Pellets (KING *et al.* 1978), Glasschmelzen (HERBERT und STREET 1974) oder die Aufbringung von Aerosolen auf Filter (HAUPT 1999). Aber auch lose Schüttungen in Küvetten können analysiert werden (GARDENER *et al.* 1975).

Bei unbekanntem Proben ist es für die quantitative Auswertung erforderlich, die Zusammensetzung der Matrix zu bestimmen, da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines Elementes nicht unbedingt nur von seiner Konzentration abhängt (CAIMANN und WINTER 1981). Matrixelemente können zum einen durch die Fluoreszenzstrahlung angeregt werden, was zu einer Abschwächung des Signals des Analyten führt.

Zum anderen kann Fluoreszenzstrahlung, die erst durch die Matrix erzeugt wird, das zu untersuchende Element anregen, was wiederum zu einer Verstärkung führt. Umgangen werden kann diese Störung durch den Einsatz von Standards mit sehr ähnlicher Zusammensetzung der Matrix, was aber nur dann möglich ist, wenn Proben ohne stark schwankende Zusammensetzungen vermessen werden sollen. Andernfalls wird die mittlere Ordnungszahl der Matrix einer unbekanntem Probe durch eine sogenannte Rückstreuung ermittelt, bei der im Falle des X-LAB der Firma SPECTRO die mittlere Ordnungszahl aus dem Zahlenverhältnis von kohärenter und inkohärenter K_{α} -Strahlung eines Pd-Streutargets berechnet wird (GIAUQUE 1994).

Man unterscheidet drei ineinander übergehende Bereiche: Leichte, mittlere und schwere Matrix. Leichte Matrizes sind glasartige Schmelzen aus Lithiumborat sowie Membran- und Quarzfaserfilter. Presstabletten mit Wachs und Gesteinsmehl zählen zu den mittelschweren und reines Titan zu den schweren Matrizes. In Abbildung 8 sind zum Vergleich die experimentell ermittelten Streustrahlungsverhältnisse gegen die mittleren Ordnungszahlen für verschiedene Materialien grafisch aufgetragen.

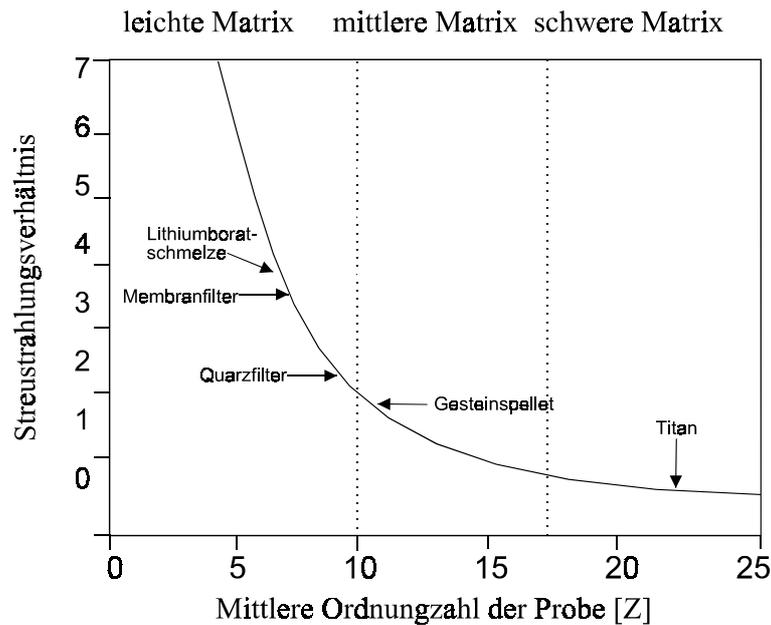


Abb. 8: Intensitätsverhältnis von inkohärenter zu kohärenter Streustrahlung in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl in der Probe.

Auf Grund der für die Auswertung der Spektren zugrunde gelegten Fundamentalparameterberechnungen liefert die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse gute Ergebnisse bezüglich Proben mit für die Röntgenstrahlung unendlich dicker oder sehr dünner Schicht. Bei unendlich dicken Schichten wird angenommen, dass die primäre Röntgenstrahlung zu 99.99% in einer definierten Tiefe der Probe zur Anregung der Elemente genutzt wird. Im Falle einer sehr dünnen Schicht werden die Elemente in dieser Probe von der Röntgenstrahlung vollständig angeregt (LAURSEN *et al.* 2001). Gleichzeitig kann die entstehende Fluoreszenzstrahlung nahezu ungehindert die Probe verlassen und in den Detektor gelangen. Da bei der Annahme einer unendlich dünnen Schicht von einer Anordnung der Elemente in einer Monoschicht ausgegangen wird, sind Abschwächungs- oder Verstärkungseffekte sowie Streuung durch andere Elemente zu vernachlässigen. Nach LACHANCE und CLAISSE (1995) gilt für die emittierte Fluoreszenzintensität I_F einer Probe endlicher Schichtdicke:

$$I_F = I_\infty (1 - e^{-k}) \quad (11)$$

In Gleichung (11) ist I_∞ die Fluoreszenzintensität bei unendlicher Schichtdicke, x die endliche Schichtdicke und $k = p \mu_{eff} x$. Ist das Verhältnis von I_F zu I_∞ in einer Probe größer als 0.999 und somit die in einer Probe gemessene abgeschwächte Intensität 99.9% der Intensität einer wesentlich dickeren Schicht, so wird sie als unendlich dick angesehen. Dies ist der Fall, wenn

$k > 6.91$ wird. Bei $k < 0.1$ gilt eine Probe als unendlich dünn. Liegt k zwischen 0.1 und 6.0, wird von intermediären Schichtdicken gesprochen. Die k -Werte sind von der Fluoreszenzenergie des jeweiligen Elementes abhängig. Da die Fluoreszenzstrahlung jedes Elementes unterschiedlich ist, kann innerhalb einer Probe eine Schicht für ein Element als unendlich dünn gelten, während sie für ein anderes Element bereits als intermediär anzusehen ist.

2.2 Massenspektrometrie (ICP-MS)

Als eine der nachweisstärksten Element-Bestimmungsmethoden hat sich in der analytischen Chemie die ICP-MS (**I**nductively **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry) entwickelt. Mit Hilfe dieses Multielementanalysenverfahrens können heutzutage Nachweisgrenzen in flüssigen Proben bis in den ppb-Bereich erreicht werden. Die Methode wurde zu Beginn der 80er Jahre von DATE und GRAY (1981) sowie DOUGLAS und FRENCH (1981) entwickelt und zeichnete sich gegenüber der damals hauptsächlich verwendeten ICP-AES durch geringere Nachweisgrenzen und eine schnellere Messung aus.

In dieser Arbeit wurde ein ICP-MS der Firma SCIEX / PERKIN ELMER, Typ ELAN 5000 eingesetzt. Die Atomisierung und Ionisierung der Probe erfolgt bei diesem Gerät mit Hilfe einer Argon-Plasmafackel. Zur Massendiskriminierung und Detektion wird ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, dessen Aufbau in Abbildung 9 skizziert ist.

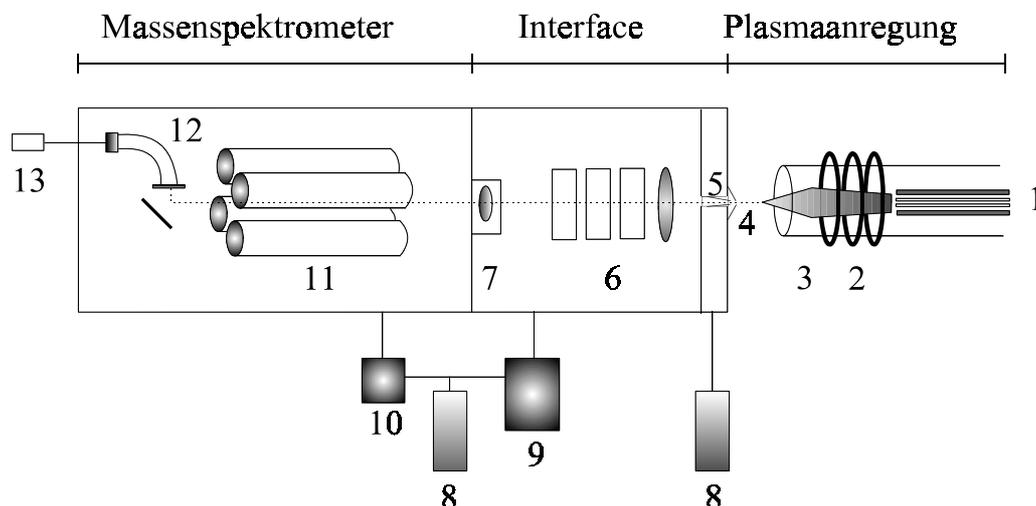


Abb. 9: Schematischer Aufbau des Quadrupol-Massenspektrometers ELAN 5000 mit: 1. Probenzuführung, 2. Hochfrequenzspule, 3. Fackel, 4. Sampler, 5. Skimmer, 6. Ionenoptik, 7. BESSEL-Box, 8. Ölpumpen, 9 + 10. Turbopumpen, 11. Quadrupol, 12. CEM-Detektor, 13. CPU.

Das Argon-Plasma wird durch Anlegen eines hochfrequenten Wechselfeldes über eine Spule erzeugt. Atome einer Probe, die in Form eines Aerosols in das Plasma gelangen, werden atomisiert, angeregt und ionisiert. Dabei liegt der Ionisierungsgrad bei einer Plasmaleistung

von ca. 1 kW für die meisten Elemente je nach Ionisierungspotential bei 95% bis 100%. Für eine optimale Bestimmung der Elementgehalte benötigt man zum einen ein Plasma mit hoher Ionenausbeute, zum anderen ein Massenspektrometer mit hinreichender Massenauflösung. Das Massenspektrometer muss in der Lage sein, Signalintensitäten von mindestens ± 1 amu (atomare Masseneinheit) aufzulösen. Für die Auflösung zweier direkt benachbarter Signale mit großen Intensitätsunterschieden, die unbeeinflusst nebeneinander zu messen sind, ist eine Auflösung von ± 0.4 amu erforderlich. Ein Quadrupolmassenspektrometer erfüllt diese Voraussetzungen. In ihm erfolgt die eigentliche Auftrennung nach Masse/Ladungsverhältnis. Es besteht aus vier Molybdän-Stäben, die auf einem Kreis im gleichen Abstand zueinander angeordnet sind. An jeweils zwei gegenüberliegenden Stäben wird eine aus einer Gleichspannung und einer hochfrequenten Wechselspannung zusammengesetzte Spannung angelegt. Treten nun Ionen aus der Fackel kommend zunächst durch das Interface, anschließend durch die Ionenoptik und dann zwischen dieses Stabsystem, so erreichen nur die Ionen mit begrenzter Amplitude und somit stabiler Flugbahn den Ausgang des Massenfilters. Ionen auf einer instabilen Bahn gehen für die Messung verloren.

Das vorgeschaltete Interface verbindet das Massenspektrometer mit der Ionenquelle (Plasma). Es besteht aus zwei, an der Spitze durchlochtem, hintereinander gesetzten Metallkegeln, dem Sampler und dem Skimmer, auch Konen genannt, und der Ionenoptik. Die optimale Position der Fackel in Bezug auf den Sampler liegt nach DOUGLAS und FRENCH (1988) etwa 10 bis 12 mm hinter der „Initial Radiation Zone“ des Plasmas, da hier der höchste Anteil an Ionen vorliegt. Die beiden Konen dienen als Übergang von der unter Normaldruck betriebenen Plasmafackel zu der bei Unterdruck arbeitenden Ionenoptik. Zwischen den Konen wird der Druck von einer mechanischen Ölpumpe auf 1 bis 2 mbar reduziert. In der Ionenoptik wird durch den Einsatz einer großen Turbomolekularpumpe ein Unterdruck von 0.001 mbar erreicht. Eine weitere kleinere Turbomolekularpumpe reduziert dann den Restdruck im Quadrupol des Massenspektrometers auf ca. 10^{-7} mbar. Beide Turbomolekularpumpen werden von einer zweiten Ölpumpe unterstützt.

Auf Grund der großen Druckdifferenz zwischen Plasma und Interface treten hier physikalische und chemische Effekte auf. Beim Eintritt in den Interfacebereich durch den Sampler erfährt das Plasmagas eine schnelle adiabatische Expansion, durch die es auf bis zu 15-fache Schallgeschwindigkeit beschleunigt wird (DEVELS 1989). Dieser als MACH-Effekt bezeichnete Vorgang hat unter anderem zur Folge, dass Gasdichte und Temperatur des Plasmas sehr schnell abnehmen, wodurch Molekülreaktionen begünstigt werden. Durch die

hohe Potentialdifferenz zwischen Induktionsspule des ICP und der metallischen Samplerkone kann es auf Grund von Abrieb durch geladene Teilchen zu einer geringen Lebensdauer der Konen und Kontaminationen kommen. Aus diesem Grunde ist die mittlere Spulenwindung am ELAN 5000 geerdet (PLASMALOKTM-Interface, DOUGLAS und FRENCH 1988). In der Ionenoptik wird der Ionenstrahl gebündelt.

Auch die ICP-MS unterliegt störenden Matrixeinflüssen. Zum einen sind dieses geräte-spezifische Einflüsse, die von der Form und Bauart des Interfaces (VAUGHAN und HORLICK 1990) und seinen bauspezifischen, elektrischen, gasdynamischen und mechanischen Größen herrühren, sowie Einflüsse der Plasmafackel und des Massenspektrometers (CRAIN *et al.* 1988, GILLSON *et al.* 1988, TANNER 1992). Zum anderen sind dieses Störungen durch die Probe selbst. Zu den gravierendsten Störungen aus der Probe zählen Überlagerungen durch Isotope, Molekülionen und doppelt geladene Ionen (BURTON 1992, HORLICK 1992, VAUGHAN und HORLICK 1986). Da Isotope eine natürliche Häufigkeitsverteilung besitzen und die Isotopenüberlagerung nicht von den Geräteparametern abhängig ist, kann diese korrigiert werden (TING und JANGHORBANI 1986). Schwieriger zu berechnen sind die Störungen durch Molekülionen und doppelt geladene Ionen (LONG und BROWN 1986, VAUGHAN und HORLICK 1986). Die Konzentration der Molekülionen ist von den jeweiligen apparativen Bedingungen im Plasma, im Interface und im Massenspektrometer abhängig (HIEFTJE 1992). Weiterhin gibt es abhängig von der Dissoziationsenergie der Moleküle Störungen durch Molekülionen, wobei mit steigender Bindungsenergie auch der Anteil der Element-Sauerstoff-Ionen steigt (DATE und GRAY 1989). Tabelle 4 zeigt dies anhand einiger Beispiele.

Tab. 4: Beispiele für die Zunahme des MO^+/M^+ -Verhältnisses mit steigender Bindungsenergie.

Element	Bindungsenergie MO^+	MO^+/M^+
Rb	255	$5.5 \cdot 10^{-7}$
Co	368	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Fe	427	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Al	563	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Mo	616	$9.5 \cdot 10^{-4}$
Ti	760	$1.8 \cdot 10^{-3}$
Ce	795	$1.3 \cdot 10^{-2}$

Starke Interferenzen werden bei den zweiatomigen Molekülen insbesondere bei Dimeren gefunden. Diese treten häufig in Verbindung mit dem Plasmagas Argon oder mit anderen

Gasen aus der umgebenden Luft auf (KUBOTA *et al.* 1987). Aber auch die Konzentration der Elemente innerhalb einer Probe ist ausschlaggebend für die Größe der Störung. Es kommt zu einer Überlagerung des Dimers mit zu messenden Isotopen (KAWAGUCHI *et al.* 1989). In Tabelle 5 sind einige wichtige Überlagerungen aufgelistet.

Tab. 5: Beispiele für Störungen durch Interferenzen der ICP-MS.

Dimer	überlagertes Isotop	zweiatomiges Ion	überlagertes Isotop
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	^{24}Mg
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{54}\text{Fe} / ^{54}\text{Cr}^+$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	^{28}Si
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	^{32}S
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{48}\text{Ti}^+ / ^{48}\text{Ca}^+$
$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{80}\text{Se}^+$		

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von dreiatomigen Molekülen ist sehr gering, so dass deren Störanteil nicht unbedingt berücksichtigt werden muss. Doppelt geladene Analyt-Elementionen treten auf, wenn das 2. Ionisierungspotential unterhalb des Ionisierungspotentials des Plasma-Argons bei ca. 16 eV liegt (SPERLING 1986). Die Ionen werden dann auf Grund ihres Masse/Ladungsverhältnisses mit der halben Masse detektiert. In Tabelle 6 sind einige der Elemente mit niedrigem 2. Ionisierungspotential aufgeführt.

Tab. 6: 2. Ionisierungspotentiale einiger Elemente.

Element	2. Ionisierungspotential [eV]
Ba	10.00
Ce	10.85
Sm	11.07
Ca	11.9
Ti	13.64
Mg	15.0
Pb	15.03

Auch bei der ICP-MS gilt, dass mit zunehmend komplexer Probenmatrix mehr Störungen auftreten. KIM *et al.* (1990) sowie EVANS und CARUSO (1992) wiesen darauf hin, dass die Höhe nichtspektraler Störungen massenabhängig ist. Die leichten Analytelemente mit kleinen Atomradien und hohen Ionisierungspotentialen werden hiernach am stärksten beeinflusst, da

sie bevorzugt wieder rekombinieren. Mit einer geeigneten Optimierung der Betriebsparameter kann jedoch eine Minimierung der nichtspektralen Interferenzen erreicht werden (GREGOIRE 1987). Bei Kenntnis der genauen Probenzusammensetzung ist durch eine Kalibrierung mit matrixangepassten Bezugsstandards bei gleichzeitiger Optimierung der Betriebsparameter eine Minimierung der Interferenzen möglich (GREGOIRE 1989).

2.3 Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)

Die Anregung des Analyten erfolgt bei der ICP-AES ebenfalls mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Argon-Plasmas. Die Probe gelangt in Form eines Aerosols in das Plasma und wird dort atomisiert, angeregt und teilweise ionisiert. Fällt das angeregte Atom bzw. Ion in den Grundzustand bzw. in einen niedrigeren Energiezustand zurück, wird Energie in Form von charakteristischer Strahlung frei. Die emittierte Strahlung wird mit Hilfe eines hochauflösenden Monochromators spektral zerlegt und mit einem Photomultiplier detektiert.

Das in dieser Arbeit verwendete PLASMA 2000 der Firma PERKIN ELMER besitzt für die optische Dispersion zwei Monochromatoren von 100 cm Brennweite in EBERT-Anordnung. Diese werden mittels einer Ölpumpe evakuiert. Um Analysengeschwindigkeit und spektrale Auflösung zu erhöhen, wird der zu scannende Spektralbereich in zwei sich überlappende Abschnitte geteilt. Der erste Monochromator mit einem 1800-Linien-Gitter deckt bei einer spektralen Bandbreite von 18 pm die Wellenlängen von 160-800 nm ab. Der zweite verfügt über ein 3600-Linien-Gitter bei einer spektralen Bandbreite von 9 pm und arbeitet im Bereich von 160-400 nm (SCHNEIDER 1987).

Um die Empfindlichkeit bei der Analyse zu erhöhen, können bei diesem Spektrometer die Beobachtungshöhen variiert werden. Grundlage hierfür sind die unterschiedlichen Anregungszonen auf Grund der Temperaturunterschiede innerhalb einer Plasmafackel. KOIRTYOHANN *et al.* (1980) führten ein Nomenklatursystem für diese verschiedenen Plasmazonen ein. Abbildung 10 zeigt schematisch eine Plasmafackel mit den verschiedenen Plasmazonen.

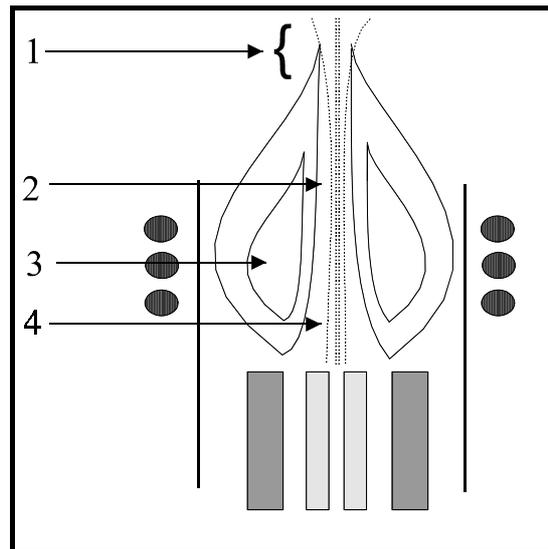


Abb. 10: Unterschiedliche Anregungszonen in einem Plasma nach KOIRTYOHANN mit: 1. Tail Plume, 2. Normal Analytical Zone, 3. Initial Radiation Zone 4. der Preheated Zone.

Das Aerosol gelangt mit dem Trägergas durch den Analytkanal in das Plasma. Dort werden zunächst in der „Preheated Zone“ Atome mit niedrigen Ionisierungspotentialen angeregt und ionisiert. Da die Elektronendichte in dieser Zone sehr hoch ist, treten hier vermehrt nichtspektrale Störungen auf Grund von Ionisierungsgleichgewichten auf (RYBARCZYK *et al.* 1982). Anschließend gelangt das Aerosol in das Zentrum der Induktionszone der „Normal Analytical Zone“. Hier werden auch die Atome mit höheren Ionisierungspotentialen atomisiert und ionisiert. Dieses ist gleichzeitig die Zone mit der höchstmöglichen Anregung sowie mit den geringsten Matrixeffekten, wie ortsaufgelöste Profile von RYBARCZYK *et al.* (1982) sowie KAWAGUCHI *et al.* (1987) zeigten. Aus diesem Grunde sollte die Beobachtungszone mit dieser Plasmazone zusammenfallen. Am Ende dieser Zone der „Tail Plume“ kühlt das Plasma schließlich ab, wobei es zu Rekombinationen der Analyt-Atome kommt. Zur Überprüfung der verschiedenen Plasmazonen kann Yttriumnitrat in Form einer handelsüblichen Standardelement-Lösung in das Plasma verbracht werden. In den unterschiedlichen Anregungszonen der Plasmafakel werden dann die verschiedenfarbigen Oxidationsstufen des Yttriums sichtbar. In der „Initial Radiation Zone“ kommt es auf Grund des hier als Oxid vorliegenden Yttriums zu einer Rotfärbung, während die „Normal Analytical Zone“ durch das elementare Yttrium blau erscheint (KOIRTYOHANN *et al.* 1981). Die Störungen bei der Analyse mittels ICP-AES werden zum einen durch die Matrix der Probe im Plasma hervorgerufen und zum anderen durch spektrale Interferenzen. Letztere bestehen aus Linienüberlappungen, Linienüberlagerungen, Untergrundstörungen und Streulicht. Bei hochauflösenden Spektrometern können Störungen wie Linienüberlappungen und Linienüberlagerungen meist aufgelöst und somit detektiert werden (SPERLING 1986),

andernfalls wird für die Bestimmung auf andere Elementlinien ausgewichen. Die durch die Probenmatrix hervorgerufenen nichtspektralen Störungen führen meistens zu einer Signalniedrigung. Insbesondere die leicht ionisierbaren Atome wie Alkali- und Erdalkaliumelemente rufen starke Matrixeffekte hervor, da diese zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Plasma führen, was wiederum eine Signaldepression hervorruft (HIEFTJE 1992).

2.4 Probenzuführung durch Laserablation

In der Feststoffanalyse wird seit den achtziger Jahren die Laserablation als Probenzuführung bei Multielementanalysengeräten wie der ICP-AES oder der ICP-MS eingesetzt. ARROWSMITH (1987) untersuchte mit Hilfe der Laserablation Stahlproben und erkannte, dass verglichen mit anderen Analysemethoden eine aufwendige Probenvorbereitung nicht erforderlich ist. Der Laser verdampft die Probe, die dann mit Hilfe eines Trägergases in die Plasmafackel transportiert wird.

Laser mit verschiedenen Wellenlängen besitzen unterschiedliche Energiedichten, was sich entscheidend in der Abtragung von Proben bemerkbar macht. Während ein UV-Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm durch seine hohe Energiedichte in der Lage ist, die Proben direkt zu verdampfen, reicht die des IR-Lasers mit einer Wellenlänge von 1064 nm hierfür nicht aus. Die Abtragung erfolgt nicht durch den Laser selbst, sondern durch ein vom Laser induziertes Plasma auf der Probenoberfläche.

Bei einer Ablation mit einem IR-Laser besteht das Aerosol generell aus größeren Partikeln als bei einer Ablation mit einem UV-Laser. Untersuchungen der bei der Laserablation von unterschiedlichen Materialien erzeugten Aerosole wurden von THOMPSON *et al.* (1990) durchgeführt. Verschiedene Probenarten haben bei der Laserablation unterschiedliche Verdampfungseigenschaften. Aus diesem Grund werden die Blitzlichtlampenenergie und somit auch die Laserenergie sowie der Pulsmodus des Lasers variiert. Für die Laserenergie gilt im Allgemeinen, dass der Kraterdurchmesser und der mittlere Partikeldurchmesser des Aerosols abhängig sind von der Energie der Blitzlichtlampe und der Art des eingesetzten Lasers (GÜNTHER *et al.* 2000). Bei geringen Energien des Laserstrahls ist auch mit einem kleinen Krater zu rechnen, während höhere Energien bei dem gleichen Material zu einem größeren Krater führen sollten.

Entscheidend für die Kraterbildung ist die Wärmeleitfähigkeit der Probe, wobei grundsätzlich bei höheren Wärmeleitfähigkeiten tiefere Krater entstehen (EICHLER und EICHLER 1995). Der Pulsmodus des Lasers kann ebenfalls die Verdampfungseigenschaften einer Probe

beeinflussen (KRAUSE 1993). Man unterscheidet den „Q-Switched“- und den „Free-Running“-Modus. Im Q-Switched-Modus entwickelt der Laser extrem hohe Leistung bei gleichzeitig sehr kurzer Pulsdauer (8 nS).

Nach JEFFRIES *et al.* (1996) wird infolge der sehr hohen Energiedichte des IR-Lasers die Probe ionisiert, und es bildet sich ein Plasma direkt auf der Probenoberfläche. Durch den gleichbleibenden Laserbeschuss wird dieses Plasma aufrecht erhalten, während es gleichzeitig die Probenoberfläche vor direktem Laserbeschuss abschirmt. Die Abtragung erfolgt somit indirekt durch das entstandene Plasma. Die entstehenden Krater sind hierbei eher flach und ausgedehnt. Im Gegensatz hierzu sind im Free-Running-Modus die Laserimpulse länger (bis zu 140 μ S) und energieärmer. Die resultierenden Krater sind tiefer und von geringerem Durchmesser. Die Energie der Laserimpulse wird durch die eingestellte Blitzlichtlampenenergie bestimmt.

Der Laser-Sampler 320 benötigt eine Mindestenergie der Blitzlichtlampe von 20-25 J/Puls zur Erzeugung eines Laserimpulses. In Abbildung 11 und Abbildung 12 sind die jeweils erhaltenen Laserenergien bei eingestellter Blitzlichtenergie für den Q-Switched- und den Free-Running-Modus dargestellt.

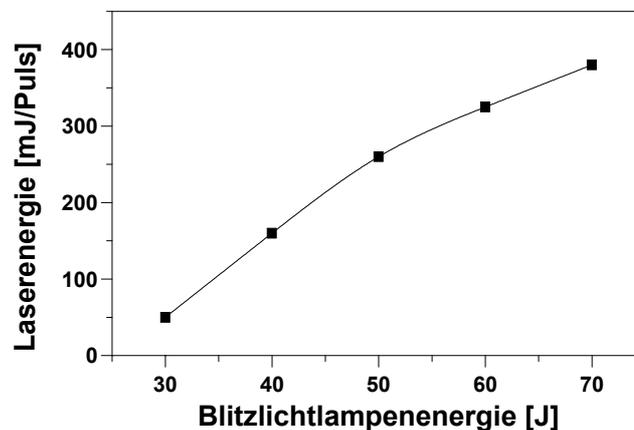


Abb. 11: Abhängigkeit der Laserenergie von der Blitzlichtlampenenergie im Q-Switch-Modus (KRAUSE 1993).

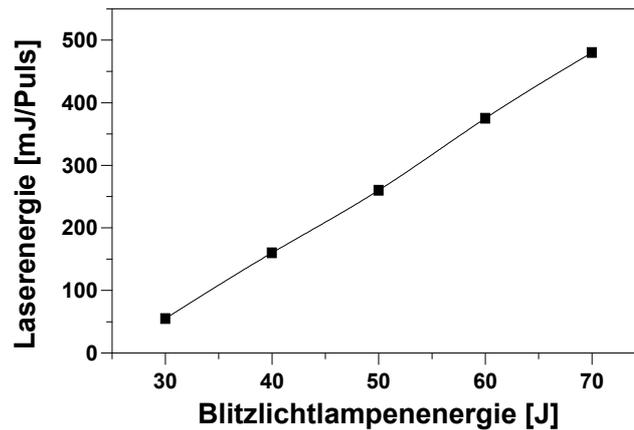


Abb. 12: Abhängigkeit der Laserenergie von der Blitzlichtlampenenergie im Free-Running-Modus (KRAUSE 1993).

Im Free-Running-Modus wird eine lineare Steigerung der Laserenergie bis zu ca. 500 mJ/Puls bei Erhöhung der Blitzlichtlampenenergie erreicht. Demgegenüber erhält man im Q-Switched-Modus nur bis zu einer Blitzlichtlampenenergie von 50 J eine lineare Steigerung der Laserenergie. Bei der maximalen Blitzlichtlampenenergie von 70 J wird in diesem Modus eine Laserenergie von ca. 400 mJ/Puls erzielt (KRAUSE 1993).

Die Laserimpulse können wahlweise als Einzelschüsse oder kontinuierlich über mehrere Sekunden abgegeben werden. Hierbei kann die Probe unter Laserbeschuss so bewegt werden, dass die Abtragung punktförmig, in Linie oder als Fläche mit unterschiedlichen Ausmaßen erfolgt.

Aerosolbildung durch Laserbeschuß

Versuche, das bei der Laserablation auf der Probenoberfläche durch den IR-Laser induzierte Plasma direkt mittels eines optischen Spektrometers zu vermessen, wurden erstmalig von MEOENKE-BLANKENBURG *et al.* (1989) beschrieben. Da bei dieser direkten Analyse der Verdampfungs- und Ionisationsprozess der Probe in einem Schritt stattfindet, gibt es hierbei allerdings hohe Matrixeffekte (LEIS *et al.* 1989). Trennt man den Verdampfungsschritt von der Analyse, indem man das bei der Ablation entstehende Aerosol aus der Probenkammer hinaus in ein Spektrometers leitet, können solche Matrixeinflüsse weitgehend reduziert werden (DARKE *et al.* 1990).

Bei dieser räumlichen Trennung treten grundlegende Fragen in Bezug auf das bei der Laserablation gebildete Aerosol und dessen Transport in die Plasmafackel des jeweiligen ICP-Gerätes auf. Bei der Laserablation werden trockene Aerosole mit Partikeln unterschiedlicher Größe durch Hochtemperaturprozesse erzeugt. KANTOR (1988) bezeichnet dieses als „thermale Dispersion“. Durch den UV-Laser werden Partikel von 0.01-3 μm

gebildet, während die Größe beim Einsatz des IR-Lasers auf durchschnittlich 0.01-10 μm ansteigt (JEFFRIES *et al.* 1995, MOTELICA-HEINO *et al.* 1998, MOTELICA-HEINO *et al.* 1999).

Die allgemeine Aerosoltheorie besagt, dass die Größenverteilung eines beliebigen Aerosols meistens trimodular aufgebaut ist (WHITBY 1978). Das natürliche Aerosol wird nach DAVIES (1987) in drei unterschiedliche Größenbereiche eingeteilt. Die kleinste Partikelfraktion mit Durchmessern $< 0.05 \mu\text{m}$ wird im Allgemeinen durch Kondensation bei Verbrennungsprozessen oder bei Gasreaktionen gebildet. Diese durch homogene Nukleation gebildeten Partikel sind zu klein, um nennenswerten Sedimentationsprozessen im Trägergasstrom zu unterliegen. Die Partikel können jedoch durch Koagulation bei einem Zusammenprall mit einem anderen Partikel wachsen und sedimentieren. Eine Sedimentation durch Diffusion der Partikel kann auf Grund der kleinen Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden.

Die Partikelfraktion 0.05-2 μm wird als Feinaerosol bezeichnet, bei dem die Deposition relativ gering ist. Partikel über 2 μm werden als Grobstaub bezeichnet und besitzen relativ hohe Depositionsgeschwindigkeiten. Diese Einteilung lässt sich grundsätzlich auch auf die Verdampfung bei der Laserablation übertragen. Im Allgemeinen werden bei der Laserablation die Menge und der Zustand des Aerosols, das in die Plasmafackel gelangt, durch die Ablationseigenschaften der Probe, die Größenverteilung des gebildeten Aerosols, die Durchflussrate des Trägergases und die Wegstrecke zum Analysengerät beeinflusst.

Bei der Ablation mischt sich der kühle, in der Laserkammer turbulente Argon-Trägergasstrom direkt mit dem gebildeten heißen Aerosol und kühlt dieses schlagartig ab. Hierbei entstehen durch Kondensation Mischpartikel und Cluster, die dann gut und ohne nennenswerte Verluste auch über längere Strecken in das ICP überführt werden können. Gleichzeitig erfolgt allerdings im Probenzuführungsschlauch eine Verdünnung des Aerosols durch das Trägergas (SPARKS *et al.* 1996). Um eine vollständige Atomisierung des Laseraerosols durch die Plasmafackel zu gewährleisten, ist es jedoch erforderlich, größere Partikel aus dem Aerosol zu entfernen. Eine Abscheidung der groben Partikel muss hierbei so erfolgen, dass es auch nach sehr vielen Ablationen zu keinen Beeinträchtigungen oder Änderungen der Trägergasströme, die gleichzeitig die Anregungsbedingungen im Plasma ändern würden, kommt. Abscheidungen durch Vorschalten von Filtern führt über einen längeren Messzeitraum zu einer Änderung der Analysenbedingungen durch die zunehmende Filterverstopfung. Zur Abscheidung größerer Partikel wurde zwischen dem Laser und dem

jeweils zur Detektion verwendeten ICP- Spektrometer ein Zyclonabscheider geschaltet (REINHARDT 1998). Dieser scheidet die größeren Partikel effektiv ab, ohne sich selbst zuzusetzen oder die Analysenbedingungen zu ändern. Eigene Versuche, den Zyclonabscheider durch Glasfritten mit unterschiedlichen Porendurchmessern zu ersetzen, schlugen fehl. Die Poren waren schnell durch größere Partikel zugesetzt und hatten dabei die Analysenbedingungen wie z.B. den Trägergasstrom verändert.

Verschiedene Autoren untersuchten die Auswirkungen unterschiedlicher Trägergase auf den Transport des Aerosols und auf die Anregungsbedingungen innerhalb des Plasmas (HIRATA und NESBITT 1995, GÜNTHER und HEINRICH 1999, JEONG *et al.* 1999). Sie stellten fest, dass die unterschiedlichen Trägergase den eigentlichen Transport des Aerosols nur wenig beeinflussen, dass sich jedoch deutliche Unterschiede in den Anregungsbedingungen im Plasma ergaben (EGGINS *et al.* 1998).

2.5 Ablation von glasartigen Schmelztabletten

Eine Ablation glasartiger Schmelzen durch UV-Laser mit sehr guten Ergebnissen wurde in der Literatur öfter beschrieben (BECKER und DIETZE 1999, ØDEGARD *et al.* 1998, KANICKY und MERMET 1999, PICKHARDT *et al.* 2000). IR-absorbierende Materialien wie Stahl und PVC konnten mit dem IR-Laser erfolgreich von HEMMERLIN *et al.* (2000) ablatiert werden. Die beiden unterschiedlichen Laser interagieren unterschiedlich mit den abzutragenden Materialien. Während der UV-Laser die Probe mit jedem einzelnen Puls verdampft, muss durch das elektromagnetische Feld des IR-Lasers erst ein Plasma auf der Probenoberfläche induziert und aufrecht erhalten werden, wodurch dann die Probe verdampft. Die Abtragung der Probe erfolgt also indirekt über das durch den Laser induzierte Plasma. Kommt es zu keiner Ausbildung eines Plasmas auf der Probenoberfläche, so erfolgt auch keine Ablation (GAMALY *et al.* 2001). Aus diesem Grunde treten bei Versuchen der Ablation mit einem IR-Laser von nahezu farblosen, IR-durchlässigen Schmelztabletten vielfach Schwierigkeiten auf (WATLING *et al.* 1995, THOMPSON *et al.* 1989). Gläser mit stark gekrümmten Oberflächen sollen nach PERKINS *et al.* (1993) mit dem IR-Laser erfolgreich ablatiert werden können, was durch eigene Versuche jedoch nicht bestätigt werden konnte. Außerdem machte eine solche starke Krümmung der Oberfläche eine gleichzeitige Verwendung der Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse unmöglich. CHEN *et al.* (1997) erzielten mit Metaboratschmelzen bei einem Mischungsverhältnis des Schmelzmittels zu Probe von 2:1 gute Ergebnisse, jedoch erstarrten diese perlenförmig. Bei

einem eigenen Versuch, die Ergebnisse von CHEN *et al.* zu wiederholen, wurden ebenfalls stark gekrümmte Boratperlen erhalten, die jedoch unter Laserbeschuss zersprangen.

LICHTE (1995) verbesserte das Ablationsverhalten der Schmelztabletten, indem er sie durch Zugabe von Fe_2O_3 dunkel anfärbte. BECKER *et al.* (2001) untersuchten das Ablationsverhalten von transparenten Boratschmelztabletten mit drei unterschiedlichen Lasern der Wellenlängen 1064 nm, 532 nm und 266 nm. Sie stellten fest, dass unterschiedliche Glaschmelztabletten gegenüber der Wellenlänge von 1064 nm eine Durchlässigkeit von nahezu 90% besitzen, was unter Beschuss zu keiner Ablation führen kann. Dennoch gelang es ihnen mit dem 1064 nm IR-Laser durch Fokussierung des Laserstrahls unter die Probenoberfläche und gleichzeitig sehr hoher Laserenergie lokal eine Zerstörung der Boratschmelztablette zu erzielen. Eine erneute Fokussierung des Laserstrahls auf diese lokalen Zerstörungen, die als „Color-Centers“ bezeichnet werden, führt dann mit allen verwendeten Lasern zur Ablation. Ebenfalls nach mechanischer Zerstörung der Oberfläche gelang es SALLEO *et al.* (2000) mit einem im Nanosekunden-Bereich gepulsten IR-Laser tiefe Kanäle in silicatischen Gläsern zu erzeugen. RUSSO *et al.* (2000) erzielte mit einem Laser der Wellenlänge 213 nm höhere und stabilere Signalintensitäten als mit allen anderen Lasern, was zu sehr guten Ablationen führte. Grundsätzlich gelingt eine Ablation an Boratschmelztabletten besser, je geringer die Wellenlänge und höher die Energiedichte des eingesetzten Lasers ist.

2.6 Spurenbestimmung der Seltenen Erdmetalle

Für die Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile in geologischen Proben bietet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an. Bis zu gewissen Konzentrationen lassen sich mit dieser Methode auch Spurenelemente erfassen. Fallen die Konzentrationen der Spurenelemente jedoch unter die Bestimmungsgrenze des verwendeten RFA-Gerätes, so müssen nachweisstärkere Methode herangezogen oder die Anregungsbedingungen durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung verbessert werden (BARREA und BONZI 2001). Grundsätzlich kann dies auch durch Laserablation der Probe und Verwendung der ICP-MS zur Detektion geleistet werden (FEDOROWICH *et al.* 1992, CHENERY und COOK 1993). ØDEGARD *et al.* (1998) analysierten erfolgreich Spurenelemente bzw. Seltene Erdmetalle (SE) in Boratschmelztabletten verschiedener zertifizierter Referenzmaterialien mit Hilfe der LA-ICP-MS. Die Proben wurden in diesem Falle mit einem UV-Laser ablatiert. Auf Grund der geringen Konzentrationen und ihren sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften kommen außer der Massenspektrometrie und der RFA nur wenige analytische Methoden, beispielsweise die sehr

aufwendige Neutronenaktivierungsanalyse, für eine exakte Konzentrationsbestimmung dieser Elemente in Frage (MICHELSON 1973).

Auf Grund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften und eines daraus resultierenden gleichbleibenden Verteilungsmusters innerhalb eines Gesteins werden seit längerem in der Geologie und Mineralogie die SE in geologischen Proben bestimmt, um Rückschlüsse auf die Genese des Gesteins zu gewinnen (LIESER und FEY 1988). Das Verteilungsmuster beruht auf einer natürlichen Häufigkeitsverteilung der SE, die innerhalb eines Gesteins nur durch eine selektive chemische Fraktionierung gestört werden kann (GMELIN 1981). Eine selektive chemische Trennung tritt hierbei besonders bei den Elementen Ce und Eu auf. Diese sind in den Oxidationsstufen +4 bzw. +2 wasserlöslich und deshalb mobilisierbar. Aus diesem Grunde gilt die natürliche Häufigkeitsverteilung unter oxidierenden oder reduzierenden wässrigen Bedingungen nur bedingt. Die übrigen Elemente in der Gruppe der Lanthanoide sind in diesen Oxidationsstufen nur unter extrem reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen bekannt, was sich in der natürlichen Häufigkeitsverteilung im Allgemeinen nicht bemerkbar macht.

In den verschiedenen Gesteinen ist die Häufigkeitsverteilung der SE auf Grund der Genese und der Verwitterung nicht mehr identisch mit der ursprünglichen Häufigkeitsverteilung. Betrachtet man andererseits die relative Häufigkeit der SE in natürlichen Mineralen, so zeigt sich - wie bei allen Elementen - dass Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger vorkommen als Elemente mit ungeraden. Diese Auffälligkeit wird als OTTO-HARKINS-Regel bezeichnet (GHAZI 1992). Zur besseren Verdeutlichung der Veränderungen wird durch verschiedene Normierungsverfahren das Sägezahnmuster in den natürlichen Häufigkeitsverteilungen ausgeglichen. Eines dieser Normierungsverfahren ist die CHONDRITEN-Normierung (MASUDA und NAKAMURA 1973). Bei dieser Normierung wird die in einem Mineral gefundene Konzentration der Lanthanoide durch die Konzentration der Elemente in CHONDRIT-Meteoriten dividiert (MICHELSON 1973). Das Verhältnis der Seltenen Erdmetalle in diesen Meteoriten wird als ursprünglichstes Verteilungs- und Häufigkeitsmuster angesehen. Praktisch wird bei einer CHONDRITEN-Normierung die in einem Mineral gefundene Konzentration der Lanthanoiden durch die Konzentration der Elemente in CHONDRIT-Meteoriten dividiert. Aus einer Verschiebung der Häufigkeitsverteilung in den zu untersuchenden Mineralien gegenüber derjenigen in CHONDRIT-Meteoriten können Rückschlüsse auf die Genese der Mineralien gezogen werden (HASKINS und FREY 1966, RAHMDOR und STRUNTZ 1975). An Stelle einer CHONDRITEN-

Normierung kann man auch eine Normierung auf Grundlage anderer experimentell festgestellter Häufigkeitsverteilungen verwenden (GARBE-SCHÖNBERG und McMURTRY 1994, CARLO und PRUSZKOWSKI 1995). Die für diese Arbeit ausgewählten Normierungsfaktoren wurden anhand der Konzentrationen in dem LEEDEY-Meteoriten ermittelt (TANAKA *et al.* 1973).

In neuerer Zeit werden die Häufigkeitsverteilungen der SE-Elemente auch bestimmt, um Rückschlüsse auf die Verwitterung von Gesteinen zu erlangen. GOUVEIA *et al.* (1993) untersuchten unter anderem das Verhalten der SE bei der Verwitterung von Graniten. Sie konnten an Hand der Häufigkeitsverteilungen dieser Elemente, insbesondere von Cer, Unterschiede zwischen verwitterten und unverwitterten Gesteinen feststellen. Bei der Verwitterung von Basalten konnten PRUDÊNCIO *et al.* (1993) und DAUX *et al.* (1993) unter anderem für Cer Abweichungen in der Häufigkeitsverteilung bei einem Vergleich von unverwitterten und verwitterten Proben feststellen.

2.7 Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinen

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) ist in der Bodenkunde eine weitverbreitete Methode zur Charakterisierung der Zustandsstufe des Bodens sowie der Beurteilung des Nährstoff- und Wasserhaushaltes von Äckern und Waldböden (SCHWERTMANN 1962). Aber auch eine Klassifizierung der Bestandteile des Bodengefüges ist über die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität möglich (JASMUND und LAGALY 1993). Die Kationenaustauschkapazität ist ein Summenparameter, der sich aus Einzelwerten verschiedener Kationen zusammensetzt. Die Kationenaustauschkapazität ist definiert als Maß für die Fähigkeit eines Feststoffes Kationen so zu adsorbieren, dass sie jederzeit von einem geeigneten, im Überschuss eingesetzten Salz wieder desorbiert werden können (BACHE 1976). Der Kationenaustausch ist also reversibel. Praktisch wird die desorbierte Menge an Kationen bestimmt, da bei der Adsorption der Kationen stets eine äquimolare Menge anderer Kationen desorbiert wird. Die Forderung der Reversibilität des Austauschers der zur Bestimmung der KAK verwendeten Proben ist für anorganische Salze normalerweise immer erfüllt. Lediglich bei einigen Lithium-Salzen wurde eine irreversible Aufnahme von Lithium in das Kristallgitter beobachtet (ECKSTEIN *et al.* 1970). Man unterscheidet grundsätzlich zwischen der potentiellen (KAK_{pot}) und der effektiven (KAK_{eff}) Kationenaustauschkapazität. Als KAK_{pot} wird üblicherweise die im pH-Wert-Bereich eines Carbonat-Puffers ermittelte Austauschkapazität bezeichnet. Die KAK_{eff} berücksichtigt die Kapazität bei dem tatsächlich vorherrschenden pH-Wert der Austauscherlösung ohne Puffer.

Der T-Wert wird definiert als die gesamte Kationenaustauschkapazität, der S-Wert als die Summe der austauschbaren Kationen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Wasserstoff, Aluminium und Eisen bilden den H-Wert. Hieraus folgt:

$$\text{T-Wert} = \text{S-Wert} + \text{H-Wert}.$$

In natürlichen Sedimenten, Tonmineralien und nicht sauren Böden sind über 95% der Austauschpositionen mit Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ belegt. In stark sauren Böden kommen Al^{3+} , Fe^{3+} und H_3O^+ hinzu (SCHWERTMANN und NIEDERBUDDE 1993).

Tonminerale

In Böden und Sedimenten sind neben den Huminstoffen in erster Linie die Tonminerale am Kationentausch beteiligt (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1992). Tonminerale gehören wie die Glimmer zu den Schicht- oder Phyllosilicaten. Es sind überwiegend blättchenförmige Alumosilicate, deren Durchmesser laut Definition unter $2 \mu\text{m}$ liegt. RÖSSLER (1991) und MATTHES (1996) haben, von geringfügigen Unterschieden abgesehen, ein in etwa vergleichbares Klassifikationsschema für Schichtsilicate vorgestellt, welches weitgehend auf den verschiedenen Strukturtypen basiert. Im Folgenden sollen die wichtigsten Strukturtypen und die für die Fragestellung dieser Arbeit wichtigen mineralogisch/kristallographischen Aspekte der überaus komplexen Silicate kurz erläutert werden. Zur weiteren Vertiefung sowie der Entstehung und Verbreitung der Tonminerale siehe JASMUND und LAGALY (1993).

Die Schichtsilicate bestehen aus Basisschichten, die aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut werden. Die einzelnen SiO_4 -Tetraeder sind so miteinander verknüpft, dass stets drei Sauerstoffatome der Grundfläche eines Tetraeders Sauerstoffbrücken zu den benachbarten Tetraedern bilden. Das verbleibende vierte Sauerstoffatom bildet die freie Spitze des Tetraeders. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff innerhalb einer Schicht ist also 2:5. Die Formel für das Anion einer Schicht lautet dann $([\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-})_n$. Innerhalb der Zweischichtstrukturen sind alle freien Tetraederspitzen der Si_2O_5 -Schichten in dieselbe Richtung orientiert. Zwischen den Schichten befinden sich Kationen, die jeweils von zwei Sauerstoffatomen der benachbarten Tetraederspitze und zusätzlich von vier OH-Ionen oktaedrisch koordiniert sind.

Bei Dreischichtstrukturen sind die freien Tetraederspitzen zueinander gerichtet. Über oktaedrisch koordinierte Kationen wie z.B. Al^{3+} und Mg^{2+} werden die $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Basisschichten miteinander verknüpft, so dass eine regelmäßige Wechselfolge von Tetraeder-, Oktaeder- und Tetraeder-Schicht entsteht. Von Vierschichtstrukturen spricht man, wenn

zwischen zwei Dreischichtstrukturen eine Oktaederschicht eingelagert ist (z.B. Brucitschicht bei Chloriten).

Da die Bindung zwischen den Basisschichten schwächer ist als innerhalb der Tetraederschichten, sind die Tonminerale und Glimmer leicht parallel zu den Schichten spaltbar. Zwischen ihnen können Kationen eingelagert werden, die ihrer Größe nach in die Oktaeder- und Tetraederlücken passen.

Tritt ein Kation niedrigerer Ladung an eine Stelle, an die aus Neutralitätsgründen ein Kation höherer Ladung gehört, entsteht in diesem Tetra- oder Oktaeder ein Defizit an positiver Ladung. Dies führt insgesamt zu einer negativen Überschussladung. Die Nettoladung der $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Basisschichten wird durch Art und Ausmaß dieses so genannten isomorphen Ersatzes bestimmt. Bei den Tonmineralen ist die Nettoladung überwiegend negativ. Diese überschüssigen negativen Ladungen werden durch die positiven Ladungen von Kationen, die zwischen die Tetraederschichten eingebaut werden, ausgeglichen. Hierbei steigt der Zusammenhalt der Silicatschichten mit zunehmender Ladungshöhe. Bei manchen Schichtsilicaten ist der Zusammenhalt der $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Basisschichten jedoch so schwach, dass sich die Zwischenschichtkationen mit einer Hydrathülle umgeben und somit die Basisschichten auseinander drängen können. Man spricht in diesem Fall von innerkristalliner Quellung. Das Ausmaß der Quellung ist von der Höhe der Schichtladung und der Art der Zwischenschichtkationen abhängig und ist ein wesentliches Merkmal bestimmter Schichtsilicate. Auf Grund dieser innerkristallinen Quellung sind die zwischen den Tetraederschichten eingebauten Kationen erreichbar und somit austauschbar.

Neben den durch innerkristalline Quellung freisetzbaren Kationen können grundsätzlich auf Grund der negativen Überschussladungen an den Oberflächen der Schichtsilicate Kationen reversibel gebunden und daher ausgetauscht werden. Tonminerale wie Smekтите und Wechsellagerungsminerale können, bedingt durch ihre Quellfähigkeit und relativ hohe Schichtladung, im Vergleich zu Kaolinit mehr Ionen binden bzw. austauschen. Für jedes Silicat bzw. Tonmineral kann eine bestimmte Kationenaustauschkapazität bestimmt werden. In Tabelle 7 sind für einige häufige reine Mineralphasen die Kationenaustauschkapazitäten aufgeführt.

Tab. 7: Kationenaustauschkapazität einiger reiner silicatischer Mineralphasen.

Mineral	Kationenaustauschkapazität [mEq/100g]
Quarz	≈ 0
Feldspäte	≈ 0
Carbonate	≈ 0
Sulfate	≈ 0
Glimmer	0 - 5
Kaolinite	1 - 10
Illite	10 - 40
Chlorite	10 - 40
Smektite	50 - 120
Vermikulite	130 - 210

Nach GRIM (1968), LAGALY (1993), WEISS (1958a)

Bei den reinen Mineralphasen spricht man von regelmäßigen Wechsellagerungsmineralen. Wechseln sich jedoch in den Kristallschichten quellfähige und nichtquellfähige Mineralien ab, so spricht man von unregelmäßigen Wechsellagerungsmineralen. Diese Schichten können in regelmäßigen oder unregelmäßigen Reihenfolgen und Anteilen aufgebaut werden, wobei die letztere Variante die am häufigsten vorkommende ist (REYNOLDS 1980). Man spricht auch von mixed-layer-Mineralien (BAILEY 1988). Aus dem Verhältnis der Tonminerale untereinander und dem Gesamt-Tonanteil ergibt sich die Gesamt-Kationenaustauschkapazität eines silicatischen Materials.

Theorie des Kationentausches

Die negative Ladung der Kationenaustauscher wird durch eine äquivalente Menge Gegenionen ausgeglichen. In einer Lösung sind dies hydratisierte Kationen. Durch den Kontakt der negativ geladenen Austauscheroberfläche mit dem wasserhaltigen Porenraum bildet sich eine elektrische Doppelschicht, die so genannte Sternschicht aus. Mit dem nach STERN (1924) bezeichneten Schichtmodell kann die Anlagerung der in der Porenlösung vorhandenen Kationen an die Tonmineraloberfläche beschrieben werden. Zur Verdeutlichung ist der schematische Aufbau einer Sternschicht und der zugehörige Potentialverlauf in Abbildung 13 grafisch dargestellt.

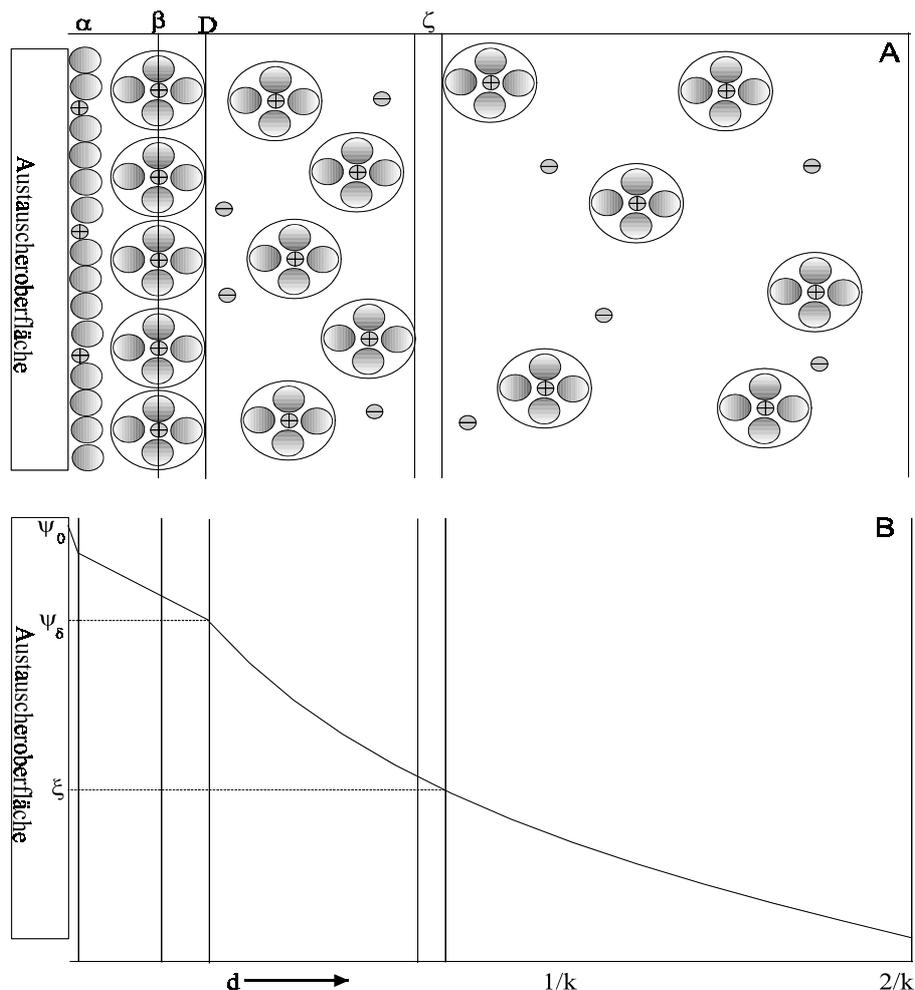


Abb. 13: Grafische Darstellung der Ausbildung einer Sternschicht am Beispiel einer Wasser-Austauscher-Grenzfläche und des zugehörigen Potentialverlaufs nach GÜVEN (1992).

Die innere Helmholtz-Ebene α ist hierbei die negativ geladene Tonmineraloberfläche. Unmittelbar auf der Oberfläche befinden sich Wassermoleküle und adsorbierte Kationen als Gegenionen. In der bis zur äußeren Helmholtz-Ebene β reichenden Sternschicht befinden sich vollständig hydratisierte Kationen. Das Oberflächenpotential ψ_0 der Austauscheroberfläche wird durch die Gegenionen in der Sternschicht auf ein Potential ψ_s erniedrigt. Im Anschluss an die Sternschicht schließt sich eine diffuse Ionenschicht (Gouy-Schicht) mit der Ausdehnung $1/k$ an. Die Konzentration in dieser Ionenschicht nimmt nach außen hin exponentiell ab. Die Scherenebene ξ entspricht einer Grenzfläche innerhalb der diffusen Ionenschicht zwischen der an das Tonmineral gebundenen Wasserhülle und dem Wasser. Am Ort gleicher Kationen- und Anionenkonzentration beginnt dann die Gleichgewichtslösung.

Die Stärke der Doppelschicht ist abhängig vom Elektrolytgehalt sowie der Art und Wertigkeit der adsorbierten Ionen. Grundsätzlich ist sie bei hohen Salzgehalten komprimiert und bei gleicher Konzentration bei mehrwertigen Ionen dünner als bei einwertigen. Ausdehnung und

Schrumpfung der diffusen Schicht sind reversibel und bestimmen das und Schrumpfungsverhalten toniger Mineralien.

Aus Sicht der Thermodynamik ist ein Kationentausch immer dann selbständig möglich, wenn bei diesem Vorgang ein ausreichend großer Energiebetrag ohne Aktivierungsenergie frei wird. Da die Adsorption von Kationen an eine Austauscheroberfläche durch zunehmende Unordnung (Entropieänderung) des Wassers und der Ionen bewirkt wird, sollte sie nicht von alleine ablaufen (McBRIDE 1979). Der Kationentausch folgt grundsätzlich dem Massenwirkungsgesetz. Allerdings sind auch selektive und spezifische Wechselwirkungen der Austauscherkationen mit den jeweils vorliegenden Kationen zu beachten. So fand Mc BRIDE (1979) bei einigen Experimenten mit verschiedenen Kationen bei Smektiten Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz. Dabei ist der Grad der Abweichung abhängig von der Ladung und Hydratationsenergie der beteiligten Kationen. Die mittlere Oberfläche, die von hydratisierten anorganischen Kationen bei der Adsorption an Tonmineralen eingenommen wird, beträgt laut KISSELEW (1967) $70 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^2\text{-\AA}^2$. WEISS (1958b) bestimmte die mittleren Oberflächen pro Äquivalent für verschiedene Tonmineralien und fand z.B. für Kaolinit $\approx 15\text{-}31 \text{ \AA}^2$, Glimmer $\approx 50\text{-}81 \text{ \AA}^2$, für Illite $\approx 60\text{-}65 \text{ \AA}^2$ und für Vermikulit $\approx 73\text{-}80 \text{ \AA}^2$. Die Heterogenität der mit Ausnahme von Kaolinit sehr stark in ihrer Oberflächenstruktur und chemischen Zusammensetzung schwankenden Tonminerale lässt eine exakte Austauschvoraussage nicht zu. Eine an einer Tonmineralart gefundene Abhängigkeit ist keineswegs auf ähnlich zusammengesetzte Tone anderer Herkunft übertragbar. Die Kationenaustauschkapazität einer geologischen Probe muss also immer durch ein Experiment bestimmt werden (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1992).

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die exakte Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) einer Probe kann sehr zeitaufwendig und je nach mineralogischer Zusammensetzung und angewandeter Methode auch stark unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die ermittelten Kationenaustauschkapazitäten können dabei um bis zu 100% und mehr voneinander abweichen (DOHRMANN 1997). Aus diesem Grunde wurden in den vergangenen Jahrzehnten die verschiedensten neuen Methoden entwickelt bzw. bereits bestehende Verfahren variiert. Die Vielzahl der heutzutage noch angewendeten Methoden deutet darauf hin, dass es bislang keine ausreichend korrekte und universell einsetzbare Methode für die genaue Bestimmung der KAK gibt. In der Bodenkunde wird aus Gründen der Vergleichbarkeit die KAK nach der DIN-Norm 19684 Teil 8 (1977)

oder deren Modifizierung als Schütteltechnik nach ISO/DIN 11260 (1992) mittels BaCl_2 bestimmt. Diese ISO- bzw. DIN-Normen basieren auf Untersuchungen von MEHLICH (1948). Aber auch die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mit NH_4Cl (CHAPMAN und PRATT 1961), NH_4Ac (A.P.I. 1949) und SrCl_2 , (SÄNGER, von OEPEN 1993) sind weit verbreitet. DOHRMANN (1997) schlägt eine modifizierte Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTU) vor.

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgesehene Messung der Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinsproben musste eine Methode ausgewählt und den Anforderungen der Gesteinsmatrix angepasst werden. Bei der BaCl_2 -Methode nach MEHLICH werden zunächst im Hintausch die Austauscher mit Ba^{2+} belegt, überschüssiger Elektrolyt ausgewaschen und im Rücktausch Ba^{2+} gegen Mg^{2+} zurückgetauscht. Die Hintauschfiltrate erlauben dann eine Bestimmung der austauschbaren und löslichen Kationen, während aus den Rücktauschfiltraten der T-Wert ermittelt werden kann. Methoden mit NH_4Cl und NH_4Ac konnten nicht eingesetzt werden, da das NH_4^+ -Kation eines der zu bestimmenden Kationen im Hintauschfiltrat von realen Proben ist. Die AgTU-Methode verlangt 0.1 M-Ammoniumacetat als Puffer und ist aus diesem Grunde ebenfalls ungeeignet. Für vergleichende Voruntersuchungen an unverwitterten bruchfrischen Gesteinen konnten diese Austauscherlösungen jedoch eingesetzt werden. SrCl_2 erwies sich in einer Reihe von Versuchen als guter Austauscher (SCHÄFER 1997). Aus diesen Gründen wurde SrCl_2 favorisiert, obgleich die Anwendbarkeit durch vergleichende Untersuchungen mit den anderen Methoden zunächst sichergestellt werden musste.

Mit der zu erstellenden Methode sollte die Kationenaustauschkapazität unterschiedlicher Gesteine ermittelt und anhand der gewonnenen Erkenntnisse Verwitterungsprofile realer Proben aufgezeigt werden. Im Vergleich zu Böden ist bei Gesteinen auf Grund ihrer mineralischen Zusammensetzung mit einer sehr viel geringeren Austauschkapazität zu rechnen. Weiterhin ist zu beachten, dass bei der Anwendung des Verfahrens auf exponierte Gesteinsproben teilweise sehr viel kleinere Probenmengen zur Verfügung stehen als in der Bodenkunde üblich, da das Probenmaterial aus Bohrkernproben stammt. Insgesamt wird die Konzentration der ausgetauschten Kationen in den Eluatlösungen sehr viel geringer sein. Erstmals wurde von WENDLER und SNETHLAGE (1988) die Kationenaustauschfähigkeit von verwitterten Sandsteinen in Mauerwerken untersucht. Sie erkannten Unterschiede in der Kationenaustauschkapazität von verwitterten und unverwitterten Bereichen.

3 Probennahme und Probenvorbereitung

3.1 Probenmaterial

Alle Untersuchungen in Rahmen dieser Arbeit wurden an vier verschiedenen Sedimentgesteinen durchgeführt. Es handelt sich um Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlersteiner Grünsandstein. Hinsichtlich ihrer mineralischen Zusammensetzungen (Tabelle 8) repräsentieren diese Gesteine ein breites Spektrum, das als repräsentativ für die an historischen Bauwerken verwendeten Naturwerksteine angesehen werden kann.

Tab. 8: Ausgewählte Naturwerksteine und ihre Zusammensetzung (GRIMM 1990).

Bezeichnung	Zusammensetzung
Obernkirchener Sandstein	Quarz (81%), Gesteinsbruchstücke (17%), Schwerminerale (1%) Muskovit (1%).
Eichenbühler Buntsandstein	Quarz (53%), Gesteinsbruchstücke (34%), Alkalifeldspat (13%), Akzessorien (<1%).
Sander Schilfsandstein	Quarz (54%) Gesteinsbruchstücke (32%), Plagioklas (7%), Alkalifeldspat (3%), Muskovit (2%), Akzessorien (2%).
Ihrlersteiner Grünsandstein	Quarz (26.5%), Glaukonit (6%), Gesteinsbruchstücke (5%), Fossilreste (2%), Alkalifeldspat (1%), Akzessorien (1%), Poren- raum mit Calcit gefüllt. Bindemittel 47% (tonarmer Kalksandstein)

Der Obernkirchener Sandstein besteht nahezu ausschließlich aus Quarz mit geringen Anteilen an Muskovit, Kaolinit und Spuren von Schwermineralien wie Zirkon, Rutil und Apatit. Für den Eichenbühler Buntsandstein ist in der Literatur keine exakte mineralische Beschreibung verfügbar, wohl aber für den Ebenheider Buntsandstein, der in einem Steinbruch in unmittelbarer Nähe zu finden ist. Diese beiden Gesteine sind nahezu identisch und bestehen aus Quarz, Gesteinsbruchstücken wie Feldspäten, Alkali-Feldspäten sowie Anteilen von Illit und Chlorit. Der Sander Schilfsandstein setzt sich aus Quarz, Gesteinsbruchstücken (Chloritklasten, Hornblende) und Alkali-Feldspäten zusammen. In den Porenräumen sind größere Gehalte an Tonmineralien (Hauptsächlich Chlorit) in Form von Gesteinsbruchstücken und toniger Bindemittel vorhanden. Der Ihrlersteiner Grünsandstein setzt sich in erster Linie aus Quarz und Glaukonit sowie einem sehr hohen Anteil an Calcit als Bindemittel zusammen.

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) geförderten Projektes wurden seit 1985 neun verschiedene Naturwerksteine als Prüfkörper an zwei durch Luftschadstoffe unterschiedlich belasteten Orten in Deutschland exponiert. Ein Versuchsfeld liegt ca. 30 km südlich von München in dem Ort Holzkirchen, das zweite Versuchsfeld wurde in Duisburg in der Nähe einer großen Eisenhütte eingerichtet. Mit der speziellen Formgebung der Prüfkörper werden die unterschiedlichen, an Bauwerken vorkommenden Strukturen wie Wasserablaufzonen, Hohlräume und Simse simuliert. Verwitterungsschäden an den unterschiedlichen Stellen der Prüfkörper können so indirekt mit ähnlichen Schädigungen an einem historischen Bauwerk verglichen werden. In Abbildung 14 sind Vorder-, Rück- und Seitenansicht eines solchen Prüfkörpers dargestellt.

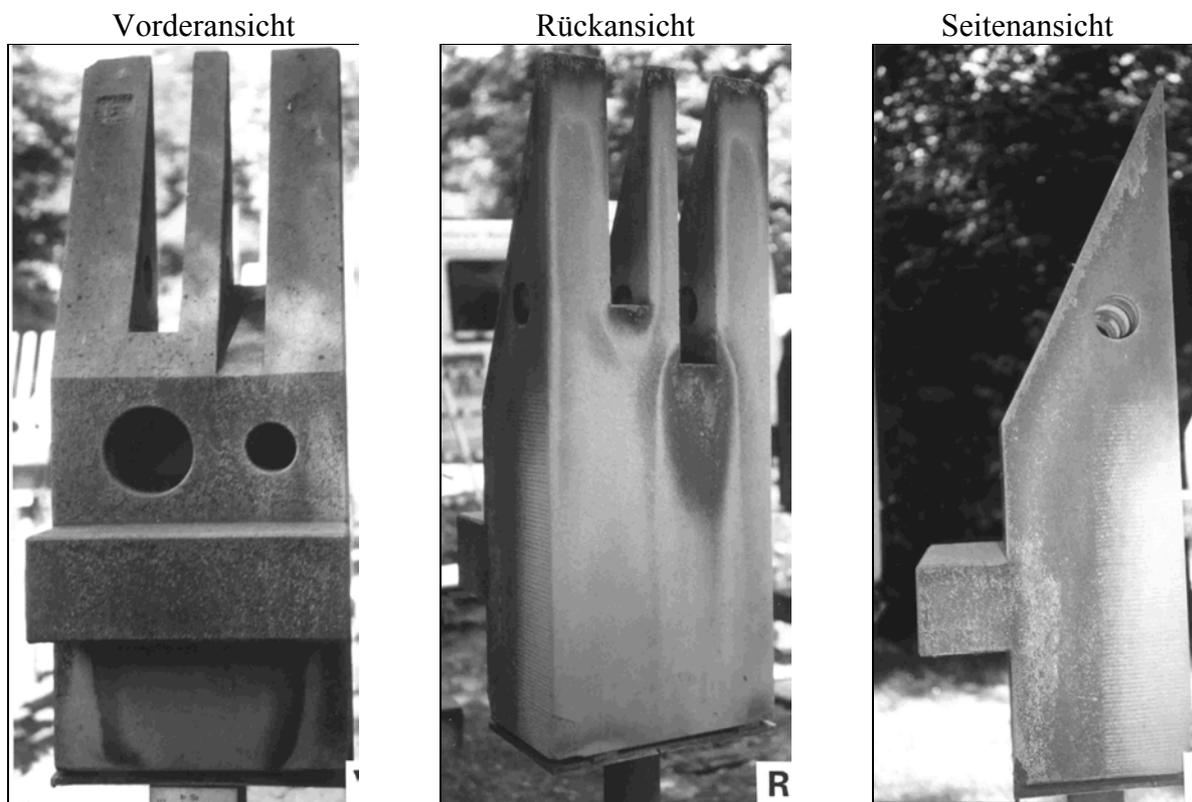


Abb. 14: Vorder-, Rück- und Seitenansicht eines in Duisburg exponierten Prüfkörpers aus Sander Schilfsandstein.

Nach zehnjähriger Expositionszeit wurden im Jahre 1995 an Prüfkörpern beider Standorte erste Bestandsaufnahmen hinsichtlich der erkennbaren Verwitterungsformen an zwei ausgewählten Werksteinsorten, dem Ihrlersteiner Grünsandstein und dem Sander Schilfsandstein durchgeführt. Die beiden in Duisburg untersuchten Prüfkörper waren während der gesamten Standzeit einer besonders hohen Belastung an Luftschadstoffen ausgesetzt und zeigten aus diesem Grunde bereits nach relativ kurzer Zeit zum Teil starke Verwitterungsschäden. Demgegenüber traten an den gleichen Werksteinsorten des Prüffeldes in Holzkirchen deutlich

geringere Schäden auf. Weitere vier Prüfkörper des Versuchsfeldes in Duisburg wurden im Jahr 2000 in das Institut nach Hamburg transportiert, an denen im Rahmen dieser Arbeit detaillierte analytische Untersuchungen erfolgen sollten. Es handelte sich hierbei um Prüfkörper aus Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlerteiner Grünsandstein.

3.2 Probennahme und Homogenisierung

Von den aus dem Duisburger Versuchsfeld stammenden Gesteinsprüfkörpern wurden durch trockene Kernbohrungen jeweils ein Bohrkern mit 5 cm Durchmesser und einer Länge von ca. 7 cm aus der linken Seite entnommen. Diese Stelle hatte sich bereits bei einer früheren Probennahme aus dem Jahre 1995 auf Grund einer hier vorhandenen Ablaufzone für Regenwasser als besonders geschädigt herausgestellt. Auf Grund seiner Länge kommt das hintere Ende des Bohrkerns einer an der Vorderseite in den Prüfkörper eingebrachten Aushöhlung sehr nahe, was eine weitere Schädigung zur Folge haben kann.

Wird ein Bohrkern sequentiell in Bohrkernscheiben unterschiedlicher Stärke aufgeschnitten, so wird die Tiefenauflösung durch die Dicke dieser Scheiben bestimmt. In den vorderen exponierten Bereichen eines Bohrkerns war eine möglichst hohe Auflösung zu wählen, da sich hier auf Grund von Verwitterung und Salzeintrag die Elementzusammensetzung mit fortschreitender Tiefe rasch ändert. Da die weiter hinten liegenden Bohrkernabschnitte meist weniger belastet und verwittert sind, konnte hier eine gröbere Auflösung gewählt werden.

Grundsätzlich kann der Durchmesser von Bohrkernen variiert werden. Bei der Beprobung eines historischen Bauwerkes werden jedoch auf Grund des Denkmalschutzes selten Durchmesser von über 50 mm zugelassen. Der überwiegende Teil der Bohrkern hat einen Durchmesser von 20 mm. Bei einer Tiefenauflösung von 3 mm stehen bei einem solchen Bohrkern ca. 2 g Probenmaterial für analytische Untersuchungen zur Verfügung. Eine weitere Verbesserung der Auflösung kann durch direkte Laser-Ablation des Gesteinsmaterials ohne vorherige Homogenisierung erreicht werden. Bei punktförmiger Ablation mit einem IR-Laser ergibt sich die erreichbare Auflösung durch den Kraterdurchmesser von typischerweise ca. 1 mm.

Von den Bohrkernen der Gesteinsprüfkörper aus Duisburg wurde zunächst der Länge nach ein 1/3-kreisförmiges Randstück (vgl. Abb. 15) für eine spätere direkte Laser-Ablation für ICP-MS- und ICP-AES-Untersuchungen mit Hilfe einer diamantbesetzten Gesteinsäge durch einen trockenen Schnitt abgetrennt. Das übrigbleibende Bohrkernstück wurde anschließend

ebenfalls trocken in Scheiben gesägt, wobei im vorderen Abschnitt des Bohrkerns eine Tiefenauflösung von 3 mm (7 Scheiben) und im hinteren Abschnitt von 10 mm bis zum Ende des Bohrkerns gewählt wurde. Die vorderen Bohrkernscheiben hatten jeweils ein Gewicht von ca. 2 g. Zur Verdeutlichung ist der Sägeplan in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

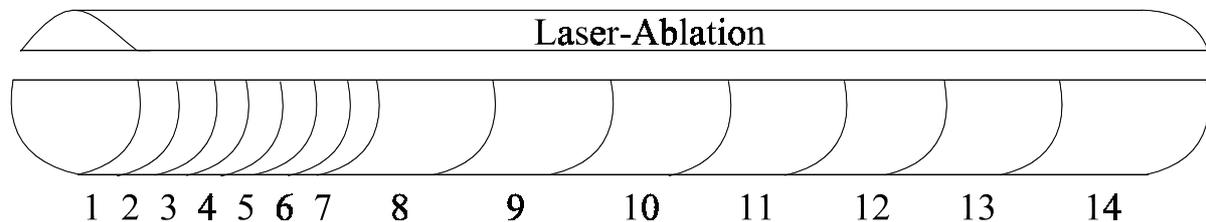


Abb. 15: Sägeplan für Bohrkern aus den Gesteinsprüfkörpern.

Alle Scheiben eines Bohrkerns wurden zunächst in einer Polyethylen-Tüte mit einem Holzhammer grob zertrümmert und anschließend in einer Achatkugelmühle solange gemahlen, bis die gesamte Probe ein Metallsieb der Maschenweite 125 μm passierte. Das so erhaltene, homogene Gesteinsmehl der Proben wurde bis zur Weiterverarbeitung in Polypropylen-Röhrchen mit Schraubverschluss gelagert.

Lediglich bei der Untersuchung von bruchfrischen Natursteinvarietäten, insbesondere bei der Optimierung des Verfahrens zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (vgl. Kap. 4), wurde eine größere Menge an homogenisiertem Probenmaterial benötigt. Es handelte sich um Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlersteiner Grünsandstein. Je 2 kg dieser Gesteine wurde zunächst mit Hilfe eines Holzhammers grob zerkleinert und solange in Achatkugelmörsern gemahlen, bis die gesamte Probe ein Edelstahlsieb der Maschenweite 40 μm passierte. Dieses Material wurde dann in verschlossenen Polyethylen-Gefäßen bis zur Verwendung gelagert.

3.2.1 Kontaminationsprobleme

Zur Schadensbeurteilung werden an historischen Bauwerken entweder Oberflächenproben mit Hammer und Meißel oder besonders zur Erstellung von Tiefenprofilen Bohrkern entnommen. Im ersten Fall kommt es bei sachgemäßer Entnahme zu keiner signifikanten Kontamination der Probe. In dieser Hinsicht bedenklicher ist eine Entnahme eines Bohrkerns. Da im Hinblick auf eine spätere Bestimmung der Salzbelastungen des Bohrkerns unbedingt trocken gebohrt werden muss, kann es zu Kontaminationen der Probe durch die Bohrkronen selbst kommen. Bei handelsüblichen Diamantbohrkronen sind die zum Schneiden von

Gestein nötigen Diamanten in Legierungen wie z.B. Messing eingelagert. Durch die sehr hohe mechanische Belastung der Bohrkronen bei einer Trockenbohrung erhitzt sich diese stark, was zu einer Erweichung der Legierungen und somit zum Ausbrechen von Diamanten führt. Es kommt zu direktem Kontakt der Legierung mit dem Gestein. Folge hiervon ist die Kontamination der Randbereiche des Bohrkernes mit den Legierungsbestandteilen. Eine Verbesserung wird durch Kühlen der Bohrkronen mit Pressluft erreicht, wobei aber auch hier von Kontaminationen ausgegangen werden muss. Das Ausmaß der Kontamination ist von der Güte der Bohrkronen, der Bohrgeschwindigkeit, dem Vortrieb in das Gestein, der Effektivität der Luftkühlung und insbesondere auch von der Härte des zu beprobenden Gesteins abhängig. Bei bekannter Zusammensetzung der Bohrkronenlegierung sind mögliche Kontaminationen zuzuordnen und einzuschätzen.

Zur Erstellung eines Tiefenprofils wurden die Bohrkernproben an einer Gesteinssäge mit ebenfalls diamantbesetzter Sägescheibe in Scheiben geschnitten. Da auch hier trocken gesägt werden muss, kommt es durch die mechanische Belastung der Sägescheibe ebenfalls zu Kontaminationen des abgetragenen Gesteinsmehls. Das Gesteinsmehl muss jedoch zur lückenlosen Dokumentation des Tiefenprofils unbedingt aufgefangen werden. Aus diesem Grunde kommt hier eine Kühlung des Sägeblattes mit Pressluft nicht in Betracht. Nur ein langsamer Vortrieb des Sägeblattes kann die Kontamination verringern. Das Ausmaß der Kontamination richtet sich nach dem Massenverhältnis von Gesteinssägemehl und abgetrennter Bohrkernscheibe. Bei dünneren Bohrkernscheiben ist die Kontamination höher als bei dickeren Scheiben.

Zur Überprüfung des Einflusses dieser Kontaminationen wurde ein 6 cm langer Stab aus bruchfrischem Obernkirchener Sandstein ähnlich wie ein Bohrkern aufgesägt, aufgemahlen und mittels RFA vermessen (vgl. Kapitel 5). Der Vorschub der Säge erfolgte hierbei allerdings besonders schnell und mit hohem Druck der Sägescheibe auf das Gestein. Wie in Abbildung 16 und 17 zu erkennen ist, führt dies zu hohen Kontaminationen der Proben mit Kupfer und Zink. Die ansteigenden Konzentrationen lassen sich durch das Erhitzen der Sägescheibe und dem damit verbundenen Ausbrechen von Diamanten erklären. Die hinteren Proben zeigen auf Grund des größeren Verhältnisses von Probenvolumen und Schnittfläche geringere Kontaminationen.

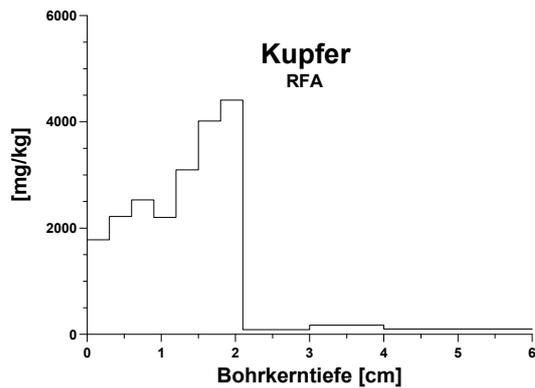


Abb. 16: Kupfer-Kontamination eines Bohrkerns aus Obernkirchener Sandstein durch Abrieb des Sägeblattes, gemessen mit der RFA.

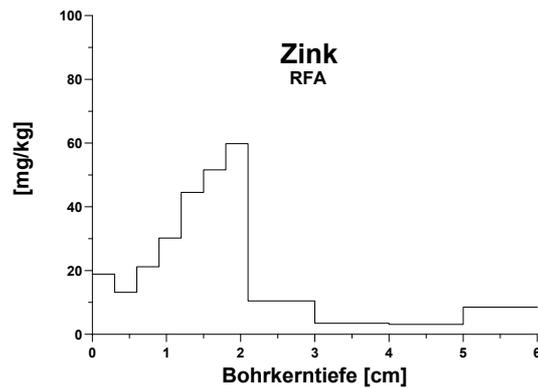


Abb. 17: Zink-Kontamination eines Bohrkerns aus Obernkirchener Sandstein durch Abrieb des Sägeblattes, gemessen mit der RFA.

Abgesehen von den beschriebenen Kontaminationen von Kupfer und Zink konnte keine weitere Kontamination durch den Abrieb der Bohrkronen oder des Sägeblattes festgestellt werden.

Aber auch das Mahlen einer Probe kann zu Kontaminationen führen. Aus diesem Grunde wurden die verschiedenen, zur Verfügung stehenden Mühlen auf ihre Kontaminationseigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle T1 im Anhang aufgeführt. Die Untersuchungen zeigten deutlich, dass nur die Achatkugelmühle eine kontaminationsfreie Probenvorbereitung ermöglicht. Aus diesem Grunde wurden alle Proben in dieser Mühle aufbereitet.

3.3 Probenvorbereitung

Die in der beschriebenen Weise homogenisierten Gesteinsproben müssen für die Anwendung unterschiedlicher analytischer Methoden entsprechend weiter aufgearbeitet werden. Für die Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile wurden in ein 30 mL-PP-Röhrchen mit Schraubverschluss der Fa. SARSTEDT (Nümbrecht) je 500 mg Gesteinsmehl eingewogen und mit 25 mL bidest. Wasser versetzt. Anschließend wurde das Röhrchen verschlossen und auf dem Rüttler KS 500 der Firma JAHN & KUNKEL bei 350 U/min liegend 45 Minuten geschüttelt. Danach wurden die Proben in einer Laborzentrifuge M der Firma HERAEUS (Hanau) bei 4000 U/min 10 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dann dekantiert und durch einen Spritzenaufsatzfilter MINISART der Firma SARTORIUS mit einer Porengröße 20 µm filtriert. Für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität wurden

die Proben in analoger Weise behandelt. Statt mit bidest. Wasser wurden die Proben in diesem Fall aber mit unterschiedlichen Salzlösungen eluiert (vgl. Kap. 4).

Die für die elementanalytischen Methoden erforderlichen Probenvorbereitungsschritte werden in den folgenden Kapiteln ausführlich vorgestellt.

3.3.1 Probenvorbereitung für die RFA

Eine häufige Probenpräparation für geologische Proben ist die Herstellung von Wachspress-tabletten, den sogenannten Pellets. Hierbei wird die pulverförmige Probe mit ebenfalls pulverförmigem Wachs zunächst homogenisiert und dann unter hohem Druck zu einer Tablette gepresst, die anschließend sofort vermessen werden kann. Zum Einsatz kommen hierbei unterschiedliche Verhältnisse von Probe zu Wachs (KING *et al.* 1978).

Bei dieser Probenvorbereitung ist besonders auf ein gleichbleibendes Mischungsverhältnis von Probe zu Wachs, eine gute Homogenisierung sowie auf einen immer gleichen Pressdruck zu achten. Die in dieser Arbeit hergestellten Wachspress-tabletten setzen sich aus 4 g Probe mit einer Korngröße von $< 40 \mu\text{m}$ und 0.9 g Mikrowachs C (HOECHST) zusammen. Die Proben werden dann in einem Überkopfschüttler 45 Minuten homogenisiert und anschließend in einer mechanischen Presse mit einem Druck von 13000 kg/cm^2 im Verlauf von fünf Minuten zu Pellets von 32 mm Durchmesser gepresst. Bei diesem Mischungsverhältnis gelten Pellets aus geologischen Materialien als mittelschwere Matrix.

Glasartige Schmelzen aus Lithiumtetraborat

Die Herstellung von Schmelztabletten ist in der Literatur häufig beschrieben (NORRISH und HUTTON 1969, BRÜCKNER *et al.* 1986, FLOCK und OHLS 1987). Hierbei sind sehr unterschiedliche Schmelzmittel, schwierige Präparationsverfahren und verschiedenartige und besondere Verdünnungen beschrieben worden (NORRISH und HUTTON 1964). Zum Aufschluss geologischer Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse finden sich Schmelzmittel wie $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Na_2CO_3 , aber auch Mischungen aus diesen Salzen sind bekannt (STEPHESON 1969). Diese sind in der Lage, die pulverisierten Minerale des Gesteins bei hohen Temperaturen aufzulösen und homogen zu binden. Schmelzmittel, die Verbindungen mit Natrium oder Kalium enthalten, können natürlich nur eingesetzt werden, wenn diese Elemente in der Probe nicht zu bestimmen sind.

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse haben sich Lithiummetaborat und Lithiumtetraborat für die Probenvorbereitung bewährt. Der größte Anwendungsbereich für diese liegt in geologischen Fragestellungen. Lithiumborate dienen hierbei als Schmelz- und

Aufschlussmittel. Zu den fein pulverisierten Proben werden unterschiedliche Mengen an Lithiumborat gegeben und anschließend aufgeschmolzen (MAHAN und LEYDEN 1982). Es entstehen homogene Messproben mit geringeren Matrixunterschieden als die Originalproben, allerdings auf Kosten der Verdünnung der Probe und somit einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen (LONTSIKH und NAKUTA 1986). Auf Grund ihrer Elementzusammensetzung gelten Lithiumboratschmelztabletten als leichte Matrix.

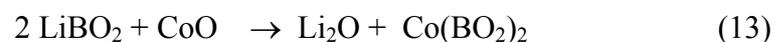
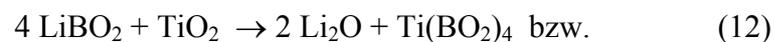
Lithiummetaborat besitzt einen Schmelzpunkt von 849 °C, demgegenüber erfordert Lithiumtetraborat mit einem Schmelzpunkt von 917 °C eine etwas höhere Aufschlusstemperatur. Hohe Temperaturen können allerdings zu Elementverlusten führen (LETTOUILLIER und TRUMMEL 1977). INGAMELLS (1970) erkannte Alkali-Verluste bei Schmelztemperaturen oberhalb 980 °C, während Cadmium- und Bleiverluste bereits ab Temperaturen von 900 °C auftreten (BETTINELLI 1983).

Neben diesen nicht kalkulierbaren Elementverlusten kommt es auf Grund des Schmelzvorganges bei bekannter Probenmatrix zu berechenbaren Verlusten, die als Glühverlust bezeichnet werden (KING und DAVIDSON 1988a). Zu diesem Glühverlust zählen alle Elemente und Verbindungen, die beim Schmelzvorgang nicht in das Lithiumboratgerüst der Schmelze eingebaut werden, sondern gasförmig aus ihr entweichen. Hohe Glühverluste treten bei Proben mit einem hohen Anteil an organischen Verbindungen oder bei carbonathaltigen Mineralien auf, wobei hier CO₂ und Wasserdampf aus der Probe entweicht (KING und DAVIDSON 1988b). Auf Grund der Diskrepanz zwischen dem Gewicht der Schmelze vor und nach dem Aufschluss kommt es zu Fehlern bei der Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten der gesamten Probe und somit zu einem falschen Analysenergebnis (VREBOS und PELLA 1988). Umgangen werden kann dieser Fehler, indem der jeweilige Glühverlust bei der Auswertung der Analysenergebnisse berücksichtigt wird (WHEELER 1999).

Der Glühverlust einer Probe wird normalerweise durch Rückwaage der Probe nach mehrstündigem Erhitzen auf 1200 °C in Platintiegeln bestimmt. Im Falle der Boratschmelztabletten wurde der Glühverlust durch Differenzwägung aller mit der Probe in Kontakt gekommenen Proben- und Aufschlussgefäße vor und nach dem Aufschluss bestimmt. Hierzu zählen sowohl die für die Einwaagen und Homogenisierungen verwendeten PE-Röhrchen als auch alle für den Aufschluss verwendeten Platingefäße. Der so ermittelte Probenverlust wurde dann bei der Auswertung berücksichtigt.

Grundsätzlich sind bei einer Probenpräparation die schonendsten Aufschlussbedingungen zu wählen. Gleichzeitig muss jedoch sichergestellt werden, dass das Silicatgerüst einer geologischen Probe vollständig aufgebrochen wird. Dieses ist nach BOAR und IGRAM (1970) der Fall, wenn wie im Falle von Lithiumtetraborat bei ca. 950 °C eine klare, gut schwenkbare Schmelze in den Platintiegeln vorliegt. Hierbei bricht das Lithiumborat den Kristallverband der Silicate auf, indem dieses als sog. „Trennstellenbildner“ die Siloxan-Brücken spalten. Es bilden sich Lithium-Silicate durch Substitution innerhalb des Kristallverbundes von Silicium durch Bor (BUES *et al.* 1966). Bor wird daher auch als Netzwerkumwandler bezeichnet (GMELIN 1954). Der exakte Aufbau und die Struktur der unterschiedlichen Boratgläser ist bis zum heutigen Tage nicht vollständig aufgeklärt und ist daher weiterhin Diskussionsgrundlage (BALTA und RADU 2000 sowie FELLER 2000). Die Boratschmelztabletten sind in 8%-HNO₃ löslich und können dann mit Hilfe der ICP-AES oder der ICP-MS analysiert werden (TOTLAND *et al.* 1992).

Damit die schwerlöslichen Oxide wie z.B. TiO₂ oder CoO während des Schmelzvorganges in Metallborate gemäß



umgewandelt werden, muss in jedem Fall eine genügende Menge des Schmelzmittels zugesetzt werden, um die gesamte Probe sicher aufschließen zu können (VAETH und GIESSMAYER 1980). Bei der Probenvorbereitung für die RFA muss bei der Berechnung der Schmelzmittelmenge beachtet werden, dass eine die Kuckille vollständig ausfüllende Glstablette mit einem Durchmesser von 32 mm entstehen muss. Gleichzeitig ist aber auf eine möglichst geringe Verdünnung der Probe zu achten.

Herstellung der glasartigen Schmelzen

Bei der Gesteinsbeprobung von historischen Bauwerken steht üblicherweise maximal 1 g Probenmaterial zur Verfügung, meistens jedoch erheblich weniger. Aus diesem Grunde sollte die Kalibration auf 500 mg Probenmaterial ausgerichtet werden. Für die RFA-Messung ist es erforderlich, eine Schmelztablette von 32 mm Durchmesser zu erhalten. Da beim Abgießen aus den Platintiegeln immer ein Teil der Schmelze in den Tiegeln verbleibt, muss etwas mehr Schmelzmittel, als für eine mechanisch stabile Tablette benötigt wird, eingewogen werden. Unter diesen Voraussetzungen sind insgesamt mindestens 3.5 g zu schmelzendes Material inklusive Probe erforderlich. Eine Probe setzt sich folglich aus 500 mg Gesteinsmehl und 3 g

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ der (Firma BREITLÄNDER, Typ BR A101 SPECTROFLUX) als Aufschluss- und Schmelzmittel zusammen. Nach kurzem Durchmischen per Hand wird die Probe 30 Minuten in einem Überkopfschüttler (Firma BESSELER, New Jersey) homogenisiert. Der Probenaufschluss erfolgt mit dem automatisierten Aufschlussgerät VAA-2 der Firma HD ELEKTRONIC (Kleve). Mit diesem Gerät können zwei Schmelztabletten parallel hergestellt werden. Benötigt werden hierfür Pressluft, Propan und Sauerstoff. In Tabelle 9 sind die verwendeten Geräteeinstellungen bei der Herstellung der glasartigen Schmelzen aufgeführt. Nach dem Guss erfolgt die Reinigung der Platintiegel und Kukillen mit Hilfe verdünnter HNO_3 in einem Ultraschallbad.

Tab. 9: Einstellungen am Schmelzaufschlussgerät VAA2 bei der Herstellung der Schmelztabletten.

Aufschlussschritt	Brennertemperatur [C°]	Zeit [min]	Probenschwenkung
Vorheizen	750	2	Aus
Vorsmelzen	900	2	Ein
Hauptschmelzen	1200	4	Ein
Abguss	-	0.5	-
Kühlen	-	6	-

Aus Tabelle 9 wird ersichtlich, dass bei den gewählten Einstellungen das Schmelzen von zwei Schmelztabletten ca.15 Minuten in Anspruch nimmt. Hinzu kommt die Zeit, die zur Reinigung der Platingefäße gebraucht wird. Für die Präparation von zwei glasartigen Tabletten werden insgesamt 30 Minuten benötigt. In Tabelle 10 sind die gerätespezifischen Daten des Aufschlussystems aufgeführt.

Tab. 10: Betriebsparameter des Aufschlussgerätes VAA2

Anzahl der Schmelzstationen	2
Pressluftverbrauch*	2 m ³ /h
Sauerstoffverbrauch*	3.4 m ³ /h (bei 3 bar)
Propangasverbrauch*	0.7 kg/h
Abmessung(H/B/T)	250 x 530 x 530 (mm)
Gewicht	45 kg

* Gasverbrauch bei maximaler Brennerleistung

Der Schmelzvorgang kann individuell auf die zu bearbeitenden Proben angepasst werden, wobei sich jeder Aufschluss in fünf Abschnitte aufteilt. Variiert werden kann in jedem Schritt des Aufschlusses neben der Aufschlusstemperatur auch die Schmelzzeit. Optional kann

hierbei eine Probenschwenkung eingeschaltet werden. Der Ausguss aus den Tiegeln erfolgt automatisch auf vorgeheizte Platinkukillen von 32 mm Durchmesser. Diese werden dann zur Vermeidung des Zerspringens der Glastabletten mit heißer Luft langsam abgekühlt. Zu beachten ist, dass die angegebenen Temperaturen die Brenntemperaturen sind. Die Temperatur in den Platintiegeln und somit die tatsächlichen Schmelzbedingungen liegen in jedem Schritt der drei Aufschlusschritte ca. 100-200° C tiefer als die angegebenen Werte. Zur Bestimmung der Blindwerte des Lithiumtetraborates wurden 3.5 g reines Salz geschmolzen und das aus dieser Blindprobe erhaltene Fluoreszenzspektrum von jedem Probenspektrum abgezogen.

Sollten die Proben nach der RFA-Messung auch mit den LA-ICP-Methoden vermessen werden, so wurden vor dem Guss 600 µL Yttrium- und 100 µL Indium-Standardlösung der Konzentration 1000 mg/L als interner Standard zugegeben. Anschließend wurden die Proben getrocknet, aufgemahlen und erneut homogenisiert. 45 Sekunden vor dem Guss wurden ca. 45 mg Ammoniumiodid als Flussmittel in den Platintiegel gegeben, um die Boratschmelztabletten in jedem Fall mit dem IR-Laser ablatierbar zu machen (vergleiche hierzu Kapitel 3.3.2). Die Aufbewahrung der fertigen Lithiumboratschmelztabletten erfolgt in Petrischalen mit Deckel (aus Polyethylen-LD).

3.3.2 Probenvorbereitung für den Einsatz der Laserablationsmethoden

Bei ersten Versuchen zur Laserablation fiel auf, dass die klaren Boratschmelztabletten verschiedener Gesteinsmaterialien unterschiedlich gut ablatierbar waren. Teilweise kam es zu einer sehr guten Kraterbildung, während andere Proben unter Laserbeschuss zersprangen. Bei wiederum anderen Proben passierten die Laserimpulse Schmelztabletten ohne Auswirkung. Eine Änderung der Betriebsbedingungen des Lasers ergab keine grundsätzlichen Verbesserungen der Ablationsfähigkeit der Proben.

Mit dem verwendeten Aufschlussgerät wurden jeweils zwei Boratschmelztabletten auf zwei unterschiedlichen Brennerpositionen parallel hergestellt, dabei konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen Brennerposition und Ablationseigenschaften gefunden werden. Auch Schmelztabletten aus dem gleichen Probenmaterial zeigten bei gleichen Aufschlussbedingungen unter Laserbeschuss unterschiedliches Ablationsverhalten. So ließ sich die eine von zwei Proben des Sander Schilfsandsteins, die auf der gleichen Brennerposition hergestellt wurde, gut abtragen, während die parallel hergestellte Probe zu splitteriger Abtragung neigte. Es zeigte sich bald, dass die Ablationsfähigkeit einer Probe von der Menge des kurz vor Ende des Schmelzvorganges zugesetzten NH_4I abhängig war. Hierbei wird die Erhöhung der Ober-

flächenspannung der Schmelze durch diesen Zusatz ausgenutzt, was zu einer kurzfristigen kugelförmigen Ablösung der Schmelze von der Tiegelwand führt. Erfolgt die Zugabe kurz vor dem Abguss, leert sich der Tiegel auf Grund dieses Effektes fast vollständig. Das zugesetzte Flussmittel NH_4I wird aus diesem Grunde in der Literatur bei der Präparation von Boratschmelztabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse häufig erwähnt (FLOCK und OHLS 1987, STAATS und NOACK 1996). Die Mengenangaben sind jedoch meistens nicht eindeutig bzw. ungenau (z.B. eine Spatelspitze). Bei der eigenen Präparation der Schmelzen wurde bis zu diesem Zeitpunkt eine Mikrospatelspitze Flussmittel zugesetzt, was beim Abguss zur nahezu vollständigen Entleerung des Tiegels führte. Ohne diesen Zusatz haftet ein Großteil der Schmelze an der Tiegelwand.

Zur Bestimmung des Einflusses der NH_4I -Menge wurde zunächst in einer Versuchsreihe mit genau abgewogenen Mengen an NH_4I das Ablationsverhalten der Schmelztabletten überprüft. Gleichzeitig wurde auch der Zeitpunkt der Zusatzzugabe variiert. Als Probenmaterial diente Sander Schilfsandstein. An den fertigen Boratschmelztabletten wurden dann die Oberflächenkrümmung bestimmt, da zunächst angenommen wurde, dass die Wirksamkeit von NH_4I auf einer Erhöhung der Oberflächenspannung der Schmelze basiert. Hierzu wurden die Dicken der Schmelztabletten an vier gegenüberliegenden Stellen am Rand (d_R) und einmal in der Mitte (d_M) gemessen. Ausgewertet wurde das mittlere Verhältnis d_M/d_R der Tablettenstärken in der Mitte und am Rand. Ein Wert von 1 beschreibt eine Borattablette mit planer Oberfläche. Bei Werten < 1 ist die Oberfläche konkav gekrümmt, Werte > 1 beschreiben die konvex gekrümmte Oberfläche. Abbildung 18 verdeutlicht dieses.

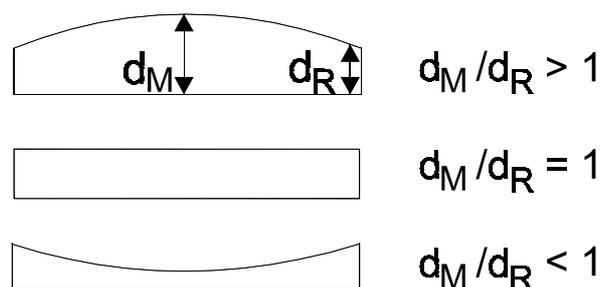


Abb. 18: Oberflächenform von Schmelztabletten bei unterschiedlichen d_M/d_R -Verhältnissen.

Eine Boratschmelztablette mit 500 mg Sander Schilfsandstein ohne NH_4I -Zusatz ergab einen Verhältniswert von ca. 0.7; sie ist also konkav und nicht ablatierbar. Als problematisch bei der Probenpräparation erwies sich, dass bei größerer NH_4I -Zugabe die Schmelzen in den Kukillen nicht zu einer Tablette ausfließen, sondern kugelförmig erstarren und deshalb nicht für die RFA geeignet sind. Durch Schwenken der Kukillen per Hand während der

Abkühlphase war es teilweise möglich, eine gleichmäßige 32 mm-Tablette zu erhalten. Bei geringen Zugabemengen oder früheren Zugabezeiten trat der Effekt der Kugelbildung hingegen nicht auf und die Schmelzen breiteten sich gleichmäßig in der Kuckille aus. Allerdings waren bei zu kleiner Zugabemenge die Schmelzen nicht mit dem IR-Laser ablatierbar. Es ist also erforderlich, die Probenpräparation bezüglich des Zugabezeitpunktes und der Zugabemenge so zu optimieren, dass ohne Schwierigkeiten eine 32 mm-Schmelztablette für die RFA-Messung gegossen werden kann, gleichzeitig aber auch die Ablatierbarkeit gewährleistet ist. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die NH_4I -Zugabe 45 Sekunden vor dem Abguss erfolgte. Dabei war die maximale Zugabemenge auf ca. 0.85 mmol NH_4I begrenzt.

Die Ergebnisse der Experimente mit unterschiedlichen NH_4I -Mengen sind in Abbildung 19 zusammengefasst. Dargestellt ist das Dicken-Verhältnis d_M/d_R in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge der Zusätze. Die Ergebnisse für NH_4I sind durch Quadrate wiedergegeben, wobei ablatierbare Schmelztabletten als gefüllte Quadrate und nicht ablatierbare Proben als offene Quadrate dargestellt sind. Außer NH_4I wurden auch andere Salze wie NaI , NH_4Ac , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auf ihre Eignung als Zusatz bei der Herstellung von Schmelztabletten geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind ebenfalls in Abbildung 19 dargestellt.

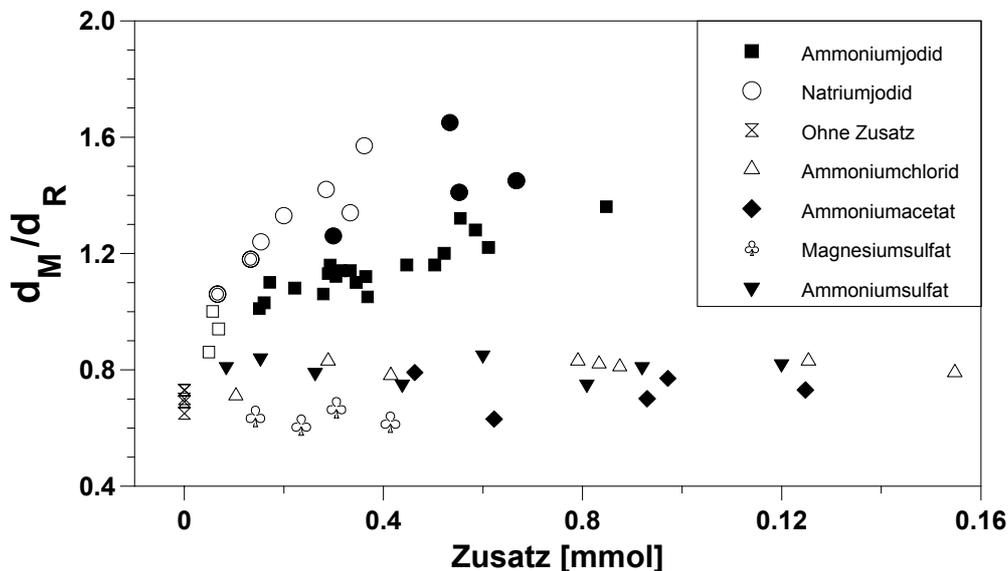


Abb. 19: Form und Ablationseigenschaften von Boratschmelztabletten bei unterschiedlichen Zusätzen.

Es zeigt sich, dass diese Salze sich zum einen unterschiedlich auf die Ablationseigenschaften der Boratschmelze auswirken und zum anderen die Oberflächenspannung bzw. die Form der Tablette verschieden beeinflussen. Die ablatierbaren Schmelzen einer Versuchsreihe sind jeweils als ausgefüllte Symbole dargestellt, während die nicht ablatierbaren Schmelzen als offene Symbole dargestellt sind. Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Form der Tablette und dem Ablationsverhalten festgestellt werden. So waren zum Beispiel Schmelztabletten mit dem NaI-Zusatz ebenso wie die Schmelzen mit NH_4I konvex, ließen sich jedoch nur im Einzelfall ablatieren. Demgegenüber konnten konkave Borattabletten, die durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhalten wurden, in jedem Fall abgetragen werden. Tabletten mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ veränderten die Form der Tablette nicht, führten aber auch nicht zu einer Ablation mit dem IR-Laser. Borattabletten, die mit Ammoniumchlorid präpariert wurden, beeinflussten die Form gegenüber den Tabletten ohne Zusatz nur wenig, führten jedoch immer zu einer ablatierbaren Schmelze.

Durch diese Versuchsreihe konnte sichergestellt werden, dass die Form der Boratschmelztablette und somit die Oberflächenspannung der Schmelze für die Ablationseigenschaften ohne Einfluss waren. Die Ablationen der kugelförmigen Schmelzen von PERKINS *et al.* (1993) und CHEN *et al.* (1997) sind also nicht, wie von den Autoren vermutet, auf die Oberflächenspannung der Schmelzen der von ihnen untersuchten Proben zurückzuführen. Grundsätzlich sind auf Grund dieser Versuchsreihe verschiedene Zusätze geeignet, eine Boratschmelze ablatierbar zu machen. Für eine spätere Anwendung der Präparation auf die Bestimmung der Elementgehalte in Bohrkernen sind aber einige der Zusätze wie NaI, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ungeeignet, da sie wichtige zu bestimmende Elemente enthalten. Dagegen ist NH_4I in dieser Hinsicht bedenkenlos einsetzbar. Für andere Anwendungen können jedoch auch andere Zusätze gewählt werden.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich der NH_4I -Zusatz bei anderen Gesteinen mit sehr unterschiedlichen Matrices auf das Ablationsverhalten auswirkt. Als Testgesteine dienten hierbei, auch in Hinblick auf die spätere Anwendung, unterschiedliche Naturwerksteine mit verschiedenen Matrices, wie der Ihrlersteiner Grünsandstein (Kalksandstein), der Obernkirchener Sandstein (95% Quarz) und der Eichenbühler Buntsandstein. Es wurden jeweils 500 mg bruchfrisches Gesteinsmehl (Korngröße $< 40 \mu\text{m}$) dieser Gesteine mit 3 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gemischt und geschmolzen. Das Flussmittel NH_4I wurde in unterschiedlichen Mengen jeweils 45 Sekunden vor Abguss zu der Schmelze gegeben. Es zeigte sich, dass in allen Fällen 35 mg NH_4I (0.24 mmol) ausreichten, um die Borattablette ablatierbar zu machen. Schmelztabletten

mit Sander Schilfsandstein, Obernkirchener Sandstein und Eichenbühler Buntsandstein konnten schon bei Zugaben von ca. 15 mg NH_4I abgetragen werden, während bei den carbonatisch gebundenen Anröchter Dolomit und Ihrlersteiner Grünsandstein 35 mg NH_4I benötigt wurden, um eine ablatierbare Schmelztablette zu erhalten.

Um den Unterschied der Kraterbildung bei der Ablation mit dem IR-Laser zu verdeutlichen, wurden zwei Borattabletten mit 500 mg Sander Schilfsandstein einmal mit 25 mg NH_4I -Zugabe und einmal ohne Zusatz abgetragen. Die Proben wurden im Q-switched Modus kontinuierlich ablatiert. Die Laserenergie bei punktförmiger Abtragung betrug 350 mJ/Puls. Anschließend wurden mit dem Sägemikrotom Typ 1600 der Firma LEITZ (Wetzlar) Querschnitte durch die beiden Boratschmelztabletten hergestellt. Die so erhaltenen dünnen Scheiben wurden mit Hilfe eines ZEISS-Mikroskops untersucht und dann mit einer auf das Okular des Mikroskops aufgeschraubten Kamera abgelichtet. Die so entstandenen Querschnittsbilder sind in Abbildung 20 und 21 gezeigt.

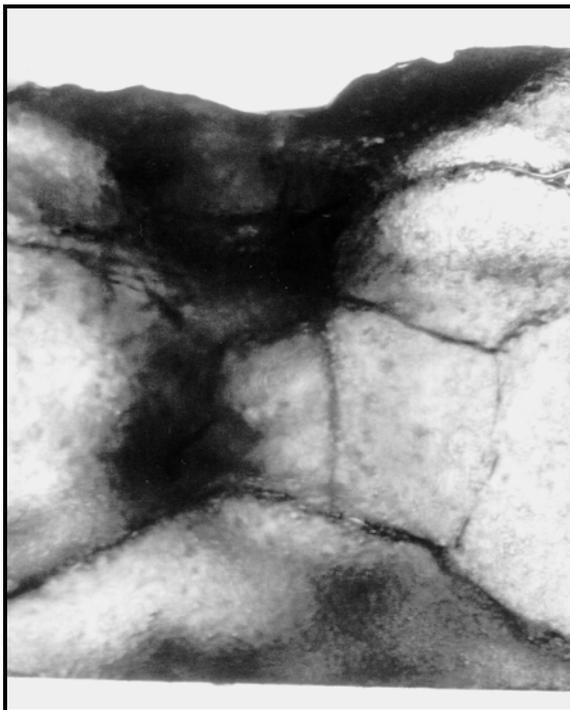


Abb. 20: Polarisationsmikroskopische Querschnittsaufnahme einer Schmelztablette ohne NH_4I -Zusatz. (Stärke 1.7 mm)

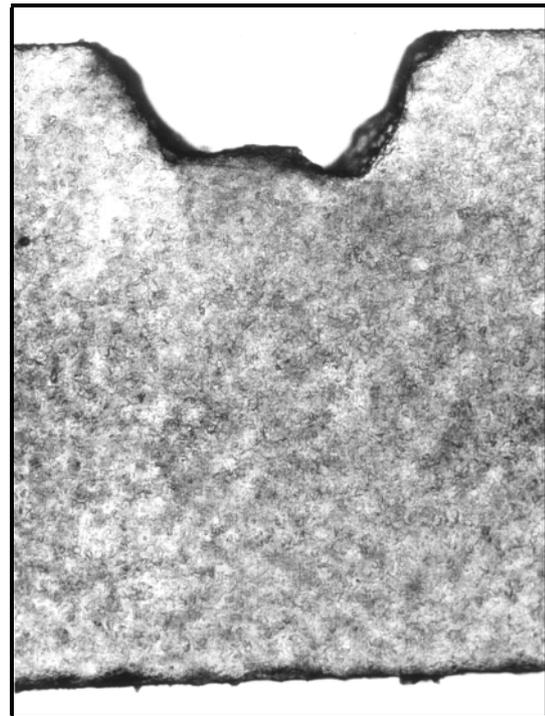


Abb. 21: Polarisationsmikroskopische Querschnittsaufnahme einer Schmelztablette mit NH_4I -Zusatz. (Stärke 1.7 mm)

Abbildung 20 zeigt den Laserkrater der Schmelztablette ohne Zusatz. Deutlich ist die schlechte Abtragung des Materials bei gleichzeitiger Zerstörung bis in die Tiefe der Tablette zu erkennen. Es kommt hier sogar teilweise zu einer Abtragung von der Unterseite der Schmelztablette. Dieses ist damit zu erklären, dass der Laserstrahl die Probe teilweise

ungehindert durchdringt und durch den weißen PTFE-Probenteller reflektiert wird. Hierbei tritt eine starke Erwärmung unter der Schmelztablette und somit eine Abtragung ein. Bei Einsatz eines Polarisationsfilters sind in dieser Probe deutlich Spannungen innerhalb der Schmelztablette erkennbar, die sich bis zu mehreren Millimetern um den Kraterand ausdehnen. Nach EICHLER und EICHLER (1995) werden bei der Ablation gute Kraterformen erhalten, wenn die Wärmeleitfähigkeit der Probe sehr gut ist.

In Abbildung 21 ist die gute Abtragung unter Kraterbildung bei einer Schmelztablette mit NH_4I -Zusatz zu erkennen. Der Laserstrahl hat im oberen Viertel gleichmäßig das Material der Schmelztablette verdampft, ohne dass es außerhalb des Kraters zu einer Beschädigung der Schmelztablette gekommen ist. Berücksichtigt man den Mechanismus der Ablation durch einen IR-Laser, kann davon ausgegangen werden, dass während des gesamten Ablationsvorgangs ein stabiles Plasma auf der Oberfläche der Schmelztablette initiiert werden konnte, was zu dieser gleichmäßigen Abtragung der Boratschmelze führte. Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen konnten bei der Schmelztablette mit NH_4I -Zusatz keinerlei Spannungen nach der Abtragung durch den Laser festgestellt werden.

Zur Erklärung, welche Wirkung die Zugabe von NH_4I auf die Schmelze, hat wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Zunächst wurden drei Testreihen mit Sander Schilfsandstein, Obernkirchener Sandstein und Eichenbühler Buntsandstein mit Hilfe von NH_4I so präpariert, dass innerhalb einer Testreihe die erhaltenen Schmelztabletten von gut über schlecht bis hin zu nicht mehr ablatierbar waren. Diese Proben wurden dann an einem IR-Spektrometer der Firma PERKIN ELMER, Typ UV-VIS, auf ihre Absorptionseigenschaften untersucht. Zunächst wurde der gesamte Wellenlängenbereich von 0 bis 2600 nm untersucht. Ziel dieser Messungen war es, eventuelle Unterschiede im Absorptionsverhalten der unterschiedlichen Schmelzen einer Testreihe zu ermitteln. In einem zweiten Scan (von 1000 bis 1100 nm) sollte der Bereich um die Wellenlänge des IR-Lasers bei 1064 nm genauer untersucht werden. Es konnten in beiden Fällen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen präparierten Schmelztabletten einer Testreihe ermittelt werden. Teilweise wurden minimal höhere Absorptionen bei den verschiedenen Schmelzen festgestellt, wobei diese jedoch nicht mit den Ablationseigenschaften korreliert werden konnten, sondern eher auf unterschiedliche Dicken der Schmelztabletten zurückzuführen waren.

Um durch den Zusatz eventuell entstandene kristalline Strukturen nachzuweisen, wurden die Testreihen mit Hilfe eines $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktometers Typ D 5000 mit einem OED der Firma SIEMENS untersucht. Grundsätzlich sind auf Grund der glasartigen Struktur der

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelze keine Signale bei der Messung an einem Röntgendiffraktometer zu erwarten. WESEDA und SUGIYAMA (2000) konnten jedoch mit einem Diffraktometer an verschiedenen glasartigen Schmelzen unterschiedliche Reflexe nachweisen. Auch HERMS und SAKOWSKI (2000) konnten mittels energiereicherer Synchrotron-Strahlung verschiedene kristalline Strukturen in Gläsern erkennen. Die eigenen untersuchten Schmelzen zeigten jedoch keinerlei signifikante Signale. Eine Bildung von kristallinen Strukturen an der Oberfläche der Schmelztablette, die zu einer Ablation führen könnten, kann jedoch nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden.

Einen Ansatz zur Erklärung der Änderung des Ablationsverhaltens von Schmelzen bei Zugabe von Halogeniden liefern SHATAS *et al.* (1974). Diese Autoren führen die Zerstörung IR-transparenter Materialien (auch als Durchbruch bezeichnet) auf eine durch das elektrische Feld des Laserstrahls bewirkte „Lawinenionisation“ zurück. Bei einem Beschuss der Probe soll es durch das beschleunigende elektrische Feld des Laserstrahls zu ionisierenden Zusammenstößen der ursprünglich freien Ladungsträger (Elektronen) in der Probe kommen. Diese beschleunigten Elektronen werden in die Lage versetzt, weitere Elektronen freizusetzen und gleichzeitig das Leitungsband zu erreichen. Zur Auslösung dieses Prozesses sind nur wenige „lucky Elektronen“ in der Probe nötig (BASS und BARRETT 1972). Die Probe mit angeregten Elektronen ist deutlich besser in der Lage, elektromagnetische Strahlung aufzunehmen, was bei andauerndem Beschuss durch den Laser lawinenförmig immer mehr Ladungsträger generiert. Dieses führt zu einer starken Erhöhung der von der Lichtintensität unabhängigen Absorption, der sog. DRUDE-Absorption. Ab hier wird das bis dahin transparente und IR-durchlässige Material gegenüber der einfallenden Laserstrahlung undurchlässig. Es kommt zum sog. Durchbruch, d.h. zur Ausbildung des Plasmas auf der Oberfläche und somit zu einer Ablation der Probe.

Die Ablation kann nach MILAM *et al.* (1974) in drei Schritte gegliedert werden: Vorionisation, Anwachsen der Ionisation und Absorption. Die hierzu nötigen ersten freien Elektronen können durch Verunreinigungen oder durch Mehrquantenprozesse und Feldemission im Fokusbereich des Laserstrahls initiiert werden. Weitere Arbeiten, in denen der Lawinenprozess für den laserinduzierten Durchbruch als verantwortlich angesehen wird, finden sich bei FRADIN und YABLONOVITCH (1972), LEUNG *et al.* (1975), MANENKOV (1977) sowie SOILEAU *et al.* (1979). GRUZDEVA und GRUZDEV (2000) führen die Induzierung des Plasmas bei transparenten Materialien ebenfalls auf die durch den

IR-Laser hervorgerufene elektromagnetische Schockwelle zurück. Sie benutzten hierzu allerdings einen Laser mit einer Impulsrate im Femtosekunden-Bereich.

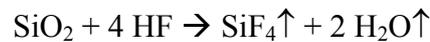
Bemerkenswert ist, dass dieser Prozess übereinstimmend von allen Beobachtern bei Alkalihalogeniden als besonders ausgeprägt bezeichnet wird. Diese können durch Zugabe von Halogeniden in Verbindung mit den verschiedenen Matrices auf der Oberfläche der Boratschmelztabletten in unterschiedlichen Mengen entstehen und somit die Ablationseigenschaften einer Probe entscheidend initiieren und bestimmen (SOUTO *et al.* 1999).

HARAMI *et al.* (2000) gaben zu den Boratschmelztabletten KI und KBr und berichteten bei solchen Schmelztabletten von einer Änderung der Absorptionseigenschaften im UV-Bereich im Vergleich zu Schmelztabletten ohne Zusatz. Sie konnten zusätzliche Absorptionsbanden im UV-Bereich bei 287 und 355 nm messen. Korreliert werden konnte diese Änderung mit der Konzentration von Kaliumoxid in der Schmelze. Durch hochauflösende Röntgenspektroskopie und moleküldynamische Berechnungen konnten in den Schmelzen I_3^- -Ionen nachgewiesen werden. Diese wurden in unterschiedlichen Konzentrationen, je nach Zugabemenge von KI und KBr, gebildet. Es ist möglich, dass diese I_3^- -Ionen entscheidend bei der Änderung der Ablationseigenschaften der Boratschmelztabletten sind, indem sie die ersten zur Ausbildung des Plasmas nötigen freien Elektronen zur Verfügung stellen. Dagegen waren Boratschmelztabletten, die mit NaI-Zusatz präpariert worden waren, nur bedingt ablatierbar. Auch andere Zusätze wie Ammoniumacetat und Ammoniumsulfat waren geeignet, Boratschmelztabletten ablatierbar zu machen. Für diese Salze konnten jedoch in der Literatur keine Hinweise, welche die These der Lawinenionisation stützen könnten, gefunden werden.

3.3.3 Oxidative Nassaufschlüsse von Gesteinsproben

Für Vergleichsanalysen wurden Gesteinsproben mittels eines drucklosen oxidativen Aufschlusses in Lösung gebracht. Der Aufschluss erfolgte in 100 mL-PTFE-Gefäßen mit Deckel. 100 mg Probe wurden in diesen Gefäßen zunächst mit 1 mL HF (30%) versetzt und zwei Tage lang auf 80° C erhitzt. Anschließend wurden 3 mL HNO₃ (65%) hinzugefügt und die Lösung schrittweise innerhalb von 3 Tagen auf 230° C erhitzt. Nach vollständigem Aufschluss wurden diese Lösungen zunächst mit 2 mL H₂O aufgenommen und anschließend vollständig mit H₂O aus den PTFE-Gefäßen in 25 mL-Messkolben überführt. Die kurzfristige Lagerung bis zur Messung erfolgte in 30 mL PP-Gefäßen. Alle verwendeten Säuren der Firma MERCK hatten Suprapur-Qualität. Die Kalibrierung der ICP-AES und der ICP-MS erfolgte durch Multi- bzw. Einelementstandardlösungen der Firma MERCK (Darmstadt).

Da zum Auflösen des Silicatanteils in Gesteinsproben Flusssäure eingesetzt wird, bildet sich Siliciumtetrafluorid und Wasser. Wird jedoch HF im Überschuß zugegeben, kommt es zur Bildung von Hexafluorokieselsäure, aus der mit Ausnahme von Verbindungen des Bariums und der Alkalimetalle wasserlösliche Hexafluorosilicate gebildet werden:



Da SiF_4 leichtflüchtig ist und auch aus den abgedeckten PTFE-Gefäßen zusammen mit dem Wasserdampf entweicht, ist eine exakte Bestimmung des silicatischen Anteils bei dieser Aufschlussvariante nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde Silicium in den Lösungen nicht vermessen und eine Bilanzierung der Oxide durch Aufsummierung wurde nicht durchgeführt. Im Falle des Obernkirchener Sandsteins werden aufgrund des hohen silicatischen Anteils dieses Gesteins dann beispielsweise nur ca. 5% der Oxide erfasst. Durch Auflösung der Boratschmelztabletten in HNO_3 können jedoch alle Elemente inkl. Silicium mit der ICP-MS bzw. der ICP-AES bestimmt werden.

3.4 Feststoffstandards für die Kalibrierung von der RFA, der LA-ICP-MS und der LA-ICP-AES

3.4.1 Standards für die RFA

Eine Vorgehensweise bei der Kalibrierung der RFA ist die Erstellung einer Kalibrierfunktion mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM). Dies sind Substanzen, deren Elementgehalte in Ringversuchen ermittelt und durch statistisch abgesicherte Verfahren attestiert worden sind. Diese käuflich zu erwerbenden ZRM sind mit einem Analysezeugnis ausgestattet, in dem die zertifizierten Gehalte aufgeführt werden. Besondere Ansprüche werden bei den ZRM auch bezüglich der Homogenität gestellt, wobei örtliche Konzentrationsunterschiede in den Gesteinsproben im Verhältnis zur Probeneinwaage so klein wie möglich gehalten werden müssen (COLOMBO und ROSSI 1978). Aus diesem Grunde sind Referenzmaterialien meistens auf Korngrößen $< 40 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Bei den meisten geologischen ZRM ist eine Mindestentnahme von 100 mg zur Einhaltung der zertifizierter Werte vorgeschrieben. Die Herstellung von ZRM wird inzwischen weltweit durchgeführt, so dass unter Verwendung einer genügen großen Anzahl unterschiedlicher zertifizierten Materialien verschiedener Hersteller eine Kalibration auch international anerkannt wird (OCHANDIO-CARDO und SAGRADO 1998). Aus diesem Grunde erfolgte die Kalibrierung

des X-LAB-Gerätes der Firma SPECTRO von SPECTRO aus KLEVE unter Einsatz des Fundamentalparametermodells anhand von einer großen Zahl von Standardreferenzmaterialien.

Die in dieser Arbeit erstellte Kalibration konnte mit 64 verschiedenen geologischen Standardreferenzmaterialien von internationalen Herstellern durchgeführt werden. Eine Tabelle mit Angaben über Bezeichnung, Hersteller, Ursprungsland und Matrix dieser Standardreferenzmaterialien findet sich im Anhang T3. Für die Herstellung der Standards wurden von jedem Referenzmaterial jeweils 500 mg eingesetzt.

Erweiterung der Kalibrierung durch synthetische Standards

Um die Kalibrierung an die in den vorderen Gesteinsscheiben eines exponierten Bohrkerns auftretenden, zum Teil extremen Salzmatrizes anzupassen, ist es erforderlich, diese Kalibrierung mit synthetischen Standards zu erweitern. Im vorderen Bereich eines Bohrkerns treten neben CaSO_4 - und MgSO_4 - auch starke NaCl -Anreicherungen auf. In Extremfällen kann der Anteil dieser Salze bis zu 90% der Probe ausmachen (STEIGER *et al.* 1993). ZRM mit solch ungewöhnlichen Elementzusammensetzungen sind nicht zu erwerben. Aus diesem Grund wurden 20 synthetische Standards mit Einelementsalzen hergestellt, die dann zusammen mit den ZRM für die Kalibration verwendet wurden. Die Herstellung dieser synthetischen Standards erfolgte mit den Salzen MgSO_4 , NaCl und CaSO_4 der Reinheit p.a. bzw. Suprapur. Die Salze wurden in unterschiedlichen Mengen eingewogen und mit Quarzsand der Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ auf 500 mg aufgefüllt. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tab. 11 : Einwaagen zur Herstellung der synthetischen Standards. Alle Werte in mg.

	Probe: 1	Probe: 2	Probe: 3	Probe: 4	Probe: 5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$:	500	400	300	200	100
Quarz:	-	100	200	300	400
NaCl :	500	400	300	200	100
Quarz:	-	100	200	300	400
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:	500	400	300	200	100
Quarz:	-	100	200	300	400

Bei diesen Proben wurden nur die Mischungen mit NaCl getrocknet. Das Kristallwasser der Mischungen mit CaSO_4 und MgSO_4 wurde nicht durch Trocknen entfernt, sondern bei der Berechnung der Elementgehalte einbezogen. Die Elementgehalte dieser Salze wurden

zusätzlich nasschemisch überprüft. Der Quarzsand diente bei diesen Proben zur Simulation einer geologischen Matrix.

Da für einige Elemente in den zur Verfügung stehenden ZRM nicht genügend zertifizierte Werte für eine Kalibration zur Verfügung standen, wurden insgesamt 30 synthetische Standards mit Ein- und Multielementstandardlösungen angefertigt und die Gerätekalibrierung mit diesen synthetischen Standards erweitert. Ein weiterer Grund für die Präparation synthetischer Standards mit Hilfe von Standardlösungen lag in dem Bedarf an Gesteinsstandards mit hohem Strontium-Gehalt, die nicht käuflich zu erwerben waren, und welche für die in Kapitel 7 beschriebenen Kationenaustauschexperimente an Naturwerksteinen benötigt wurden.

Die synthetischen Standards zur Erweiterung der Kalibration der RFA wurden mit Hilfe von Ein- oder Multielementstandardlösungen der Firma MERCK (Darmstadt) hergestellt. Hierzu wurden zunächst 500 mg Quarzsand p.a. mit 3 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ der Firma BREITLÄNDER Typ SPECFLUX gemischt und anschließend mit unterschiedlichen Mengen Element-Standardlösung versetzt. Die Proben wurden dann im Trockenschrank bei 80°C 12 Stunden getrocknet. Eine erneute Homogenisierung erfolgte durch Aufmahlen der Probe in einem Achatmörser und 30 min. Mischen in einem Überkopfschüttler. Der Quarzsand diente auch hier zur Simulation einer Gesteinsmatrix. Zu beachten ist, dass eine Quarz/ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Mischung von insgesamt 3.5 g pro Zugabe nur ca. 2 mL Lösung aufnehmen kann. Bei größeren Mengen an Lösung besteht die Gefahr, dass beim Trocknen der Probe beachtliche Mengen der zugesetzten Element-Standardlösung an der Gefäßwand eintrocknen und nicht in die Schmelzmischung gelangen. Verhindert werden kann dies, indem mehrmals hintereinander max. 2 mL der Standardlösung aufpipetiert werden und zwischendurch immer ein Trocknungsvorgang erfolgt. Für die Einelementstandardlösungen betragen die Zugaben 0.25, 0.5, 1, 2, 3 und 4 mL. Bei Einwaagen von 500 mg Probe und einer Konzentration der Standardlösung von 1000 mg/L entsprechen diese Zugaben Element-Gehalten von 500 bis 8000 mg/kg in einer Gesteinsprobe.

3.4.2 Standards für die LA-ICP-MS und die LA-ICP-AES

Auch für die Kalibrierung und Überprüfung der LA-ICP-Methoden wurde eine Mischung aus ZRM und synthetischen Standards verwendet. Für die Herstellung der synthetischen Standards wurde zunächst aus Al_2O_3 , SiO_2 , und CaCO_3 im Mischungsverhältnis 1:30:600 eine Kalksteinmatrix simuliert. Diese pulverförmige Matrixmischung wurde in unterschiedlichen

Mengen eingewogen und mit SiO₂ auf insgesamt 500 mg aufgefüllt. Zu diesen Matrixmischungen wurden dann Neben- und Spurenelemente in Form einer Multielementstandardlösung in ebenfalls unterschiedlichen Mengen aufpipettiert. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tab. 12: Metallkonzentrationen in der Multielementstandardlösung.

Element	Konzentration [mg/L]
Fe	2500
Mg	1000
Ti	150
Ba	120
Sr	100
Mn	50
Zn	40
Cr,V	20
Pb	15
Cu	10
Ni,Co	5

Die Standardlösung wurde je nach Menge schrittweise zu der Matrixmischung gegeben. Nach jeder Zugabe wurde die Mischung bei 80 °C getrocknet und anschließend, falls erforderlich, weitere Standardlösung hinzu addiert. Die getrockneten Proben wurden dann durch erneutes Aufmahlen homogenisiert. Als Nullprobe kam eine aus 3.5 g Lithiumtetraborat bestehende Schmelztablette zum Einsatz. Tabelle 13 zeigt die verwendeten Mischungsverhältnisse der synthetischen Standards.

Tab. 13: Mischungsverhältnisse in den synthetischen Gesteinsstandards.

Matrixmischung [mg]	Std.Lösung [mL]	SiO ₂ [mg]	Li ₂ B ₄ O ₇ [mg]	Int. Std. In (1g/L) [mL]	Int. Std. Y (1g/L) [mL]
0	0	500	3000	0.1	0.6
2.5	0.05	497.5	3000	0.1	0.6
5	0.1	495	3000	0.1	0.6
15	0.5	485	3000	0.1	0.6
50	1	450	3000	0.1	0.6
100	5	400	3000	0.1	0.6
500	10	0	3000	0.1	0.6

Die zur Überprüfung des Verfahrens verwendeten zertifizierten Referenzmaterialien sowie eine Beschreibung der Matrix ist in Tabelle 14 aufgeführt. Eine genauere Beschreibung dieser ZRM ist in den Tabellen T2 und T3 im Anhang zu finden. Allen Proben, den Standardreferenzmaterialien und den künstlichen Standards, wurden zur internen Standardisierung

100 μL Indium (für die ICP-MS) und 600 μL Yttrium (für die ICP-AES) zugefügt. Diese Lösungen hatten die Konzentration 1 g/L. Anschließend wurden die Mischungen in einem Achatmörser aufgemahlen und in einem Überkopfschüttler homogenisiert. Nach Zugabe von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ erfolgte der 8 min. dauernde Schmelzaufschluss unter Anwendung des in Abschnitt 3.5 beschriebenen Verfahrens.

Tab. 14: Bezeichnung und Kurzbeschreibung der eingesetzten ZRM.

Bezeichnung des Standards	Beschreibung der Matrix
SRM CRM 141	kalkhaltiger Sandboden
SRM CRM 142	leichter Sandboden
SRM NBS 99a	Natriumfeldspat
SRM NBS 120c	Phosphatgestein
SRM BCR 32	Phosphatgestein
SRM NBS 1646	Sediment aus Flussmündung

3.4.3 Probenvorbereitung für die der Bestimmung der Seltenen Erdmetalle mit der LA-ICP-MS

Auf Grund der geringen Zahl verfügbarer Referenzmaterialien für die Selten Erdmetalle (SE) musste auch in diesem Fall die Kalibration mit synthetischen Standards erweitert werden. Da in den ZRM die leichteren SE meist häufiger zertifiziert werden als die schwereren, liegen bei der Kalibrierung in Kapitel 5.2 eine unterschiedliche Anzahl von zertifizierten Referenzmaterialien und synthetischen Standards vor. Die verwendeten ZRM sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tab. 15: Für die Kalibrierung der Seltenen Erdmetalle eingesetzte zertifizierte Referenzmaterialien.

Bezeichnung	Hersteller	Beschreibung	Matrix
ACE	ASMR	Granit	SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3
GM	ANRT	Granit	SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3
GS-N	ANRT	Granit	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O
LKSD-2	CANMET	Seesediment	SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O
MESS-1	NCR	Meeressediment	SiO_2 , Al_2O_3 , C, Na_2O
SL-1	IAEA	Seesediment	SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO
2704	NBS	Flusssediment	SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO
BLANK	BREITLÄNDER	Lithiumtetraborat	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

In Tabelle 16 werden die Zusammensetzungen der für die Kalibrationserweiterung eingesetzten synthetischen Standards aufgezeigt. Die eingesetzten Standardlösungen hatten eine Konzentration von 1 g/L.

Tab. 16: Zusammensetzung der für die Bestimmung der Seltenen Erdmetalle hergestellten sechs synthetischen Standards.

	SiO ₂ [g]	Li ₂ B ₄ O ₇ [g]	Std.-Lösung (SE) [mL]	Int.-Standard (In) [mL]
SE-1	0.5008	3.0030	0.0005	0.100
SE-2	0.5013	3.0027	0.005	0.100
SE-3	0.5003	3.0026	0.025	0.100
SE-4	0.5015	3.0391	0.05	0.100
SE-5	0.5002	3.0062	0.16	0.100
Blank	0.5013	3.0143	0	0.100

Die Einelementstandardlösungen der Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb und Lu wurden nacheinander in fünf unterschiedlichen Mengen auf die Mischung von SiO₂ und Schmelzmittel pipettiert und anschließend getrocknet. Die Elemente Promethium, Erbium und Thulium wurden auf Grund ihrer sehr geringen natürlichen Häufigkeit nicht kalibriert. Eine Homogenisierung erfolgte durch nachfolgendes Aufmahlen der getrockneten Probe in einem Achatmörser. Die homogenisierten Proben wurden aufgeschmolzen und für die Laserablation präpariert.

4 Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinsmaterial

Die Versuche zur Optimierung eines Verfahrens zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Gesteinen wurden mit bruchfrischen Gesteinsproben aus Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlersteiner Grünsandstein durchgeführt. Die Homogenisierung der Proben erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben.

4.1 Konzentrationsabhängige Elutionen

In einigen Versuchsreihen sollte die Mobilität der einzelnen Kationen sowie der Gesamtkationenaustausch an verschiedenen Gesteinsproben gegenüber den unterschiedlich konzentrierten Austauscherlösungen untersucht und bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität in Abhängigkeit von der Konzentration der Austauscherlösung wurden Salzlösungen von 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125, 0.00625, 0.003125, 0.001 und 0.0005 mol/L in H₂O-bidest hergestellt. Die Salze von der Firma MERCK hatten bei BaCl₂ und NaCl die Suprapur-Reinheit, bei NH₄Ac, NH₄Cl, und SrCl₂ p.a.-Qualität. Jeweils 500 mg Gesteinsmehl wurden mit 25 mL der oben genannten, verschieden konzentrierten Salzlösungen Lösungen eluiert (vgl. Kap. 3.3).

Für jede Konzentration der Eluatlösung wurden drei Parallelmessungen durchgeführt, aus denen durch Mittelwertbildung das Ergebnis berechnet wurde. Dieser Wert wurde um einen vierten Messwert, der sich durch Elution einer Probe mit bidest. Wasser ergab, und dem Blindwert der Austauscherlösung für das jeweilige Kation korrigiert. In allen erhaltenen Eluaten wurden die Konzentrationen an Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Strontium bestimmt (vgl. Kap. 5.6). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden im Folgenden für die unterschiedlichen Gesteine diskutiert, da hierdurch die Unterschiede des Austauschverhaltens der verschiedenartigen Gesteine durch die unterschiedlichen Elutionslösungen besser verdeutlicht werden können. Zur besseren Darstellung der unteren Konzentrationsbereiche sind in den Abbildungen die gemessenen Mengen an austauschbaren Kationen gegen die Wurzel der Salzkonzentrationen der Austauscherlösungen aufgetragen.

pH-Werte der verwendeten Austauscherlösungen

Zur genauen Einschätzung der Kationenaustauschkapazitäten muss zu Beginn dieser Versuchsreihe von jeder Konzentration der verschiedenen Austauscherlösungen der pH-Wert

ermittelt werden. Grund hierfür ist, dass saure Lösungen das Gestein anlösen können. Aber auch ein eventueller Austausch von H^+ -Ionen kann durch diese Messung abgeschätzt werden. Beides würde eventuell Kationen in Lösung bringen, die nicht durch den eigentlichen Austausch der Salzkationen freigesetzt werden, was zu einer erhöhten und falschen Einschätzung der Kationenaustauschkapazität der einzelnen Gesteine führen würde.

In Abbildung 22 ist das Ergebnis dieser pH-Messungen für die verschiedenen Austauscherlösungen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass fast alle Lösungen im neutralen bis sehr schwach sauren pH-Bereich von sechs bis sieben liegen. Erwartungsgemäß zeigt die NH_4Cl -Lösung einen leicht sauren pH-Wert um fünf. Sollten beim Einsatz dieser Austauscherlösung Auflösungs Vorgänge auftreten, so wird dieses im direkten Vergleich mit der NH_4Ac -Lösung durch erhöhte Freisetzung an Kationen erkennbar, da das austauschende Kation in beiden Fällen das NH_4^+ -Kation ist.

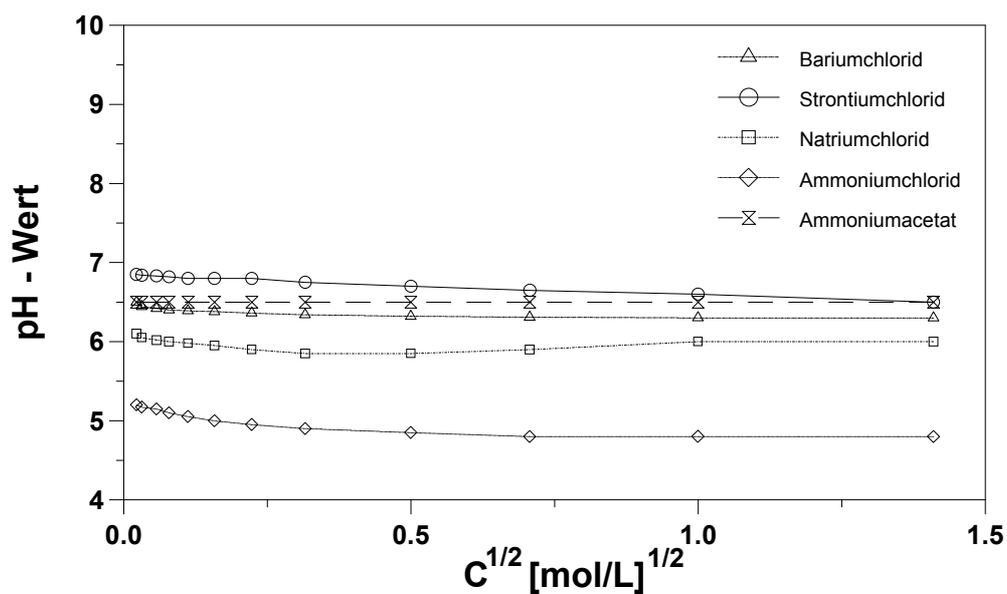


Abb. 22: pH-Werte der fünf verschiedenen Austauscherlösungen bei den unterschiedlichen Konzentrationen.

Obernkirchener Sandstein

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse des Kationenaustausches durch die verschiedenen Austauscherlösungen für den Obernkirchener Sandstein grafisch dargestellt. Dieser zeigt insgesamt einen geringen Kationentausch.

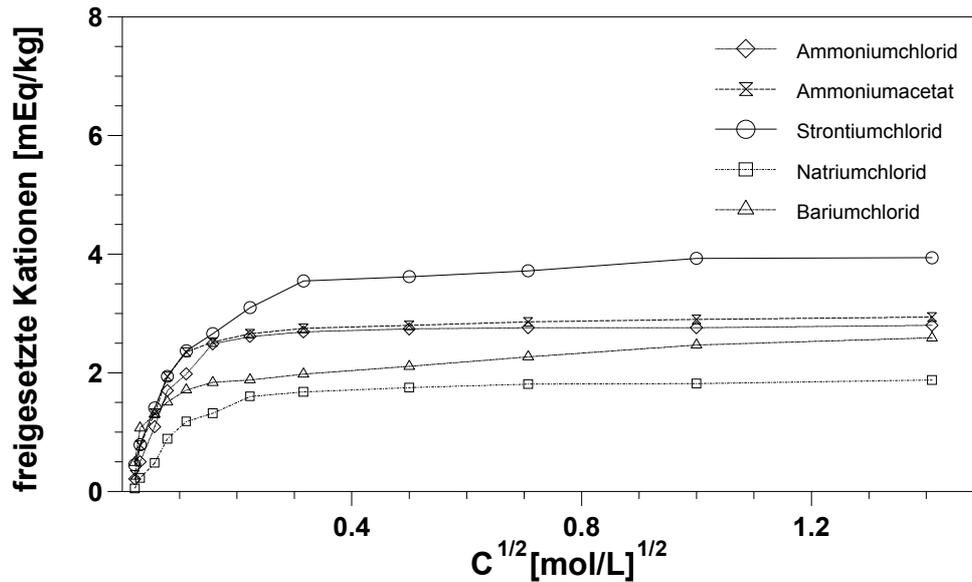


Abb. 23: Aus Obernkirchener Sandstein insgesamt freigesetzte Menge an Kationen durch Austauscherlösungen unterschiedlicher Konzentration C .

Maximal können durch eine 2 mol/L- SrCl_2 -Lösung 3.6 mEq/kg an Kationen freigesetzt werden. Die meisten Kurvenverläufe der freigesetzten Kationen durch die unterschiedlichen Austauscherlösungen steigen zunächst stark an und setzen sich spätestens ab einer Konzentration von 0.5 mol/L plateauartig fort. Davon abweichend verhalten sich nur die BaCl_2 - und die NaCl -Austauscherlösungen. Diese erreichen ihr Maximum an Freisetzung erst ab Konzentrationen von 1 mol/L. Deutliche Unterschiede sind auch in der maximal freigesetzten Menge an Kationen durch die verschiedenen Austauscherlösungen zu erkennen. Durch Ammoniumacetat und Ammoniumchlorid wird eine Freisetzung von ca. 3.1 mEq/kg erreicht. Dieses entspricht 90% bezogen auf die SrCl_2 -Lösung. Die BaCl_2 -Lösung erreicht nur 66% der Freisetzung der SrCl_2 -Lösung, was 2.4 mEq/kg entspricht. Der geringste Austausch ist bei Einsatz von NaCl -Lösung zu erkennen. Hierbei werden maximal 50% der Kationen in Bezug auf die SrCl_2 -Lösung oder 1.7 mEq/kg freigesetzt.

Betrachtet man die Verhältnisse der freigesetzten Kationen bei den unterschiedlichen Austauscherlösungen zueinander, so fällt auf, dass es hier weitere Unterschiede gibt. Tabelle 17 verdeutlicht dieses.

Tab. 17: Vergleich der durch verschiedene Austauscherlösungen in Konzentrationen von 0.25 und 2 mol/L aus dem Obernkirchener Sandstein freigesetzten Mengen an Kationen in mEq/kg.

C [mol/L]	SrCl ₂		BaCl ₂		NH ₄ Ac		NH ₄ Cl		NaCl	
	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2
Natrium	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	-	-
Kalium	0.3	0.3	0.3	0.4	0.6	0.7	0.6	0.6	0.2	0.2
Magnesium	0.9	0.9	0.9	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5
Calcium	2.1	2.2	1.1	1.1	2.0	2.1	2.0	2.1	1.0	1.0
Summe	3.5	3.6	2.3	2.4	2.9	3.1	2.9	3.0	1.6	1.7

Vergleicht man beispielsweise eine 0.25 mol/L BaCl₂- mit einer gleichkonzentrierten NH₄Cl-Austauscherlösung, so werden in dem ersten Fall 0.4 mEq/kg Kalium, 0.9 mEq/kg Magnesium und 0.9 mEq/kg Calcium mobilisiert. Demgegenüber werden durch eine gleichkonzentrierte NH₄Cl-Lösung 0.6 mEq/kg Kalium, 0.3 mEq/kg Magnesium und 2.0 mEq/kg Calcium freigesetzt. Verschiedenartige Austauscherlösungen mobilisieren die gemessenen Kationen also in unterschiedlichem Maße. Besonders bei den BaCl₂- und SrCl₂-Austauscherlösungen zeigt sich eine gestiegene Selektivität in der Freisetzung von Mg-Kationen. Der Vergleich der Freisetzung durch die NH₄Ac- und NH₄Cl-Lösung zeigt, dass der niedrigere pH-Wert der NH₄Cl-Lösung keine Auswirkungen auf den Kationenaustausch hat.

Eichenbühler Buntsandstein

In Abbildung 24 ist die Gesamtmenge der freigesetzten Kationen durch unterschiedlich konzentrierte Austauscherlösungen für den Eichenbühler Buntsandstein grafisch dargestellt. Dieser zeigt im Vergleich zu dem zuvor besprochenen Obernkirchener Sandstein bei allen Austauscherlösungen insgesamt eine deutlich erhöhte Freisetzung an Kationen. Bei diesem Gestein wird ebenfalls durch eine 2 mol/L-SrCl₂-Lösung die größte Menge an Kationen freigesetzt. Es werden ca. 27 mEq/kg erreicht, wobei bemerkenswert ist, dass dieser Wert schon bei SrCl₂-Konzentrationen ab 0.1 mol/L der Austauscherlösung zu 97% erzielt werden konnte. Die BaCl₂-Lösung erzeugt bei einer Konzentration von 2 mol/L mit 25 mEq/kg fast den Maximalwert der SrCl₂-Lösung. Bei Einsatz von Konzentrationen unter 1 mol/L wird dieser Wert jedoch nicht erreicht.

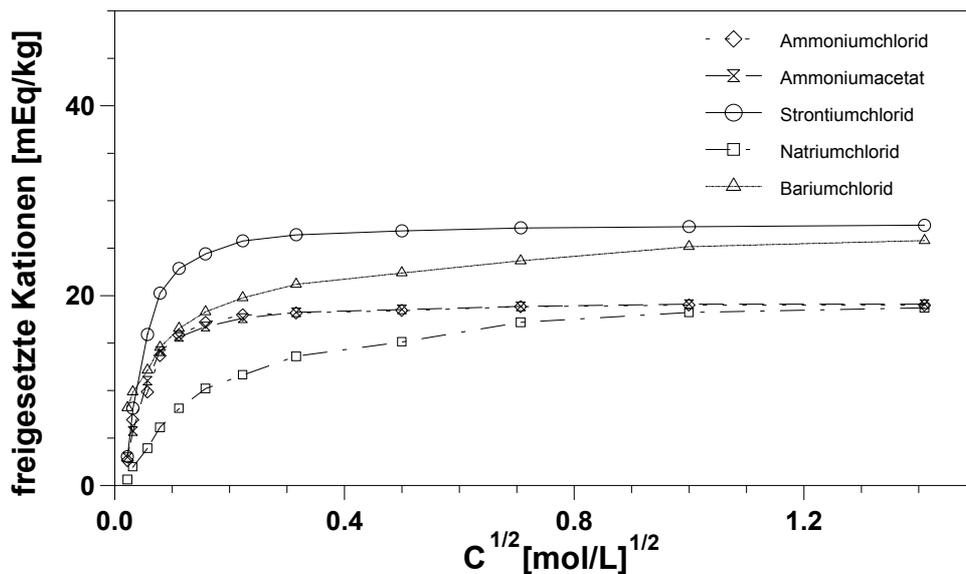


Abb. 24: Aus Eichenbühler Buntsandstein insgesamt freigesetzte Menge an Kationen durch Austauscherlösungen unterschiedlicher Konzentration.

Die beiden Ammoniumlösungen erreichen ab Konzentrationen von 0.25 mol/L die maximale Kationen-Freisetzung von ca. 19 mEq/kg. Auffällig ist, dass die NH_4Cl - und NH_4Ac -Lösungen bei allen Konzentrationen trotz unterschiedlicher pH-Werte nahezu identische Ergebnisse zeigen. Dieses ist wiederum ein Indiz dafür, dass die Freisetzungen der Kationen ausnahmslos auf einem Kationenaustausch beruhen. Auch in diesem Fall ist die NaCl -Lösung die am schlechtesten austauschende Lösung. Selbst bei hohen Konzentrationen von 2 mol/L kann nur eine Kationenfreisetzung in Höhe von 16 mEq/kg gemessen werden, wobei diese Austauscherlösung ebenso wie BaCl_2 bei niedrigen Konzentrationen einen deutlich geringeren Kationenaustausch bewirken.

Auch der Eichenbühler Buntsandstein zeigt Unterschiede in der Mobilität der verschiedenen Kationen bei Einsatz der unterschiedlichen Austauscherlösungen. Zur Verdeutlichung dieser Aussage werden in Tabelle 18 die freigesetzten Mengen an Kationen für die verschiedenen Austauscherlösungen bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen angegeben.

Tab. 18: Vergleich der durch verschiedene Austauscherlösungen mit Konzentrationen von 0.25 und 2 mol/L aus dem Eichenbühler Buntsandstein freigesetzten Mengen an Kationen in mEq/kg.

C [mol/L]	SrCl ₂		BaCl ₂		NH ₄ Ac		NH ₄ Cl		NaCl	
	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2
Natrium	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	<NG	<NG
Kalium	5.7	5.7	3.7	6.6	3.3	3.3	3.3	3.3	3.1	4.5
Magnesium	8.2	8.2	5.1	5.3	6.3	6.5	6.2	6.4	3.0	3.1
Calcium	12.9	13.3	13.4	13.7	9.2	9.4	8.8	9.1	7.1	8.4
Summe	26.9	27.3	22.3	25.7	19.0	19.4	18.4	19.0	13.2	16.0

Beim Eichenbühler Buntsandstein konnte eine, wenn auch geringe Menge austauschbares Natrium gemessen werden. Auffällig ist, dass die eingesetzte SrCl₂-Lösung schon in geringen Konzentrationen sehr gut Magnesium und Kalium mobilisiert und sich hierdurch der insgesamt hohe Kationentausch gegenüber den anderen gleichkonzentrierten Austauscherlösungen erklären lässt. Die NH₄Ac- und NH₄Cl-Lösungen zeigen wie die SrCl₂-Lösung schon ab Konzentrationen von 0.25 mol/L die maximale Kationenfreisetzung am Eichenbühler Buntsandstein.

Sander Schilfsandstein

In Abbildung 25 ist die Gesamtmenge der freigesetzten Kationen gegen die unterschiedlich konzentrierten Austauscherlösungen für den Sander Schilfsandstein grafisch dargestellt. Dieser zeigt gegenüber dem Eichenbühler Buntsandstein eine Erhöhung der Kationenaustauschkapazität um nahezu 100%. Die höchste Austauschkapazität wird wiederum mit einer SrCl₂-Lösung gefunden und wird bereits ab 0.25 mol/L nahezu vollständig erreicht. Bei Einsatz einer BaCl₂-Austauscherlösung der Konzentration 2 mol/L ist eine Kationenfreisetzung von maximal ca. 94% des mit SrCl₂ erhaltenen Wertes erzielbar. Unterhalb dieser Konzentration fällt bei Verwendung von BaCl₂ die Freisetzung an Kationen ab, so dass bei einer Konzentration von 0.25 mol/L nur noch 82% der maximalen Kationenaustauschkapazität erreicht werden. Auch bei diesem Gestein verhalten sich die unterschiedlichen Ammoniumsalz-Lösungen nahezu gleich. Sie setzen beide ab einer Konzentration von 0.25 mol/L ca. 34 mEq/kg an Kationen frei. Dieses entspricht 63% der maximalen Freisetzung durch die SrCl₂-Lösung. Durch die NaCl-Lösung in einer Konzentration von 2 mol/L wird ebenfalls eine Freisetzung von 34 mEq/kg erreicht. Unterhalb dieser Konzentration fällt der Kurvenverlauf jedoch deutlich ab.

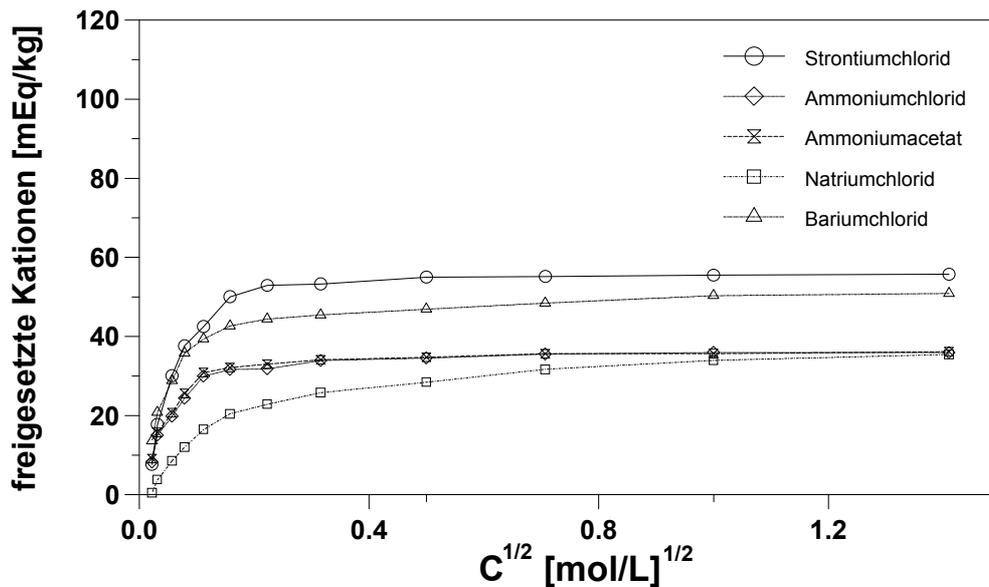


Abb. 25: Aus Sander Schilfsandstein insgesamt freigesetzte Menge an Kationen durch Austauscherlösungen unterschiedlicher Konzentration.

In Tabelle 19 sind die von den verschiedenen Austauscherlösungen freigesetzten Mengen an unterschiedlichen Kationen aufgeführt. Betrachtet man die Mengenverhältnisse der unterschiedlichen Kationen durch verschiedenartige Austauscherlösungen, so lassen sich auch hier Unterschiede feststellen. Interessant ist ein direkter Vergleich zwischen der SrCl_2 - und der BaCl_2 -Lösung bei einer Konzentration von 0.25 mol/L. Beide Lösungen setzen nahezu gleich viel Natrium und Kalium frei, während es bei den Elementen Magnesium und Calcium nicht nur in der Menge der freigesetzten Kationen, sondern auch in den Verhältnissen untereinander deutliche Unterschiede gibt. Die SrCl_2 -Lösung setzt deutlich mehr Calcium, aber weniger Magnesium als die BaCl_2 -Lösung frei. Das Mg/Ca-Verhältnis beträgt im Falle der SrCl_2 -Lösung ca. 1:4, während es bei der BaCl_2 -Lösung ca. 1:2 ist. Die NH_4Ac - und die NH_4Cl -Lösungen mobilisieren die verschiedenen Kationen im gleichen Maße wie in allen bisherigen Fällen. Auffällig ist, dass der Anteil an Kalium von der insgesamt freigesetzten Menge an Kationen bei der 2 mol/L-NaCl-Lösung über 15% beträgt. Dieser Wert wird nur annähernd mit 12% von der BaCl_2 -Lösung erreicht, während bei allen anderen eingesetzten Lösungen prozentual nur ca. 5-8% Kalium mobilisiert werden.

Tab. 19: Vergleich der durch verschiedene Austauscherlösungen in Konzentrationen von 0.25 und 2 mol/L aus dem Sander Schilfsandstein freigesetzten Mengen an Kationen in mEq/kg.

C [mol/L]	SrCl ₂		BaCl ₂		NH ₄ Ac		NH ₄ Cl		NaCl	
	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2
Natrium	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
Kalium	3.8	3.8	3.6	6.2	1.7	1.7	2.0	2.0	2.8	5.6
Magnesium	10.2	10.3	15.0	15.1	8.0	8.2	8.0	8.2	5.0	5.2
Calcium	39.0	39.4	28.0	28.3	26.1	27.2	26.0	27.0	21.0	24.2
Summe	53.2	53.8	46.7	50.1	37.0	37.3	36.2	37.4	28.8	35.0

Ihrlersteiner Grünsandstein

Die Ergebnisse der Elutionen mit den verschiedenen Salzlösungen sind für den Ihrlersteiner Grünsandstein in Abbildung 26 dargestellt. Betrachtet man die Kurvenverläufe, so fallen sofort die extrem großen Mengen an freigesetzten Kationen im Vergleich zu den zuvor untersuchten Gesteinen auf. Gleichzeitig laufen die meisten Kurven nicht plateauförmig aus, sondern steigen zu höheren Konzentrationen weiter an.

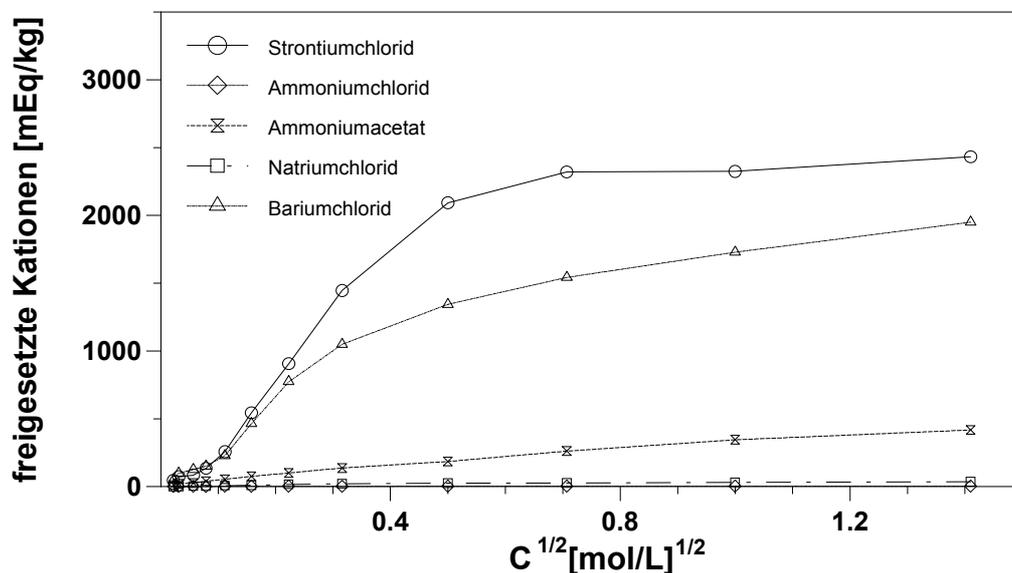


Abb. 26: Aus Ihrlersteiner Grünsandstein insgesamt freigesetzte Menge an Kationen durch Austauscherlösungen unterschiedlicher Konzentration.

Nur bei der SrCl₂-Lösung scheint ein Grenzwert erreicht zu werden. Bei den hier vorliegenden hohen Konzentrationen an gelösten Kationen ist dieser Kurvenverlauf jedoch

auf eine Sättigung der Austauscherlösungen an gelösten Salzen zurückzuführen und nicht auf einen Kationentausch. Eine mögliche Erklärung für die hohen Freisetzungen von Calcium-Ionen insbesondere bei den Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Lösungen ist die Bildung von schwerlöslichen Carbonaten dieser Kationen durch den Calcit des Grünsandsteins. Hierbei fallen auf Grund des hohen Überschusses an Sr^{2+} sowohl SrCO_3 als auch BaCO_3 aus den Lösungen aus, wobei Ca^{2+} in der Lösung verbleibt. Da das Carbonat aus dem Gleichgewicht entfernt wird, kommt es zu einer weiteren Lösung des CaCO_3 . Diese Freisetzung von Ca^{2+} tritt im Falle der NaCl-Lösung auf Grund der relativ guten Löslichkeit von Na_2CO_3 nicht auf.

In Tabelle 20 sind die durch die verschiedenen Austauscherlösungen freigesetzten Kationen aufgeführt. Deutlich zu sehen ist hierbei, dass die hohe Gesamtfreisetzungen fast ausschließlich aus Calcium-Ionen bestehen. Alle anderen Kationen werden nur in relativ geringen Konzentrationen mobilisiert.

Tab. 20: Vergleich der durch verschiedene Austauscherlösungen in Konzentrationen von 0.25 und 2 mol/L aus dem Ihrlinger Grünsandstein freigesetzten Mengen an Kationen in mEq/kg.

C [mol/L]	SrCl_2		BaCl_2		NH_4Ac		NH_4Cl		NaCl	
	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2	0.25	2
Natrium	2.5	10.3	1.6	9.2	0.2	0.3	0.2	0.4	-	-
Kalium	1.7	2.8	1.6	2.4	0.4	0.4	0.4	1.0	0.3	0.7
Magnesium	6.2	9.7	8.0	14.1	2.0	2.6	2.0	2.4	1.4	1.8
Calcium	2100	2400	1200	1610	200	400	200	300	30.0	50.0
Summe	2110	2429	1211	1635	202	403	205	305	33	53

Alle weiteren Versuchsreihen wurden mit einer 0.25 mol/L- SrCl_2 -Lösung durchgeführt, da diese Lösung sich schon bei geringen Konzentrationen als sehr guter Austauscher für die aufgeführten Kationen erwiesen hat.

4.2 Kationenaustauschkapazitäten bei unterschiedlichen Einwaagen

Da nicht immer 500 mg Probenmaterial zur Verfügung stehen, muss sichergestellt sein, ob auch die Kationenaustauschkapazität mit geringeren Probenmengen exakt bestimmt werden kann. Darüber hinaus sollte überprüft werden, inwieweit auch bei größeren Einwaagen und gleichbleibendem Elutionsvolumen eine Bestimmung der KAK möglich ist. Aus diesem Grunde mussten weitere Experimente durchgeführt werden. Für diese Versuchsreihe wurden von jedem Gestein je vier mal 100, 200, 300, 400, 500, 1000 und 2000 mg in ein 30 mL-PP-

Röhrchen eingewogen. Drei dieser Proben wurden dann mit je 25 mL einer 0.25 mol/L-SrCl₂-Lösung versetzt. Die vierte Probe wurde zur Ermittlung des Blindwertes mit 25 mL H₂O eluiert. Die KAK ergab sich dann als Mittelwert der drei Parallelbestimmungen mit SrCl₂ nach Abzug des Blindwertes der SrCl₂-Lösung sowie der wasserlöslichen Anteile. Die Parallelbestimmungen zeigten gute bis sehr gute Übereinstimmungen, was sich in Standardabweichungen unter 5% widerspiegelte. In den Abbildungen 27 bis 30 sind die Ergebnisse dieser Messungen grafisch dargestellt.

Die Ergebnisse für den Obernkirchener Sandstein werden in Abb. 27 vorgestellt.

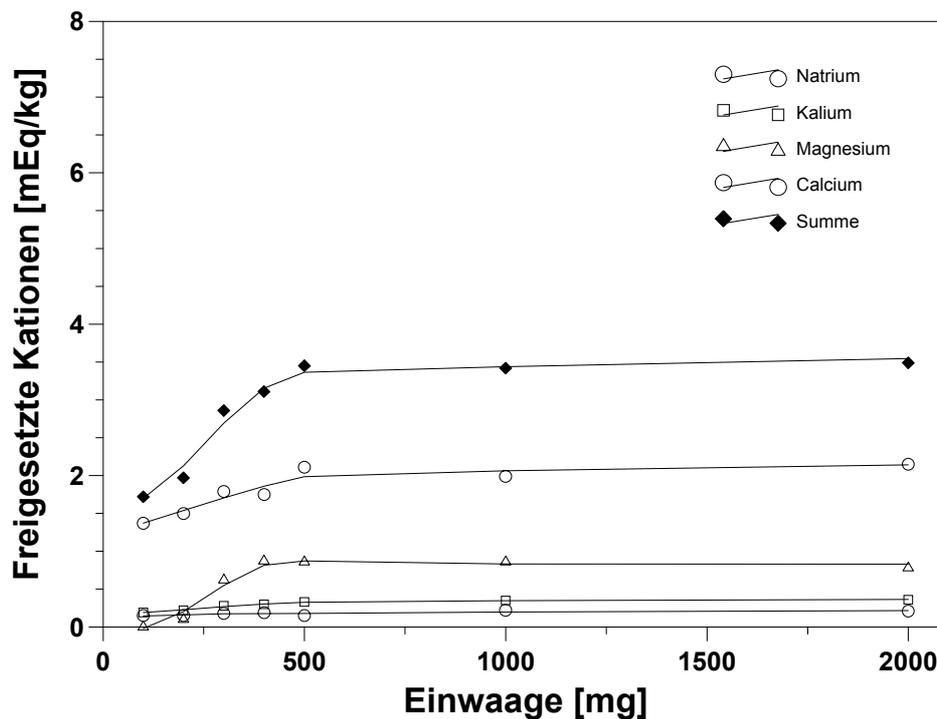


Abb. 27: Kationenaustauschkapazitäten für unterschiedliche Einwaagen an Obernkirchener Sandstein.

Es ist deutlich zu erkennen, dass erst bei Einwaagen ab ca. 400-500 mg konstante Kationenaustauschkapazitäten gefunden werden. Für die unterhalb dieser Einwaagen abnehmenden KAK sind analytische Probleme verantwortlich. Auf Grund der insgesamt geringen Austauschkapazitäten des Obernkirchener Sandsteins sind die Konzentrationen der verschiedenen Kationen bei geringer Einwaage so klein, dass die nicht zu vernachlässigenden Blindwerte der SrCl₂-Elutionslösung zunehmend problematisch werden. Die systematisch zu niedrigen Austauschkapazitäten sind vermutlich Ergebnis einer fehlerhaften Blindwertkorrektur. Die Messungen sowohl der Blindlösung als auch der Elutionslösungen mit der Flammen-Atomspektrometrie (vgl. Kap. 5.6) sind wegen der hohen Strontiumkonzentrationen schwierig. Geringe Abweichungen bei der Bestimmung der Blindwerte

führen dann bei geringer Einwaage eines schwach austauschenden Gesteins leicht zu systematischen Fehlern. Im Bereich 500-2000 mg Einwaage lassen sich allerdings die KAK des Obernkirchener Sandsteins gut reproduzierbar mit relativen Standardabweichungen $< 5\%$ bestimmen. Stehen nur geringere Probenmengen zur Verfügung, muss das Elutionsvolumen verkleinert werden.

Die Ergebnisse der Messungen bei verschiedener Einwaagen mit Eichenbühler Buntsandstein sind in Abbildung 28 dargestellt.

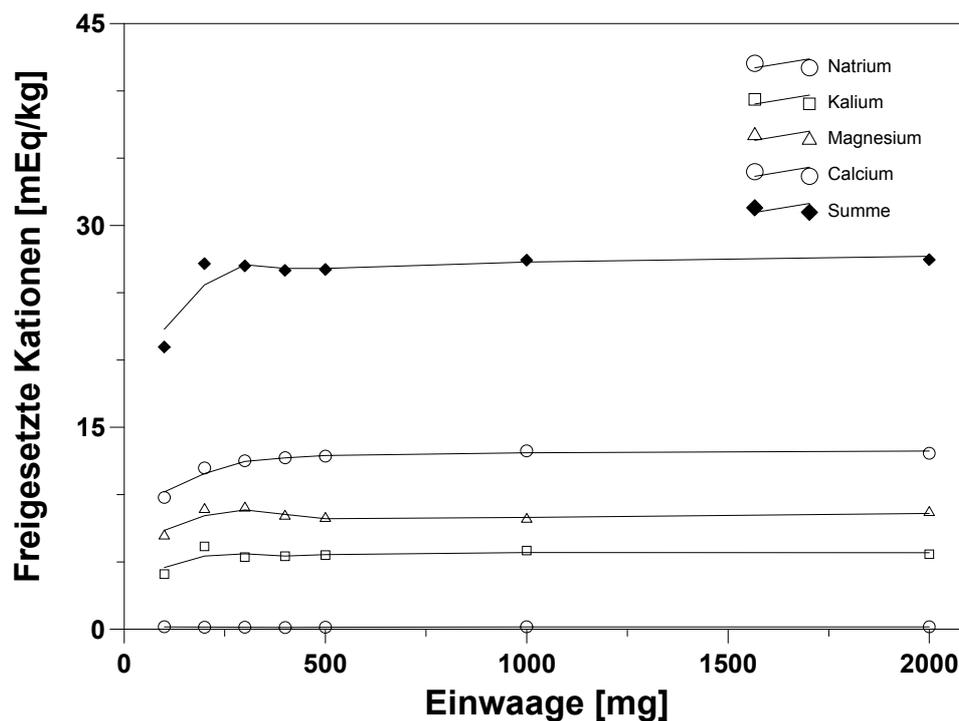


Abb. 28: Kationenaustauschkapazitäten für unterschiedliche Einwaagen an Eichenbühler Buntsandstein.

Auf Grund seiner höheren Austauschkapazität sind die Probleme bei niedrigen Einwaagen weniger ausgeprägt als im Fall des Obernkirchener Sandsteins, so dass eine reproduzierbare Bestimmung der KAK bereits ab Einwaagen von ca. 300 mg bei einer relativen Standardabweichung $< 3\%$ möglich ist. Noch höhere Austauschkapazitäten weist der Sander Schilfsandstein auf (vgl. Abbildung 29), so dass in diesem Fall die Bestimmung der KAK bei gleicher relativer Standardabweichung bereits ab einer Einwaage von ca. 100 mg erfolgen kann.

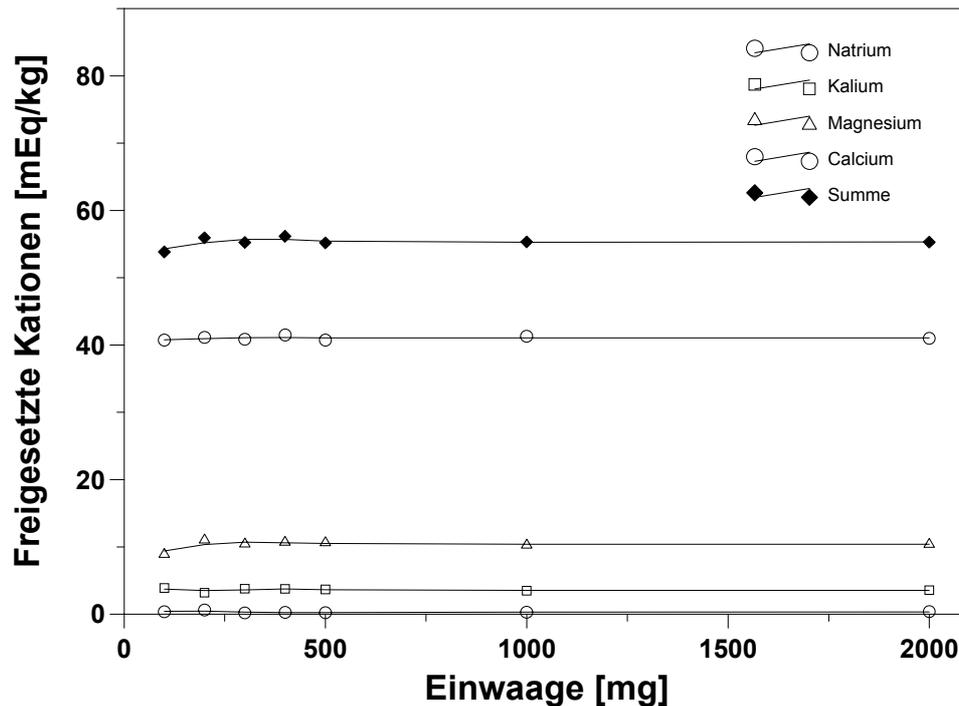


Abb. 29: Kationenaustauschkapazitäten für unterschiedliche Einwaagen an Sander Schilfsandstein.

Die Ergebnisse der Austauschkapazitätsbestimmungen an Ihrlersteiner Grünsandstein sind in Abbildung 30 dargestellt. Gegenüber den bisher besprochenen Gesteinen zeigt sich hier ein völlig abweichender Kurvenverlauf. In den Elutionslösungen werden hohe Calcium-Konzentrationen bestimmt, die rechnerisch einen Calciumaustausch von bis zu 2600 mEq/kg ergeben. Da es sich bei dem Ihrlersteiner Sandstein aber um einen Kalksandstein mit hohem Calcit-Gehalt von ca. 50% handelt (GRIMM 1990), muss davon ausgegangen werden, dass die erhöhten Calciumkonzentrationen in erster Linie eine Folge der partiellen Auflösung von Calcit sind und nicht durch Ionenaustausch freigesetzt wurden. Begünstigt wird die Mobilisierung des Calciums vermutlich durch die Tatsache, dass auf Grund der hohen Strontium-Konzentration der Elutionslösung vermutlich zunächst mobilisiertes Calciumhydrogencarbonat als SrCO_3 ausgeschieden wird.

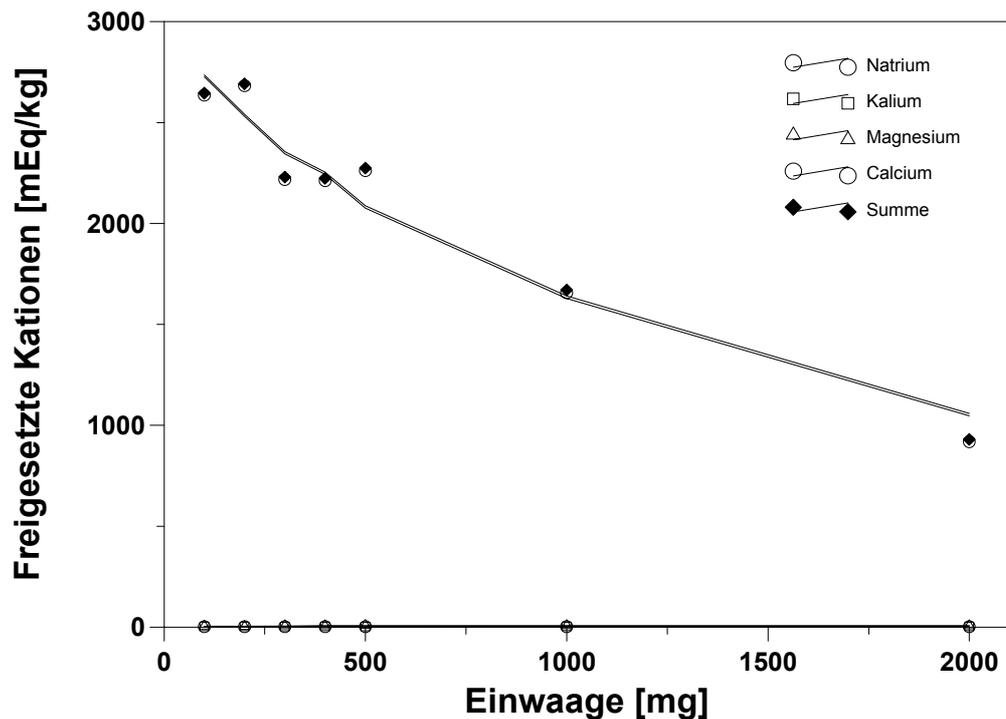


Abb. 30: Freisetzung von Kationen aus Ihrlersteiner Grünsandsteins bei unterschiedlichen Einwaagen.

Um bei Messungen der Kationenaustauschkapazität zu überprüfen, ob Lösungsprozesse zu einer erhöhten Mobilisierung einzelner Kationen und deshalb zu einer Verfälschung der KAK-Bestimmung führen, kann eine graphische Darstellung der Experimente bei verschiedenen Einwaagen in sogenannten Carbonat-Sulfat-Diagrammen (vgl. DIN 19684 Teil 8) hilfreich sein. Trägt man die bei den unterschiedlichen Verhältnissen von Einwaage zu Elutionsvolumen erhaltenen Messwerte als Wertepaare in geeigneter Weise gegeneinander auf, z.B. $\text{Ca}^{2+}_{500\text{mg}}$ als Abszisse und $\text{Ca}^{2+}_{2000\text{mg}}$ als Ordinate, dann müssen alle Werte auf einer Geraden durch den Ursprung mit der Steigung 1 liegen. Wertepaare, die nicht auf Kationenaustausch sondern auf Lösungsprozessen basieren, liegen dagegen oberhalb der Geraden. Ursache hierfür ist das höhere relative Lösungsvermögen der Austauscherlösung bei zunehmenden Verhältnissen von Einwaage zu Elutionsvolumen. Umgekehrt können Werte unterhalb der Geraden im Diagramm nicht erreicht werden, da größere Einwaagen immer zu höheren Messwerten führen müssen. Die Fläche unterhalb der Geraden wird deshalb auch als „nicht realisierter Bereich“ bezeichnet. Der Bereich oberhalb der Geraden im Diagramm wird als „Carbonat- und Sulfatfeld“ bezeichnet, da bei der Untersuchung von Bodenproben üblicherweise vor allem Carbonate (z.B. Calcit oder Dolomit) oder Sulfate (z.B. Gips) als Quellen für eine Mobilisierung von Kationen durch Lösungsprozesse in Frage kommen. Da

bei der Bestimmung von Kationenaustauschkapazitäten in verwitterten Gesteinsproben leicht lösliche Salze immer vor der Bestimmung der Austauschkapazitäten durch eine wässrige Elution entfernt werden müssen, ergeben sich durch Sulfate normalerweise keine Probleme. Selbst der nur mäßig lösliche Gips wird bei den üblicherweise verwendeten Einwaagen und Elutionsvolumina vollständig gelöst und kann deshalb die Bestimmung der Austauschkapazität nicht beeinträchtigen. Es sind deshalb meist die Carbonate, die für eine Verfälschung von Austauschmessungen durch Lösungsprozesse verantwortlich sind. In den Abbildungen 31-33 sind die bei Einwaagen von 500 mg bzw. 2000 mg bestimmten Gehalte an austauschbaren Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen sowie die Gesamtaustauschkapazitäten für Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein und Sander Schilfsandstein dargestellt. Für diese Sandsteine ergibt sich jeweils eine sehr gute Übereinstimmung der Austauschkapazitäten bei den unterschiedlichen Einwaagen. Lediglich der sehr geringe Gehalt an austauschbarem Natrium in Obernkirchener Sandstein zeigt Abweichungen, die allerdings auf die sehr geringen Natrium-Konzentrationen und die damit verbundenen analytischen Probleme zurückzuführen sind. Bei allen drei Sandsteinen gibt es keinerlei Hinweise darauf, dass Lösungsprozesse die Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten verfälschen.

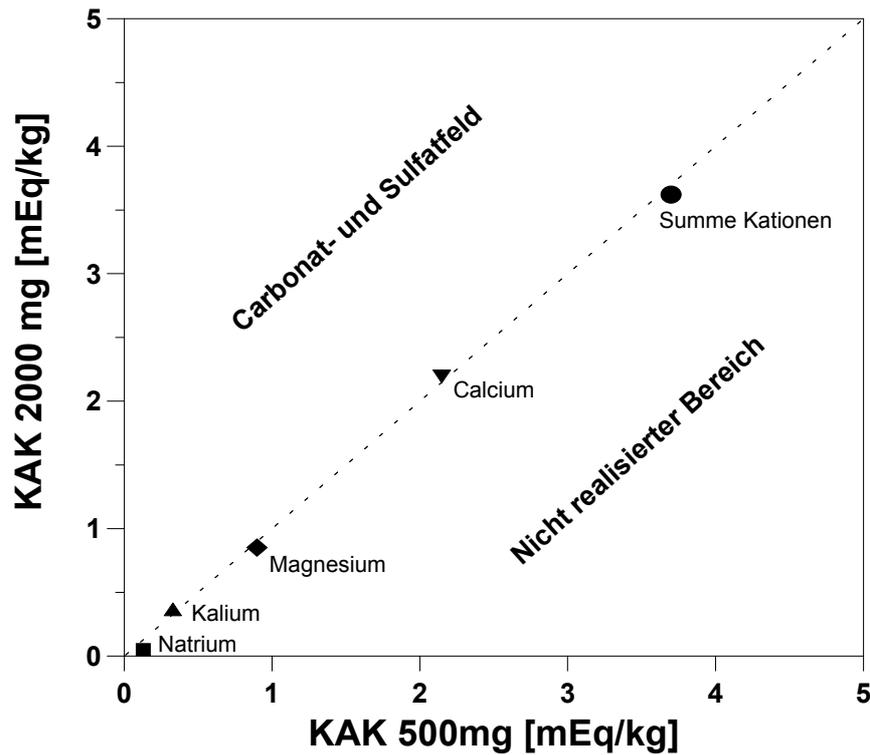


Abb. 31: Korrelation der Gehalte an austauschbaren Kationen für den Obernkirchener Sandstein bei Einwaagen von 500 bzw. 2000 mg, ermittelt nach der SrCl_2 -Methode.

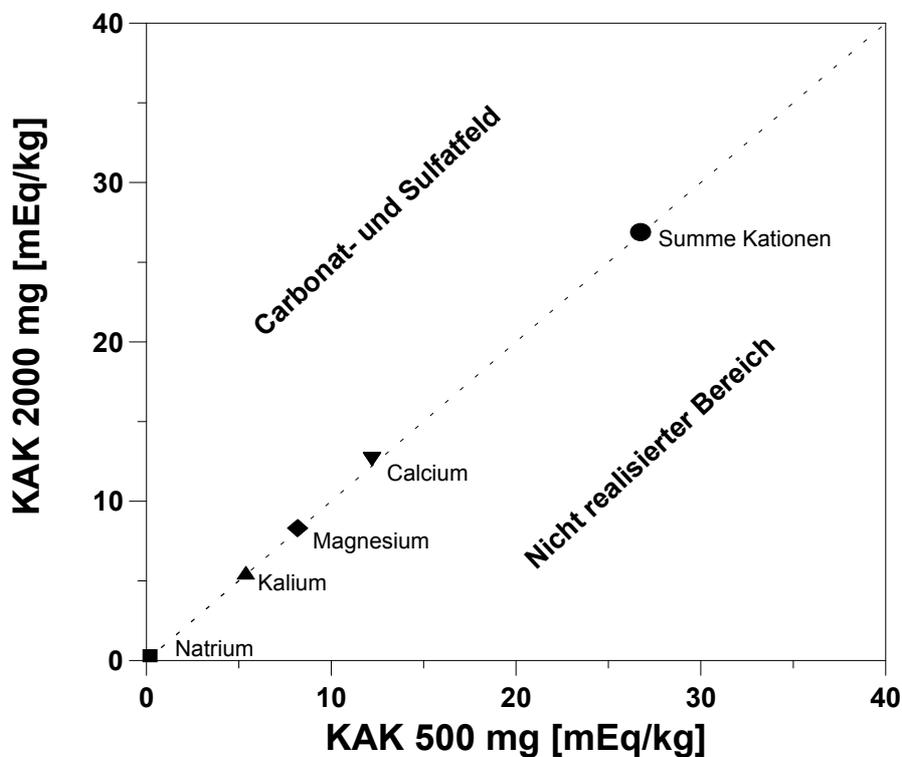


Abb. 32: Korrelation der Gehalte an austauschbaren Kationen für den Eichenbühler Buntsandstein bei Einwaagen von 500 bzw. 2000 mg, ermittelt nach der SrCl_2 -Methode.

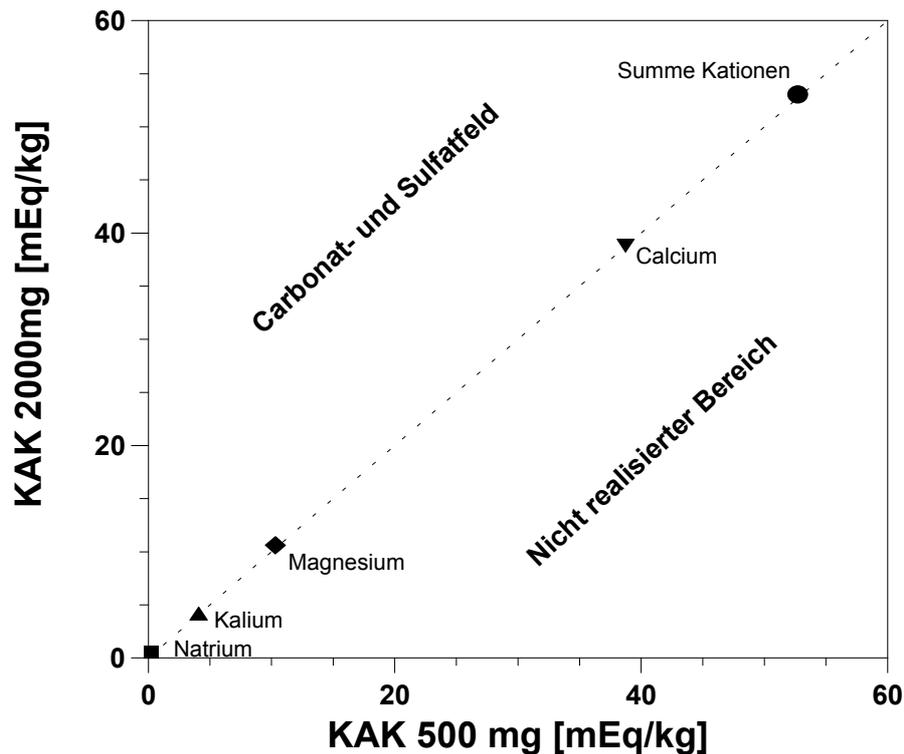


Abb. 33: Korrelation der Gehalte an austauschbaren Kationen für den Sander Schilfsandstein bei Einwaagen von 500 bzw. 2000mg, ermittelt nach der SrCl_2 -Methode.

In Abbildung 34 sind die Ergebnisse für den Ihrlereinerer Grünsandstein grafisch dargestellt. Der Calcit gebundene Ihrlereinerer Grünsandstein zeigt im Vergleich zu allen anderen Sandsteinen ein völlig unterschiedliches Verhalten. Deutlich ist zu erkennen, dass sowohl das Wertepaar für Calcium als auch das für den Gesamtaustausch weit oberhalb der 1:1-Geraden in dem Carbonat- und Sulfatfeld liegen.

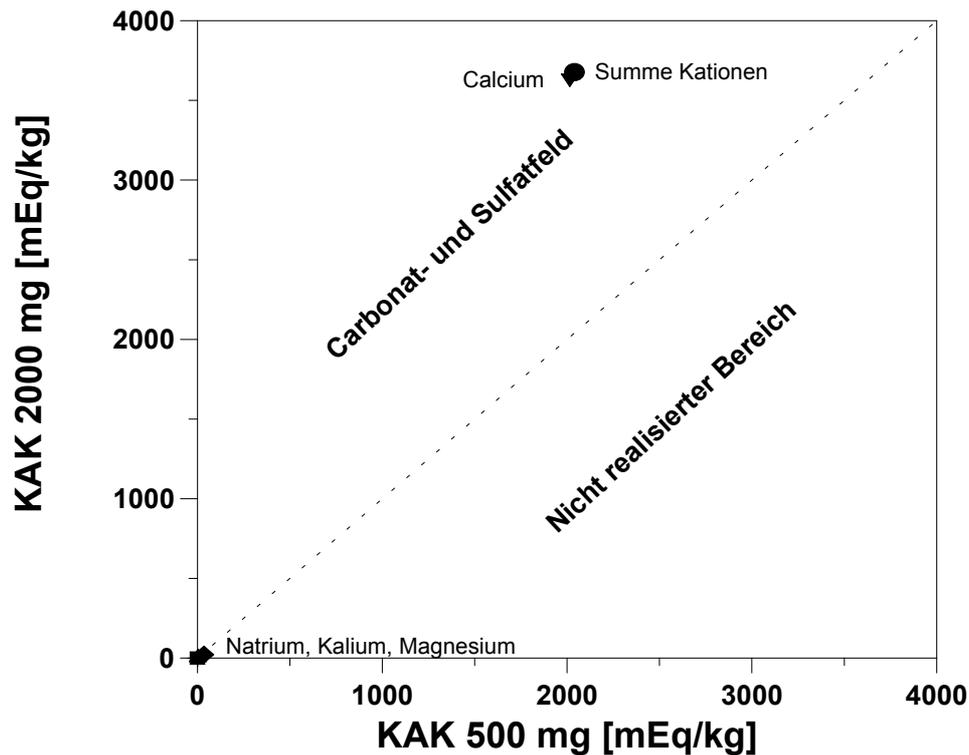


Abb. 34: Korrelation der Gehalte an austauschbaren Kationen für den Ihrlereiner Grünsandstein bei Einwaagen von 500 bzw. 2000 mg, ermittelt nach der SrCl_2 -Methode.

Der sehr hohe Calciumwert von ca. 3700 mEq/kg bestimmt hierbei auch fast vollständig das Wertepaar für den Gesamtaustausch. Die Lage dieser beiden Wertepaare zeigt eindeutig, dass es sich im Falle des Calciums nicht um einen Kationenaustausch, sondern um einen Auflösungsprozess der Kalksteinmatrix handelt. Auch das Wertepaar für Magnesium liegt deutlich innerhalb des Carbonat- und Sulfatfeldes, allerdings bei sehr geringen Werten von 35 mEq/kg und 22 mEq/kg. Auch in diesen Fall kann also nicht von einem reinen Kationenaustausch gesprochen werden. Wahrscheinlicher ist, dass bei dem Auflösungsprozess der Kalksteinmatrix auch Magnesium als Begleitelement freigesetzt wird. Das Wertepaar für Kalium hingegen liegt bei sehr kleinen Werten von ca. 3 mEq/kg nahe der 1:1-Geraden; gleiches gilt für Natrium bei Werten unter 1 mEq/kg.

4.3 Rücktausch-Experiment

Bei sehr kleinen Konzentrationen von Carbonaten in einem Gestein ist es dennoch möglich, dass sich bei den verwendeten Einwaagen das gesamte Carbonat in dem Elutionsvolumen löst. Ein solcher Lösungsprozess wäre nicht von einem Kationenaustausch zu unterscheiden und hätte eine zu hohe KAK vorgetauscht. Dieses gilt besonders beim Einsatz der SrCl_2 -

Elutionslösung. Aus diesem Grunde sollte die bislang ermittelten KAK durch ein Rücktauschexperiment nochmals überprüft werden.

In dieser Versuchsreihe sollten die unterschiedlichen Gesteine zunächst mit Sr^{2+} , dem sog. Indexkation belegt werden. Anschließend wird das Strontiumkation durch einen weiteren Kationenaustausch wieder zurückgetauscht und quantifiziert. Aus der Menge des rückgetauschten Indexkations und den zuvor freigesetzten Kationen ist dann die KAK der Probe zu ermitteln. Im Falle eines vollständigen Kationenaustausches und anschließenden Rücktausches werden in beiden Elutionsschritten gleich hohe Ladungsäquivalente freigesetzt, wobei dann auch Lösungsprozesse erkannt werden können.

Untersucht wurden zusätzlich zu den bisher untersuchten Gesteinen auch Quarz (MERCK: p.a. gewaschen und gegläht), der ebenfalls durch Mahlen auf Korngrößen $< 40 \mu\text{m}$ homogenisiert worden war. Da bei realen verwitterten Proben vor der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mehrere Waschungen mit H_2O zur Entfernung der Salze nötig sind, sollte auch bei dieser Versuchsreihe gleichzeitig der Einfluss der verschiedenen Waschungen mit H_2O auf das Gestein und die damit verbundenen Fehler untersucht werden. Es wurden für diesen Versuch von jedem Sandstein zehn Proben (A bis J) von 500 mg eingewogen und in jedem Schritt (1 bis 10) mit jeweils 25 mL der unterschiedlichen Elutionslösungen versetzt und routinemäßig aufgearbeitet. In Tabelle 21 ist tabellarisch das Elutionsschema zur Verdeutlichung gezeigt.

In den Schritten 1 bis 3 wurden zunächst alle Proben mit H_2O eluiert. Nach den drei Waschungen erfolgte eine Belegung der Proben B bis G mit Sr^{2+} als Indexkation. Sowohl die Probe A als auch die Proben H bis J wurden in diesem Schritt weiterhin mit H_2O eluiert. Zur Entfernung des überschüssigen SrCl_2 in den Proben B bis G und zur Bestimmung der Fehler durch die Waschungen in den Proben A und H bis J wurden daraufhin in den Schritten fünf bis sieben alle Proben mit H_2O eluiert. In dem 8. Elutionsschritt erfolgte bei den Proben B bis D der Rücktausch des Indexkations durch NH_4Ac . Für die Ermittlung der Restkonzentration an Sr^{2+} aus dem vierten Belegungsschritt wurden die Proben E bis G mit H_2O eluiert. Die Proben H bis J wurden zur Ermittlung der Auswirkungen des 7-maligem Waschens mit H_2O anschließend mit SrCl_2 eluiert. Probe A wurde weiterhin mit H_2O eluiert. In Schritt 9 wurden dann wiederum alle in Schritt acht eingebrachten überschüssigen Salze durch Waschen mit H_2O entfernt. Die letzte Elution mit 0.1 mol/L-HCl diente der Freisetzung aller austauschbarer Kationen. Um eine Zersetzung des Gesteins weitgehend zu verhindern, wurde die Elutionszeit in diesem Schritt auf 5 Minuten verkürzt. Alle Elutionsschritte mit

Salzlösungen wurden um den Messwert der Elementgehalte der Probe A des jeweiligen Elutionsschrittes Blindwert-korrigiert.

Tab. 21: Elutionschema für das Rücktauschexperiment.

Schritt	Probe									
	J	I	H	G	F	E	D	C	B	A
1 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
2 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
3 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
4 Belegen	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	SrCl ₂	H ₂ O					
5 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
6 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
7 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
8 Rücktausch/Belegen	SrCl ₂	SrCl ₂	SrCl ₂	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	NH ₄	NH ₄	NH ₄	H ₂ O
9 Waschen	H ₂ O	H ₂ O								
10 Freisetzen	HCl	HCl								

In den Abbildungen 35 bis 39 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe grafisch dargestellt. Aufgetragen sind hierbei die Proben A bis J, die Elutionsschritte eins bis zehn und die ermittelten Konzentrationen an Kationen in mEq/kg. Die Elutionsschritte eins bis zum Schritt drei dienten dem Auswaschen der löslichen Salze. Der 4. Schritt sollte bei den Proben B bis G die beim Kationentausch mit SrCl₂ freigesetzte Menge an Kationen ergeben, dabei wird gleichzeitig das Indexkation Strontium eingebracht. Die Proben A und H bis J zeigen weiterhin die Löslichkeit des jeweiligen Gesteins. Nach den Schritten fünf bis sieben sollte in den Proben B bis G die Konzentration an Sr²⁺-Ionen durch die Waschungen auf ein Minimum abgesunken sein. Die Proben A und H bis J zeigen weiterhin die Löslichkeit des jeweiligen Gesteins in H₂O und dienen zur Blindwertkorrektur.

In Schritt acht erfolgt der Rücktausch zur Überprüfung der KAK des Gesteins. In den Proben B bis D wird das Indexkation Sr²⁺ durch NH₄⁺ zurückgetauscht. In den Proben H bis J, die zuvor alle 7-mal mit H₂O eluiert worden sind, wird das Indexkation eingebracht und eine äquivalente Menge an Kationen freigesetzt. Die freigesetzten Ladungsäquivalente an Sr²⁺ in den Proben B bis D sollten mit den freigesetzten Ladungsäquivalenten aller Kationen in den Proben H bis J vergleichbar sein. Die Proben E bis G zeigen hierbei die Restkonzentration des in Schritt 4 eingebrachten überschüssigen Salzes. Schritt neun dient nur der Säuberung der Proben von überschüssigem Salz.

Der 10. Elutionsschritt ist auf Grund möglicher Auflösungsprozesse des Gesteins durch die 0.1 mol/L-HCl mit Vorsicht zu interpretieren. Kommt es zu keiner signifikanten Auflösung

des Gesteins, so sollte in Probe A, die bis zu diesem Schritt nur mit Wasser eluiert wurde, eine vergleichbare Menge an Ladungsäquivalenten enthalten sein wie in den Proben B bis G des vierten Elutionsschrittes. Wenn die Freisetzung des Indexkations durch NH_4^+ in Schritt 8 vollständig war, dann sollte sich in den Proben B bis D kein Sr^{2+} finden. In den Proben E bis G sollten vergleichbare Mengen an Ladungsäquivalenten des in Schritt 4 eingebrachten Indexkations freigesetzt werden wie in den Proben H bis J dieses Elutionsschrittes. Da für alle Austauschschritte immer drei Vergleichsproben untersucht wurden, kann die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens anhand der Schwankungen der Messergebnisse dieser drei Proben erkannt werden.

Quarz

Zur Einschätzung, inwieweit Quarzkörner in den unterschiedlichen Gesteinen an Kationenaustauschprozessen beteiligt sind, wurde das Rücktauschexperiment zunächst mit reinem Quarz durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 35 grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Quarzoberflächen nicht mit den gemessenen Kationen belegt sind, da bei dem Elutionsschritt 4 mit SrCl_2 in den Proben B bis G nur ca. 0.01 mEq/kg Kationen freigesetzt werden. Entsprechend werden beim Schritt 8 der Proben B bis D mittels NH_4^+ nur sehr geringe Mengen an Sr^{2+} zurückgetauscht. Die Proben E bis G zeigen in diesem Schritt die Restkonzentration an Sr^{2+} aus dem 4. Austauschschritt nach drei Waschungen. Und auch eine Freisetzung des Indexkations in den Proben H bis J durch eine 0.1 mol/L-HCl im Schritt 10 ist gering. Für den reinen Quarz ergibt sich eine sehr geringe Kationenaustauschkapazität von 0.02 ± 0.01 mEq/kg.

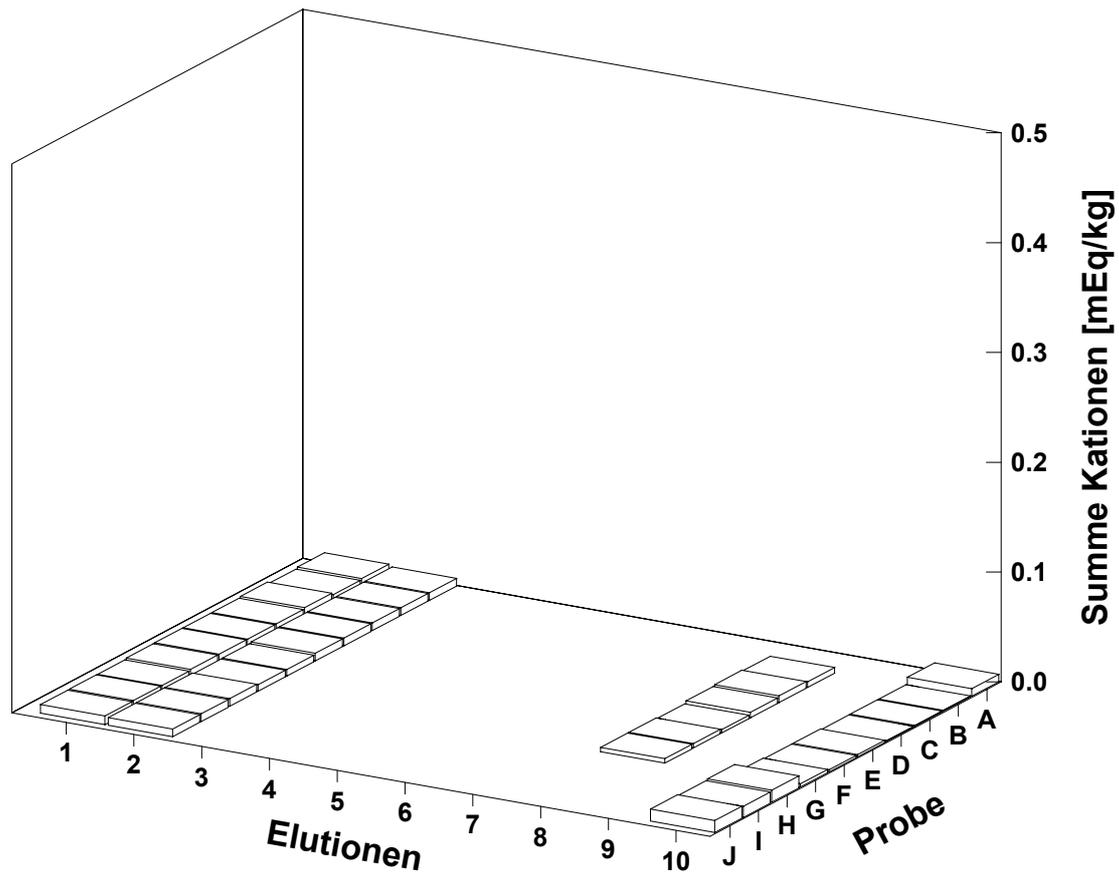


Abb. 35: Ergebnisse des Rücktauschexperiments an reinem Quarz. Gezeigt ist die insgesamt freigesetzte Menge an Kationen in mEq/kg.

Obernkirchener Sandstein

Das Rücktauschexperiment mit Obernkirchener Sandstein konnte, wie in Abbildung 36 dargestellt, bei den geringen Freisetzungen von insgesamt ca. 4 mEq/kg erfolgreich durchgeführt werden. Die Messwerte für die Parallelproben zeigen bei allen Elutionsschritten gute Übereinstimmungen. Das in Schritt 4 eingebrachte Indexkation Sr^{2+} lässt sich in Schritt 8 (B bis D) durch Ammonium wieder vollständig freisetzen. Die 7 Waschungen bis zu diesem Zeitpunkt stören bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität nicht. In Schritt 10 werden die in Schritt 4 eingebrachten Sr^{2+} -Kationen vollständig wieder freigesetzt (E Bis G). Da in den Proben B bis D neben 0.4 mEq/kg anderer Kationen nur 0.1 mEq/kg Strontium gefunden wurden, ist der Rücktausch in Schritt 8 als nahezu vollständig anzusehen. Die leicht erhöhten Werte in den Proben H bis J lassen auf eine unvollständige Entfernung des überschüssigen SrCl_2 aus Schritt 8 schließen, das durch eine Waschung nur unzureichend entfernt worden ist. Durch 0.1 mol/L-HCl werden in Probe A 4.4 mEq/kg Kationen der gleichen Elementzusammensetzung wie in den übrigen Austauschschritten freigesetzt. Dies deutet

darauf hin, dass der Obernkirchener Sandstein bei kurzen Elutionszeiten gegenüber HCl relativ inert ist und dass es sich bei den freigesetzten Kationen um gegen Protonen ausgetauschte Kationen des Gesteins handelt. Zusätzlich kommt es zu einer geringen Freisetzung an Kationen durch Anlösen des Gesteins. Der Obernkirchener Sandstein ist also in der Lage, bei einem Austausch mit einer 0.25 mol/L-SrCl₂-Lösung ca. 4.0 mEq/kg Kationen freizusetzen. Das hierbei eingebrachte Indexkation kann durch eine 0.25 mol/L-NH₄⁺-Lösung wieder vollständig freigesetzt werden, so dass sich hieraus eine Kationenaustauschkapazität von ca. 4 ± 0.4 mEq/kg für den Obernkirchener Sandstein ergibt.

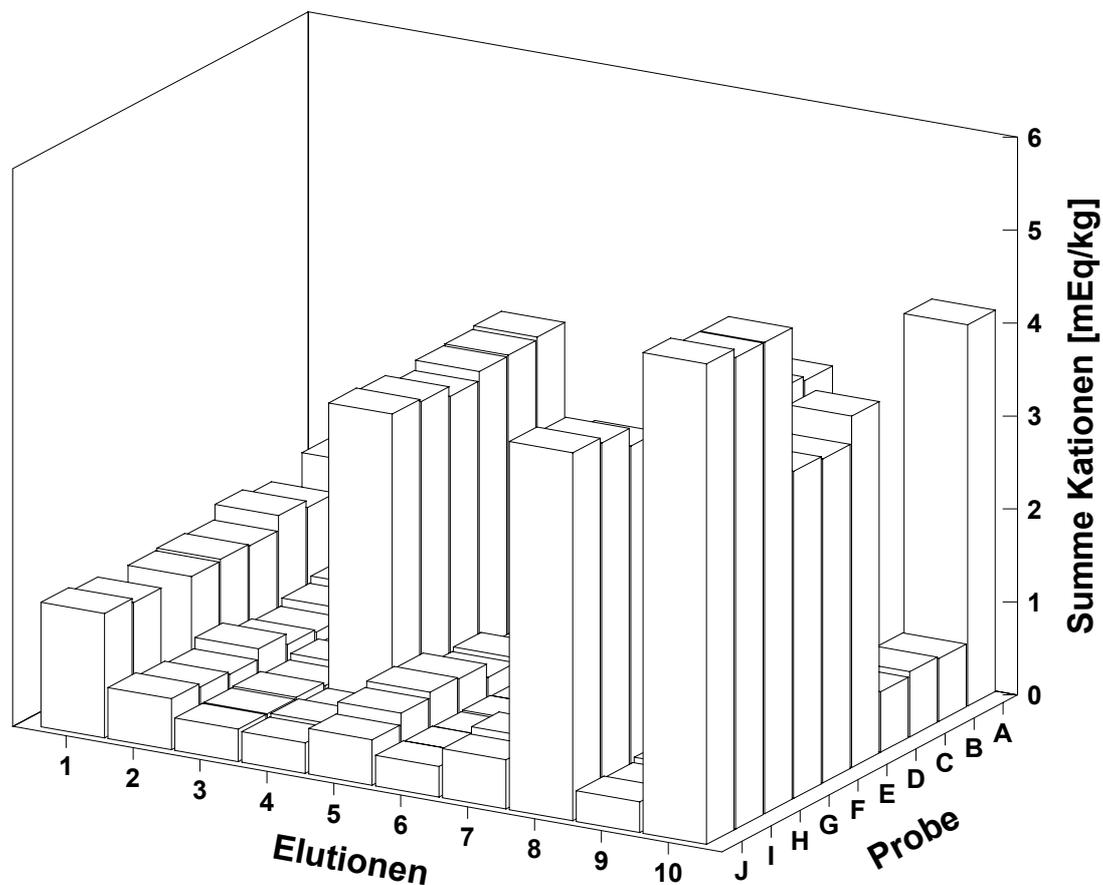


Abb. 36: Ergebnisse des Rücktauschexperiments an Obernkirchener Sandstein. Gezeigt ist die insgesamt freigesetzte Menge an Kationen in mEq/kg.

Eichenbühler Buntsandstein

Die Ergebnisse des Rücktauschversuchs mit Eichenbühler Buntsandstein sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Messwerte für Parallelproben zeigen gute Übereinstimmungen.

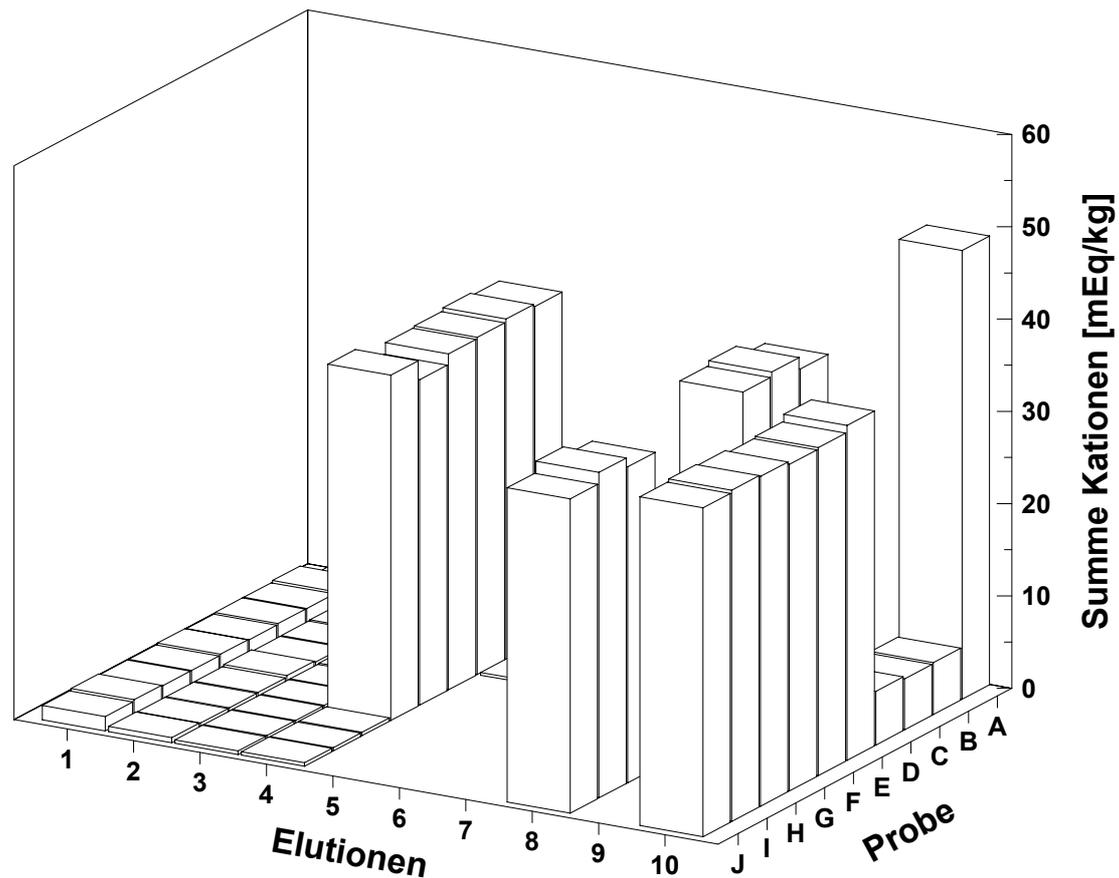


Abb. 37: Ergebnisse des Rücktauschexperimentes an Eichenbühler Buntsandstein. Gezeigt ist die insgesamt freigesetzte Menge an Kationen in mEq/kg.

Durch den Kationentausch mit der 0.25 mol/L-SrCl₂-Lösung in Elutionsschritt 4 werden insgesamt 36 ± 2 mEq/kg Kationen freigesetzt. Das hierbei in die Proben B bis G eingebrachte Strontium kann dann durch Ammonium vollständig im 8. Elutionsschritt aus den Proben B bis D zurückgetauscht werden. Die 7 Waschungen bis dahin haben keinen Einfluss auf die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität. Der Austausch mit Sr²⁺ in Schritt 8 bei den Proben H bis J ergibt ebenfalls eine KAK von 36 ± 2 mEq/kg. In Schritt 10 werden mit Hilfe der 0.1 mol/L-HCl aus den Proben E bis G die in Schritt 4 eingebrachten Sr²⁺-Kationen vollständig wieder freigesetzt. Da bei diesem Elutionsschritt in den Proben B bis D nur wenig Strontium gefunden wurde, ist auch der Rücktausch durch die 0.25 mol/L-NH₄⁺-Lösung in Schritt 8 als vollständig anzusehen. Durch 0.1 mol/L-HCl werden in Probe A 48 mEq/kg Kationen freigesetzt, was auf eine Mobilisierung durch Lösungsprozesse hindeutet. Aus diesen Experimenten konnte für den Eichenbühler Buntsandstein eine KAK von ca. 36 ± 2 mEqu/Kg ermittelt werden.

Sander Schilfsandstein

Die Ergebnisse des Rücktauschexperimentes am Sander Schilfsandstein sind in Abbildung 38 dargestellt. Für Parallelproben wurden auch in diesem Fall gute Übereinstimmungen gefunden.

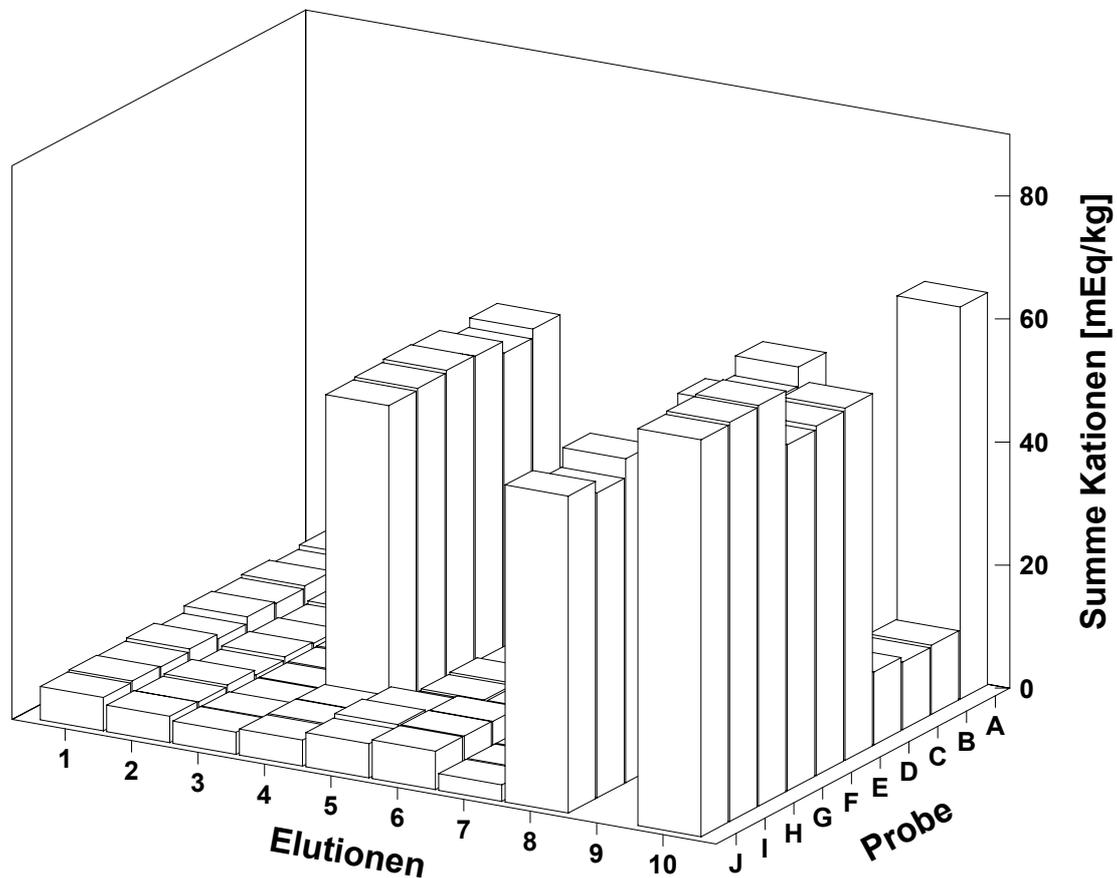


Abb. 38: Ergebnisse des Rücktauschexperimentes an Sander Schilfsandstein. Gezeigt ist die insgesamt freigesetzte Menge an Kationen in mEq/kg.

Durch den Kationentausch mit der 0.25 mol/L-SrCl₂-Lösung in Elutionsschritt 4 werden insgesamt 53 ± 2 mEq/kg Kationen freigesetzt. Das in die Proben B bis G eingetauschte Indexkation Sr²⁺ wird in dem 8. Elutionsschritt durch Ammonium wieder freigesetzt. Bei den Proben H bis J werden im Austauschschritt 8 nur 47 ± 2 mEq/kg frei. Ein Grund könnte sein, dass in den Schritten eins bis sieben durch die Waschungen mit Wasser ein Teil der austauschbaren Kationen entfernt worden ist und diese somit nicht mehr für einen Kationentausch zur Verfügung stehen. In Schritt 10 werden aus den Proben G bis E mit Hilfe der 0.1 mol/L-HCl die in Schritt 4 eingebrachten Sr²⁺-Kationen vollständig wieder freigesetzt. Da bei diesem Elutionsschritt in den Proben B bis D nur relativ wenig Strontium gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass der Rücktausch mit der 0.25 mol/L-NH₄⁺-Lösung

vollständig war. Durch die 0.1 mol/L-HCl werden in Probe A nach zehn Waschungen mit H₂O 70 mEq/kg Kationen freigesetzt, so dass auch hier von einer tatsächlichen Mobilisierung durch Lösungsprozesse auszugehen ist. Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Experimenten eine KAK für den Sander Schilfsandstein von 52 ± 2 mEq/kg, die durch Austausch mit Sr²⁺ bestimmt und durch Rücktausch mit NH₄⁺ bestätigt werden konnte.

Ihrlersteiner Grünsandstein

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse für den Ihrlersteiner Grünsandstein grafisch dargestellt. Die Ergebnisse von Parallelproben weichen um maximal 3% voneinander ab. In den Eluaten konnte fast nur Calcium gemessen werden. Dieses Ergebnis wurde nach den vorangehenden Versuchen erwartet und bestätigt Lösungsprozesse von Calcit im Grünsandstein. Auch die Proben B bis D zeigen im Rücktausch mit NH₄⁺ keine Freisetzung von Sr²⁺; es kann sich in diesem Fall also nicht um einen Kationenaustausch handeln. Für den Ihrlersteiner Grünsandstein konnte aus diesem Grund keine Kationenaustauschkapazität ermittelt werden.

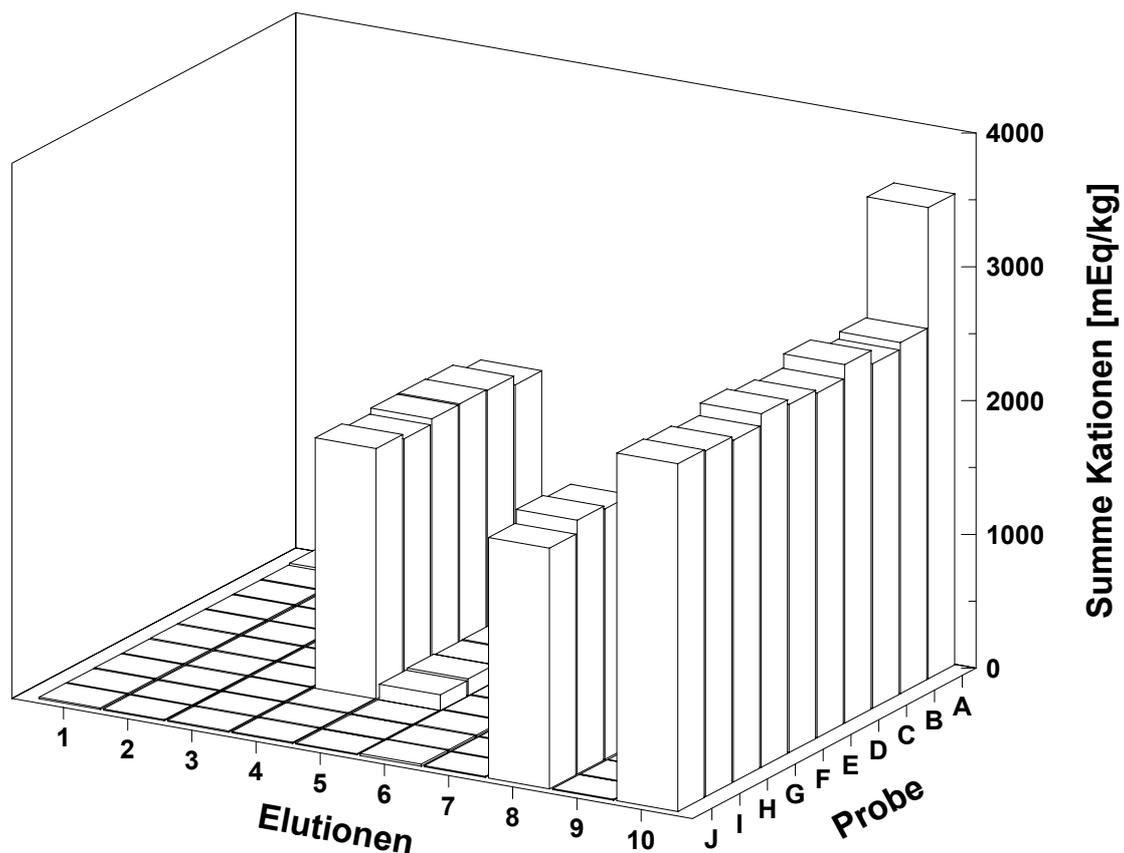


Abb. 39: Ergebnisse des Rücktauschexperimentes an Ihrlersteiner Grünsandstein. Dargestellt ist die insgesamt freigesetzte Menge an Kationen in mEq/kg.

Anhand der hier vorgestellten experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Bestimmung der Kationenaustauschkapazität bei den hier behandelten Gesteinen sehr gut und exakt möglich ist. Ausnahmen sind Gesteine mit hohen Calcit-Gehalten wie der Ihrlersteiner Grünsandstein. Hier wird die Bestimmung der KAK durch massive Auflösung des Calcits und somit extrem hohe Calcium-Konzentrationen in den Eluatlösungen unmöglich gemacht. Ausgetauschte Kationen sind in diesem Fall nicht von Kationen, die im Zuge der Auflösung des Calcits freigesetzt werden, zu unterscheiden.

Demgegenüber ist die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von carbonatfreien Sandsteinen problemlos mit dem vorgestellten Verfahren möglich. Bei sorgfältiger Probenpräparation kann eine praktisch fehlerfreie Bestimmung durchgeführt werden, wobei mit geringen Probenmengen eines mäßig austauschenden Gesteins zuverlässige Ergebnisse erzielt werden können. Das Verfahren kann nach SCHÄFER und STEIGER (2002) auch auf Proben aus verwitterten Gesteinen angewendet werden (vgl. Kapitel 7).

5 Methodische Entwicklungen und Kalibrierungen

5.1 Kalibrierung der RFA

Für die Elementbestimmungen mittels RFA in den Lithiumborat-Schmelztabletten werden vier verschiedene Streutargets zur besseren Anregung der einzelnen Elemente in den Proben eingesetzt. In Tabelle 22 sind die für die Messungen verwendeten Targets, die Messbedingungen und die bei dem jeweiligen Target ausgewerteten Elemente aufgeführt.

Tab. 22: Verwendete Targets und Messbedingungen bei der RFA.

Target	Messzeit	Strom	Spannung	ausgewertete Elemente
	[s]	[mA]	[kV]	
1 Cobalt	300	25	30	K, Ca, Ti, V, Cr, Sn, Sb, Ba
2 Cadmium-L	300	20	20	Si, P, S, Cl, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
3 Silicium	300	20	20	Na, Mg, Al
4 Palladium	150	45	20	As, Se, Sr, Br, Rb, Y, Zr, Nb, Mo

Für jedes Target ist ein Fluoreszenzspektrum zu erhalten, in welchem nicht immer alle Elemente ausgewertet werden. In Abbildung 40 sind die vier Spektren gezeigt, die bei der Messung eines synthetischen Standards erhalten wurden, der durch Zugabe von 4 mL einer Multielementstandardlösung [1 g/L je Element] zu einer Quarz-Matrix hergestellt worden ist.

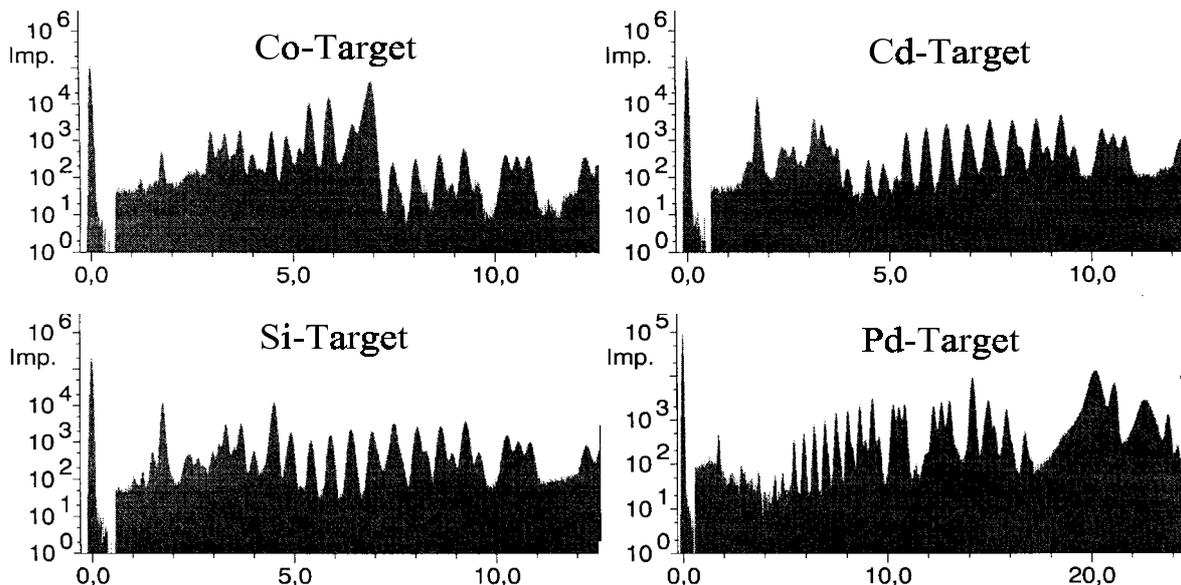


Abb. 40: Fluoreszenzspektren eines synthetischen Quarz-Standards, erzeugt an vier Sekundärtargets Co, Cd, Si und Pd; Energien in keV angegeben.

Gut aufgelöst sind in allen vier Spektren die nahezu gleich großen Peaks der schweren Elemente. Hierbei zeigen die steigenden Intensitäten der schwereren Elemente die wachsende Empfindlichkeit des X-Lab-Gerätesystems bei höheren Ordnungszahlen. Andererseits werden im dritten Spektrum, das mit dem Silicium-Streutarget zur Anregung der leichten Elemente Natrium, Magnesium und Aluminium erzeugt worden ist, die Probleme bei der Auswertung der leichten Elemente deutlich. Diese Elemente sind in der Multielementstandardlösung ebenfalls in einer Konzentration von 1 g/L enthalten, ergaben jedoch, wie im vorderen Teil des Spektrums erkennbar, wesentlich kleinere Signale. Bei diesen Elementen besitzt die emittierte weiche Fluoreszenzstrahlung trotz der „leichten“ Lithiumborat-Matrix nur eine geringe Austrittstiefe von wenigen Mikrometern aus der Schmelztablette. Dies bedeutet, dass diese Elemente in der glasartigen Schmelze zwar gut zur Fluoreszenz angeregt werden können, die Strahlung aber nur teilweise in den Detektor gelangt, da sie von der Matrix fast vollständig wieder absorbiert wird. Somit gelangt nur Fluoreszenzstrahlung von Atomen dieser Elemente in den Detektor, die sich an der Oberfläche der homogenen Schmelztablette befinden. Dies führt zu einer Erhöhung der Nachweisgrenze. Um eine zusätzliche Schwächung der weichen Fluoreszenzstrahlung durch die Luft auf dem Weg von der Probe zum Detektor zu verhindern, wird bei deren Anregung über das Silicium-Target die Messkammer evakuiert. Alle anderen Elemente werden in diesem Spektrum durch die am Silicium-Target entstehende Bremsstrahlung angeregt, jedoch in dieser Messung nicht ausgewertet.

Die Konzentrationsbestimmung von Strontium erfolgte in dem Spektrum des vierten Palladium-Targets über die K_{α} -Linie, da eine Auswertung über das Spektrum des zweiten Cadmium-Targets durch die Si- K_{α} -Linie stark gestört war. Die Auswertung von Blei erfolgte nicht über die energiereiche K_{α} -Linie bei 74.95 keV, da diese nicht mit einer 60 keV-Röntgenröhre angeregt werden kann. Aus diesem Grunde wird Blei über die energieärmere L-Fluoreszenzstrahlung bei ca. 10.5 keV ausgewertet.

Alle Proben eines Proben Tellers werden zunächst mit dem ersten Streutarget vermessen. Anschließend erfolgt ein Targetwechsel und alle Proben werden mit dem folgenden Target vermessen. Im Falle eines mit achtzehn Schmelztabletten voll bestückten Proben Tellers beträgt die gesamte Messzeit bei 50% Totzeit des Detektors ca. 5.5 Stunden. Bei einem Auflösungsvermögen von 150 eV des Detektors ist es jedoch nicht immer möglich, die Zählraten des Analyten unabhängig von den Zählraten der anderen Elemente der Probe zu bestimmen, das heißt, es kommt zu Überlagerungen von Fluoreszenzlinien. Eine Möglichkeit

zur Umgehung dieser Störungen ist, das Messspektrum in bestimmten Bereichen zu entfalten und detailliert auszuwerten. Eine in realen Proben häufig auftretende Störung ist die Überlagerung der Co- K_{α} -Linie mit der Fe- K_{β} -Linie, wobei aber gleichzeitig die Fe- K_{α} -Linie überlagerungsfrei ist. Zur Auswertung einer solchen Probe wird zunächst aus der Intensität der Fe- K_{α} -Linie die Intensität der Fe- K_{β} -Linie berechnet und diese dann aus dem Spektrum abgezogen. Zurück bleibt nun in dem Spektrum die zuvor überlagerte Co- K_{α} -Linie und diese kann somit ausgewertet werden. Genauere Erläuterungen werden im Handbuch des X-LAB gemacht (SPECTRO 1994).

Für die Kalibrierung wurden sowohl zertifizierte Standardreferenzmaterialien als auch synthetische Standards eingesetzt (vgl. Kap. 3.4.1). Aus den Standards wurden Lithiumborat-Schmelztabletten hergestellt (vgl. Kap. 3.3.1). Zusätzlich wurde auch eine Leerprobe als Blindwert, d.h. eine Schmelztablette ohne Probenzusatz verwendet. Insgesamt wurde eine Kalibrierung für 28 Elemente beginnend bei Natrium ($Z=11$) bis Bismut ($Z=83$) durchgeführt. In Tabelle 23 sind die Kalibrierbereiche sowie die Anzahl der jeweils eingesetzten Standards aufgeführt. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Referenzmaterialien findet sich im Anhang (Tab. T3 und T4)

Auf Grund der bereits erwähnten Probleme bei der Messung leichter Elemente ist die Ausdehnung des Kalibrierbereichs nach unten begrenzt. Die oberen Grenzen des Kalibrierbereiches liegen teilweise bei sehr hohen Gehalten und belegen den großen dynamischen Bereich der RFA. Es konnte bei allen Elementen außer Sn kein signifikanter Unterschied zwischen den ZRM und den synthetischen Standards festgestellt werden. Im Falle von Sn zeigten sich für die synthetischen Standards Minderbefunde. Aus diesem Grunde wurden die synthetischen Standards bei der Kalibrierung nicht berücksichtigt.

Die eigentliche Kalibrierung wird letztlich durch die zum Gerätesystem X-Lab gehörige Software nach Algorithmen berechnet, die dem Benutzer nicht zugänglich sind. Ebenso wenig kann auch auf die Kalibrierdaten zugegriffen werden. Zur Kontrolle lässt sich lediglich ein Vergleich der tatsächlichen Elementgehalte der Standards mit den auf Grundlage der Kalibrierfunktionen berechneten Elementgehalten herangezogen werden. In den Abbildungen 41 bis 44 sind entsprechende Auswertungen für alle Elemente grafisch dargestellt. Die zusätzlich eingetragene Kurve ist die 1:1-Gerade dieser Wertepaare. Die ZRM sind mit Kreuzen (+) und die synthetischen Laborstandards mit Quadraten (\square) gekennzeichnet. Für die einzelnen Elemente kommt es auf Grund der zur Verfügung stehenden ZRM und der

eingesetzten synthetischen Standards zu unterschiedlichen Verhältnissen von zertifizierten Werten und synthetischen Standards.

Tab. 23: Anzahl der synthetischen Standards und der zertifizierten Referenzmaterialien bei der RFA-Kalibrierung sowie die Kalibrierbereiche.

Element	Anzahl der ZRM	Anzahl der Laborstandards	niedrigster Standard [mg/kg]	höchster Standard [mg/kg]
Natrium	17	12	1968	459000
Magnesium	60	8	2450	239000
Aluminium	73	5	349	482500
Silicium	81	10	1100	469400
Phosphor	50	-	275	147950
Schwefel	26	13	504	218300
Chlor	6	10	1434	603900
Kalium	55	-	406	70400
Calcium	76	13	18	352000
Titan	80	5	91	23350
Vanadium	20	5	1	4090
Chrom	37	12	18	29250
Mangan	52	13	12	34030
Eisen	62	8	419	62470
Cobalt	4	8	186	6950
Nickel	3	10	141	7180
Kupfer	7	9	67	7220
Zink	21	-	103	23610
Arsen	11	-	3	459
Rubidium	9	-	10	3650
Strontium	27	11	68	6150
Yttrium	12	-	34	782
Zirkonium	6	-	9	810
Niob	10	-	5	176
Zinn	10	-	58	1912
Barium	6	8	310	6860
Blei	9	9	18	10350
Bismut	4	10	5	6632

Bei einigen Elementen wie Natrium und Strontium dienten die synthetischen Standards besonders zur Kalibrationserweiterung zu höheren Elementgehalten, da für diese Elemente keine ZRM mit ausreichend hohen Elementgehalten zur Verfügung standen. Bei anderen Elementen wie z.B. Schwefel wurden die synthetischen Standards eingesetzt, um die Lücke zwischen vielen niedrigen zertifizierten Werten und zwei hohen „aufzufüllen“ und somit gleichzeitig die Linearität der Kalibrierfunktion sicherzustellen. Besonders für Calcium und Chlor galt es zu überprüfen und sicherzustellen, dass auch bei extremen Abweichungen von einer geologischen Matrix, wie im Falle von Salz- und Gipskrusten, ein richtiges Analyseergebnis erzielt werden kann. Zum Einsatz kamen hierfür synthetische Standards mit nahezu 100% Salzgehalt.

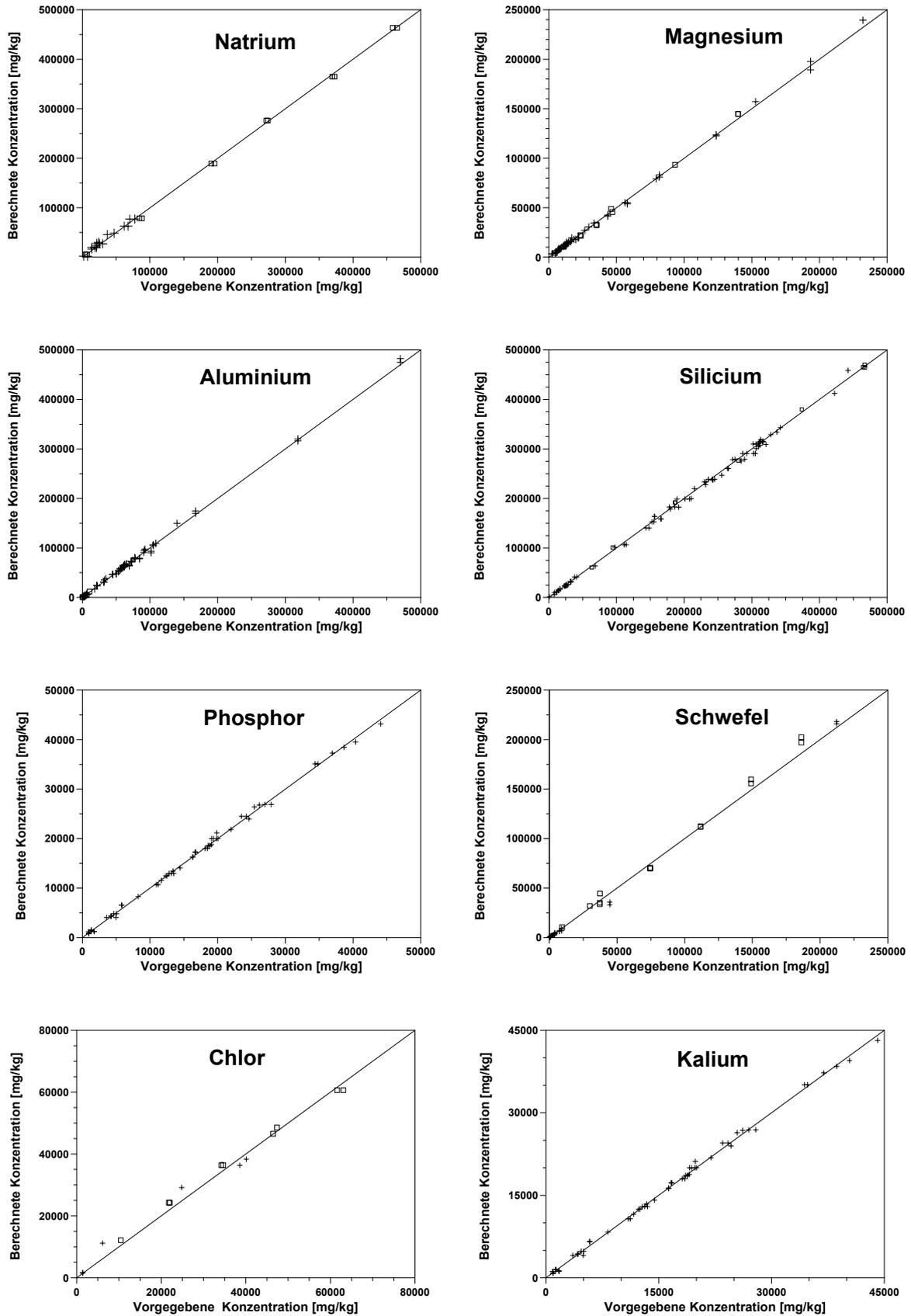


Abb. 41: Auftragung der aus den normierten Impulsen berechneten Elementgehalte gegen die in den Standards vorliegenden Gehalte für die Elemente Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor und Kalium.

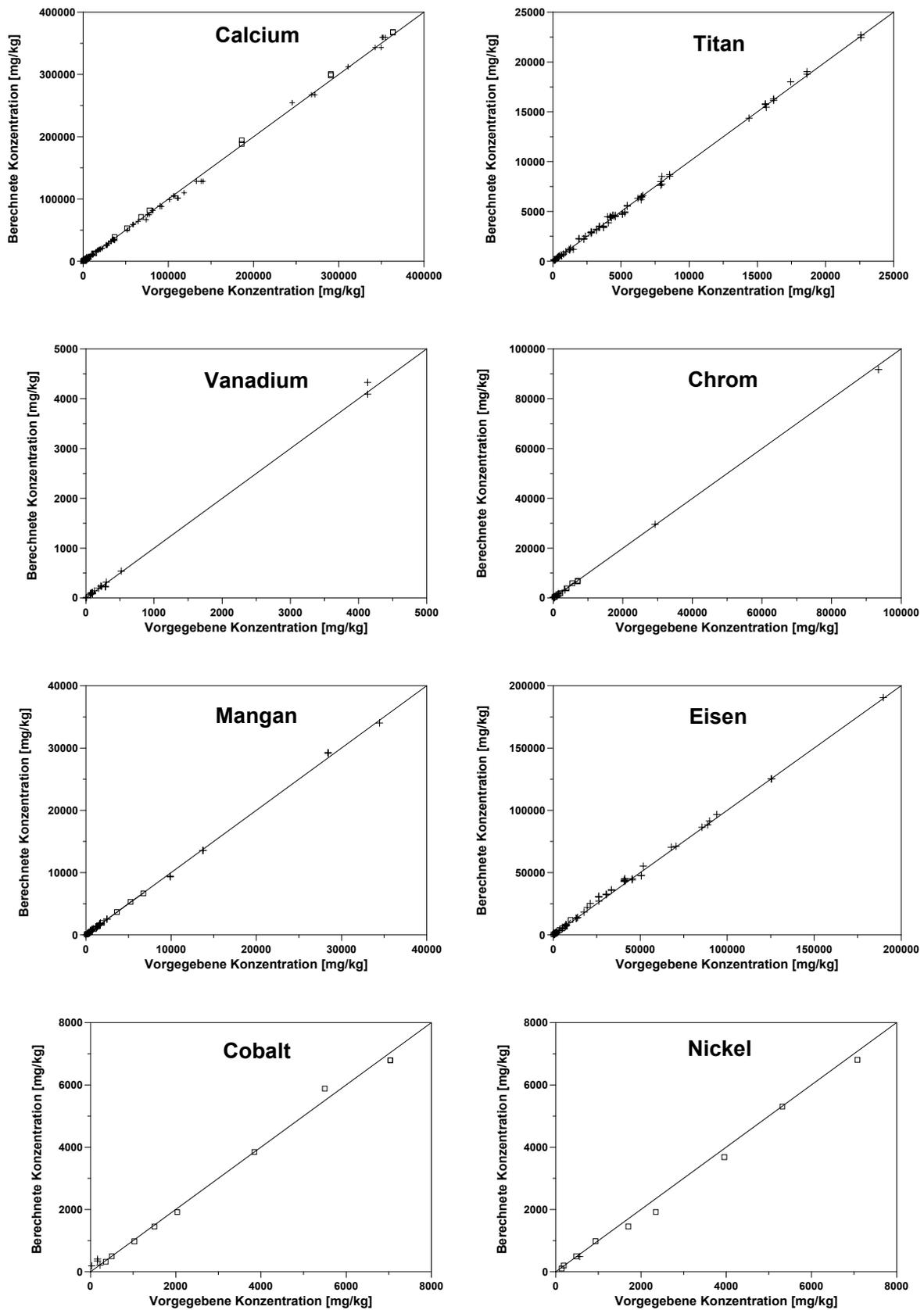


Abb. 42: Auftragung der aus den normierten Impulsen berechneten Elementgehalte gegen die in den Standards vorliegenden Gehalte für die Elemente Calcium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel.

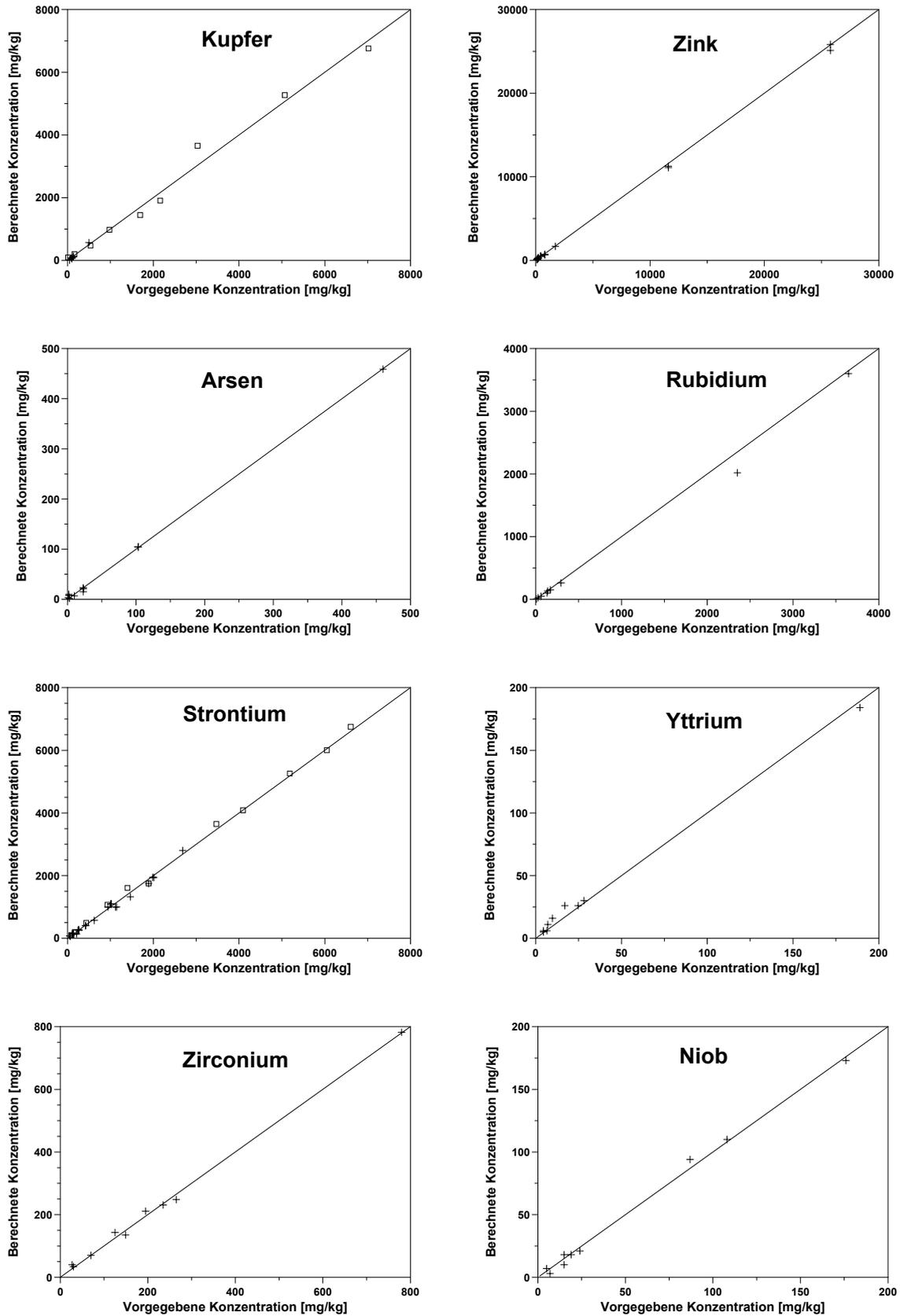


Abb. 43: Auftragung der aus den normierten Impulsen berechneten Elementgehalte gegen die in den Standards vorliegenden Gehalte für die Elemente Kupfer, Zink, Arsen, Rubidium, Strontium, Yttrium, Zirkonium und Niob.

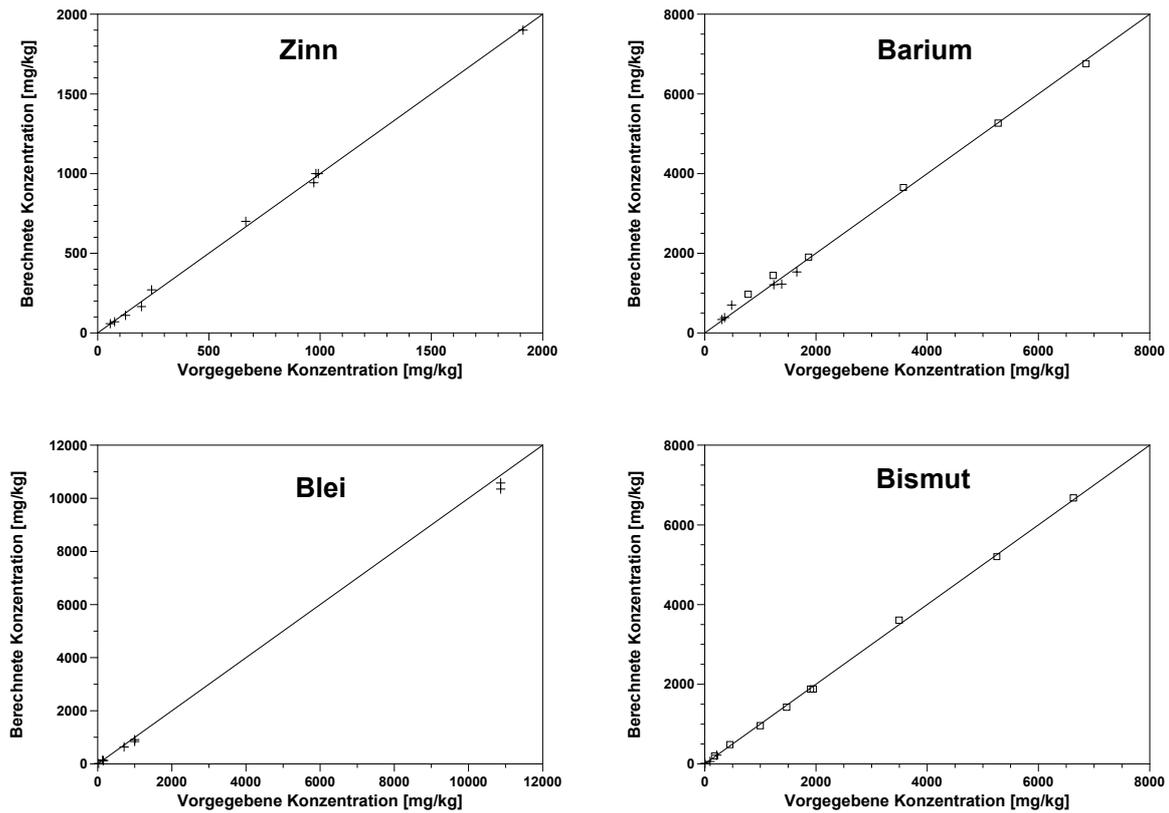


Abb. 44: Auftragung der aus den normierten Impulsen berechneten Elementgehalte gegen die in den Standards vorliegenden Gehalte für die Elemente Zinn, Barium, Blei und Bismut.

Bestimmung der Nachweisgrenzen

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen sollten zunächst Wiederholungsmessungen mit Leerproben durchgeführt werden. Aus den Standardabweichungen dieser Wiederholungsmessungen könnten dann die Nachweisgrenzen für eine vorgegebene statistische Sicherheit berechnet werden. Sehr häufig wird in der Literatur die dreifache Standardabweichung als Maß für die Nachweisgrenze vorgeschlagen (z.B. HERBOLD und SCHMITT 1998), was bei acht Wiederholungsmessungen einer statistischen Sicherheit von ca. 95% entspricht. Bei diesen Berechnungen zeigte sich aber ein weiteres Problem der zum Gerätesystem X-Lab gehörigen Software. Bei der Vermessung von Leerproben wird in vielen Fällen kein Messwert ausgegeben, so dass eine Berechnung von Standardabweichungen nicht möglich ist. Statt dessen wird seitens der Software ein Hinweis auf das Unterschreiten der Nachweisgrenze ausgegeben, wobei erneut unklar ist, nach welchen Algorithmen die Nachweisgrenzen bestimmt wurden. Viel schwerwiegender ist aber, dass die ausgegebenen Nachweisgrenzen praktisch ausnahmslos viel zu niedrig sind, so dass ihre Verwendung nicht sinnvoll ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Nachweisgrenze ist die indirekte Methode nach DIN 32645 (1994), die auf Gleichung (14) basiert.

$$x_{NG} = \frac{s_y}{b} \cdot t(f, P) \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (14a)$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{N - 2}} \quad (14b)$$

$$Q_x = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (14c)$$

Es sind x_{NG} die Nachweisgrenze, s_y die Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung, b die Empfindlichkeit, N die Anzahl der Standards, x_i die Elementgehalte der Kalibrierstandards i mit dem Mittelwert \bar{x} sowie y_i und \hat{y}_i die Messwerte der Kalibrierproben bzw. die mit der Kalibrierfunktion berechneten Werte. Die Summen in Gleichung (14) laufen jeweils von $i=1$ bis $i=N$.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Kalibrierparameter des SPECTRO X-Lab nicht zugänglich sind, so dass auch Gleichung (14) nicht ohne weitere Modifikationen zur Berechnung der Nachweisgrenzen verwendet werden kann. Prinzipiell ist es aber möglich, aus den in den Abbildungen 41 bis 44 dargestellten Wertepaaren eine Reststandardabweichung s_y , der Elementgehalte sowie Q_x und \bar{x} zu berechnen, so dass Gleichung (14a) angewendet werden kann, wenn vorausgesetzt wird, dass für die Elementgehalte $b=1$ gilt. Es erscheint wenig sinnvoll, bei dieser Rechnung alle Kalibrierstandards bis zur oberen Bereichsgrenze einzubeziehen. Es wurden deshalb zur Berechnung der Nachweisgrenze lediglich die jeweils zehn Standards mit den geringsten Elementgehalten berücksichtigt ($N=10$), so dass sich bei einer statistischen Sicherheit von 95% ein Wert von $t=2.2$ für den t -Faktor ergibt.

Die auf diese Weise berechneten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 24 aufgeführt. Sie sind teilweise um bis zu drei Größenordnungen größer als die von der Software des SPECTRO X-Lab ausgegebenen Werte, die allerdings vollkommen unrealistisch sind. Eine Bewertung der berechneten Nachweisgrenzen ist schwierig. Auffällig ist, dass in vielen Fällen die berechneten Nachweisgrenzen höher sind als die unteren Kalibrierbereichsgrenzen. Allerdings ist auf Grund der Tatsache, dass es mehrfach gelungen ist (vgl. Kap. 6), in Referenzmaterialien die zertifizierten Gehalte auch unterhalb der in Tabelle 24 angegebenen

Gehalte mit relativen Abweichungen von unter 10% zu bestimmen, ist davon auszugehen, dass die berechneten Nachweisgrenzen zu hoch sind. Unter Berücksichtigung der in den Abbildungen 41 bis 44 dargestellten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass quantitative Bestimmungen bis zur unteren Grenze des Kalibrierbereiches problemlos möglich sind. Auf Grund der Schwächen der Software des SPECTRO X-Lab ist eine genauere Angabe von Nachweisgrenzen nicht möglich.

Tab. 24: Berechnung der Nachweisgrenzen nach DIN 32645.

Element	Nachweisgrenze [mg/kg]	Element	Nachweisgrenze [mg/kg]
Natrium	11400	Cobalt	92
Magnesium	3300	Nickel	150
Aluminium	1240	Kupfer	199
Silicium	7110	Zink	125
Phosphor	295	Arsen	19
Schwefel	431	Rubidium	54
Chlor	23200	Strontium	79
Kalium	446	Yttrium	25
Calcium	1450	Zirkonium	17
Titan	137	Niob	43
Vanadium	52	Molybdän	15
Chrom	66	Zinn	40
Mangan	222	Barium	85
Eisen	570	Blei	40

Abschließend ist festzuhalten, dass es die hier vorgestellten Kalibrierungen ermöglichen, auch bei der geringen Einwaage von 500 mg sowohl die Haupt- als auch die Nebenelemente und mehrere Spurenelemente in Gesteinsproben mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

5.2 Kalibrierung der ICP-AES und der ICP-MS

5.2.1 Ablation von Boratschmelztabletten

Apparatives

In dieser Arbeit kam ein Laser der Firma SCIEX-PERKIN ELMER, Typ Lasersampler 320 zum Einsatz (PERKIN ELMER 1989). Bei diesem Gerät wird der Laserstrahl durch einen Nd-dotierten Yttrium-Aluminium-Granatkristall - kurz: Nd:YAG-LASER - erzeugt. Der Laserstrahl besitzt eine Wellenlänge von 1064 nm im nahen Infrarotbereich. Der Laser wird

gepulst, initiiert durch eine Blitzlichtlampe; die Pulsdauer beträgt wenige Nanosekunden. Innerhalb dieser Zeit werden Leistungen von mehreren Gigawatt abgegeben.

Für die Ablation wird die Probe zunächst auf den beweglichen Probenstisch einer Probenkammer aus Boratsilicat-Glas verbracht. Da der Brennpunkt des Laserstrahls starr vorgegeben ist, kann die Probe durch die Bewegung des Probenstisches in den Brennpunkt des Lasers gebracht werden. Hierfür wird der Probenstisch in alle drei Raumrichtungen mit Hilfe von Schrittmotoren bewegt. Dieses ermöglicht zum einen die Ausrichtung des Laserstrahls auf gezielte Bereiche der Probe, zum anderen eine Fokussierung des Brennpunktes des Laserstrahls auf jeden Punkt der Probe, was für eine optimale Ablation von entscheidender Bedeutung ist (ABEL 1991, WEBER und HERZIGER 1998). Die Fokussierung des Laserstrahls erfolgt mittels eines optischen Linsensystemes. Mit Hilfe einer Videokamera, deren Brennpunkt mit dem des Lasers übereinstimmt, kann die Fokussierung auch optisch überwacht werden. Bei genauer Fokussierung kann auf einer Fläche im Mikrometerbereich eine Energiedichte von 10^{12} W/cm² erreicht werden. Hierbei wird an der Probenoberfläche festes Probenmaterial verdampft, atomisiert und teilweise ionisiert. Das so entstandene Aerosol wird mit einem Trägergasstrom aus Argon in die Plasmafackel des Analysengerätes transportiert.

Aus apparatetechnischen Gründen ist der Probenschlauch von der Laserkammer bis zur ICP-AES-Plasmafackel ca. 2.5 Meter lang. Die Schlauchlänge zur ICP-MS-Plasmafackel betrug demgegenüber nur ca. 1.5 m. Aus diesem Grunde musste der Beginn der Laserablation mit dem Start der Detektion am ICP-AES abgestimmt werden. Außerdem musste hierbei die Stabilität der inneren Standardisierung über einen längeren Zeitraum überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde ein synthetischer Standard mit 600 µL Yttrium- und 100 µL Indium-Standardlösung auf 500 mg Quarzmehl präpariert und ablatiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 45 grafisch dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass ca. 8 Sekunden nach Beginn der Laserablation das gebildete Aerosol das ICP-AES-Gerät erreicht hat und detektiert werden kann. Ein konstantes Silicium/Yttrium-Verhältnis wird allerdings erst nach ca. 20 Sekunden erreicht und bleibt dann mindestens 160 Sekunden stabil, was für analytische Zwecke ausreichend lange ist. Für die Praxis bedeutet dies, dass die Detektion mit der ICP-AES erst 20 Sekunden nach Beginn der Laserablation einsetzen darf. Auf Grund der gleichmäßigen Abtragung kann dann weitere 160 Sekunden gemessen werden. Auf Grund des kürzeren Weges von der Laserkammer zu dem Plasma des ICP-MS-Gerätes können die beiden Elemente schon nach ca. 10 Sekunden detektiert werden. Ein zunächst

höheres Signalverhältnis fällt rasch ab und ist nach ca. 20 Sekunden bis zu einer Ablationsdauer von 90 Sekunden stabil, so dass für die massenspektrometrische Elementanalyse ausreichend Zeit zur Verfügung steht.

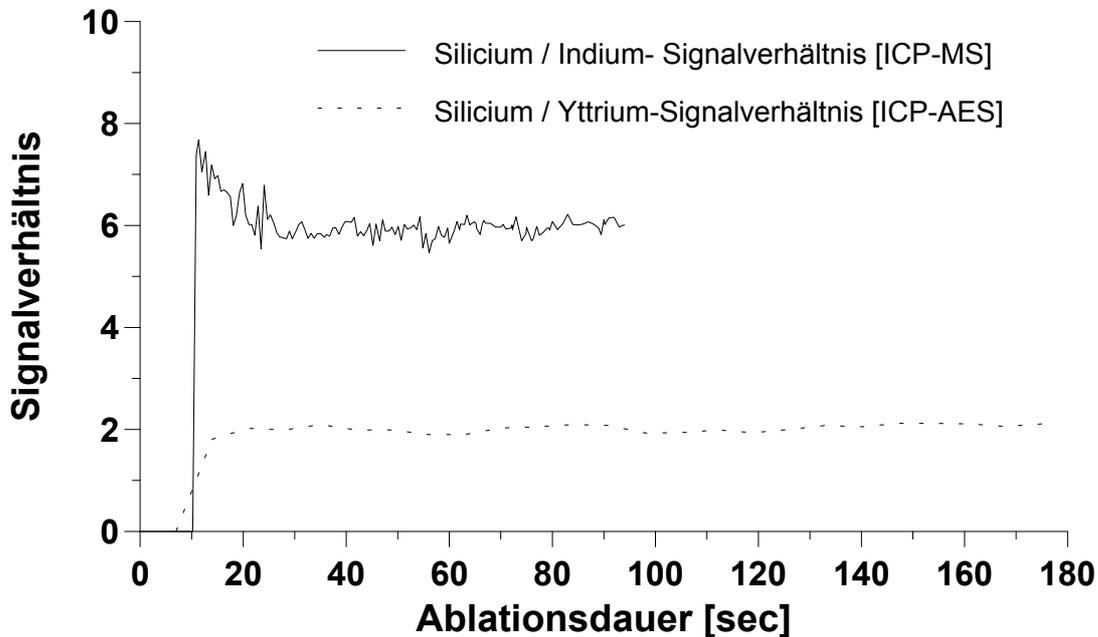


Abb. 45: Zeitlicher Verlauf des Silicium/Yttrium- bzw. Silicium/Indium-Signalverhältnisses bei ununterbrochener Ablation einer Probe, gemessen mit der ICP-AES bzw. ICP-MS.

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass zwar die Verhältnisse der Elemente Yttrium bzw. Indium zu Silicium gleichbleibend sind, die Zählraten für die Elemente jedoch langsam sinken, da die Fokussierung des Lasers auf die Probenoberfläche der Schmelztablette nicht mehr optimal ist und somit immer weniger abgetragen wird. Es ist also im Einzelfall zu prüfen, ob eine Detektion über einen langen Zeitraum sinnvoll ist. Sollten die Zählraten hierbei für einige Elemente zu gering werden, kann es günstiger sein, die Probe an einer anderen, besser fokussierten Stelle erneut zu ablatieren.

Für die Detektion des Laseraerosols standen zwei Analysengeräte zur Verfügung, das ICP-AES-System, Typ Plasma 2000, und das ICP-MS, Typ ELAN 5000, beide von der Firma PERKIN ELMER. In Tabelle 28 sind die Plasma- und Ablationsbedingungen bei diesen LA-ICP-Untersuchungen aufgeführt.

Tab. 28: Plasma- und Laserbedingungen bei den LA-ICP-Messungen.

	Boratschmelze	Bohrkern Tiefenprofil: Seite	Bohrkern Tiefenprofil: Oben
ICP-AES			
Plasmaleistung [kW]	1.2	1.2	1.2
Plasmagas [L/min]	15	15	15
Hilfsgas [L/min]	1	1	1
Trägergas [L/min]	1.8	1.8	1.8
ICP-MS			
Plasmaleistung [kW]	1	1	1
Plasmagas [L/min]	15	15	15
Hilfsgas [L/min]	0.8	0.8	0.8
Trägergas [L/min]	1.6	1.6	1.6
Laser			
Modus	Q-switched	Q-switched	Q-switched
Blitzlichtlampenenergie [J]	63	65	65
Pulsfolge [ms]	50	50	50
Abtragung [mm]	punktförmig	1.5 x 1.5 mm	2.5 x 2.5 mm

Kalibrierung

Die Schmelztabletten für die Kalibrierung wurden mit dem IR-Laser im Q-Switched-Modus kontinuierlich bei punktförmiger Abtragung mit einer Energie von 350 mJ/Puls ablatiert. Es wurden von jeder Schmelztablette das Material aus den drei Kratern abgetragen. Aus den Ergebnissen dieser drei Messungen wurde der Mittelwert und die relative Standardabweichung ermittelt.

Da unter den gewählten Ablationsbedingungen die Zählraten der Hauptelemente Natrium, Aluminium, Silicium und Calcium zu hoch und teilweise bei der ICP-MS gestört waren, wurden diese Elemente mit der ICP-AES analysiert. Kalium unterliegt bei der Bestimmung mittels Massenspektrometrie starken Störungen und wurde aus diesem Grund ebenfalls mit der ICP-AES analysiert. In Tabelle 25 sind die zur Detektion verwendeten Massenzahlen bzw. Wellenlängen sowie das Bestimmtheitsmaß aus der Kalibration mit jeweils sieben künstlichen Standards bzw. sechs Standardreferenzmaterialien plus einer Blankprobe aus reinem $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ angegeben.

Tab. 25: Massenzahlen und Wellenlängen der gemessenen Elemente sowie das errechnete Bestimmtheitsmaß.

Element	Wellenlänge	R ²	R ²	R ²	Empfindlichkeit
t		synth. Standards	ZRM	ZRM	t
Isotop	[nm]	ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES	
	Na 589	-	-	0.997	5.61 E ⁻³
	Al 396	-	-	0.992	5.82 E ⁻³
	Si 251	-	-	0.998	3.21 E ⁻³
	K 766	-	-	0.995	2.70 E ⁻⁴
⁴⁴ Ca	Ca 396	0.997	0.996	0.992	1.06 E ⁻³
²⁵ Mg	-	0.997	0.992	-	5.06 E ⁻⁴
⁴⁹ Ti	-	0.999	0.994	-	1.64 E ⁻⁴
⁵¹ V	-	0.994	0.960	-	3.18 E ⁻⁴
⁵² Cr	-	0.998	0.990	-	2.51 E ⁻⁴
⁵⁵ Mn	-	1.000	0.992	-	4.05 E ⁻⁴
⁵⁷ Fe	-	1.000	0.992	-	6.41 E ⁻³
⁵⁹ Co	-	0.997	0.884	-	2.63 E ⁻³
⁶⁰ Ni	-	0.986	0.992	-	4.19 E ⁻⁴
⁶⁵ Cu	-	0.971	0.910	-	8.16 E ⁻³
⁶⁸ Zn	-	0.938	0.962	-	1.10 E ⁻³
⁸⁸ Sr	-	0.997	-	-	5.13 E ⁻³
¹³⁸ Ba	-	0.999	-	-	4.57 E ⁻⁴
²⁰⁸ Pb	-	0.996	0.987	-	2.42 E ⁻³

Die relative Standardabweichung der Elementbestimmungen aus drei Kratern einer Probe lag nahezu immer unter 5%. Aus Tabelle 25 ist ersichtlich, dass sich für fast alle Elemente gute bis sehr gute Übereinstimmungen der Regressionsgeraden mit den Kalibrationspunkten ergeben haben. Dieses zeigt eine große Homogenität der Probe sowie die gleichmäßige Probenabtragung der verschiedenen Matrices durch den Laser.

Kupfer, Zink und Cobalt zeigen etwas schlechtere Korrelationen. Dies ist wahrscheinlich auf Störungen durch Bildung von Molekülonen aus der Lithiumboratmatrix bzw. mit dem Plasmagas zurückzuführen. Diese könnten z.B. $\text{Co}59 \Rightarrow {}^{11}\text{B}^{16}\text{O}_3$, $\text{Cu}65 \Rightarrow {}^6\text{Li}^{11}\text{B}^{16}\text{O}_3$ oder $\text{Zn}68 \Rightarrow {}^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}$ sein. Calcium, das an beiden Spektrometern gemessen wurde, zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung der Regressionsgeraden mit den Kalibrationspunkten sowohl bei hohen Konzentrationen (ICP-MS: ⁴⁴Ca) als auch bei geringeren Konzentrationen (ICP-AES: Ca 396 nm). In den Abbildungen 46 und 47 sind exemplarisch die aus den ICP-AES-Messergebnissen von fünf ZRM ermittelten Kalibriergeraden für die Elemente Natrium und Silicium dargestellt. In Abbildung 48 und 49 werden die aus den Messergebnissen von sieben synthetischen Standards erstellten Kalibriergeraden für die Elemente Chrom und Eisen, die mit der ICP-MS bestimmt worden sind, wiedergegeben. In Abbildung A1 im Anhang finden sich die Kalibriergeraden für die anderen Elemente.

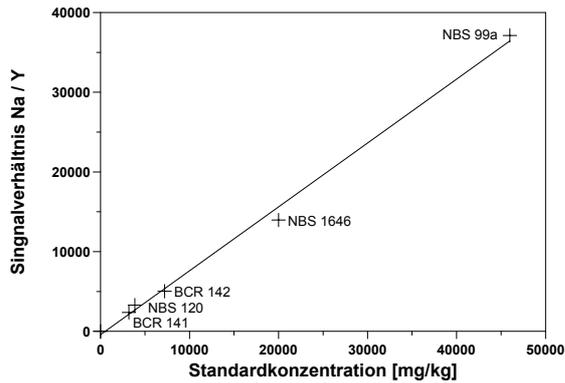


Abb.46: ICP-AES-Kalibriergerade für Natrium anhand von ZRM.

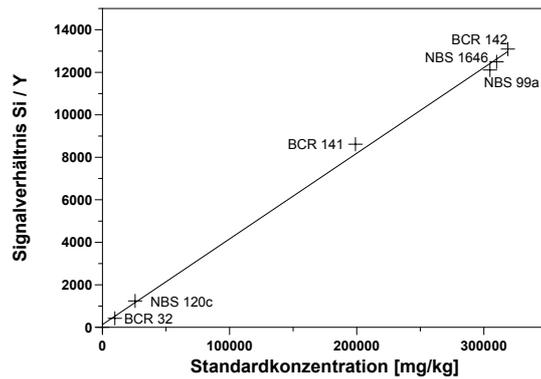


Abb.47: ICP-AES-Kalibriergerade für Silicium anhand von ZRM.

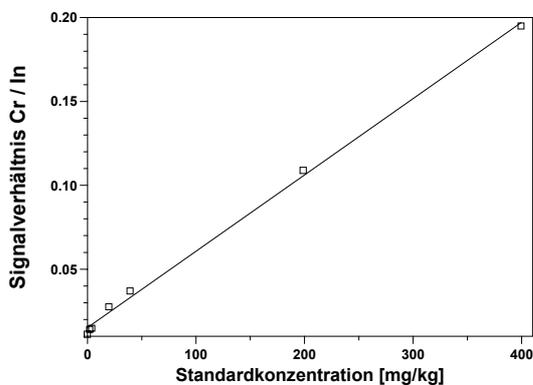


Abb.48: ICP-MS-Kalibriergerade für Chrom anhand von synthetischen Standards.

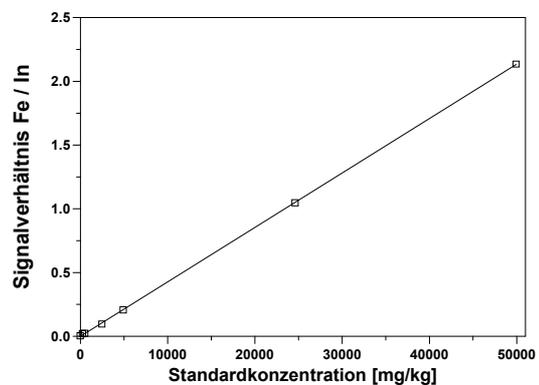


Abb.49: ICP-MS-Kalibriergerade für Eisen anhand von synthetischen Standards.

Die Kalibriergeraden in diesen Abbildungen zeigen gute bis sehr gute Linearitäten bis zu hohen Elementgehalten hin. Die nicht abgebildeten Kalibriergeraden besitzen ähnlich ausgedehnte Konzentrationsbereiche mit guten Linearitäten. Mit Hilfe der Kalibriergeraden sollte nun Standardreferenzmaterial vermessen und die Kalibrierung auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Die Hauptelemente der Standardreferenzmaterialien Na, K, Al und Si wurden mit der ICP-AES und teilweise mit der ICP-MS gemessen. Es wurden jeweils fünf Referenzmaterialien für die Kalibration verwendet und das jeweils sechste Referenzmaterial als Probe gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die Neben- und Spurenbestandteile der Standardreferenzmaterialien wurden mit Hilfe der ICP-MS bestimmt, dabei wurden sieben synthetische Gesteinsstandards für die Kalibration eingesetzt. In Tabelle 27 sind zum Vergleich die zertifizierten und die mit der LA-ICP-MS bestimmten Elemente aufgeführt.

Tab. 26: Vergleich von zertifizierten und mittels LA-ICP-AES bestimmten Hauptbestandteilen von sechs ZRM. Alle Werte in mg/kg.

	NBS 1646		CRM 141		CRM 142		BCR 32		NBS 120		SRM 99a	
	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.
Al	62500	56600	55889	56800	50173	43700	2911	2510	6880	8600	108496	122000
K	14000	14600	12950	12200	20007	19200	-	22	1220	1200	43168	41900
Na	20000	17600	3190	3530	7196	6700	-	5950	3858	4800	45995	53050
Si	310000	308000	199035	212100	318886	323700	9769	8300	25709	28300	304769	292500

Tab. 27: Vergleich von zertifizierten und mittels LA-ICP-MS bestimmten Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen von sechs Standardreferenzmaterialien. Alle Werte in [mg/kg].

	NBS 1646		CRM 141		CRM 141		BCR 32		NBS 120		SRM 99	
	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.	soll	gem.
Ca	8300	8920	128502	132200	35306	35600	369925	387724	343196	389500	15290	10800
Mg	10900	8370	7177	6200	6574	5830	2412	1958	1930	1670	121	171
Ti	5100	4650	2818	3000	3717	4300	171	99	617	578	42	29
V	94	89	-	82	-	59	153	112	109	70	-	<51
Cr	76	51	75	51	75	66	257	191	-	48	-	<32
Mn	375	313	547	510	569	564	19	11	209	179	-	21
Fe	33500	29000	26159	23700	19584	19200	1609	1247	7554	5800	420	365
Co	10	5	9	6	8	6	0.6	<NG	-	7	-	<10
Ni	32	17	31	21	30	22	35	21	-	8	-	<6
Cu	18	14	33	36	27	38	34	25	-	<20	-	<20
Zn	138	125	81	16	92	79	253	133	-	16	-	64
Sr	-	107	-	377	-	142	-	762	-	799	-	303
Ba	-	368	-	218	-	496	-	115	-	83	2329	1800
Pb	28	44	29	42	38	51	5	3	-	14	-	70

Die Ergebnisse machen deutlich, dass sowohl die Kalibrierung mit Standardreferenzmaterial als auch mit synthetischen Standards bei den meisten Elementen zu sehr guten Ergebnissen führt. Bei den Elementen Cu, Ni und Zn zeigten sich größere Abweichungen von den Regressionsgeraden der Kalibrationen auf Grund sehr niedriger und leicht schwankender Signalintensitäten. Dennoch können auch diese Elemente mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Schwefel scheint beim Schmelzprozess teilweise aus den Proben entwichen zu sein, was für dieses Element zu schlechten Korrelationen führt (siehe Abbildung A1 im Anhang).

Die Messungen belegen, dass trotz der sehr unterschiedlichen Matrices der Proben das Ablationsverhalten offensichtlich gleichermaßen gut ist, bzw. durch den zugesetzten internen Standard eventuelle Unterschiede bei der Abtragung ausgeglichen werden können. Bei einer Kalibrierung allein mit Standardreferenzmaterial ist zu beachten, dass bei den einzelnen Standards nicht immer alle benötigten Elemente zertifiziert sind. Soll ein möglichst großer Kalibrierbereich abgedeckt werden, ist möglicherweise eine große Zahl von Standards erforderlich. Dieses kann durch eine geeignete Auswahl der Referenzmaterialien umgangen werden. Steht jedoch nur eine begrenzte Auswahl an Referenzmaterialien zur Verfügung, kann eine Kalibrierung mit Standardreferenzmaterial durch angepasste künstliche Standards erweitert und somit den Ansprüchen entsprechend optimiert werden. Auch eine Kalibration ausschließlich mit synthetischen Standards ist möglich. Dann sollten jedoch ZRM zur Überprüfung einer solchen Kalibration eingesetzt werden.

Auf Grund der guten Ergebnisse kann eine signifikante Fraktionierung bei einer punktförmigen Abtragung unter den gewählten Laserbedingungen ausgeschlossen werden. Auch CROMWELL und ARROWSMITH (1995) haben bei punktförmiger Ablation unter ähnlichen Ablationsbedingungen keine Fraktionierungen feststellen können. Inwieweit dieses auch im Falle geringerer Laserenergien und flächenförmiger Ablation der Boratschmelztabletten zutrifft, wurde durch eine weitere Versuchsreihe geklärt. Hierzu wurden sechs verschiedene synthetische Standards und vier ZRM bei Laserenergien von 63, 65 und 67 J/Puls punktförmig und in zwei unterschiedlich großen Flächen in Schritten von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ und $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ abgetragen. Als Indiz für eine mögliche Fraktionierung wurde für alle Elemente und Abtragungsmodi das Verhältnis von Analytelement zu internem Standard bei den unterschiedlichen Laserleistungen betrachtet. Auch in dieser Versuchsreihe konnten keine signifikanten Fraktionierungen beobachtet werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass bei einer entsprechend angepassten Kalibrierung diese Methode für vergleichende Messungen der Haupt- und Nebenelemente zur RFA-

Analyse sehr gut geeignet ist, wobei darüber hinaus auch Spurenelemente, beispielsweise die Seltenen Erdmetalle, in geologischen Proben bestimmt werden können (vgl. Kap.5.5).

5.2.2 Direktablation von Gesteinsproben

Aus den bereits in Kap. 3.2 genannten Gründen ist zur Verbesserung der Auflösung bei der Bestimmung von Elementprofilen in verwitterten Gesteinsproben die direkte Ablation des Gesteinsmaterials geeignet. Bei der Untersuchung der Bohrkern von Gesteinsprüfkörpern sollten deshalb auch ergänzende Messungen mittels direkter Laserablation durchgeführt werden. Einerseits sollte eine Ablation in Längsrichtung des Bohrkerns und andererseits eine Direktablation der Oberfläche des Bohrkerns erfolgen. Bei der Ablation in Längsrichtung des Bohrkerns wurde jeweils 3-mal punktförmig ablatiert. Die ersten drei Ablationskrater wurden parallel in unmittelbarer Nähe zur Bohrkernoberfläche in einem Abstand von ca. 1 mm zueinander gesetzt. Durch Mittelwertbildung der drei Einzelmessungen wurde der Messwert errechnet. Die nächste Reihe Ablationskrater wurde dann ca. 1 mm hinter die vorhergehende gesetzt, so dass eine Tiefenauflösung von ca. 1 mm erreicht wurde. Bei der Direktablation der Bohrkernoberfläche wurde eine Fläche von $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ beprobt. Nach der ersten Ablation wurde auf die neue Probenoberfläche fokussiert und erneut ablatiert, bis nach ca. 40 Ablationen eine Kratertiefe von max. 2.3 mm erreicht wurde.

Bei der direkten Ablation von Gesteinsproben ist eine Kalibrierung auf Grund fehlender vergleichbarer ZRM und Standards nicht möglich. Zusätzlich wird die Auswertung der Analyseergebnisse dadurch erschwert, dass nicht ohne weiteres wie im Falle der Boratschmelztabletten ein interner Standard der Probe zugefügt werden kann. Als interner Standard kommt also nur ein Element in Frage, das bereits in der Probe enthalten, homogen verteilt und gut zu bestimmen ist. Auf Grund dieser Anforderungen wurde Silicium zur internen Standardisierung gewählt. Aber selbst der Hauptbestandteil Silicium ist im Auflösungsbereich eines Laserkraters in Gesteinsproben nicht immer homogen verteilt. Diese Inhomogenitäten lassen sich aber durch mehrmaliges Ablatieren an unterschiedlichen Stellen einer Probe herausmitteln.

Insbesondere auf der äußeren Oberfläche eines Bohrkerns exponierter Gesteine kommt es häufig auf Grund vorhandener Krusten zu stark variierenden und von der eigentlichen Elementzusammensetzung der Probe abweichenden Verhältnissen von Analyt zu Silicium. Solche Abweichungen in der Elementzusammensetzung lassen sich auch nicht durch

mehrmaliges Ablatieren richtig erfassen. Die Analysenergebnisse der unmittelbaren äußeren Oberfläche eines Bohrkerns bei der Direktablation sind daher besonders unsicher.

Zur Kalibrierung wurden zunächst drei bruchfrische, ausreichend charakterisierte Naturwerksteine (Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Sandstein und Sander Schilfsandstein) jeweils 5-mal direkt punktförmig an verschiedenen Stellen ablatiert. Die Silicium-Signalintensität wurde auf 1 normiert und die jeweiligen Signalintensitäten für die Elemente hierzu ins Verhältnis gesetzt.

5.3 Reproduzierbarkeit der LA-ICP-MS

Ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung von Laserablationsmethoden sind mögliche Einflüsse der Probeninhomogenität. Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz der Methoden ist deshalb die Reproduzierbarkeit der Messungen bei mehrfacher Ablation. Zur Überprüfung der Standardabweichungen der LA-ICP-Methoden wurden bruchfrische Proben der bereits dokumentierten Steinvarietäten Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein und Sander Schilfsandstein verwendet. Jeweils 500 mg dieser Proben wurden aufgemahlen und hieraus eine Boratschmelztablette für die Untersuchungen mit der LA-ICP-MS hergestellt. Für die Laser-Direktablation kamen naturbelassene Bruchstücke der gleichen Sandsteine zum Einsatz.

Jede Boratschmelztablette und jede Sandsteinprobe wurde jeweils 10-mal punktförmig und in Flächen von 1.5 mm x 1.5 mm mit dem IR-Laser abgetragen und mit der ICP-MS gemessen. Aus diesen zehn Messungen wurden der Mittelwert der Signalintensitäten und die relative Standardabweichung bestimmt. Weiterhin wurde bei jeder der zehn Ablationen das jeweilige Verhältnis der Signalintensität eines Elements zum internen Standard berechnet und der Mittelwert gebildet. Zur internen Standardisierung war den Boratschmelztabletten jeweils 100 µL Indium zugesetzt worden, während bei der Direktablation der bruchfrischen Sandsteine Silicium als interner Standard gewählt wurde.

Die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Messungen sind exemplarisch für ausgewählte Elemente des Sander Schilfsandsteins in den Tabellen 29 bis 32 zusammengefasst. Die ICP-MS-Ergebnisse der Ablationen an Proben des Eichenbühler Buntsandsteins und des Obernkirchener Sandsteins finden sich in den Tabellen T7 bis T14 im Anhang. Zur besseren Einschätzung der Standardabweichungen werden in allen Tabellen zusätzlich die bekannten Elementgehalte des jeweiligen Sandsteins angegeben.

Wie Tabelle 29 zeigt, schwanken bei 10-maliger punktförmiger Laserdirektablation des bruchfrischen Sander Sandsteins die Standardabweichungen der Zählraten von 17.9% (für Blei) bis zu 111% (für Zirkonium). Grund hierfür können Inhomogenitäten sowie unterschiedliche Verdampfungseigenschaften der Probe sein. Eine Berechnung der Elementgehalte der Probe auf Basis dieser Zählraten würde zu Fehlern mit diesen Schwankungsbreiten führen.

Durch die Verwendung von Silicium als internem Standard lassen sich diese hohen relativen Standardabweichungen teilweise reduzieren. Da sich hierbei die relativen Standardabweichungen der Haupt- und Nebenbestandteile wie Magnesium, Aluminium und Eisen der Probe deutlich auf Werte um 10% verringern lassen, aber die relativen Standardabweichungen der Spurenelemente nicht entscheidend verringert werden können, ist von Inhomogenitäten innerhalb der Probe und nicht von Unterschieden in den Verdampfungseigenschaften der Probe auszugehen.

Tab. 29: Relative Standardabweichungen der ICP-MS-Zählraten bei der punktförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Sander Schilfsandstein

Element	bekannter Elementgehalt [mg/kg]	ermittelte Zählraten Mittelwert	Std.-Abw. der Zählraten [%]	Me/Si- Verhältnis	Me/Si- Verhältnis Std.-Abw. [%]
Mg	10700	26160	42.7	0.2041	11.9
Al	60300	49923	36.1	0.3966	9.7
Si	327300	124771	34.1	1.0000	0.0
Mn	162	115872	31.3	0.9419	16.7
Fe	21000	72768	35.2	0.5802	11.2
Co	80	83052	27.8	0.6810	15.7
Ni	29	56828	27.7	0.4705	20.2
Rb	79	36294	23.4	0.3022	15.9
Zr	162	67454	111.1	0.6225	137.4
Ba	347	165576	19.6	1.4046	20.7
Ce	55	46055	47.4	0.4094	64.8
Sm	8	11692	37.4	0.1028	47.2
Pb	12	45946	17.9	0.3994	28.3

Weiterhin wurden an der gleichen Probe eine 10-malige flächenförmige Laser-Direktablation durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 30 aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen der Zählraten sind bei dieser Probenzuführung bis auf die Elemente Mangan und Cobalt geringer als bei der punktförmigen Abtragung. Ein Bezug der Zählraten zum internen

Standard Silicium führt bis auf die Elemente Nickel, Zirkonium und Barium zu einer Verkleinerung der relativen Standardabweichungen. Diese drei Elemente sind in der Probe anscheinend nicht homogen verteilt, so dass weder die flächenförmige Abtragung der Probe noch die Korrektur mit dem internen Standard zu einer Verbesserung führen. Die hier ermittelten Standardabweichungen müssen bei einer Auswertung der bei einer flächenförmigen Direktablation und ICP-MS-Messung erhaltenen Elementgehalte berücksichtigt werden.

Tab. 30: Relative Standardabweichungen der ICP-MS-Zählraten bei der flächenförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Sander Schilfsandstein

Element	bekannter Elementgehalt [mg/kg]	ermittelte Zählraten Mittelwert	Std.-Abw. der Zählraten [%]	Me/Si- Verhältnis	Me/Si- Verhältnis Std.-Abw. [%]
Mg	10766	20581	14.7	0.2236	10.7
Al	60297	32874	11.5	0.3575	6.7
Mn	162	207104	55.1	2.1767	44.2
Fe	21026	68890	11.6	0.7515	10.8
Co	80	301578	77.0	3.1699	10.7
Ni	29	98374	9.1	1.0751	10.5
Rb	79	44777	13.6	0.4890	14.3
Zr	162	55949	49.2	0.6223	53.4
Ba	347	165597	13.9	1.8305	20.9
Ce	55	59607	31.1	0.6653	17.4
Sm	8	14473	25.9	0.1608	22.6
Pb	12	92587	18.2	1.0120	19.6

In Tabelle 31 werden die Ergebnisse der 10-maligen punktförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit 500 mg Sander Schilfsandstein gezeigt. Die relativen Standardabweichungen der Zählraten liegen hierbei relativ hoch in einem Bereich von 28% bis 52%. Grund dafür könnten auch hier sowohl Inhomogenitäten in der Boratschmelztablette als auch unterschiedliche Ablationseigenschaften der Probe sein. Durch den Bezug der Signalintensitäten zum internen Standard Indium fallen alle Standardabweichungen der Elemente bis auf Mangan und Blei unter 7%. Dies zeigt, dass eine homogene Probe mit verschiedenen Verdampfungseigenschaften an den punktförmig ablatierten Stellen vorliegt. Es wird also an jeder ablatierten Stelle der Probe eine unterschiedliche Menge der homogenen Schmelztablette verdampft.

Tab. 31: Relative Standardabweichungen der ICP-MS-Zählraten bei der punktförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Sander Schilfsandstein.

Element	bekannter Elementgehalt [mg/kg]	ermittelte Zählraten Mittelwert	Std.-Abw. der Zählraten [%]	Me/In- Verhältnis	Me/In- Verhältnis Std.-Abw. [%]
Mg	10766	59336	40.9	0.4195	5.2
Al	60297	504632	40.6	3.5743	5.8
Si	327290	233027	40.1	1.6525	5.8
Mn	162	46258	35.2	0.3333	8.8
Fe	21026	75556	40.4	0.5346	5.1
Co	80	31898	39.9	0.2268	5.6
Ni	29	2813	28.3	0.0200	6.5
Rb	79	52891	41.8	0.3734	4.9
Zr	162	37348	42.6	0.2626	5.5
In	199	144566	46.6	1.0000	0.0
Ba	347	193383	43.7	1.3524	3.1
Ce	55	42650	41.2	0.2898	5.2
Sm	8	1217	41.8	0.0086	6.6
Pb	12	4763	52.5	0.0333	14.2

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der Untersuchungen bei 10-maliger flächenförmiger Laser-Ablation der gleichen Boratschmelztablette aufgelistet. Im Vergleich zu den Standardabweichungen der Zählraten bei der punktförmigen Ablation der Boratschmelztablette sind die relativen Standardabweichungen bei sehr viel höheren Zählraten deutlich geringer. Durch die flächenförmige Abtragung werden anscheinend punktuelle Unterschiede in den Ablationseigenschaften der Probe ausgeglichen. Durch den Bezug der Signalintensitäten zum internen Standard können die relativen Standardabweichungen der Elemente mit Ausnahme von Cer, Samarium und Blei weiter gesenkt werden.

Tab. 32: Relative Standardabweichungen der ICP-MS-Zählraten bei der flächenförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Sander Schilfsandstein.

Element	bekannter Elementgehalt [mg/kg]	ermittelte Zählraten Mittelwert	Std.-Abw. der Zählraten [%]	Me/In- Verhältnis	Me/In- Verhältnis Std.-Abw. [%]
Mg	10766	182265	9.6	0.3030	8.3
Al	60297	1410051	10.9	2.3466	10.3
Mn	162	127817	7.2	0.2127	6.7
Fe	21026	24539	8.6	0.4128	6.0
Co	80	106110	9.8	0.1758	2.9
Ni	29	9573	7.9	0.0159	5.7
Rb	79	195046	10.2	0.3229	1.9
Zr	162	149587	8.1	0.2507	5.4
In	199	605192	11.9	1.0000	0.0
Ba	347	736809	11.1	1.2189	2.3
Ce	55	183660	6.9	0.3069	12.2
Sm	8	5263	10.4	0.0088	13.4
Pb	12	49131	19.4	0.0830	27.8

Die Ablationen und ICP-Messungen der Proben aus Obernkirchener Sandstein und Eichenbühler Buntsandstein zeigten bei allen angewandten Ablationsmethoden vergleichbare Standardabweichungen (vgl. T7-T14 im Anhang).

Bei der Direktablation des Gesteins ist zu beachten, dass sich Inhomogenitäten innerhalb des Gesteins stark auf das Analyseergebnis auswirken können. Dies ist besonders bei einer punktförmigen Abtragung der Probe zu beachten. Verbessert werden kann dieses, indem man flächenförmig mehr Probe abträgt und somit teilweise die Inhomogenitäten nivelliert. In jedem Fall führt eine Berechnung unter Berücksichtigung des internen Standards Silicium bei einer direkten Ablation eines Sandsteins zu einer deutlichen Verringerung der ICP-MS-Standardabweichungen. Bei der punktförmigen Ablation der Boratschmelztabletten wird die Höhe der Standardabweichungen nicht durch die Homogenität sondern durch die punktuellen Ablationseigenschaften der Schmelztablette bestimmt. Dieses kann durch den Einsatz eines internen Standards sehr gut ausgeglichen werden, was zu sehr niedrigen Standardabweichungen führt. Bei einer flächenförmigen Ablation der Boratschmelztablette kommt es in erster Linie zu einer Erhöhung der ICP-MS-Zählraten, was bei der Bestimmung von Spurenelementen von Vorteil sein kann. Die Standardabweichungen verringern sich aber nur geringfügig.

5.4 Laserablation und gleichzeitige Messung mit der ICP-AES und der ICP-MS.

Wegen des zu erwartenden hohen Probenaufkommens musste die Messzeit für die einzelnen Proben möglichst reduziert werden. Zur Erfassung aller Elemente musste eine Probe zweimal nacheinander ablatiert werden, um sie zunächst mit der ICP-AES und anschließend ein zweites Mal mit der ICP-MS zu messen. Grund hierfür ist einerseits die hohe Empfindlichkeit der ICP-MS besonders bei den Hauptelementen der zu ablatierenden Gesteinsproben, andererseits kommt es aber bei einigen Elementen auch durch die Lithiumboratmatrix zu Störungen. Eine quantitative Bestimmung der betroffenen Elemente ist dann nicht möglich. Andererseits können aber auch einige der Spurenelemente von Gesteinsproben sehr schlecht mit der ICP-AES erfasst werden, da hier die Signalintensitäten nicht mehr ausreichen. Aus diesen Gründen sollte versucht werden, während einer Ablation das erhaltene Aerosol gleichzeitig mit der ICP-AES und mit der ICP-MS zu bestimmen, wobei beide Analysensysteme sich einander bezüglich der zu messenden Elemente ergänzen sollten.

Erfolgreich wurden Proben simultan mittels ICP-AES und ICP-MS unter anderem bereits von BROWNER und ZHU (1987), ISRAEL *et al.* (1989), LEPLA *et al.* (1991) sowie HIDEYUKI *et al.* (1995) untersucht. In diesen Arbeiten wurden an einer Plasmafackel des ICP-MS-Systems in einer für die ICP-AES entsprechend günstigen Beobachtungshöhe die Signalintensitäten mit Hilfe einer Glasfaseroptik abgegriffen und gemessen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Nutzung nur eines Plasmas und des damit verbundenen geringeren Probenverbrauches. Aus apparatetechnischen Gründen war es nicht möglich, die Optik des hier verwendeten ICP-AES-Gerätes direkt mit der Plasmafackel der ICP-MS zu verbinden. Es bestand aber die Möglichkeit, den Trägergasstrom mit dem Aerosol zu teilen und die beiden Teilströme simultan in beiden Analysengeräten zu untersuchen. Die Aufteilung des Trägergasstromes erfolgte hinter dem Zyclonabscheider (siehe Abbildung 50).

Erfolgt die thermische Zerlegung und Anregung simultan in zwei unterschiedlichen Plasmafackeln, so ist es auf Grund der Plasma- und Anregungsbedingungen in den verschiedenen Analysengeräten nicht möglich, den Trägergasstrom einfach zu teilen und jedem ICP-Gerät den gleichen Teilstrom zuzuführen. Daher ist es erforderlich, die Gasströme für jedes der beiden Geräte für den simultanen Betrieb zu optimieren. Die Überprüfung und Regelung der Gasströme erfolgte zunächst mit Hilfe von drei Strömungsmessern (Rotameter). Mit dem ersten Rotameter (Ro1) wurde der Trägergasstrom in der Probenkammer eingestellt. Hinter

der Probenkammer wurde der Trägergasstrom durch ein Y-Stück geteilt und jeweils ein Teilstrom einem Analysengerät zugeführt. Durch zwei weitere Rotameter (Ro 2 und Ro 3) konnte der jeweilige Durchfluss des Trägergasstromes individuell für jedes der beiden Analysengeräte gemessen werden. Zur Verdeutlichung wird in Abbildung 50 das Aufbau- prinzip der Probenzuführung grafisch dargestellt.

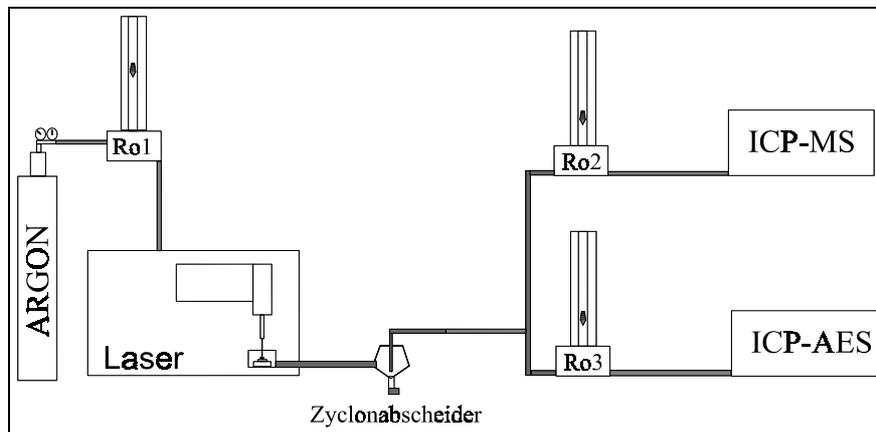


Abb. 50: Schematischer Aufbau der Probenzuführung bei simultaner Elementbestimmung mittels ICP-AES sowie ICP-MS.

Eine solche Optimierung der Trägergasströme für beide Analysengeräte führt nicht zum Erreichen der maximalen Signalintensitäten, wie sie bei einem separatem Betrieb erreicht werden können. Die beim Betrieb der beiden Analysengeräte zu erzielenden Signalintensitäten stellen immer einen Kompromiss aus dem Trägergasstrom des Aerosols aus der Probenkammer und den Trägergasströmen zu den beiden ICP dar. Dieses führt zwangsläufig zu etwas veränderten Anregungs- und Analysenbedingungen, woraus höhere Nachweisgrenzen resultieren. Es war deshalb zu überprüfen, inwieweit sich diese Bedingungen nachteilig auswirken.

Zunächst wurde überprüft, wie sich die Variation des Hauptträgergasstromes am Rotameter 1 auf die beiden Teilträgergasströme der beiden Analysengeräte (Rotametern 2 und 3) auswirken. Es zeigte sich, dass der Hauptträgergasstrom nicht zu gleichen Teilen aufgeteilt wird. Auf Grund des unterschiedlichen Aufbaus der Plasmastände kommt es in der ICP-MS zu einem geringeren Durchfluss des Trägergasstromes. In Abbildung 51 werden die Teilgasströme für die ICP-AES und die ICP-MS bei Variation des Hauptträgergasstromes aufgezeigt.

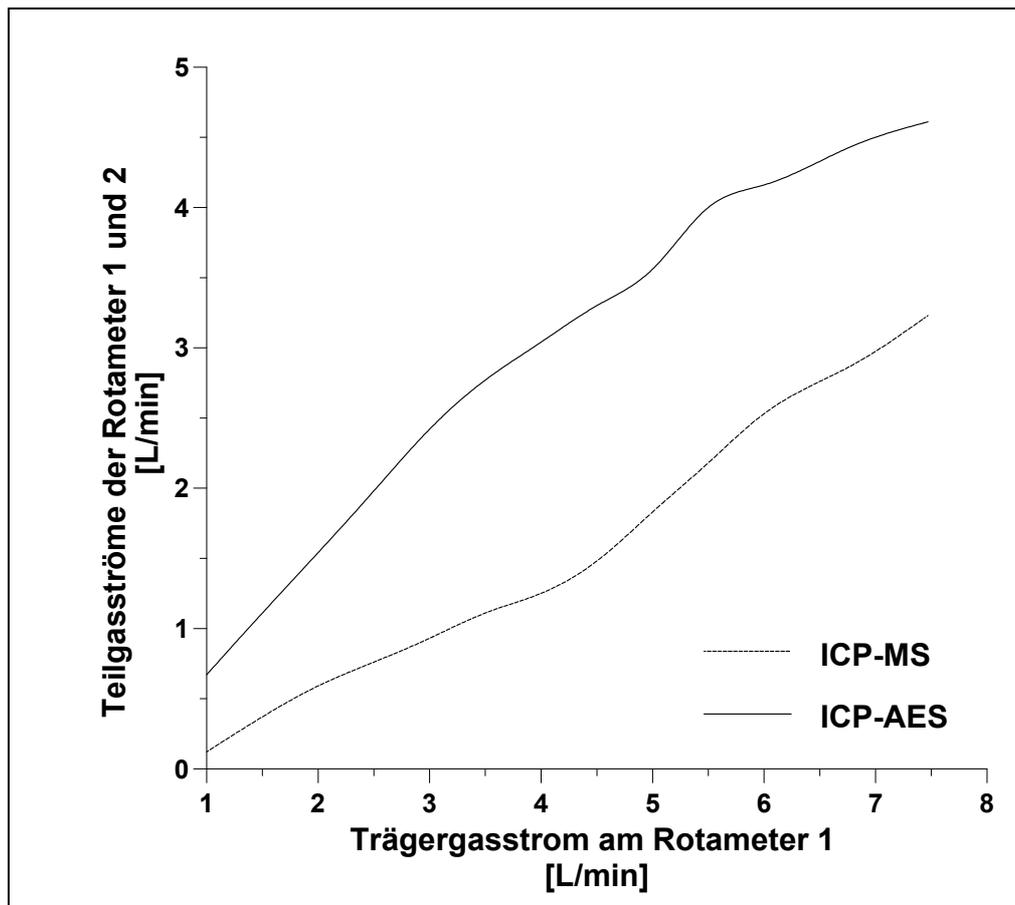


Abb. 51: Aufteilung des Trägergasstromes aus der Laserkammer in zwei Trägergasteilströme für das ICP-AES und das ICP-MS bei simultanem Betrieb.

Die Optimierung beider Geräte wurde an Hand der Signalintensitäten bei verschiedenen Trägergasströmen des zu den Proben addierten internen Standards Yttrium vorgenommen. Hierfür wurden die Rotameter 2 und 3 aus dem Versuchsaufbau entfernt, da in keinem Fall das bei der Ablation entstehende Aerosol durch die empfindlichen Rotameter geleitet werden sollte.

Bei punktförmiger Ablation konnte bei keiner Einstellung des Trägergasstromes eine ausreichende Signalintensität erreicht werden. Grund hierfür ist, dass bei simultanem Betrieb beider Analysengeräte zu wenig Probenmaterial verdampft wird. Verbessert werden konnten die niedrigen Signalintensitäten durch flächenförmige Abtragungen, da hier deutlich mehr Probe abgetragen wird. In Abbildung 52 sind die Signalintensitäten bei gleichzeitigem Betrieb von ICP-AES und ICP-MS unter Variation des Trägergasstromes grafisch aufgezeigt.

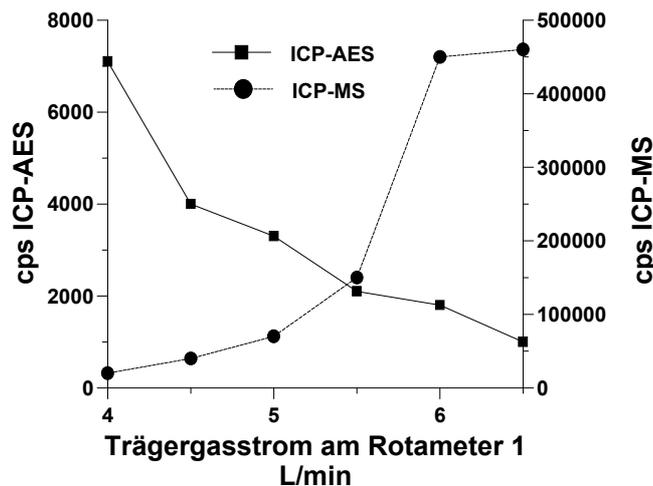


Abb. 52: ICP-AES- bzw. ICP-MS-Signalintensitäten für Yttrium bei Variation des Hauptträgergasstroms.

Aus Abbildung 52 wird deutlich, dass ein steigender Trägergasstrom zu gegenläufigen Anregungs- und Analysenbedingungen mit der ICP-AES und der ICP-MS führt. Während mit der ICP-MS höhere Signalintensitäten bei steigendem Trägergasstrom zu messen sind, kommt es mit der ICP-AES zu einem Abfall der Intensitäten. Beide Intensitätskurven schneiden sich bei einem Trägergasstrom von ca. 5.4 L/min. Dieser Schnittpunkt stellt den besten Kompromiss der Durchflussraten bei simultanem Betrieb beider Analysengeräte für die Detektion von Yttrium dar, wobei zu beachten ist, dass unter diesen Bedingungen nur ca. 1/3 der maximal zu erzielenden Signalintensitäten erreicht werden. Da dieser Kurvenverlauf für jedes Element unterschiedlich ist, ist also immer zu überprüfen, ob die erzielten Signalintensitäten im speziellen Fall ausreichend sind.

5.5 Kalibrierung zur Bestimmung der Seltenen Erdmetalle.

Zu Beginn der Kalibrierung musste sichergestellt werden, dass die Bestimmung der Seltenen Erdmetalle bei der angewandten Probenpräparation mit ausreichender Genauigkeit und gleichzeitig störungsfrei durchgeführt werden kann. Eine weitverbreitete Störung bei der Bestimmung der SE-Elemente mit der ICP-MS beruht auf einer Oxid-Bildung im Plasma, wobei dann die schwereren Elemente durch die leichteren mit einer um 16 Masseneinheiten erhöhten Massenzahl gestört werden. Eine Möglichkeit der Überprüfung dieser Störungen ist die Konzentrationsbestimmung eines Elementes bei unterschiedlichen Isotopenmassen. In Abbildung 53 ist dies am Beispiel des Eichenbühler Buntsandsteins für die Elemente Nd bei den Massenzahlen 142 (Störung: ^{142}Ce) und 146 (Störung: BaO) sowie für Dy bei den

Massenzahlen 163 (Störung: $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$) und 164 (Störung: ^{164}Er , $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}$ und $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}$) dargestellt.

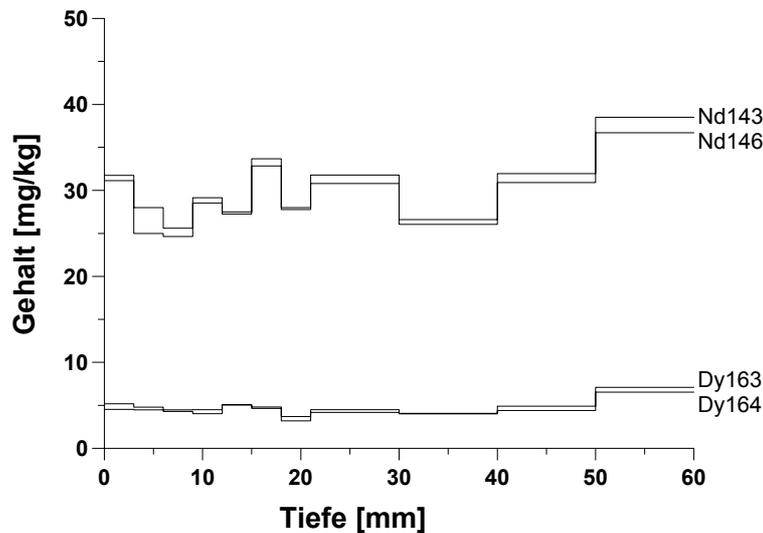


Abb. 53: Konzentrationen der Elemente Nd und Dy in Boratschmelztabletten des Eichentbühler Buntsandsteins, gemessen mittels ICP-MS bei jeweils zwei unterschiedlichen Massen.

Es zeigt sich, dass die Auswertung jeweils zweier Isotopen beider Elemente sehr gut übereinstimmende Ergebnisse liefert. Aus diesem Grunde kann eine Störung durch Oxid-Bildung ausgeschlossen werden. Auch eine diesbezügliche Überprüfung der übrigen Seltenen Erdmetalle führte zu diesem Ergebnis. Die Kalibriergeraden für die Bestimmung der SE-Elemente sind in Abbildung 54 und 55 grafisch dargestellt. Für die leichteren Seltenen Erdmetalle sind in den unterschiedlichen Referenzmaterialien sowohl niedrige als auch höhere Konzentrationen zu finden. Es zeigt sich für diese Elemente eine gute Übereinstimmung zwischen ZRM und synthetischen Standards, so dass eine Kalibriererweiterung durch die synthetischen Standards zu rechtfertigen ist. Die Kalibration wird bei den schweren Elementen entscheidend durch die synthetischen Standards bestimmt. Auf Grund der guten Ergebnisse für die leichteren SE hat dieses jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die Analyseergebnisse. Um dieses sicherzustellen, wurden Boratschmelztabletten verschiedener ZRM ablatiert und die Konzentrationen gegen die zuvor erstellten Kalibriergeraden auf ihre Elementgehalte ausgewertet. Bei Messungen der Seltenen Erden in ausgewählten ZRM zeigte sich, dass sowohl die leichteren als auch die schwereren Seltenen Erdmetalle bestimmt werden können.

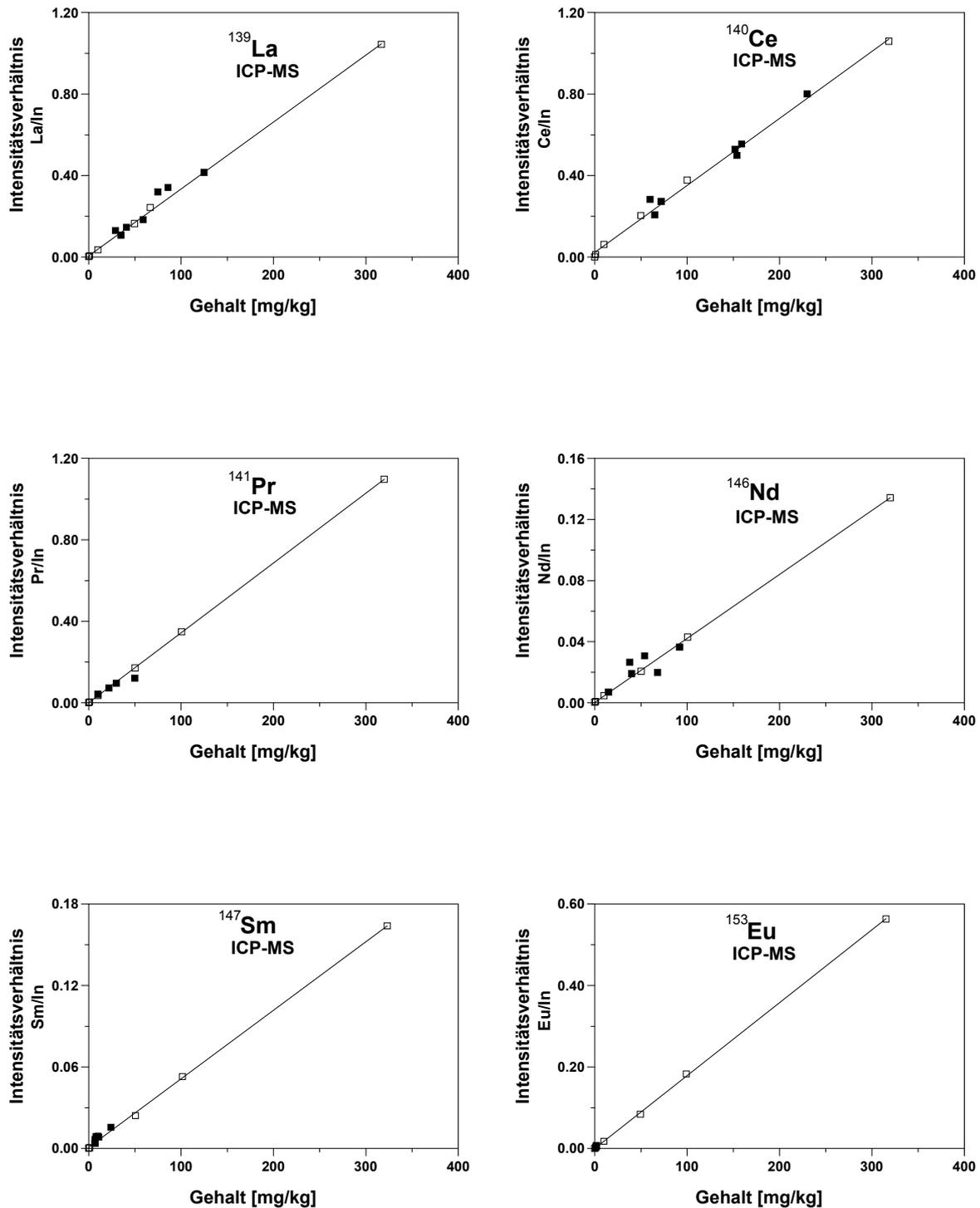


Abb. 54: ICP-MS-Kalibriergeraden für die Bestimmung der Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm und Eu durch Laserablation der Boratschmelztabletten von Gesteinsproben. Aufgetragen ist das Verhältnis von Signalintensität des Elementes zur Signalintensität des internen Standards Indium gegen die Elementgehalte in den Standardreferenzmaterialien [■] und den synthetischen Standards [□]. Die Gerade zeigt die lineare Regression durch alle Wertepaare.

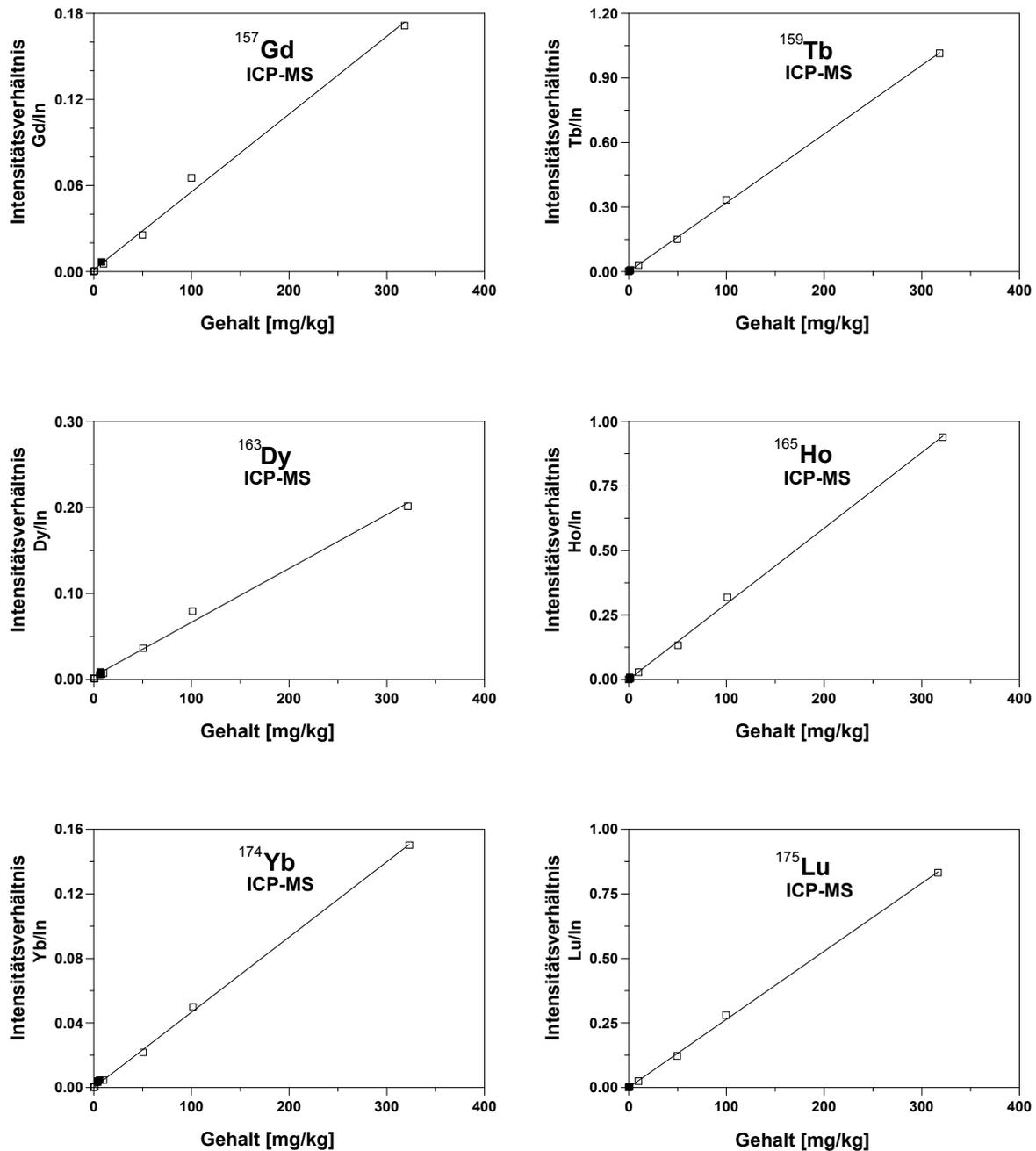


Abb. 55: ICP-MS-Kalibriergeraden für die Bestimmung der Elemente Gd, Tb, Dy, Ho, Yb und Lu durch Laserablation der Boratschmelztabletten von Gesteinsproben. Aufgetragen ist das Verhältnis von Signalintensität des Elementes zur Signalintensität des internen Standards Indium gegen die Elementgehalte in den Standardreferenzmaterialien [■] und den synthetischen Standards [□]. Die Gerade zeigt die lineare Regression durch alle Wertepaare.

Nachweisgrenzen der Seltenen Erdmetalle

Da die Konzentrationen der SE in den zu untersuchenden Proben teilweise sehr gering sind, ist es erforderlich, die Nachweisgrenzen für diese Elemente bei Laserablation und Bestimmung mit der ICP-MS zu ermitteln. Auf Grund der hohen Atommassen der Seltenen

Erdmetalle kommt es mit der ICP-MS nur zu geringen Störungen auf den zu untersuchenden Massenzahlen. Auch signifikante Störungen durch Oxid-Bildung der SE-Elemente konnten bei der Ablation der Boratschmelztabletten nicht festgestellt werden.

Die aus der Ablation des Blanks bestimmten Nachweisgrenzen sind sehr klein. Aber auch eine Berechnung aus den Kalibrationsgeraden nach DIN 32645 unter Berücksichtigung der zur Kalibration eingesetzten Standards führte zu niedrigen und nahezu identischen Nachweisgrenzen. In Tabelle 33 sind die aus diesen beiden unterschiedlichen Ansätzen errechneten Nachweisgrenzen aufgelistet.

Tab. 33: ICP-MS-Nachweisgrenzen für Seltene Erdmetalle bei der Laserablation von Boratschmelztabletten. Alle Werte sind in mg/kg angegeben. Zusätzlich sind die verwendeten Normierungsfaktoren nach LEEDEY aufgeführt.

Element	Nachweisgrenze		Normierungsfaktoren nach LEEDEY
	3s Blank [mg/kg]	DIN 32645 [mg/kg]	
¹³⁹ La	1.7	2.8	0.378
¹⁴⁰ Ce	0.7	1.2	0.976
¹⁴¹ Pr	0.2	0.3	0.136
¹⁴⁶ Nd	0.6	1.4	0.716
¹⁴⁷ Sm	0.3	0.6	0.230
¹⁵³ Eu	0.1	0.2	0.087
¹⁵⁷ Gd	0.3	0.6	0.311
¹⁵⁹ Tb	0.1	0.2	0.059
¹⁶³ Dy	0.3	0.6	0.390
¹⁶⁵ Ho	0.1	0.2	0.089
¹⁷⁴ Yb	0.1	0.2	0.249
¹⁷⁵ Lu	0.1	0.2	0.039

Auf Grund der niedrigen Nachweisgrenzen und des relativ großen Kalibrierbereiches für die verschiedenen SE-Elemente ist es möglich, sowohl geringe als auch relativ hohe Konzentrationen dieser Elemente in Gesteinsproben zu messen.

5.6 Weitere angewendete Analysenverfahren

Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) ist eine Einzelelement-Analyse-methode. Die Probenanregung erfolgt hierbei mit Hilfe einer Luft-Acetylen-Flamme. Durch die max. 2300 °C heiße Flamme wird die Probe atomisiert, angeregt und teilweise ionisiert. Es gibt zwei grundsätzlich unterschiedliche Analysemethoden, die Atomabsorptions- und die Atomemissionsspektrometrie. Bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) kommt es

infolge von Resonanzabsorption der Probenatome im Strahlengang zu einer Abschwächung der von einer Hohlkathodenlampe emittierten elementspezifischen Strahlung. Die Höhe der Absorption ist hierbei proportional zu dem Elementgehalt in der Probe. Bei der Flammen-Atomemissionsspektrometrie (F-AES) wird hingegen die von den Atomen emittierte charakteristische Strahlung spektralphotometrisch bestimmt. Unter den in der Flamme herrschenden Temperaturen erfolgt im Falle von Natrium und Kalium bereits in erheblichem Umfang die Besetzung angeregter Zustände. Es ist deshalb günstiger, diese Elemente mit der FAES zu bestimmen. Bei beiden Verfahren wird die wässrige Probe zunächst in einen Mischkammerzerstäuber gesaugt und mit Acetylen und Luft verwirbelt. Anschließend gelangen das so entstandene Aerosol und das Brenngas mit dem Oxidans in den Brenner. Zur Steigerung der Empfindlichkeit ist ein möglichst langer Lichtweg durch eine absorbierende Flammenzone erforderlich. Dieses wird durch die Verwendung von Schlitzbrennern mit 10 cm Länge verwirklicht. Bei Brenntemperaturen von 2300 °C werden Elemente mit niedriger Ionisierungsenergie, wie z.B. die Alkalimetalle, zu einem erheblichen Teil ionisiert und somit ist die Lichtabsorption nicht definiert messbar. Durch den Zusatz von Ionisationspuffern, wie z.B. Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid, lässt sich das Gleichgewicht auf die Seite der undissoziierten Atome verschieben und die Bildung von schwerverdampfbaren Salzen der Analyten weitgehend verhindern.

Bei der F-AAS treten spektrale und nichtspektrale Störungen auf. Nichtspektrale Störungen entstehen meist bei der Probenanregung in der Flamme, indem es zu stabilen Verbindungen zwischen Matrix- und Analytelementen in der Flamme kommt, die dann nicht mehr dissoziieren. Spektrale Störungen treten selten auf, da es wenige interferierende Linien gibt. In Tabelle 34 sind die Messparameter der analysierten Elemente aufgeführt. Zur weiterführenden Literatur sei auf WELZ und SPERLING (1997) verwiesen.

Tab. 34: Messparameter F-AAS.

Element	Methode	Wellenlänge [nm]	Kalibrierbereich [mg/L]	Pufferzusatz [%]
Natrium	Emission	589.0	0.5 - 2.0	10
Kalium	Emission	766.5	0.5 - 2.0	10
Calcium	Absorption	422.7	1.0 - 5.0	10
Magnesium	Absorption	285.2	0.1 - 0.5	10
Strontium	Absorption	460.7	1.0 - 5.0	10
Barium	Absorption	553.6	1.0 - 5.0	10

Ionenchromatographie (IC)

Für die Bestimmung der Sulfat-, Nitrat- und Chlorid-Konzentrationen in den wässrigen Eluaten der Gesteinsproben wurde die High Performance Ion Chromatography (HPIC) oder Ionenaustauschchromatographie verwendet. Bei dieser Methode basiert die Trennwirkung auf einem Ionenaustausch zwischen einer mobilen und einer stationären Phase. Die mobile Phase ist in diesem Fall die Eluentlösung aus 2 mmol- Na_2CO_3 und 0.75 mmol- NaHCO_3 , während die stationäre Phase aus Polystyrol-Harz besteht, das mit Divinylbenzol copolymerisiert und mit quartären Ammoniumbasen modifiziert ist. Zum Einsatz kam eine Trennsäule des Typs ION-PACTM AS 9-SC der Firma DIONEX mit einem Durchmesser von 4 mm. Die Probe wurde durch einen Autosampler Typ AS 300 der Firma THERMO SEPARATION PRODUCTS und einer pulsfreien Pumpe der Firma LCD/MILTON ROY, Typ CONSTA METRIC 3200 aufgebracht. Die Detektion erfolgte durch einen Leitfähigkeitsdetektor DIONEX 2000. Die Grundleitfähigkeit des Eluenten wurde mit Hilfe eines Suppressors des Typs ANION MICROMEMBRANE Modell AMMS-II verringert. Die Auswertung der Chromatogramme sowie die Steuerung des Gerätes erfolgte mittels eines Rechners und anhand der DART-Software. Zur weiterführenden Literatur sei auf WEISS (1991) verwiesen. In Tabelle 35 sind die Konzentrationen der verwendeten Kalibrationsstandards aufgeführt. Diese wurden durch Verdünnung von Standardlösungen der Firma MERCK hergestellt.

Tab. 35: Konzentrationen der Kalibrierstandards für die IC.

	Standard 1 (mg/L)	Standard 2 (mg/L)	Standard 3 (mg/L)	Standard 4 (mg/L)	Standard 5 (mg/L)
Cl^-	0.5	1.0	1.7	2.4	3.0
NO_3^-	1	2	4	6	8
SO_4^-	2	3.5	5	6.5	8

Fotometrische NH_4^+ -Messung

Die fotometrische NH_4^+ -Bestimmung erfolgte nach DIN 38406, wobei als Phenolderivat Natriumsalicylat eingesetzt wird. Die Bestimmung beruht auf dem von BERTHELOT bereits 1859 beschriebenen Indophenol-Verfahren, bei dem aus Phenol-Derivaten unter Zugabe von Ammoniak und einem Oxidationsmittel blaue Indolphenolat-Derivate gebildet werden. Hierbei entstehen bei $\text{pH} = 12.6$ Hypochlorit-Ionen durch Hydrolyse von Natriumdichlorisocyanurat-dihydrat in Gegenwart von Dinatrium-pentacyanonitrosylferrat(II) als Katalysator. Zugewetztes Citrat verhindert die Ausfällung von Eisenhydroxid durch

Komplexierung des Eisens. Es bildet sich ein blauer Indolfarbstoff, dessen Extinktion bei einer Wellenlänge von $\lambda = 660$ nm gemessen wird. Die Kalibrierung erfolgte mit Standardlösungen der Konzentrationen 0.1, 1.0 und 2.0 mg/L NH_4^+ , sowie einer wässrigen Blindlösung. 2.5 mL Probelösung wurden zunächst mit 0.5 mL Salicylatlösung versetzt und durchmischt. Anschließend wurden 0.5 mL Reagenzlösung hinzugegeben und die Probe eine Stunde bei Raumtemperatur stengelassen. Die beiden Lösungen setzten sich wie folgt zusammen:

Reagenzienlösung: 70 g/L NaOH und 2 g/L Natrium-dichlorisocyanurat-dihydrat

Salicylatlösung: 130 g/L Natriumsalicylat, 130 g/L Trinatriumcitrat-dihydrat und 0.97 g/L Dinatrium-pentacyanonitrosylferrat(II)

Die farbigen Lösungen wurden dann in eine 1 cm-Küvette überführt und an einem Spektrometer LAMBDA 2 (PERKIN ELMER) bei 660 nm vermessen.

6 Vergleich der entwickelten Analyseverfahren

Für einen Vergleich der entwickelten Verfahren wurden zunächst von drei Naturwerksteinen und drei zertifizierten Referenzmaterialien jeweils fünf Proben à 500 mg mit 3 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ aufgeschlossen und so präpariert, dass sie sowohl mit der RFA als auch mittels der LA-ICP-Methoden zu analysieren waren. Die Proben wurden zunächst mit der RFA vermessen und gegen die aktuelle Kalibrierung „Glas“ SPECTRO (2001) auf ihre Elementgehalte hin ausgewertet. Zusätzlich wurde durch genaue Einwaage und Rückwaage der Gewichtsverlust beim Schmelzen ermittelt und als Glühverlust in die Probenvorgaben eingetragen und so bei der Auswertung der Proben berücksichtigt. Bei den Proben handelte es sich um die Sandstein-varietäten Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und um die ZRM BCS 99a, BCS 32 und BCR 2704.

Im Anschluss an die RFA-Messungen wurden diese Proben mit Hilfe des IR-Lasers ablatiert und das erzeugte Aerosol simultan mit der ICP-MS und der ICP-AES analysiert. Die Kalibrierung beider Analysengeräte erfolgte durch Vermessen von insgesamt 14 ausgewählten ZRM und einem $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Blank, die alle in gleicher Weise wie die zu analysierenden Proben präpariert worden waren. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind Abbildung A1 im Anhang grafisch dargestellt.

Weiterhin wurden jeweils fünf Proben à 100 mg der ZRM und der Naturwerksteine mit Hilfe eines Aufschlusses in Lösung gebracht und mit der ICP-AES und ICP-MS vermessen. Von den drei Naturwerksteinen wurden weiterhin jeweils 5 Wachspellets aus je 4 g pulverisiertem Probenmaterial und 0.9 g HEOCHST-Wachs gepresst, mit der RFA gemessen und gegen die von der Firma SPECTRO gelieferte Kalibrierung „Pellet 6c“ auf ihre Elementgehalte hin ausgewertet. Diese Kalibrierung beruht auf 49 Standards ausgesuchter ZRM. Durch diesen Methodenvergleich kann zum einen die Richtigkeit der Analyseergebnisse durch Vergleich mit den zertifizierten Werten überprüft werden, zum anderen können hierbei die Vor- und Nachteile in Bezug auf Arbeitsaufwand der Probenpräparation und den eingesetzte Probenmengen beurteilt werden. Für einen direkten Vergleich sind in den Tabellen 36 bis 41 alle Analyseergebnisse der unterschiedlichen Probenpräparationen für jeweils ein Material zusammengefasst. Während bei den analysierten Sandsteinen insgesamt 32 gemessenen Elemente aufgeführt sind, wurden in den Tabellen für die Analyseergebnisse der ZRM nur die 21 Elemente aufgeführt, für die auch zertifizierte Werte der Referenzmaterialien zur Verfügung standen.

Tab. 36: Elementgehalte in Obernkirchener Sandstein und relative Standardabweichungen RSD (N=5). Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen. Alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	RFA		RFA		LA-ICP-AES / MS		ICP-AES / ICP-MS	
	Boratschmelze		Wachspellet		Boratschmelze		Nassaufschluss	
	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]
Na	< 200	-	< 2500	-	2479	20.1	431	8.9
Mg	< 150	-	870	44.8	636	33.1	295	4.9
Al	16936	1.9	16610	2.4	16057	5.9	16420	4.9
Si	439140	2.5	445800	1.7	448009	10.3	-	-
P	403	20.8	211	11.4	366	27.7	203	26.2
S	< 50	-	1057	31.0	554	79.9	38	18.8
Cl	< 50	-	730	50.1	-	-	-	-
K	1623	5.9	1919	3.4	2541	16.3	1609	4.5
Ca	150	4.3	201	3.9	307	58.5	112	10.4
Ti	1772	1.1	2015	0.7	2923	28.5	1635	5.1
V	< 5	-	10	22.4	12	17.3	10	5.3
Cr	40	7.7	39	3.8	41	11.1	19	11.1
Mn	15	1.6	8	10.9	24	10.4	7	7.3
Fe	1503	2.4	1173	1.8	2163	21.6	1346	4.2
Co	< 10	-	< 3	-	< 24	-	2	78.0
Ni	1	60.2	5	47.1	7	10.2	5	14.7
Cu	36	12.3	30	8.4	9	26.7	40	50.9
Zn	10	59.7	6	100.3	29	7.6	30	9.2
As	5	-	2	58.2	8	5.2	1	15.0
Se	3	12.9	< 1	-	-	-	-	-
Br	2	44.6	< 1	-	-	-	-	-
Rb	18	11.8	9	8.7	9	26.1	11	9.2
Sr	91	4.4	74	3.1	87	15.3	59	4.4
Y	-	-	17	5.9	-	-	-	-
Zr	685	6.9	535	4.8	594	5.5	500	9.1
Nb	19	8.5	5	21.3	-	-	-	-
Mo	< 0.6	-	< 1	-	-	-	-	-
Sn	< 1	-	10	23.4	34	38.4	3	27.3
Sb	< 1	-	< 1	-	-	-	-	-
Ba	50	72.8	38	35.1	43	11.9	47	3.3
Pb	< 2	-	11	22.4	10	14.3	-	-
Bi	< 2	-	< 1	-	-	-	-	-
Σ Ox	98.04	-	101.1	-	101.7	-	4.98	-

Tab. 37: Elementgehalte in Eichenbühler Buntsandstein und relative Standardabweichungen RSD (N=5). Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen. Alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	RFA		RFA		LA-ICP-AES / MS		ICP-AES / ICP-MS	
	Boratschmelze		Wachspellet		Boratschmelze		Nassaufschluss	
	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]
Na	< 200	-	1450	18.4	766	15.3	939	6.7
Mg	3942	42.9	3569	3.4	4659	6.2	4563	3.7
Al	39920	2.1	41580	4.2	47575	9.7	45500	2.8
Si	342660	1.4	32780	1.8	335468	6.1	-	-
P	545	5.7	478	9.7	523	36.7	357	10.5
S	< 50	-	120	44.1	< 412	-	25	66.5
Cl	< 50	-	645	27.4	-	-	-	-
K	34972	2.5	35014	3.7	34558	8.5	34974	3.2
Ca	732	3.5	820	2.7	1068	10.3	1082	5.6
Ti	3729	1.7	3944	0.7	3854	6.7	3618	4.1
V	21	45.1	12	25.4	45	4.5	31	10.7
Cr	52	3.7	34	11.8	51	5.5	31	16.6
Mn	138	0.7	175	2.5	176	7.1	133	5.5
Fe	14344	1.3	15870	3.1	12925	6.3	14685	3.1
Co	55	1.6	49	2.8	43	5.2	51	11.7
Ni	< 1	-	48	6.7	18	6.3	12	15.8
Cu	< 1	-	11	14.9	19	29.9	8	19.7
Zn	40	5.2	33	6.2	75	31.7	74	10.9
As	6	43.0	11	31.3	-	-	8	5.2
Se	< 6	-	3	155.2	-	-	-	-
Br	3	67.0	1	369.1	-	-	-	-
Rb	155	2.0	123	3.4	115	1.4	125	7.1
Sr	69	7.0	62	4.5	56	6.8	46	9.9
Y	-	-	35	7.9	-	-	-	-
Zr	1142	4.0	707	3.2	988	4.6	814	9.6
Nb	31	14.0	15	11.0	-	-	-	-
Mo	< 1	-	3	78.4	-	-	-	-
Sn	17	8.1	7	41.7	18	49.4	5	8.2-
Sb	2	34	2	27.1	-	-	-	-
Ba	444	1.2	1004	0.6	362	4.9	379	2.8
Pb	< 2	-	17	2.4	16	15.4	< 10	-
Bi	< 2	-	1	99.2	-	-	-	-
ΣOx	88.7		88.8		91.6		19.4	

Tab. 38: Elementgehalte in Sander Schilfsandstein und relative Standardabweichungen RSD (N=5). Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen. Alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	RFA		RFA		LA-ICP-AES / MS		ICP-AES / ICP-MS	
	Boratschmelze		Wachspellet		Boratschmelze		Nassaufschluss	
	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]
Na	12562	6.4	20400	13.5	15120	12.8	15311	2.6
Mg	9828	7.0	17510	6.9	10766	4.2	11584	4.0
Al	58873	2.2	60530	1.8	60297	4.8	61750	4.2
Si	315360	1.6	321000	0.9	327290	4.5	-	-
P	490	14.4	438	8.7	355	21.3	289	17.8
S	< 50	-	989	10.2	< 410	-	72	19.2
Cl	< 50	-	418	38.4	-	-	-	-
K	29796	1.9	28060	1.7	29255	16.7	29929	2.2
Ca	1516	1.4	1921	2.6	1560	11.4	1761	3.0
Ti	2719	1.3	2254	1.1	2726	6.5	2524	4.3
V	30	15.6	15	13.2	55	6.5	60	6.6
Cr	66	2.3	53	5.6	55	6.2	44	4.0
Mn	118	2.8	145	2.1	162	2.3	122	3.8
Fe	22930	0.9	22120	0.8	21026	3.0	24501	2.6
Co	90	1.9	136	3.2	80	2.9	107	6.3
Ni	24	5.1	67	3.7	29	5.1	32	8.7
Cu	89	11.9	103	4.7	181	9.7	98	1.9
Zn	75	6.8	50	7.6	69	9.4	89	11.0
As	10	26.0	8	33.1	-	-	7	2.4
Se	14	12.7	3	228.2	-	-	-	-
Br	3	37.6	1	145.6	-	-	-	-
Rb	118	3.5	72	4.3	79	2.7	83	8.3
Sr	160	1.4	192	2.4	179	5.0	191	2.3
Y	-	-	19	5.5	-	-	-	-
Zr	198	3.8	132	4.1	162	6.0	341	4.8
Nb	28	25.3	8	71.5	-	-	-	-
Mo	112	33.0	25	18.9	-	-	-	-
Sn	15	4.1	3	428.2	18	40.8	4	5.2
Sb	3	21.6	2	38.1	-	-	-	-
Ba	514	6.0	366	2.4	347	5.8	389	4.3
Pb	< 2	-	6	88.7	12	28.5	< 3	-
Bi	< 2	-	1	95.2	-	-	-	-
ΣOx	89.6	-	94.2	-	92.6	-	23.6	-

Tab. 39: Zertifizierte und ermittelte Elementgehalte sowie relative Standardabweichungen RSD (N=5) der Messungen des ZRM 32c. Werte in Klammern nicht zertifiziert. Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen, alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	Zertifizierte Werte		RFA Boratschmelze		LA-ICP-AES / MS Boratschmelze		ICP-AES / ICP-MS Nassaufschluss	
	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]
Na	-	-	4475	57.3	4881	33.7	6066	2.7
Mg	2413	2.5	2000	20.0	1626	3.8	2281	2.9
Al	2910	10.9	2246	10.0	2491	2.8	2327	2.9
Si	9764	5.7	8894	5.1	11575	2.5	-	-
P	143944	0.5	139700	0.3	124662	9.2	140567	6.1
S	7368	4.3	5264	24.3	6868	26.1	8015	12.4
Cl	-	-	< 50	-	-	-	-	-
K	672	-	864	7.7	788	71.5	800	6.1
Ca	369930	0.6	360380	0.4	Over	-	403849	1.7
Ti	171	5.8	189	7.1	180	6.0	161	4.9
V	153	4.6	169	1.6	161	11.3	119	7.4
Cr	257	6.2	248	2.6	262	7.3	233	6.1
Mn	19	6.9	< NG	-	18	9.8	16	6.7
Fe	1608	4.3	1656	2.2	1653	7.2	1526	2.4
Co	0,59	10.0	< 2	-	0.4	56.9	1	158.0
Ni	34,6	5.5	30.5	5.4	37	15.1	27	3.4
Cu	33,7	4.2	26	5.8	7	322.5	33	7.7
Zn	253	2.4	264	1.9	166	7.8	311	8.6
As	9,5	5.2	3	66.0	-	-	10	3.9
Sr	-	-	1032	2.8	805	8.7	934	1.0
Ba	-	-	88	2.7	103	10.3	92	1.5
Pb	(5)	-	< 2	-	2	16.2	< 5	-
ΣOx	90,1	-	87.9	-	92.8	-	34.5	-

Tab. 40: Zertifizierte und ermittelte Elementgehalte sowie relativen Standardabweichungen RSD (N=5) der Messungen des ZRM 99a. Werte in Klammern nicht zertifiziert. Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen, alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	Zertifizierte Werte		RFA		LA-ICP-AES / MS		ICP-AES / ICP-MS	
	[mg/kg]	RSD [%]	Boratschmelze		Boratschmelze		Nassaufschluss	
			[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]
Na	45440	-	29780	9.5	33603	22.7	50151	2.7
Mg	120	-	< 200		< 250	-	90	17.7
Al	10840	-	8414	1.6	10194	7.4	10433	4.1
Si	304610	-	315700	0.4	307532	4.5		
P	88	-	126	31.0	197	7.9	84	10.2
S	-	-	< 50		713	32.2	-	-
Cl	-	-	< 50		-	-	-	-
K	48000	-	48686	1.3	36651	3.0	41441	3.0
Ca	15294	-	16720	1.5	14357	7.3	14985	3.5
Ti	-	-	41	26.3	180	5.7	37	11.7
V	-	-	< 5		< 12	-	33	15.1
Cr	-	-	12	32.1	21	15.4	-	-
Mn	-	-	< 50		30	11.9	13	10.0
Fe	420	-	526	3.3	489	7.7	408	7.0
Co	-	-	< 5		< 24	-	0.2	27.6
Ni	-	-	< 5		4	14.1	2	19.9
Cu	-	-	22	4.6	31	43.2	7	5.9
Zn	-	-	11	8.3	23	22.5	192	22.9
As	-	-	< 2		< 5	-	1	31.2
Sr	-	-	268	11.7	433	9.9	488	5.5
Ba	1500	-	1352	18.8	2370	4.1	2563	7.8
Pb	-	-	5		54	14.1	71	3.7
Σ_{Ox}	79.6	-	79.8	-	77.2	-	26.3	-

Tab. 41: Zertifizierte und ermittelte Elementgehalte sowie relativen Standardabweichungen RSD (N=5) der Messungen des ZRM 2704. Werte in Klammern nicht zertifiziert. Die grau unterlegten Elemente wurden mit der ICP-AES gemessen, alle anderen Elemente mit der ICP-MS.

	Zertifizierte Werte		RFA		LA-ICP-AES / MS		Aufschluss Gestein ICP-MS/AES	
	[mg/kg]	RSD [%]	Boratschmelze		Boratschmelze		[mg/kg]	RSD [%]
			[mg/kg]	RSD [%]	[mg/kg]	RSD [%]		
Na	5470	2.5	< NG	-	5328	32.2	5889	5.3
Mg	12000	1.6	8020	4.6	11253	3.3	11071	7.4
Al	61100	2.6	56136	1.6	55217	4.1	56082	14.9
Si	290800	0.4	284340	0.2	279526	4.4	-	-
P	998	2.8	1109	11.5	911	8.7	1068	9.2
S	(2000)	-	1778	16.7	1497	6.4	3749	1.8
Cl	(100)	-	< 50	-	< 250	-	< 400	-
K	20000	2.0	20436	0.8	20115	23.9	20004	3.7
Ca	26000	1.2	27280	0.7	26277	1.6	24910	6.4
Ti	4570	3.9	4511	1.0	4424	3.2	4541	3.4
V	95	4.2	84	8.5	116	7.01	145	4.3
Cr	135	3.7	142	6.4	150	7.02	128	4.2
Mn	555	3.4	532	1.8	579	1.2	534	2.1
Fe	41100	2.4	41054	1.1	42181	2.7	34550	3.0
Co	14	4.2	18	5.3	24	4.9	13	2.9
Ni	44	6.8	38	7.2	42	11.1	40	2.7
Cu	99	5.1	88	15.2	103	8.9	92	5.5
Zn	438	2.7	409	4.0	379	10.7	507	5.7
As	23	3.4	17	41.0	16	4.3	11	15.8
Sr	(130)	-	103	6.4	110	3.1	92	7.8
Ba	414	2.9	411	10.5	429	5.28	467	11.7
Pb	161	10.5	84	4.5	116	16.8	165	7.1
ΣOx	95.8	-	86.5	-	86.4	-	26.5	-

Da in geologischen Proben nahezu alle Elemente in oxidisch gebundener Form vorliegen, sollte nach Berechnung der Elementgehalte als Oxide eine Aufsummierung einschließlich des durch Wägung ermittelten Glühverlustes praktisch 100% betragen. Durch dieses Verfahren können sowohl Überbestimmungen als auch Minderbefunde erkannt werden. Allerdings kann keine Aussage darüber gemacht werden, welches Element nicht richtig bestimmt wurde. In der letzten Zeile der Tabellen wurden daher jeweils die Summe der Elementgehalte als Oxide angegeben.

6.1 Vergleich der Ergebnisse

RFA-Messungen an Lithiumborat-Schmelztabletten

Die RFA-Messungen an den $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelztabletten zeigen im Allgemeinen gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit den zertifizierten Werten der drei Standardreferenzmaterialien. Deutliche Minderbefunde von teilweise über 20% werden allerdings bei den leichten Elementen Natrium, Magnesium und Aluminium festgestellt. Ursächlich hierfür ist die geringe Austrittstiefe der von den angeregten Elementen emittierten weichen Fluoreszenzstrahlung in Verbindung mit der geringen Probeneinwaage und der relativ hohen Verdünnung durch das Schmelzaufschlussmittel. Das hat auch die relativ hohen Nachweisgrenzen besonders von Natrium und Magnesium zur Folge. Die Schwefelgehalte unterliegen in den fünf Parallelproben starken Streuungen und somit hohen Standardabweichungen, was auf Elementverluste bei der Probenpräparation hinweist, in der Schwefel ab Temperaturen von 800°C in Form von SO_2 aus den Proben entweichen kann (LETOUILLIER und TRUMMEL 1977).

Betrachtet man die Summe der Oxide in den Proben, so fällt auf, dass nur im Falle des Obernkirchener Sandsteins mit ca. 44% Silicium nahezu 100% erreicht wird; alle anderen Proben erreichen nur Werte von 79% bis 93%. Ursächlich hierfür sind zum einen die Minderbefunde bei den leichten Elementen und zum anderen aber ein Minderbefund bei der Silicium-Bestimmung. Die Schmelztabletten-Kalibrierung der RFA für das Element Silicium zeigt bei Elementgehalten um 30% Si leichte Streuungen. Für das ZRM 32c ist die Summe der Oxide von nur 90% durch einen Minderbefund bei der Calciumbestimmung auf Grund fehlerhafter Bestimmung des Glühverlustes und somit des Carbonatanteils in der Probe zu erklären (siehe Kapitel 3.5.1).

Trotz der geringen Einwaage von 500 mg können in den Schmelztabletten Neben- und Spurenbestandteile mit zufriedenstellenden Ergebnissen bestimmt werden. Spurenelemente zeigen erwartungsgemäß teilweise höhere prozentuale Standardabweichungen. Auch Elemente, die bei der RFA durch Linienüberlagerungen in der Auswertung gestört werden, können gut bestimmt werden. Als Beispiel sei hier die Linienüberlagerung von Fe-K_α und Co-K_β erwähnt. Oberhalb der Nachweisgrenze kann Cobalt als Spurenbestandteil des Gesteins trotz hoher Eisen-Konzentrationen bei guten Übereinstimmungen mit den anderen Analyseverfahren und den zertifizierten Werten bestimmt werden. Bei sehr geringen

Konzentrationen einiger Spurenbestandteile ist eine Bestimmung mit einer Einwaage von 500 mg Probe nicht mehr möglich.

RFA-Messungen an Wachspellets

Die Ergebnisse der RFA-Messungen an Wachspellets stimmen bei allen Elementen gut bis sehr gut mit den Ergebnissen der anderen Verfahren überein. Durch die hohe Probeneinwaage von 4 g pulverisierter Gesteinsprobe in Verbindung mit der relativ geringen Menge des leichten Bindemittels treten auch nur geringere Adsorptions- und Verdünnungseffekte bei den leichteren Elementen auf, was im Vergleich zu den Boratschmelztabletten niedrigere Nachweisgrenzen für diese Elemente zur Folge haben sollte. Dieser Vorteil wird jedoch durch die im Vergleich zur Boratschmelze schwerere Matrix teilweise kompensiert, was letztlich nur zu etwas besseren Nachweisgrenzen für die leichten Elemente führt. Da dieser Effekt bei den schwereren Elementen weniger stark ausgeprägt ist, lassen sich schwerere Neben- und Spurenelemente auch in geringeren Konzentrationen mit dieser Probenpräparation mit niedrigen Standardabweichungen messen. Kleinste Konzentrationen weisen jedoch auch hier höhere prozentuale Standardabweichungen auf.

LA-ICP-Methoden

Da die LA-ICP-Methoden vor jeder Messung eine Kalibrierung erfordern, ist der Zeitaufwand bedeutend größer als bei der RFA. Die Ergebnisse der LA-ICP-Methoden an $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelztabletten stimmen gut bis sehr gut mit den zertifizierten Werten überein. Die Hauptbestandteile konnten alle mit geringen Standardabweichungen gemessen werden, was für die Homogenität der Proben und für die Reproduzierbarkeit der Methoden spricht. Auch die leichteren Elemente Natrium, Magnesium und Aluminium können mit den LA-ICP-Methoden gut bestimmt werden. Bedingt durch die Auswahl der Standards und den sich daraus ergebenden Messbedingungen können in extremen Matrizes auf Grund zu hoher Signalintensitäten die Konzentrationen einige Elemente nicht bestimmt werden. Als Beispiel sei hier Calcium in ZRM 32c genannt. Die Calciumkonzentration in dieser Probe ist bei den gewählten Messparametern zu hoch, was zu einem Overflow des Detektors der ICP-AES führte. Da eine Änderung der Messparameter während einer Messreihe nicht möglich ist, konnte der Calciumgehalt dieser Probe nicht bestimmt werden, was in Tabelle 39 durch den Eintrag "OVER" gekennzeichnet ist.

Neben- und Spurenbestandteile zeigen bei teilweise erhöhter Standardabweichung größtenteils gute Ergebnisse. Lediglich für Kupfer wurden massenspektrometrisch zu hohe

Elementkonzentrationen bei gleichzeitig erhöhten Standardabweichungen bestimmt, was auf Massenstörungen durch die Boratmatrix für dieses Element zurückzuführen ist.

Zur weiteren Überprüfung der LA-ICP-Methoden wurde mit jeweils 13 ZRM und dem $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Blank eine Kalibration durchgeführt und die Elementkonzentrationen des verbleibenden 14. ZRM bestimmt. Man erhält für alle 14 ZRM Gehalte, die mit den zertifizierten Werten verglichen werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle T5 im Anhang dargestellt. Die den Messungen zugrunde liegenden Kalibriergeraden sind in Abbildung A1 im Anhang dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass auch die unterschiedlichen Matrices der verschiedenen ZRM keinen Einfluss auf das Analyseergebnis haben und die zertifizierten Werte gut bis sehr gut wiedergefunden werden können.

Im direkten Vergleich zum oxidativen Aufschluss ist der Probenverbrauch bei der Laserablation wesentlich geringer. Da die Boratschmelztabletten im Gegensatz zu Lösungen unbegrenzt lagerfähig sind und gleichzeitig nur eine kleine, begrenzte Fläche der Boratschmelze beprobt wird, bietet sich die Möglichkeit von Nachmessungen auch unter Verwendung anderer Kalibrierungen an.

ICP-AES- und ICP-MS-Messungen an oxidativ aufgeschlossenen Proben

Auch bei den Messungen der oxidativ aufgeschlossenen, in Lösung befindlichen Proben werden die vorgegebenen Elementkonzentrationen der ZRM gut bis sehr gut mit der ICP-AES und der ICP-MS wiedergefunden. Im Vergleich zur Laserablation kommt es hier zu geringeren Standardabweichungen, was zum Teil auf die Probenezuführung zurückzuführen ist. Auch mit dieser Probenaufbereitung können die leichteren Elemente mit hoher Genauigkeit und Richtigkeit bestimmt werden. Der Minderbefund von Eisen und Aluminium in ZRM 2704 könnte auf einen unvollständigen Aufschluss der Proben hindeuten. Silicium kann nach dem nasschemischen Aufschluss mit HF nicht bestimmt werden, was sich bei dem Aufsummieren der Oxide entscheidend bemerkbar macht. Im Extremfall des Obernkirchener Sandsteins ergibt sich ohne SiO_2 eine Summe der Oxide von nur 5%, was auf einen SiO_2 -Anteil von 95% schließen lässt. Dieser hohe SiO_2 -Anteil wird durch die Untersuchungen mittels anderer Analysemethoden bestätigt.

Betrachtet man die Messergebnisse unter Berücksichtigung des Zeit- und Arbeitswandes für die Probenvorbereitung, die Probenmessung und Ergebnisauswertung, so bietet die RFA sowohl für die Boratschmelztabletten als auch für die Wachspellets eindeutige Vorteile. Der Zeitaufwand für die Probenvorbereitung, der mit ca. 30 Minuten pro Probe inkl. Einwaage,

Homogenisieren und Schmelzen bzw. Pressen anzusetzen ist, liegt im Vergleich zu den anderen Probenaufbereitungen niedrig. Die Messungen von bis zu 18 Proben konnten mit einem vollautomatischen RFA-Gerät durchgeführt werden, was als Vorteil anzusehen ist.

Der Arbeitsaufwand von Probenvorbereitung über Probenmessung bis hin zu den Analyseergebnissen ist im Falle eines oxidativen nasschemischen Aufschlusses am größten. Der oxidative Aufschluss kann je nach Probe bis zu mehrere Tage in Anspruch nehmen. Die Analysengeräte sind für jeden Messdurchgang neu zu kalibrieren. Die eigentliche Messung verbraucht die Probe unwiederbringlich und erfordert dabei ständige Überwachung und Kontrolle der Messergebnisse, was als Nachteil zu werten ist.

Die Laserablation der Boratschmelztabletten erfordert, bis auf die Addition der inneren Standards, nahezu die selbe Probenpräparation wie die für RFA-Messungen. Auch hier ist bei jedem Messdurchgang eine Kalibrierung mit einer möglichst hohen Anzahl an ZRM durchzuführen, was sich zu der eigentlichen Messzeit der Proben addiert. Vorteilhaft ist hierbei, dass diese Kalibrierung, je nach Anforderungen, durch eine gezielte Auswahl von ZRM oder synthetischen Standards auf die zu messenden Proben angepasst werden kann. Da die Proben bei der Ablation nur zu einem sehr geringen Anteil durch den Laser abgetragen und somit verbraucht werden, und die Boratschmelztabletten nahezu unbegrenzt lagerfähig sind, können Nachmessungen auch nach einem längeren Zeitraum ohne Beeinträchtigung der Analyseergebnisse durchgeführt werden. Dieses gilt auch für die eingesetzten Standards.

Ein wesentlicher Vorteil der LA-ICP-Methoden ergibt sich aus den für viele Elemente sehr niedrigen Nachweisgrenzen, so dass mehr Elemente bestimmt werden können als mit der hier verwendeten RFA. Dieses gilt z.B. für die Bestimmung der SE-Elemente, deren Verteilungsmuster mit der LA-ICP-MS in verwitterten Gesteinsproben bestimmt werden können (vgl. Kap. 7.4).

7 Anwendung der entwickelten Verfahren auf verwitterte Gesteinsproben

Die entwickelten Analyseverfahren werden auf verwitterte Gesteinsproben aus den in Kapitel 3.4 beschriebenen Prüfkörpern angewendet. In Kap. 3.4.2 sind Probennahme und Probenvorbereitung für diese Messungen erläutert. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt zum besseren Vergleich der Analysenergebnisse nacheinander für die einzelnen Gesteine.

7.1 Sander Schilfsandstein

Der untersuchte Bohrkern aus der Seite des Prüfkörpers hatte eine Gesamtlänge von 61 mm. Die Tiefenauflösung für die Elutionen und Boratschmelztabletten betrug im vorderen Bereich 7 x 3 mm und im hinteren Bohrkernbereich 4 x 10 mm. Das direkt ablatierte Teilstück des Bohrkerns hatte eine Länge von 35 mm. Bei der Direktablation der Oberfläche des Bohrkerns erreichte die Kratertiefe nach Beendigung der Ablationen ca. 2.3 mm.

Wässrige Elutionen

In den Abbildungen 56 und 57 sind die in den wässrigen Eluatenscheiben gemessenen Anionen- und Kationen-Konzentrationen grafisch dargestellt.

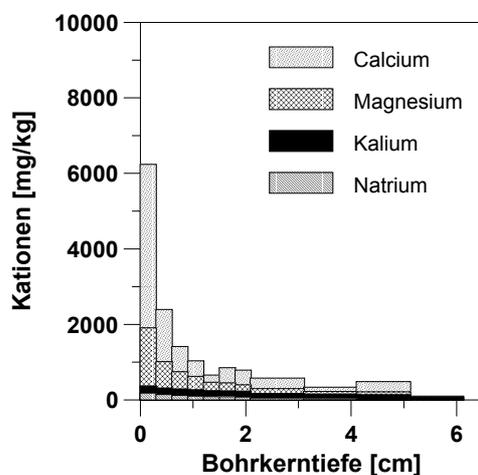


Abb. 56: Freigesetzte Kationen bei der wässrigen Elution des Sander Schilfsandsteins.

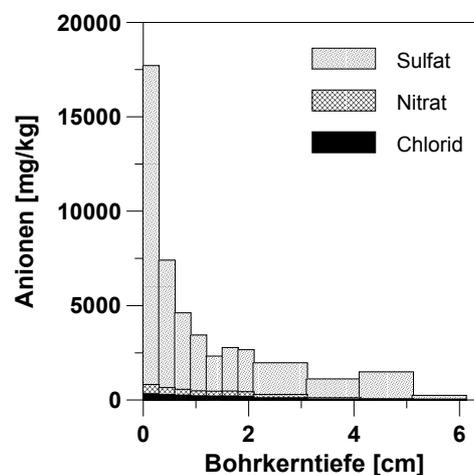


Abb. 57: Freigesetzte Anionen bei der wässrigen Elution des Sander Schilfsandsteins.

Deutlich ist in den äußeren Bohrkernscheiben die starke Anreicherung von Sulfat zu erkennen. Aber auch Nitrat konnte in diesen Scheiben, wenn auch in wesentlich geringeren Konzentrationen, festgestellt werden. Lösliche Kationen sind in erster Linie Calcium und Magnesium, wobei insgesamt die äußeren Bohrkernscheiben bis in eine Tiefe von 21 mm mit CaSO_4 und MgSO_4 stark belastet sind.

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die Ergebnisse der Messungen der Kationenaustauschkapazitäten (KAK) sind in den Abbildungen 58 und 59 dargestellt.

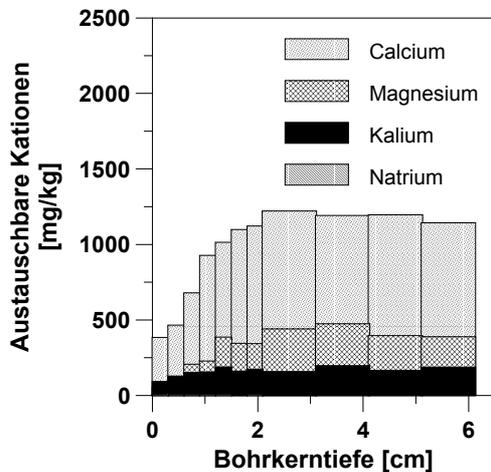


Abb. 58: Austauschbare Kationen in Sander Schilfsandstein; (angegeben in mg/kg).

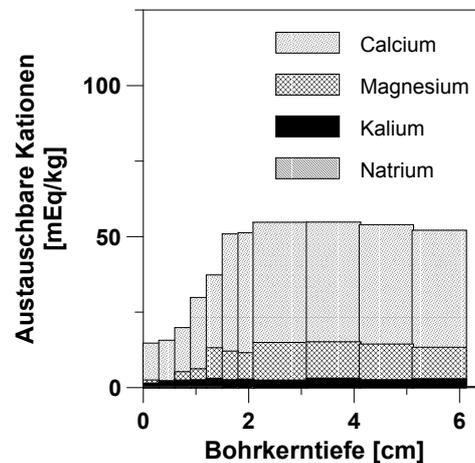


Abb. 59: Austauschbare Kationen in Sander Schilfsandstein; (angegeben in mEq/kg).

Die KAK von 52.8 mEq/kg im hinteren Bereich des Bohrkerns unterscheidet sich praktisch nicht von der des bruchfrischen Gesteins mit 53.8 mEq/kg (vergl. Kapitel 4). Auch die prozentualen Anteile der verschiedenen Kationen sind bei diesen Bohrkernscheiben nahezu identisch mit denen des bruchfrischen Gesteins. In erster Linie werden Calcium (73.9%) und Magnesium (18.4%) freigesetzt. Natrium und Kalium sind mit 0.1% bzw. 6.0% nur in geringerem Maße beteiligt. Bemerkenswert ist, dass die Bestimmung der KAK der einzelnen Bohrkernscheiben eine schrittweise Verringerung in der KAK der äußeren gegenüber den inneren Scheiben zeigt. Alle inneren Bohrkernscheiben ab einer Tiefe von ca. 21 mm zeigen eine konstante KAK von ca. 54 mEq/kg, während die äußerste Bohrkernscheibe nur noch eine KAK von 24.1 mEq/kg aufweist. Die KAK der äußersten Probe erreicht also nur 45.6% der inneren Proben. Insbesondere die Freisetzung von Calcium und Magnesium ist deutlich kleiner. Calcium wird in den äußersten Proben des Bohrkerns zu ca. 50% weniger ausgetauscht als in den inneren. Austauschbares Magnesium konnte in den Eluatn der beiden äußersten Scheiben des Bohrkerns nicht mehr gemessen werden. Die Verringerung der KAK in den äußeren Bohrkernscheiben könnte auf eine Veränderung der für den Kationenaustausch in erster Linie verantwortlichen Tonminerale hindeuten. Da diese Bestandteile des Binde-

mittels sind, könnte die Bestimmung der KAK hier ein Indiz für den Verwitterungsgrad des Gesteins sein.

RFA-Messungen der Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein

In den Abbildungen 60 und 61 sind die mit der RFA gemessenen Tiefenprofile für die Elemente Silicium und Strontium jeweils des unbehandelten Bohrkerns und nach dem Eluieren mit Wasser und SrCl_2 dargestellt.

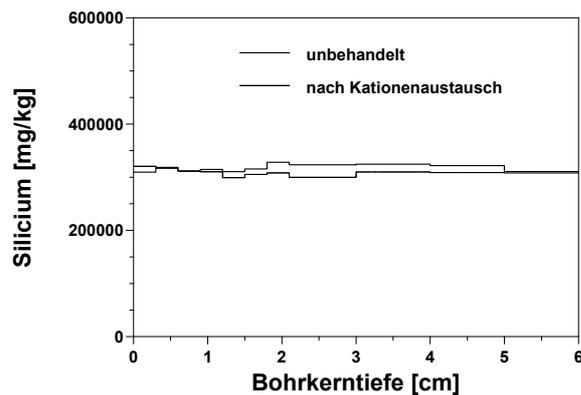


Abb. 60: Mit der RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Silicium-Tiefenprofil in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein.

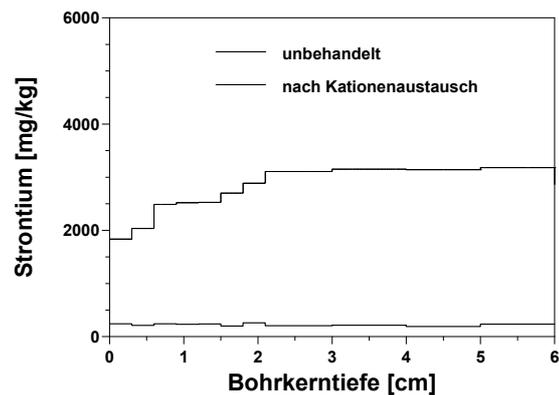


Abb. 61: Mit der RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Strontium-Tiefenprofil in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein.

Für Silicium konnten keine signifikanten Unterschiede vor und nach dem Eluieren festgestellt werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist somit kein Silicium in den vorderen Bereichen des Bohrkerns ausgetragen worden. Strontium zeigt demgegenüber deutliche Konzentrationsunterschiede vor und nach dem Eluieren. Vor dem Kationenaustausch wurde auf der gesamten Länge des Bohrkerns eine gleichbleibende Konzentration von ca. 250 mg/kg Strontium gemessen, was etwas höher als die in Kapitel 4 beim bruchfrischen Sander Schilfsandstein ermittelten Konzentrationen ist. Nach dem Kationenaustausch mit SrCl_2 und dreimaligem Waschen der Proben mit H_2O konnten in den inneren Bohrkernscheiben deutlich erhöhte Strontium-Konzentrationen bis zu ca. 3100 mg/kg festgestellt werden. Die Zunahme der Strontium-Konzentrationen beträgt in den inneren Bohrkernscheiben 58 bis 60 mEq/kg. Dieser Wert ist etwas höher als die KAK von Sander Schilfsandstein (53 mEq/kg). Strontium wurde also beim Kationenaustausch in vergleichbarer Höhe in das Gestein eingelagert, wie Kationen freigesetzt wurden. In der äußeren Bohrkernscheibe ergibt sich eine Zunahme des Strontium-Gehaltes um 33.1 mEq/kg, was ebenfalls etwas höher ist als die Summe der freigesetzten Kationen (25 mEq/kg). Die RFA-Untersuchungen bestätigen die bei der Bestimmung der KAK erzielten Ergebnisse. Es ist davon auszugehen, dass eine Veränderung

des Gesteins in den vorderen Bereichen des Bohrkerns im Verlauf der Expositionszeit des Prüfkörpers stattgefunden hat.

In den Abbildungen 62 und 63 sind die mit der RFA gemessenen Tiefenprofile für die Elemente Schwefel und Calcium eines Bohrkerns aus Sander Schilfsandstein dargestellt.

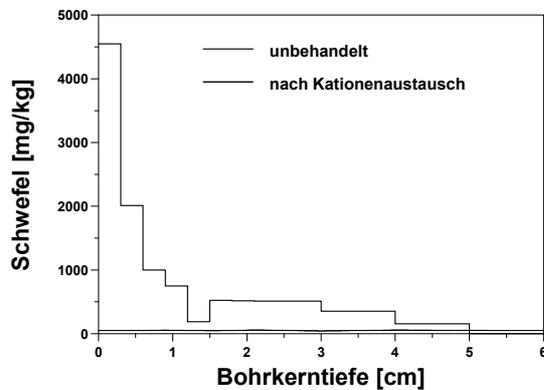


Abb. 62: Mit der RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Schwefel-Tiefenprofil in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein.

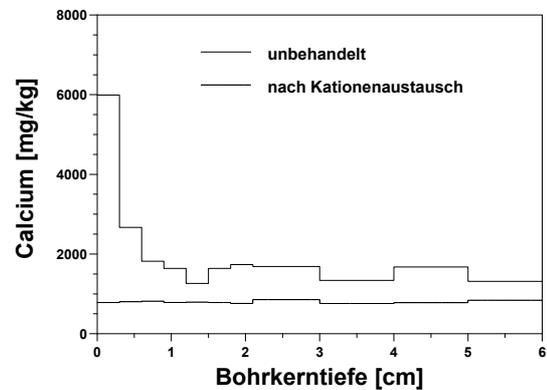


Abb. 63: Mit der RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Calcium-Tiefenprofil in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein.

Schwefel und Calcium zeigen bis in eine Tiefe von 15 mm ein nahezu identisches Tiefenprofil, wobei die Konzentrationen beider Elemente von außen nach innen stark abnehmen. Nach den Waschungen und dem Kationenaustausch konnte in allen Proben nahezu kein Schwefel mehr gemessen werden. Auch die Calcium-Gehalte werden durch die wässrigen Elutionen und den nachfolgenden Kationenaustausch deutlich reduziert auf einen Gehalt von ca. 800 mg/kg. Die Ergebnisse bestätigen damit das Vorliegen von Calciumsulfat im äußeren Bohrkernbereich. Das in den wässrigen Eluatien gefundene Calcium kann allerdings nicht aus dem Gestein selbst mobilisiert worden sein, da in diesem Fall im vorderen Bereich des Bohrkerns geringere Calcium-Konzentrationen zu erwarten wären. Calcium muss ebenso wie Schwefel zum überwiegenden Teil von außen durch Deposition eingetragen worden sein. Vergleicht man die RFA-Ergebnisse mit den an den wässrigen Eluatien, so sollte sich im vorderen Bereich des Bohrkerns ca. 7000 mg/kg Schwefel befinden. Bei der RFA-Messung konnten aber nur 4800 mg/kg Schwefel gefunden werden. Dieses deutet auf den bekannten Schwefelverluste durch die Schmelz-Präparation hin, zumal die Werte für Calcium sehr gut mit denen der wässrigen Elutionen übereinstimmen. Im vorliegenden Fall wurden aus den wässrigen Eluatien ca. 5000 mg/kg Calcium ermittelt. Mit der RFA wurde nach der wässrigen Elution ein Calcium-Verlust von 4900 mg/kg in der vordersten Bohrkernscheibe festgestellt. Alle weiteren Bohrkernscheiben zeigen mit den wässrigen Elutionen

vergleichbare Gehalte. Die Tiefenprofile der anderen gemessenen Elemente sind in Abbildung A2 im Anhang dargestellt.

Laserablation und ICP-AES- bzw. ICP-MS-Messungen an Boratschmelztabletten mit Sander Schilfsandstein

In den Abbildungen 64 und 65 sind die Ergebnisse der Laserablation mit nachfolgender ICP-AES- bzw. ICP-MS-Untersuchungen an Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein für die Elemente Silicium und Strontium dargestellt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der RFA-Messungen an den gleichen Boratschmelztabletten zeigt auch die LA-ICP-AES vor und nach dem Kationenaustausch über die Gesamtlänge des Bohrkerns nahezu gleichmäßige Silicium-Gehalte.

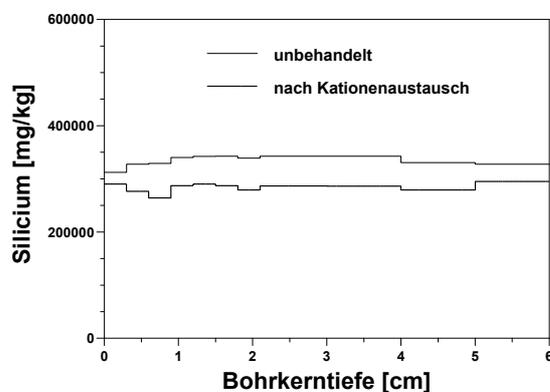


Abb. 64: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

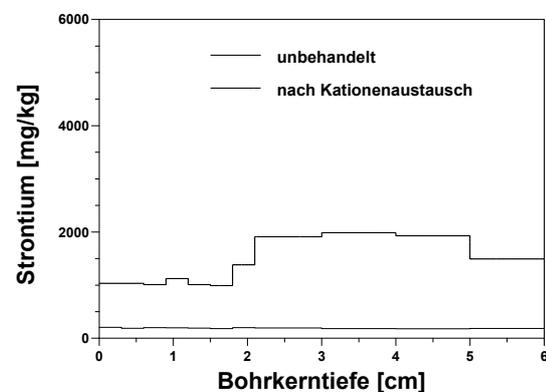


Abb. 65: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmtes Strontium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

Ebenso wurde bei LA-ICP-MS-Untersuchungen der Boratschmelztabletten vor dem Kationenaustausch ein gleichmäßiges Strontium-Profil mit Gehalten um 200 mg/kg gefunden. Der Verlauf des nach dem Kationenaustausch bestimmten Strontium-Profils stimmt qualitativ ebenfalls mit den RFA-Ergebnissen überein. Allerdings sind die mit der LA-ICP-MS bestimmten Strontium-Gehalte deutlich kleiner. Auf Grund der guten Übereinstimmung der Kationenaustauschkapazitäten mit den RFA-Werten ist davon auszugehen, dass die mit der LA-ICP-MS bestimmten Werte zu klein sind. Da auch bei anderen mit der ICP-MS bestimmten Elementen in dieser Probe offensichtliche Minderbefunde vorliegen, handelt es sich vermutlich um ein Problem bei der internen Standardisierung. Nachmessungen dieser Probe waren aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Es ist aber

darauf hinzuweisen, dass generell eine gute Übereinstimmung zwischen RFA und LA-ICP-MS erzielt wurde (vgl. Kap. 6).

In den Abbildungen 66 und 67 sind die bei der LA-ICP-MS ermittelten Konzentrationen für die Elemente Schwefel bzw. Calcium dargestellt. In beiden Fällen stimmen die Tiefenprofile sehr gut mit den mittels RFA gemessenen Gehalten überein. Auch hier konnten erhöhte Konzentrationen dieser beider Elemente bis in eine Tiefe von 15 mm festgestellt und ein Absinken der Calcium-Konzentration nach dem Eluieren gemessen werden. Die Tiefenprofile der anderen Elemente, die mit den LA-ICP-Methoden bestimmt wurden, sind in Abbildung A3 im Anhang dargestellt.

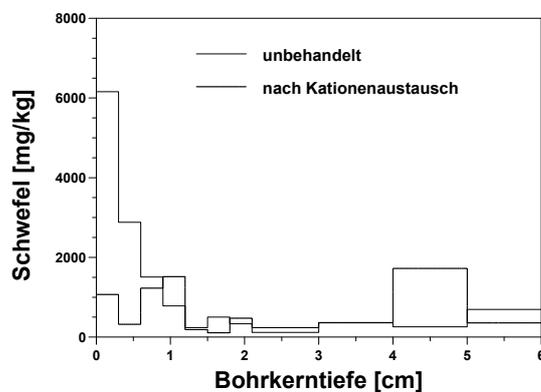


Abb. 66: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein

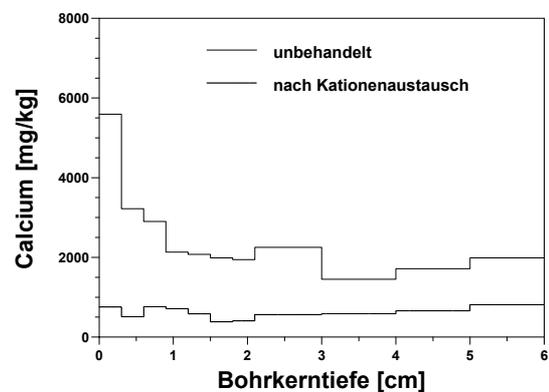


Abb. 67: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein

Direktablation und ICP-AES- bzw. ICP-MS-Messungen der Bohrkernseite

Bei der direkten Ablation des Seitenteils des Sander Schilfsandstein-Bohrkerns durch den Laser ohne weitere Probenvorbereitung zeigen sich deutlich die Inhomogenitäten des Gesteins in Form von schwankenden Analysenergebnissen. Dennoch sind die in Abbildung 68 dargestellten Chrom-Gehalte in der Nähe der Oberfläche mit ca. 170 mg/kg signifikant erhöht. Bemerkenswert ist auch der Verlauf des Eisen-Gehaltes, der in Abbildung 69 dargestellt ist. Die Messwerte im Inneren des Bohrkerns streuen um Werte von ca. 20000 mg/kg. In der äußeren Scheibe des Bohrkerns in einer Tiefe bis ca. 2 mm lag der Eisen-Gehalt dagegen nahezu doppelt so hoch bei 40000 mg/kg. Ein ähnliches Tiefenprofil zeigen auch die Elemente Aluminium und Titan.

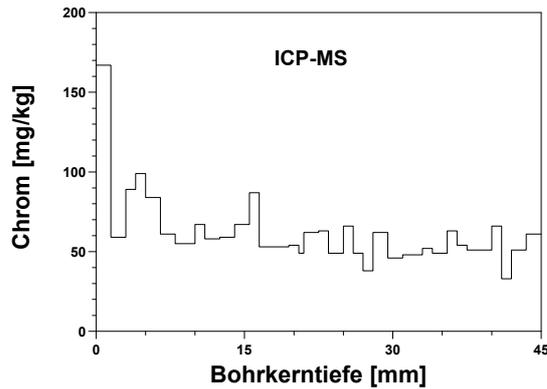


Abb. 68: Durch Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Chrom-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

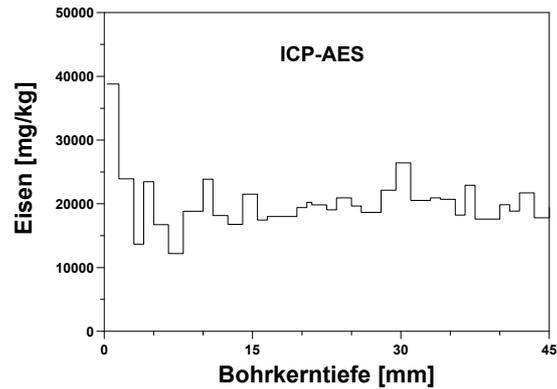


Abb. 69: Durch Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Eisen-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

Schwefel (Abbildung 70) und Calcium (Abbildung 71) zeigen bei direkter Laserablation des Gesteins und Messung mittels ICP-AES ausgeprägte Tiefenprofile. Da im äußeren Bereich des Bohrkerns das Tiefenprofil in Schritten von ca. 1 mm deutlich feiner aufgelöst wird als bei der Probenpräparation in Form von Boratschmelztabletten mit einer Tiefenauflösung von 3 mm, sind die ermittelten Konzentrationen dieser Elemente im vorderen Teil des Bohrkerns höher als die mit der RFA gemessenen Gehalte.

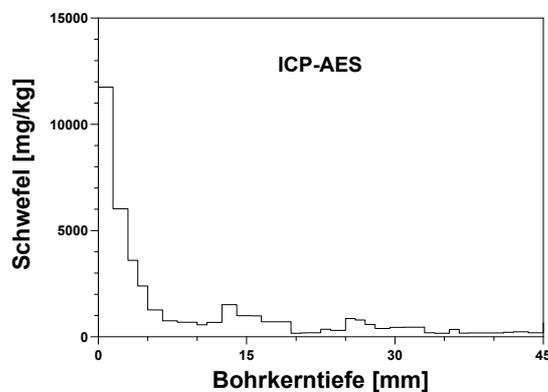


Abb. 70: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

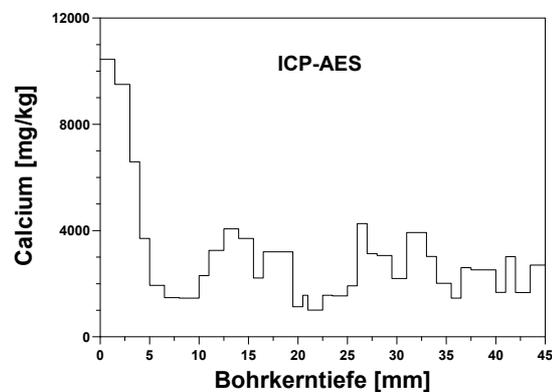


Abb. 71: Durch Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

Bildet man den Mittelwert aus den Ergebnissen der drei LA-ICP-AES-Messungen, was einer Tiefe von 3 mm entspricht, und vergleicht diesen Wert mit den RFA-Ergebnissen der Boratschmelztabletten der ersten Bohrkernscheibe, so stimmen die Gehalte gut überein. In den hinteren Bereichen des Bohrkerns zeigen beide Analysenverfahren ebenfalls gute Übereinstimmungen. Allerdings schwanken die bei der Direktablation mittels ICP-AES be-

stimmten Elementgehalte deutlich stärker. Die Tiefenprofile der anderen gemessenen Elemente sind in Abbildung A4 im Anhang dargestellt.

Direktablation der Bohrkernoberfläche

In den Abbildungen 72 und 73 sind die bei der Direktablation der Oberfläche des Bohrkerns mittels ICP-AES erhaltenen Tiefenprofile der Elemente Silicium und Eisen dargestellt.

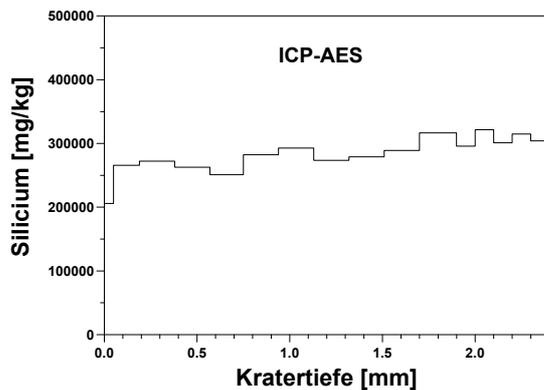


Abb. 72: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

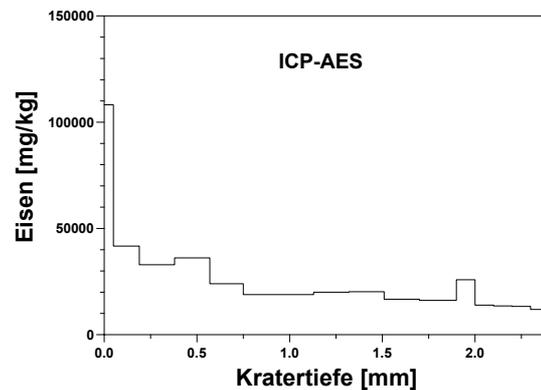


Abb. 73: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Eisen-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

Ab einer Tiefe von 1.6 mm werden bei leicht schwankenden Messergebnissen ca. 300 g/kg Silicium ermittelt. Dies entspricht den Konzentrationen, die auch in den Boratschmelztabletten gemessen wurden. Im vorderen Bereich von 0.1 bis 1.6 mm steigt die Silicium-Konzentration langsam von 260 auf 300 g/kg an, was bei der Berechnung der anderen Element-Konzentrationen zu Fehlern führt, da Silicium gleichzeitig als interner Standard verwendet wird. Unmittelbar an der Oberfläche bis in eine Tiefe von ca. 0.1 mm sinkt die gemessene Silicium-Konzentration deutlich auf ca. 200 g/kg ab. Die Gehalte der übrigen Elemente in diesem Tiefenbereich werden aus diesem Grunde um bis zu 33% zu hoch bestimmt. Auch unter Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers belegt Abbildung 73 die extreme Anreicherung von Eisen an der Gesteinsoberfläche. In einer Tiefe von 0.1 bis 0.75 sinkt dann die Konzentration an Eisen schrittweise um 50% von 40 g/kg auf 20 g/kg. Da die gemessene Silicium-Konzentration in diesem Tiefenbereich nur um 10% steigt, ist auch hier von einer Eisen-Anreicherung im Bohrkern auszugehen. Im hinteren Bereich ab 0.75 mm Tiefe werden dann, wie auf der Gesamtlänge des Bohrkerns anhand der Boratschmelztabletten ermittelt, ca. 20 mg/kg Eisen gemessen.

Die Tiefenprofile für die Elemente Schwefel (Abbildung 74) und Calcium (Abbildung 75) zeigen ebenfalls extrem hohe Anreicherungen dieser Elemente unmittelbar an der Bohrkernoberfläche. Die Ergebnisse lassen auf eine Gips-Kruste auf der Oberfläche des Bohrkerns schließen, in der auch andere Elemente eingelagert sind. Dies erklärt auch die zur Oberfläche abnehmenden Silicium-Gehalte. Erhöhte Konzentrationen von Schwefel und Calcium können bis in Tiefen von 27 mm der Bohrkerns gemessen werden, was für ein Eindringen dieser Elemente von der Oberfläche in die Tiefe des Bohrkerns spricht. Die Tiefenprofile der übrigen gemessenen Elemente sind in Abbildung A5 im Anhang dargestellt.

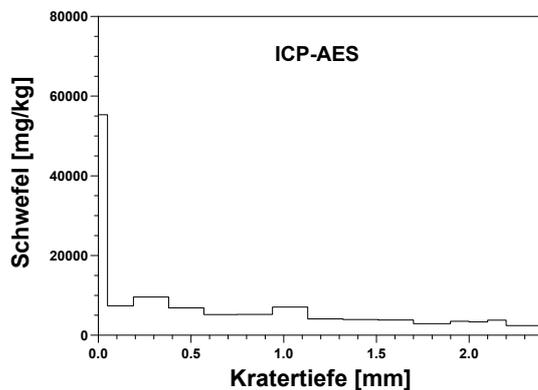


Abb. 74: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

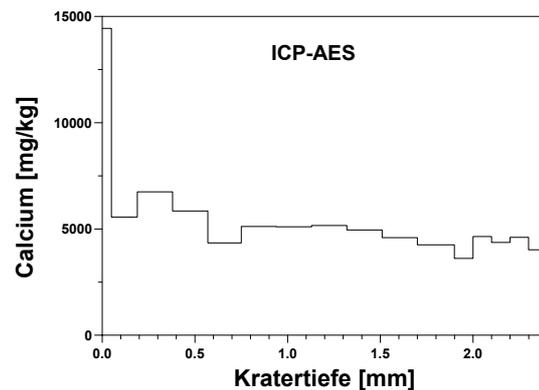


Abb. 75: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Sander Schilfsandstein.

Abschließend ist festzustellen, dass die RFA-Messungen und die Anwendung der LA-ICP-Methoden zu gut übereinstimmenden Ergebnissen führen. Lediglich bei den leichteren Elementen Natrium und Magnesium kommt es zu Minderbefunden bei der RFA. Die Direktablation der Bohrkerns liefert eine bessere Tiefenauflösung auf Kosten schwankender Analyseergebnisse. Besonders in Bereichen, in denen das für die interne Kalibrierung verwendete Element Silicium Konzentrationsschwankungen unterliegt, kann es zu stärker fehlerbehafteten Analyseergebnissen kommen. Dieses gilt besonders bei den Bohrkernoberflächen. Trotz dieser Fehler liefert die Direktablation verbunden mit einer ICP-AES- bzw. ICP-MS-Messung aber wichtige Informationen über die Elementverteilung in Gesteinsproben mit einer sehr hohen örtlichen Auflösung.

Der hier untersuchte Bohrkern aus Sander Schilfsandstein zeigt bis in eine Tiefe von ca. 15 mm hinein eine starke Anreicherung von löslichen Salzen. Die Bestimmung der KAK ergab ansteigende Werte von den äußeren Probenscheiben bis zum Erreichen eines konstanten

Wertes der inneren Probenscheiben in einer Tiefe von 25 mm. Bis in diese Tiefe konnten auch nach dem Kationenaustausch ansteigende Strontium-Konzentrationen mit der RFA und der LA-ICP-MS gemessen werden. Dieses lässt Rückschlüsse auf die Verwitterungsfront innerhalb des Bohrkerns zu. Betrachtet man nur die Salzbelastung, so kommt man zu dem Schluss, dass dieser Bohrkern bis in eine Tiefe von 15 mm durch Salzbelastung stark geschädigt bzw. bereits verändert ist. Mit Hilfe des Kationenaustausches konnte jedoch eine tiefer reichende Veränderung bis in eine Tiefe von 25 mm festgestellt werden. Das durch direkte Ablation des Bohrkerns erstellte, feiner aufgelöste Tiefenprofil zeigt ebenfalls übereinstimmend mit den Analysen der Boratschmelztabletten eine nahezu identische Elementverteilung. Durch die direkte Ablation und nachfolgende ICP-AES- bzw. ICP-MS-Untersuchungen der Bohrkernoberfläche ohne weitere Probenvorbereitung konnten zum Teil extreme Elementanreicherungen von Eisen, Titan, Zink und Schwefel unmittelbar auf der Oberfläche des Bohrkerns bestimmt werden, die auf Grund der geringeren Auflösung bei Messungen der Boratschmelztabletten mit 500 mg Gesteinsprobe nicht zu erkennen sind. Solche Elementanreicherungen an Gesteinsoberflächen sind häufig Folge von atmosphärischen Depositionen.

7.2 Eichenbühler Buntsandstein

Der untersuchte Bohrkern aus der Seite des Prüfkörpers hatte eine Gesamtlänge von 61 mm. Die Tiefenauflösung für die Elutionen und Boratschmelztabletten war im vorderen Bohrkernbereich 7 x 3 mm und im hinteren Bereich 4 x 10 mm. Die Länge des direkt ablatierten Teilstücks des Bohrkerns betrug 35 mm. Bei der Direktablation der Oberfläche des Bohrkerns lag die Kratertiefe nach der Ablation ca. 1.6 mm.

Wässrige Elutionen

In den Abbildungen 76 und 77 sind die Tiefenprofile der in den wässrigen Eluatzen bestimmten Kationen und Anionen dargestellt. Dabei zeigt sich auch im Eichenbühler Buntsandstein eine hohe Gips-Belastung der äußersten Bohrkernscheibe. Es wurde fast ausschließlich Calcium und Sulfat neben geringen Mengen an Magnesium und Nitrat eluiert. Alle nachfolgenden Scheiben sind nur gering belastet. Ein leichter Anstieg der Salzbelastung ist in den hinteren Bohrkernscheiben von 40 bis 60 mm zu erkennen. Möglicherweise sind gelöste Salze von der Vorderseite durch das Gestein in den hinteren Bereich des Bohrkerns transportiert worden. Da dieser Bereich an eine von der Vorderseite des Prüfkörpers heran-

reichende Nische grenzt, kann hier das Wasser bevorzugt verdunsten und Salze können angereichert werden.

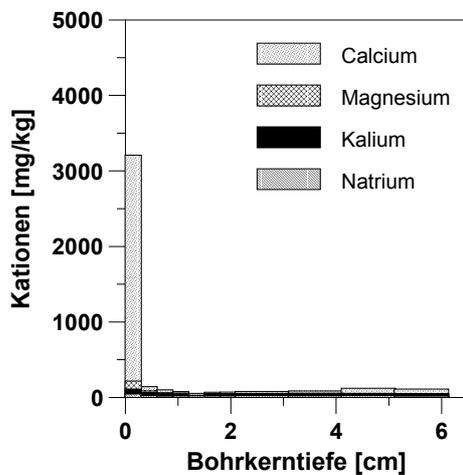


Abb. 76: Durch wässrige Elution des Eichenbühler Buntsandsteins freigesetzte Kationen.

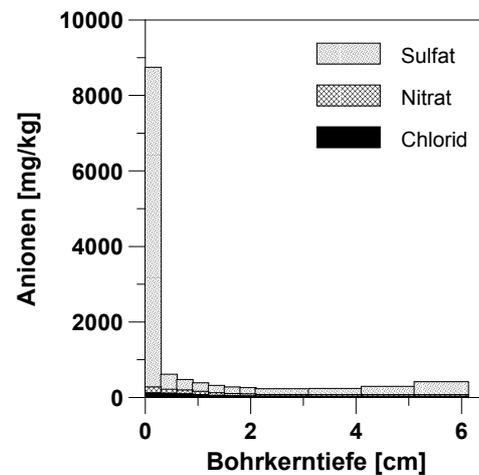


Abb. 77: Durch wässrige Elution des Eichenbühler Buntsandsteins freigesetzte Anionen.

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die Ergebnisse des Kationenaustausches mit SrCl_2 sind in Abbildung 78 und 79 in mg/kg und in mEq/kg angegeben. Insgesamt zeigt der Eichenbühler Buntsandstein bei einem ähnlichen Tiefenprofil einen um ca. 50% geringeren Kationenaustausch als der Sander Schilfsandstein. Im mittleren Teil des Bohrkerns wird mit 26.2 mEq/kg die höchste Kationenaustauschkapazität erreicht. Dies stimmt sehr gut mit der am bruchfrischen Eichenbühler Buntsandstein gemessenen KAK von 26.9 mEq/kg überein (siehe Kapitel 4). Auch die prozentuale Verteilung der freigesetzten Kationen ist nahezu identisch mit der des bruchfrischen Materials. In erster Linie werden Calcium, Magnesium und Kalium freigesetzt. Natrium ist nur mit einem Anteil von unter 1% am Kationenaustausch beteiligt. Betrachtet man die KAK über die Gesamtlänge des Bohrkerns, so fällt auf, dass diese auch in den äußeren Scheiben des Bohrkerns um bis zu 60% geringer ist als in der Mitte des Bohrkerns. Calcium, Magnesium und Kalium sind hier allerdings im Gegensatz zum Sander Schilfsandstein gleichermaßen betroffen. Signifikant ist auch die Abnahme der Kationenaustauschfähigkeit um 30% im hinteren Teil des Bohrkerns, wobei auch wiederum gleichmäßig Calcium und Magnesium sich vermindern, während der Gehalt an austauschbarem Kalium nur wenig abnimmt.

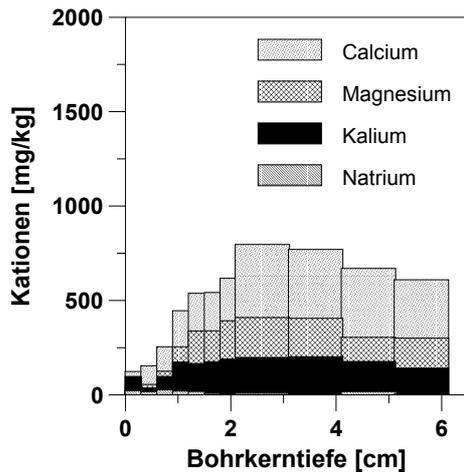


Abb. 78: Austauschbare Kationen in Eichenbühler Buntsandstein (angegeben in mg/kg).

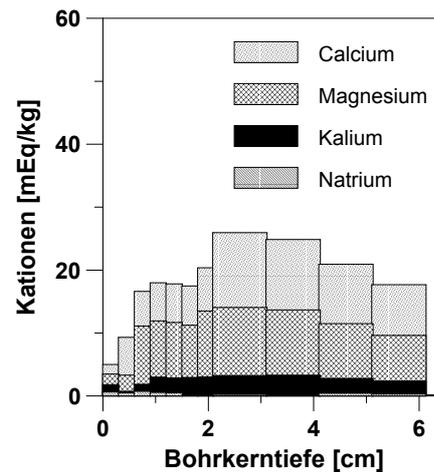


Abb. 79: Austauschbare Kationen in Eichenbühler Buntsandstein (angegeben in mEq/kg).

RFA-Messungen an den Boratschmelztabletten

In den Abbildungen 80 und 81 sind die RFA-Messungen der Boratschmelztabletten für die Elemente Silicium und Strontium gezeigt. Die Silicium-Gehalte vor und nach dem Kationenaustausch haben in einen nahezu konstanten Verlauf mit Werten um 350 g/kg (Abb. 80). Auch der Strontium-Gehalt (Abbildung 81) zeigt vor dem Kationenaustausch über die Gesamtlänge recht konstante Gehalte von ca. 150 mg/kg. Nach dem Kationenaustausch mittels SrCl_2 -Lösung ist die Strontium-Konzentration erwartungsgemäß deutlich erhöht. In der Mitte des Bohrkerns finden sich 1400 mg/kg Strontium, während zum vorderen und hinteren Teil des Bohrkerns die Strontium-Konzentration schrittweise auf 750 mg/kg bzw. 1100 mg/kg abfällt. Rechnet man für diese Abschnitte die Strontium-Gehalte in Äquivalent-Gehalte um, so ergibt sich für den mittleren Teil des Bohrkerns eine Zunahme an Strontium um ca. 28.7 mEq/kg, was gut mit der für diesen Bereich ermittelte KAK von 26.1 übereinstimmt. Für den äußeren Bereich ergibt sich eine Zunahme um ca. 13 mEq/kg und für den hinteren Kernbereich von ca. 21.8 mEq/kg. Dort im hinteren Bereich stimmt das Ergebnis gut mit der ermittelten KAK von 18 mEq/kg überein. Dagegen finden sich im vorderen Bereich ca. 7 mEq/kg mehr Strontium, als es die KAK erwarten lässt. Die leichte Überbestimmung von Strontium ist wahrscheinlich auf eine unvollständige Entfernung von SrCl_2 zurückzuführen.

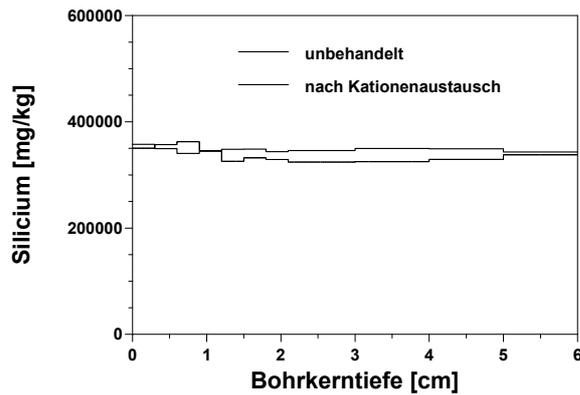


Abb. 80: Mit RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Silicium-Tiefenprofil im Eichenbühler Buntsandstein.

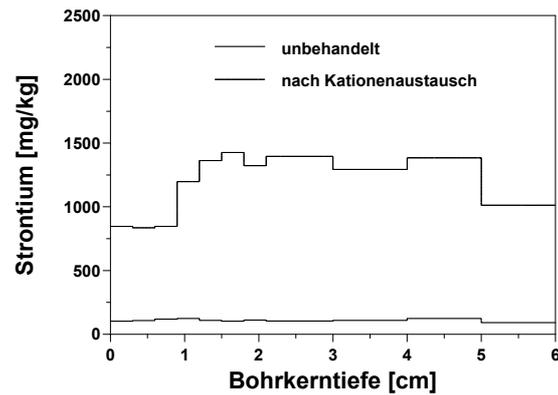


Abb. 81: Mit RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Strontium-Tiefenprofil im Eichenbühler Buntsandstein.

Die Ergebnisse der RFA-Messungen vor und nach dem Kationenaustausch für die Elemente Schwefel (Abbildung 82) und Calcium (Abbildung 83) zeigen unterschiedliche Ergebnisse.

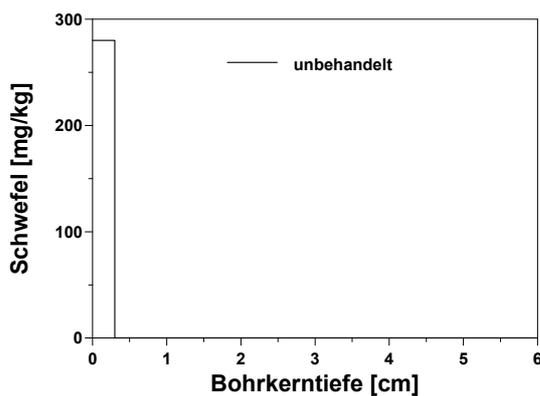


Abb. 82: Mit RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Schwefel-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

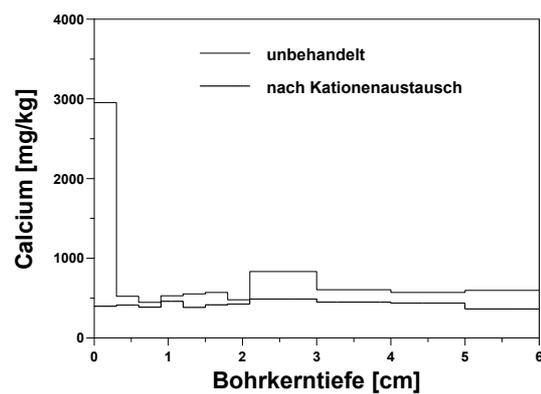


Abb. 83: Mit RFA vor und nach dem Eluieren ermitteltes Calcium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Während die Ergebnisse für Calcium gut mit denen der wässrigen Elutionen übereinstimmen, sind für Schwefel zu niedrige Konzentrationen bestimmt worden. Schwefel muss bei der Probenpräparation aus den Boratschmelze entwichen sein. Die Calcium-Konzentration lag vor der Elution im vorderen Bereich des Bohrkerns bei ca. 3000 mg/kg. Nach der Elution war die Calcium-Konzentration über die Gesamtlänge des Bohrkerns auf ca. 450 mg/kg abgefallen, wobei Calcium-Ionen in den vorderen Abschnitten des Bohrkerns überwiegend in löslicher Form vorlagen. Da nach dem Eluieren kein Konzentrationsprofil für Calcium in irgendeiner Form erkennbar ist, müssen auch bei diesem Prüfkörper Calcium-Ionen von

außen in den Bohrkern eingetragen worden sein. Zusätzlich konnte bei der RFA-Messung in einer Tiefe von 20-30 mm eine erhöhte Calcium-Konzentration gemessen werden. Hierbei handelt es sich um eine lokale Konzentrationserhöhung von nicht mit Wasser eluierbarem Calcium, da in den wässrigen Eluaten in dieser Tiefe kein Calcium zu finden ist. Die Tiefenprofile der anderen gemessenen Elemente sind in Abbildung A6 im Anhang dargestellt.

Laserablation an den Boratschmelztabletten

In Abbildung 84 sind die Ergebnisse der Laserablation mit nachfolgender ICP-AES- bzw. ICP-MS-Messung der Boratschmelztabletten vor und nach dem Eluieren mit Wasser und SrCl_2 -Lösung für Silicium grafisch dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RFA-Messungen, wenngleich die Messungen bei der Laserablation stärker schwanken. Abbildung 85 zeigt die Konzentrationen an Strontium vor und nach dem Kationenaustausch. Der unbehandelte Bohrkern weist eine über die gesamte Länge des Bohrkerns gleichmäßige Konzentration von ca. 100 mg/kg Strontium auf. Nach der wässrigen Elution und dem anschließenden Kationenaustausch konnten auch hier deutlich erhöhte und mit den RFA-Ergebnissen vergleichbare Konzentrationen an Strontium bestimmt werden.

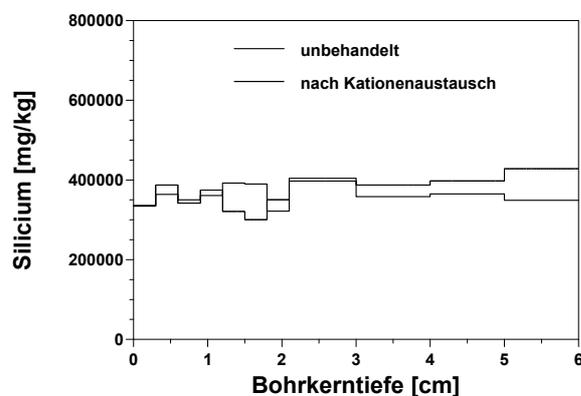


Abb. 84: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

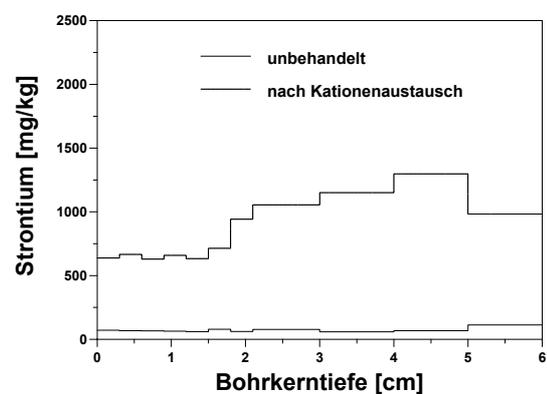


Abb. 85: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmtes Strontium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Die durch Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES gemessenen Tiefenprofile der Elemente Schwefel (Abbildung 86) und Calcium (Abbildung 87) weisen gegenüber den Ergebnissen der RFA leichte Abweichungen auf. Insbesondere zeigen sich auch deutliche Minderbefunde im Vergleich zu den Ergebnissen der Sulfat-Messungen in den wässrigen Eluaten, wofür in erster Linie die bereits erwähnten Schwefel-Verluste bei der Herstellung der Boratschmelztabletten verantwortlich sein dürften. In Übereinstimmung mit der RFA

konnte auch mit der LA-ICP-MS im vorderen Bereich des Bohrkerns eine Anreicherung von Calcium von ca. 3100 mg/kg gefunden werden. Auch wurde eine leichte Erhöhung des Calcium-Gehaltes in einer Tiefe von 20 bis 30 mm sowie am Ende des Bohrkerns festgestellt, was zumindest für das Ende des Bohrkerns auf Grund der wässrigen Elutionen zu erwarten war. Die Tiefenprofile weiterer, mit den LA-ICP-Methoden gemessener Elemente sind in Abbildung A7 im Anhang dargestellt.

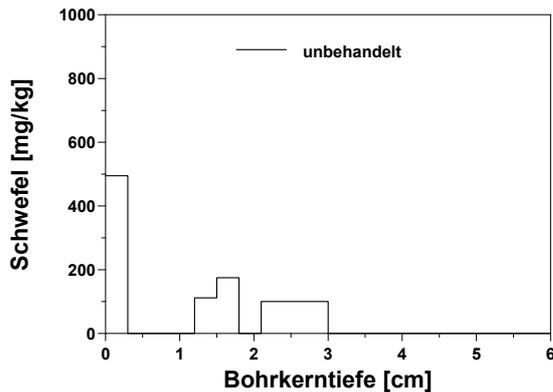


Abb. 86: Nach Laserablation von Borat-schmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

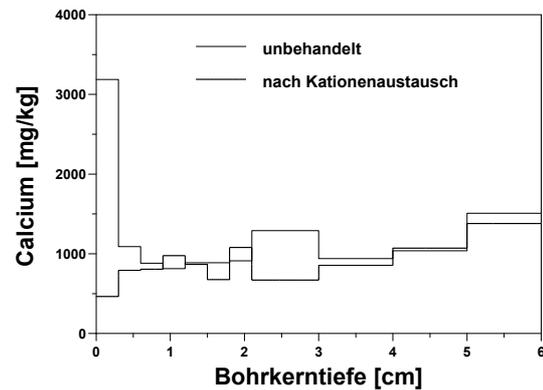


Abb. 87: Nach Laserablation von Borat-schmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Direktablation der Bohrkernseite

Die Ergebnisse der Direktablation des Bohrkernlängsschnittes sind in den Abbildungen 88 und 89 für die Elemente Silicium bzw. Eisen dargestellt. Für Silicium liegen die Ergebnisse mit 250 bis 300 g/kg unter den mit der RFA bestimmten Werten von ca. 340 g/kg. Grund hierfür ist das Fehlen eines internen Standards bei der Direktablation. Durch Ablation des Längsschnittes des Bohrkerns und Messung mittels ICP-MS wird eine deutliche Anreicherung von nahezu 35 g/kg Eisen in der Nähe der Bohrkernoberfläche festgestellt. Im weiteren Verlauf des Bohrkerns schwanken die Analysenergebnisse für Eisen um Werte von 11 bis 20 g/kg.

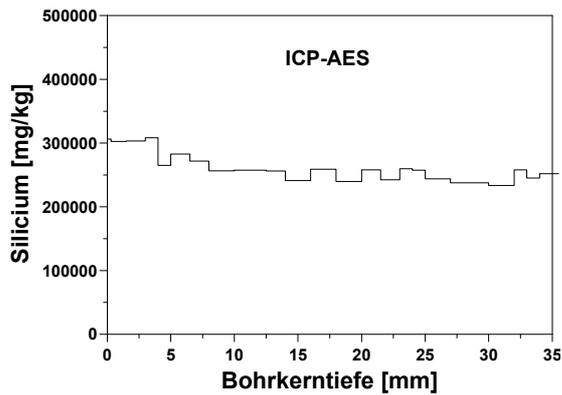


Abb. 88: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

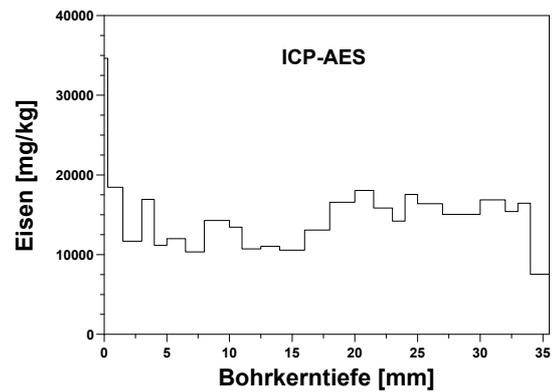


Abb. 89: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Eisen-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

In Abbildung 90 ist das Tiefenprofil von Schwefel nach direkter Ablation des Bohrkerns und Messung mittels ICP-AES dargestellt. Deutlich ist eine starke Schwefel-Anreicherung direkt an der Oberfläche des Bohrkerns zu erkennen. Bemerkenswerterweise konnten aber auch in Tiefen von ca. 6, 12, 20-24 und 30-34 mm von der Bohrkernoberfläche entfernt im Inneren des Bohrkernes deutliche Anreicherungen von Schwefel gemessen werden. Ein ähnliches Profil zeigen auch die Calcium-Gehalte, die in Abbildung 91 dargestellt sind.

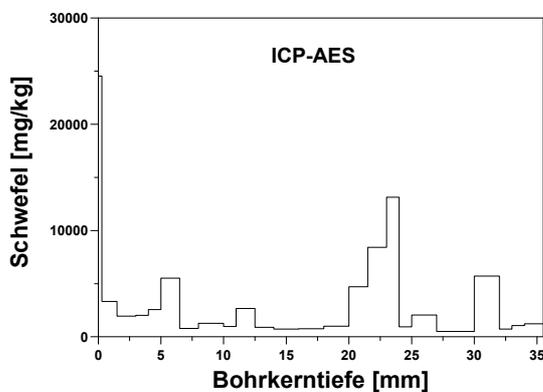


Abb. 90: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

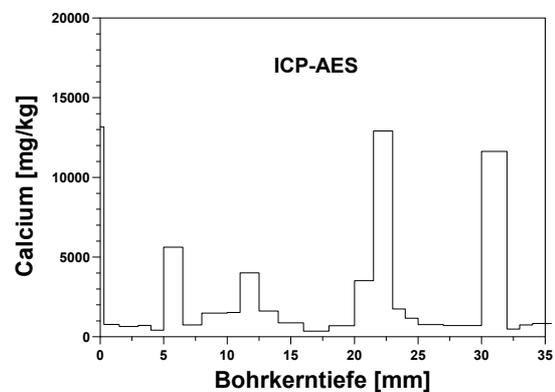


Abb. 91: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Auch hier können in diesen Tiefen Anreicherungen gefunden werden. Auf Grund der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass bei diesem Bohrkern ebenfalls unmittelbar auf der Oberfläche eine Anreicherung von Calciumsulfat vorliegt. Im Gegensatz zu dem Prüfkörper aus Sander Schilfsandstein scheint aber hier Calciumsulfat in das Gestein bis in eine Tiefe von ca. 33 mm eingedrungen zu sein. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde der

Längsschnitt des Bohrkerns erneut ablatiert. Die zweite Ablation erfolgte mit identischer Tiefenauflösung in einem Abstand von 3 mm parallel zu der ersten Kraterreihe. Die Ablation und Messung mit der ICP-AES zeigte ein nahezu identisches Tiefenprofil für die Elemente Calcium und Schwefel. Weitere Tiefenprofile, die durch Direktablation und nachfolgende ICP-AES-Messungen des Bohrkernlängsschnittes bestimmt wurden, sind in Abbildung A8 im Anhang dargestellt.

Direktablation der Bohrkernoberfläche

In den Abbildungen 92 und 93 sind die Ergebnisse der Direktablation der Bohrkernoberfläche und Messung mit der ICP-AES für die Elemente Silicium und Eisen dargestellt. Bis in eine Tiefe von 1.6 mm zeigt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung von Silicium, was für die Berechnung der Gehalte der übrigen Elemente von Bedeutung ist. Direkt auf der Bohrkernoberfläche wurden auch hier wieder sehr hohe Gehalte von 69 g/kg Eisen gemessen, die in größeren Tiefen auf den für dieses Gestein üblichen Gehalt von ca. 20 g/kg absinken.

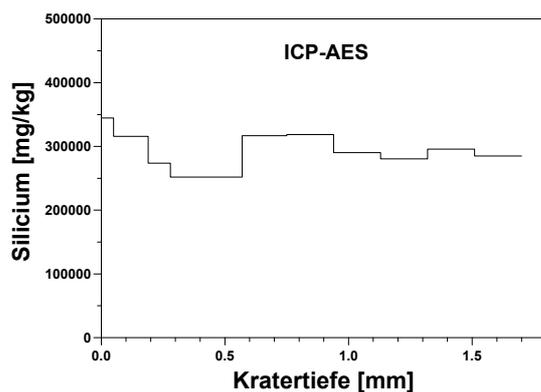


Abb. 92: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

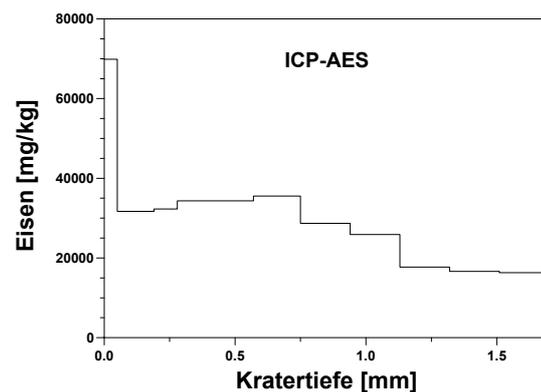


Abb. 93: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Eisen-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Die Tiefenprofile von Schwefel und Calcium sind in Abbildung 94 und 95 dargestellt. Auch hier ist eine extreme Anreicherung dieser beiden Elemente unmittelbar auf der Bohrkernoberfläche zu beobachten. Aber auch in den tieferliegenden Bereichen bis 1.5 mm sind hohe Gehalte der Elemente zu finden. Durch Direktablation und ICP-AES bzw. ICP-MS der Bohrkernoberfläche bestimmte Tiefenprofile weiterer Elemente sind in Abbildung A9 im Anhang dargestellt.

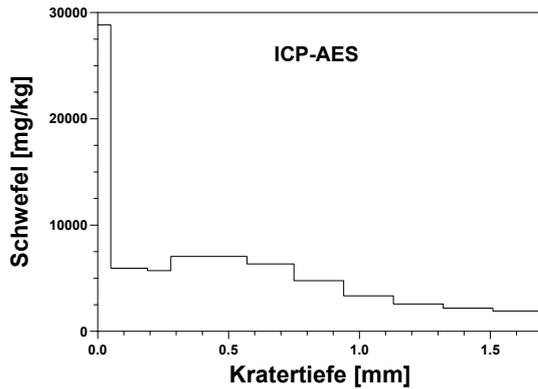


Abb. 94: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

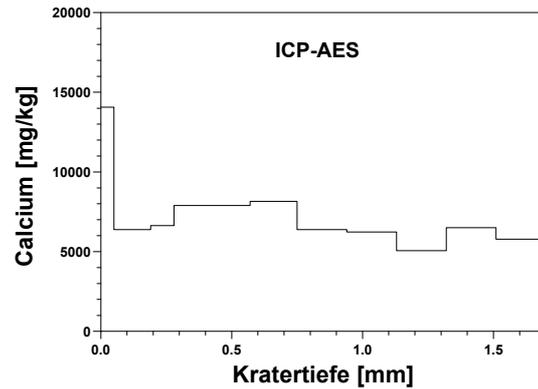


Abb. 95: Nach Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Eichenbühler Buntsandstein.

Der hier untersuchte Bohrkern des Prüfkörpers aus Eichenbühler Buntsandstein zeigt zunächst auf Grund der Analysenergebnisse der wässrigen Elution eine Calciumsulfat-Anreicherung der ersten Bohrkernscheibe bis in eine Tiefe von 3 mm und ebenfalls eine leichte in den letzten beiden Bohrkernscheiben. Durch den Kationenaustausch konnten Veränderungen im Austauschverhalten sowohl im vorderen Bereich bis in eine Tiefe von 21 mm als auch im hinteren Bereich der letzten beiden Bohrkernscheiben festgestellt werden. Das in den Bohrkern eingebrachte Strontium konnte sowohl mit der RFA als auch mit der Laserablation und Messung mit der ICP-MS in unterschiedlichen Konzentrationen im Bohrkern nachgewiesen werden, wobei die Mengen an ausgetauschten Kationen mit der Menge des eingebrachten Indexkations übereinstimmten. Durch die direkte Ablation und ICP-Messungen des Bohrkernlängsschnittes konnten in verschiedenen Tiefen Anreicherungen von Schwefel und Calcium festgestellt werden. Die Direktablation der Bohrkernoberfläche und nachfolgende ICP-AES-Messungen zeigten eine sehr hohe Anreicherung von Eisen, Schwefel und Calcium.

7.3 Obernkirchener Sandstein

Der untersuchte Bohrkern aus der Seite des Prüfkörpers wies eine Gesamtlänge von 61 mm auf. Die Tiefenauflösung für die Elutionen und Boratschmelztabletten erreichte im vorderen Bereich 7 x 3 mm und im hinteren Bohrkernbereich 4 x 10 mm. Das direkt ablatierte Teilstück des Bohrkerns hatte eine Länge von 35 mm. Bei der Direktablation der Oberfläche des Bohrkerns betrug die Kratertiefe nach Beendigung der Ablationen ca. 2.0 mm.

Wässrige Elutionen

In den Abbildungen 96 und 97 sind die Gehalte der in den wässrigen Eluaten bestimmten Kationen bzw. Anionen dargestellt. Im Vergleich zu den zuvor besprochenen Bohrkernen zeigt der Obernkirchener Sandstein bei der Elution mit Wasser eine deutlich geringere Salzbelastung. In erster Linie ist hier die äußerste Scheibe mit dem Anion Sulfat neben geringeren Mengen an Nitrat und Chlorid belastet. Aber auch in den hinteren Scheiben bis in eine Tiefe von 45 mm findet sich Sulfat. Die freigesetzten Kationen sind vor allem Calcium und Magnesium. Kalium konnte nur in den ersten Bohrkernscheiben bestimmt werden, während Natrium ebenfalls nur in den beiden äußersten Scheiben in sehr geringen Konzentrationen auftrat. Auf Grund dieser Ergebnisse ist im Vergleich zum Sander Schilfsandstein und Eichenbühler Buntsandstein von einer geringen Salzbelastung des Obernkirchener Sandsteins auszugehen.

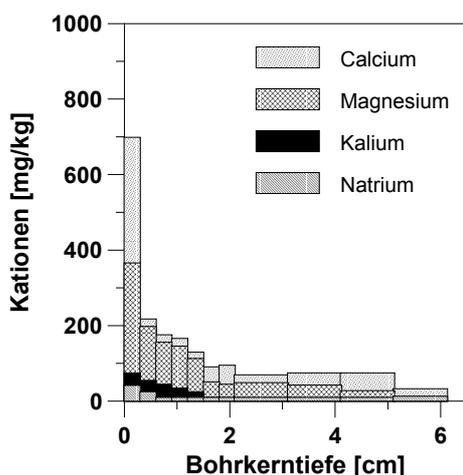


Abb. 96: Durch wässrige Elution des Obernkirchener Sandsteins freigesetzte Kationen (angegeben in mg/kg).

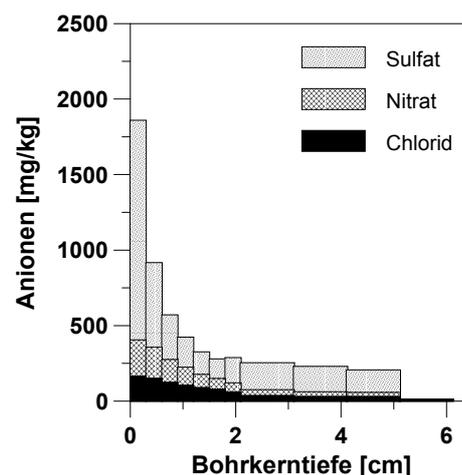


Abb. 97: Durch wässrige Elution des Obernkirchener Sandsteins freigesetzte Anionen (angegeben in mg/kg).

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

In Abbildung 98 und 99 sind die Ergebnisse des Kationenaustausches am Obernkirchener Sandstein dargestellt. Dieser zeigt im Vergleich zu den zuvor untersuchten Sandsteinvarietäten eine insgesamt deutlich geringere KAK von maximal 3.0 mEq/kg in den inneren Bohrkernscheiben. Diese stimmt sowohl hinsichtlich der Gesamtaustauschkapazität als auch bezüglich der prozentualen Beiträge der Elemente sehr gut mit der an bruchfrischem Obernkirchener Sandstein bestimmten KAK von 3.1 mEq/kg überein. Dennoch können bei den geringen Mengen an freigesetzten Kationen deutliche Unterschiede im Austauschverhalten der äußeren und inneren Bohrkernscheiben festgestellt werden. Die KAK der äußersten Scheibe beträgt nur noch ca. 1 mEq/kg. In erster Linie ist bedeutend weniger Calcium und Magnesium freigesetzt worden, während die Gehalte an austauschbarem Natrium und Kalium im Vergleich zu den inneren Bohrkernscheiben nahezu unverändert bleiben. Die letzte Bohrkernscheibe zeigt auch hier wieder eine im Vergleich zu den inneren Bohrkernscheiben geringere KAK, die vor allem durch eine Verringerung des Gehaltes an austauschbarem Magnesium verursacht ist.

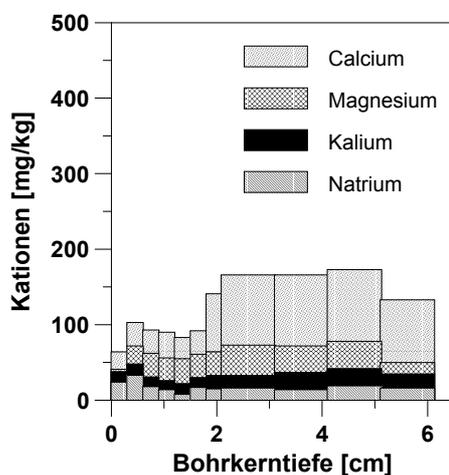


Abb. 98: Austauschbare Kationen in Obernkirchener Sandstein. (angegeben in mg/kg).

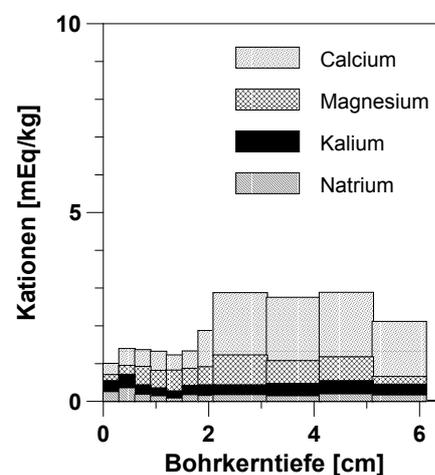


Abb. 99: Austauschbare Kationen in Obernkirchener Sandsteins. (angegeben in mEq/kg).

RFA-Messungen an den Boratschmelztabletten

In den Abbildungen 100 und 101 sind die in den Boratschmelztabletten mit der RFA gemessenen Tiefenprofile von Silicium und Strontium jeweils vor und nach dem Kationenaustausch dargestellt.

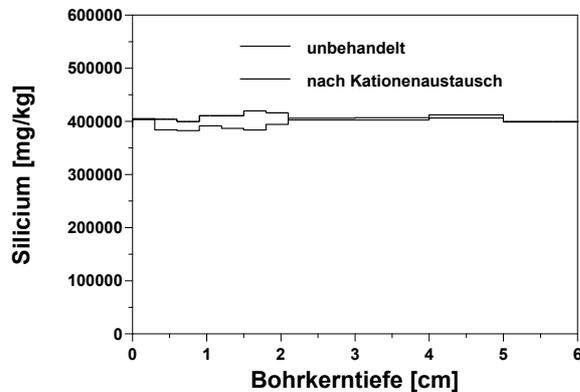


Abb. 100: In Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein vor und nach dem Eluieren ermitteltes Silicium-Tiefenprofil (RFA-Messungen).

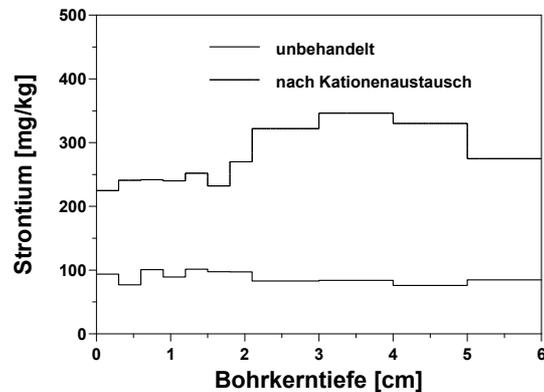


Abb. 101: In Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein vor und nach dem Eluieren ermitteltes Strontium-Tiefenprofil (RFA-Messungen).

Silicium zeigt in beiden Fällen über die Gesamtlänge des Bohrkerns einen gleichmäßigen Konzentrationsverlauf von ca. 410 g/kg. Im Gegensatz hierzu ergeben sich für Strontium erneut deutliche Unterschiede vor und nach dem Kationenaustausch. Vor dem Kationenaustausch liegt der Strontium-Gehalt in allen Proben des Bohrkerns bei ca. 100 mg/kg. Nach dem Kationenaustausch zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den äußeren und inneren Bohrkernscheiben. Wurde Strontium in einer Tiefe von 20 bis 50 mm in Konzentrationen um 350 mg/kg gemessen, so fällt die Konzentration in den vorderen Scheiben bis auf 230 mg/kg Strontium ab. Berechnet man die durch Kationenaustausch eingebrachte Strontium-Menge aus der Differenz der Strontium-Gehalte, so ergibt sich in den inneren Bohrkernscheiben ein Wert von 5.7 mEq/kg. In der äußeren Scheibe beträgt der zusätzliche Strontium-Gehalt lediglich 2.1 mEq/kg. Diese Werte sind etwas höher als die im Kationenaustauschexperiment bestimmten Austauschkapazitäten in diesen Bohrkernscheiben. Der Grund hierfür könnte ein nicht vollständiges Entfernen der Austauscherlösung sein.

In den Abbildungen 102 und 103 sind die mit Hilfe der RFA an Boratschmelztabletten gemessenen Konzentrationen an Schwefel bzw. Calcium der einzelnen Bohrkernscheiben grafisch dargestellt. Es konnten nur im Material der äußersten Scheibe des unbehandelten Bohrkerns die Konzentrationen für diese Elemente bestimmt werden. In allen anderen Bohrkernscheiben sowohl vor als auch nach dem Kationenaustausch lagen die Konzentrationen beider Elemente unterhalb der Nachweisgrenze. Schwefel konnte nur in der ersten Boratschmelztablette in einer Konzentration von 500 mg/kg gemessen werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der wässrigen Elution gut überein. Der Calcium-Gehalt der ersten Bohrkernscheibe beträgt 440 mg/kg und fällt dann auf unter 100 mg/kg ab. Auch in diesem Fall gibt es eine gute Übereinstimmung mit den aus den wässrigen Eluaten bestimmten Calcium-Gehalten. Da in allen anderen Bohrkernscheiben keines dieser Elemente nachgewiesen werden konnte, müssen sie von außen in das Gestein eingetragen worden sein. Tiefenprofile weiterer Elemente sind in Abbildung A10 im Anhang dargestellt.

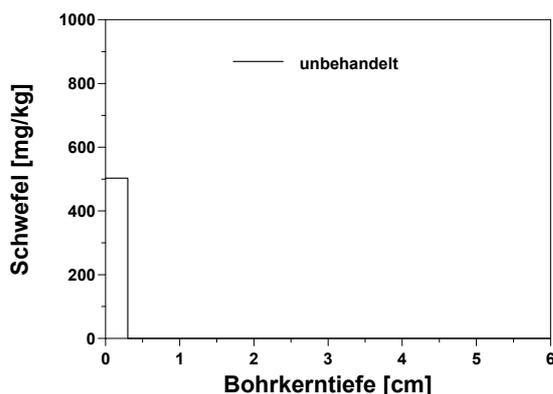


Abb. 102: In Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein vor und nach dem Eluieren ermitteltes Schwefel-Tiefenprofil (RFA-Messungen).

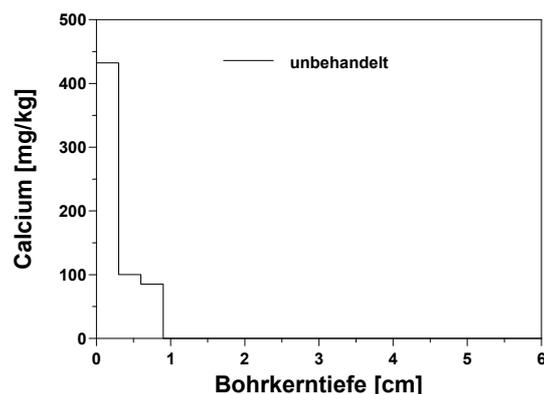


Abb. 103: In Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein vor und nach dem Eluieren ermitteltes Calcium-Tiefenprofil (RFA-Messungen).

Laserablation an den Boratschmelztabletten

In den Abbildungen 104 und 105 sind die bei der Laserablation der Boratschmelztabletten erhaltenen Tiefenprofile für die Elemente Silicium und Strontium gezeigt. Für Silicium wurde nach dem Eluieren ein leicht verändertes, aber dennoch gleichmäßiges Tiefenprofil ermittelt. Die Konzentrationen von Silicium sind mit ca. 40% vor und nach dem Kationenaustausch nahezu identisch mit den mittels RFA gefundenen Werten. Die ICP-MS-Ergebnisse der Laserablation der Boratschmelztabletten für Strontium zeigen vor dem Eluieren in den

unbehandelten Bohrkernscheiben ca. 90 mg/kg Strontium, was mit den RFA-Ergebnissen gut übereinstimmt. Mit dieser Methode konnte ebenfalls eine Erhöhung der Strontium-Konzentrationen nach dem Kationenaustausch gemessen werden. Die ermittelten Konzentrationen sind in den inneren Bohrkernscheiben mit denen der RFA vergleichbar und schwanken ebenfalls um ca. 300 mg/kg. Die Abnahme der Strontium-Konzentration in den vorderen Bohrkernscheiben ist jedoch in dem mit LA-ICP-MS bestimmten Profil weniger ausgeprägt.

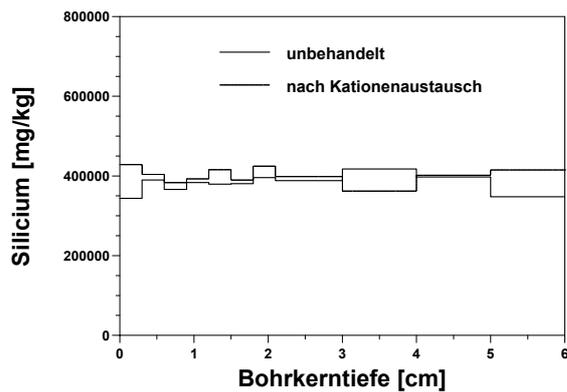


Abb. 104: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

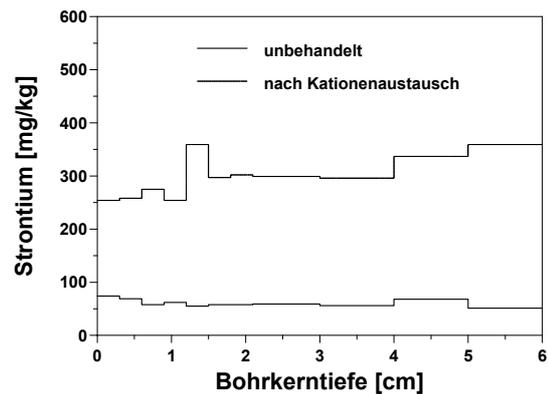


Abb. 105: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Strontium-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

In den Abbildungen 106 und 107 sind die bei der Laserablation der Boratschmelztabletten mittels ICP-AES ermittelten Konzentrationen für die Elemente Schwefel und Calcium dargestellt. Die unbehandelten Bohrkernscheiben zeigen für beide Elemente deutliche Anreicherungen in den ersten Bohrkernscheiben. Schwefel wurde ausschließlich in der ersten Bohrkernscheibe in einer Höhe von 560 mg/kg gemessen. Nach der Elution konnte jedoch kein Schwefel mehr gefunden werden, was mit den RFA-Messungen übereinstimmt. Auch Calcium konnte nur vor der Elution nachgewiesen werden. In der äußersten Scheibe fanden sich 410 mg/kg Calcium, was ebenfalls mit den RFA-Messungen und den Ergebnissen der wässrigen Elution übereinstimmt. Die Tiefenprofile weiterer Elemente sind in Abbildung A11 im Anhang dargestellt.

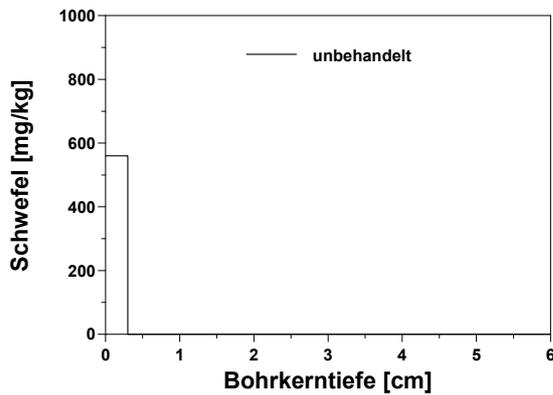


Abb. 106: Durch Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

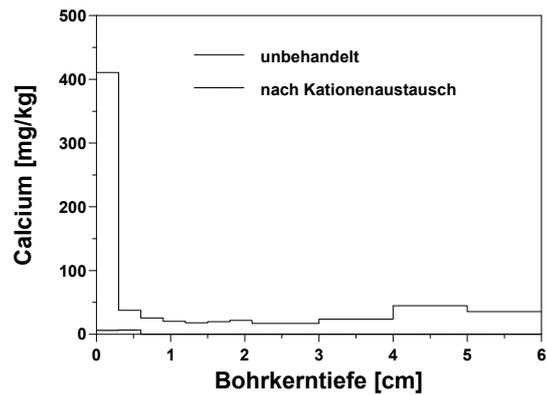


Abb. 107: Durch Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

Direktablation der Bohrkernseite

In den Abbildungen 108 und 109 sind die ICP-AES- bzw. die ICP-MS-Messwerte für Aluminium bzw. Eisen grafisch dargestellt. Bei der direkten Ablation des Längsschnittes des Bohrkerns konnten deutlich erhöhte Konzentrationen von Aluminium und Eisen im vordersten Bereich des Bohrkernes gemessen werden. Im mittleren und hinteren Bereich beider Bohrkerns wird eine nahezu konstante Konzentration von 25 g/kg Aluminium bzw. 2.5 g/kg Eisen gefunden.

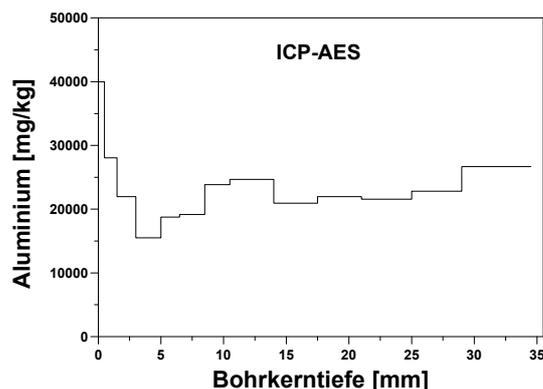


Abb. 108: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-AES bestimmtes Aluminium-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

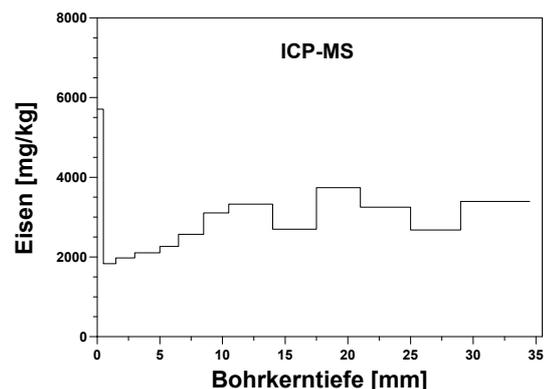


Abb. 109: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-MS bestimmtes Eisen-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

In den Abbildungen 110 und 111 sind die Ergebnisse der direkten Ablation der Bohrkernoberfläche für die Elemente Schwefel und Calcium dargestellt. Hier sind sehr hohe

Konzentrationen dieser beiden Elemente in unmittelbarer Nähe der Bohrkernoberfläche zu erkennen. In einer Tiefe von ca. 15 mm findet sich eine Anreicherungszone dieser beiden Elemente. Es könnte sich hierbei um geringe Mengen in den Porenraum des Bohrkerns eingedrungenes Calciumsulfat handeln. Auf Grund der schlechteren Tiefenauflösung sowohl bei der Herstellung der wässrigen Eluate als auch bei der der Boratschmelztabletten konnten diese Anreicherungen bisher nicht nachgewiesen werden. Die Tiefenprofile der anderen gemessenen Elemente sind in Abbildung A12 im Anhang dargestellt.

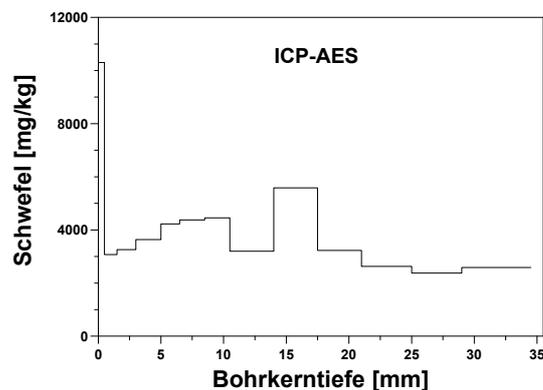


Abb. 110: Nach Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-MS bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

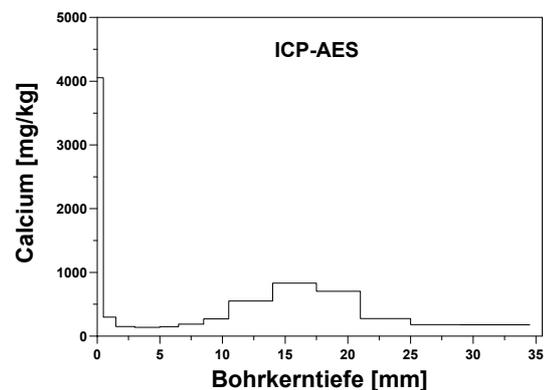


Abb. 111: Durch Direktablation des Bohrkernlängsschnittes mit ICP-MS bestimmtes Calcium-Tiefenprofil in Obernkirchener Sandstein.

Direktablation der Bohrkernoberfläche

In den Abbildungen 112 und 113 sind die bei der Direktablation mit den ICP-Methoden gemessenen Tiefenprofile der Bohrkernoberfläche des Obernkirchener Sandsteins bei einer Kratertiefe von 2 mm für die Elemente Silicium bzw. Eisen dargestellt. Im äußeren Bereich wurde deutlich weniger Silicium gefunden als in den hinteren Bereichen. Grund hierfür ist die auf der Oberfläche dieses Bohrkerns befindliche Gipskruste. Bei den ersten Laserschüssen wird aus diesem Grunde fast ausschließlich diese Kruste verdampft. Daher kommt es praktisch zu keiner Abtragung des Gesteins, was die geringen Silicium-Gehalte erklärt. In der Gipskruste eingelagert befinden sich auch sehr hohe Mengen an Eisen (400 g/kg) und anderen Metallen, die ebenfalls mit den ersten Laserschüssen abgetragen werden. Erst unterhalb dieser Kruste wird dann wieder, wie für den Obernkirchener Sandstein erwartet, ein Silicium-Gehalt von ca. 400 g/kg und ein Eisen-Gehalt von ca. 4000 mg/kg gemessen.

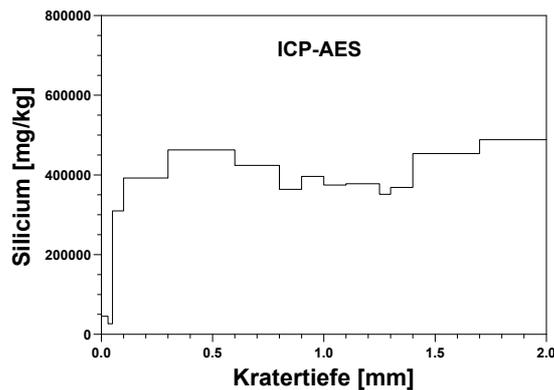


Abb. 112: Durch Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Silicium-Tiefenprofil im Obernkirchener Sandstein.

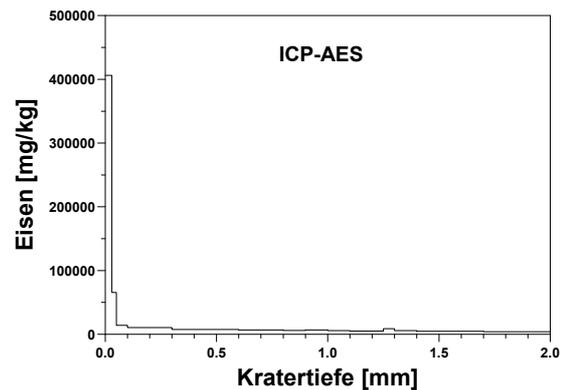


Abb. 113: Durch Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Eisen-Tiefenprofil im Obernkirchener Sandstein.

In den Abbildungen 114 und 115 sind die mittels direkter LA-ICP-AES gemessenen Tiefenprofile von Schwefel bzw. Calcium bis in eine Kratertiefe von 2 mm gezeigt. Eindeutig sind hier noch einmal die extremen Anreicherungen dieser beiden Elemente auf der Oberfläche des Bohrkerns zu erkennen. Deutlich wird auch, dass sowohl Schwefel als auch Calcium in das Gestein bis in eine Tiefe von 2 mm eingedrungen sind. Die Tiefenprofile weiterer durch Direktablation der Bohrkernoberfläche bestimmter Elemente sind in Abbildung A13 im Anhang dargestellt.

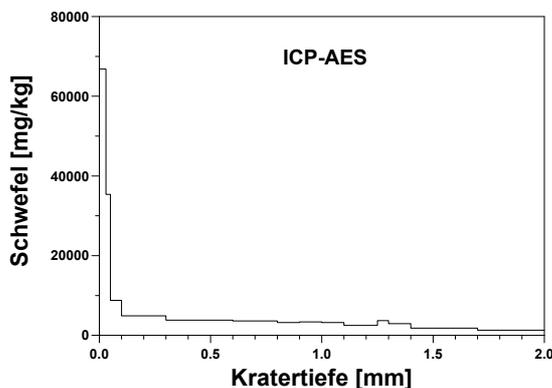


Abb. 114: Durch Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Schwefel-Tiefenprofil.

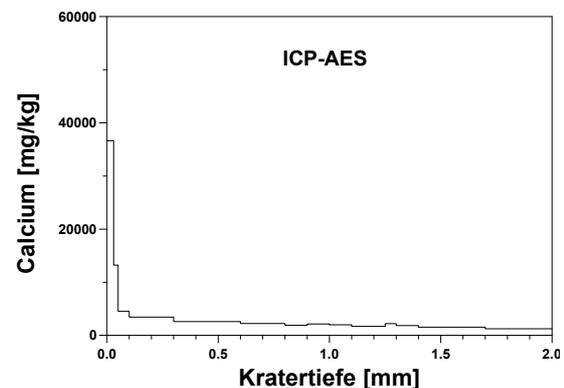


Abb. 115: Durch Direktablation der Gesteinsoberfläche mit ICP-AES bestimmtes Calcium-Tiefenprofil.

Der hier untersuchte Bohrkern aus Obernkirchener Sandstein zeigt im Vergleich zu den zuvor besprochenen Bohrkernen der anderen Sandsteinvarietäten eine geringere Salzbelastung der äußeren Bohrkernscheiben. Auch werden beim Kationenaustausch im Vergleich zu den

anderen Gesteinen sehr viel geringere Mengen an Kationen freigesetzt. Dennoch wurde auch im Fall des Obernkirchener Sandsteins ein signifikanter Unterschied der Gehalte austauschbarer Kationen zwischen äußeren und inneren Bohrkernbereichen gefunden. Die RFA-Analyse bestätigte die Anreicherungen verschiedener Elemente in den äußersten Bohrkernscheiben. Das durch den Kationenaustausch eingebrachte Indexkation Strontium konnte mit der RFA in unterschiedlichen Konzentrationen in den Boratschmelztabletten nachgewiesen werden. Ein Vergleich der durch den Kationenaustausch freigesetzten Ladungsäquivalente mit den durch das Strontium eingebrachten Ladungsäquivalenten zeigte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Laserablation der Boratschmelztabletten führte zu Ergebnissen, welche vergleichbar sind mit den mittels RFA gemessenen Gehalten. Bei der direkten Ablation und Messung mit den ICP-Methoden konnten unmittelbar auf bzw. in Nähe der Bohrkernoberfläche zum Teil extreme Anreicherungen verschiedener Elemente gefunden werden.

Bei allen hier untersuchten Gesteinsproben fanden sich in den vorderen Bohrkernscheiben in den wässrigen Eluaten hohe Anreicherungen von löslichen Salzen, wobei vor allem Calcium, Magnesium und Sulfat nachgewiesen wurde. In geringeren Konzentrationen konnten auch Natrium, Kalium und Nitrat gemessen werden. Die Elementanalysen an den Boratschmelztabletten sowohl mit der RFA als auch mit den LA-ICP-Methoden bestätigten dies, dabei waren für Schwefel durch die Präparation der Boratschmelztabletten teilweise Minderbefunde festzustellen. Durch einen Kationenaustausch konnten bei allen untersuchten Bohrkernen signifikante Unterschiede in der KAK zwischen den äußeren und inneren Abschnitten der Bohrkernscheiben gemessen werden. Alle Gesteine zeigten an den Außenseiten einen geringeren Kationenaustausch als im Inneren. Diese Unterschiede sind bis in Tiefen der Bohrkernscheiben messbar, in denen keine löslichen Salze mehr gefunden wurden. Das bei dem Kationenaustausch eingebrachte Indexkation Strontium konnte sowohl mit der RFA als auch mit den LA-ICP-Methoden in den verschiedenen Tiefen des Bohrkerns in unterschiedlichen Konzentrationen gemessen werden, wobei in den Abschnitten, in denen eine geringere KAK ermittelt wurde, auch weniger Strontium zu finden war. Ein Vergleich der durch den Kationenaustausch freigesetzten Ladungsäquivalente mit den durch die Menge an Strontium eingebrachten Ladungsäquivalenten führte zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die Analyse der Bohrkernscheiben nach dem Eluieren zeigte bei allen Bohrkernen eine vollständige Entfernung der löslichen Salze.

Die Direktablationen der Bohrkernoberflächen ergaben bei allen Gesteinen in den vorderen Abschnitten zum Teil hohe Anreicherungen verschiedener Elemente. Durch die Ablation der Probenoberfläche konnten Gipskrusten nachgewiesen werden, in denen weitere Elemente angereichert waren. Eisen, Chrom und Aluminium wurden in sehr hohen Konzentrationen auf allen Bohrkernoberflächen festgestellt. Grund hierfür ist die exponierte Lage der Prüfkörper in der Nähe einer Metallhütte. Aber auch in den weiter innen liegenden Bohrkernabschnitten konnten auf Grund der hohen Tiefenauflösung der entwickelten Methode Anreicherungen verschiedener Elemente mittels der ICP-Methoden gemessen werden.

7.4 Seltene Erdmetalle

Zusätzliche Messungen an Boratschmelztabletten unter Verwendung der LA-ICP-MS wurden durchgeführt, um Profile der Seltenen Erdmetalle (SE) in verwitterten Gesteinsproben zu bestimmen. Die Untersuchungen wurden ebenfalls an den Bohrkernen durchgeführt, die den in Duisburg exponierten Prüfkörpern aus Sander Schilfsandstein, Eichenbühler Buntsandstein und Oberkirchener Sandstein entnommen worden waren. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte auf Grundlage der in Kapitel 5.2. beschriebenen Kalibrierung.

Sander Schilfsandstein

Die Ergebnisse der SE-Messungen an den Bohrkernen aus Sander Schilfsandstein sind in den Abbildungen 116 und 117 dargestellt. In allen Proben lagen die Konzentrationen der SE-Elemente oberhalb der ermittelten Nachweisgrenzen. Die gemessenen Konzentrationen reichen von 0,4 mg/kg für Lu bis zu ca. 100 mg/kg für Ce. Die Konzentrationen aller Elemente mit Ausnahme von Ce und Gd zeigen einen relativ gleichmäßigen Konzentrationsverlauf mit der Tiefe. Besonders ausgeprägt ist der Konzentrationsunterschied bei Ce. Für dieses Element wurden in den Bohrkernscheiben 6 und 7 (in 12-15 bzw. 15-18 mm Tiefe) deutlich höhere Konzentrationen gemessen. Für die Anreicherung von Ce gibt es grundsätzlich zwei Erklärungsmöglichkeiten. Einerseits könnten die Cer-Anreicherungen als natürliche Bestandteile in Sedimentgesteinen in Form von Cer-haltigen Mineralien vorliegen. Allerdings sollte bei der angewandten Probenaufbereitungstechnik (3 mm Gesteinsscheibe, pulverisiert und als Boratschmelztablette präpariert) die natürliche Häufigkeit für die SE-Elemente über die Länge des Bohrkerns (61 mm) nicht unterschiedlich sein (GMELIN 1981).

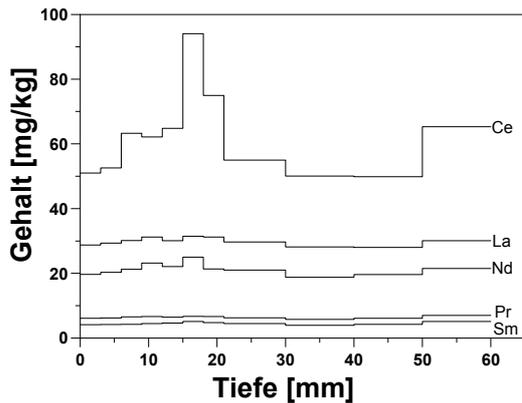


Abb. 116: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der leichten Seltenen Erdmetalle (La bis Sm) in Sander Schilfsandstein.

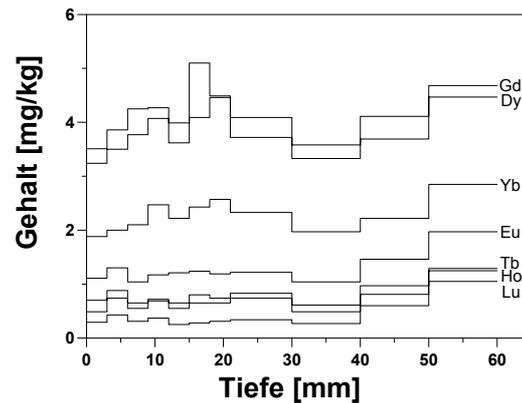


Abb. 117: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der schweren Seltenen Erdmetalle (Gd bis Lu) in Sander Schilfsandstein.

Andererseits könnten die hohen Cer-Konzentrationen in diesem Bereich von einem Transport im Prüfkörper während der Verwitterung auf dem Duisburger Prüffeld herrühren. Dies erfordert allerdings eine Mobilisierung durch eine Oxidation des zunächst fest gebundenen Ce^{3+} zu wasserlöslichem und somit mobilem Ce^{4+} . Nasschemisch gelingt dies leicht durch Einsatz von Peroxodisulfat. In dem verwittertem Naturstein müsste also ein ähnlich starkes Oxidationsmittel das Ce^{3+} oxidiert haben (LIESER und FEY 1988).

Bemerkenswert ist, dass die hohen Cer-Anreicherungen in den Bohrkernscheiben 6 und 7 auftreten. In diesen Bohrkernscheiben wurde ebenfalls der Beginn der Verringerung der KAK gegenüber den inneren unbeeinflussten Bohrkernscheiben festgestellt. Da die Verringerung der KAK in diesem Bereich ein Hinweis auf eine Veränderung des Gesteins zu werten ist, ist es denkbar, dass auch die SE-Elemente, insbesondere Cer, innerhalb des Gesteins von diesen Veränderungen beeinflusst wurden und sich hieraus die Konzentrationsänderung für diese Elemente ergibt. Trägt man, wie in Abbildung 118 gezeigt, die SE-Elemente gegen die gemessenen und CHONDRITEN-normierten Werte für die unterschiedlichen Bohrkerntiefen auf, so wird die Cer-Anreicherung in den Tiefen von 12 bis 18 mm noch deutlicher. Auf Grund der natürlichen Häufigkeitsverteilung sollten für die Seltenen Erdmetalle in allen Bohrkerntiefen im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Gehalte ermittelt werden. Dieses sollte sich in dem Verteilungsmuster in Abbildung 118 durch einen gleichmäßig abfallenden Kurvenverlauf zeigen, wobei sich alle Kurven für die unterschiedlichen Tiefen innerhalb der Schwankungsbreiten der Messung überlagern. In der Abbildung sind hohe Abweichungen von der Häufigkeitsverteilung für Ce zu erkennen, wobei die normierten Cer-Konzentrationen

in den genannten Bohrkernscheiben um bis 50 mg/kg (100%) voneinander abweichen. Die übrigen Elemente zeigen über die Gesamtlänge des Bohrkerns in allen Bohrkernscheiben gleichbleibende Konzentrationen. Gegen eine Mobilisierung von Cer spricht, dass in den vorderen Bohrkernscheiben nahezu die gleichen Konzentrationen an Ce gemessen wurden wie in den hinteren Abschnitten des Bohrkerns. Bei einer Mobilisierung des Cers in den vorderen Bereichen des Bohrkerns und einem anschließenden Transport von dort in den hinteren Teil des Bohrkerns sollte eine Verarmung in den vorderen Bereichen auftreten. Dieses konnte aber nicht festgestellt werden. Eine weitere Begründung für die Cer-Anreicherungen könnte ein Eintrag von außen in den Bohrkern sein. Für eine Bestätigung dieser These fehlen jedoch Messungen von Cer und anderen SE-Elementen in Regen- und Oberflächenablaufwassern.

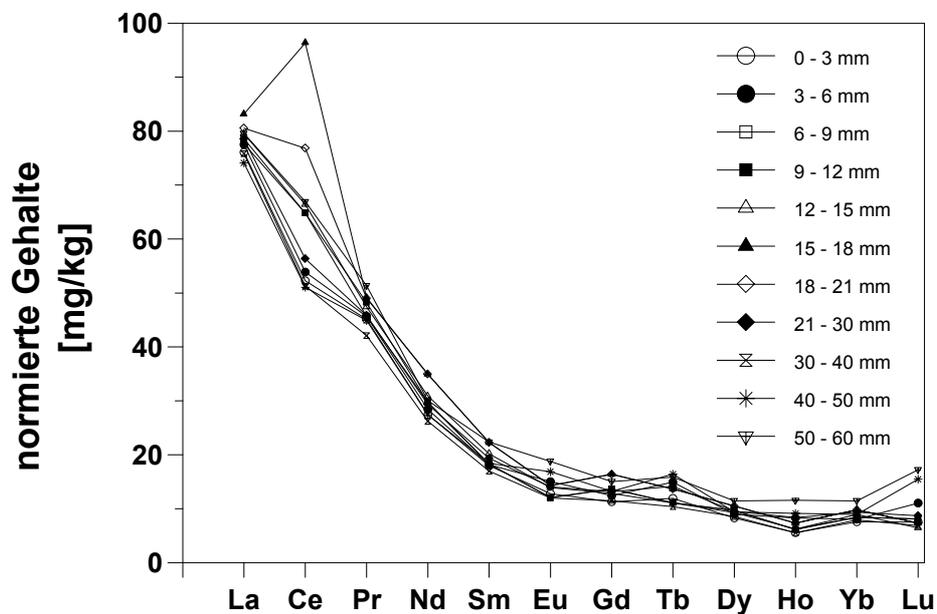


Abb. 118: Normierte Gehalte von 12 SE-Elementen in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein aus unterschiedlichen Tiefen des Prüfkörpers, gemessen mit der LA-ICP-MS (vor Kationenaustausch).

Zur Überprüfung der Mobilität von Cer wurden die SE-Elemente auch in den Boratschmelztabletten der pulverisierten Bohrkernscheiben, die nach Kationenaustausch hergestellt worden waren, analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 119 dargestellt. Es fällt auf, dass nach wässriger Elution und Kationenaustausch die zuvor in den unbehandelten Proben gemessenen Cer-Anreicherungen nicht mehr feststellbar sind. Dieses bedeutet, dass die Cer-Anreicherungen entweder durch wässrige Elution oder durch Kationenaustausch entfernt worden sind. Sie liegen also in mobilisierbarer Form vor, was für die These spricht, dass es sich bei den über die natürliche Häufigkeit erhöhten Cer-Konzentrationen um

mobilisierbares Ce handelt. Alle anderen SE-Elemente wurden in den vor und nach dem Kationenaustausch vergleichbaren Konzentrationen gemessen.

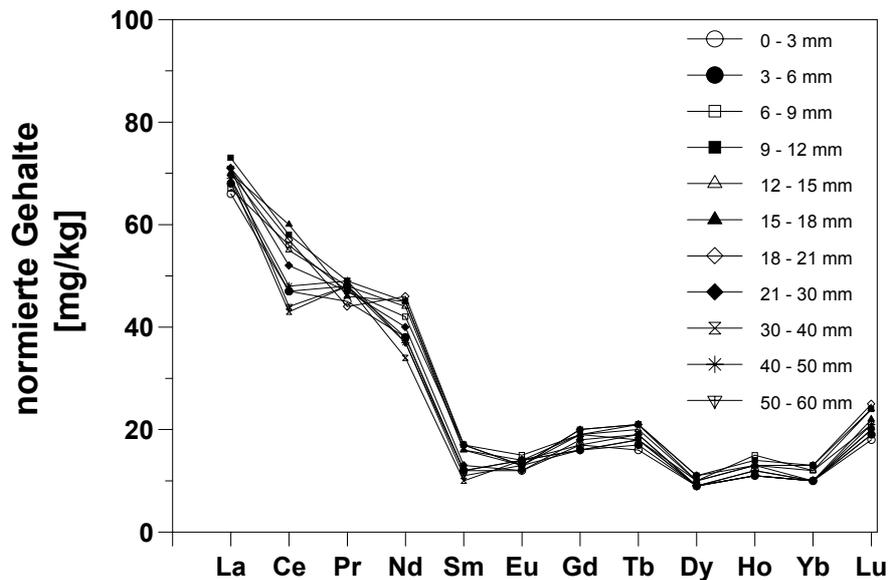


Abb. 119: Normierte Gehalte von 12 SE-Elementen in Boratschmelztabletten von Sander Schilfsandstein aus unterschiedlichen Tiefen des Prüfkörpers, gemessen mit der LA-ICP-MS (nach Kationenaustausch).

Eichenbühler Buntsandstein

In den Abbildungen 120 und 121 sind die Ergebnisse der Ablation an Boratschmelztabletten von Eichenbühler Buntsandstein und der nachfolgenden ICP-MS-Messungen dargestellt.

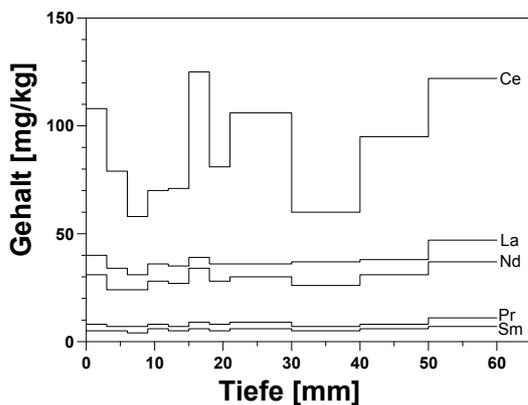


Abb. 120: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der leichten Seltenen Erdmetalle (La bis Sm) in Eichenbühler Buntsandstein.

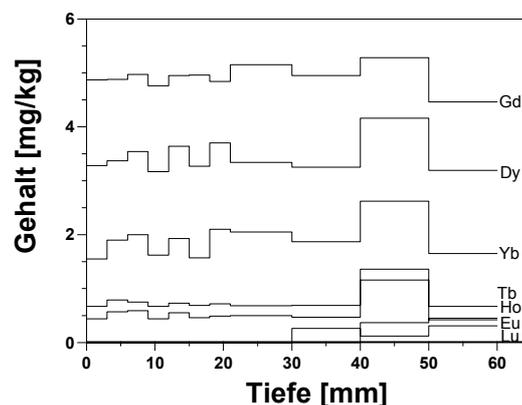


Abb. 121: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der schweren Seltenen Erdmetalle (Gd bis Lu) in Eichenbühler Buntsandstein.

In allen Proben lagen die Gehalte aller SE-Elemente außer Europium oberhalb der Nachweisgrenzen. In der hintersten Bohrkernscheibe wurden für alle Elemente gleichermaßen erhöhte

Konzentrationen gefunden. Auch im Falle des Eichenbühler Buntsandsteins zeigt Cer bei Schwankungen von 60 bis 130 mg/kg ein von allen anderen SE-Elementen abweichendes Verteilungsmuster. Im Vergleich zum Sander Schilfsandstein sind die Schwankungen ausgeprägter und in verschiedenen Tiefen zu messen.

Trägt man, wie in Abbildung 122 gezeigt, für die verschiedenen Tiefen des Bohrkerns aus Eichenbühler Buntsandstein die Elementgehalte für die verschiedenen SE auf, so sind auch in diesem Fall eindeutig die größten Schwankungen bei Cer zu erkennen. Alle anderen Elemente zeigen über die Gesamtlänge des Bohrkerns eine nahezu gleichmäßige Elementverteilung.

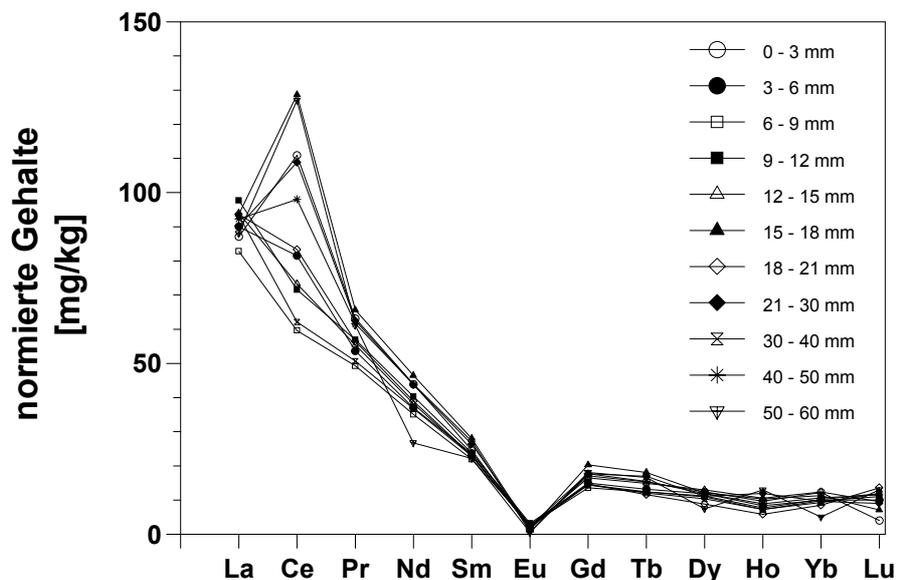


Abb. 122: Normierte Gehalte von 12 SE-Elementen in Boratschmelztabletten von Eichenbühler Buntsandstein aus unterschiedlichen Tiefen des Prüfkörpers, gemessen mit der LA-ICP-MS (vor Kationenaustausch).

Zur Überprüfung der These, dass es sich im Falle der Cer-Anreicherungen um mobilisiertes und angereichertes Cer handelt, wurden auch in diesem Fall die Boratschmelztabletten, die nach der wässrigen Elution und anschließendem Kationenaustausch aus pulverisierten Bohrkernscheiben angefertigt worden sind, mit dem Laser ablatiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 123 dargestellt. Deutlich ist auch hier zu erkennen, dass die bei der Ablation der Boratschmelztabletten aus unbehandeltem Eichenbühler Buntsandstein erhöhten Cer-Gehalte nach dem Kationenaustausch nicht mehr wiedergefunden wurden. Dies spricht für eine Mobilisierung und Anreicherung des Cers. Um dieses zu überprüfen, wurde sowohl in den wässrigen Eluat als auch in den Austauscherlösungen versucht, Cer zu bestimmen. Die Messungen der SE-Elemente in der 0.25 mol/L-SrCl₂-Matrix erwies sich als schwierig, da für die Lösungsspektrometrie mit der ICP-MS zwingend sehr große Verdünnungen der SrCl₂-Lösung erforderlich sind und dann nur äußerst geringe Konzentrationen

an Cer in den Lösungen zu erwarten sind. Daher konnte in keiner der verdünnten Lösungen Cer bestimmt werden.

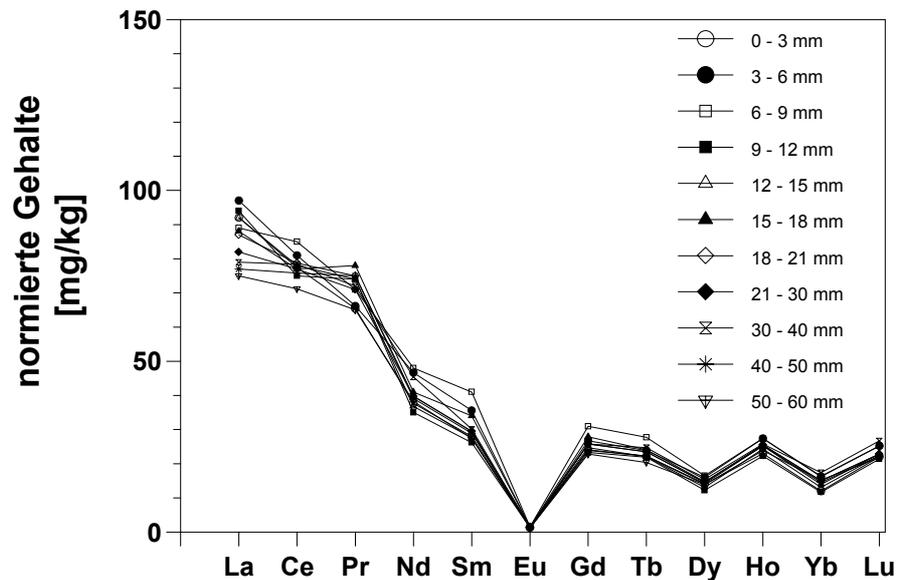


Abb. 123: Normierte Gehalte von 12 SE-Elementen in Boratschmelztabletten von Eichenbühler Buntsandstein aus unterschiedlichen Tiefen des Prüfkörpers, gemessen mit der LA-ICP-MS (nach Kationenaustausch).

Obernkirchener Sandstein

Die Ergebnisse der SE-Messungen an Boratschmelztabletten des Obernkirchener Sandsteins mit der ICP-MS sind in den Abbildungen 124 und 125 dargestellt. Auch im Falle des Obernkirchener Sandsteins konnten die SE-Elemente bis auf Europium in Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen gefunden werden. Die ermittelten Konzentrationen zwischen max. 80 mg/kg für Ce und 0.5 mg/kg für Lu waren somit niedriger als in den zuvor untersuchten Bohrkernen. Im Gegensatz zu den Tiefenprofilen des Sander Schilfsandsteins und des Eichenbühler Buntsandsteins fällt zunächst die relativ gleichmäßige Verteilung aller SE-Elemente auf. Größere Konzentrationsschwankungen wie in den zuvor analysierten Bohrkernen konnten hier nicht beobachtet werden. Einzig Cer zeigt geringfügige Konzentrationsschwankungen, wobei diese am auffälligsten im Bereich von 20 bis 40 mm Tiefe des Bohrkerns sind.

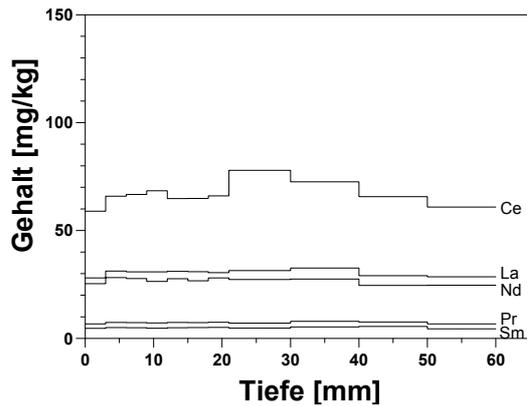


Abb. 124: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der leichten Seltenen Erdmetalle (La bis Sm) in Obernkirchener Sandstein.

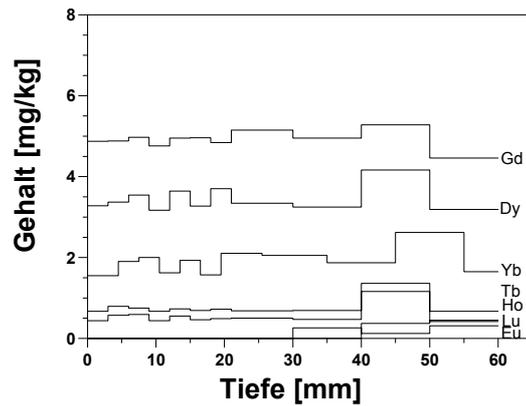


Abb. 125: Nach Laserablation von Boratschmelztabletten mit ICP-MS bestimmte Tiefenprofile der schweren Seltenen Erdmetalle (Gd bis Lu) in Obernkirchener Sandstein.

Trägt man, wie in Abbildung 126 dargestellt, für die unterschiedlichen Bohrkertiefen des Obernkirchener Sandsteins die normierten Gehalte der SE-Elemente auf, so zeigen sich ebenfalls für alle Elemente außer Cer über die Gesamtlänge des Bohrkerns gleichmäßige Gehalte. Die Schwankungen bei Cer sind allerdings deutlich weniger ausgeprägt wie bei den zuvor untersuchten Sandsteinvarietäten.

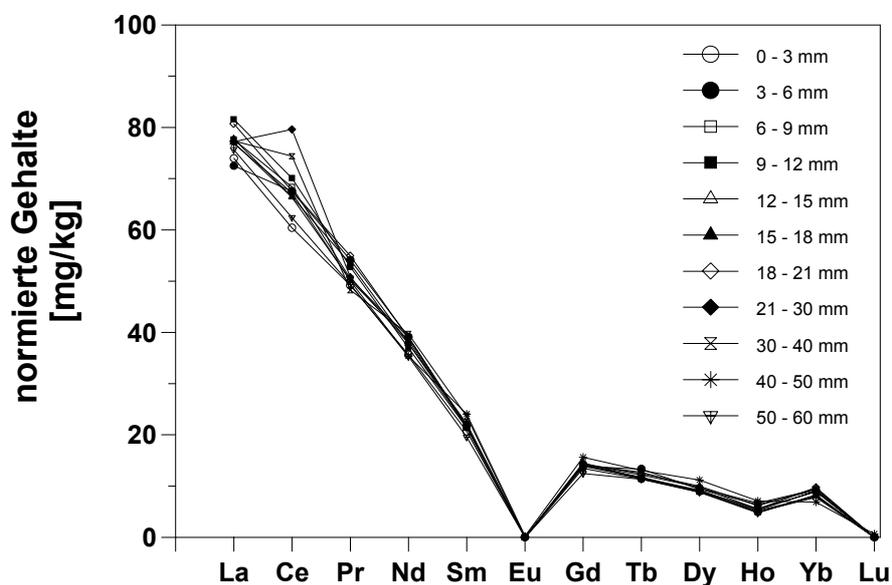


Abb. 126: Normierte Gehalte von 12 SE-Elementen in Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein aus unterschiedlichen Tiefen des Prüfkörpers, gemessen mit der LA-ICP-MS (nach Kationenaustausch).

Damit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der LA-ICP-MS die Konzentrationen der Seltenen Erdmetalle in Sedimentgesteinen gut bestimmen lassen. Die Kalibrierung unter

Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien konnte mittels synthetischer Standards erfolgreich erweitert werden. Im Gegensatz zur Direktablation des Bohrkerns waren die Ergebnisse bei der Ablation der Boratschmelztabletten reproduzierbar und weniger stark schwankend. Dieses ist begründet durch die Homogenität der Boratschmelztabletten und den Einsatz eines internen Standards (Indium für ICP-MS und Yttrium für ICP-AES), durch den eventuelle Unterschiede im Ablationsverhalten der verschiedenen Boratschmelztabletten ausgeglichen werden können. Die ICP-MS-Messung der Seltenen Erdmetalle in den Boratschmelztabletten von unbehandelten und nicht eluierten exponierten Sandsteinen zeigte für Cer Abweichungen von der natürlichen Häufigkeitsverteilung in verwitterten Bereichen der Gesteine. Nach dem Eluieren mit Wasser und einem Kationenaustausch konnten diese Abweichungen nicht mehr festgestellt werden. Allerdings konnten in allen Elutionslösungen keine Anreicherungen von Cer gemessen werden. Für eine Bestätigung der Mobilisierung von Cer aus dem Gestein und somit als möglicher Indikator für eine Verwitterung sollte der Verbleib des Cers geklärt werden. Genauere Untersuchungen konnten aber im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

8 Diskussion und Ausblick

Auf Grund der wachsenden Anforderungen an eine effiziente Elementanalytik ist es notwendig, neue Methoden zu entwickeln, bestehende Analysenverfahren an die unterschiedlichsten Anforderungen anzupassen oder zu optimieren. Eine schnelle und zuverlässige Methode zur zerstörungsfreien Analyse von Gesteinsproben bietet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Je nach vorhandener Probenmenge sind hier verschiedene Probenpräparationen möglich. Bei geringen Probenmengen sind Schmelzaufschlüsse mit glasbildenden Aufschlussmaterialien wie z.B. Lithiumtetraborat bevorzugte Techniken. Man erhält auf Kosten einer Verdünnung der Probe eine homogene glasartige Schmelze, die sich in Form von Tabletten auf Grund der leichten Boratmatrix und ohne störende Korngrößeneffekte generell gut für die RFA eignet. Eine einmalige, wenn auch aufwändige Gerätekalibrierung für bestimmte Probenmatrizes ermöglicht eine schnelle Messung der Proben. Allerdings treten hier auf Grund der Probenpräparation und bei der eigentlichen Messung verschiedene grundlegende Schwierigkeiten auf.

- Die leichten Elemente wie Natrium und Magnesium können nur in höheren Konzentrationen bestimmt werden, da für diese Elemente mit niederenergetischer Fluoreszenzstrahlung selbst eine leichte Boratmatrix von wenigen 100 μm Stärke eine unendlich dicke Probe ist, in der die gesamte Fluoreszenzstrahlung absorbiert wird. Nur Fluoreszenzstrahlung dieser Elemente, die in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche erzeugt wird, kann in den Detektor gelangen. Bei kleinen Konzentrationen in der Probe und einer gleichzeitig hohen Verdünnung durch das Aufschlussmittel ergeben sich deshalb relativ hohe Nachweisgrenzen dieser Elemente.
- Schwefel und Chlor können unter den hohen Aufschlusstemperaturen von ca. 1000^o C gasförmig aus den Schmelzen entweichen und können daher nur bedingt in den Boratschmelztabletten erfasst werden.
- Durch das relativ hohe Verhältnis von Probenmasse zu glasbildendem Aufschlussmittel von 1:6 und die damit verbundene Verdünnung können Spurenelemente nur eingeschränkt gemessen werden.

Bei der Analyse von geringen Mengen Gesteinsproben aus verwitterten Naturwerksteinen liefert die RFA trotz dieser Einschränkungen schnelle und richtige Ergebnisse.

Zur Elementbestimmung in Boratschmelztabletten bietet sich auch eine IR-Laserablation und die einer anschließenden Messung mittels ICP-MS bzw. ICP-AES an. Diese Methoden sind deshalb sehr gut für Vergleichsmessungen zur Überprüfung der RFA geeignet. Vor allem hat

die Messung mit der ICP-MS bei der Bestimmung von Spurenelementen gegenüber der RFA große Vorteile, aber auch Nachteile sind festzustellen.

- Vor jeder ICP-MS- bzw. ICP-AES-Messung müssen die Analysensysteme durch die Ablation einer ausreichenden Anzahl geeigneter Standards in Hinblick auf die zu untersuchenden Proben kalibriert werden. Diese Kalibrierung muss möglichst exakt auf die zu messenden Proben abgestimmt werden, was sehr viel Messzeit in Anspruch nimmt.
- Um sowohl die Haupt- als auch die Neben- und Spurenelemente in einer Probe messen zu können, muss die Boratschmelztablette entsprechend der verschiedenen Empfindlichkeiten der ICP-MS- und ICP-AES-Systeme zweimal nacheinander ablatiert und gemessen werden. Eine simultane Messung an beiden Analysensystemen ist möglich, führt jedoch für beide Gerätesysteme zu nicht optimalen Anregungs- und Analysenbedingungen der Probe, was die Nachweisgrenzen beider Verfahren negativ beeinflusst.
- Die relativen Standardabweichungen der LA-ICP-Methoden liegen auf Grund von unterschiedlichen Ablationseigenschaften der Boratschmelztabletten ohne eine interne Standardisierung um 30 - 40%, was bei quantitativen Untersuchungen nicht akzeptabel ist. Daher sollte möglichst eine interne Standardisierung der Probe durch Zugabe von Indium- bzw. Yttrium-Standardlösung für die beiden Analysegeräte erfolgen, was die Probenvorbereitung etwas aufwendiger macht. Die relativen Standardabweichungen liegen dann bei 5%, was für eine Feststoff-Analysenmethode als sehr gut anzusehen ist.
- Nach jeder Messreihe empfiehlt sich auf Grund eventueller Ablagerungen eine gründliche Säuberung aller mit der Probenzuführung verbundenen Geräteteile vom Lasersystem bis zur Plasmafackel.
- Bei der La-ICP-MS kommt es durch das trockene Aerosol zu einer starken Erosion der Eingangskonen des MS-Systems und damit zu einer Verkürzung der Haltbarkeit.
- Die These, dass durch einen NH_4I -Zusatz bei der Herstellung der Boratschmelztabletten das Entstehen einer lawinenförmigen Ionisation bei der Ablation der Boratschmelztabletten mit dem IR-Laser ermöglicht wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit erhärtet, aber nicht abschließend bewiesen werden. Weitergehende Untersuchungen der Oberflächen der Boratschmelztabletten sollten zur Klärung dieser Frage durchgeführt werden.
- Bei einer internen Standardisierung der Proben ist die Laserablation der Boratschmelztabletten trotz des höheren Zeitaufwandes für die durchzuführenden Kalibrierungen eine

ideale Ergänzung zur RFA und bestens geeignet, die Messergebnisse der RFA zu überprüfen.

Bei der direkten Ablation von Gesteinsproben treten eine Reihe zusätzlicher Schwierigkeiten auf, die sich aus der Art der Proben ergeben.

- Für eine Kalibrierung der spektrochemischen Methoden stehen keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurden zur Kalibrierung zuvor exakt untersuchte Naturwerksteine eingesetzt. Dabei kann jedoch nicht sichergestellt werden, dass die ablatierten Bruchstücke der Gesteine bzw. die Gesteinsflächen die exakt gleiche Elementzusammensetzung aufweisen wie die zuvor untersuchten Proben des gleichen Gesteins. Dies kann zu Fehlern bei der Berechnung der absoluten Elementgehalte führen. Für einen Vergleich verschiedener Proben eines Bohrkerns ist dieses jedoch nicht von Bedeutung.
- Sandsteine als diagenetisch verfestigte Sedimentgesteine können nicht als homogene Proben angesehen werden. Im Bereich eines Laserkrater-Durchmessers von ca. 1 mm hat das Gestein deutliche Inhomogenitäten, was beim Vergleich zweier Laser-Ablationen an verschiedenen Stellen einer Probe zu unterschiedlicher Materialabtragung und damit auch zu unterschiedlichen Analyseergebnissen führt.
- Auch mehrmaliges Ablatieren an verschiedenen Stellen des Gesteins führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Ergebnisse, da die Standardabweichungen des Mittelwertes aus diesen Messungen je nach Homogenität der Gesteinsprobe sehr groß sind.
- Solche Inhomogenitäten können teilweise durch eine flächenförmige Ablation ausgeglichen werden, da bei dieser Abtragsform eine größere Probenoberfläche abgetragen wird und die Inhomogenitäten sich dabei größtenteils ausgleichen. Aber auch hier sind die Standardabweichungen an verschiedenen Stellen des Gesteins für eine Analyse recht hoch.
- Eine interne Standardisierung ist auf Grund der Inhomogenitäten des Gesteins nur schwer möglich. Ein interner Standard muss gleichmäßig in allen Proben verteilt sein. Hierfür kommt in Sandsteinen als einziges Element Silicium in Frage, obgleich dieses nicht völlig gleich verteilt in den Proben vorliegt. Dies zeigt sich nach Verwendung von Si als internen Standard bei punktförmigen Abtragungen der Proben durch erhöhte Standardabweichungen. Dagegen sinken bei flächenförmigen Abtragungen und Verwendung von Silicium als internen Standard die Standardabweichungen für die Elementbestimmungen auf ein für die analytische Fragestellung vertretbares Maß ab.

- Schwankungen des internen Standards Silicium haben also einen hohen Einfluss auf die Ergebnisse der Elementbestimmungen. Dieses ist besonders bei der Direktablotion von Bohrkernoberflächen zu beachten. Hier kommt es auf Grund des Vorhandenseins von Salzkrusten zu teilweise extrem hohen Elementgehalten und somit zu geringeren Gehalten des internen Standards Silicium im Vergleich zu bruchfrischem Material. Aus diesem Grunde sind die Messungen in Bereichen mit stark von den natürlichen Silicium-Gehalten abweichenden Konzentrationen deutlich fehlerbehaftet. Dennoch ist eine halb-quantitative Berechnung der Elementgehalte möglich, wie ein Vergleich mit den Analyseergebnissen der Boratschmelztabletten zeigt.

Durch Kationenaustausch an Gesteinsproben können Unterschiede der Kationenaustauschkapazitäten (KAK) verschiedener Sandsteine gemessen werden. Darüber hinaus zeigen Proben Unterschiede in der KAK in verwitterten und unverwitterten Bereichen eines Bohrkerns. Durch eine Bestimmung der KAK von Naturwerksandsteinen lässt sich klären, inwieweit ein Kationenaustausch durch eine Freisetzung von Kationen zur Bildung gesteinszerstörend wirkender Salze beitragen kann. Dennoch ergeben sich trotz der zahlreichen Experimente weitere Fragen, die für eine vollständigere Beurteilung der KAK und deren Einfluss auf das Verwitterungsverhalten eines Werksteins von Bedeutung sind.

- Auf Grund der Probenvorbereitung kommt es zu einer Vergrößerung der für einen Kationenaustausch zugänglichen Oberfläche, was im Vergleich zu dem natürlichen Gesteinsverbund zu größeren KAK des pulverförmigen Gesteins führt. Werden alle Proben gleich präpariert, ist eine Vergleichbarkeit aber sehr gut möglich.
- Die Bestimmung der KAK einer Gesteinsorte kann je nach Varietät des Gesteins zu abweichenden Ergebnissen führen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sandsteine zeigten bei allen Varietäten der bruchfrischen Gesteine eine gute bis sehr gute Übereinstimmung in der KAK. Für andere Sandsteine mag dies nicht gelten und ist deshalb jeweils zu überprüfen.
- Lediglich bei der Bestimmung von Kationenaustauschkapazitäten in Kalksandsteinen erwies sich das eingesetzte Verfahren als problematisch. Auf Grund der relativ guten Wasserlöslichkeit von Calcit (CaCO_3) werden durch Lösungsprozesse größere Mengen an Calcium freigesetzt, die eine Bestimmung des tatsächlich durch Kationenaustausch mobilisierten Calciums aus solchen Proben unmöglich macht.

- Beim Einsatz von verschiedenartigen Austauschergösungen werden die Kationen in einem Gestein in unterschiedlichem Maße mobilisiert. Diese selektive Wirkung der Austauschergösungen sollte zum besseren Verständnis der KAK weiter untersucht werden.
- Der Grund für die Abnahme der KAK in verwitterten Bereichen der exponierten Gesteine ist nicht vollständig aufgeklärt. Zum einen kann die Ursache in einer Auflösung der für den Kationenaustausch in erster Linie verantwortlichen mineralischen Bestandteile liegen. Eine genaue mineralogische Untersuchung der Tonmineral-Fraktionen in den unterschiedlichen Tiefen der Bohrkerns könnte hierüber Auskunft geben, was aber im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.
- Andererseits ist es möglich, dass sich die Unterschiede in der KAK daraus ergeben, dass in den verwitterten Bereichen die Tonminerale mit Kationen belegt sind, die im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen wurden bzw. mit einem Kation belegt sind, das irreversibel an die Tonminerale gebunden ist und somit einen zu niedrigen Kationenaustausch vortäuscht. Da in den Austauschergösungen die Elemente Aluminium, Mangan und Eisen nur in Konzentrationen nahe des Blindwertes der Austauschergösungen gemessen werden konnten, können diese Elemente nicht ursächlich für die Differenzen der KAK sein. Auch eine irreversible Belegung mit Kationen ist auf Grund der Theorie des Kationenaustausches auszuschließen.
- Das in die Gesteinsproben durch den Kationenaustausch eingebrachte Indexkation Strontium konnte annähernd in den erwarteten Konzentrationen gemessen werden. Für die exakte Bestimmung des Kationenaustausches ist zu klären, inwieweit hier die Minderbefunde auf Analysefehler zurückzuführen sind.
- Für eine Beurteilung des Einflusses der Kationenaustauschkapazitäten auf die Verwitterung eines Sandsteins müssen weitere Untersuchungen anderer Sedimentgesteine vorgenommen werden, was aber den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit übertroffen hätte.

Auf Grund der zahlreichen durchgeführten Experimente zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von vier exemplarisch ausgesuchten Sandsteinvarietäten konnte der Kationenaustausch exakt bestimmt werden. Es bietet sich hiermit neben der reinen Elementanalyse einer Probe auch die Möglichkeit der Einstufung des Verwitterungsgrades verschiedenartiger Proben. Grundlage hierfür ist aber immer eine zuvor an bruchfrischen Gesteinen durchgeführte ausführliche Untersuchung der Kationenaustauschkapazität des jeweiligen Gesteins.

9 Zusammenfassung

Historische Bauwerke sind unwiederbringliche Kulturgüter und müssen für die Nachwelt erhalten werden. Zunehmende Industrialisierung und eine damit verbundene Belastung der Umwelt mit Schadstoffen hat auch Einfluss auf die Verwitterung der in früheren Zeiten häufig als Baumaterial verwendeten Naturwerksteine. Damit eine Restauration eines durch Verwitterung beschädigten Bauwerks erfolgreich durchgeführt werden kann, ist eine Bilanzierung der ursächlichen Schädigung des Mauerwerks erforderlich. Hierzu gehört unter anderem eine Bestimmung der eingetragenen löslichen Salze in das Gestein. Ziel dieser Arbeit war es, durch umfassende Elementbestimmungen in verschiedenen Tiefen verwitterter Gesteinsproben weitere Indikatoren einer Schädigung feststellen zu können. Die zu entwickelnden Methoden waren auf die geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen auszurichten.

Zunächst wurde ein zur Verfügung stehendes energiedispersives RFA-Gerät der Firma SPECTRO für die Analyse kleiner Probenmengen von 500 mg kalibriert. Alle Proben wurden als Lithiumborat-Schmelztabletten für die RFA-Messungen vorbereitet. Die Kalibration erfolgte größtenteils unter Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien (ZRM). Da in den vorderen Teilen von Gesteins-Bohrkernen durch Salzbelastungen zum Teil extreme Probenmatrizes auftreten, musste die Kalibration entsprechend diesen Anforderungen erweitert werden. Da ZRM mit diesen Matrizes nicht zur Verfügung standen, mussten synthetische Standards, die die Salzbelastungen simulieren, präpariert werden. Mit diesen wurde dann die Kalibration erweitert und somit den Anforderungen der zu messenden Proben angepasst. Die Kalibrierkurven zeigten gute bis sehr gute Korrelationen von synthetischen Standards und ZRM. Mit der so erhaltene Kalibration konnten auch stark salzbelastete Bohrkernproben bei einer Tiefenauflösung von 3 mm erfolgreich analysiert werden.

Zur Überprüfung der Analysenergebnisse der RFA mussten die Lithiumborat-Schmelztabletten mit einer weiteren Analysenmethode direkt vermessen werden. Eine Möglichkeit der Feststoffanalyse bietet die Laserablation mit anschließender Untersuchung der verdampften Probe in einem ICP-Massenspektrometer (ICP-MS). Ablationen von Boratschmelztabletten mit einem UV-Laser bei Wellenlängen von 266 nm sind in der Literatur schon länger bekannt. Für die Ablation stand aber lediglich ein bei einer Wellenlänge von 1064 nm arbeitender IR-Laser der Firma SCIEX zur Verfügung. In der Literatur werden vielfach Probleme bei der Ablation von glasartigen und nahezu

durchsichtigen Schmelzen mit IR-Lasern beschrieben. Ohne eine lokale mechanische Zerstörung der Probenoberfläche oder Zusätze von die Boratschmelzen einfärbenden Fremdionen wie Fe_2O_3 konnten Boratschmelztabletten bislang nicht mit dem IR-Laser abgetragen und anschließend analysiert werden.

Da eine Zerstörung der Boratschmelze und ein Eintrag der das Analysenergebnis beeinflussenden Fremdionen auf jeden Fall vermieden werden sollte, mussten die Boratschmelztabletten in anderer Weise ablatierbar gemacht werden. In einer Vielzahl von Versuchsreihen und Optimierungen konnten verschiedene Zusätze wie Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat gefunden werden, die es ermöglichen, die Boratschmelztablette zu ablatieren. Für den Einsatz bei der Analytik von Gesteinsproben sind diese aber nicht geeignet, da die mit den Zusätzen eingetragenen Elemente die ursprünglichen Analyt-Konzentrationen wesentlich verändern würden, wodurch eine Bestimmung nicht mehr möglich ist. In diesen Versuchsreihen wurde auch der Einfluss von verschiedenen Halogeniden auf das Ablationsverhalten der Boratschmelztabletten untersucht. Hierbei zeigte sich, dass bei einer Zugabe von geringen Mengen Ammoniumiodid eine für die RFA geeignete und gleichzeitig gut mit dem IR-Laser ablatierbare Boratschmelztablette erhalten wird. Als ideale Probenpräparation erwies sich eine Menge von 45 mg Ammoniumiodid, die 45 Sekunden vor Abguss der flüssigen Schmelze direkt in den Platinaufschlusstiegel zugegeben wird.

Frühzeitig konnte bei Ablation und Messung mit der ICP-MS von Schmelztabletten erkannt werden, dass die Probenmatrizes einen signifikanten Einfluss auf die Ablationseigenschaften haben. Aus diesem Grunde kommt es je nach Probe bei der Ablation zu unterschiedlichen Mengen an verdampftem Probenmaterial. Deshalb wurden zur internen Standardisierung jeder Probe vor dem Aufschluss 100 μL einer Indium-Standardlösung der Konzentration 1 g/L zugegeben, anschließend getrocknet und durch Mahlen mit der gesamten Probe homogenisiert. Die Verwendung dieser Boratschmelztabletten mit zertifizierten Referenzmaterialien verschiedenster Matrizes führten zu Kalibrationsgeraden mit sehr guten Korrelationen.

Da nur eine begrenzte Anzahl von ZRM zur Verfügung standen, wurden zur Kalibrierungserweiterung synthetische Standards eingesetzt. Diese wurden durch Aufpipettieren von Standardlösungen auf verschiedene synthetische Gesteinsmatrizes hergestellt. Eine Kalibrierung mit einer Mischung von ZRM und synthetischen Standards führte zu sehr guten Korrelationen. Auf Grundlage dieser Kalibrationen wurden dann Wiederfindungsexperimente

mit verschiedenen ZRM, die nicht bei der Kalibrierung verwendet wurden, durchgeführt. Dabei wurden sehr gute Wiederfindungen erzielt.

Bei der Ablation der Boratschmelztabletten zeigte sich, dass das für die Spurenanalytik konzipierte ICP-Massenspektrometer bei der Bestimmung einiger Haupt- und Nebenbestandteile von Gesteinsproben auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit nicht eingesetzt werden kann. Zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile wurde deshalb der Lasersampler an ein ICP-Emmissionsspektrometer (ICP-AES) gekoppelt. Nach Optimierung der Geräteparameter war es möglich, mit der ICP-AES einige wichtige Haupt- und Nebenbestandteile in den Boratschmelztabletten zu bestimmen, so dass die ICP-AES als optimale Ergänzung der ICP-MS bei der Analyse von Gesteinsproben eingesetzt werden konnte. Zur internen Standardisierung bei der Messung mittels ICP-AES wurden den Proben vor der Probenpräparation 600 µL Yttrium der Konzentration 1 g/L zugesetzt.

Als prinzipieller Nachteil des kombinierten Einsatzes beider ICP-Methoden erwies sich die Tatsache, dass alle Proben zweimal ablatiert werden mussten. Es wurde deshalb versucht, durch Aufteilung des im Lasersampler mit Aerosol befrachteten Trägergasstromes beide Detektionseinheiten simultan zu betreiben. Zu diesem Zweck mussten die Transportbedingungen des Aerosols und die Messbedingungen beider Geräte für eine simultane spektrometrische Auftrennung und Messung optimiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass – trotz der für beide Geräte nicht optimalen Betriebsbedingungen – eine gleichzeitige Messung zu guten Ergebnissen führt, und dass sich die beiden Analysenmethoden optimal ergänzen.

Ein Vergleich der entwickelten und modifizierten Analyseverfahren zur Untersuchung typischer mineralischer Proben wurde unter Verwendung verschiedener Standardreferenzmaterialien und unterschiedlicher Natursteinvarietäten durchgeführt. Die Proben wurden sowohl mit der RFA als auch den LA-ICP-Methoden gemessen. Zusätzlich wurden die Elementgehalte in den Proben auch nach konventionellem Nassaufschluss mittels ICP-AES und ICP-MS bestimmt. Die neu entwickelten Verfahren zeichneten sich dabei durch schnelle Probenvorbereitung, geringen Probenbedarf und gute Übereinstimmung der Elementgehalte mit zertifizierten bzw. mit Vergleichsmethoden bestimmten Gehalten aus.

Zur Klärung der Frage, in welchem Umfang Kationenaustauschprozesse die Bildung und Zusammensetzung von gesteinschädigenden Salzanreicherungen beeinflussen, wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Gesteinen entwickelt. Als

Testgesteine dienten hierbei auf Grund ihrer verschiedenen mineralischen Zusammensetzungen Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlerssteiner Grünsandstein.

Mit diesen Gesteinen wurden zunächst Versuche zur Freisetzung von Kationen unter Verwendung verschiedener, häufig in der Literatur erwähnter Austauscherlösungen (NH_4Cl , NH_4OAc , NaCl , BaCl_2 , SrCl_2) durchgeführt. Diese Salze wurden in unterschiedlichen Konzentrationen zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten eingesetzt. Es zeigte sich, dass Strontiumchlorid am besten für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Sandsteinen geeignet ist. Einerseits zeichnen sich Strontium-Ionen durch eine hohe Effektivität aus, d.h. es wurden die höchsten Austauschkapazitäten bei Verwendung von SrCl_2 -Lösungen bestimmt. Andererseits wird bei Verwendung der SrCl_2 -Lösungen bereits bei der vergleichsweise geringen Konzentration von 0.25 mol/L die maximale Austauschaktivität erreicht, so dass auch analytische Probleme durch eingeschleppte Blindwerte und Matrixeffekte in den Austauscherlösungen am geringsten sind. In umfangreichen weiteren Versuchen wurde deshalb ein Verfahren optimiert, das zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Naturwerksteinen durch Elution mit einer SrCl_2 -Lösung (0.25 mol/L) verwendet werden kann.

Alle im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und modifizierten Analysenverfahren wurden dann auf Bohrkernproben angewendet, die aus Gesteinsprüfkörpern entnommen wurden, die auf einem Prüffeld in Duisburg exponiert waren. Zunächst wurde überprüft, inwieweit eine kontaminationsfreie Probennahme und Probenvorbereitung sichergestellt ist. Anschließend wurden von vier verschiedenen exponierten Prüfkörpern unterschiedlicher Gesteinsarten Bohrkernproben entnommen, sequentiell aufgesägt und aufgemahlen. Ein Teilstück jedes Bohrkerns wurde für eine Laser-Direktablation nicht weiter bearbeitet. Von jeder pulverförmigen Probe eines Bohrkerns wurden Boratschmelztabletten für die Messungen mit der RFA und den LA-ICP-Methoden präpariert. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile und der Kationenaustauschkapazitäten.

Eine Bestimmung der löslichen Salze zeigte eine deutliche Anreicherung von Gips in den vorderen Bereichen aller Bohrkerns. Weiterhin konnten Unterschiede in der Kationenaustauschkapazität zwischen den äußeren belasteten und den unbelasteten Bohrkernscheiben in größerer Tiefe festgestellt werden. Oberflächennahe Proben setzten signifikant weniger Kationen frei als Proben aus den größeren Tiefen. In den vordersten Bohrkernscheiben konnte teilweise kein austauschbares Magnesium mehr gemessen werden, was für eine frühere

selektive Entfernung aus dem Gestein spricht. Durch eine Bestimmung der Konzentration des durch den Kationenaustausch eingebrachten Indexkations Strontium sowohl mit der RFA als auch der LA-ICP-MS konnte dies bestätigt werden. Auch Strontium wird von den verschiedenen Bohrkernproben in unterschiedlichem Maße adsorbiert, wobei hier in den vorderen Abschnitten des Bohrkerns nach dem Kationenaustausch deutlich weniger Strontium zu finden ist, was sich mit den zuvor ermittelten Kationenaustauschkapazitäten deckt. Ein Vergleich der Kationenaustauschkapazität in unterschiedlichen Tiefen kann also als Maß für eine Veränderung des Gesteins herangezogen werden. Bemerkenswerterweise sind die Veränderungen in den Kationenaustauschkapazitäten weitreichender, als es die Salzbelastungen der Bohrkernkerne vermuten lassen.

Ein Vergleich der Analysenergebnisse der RFA mit denen der LA-ICP-Methoden zeigte bis auf die leichten Elemente Natrium und Magnesium eine gute bis sehr gute Übereinstimmung. Erwartungsgemäß traten bei der RFA-Bestimmung der leichten Elemente aufgrund der niederenergetischen Fluoreszenzstrahlung Minderbefunde auf.

Die Direktablation der Bohrkernkerne ermöglicht gegenüber der Analyse der Boratschmelztabletten eine bessere Tiefenauflösung, allerdings schwanken die Analysenergebnisse auf Grund der Probeninhomogenität stärker und sind mangels eines homogen verteilten internen Standards auch mit größeren Fehlern behaftet. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass unterschiedliche Ablationseigenschaften der Boratschmelztabletten durch den Einsatz eines internen Standards sehr gut ausgeglichen werden können. Die bei der Direktablation der Gesteine als Folge der natürlichen Inhomogenitäten stärker schwankenden Analysenergebnisse können durch flächenförmige Abtragung der Probe in Verbindung mit einer internen Standardisierung anhand von Silicium teilweise ausgeglichen werden. Für die Kalibrierung der Direktablation von Gesteinsproben standen keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung. Es wurden deshalb verschiedene Sandsteine, deren Elementgehalte zuvor mit den anderen Methoden bestimmt wurden, als Standards verwendet.

Die Direktablation von Gesteinsproben wurde eingesetzt, um Tiefenprofile mit hoher Auflösung aus Längsschnitten der untersuchten Bohrkernkerne zu bestimmen. In der Regel wurden bei diesen Messungen recht gute Übereinstimmungen mit den Messungen an den Boratschmelztabletten erzielt. Auf Grund der höheren Auflösung bei der Direktablation gelang es allerdings, die extrem starken Gradienten einiger Elemente, z.B. Schwefel, Calcium und Eisen, an der Gesteinsoberfläche zu erfassen. Eine weitere Verbesserung der Auflösung konnte durch Direktablation der Bohrkernoberfläche erzielt werden. Zu diesem Zweck wurde

der Laser jeweils nach einer Abtragung auf die neue Probenoberfläche fokussiert und so schrittweise ein Krater von ca. 2 mm Tiefe erhalten. Durch diese im Vergleich zu der Laserablation der Bohrkernseite nochmaligen Verfeinerung der Tiefenauflösung konnten auf der unmittelbaren Bohrkernoberfläche Gipskrusten mit darin eingeschlossenen Metallionen nachgewiesen werden.

Abschließend wurden gezielte Untersuchungen zur Bestimmung der Seltenen Erdelemente in Gesteinsproben durchgeführt. Alle Messungen erfolgten an Boratschmelztabletten der Bohrkernscheiben unter Verwendung der LA-ICP-MS. Für die Kalibrierung wurde eine Mischung aus sechs synthetischen Standards und zehn zertifizierten Referenzmaterialien eingesetzt. Eine Überprüfung mit verschiedenen ZRM führte zu guten Wiederfindungsraten. Die LA-ICP-MS-Messung der Seltenen Erdmetalle in den Boratschmelztabletten von unbehandelten und nicht eluierten exponierten Sandsteinen zeigte für Cer Abweichungen von der natürlichen Häufigkeitsverteilung in verwitterten Bereichen der Gesteine. Nach dem Eluieren mit Wasser und einem Kationenaustausch konnten diese Abweichungen nicht mehr festgestellt werden.

Summary

The objective of this work was the development and application of analytical procedures in order to measure profiles of elemental concentrations and cation exchange capacities in weathered building sandstones.

An energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (Spectro Instruments X-Lab) was used for the elemental analysis of building stones. Particular emphasis was placed on the minimization of the amount of sample material required, which should preferentially not exceed 500 mg in order to keep at a minimum the sample size to be taken from cultural objects. For sample preparation the various sandstones and geological standards were ground and dissolved in a lithium borate melt in platinum crucibles. After solidification a homogeneous glass tablet is obtained which can be directly used for the XRF analysis. Additional synthetic standards were prepared in order to adjust the matrices to high concentrations of various salts often present in weathered building stones. The standards used covered a wide range of elemental concentrations and very good calibration curves were obtained for most elements. The detection limits proved to be sufficient for most of the major and minor and also some trace elements.

In order to validate the XRF measurements and also to analyze additional trace elements, laser ablation (LA) of the borate fusion tablets with subsequent elemental analysis using inductively coupled plasmas mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) were carried out. It was planned to use an IR-Laser (1064 nm) for the ablation of the borate glass tablets. However, the difficulties in the laser sampling of IR-transparent materials are well described in the literature. Nonetheless, in the present work it was shown that addition of a small amount (45 mg) of ammonium iodide to the borate melt just before pouring it into the mould was sufficient to obtain glass tablets that can be ablated with an IR laser without surface crushing or any other undesirable effects. Microscopic examination of the ablated glass tablets revealed craters without cracks indicating that a plasma evolved at the surface as it is usually observed with IR absorbing materials.

An Elan 500 ICP-MS (Sciex/Perkin Elmer) was used as detector for the determination of the elemental concentrations in the ablated materials. However, due to detector saturation most of the major elements could not be measured using ICP-MS and were, therefore, analyzed using a Plasma 2000 ICP-AES (Perkin Elmer). The calibration of the LA-ICP-techniques was

carried out with certified reference materials and was extended by the use of synthetic standards that were prepared from a simulated sandstone matrix (quartz and calcite powder) by addition of various amounts of standard solutions and subsequent preparation of the borate glass tablets as described before. Matrix effects on the ablation characteristics of the borate tablets were corrected by addition of the internal standards indium for ICP-MS and yttrium for ICP-AES detection, respectively. The calibration curves obtained proved to be very satisfactory with respect to dynamic ranges, linearity and reproducibility. Both, ICP-MS and ICP-AES proved to be supplementary for the determination of a large number of major, minor and trace elements in geological materials. A disadvantage of the analytical procedure described so far is the fact, that the glass tablets had to be ablated twice in order to measure all elements of interest. Hence, it would be worthwhile to operate both, the ICP-MS and the ICP-AES detectors simultaneously. In order to do so, the argon gas flow carrying the ablated material mainly as very fine aerosol particles was split up in two separate carrier gas flows to the plasma torches of the two instruments. In effect, the resulting gas flows to the ICP-instruments cannot be individually optimized any more and a compromise total gas flow had to be used. However, apart from slightly increased detection limits the compromise conditions proved to be sufficient and satisfactory calibrations were obtained when both ICP instruments were used simultaneously.

A comparative analysis of certified reference materials and three sandstone varieties was carried out using XRF, LA-ICP-MS and LA-ICP-AES. In addition to the laser ablation techniques the samples were also analyzed with conventional ICP-AES and ICP-MS of aqueous solutions obtained after digestion of the samples with a mixture of nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid. In most cases very good agreement between the various techniques and with the certified reference values is obtained. The main advantage of the combination of the methods developed in this work lies in the fast and simple sample preparation steps.

Laser ablation of the borate glasses and subsequent elemental analysis with ICP-MS and ICP-AES, respectively, is a typical application of laser ablation for bulk analysis. However, the direct laser ablation of the original sandstone sample without any sample preparation steps would offer the additional advantage of a microprobe technique yielding a substantially increased spatial resolution in the determination of the elemental concentrations. However, direct laser ablation of sandstones might be strongly affected by sample inhomogeneities. The same sandstones that have been already characterized with the bulk analysis techniques were

also analyzed by direct LA-ICP-MS and LA-ICP-AES, respectively. As expected, the inhomogeneity of the sandstone samples causes a substantial increase of the relative standard deviations, which, to some extent, can be reduced if silicon as a major constituent of the sandstone is used for internal standardization.

The elemental composition of weathered sandstones might be affected by the sorptive properties of mineral surfaces. Elements mobilized by the chemical weathering of mineral constituents might subsequently be subject to cation exchange processes at the mineral surfaces. A rapid and efficient single-extraction procedure for measuring the cation exchange capacity (CEC) in sandstones has been developed and tested. The method is based on the use of a SrCl_2 (0.25 mol/L) solution to displace the exchangeable cations. In numerous preliminary experiments strontium was selected as the saturating cation and an appropriate extraction procedure was optimized including experiments varying the concentration of SrCl_2 and other salts (NH_4Cl , NH_4OAc , BaCl_2 , NaCl), the extraction time and the ratio of sample mass and extraction volume.

Drill-core samples were taken from weathered sandstone specimen that were exposed for about 12 years at a polluted site in Duisburg (Ruhr area) and subsequently analyzed to determine weathering profiles. For bulk analysis, the determination of CEC and the concentration of water-soluble salts, the drill-cores were cut into slices (3 mm each). These measurements revealed a strong enrichment of calcium, sulfate, iron and some trace elements close to the exposed surface. Additional measurements with direct laser ablation revealed the presence of a gypsum crust not penetrating to greater depth than 0.5–1 mm. Enrichments of iron, chromium and other trace elements are embedded in the gypsum crusts. The measurement of profiles of CEC in weathered sandstones revealed a significant decrease of CEC to depths of at least about 20 mm, most likely reflecting the partial dissolution of clay minerals due to acid attack. CEC measurements appear to be a very sensitive indicator of chemical weathering profiles, which could not be obtained from the profiles of the elemental concentrations or the water soluble ions alone. Finally, the profiles of the concentrations of the rare earth elements (REE) revealed an anomaly. The concentrations of cerium did not follow the pattern of abundances of the remaining REE and showed enrichments in some depth indicating a fractionation of the REE as a result of partial dissolution and mobilization of cerium into greater depth with rain water penetrating into the stones.

10 Literatur

- ABEL, I.D., (1991): Performance benefits of optimization of laser ablation sampling for ICP-MS. In Applications of Plasma Source Mass Spectrometry. G. Holland and A.N. (eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 209.
- A.P.I. American Petroleum Institute, (1949): Reference clay minerals, research project. Columbia University, New York, **49**.
- ARROWSMITH, P., (1987): Ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled mass spectrometry. Anal. Chem., **59**, 1437.
- BACHE, B.W., (1976): The measurement of cation exchange capacity of soils. Journal Sci. Food Agric., **27**, 273.
- BAILEY, S.W., (1988): Hydrous phyllosilicates, Mineral. Soc. USA, **19**.
- BALTA, P., Radu, D., (2000): A possible interpretation of the structure of borate glasses. Phys. Chem. Glasses, **41/5**, 278.
- BARREA, R.A., Bonzi, E.V., (2001): Rare earth experimental L-X-Ray fluorescence cross-sections at 13 and 14 keV with synchrotron radiation. X-Ray Spectrom., **30**, 3.
- BASS, M., Barrett, H.H., (1972): Avalanche breakdown and the probabilistic nature of Laser induced damage. IEEE J. Quantum Electron, **QE-8**, 338.
- BECKER, J.S., Dietze H-J., (1999): Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma spectrometry. Fres. J. Anal. Chem., **365**, 429.
- BECKER, J.S., Tenzler, D., (2001): Studies of La-ICP-MS on quartz glasses at different wavelengths of a Nd: YAG laser. Fres. J. Anal. Chem., **370**, 637.
- BERTHELOT, P.E.M., (1929): Anwendung des Indolverfahrens, Buch der großen Chemiker, Weinheim Verlag, 190.
- BERTIN, E. P., (1975): Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis. Plenum Press., New York **2**.
- BETTINELLI, M., (1983): Determination of trace metals in siliceous standard reference materials by ET-AAS after lithiumtetraborat fusion. Anal. Chim. Acta, **148**, 193.
- BOAR, P.L., Ingram L.K., (1970): The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by a fusion technique. Analyst, **95**, 124.
- BROWNER, R.F., Zhu, G., (1987): Sample introduction in plasma emission and mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., **2/6**, 543.
- BRUMME, M., (1990): Die Barkla-Polarisationseinrichtung in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Dissertation, Fachbereich Physik, TU Dresden.
- BRÜCKNER, H.P., Drews, G., Kritsotakis, K., Tobschall, H.J., (1986): Use of lithium borate fusion in instrumental analysis of major elements in soils and rocks. Chem. Erde, **45**, 53.
- BUES, W., Förster, G., Schmitt, R., (1966): Strukturen von Schmelzen im System Alkaliorthoborat-Metaborat-Tetraborat. Z. anorg. allg. Chem., **344**, 144.

- BURTON, L.L., (1992): MS InterView: An elemental mass spectrometry spectral interferenz data base for Microsoft Windows. Electron. publication in Spectrochim. Acta Electronica (SAE), **47B/14**, E-1621.
- CAIMANN, V., Winter, E., (1981): Praktische Anwendungen eines Korrekturverfahrens zur Beseitigung von Interelementeffekten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von Gläsern. Glastechn. Ber., **44**, 519.
- CARLO, E.H., Pruszkowski, E., (1995): Laser-ablation ICP-MS determination of alkaline and rare earth elements in marine ferro-manganese deposits. Atom. Spectrom., **8**, 65.
- CHAPMAN, H.D., Pratt, P.F., (1961): Methods of analysis for soils, plants and waters. University of California, Division of agricultural Sciences.
- CHEN, Z.X., Doherty, W, Gregoire, C., (1997): Application of laser sampling microprobe ICP-MS to the in situ trace element analysis of selected geological materials. J. Anal. At. Spectrom., **12**, 653.
- CHENERY, S., Cook, J.M., (1993): Determination of REE in single mineral grains by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry - preliminary study. J. Anal. At. Spectrom., **8**, 299.
- COLOMBO, A., Rossi, G., (1978): Reference materials for ore, concentrates and rock samples.
- CRAIN, J.S., Houk, R.S., Smith, F.G. (1988): Matrix interferences in inductively coupled mass spectrometry: Some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltage. Spectrochim. Acta, **43B**, 120.
- CRISS, J.W., Birks, L.S.,(1968): Calculation methods for fluorescence X-Ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. Anal. Chem., **40**, 1080.
- CRÖSSMANN,G., Rethfeld, H., (1977): Anwendung und Untersuchung von Pflanzen und Futtermitteln auf Schwermetalle. In: Die Röntgenfluoreszenzanalyse und ihre Anwendung bei der Untersuchung von Pflanzen, Böden und Düngemitteln. Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Münster, 104.
- CROMWELL, E.V., Arrowsmith, P., (1995): Fractionation effects in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Appl. Spectros., **49/11**, 1652.
- DARKE, S.A., Long, S.E., Pickfort, C.J., Tyson, J.F., (1990): A study of laser ablation and slurry nebulization sample introduction for the analysis of geochemical materials by inductively coupled plasma spectrometry, Fres. J. Anal. Chem., **337**, 284.
- DATE, A.R., Gray, A.L.,(1981): Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and high-resolution quadrupole mass filter. Analyst, **106**, 1255.
- DATE, A.R., Gray, A.L., (1989): Applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry. Glasgow. ISBN: 0-216-92488-X, **1**.
- DAUX, V., Crovisier, J.L., Hemond, C., (1993): Geochemical evolution of Basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, REE, and thorium. Geochim. Cosmochim. Acta, **58/22**, 4941.
- DAVIES, C.N., (1987): Particles in the atmosphere: A review, Journal of Aerosol Science, **18**, 469.
- DEVELS, S., (1989): Biomedical applications of ICP-MS. Chemico-Biological Interaction, **10**, 1009.

- DIN 19684, (1977): Bestimmung der Austauschkapazitäten des Bodens und der austauschbaren Kationen. **8**, Chemische Laboruntersuchungen. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 32645, (1994): Nachweis-, und Bestimmungsgrenzen. Beuth Verlag, Berlin.
- DOHRMANN, R., (1997): Kationenaustauschfähigkeit von Tonen - Bewertung bisheriger Analyseverfahren und Vorstellung einer neuen und exakten Silber-Thioharnstoff-Methode. Dissertation Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen.
- DOERFFEL, K., (1990): Statistik in der Analytischen Chemie. 4. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- DOUGLAS, D.J., French, J.B., (1981): Elemental analysis with a microwave induced plasma quadrupole mass spectrometer system. *Anal.Chem.*, **53**, 37.
- DOUGLAS, D.J., French, J.B., (1988): Gas dynamics of inductively coupled plasma mass spectrometry interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 743.
- ECKSTEIN, Y., Yaalon, D.H., Yariv, S., (1970): The effect of lithium on the cation exchange behavior of crystalline and amorphous clays. *Israel J. Chem.*, **8**, 335.
- EGGINS, S.M., Kinsley, L.P.J., Shelly, J.M.G., (1998): Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.*, **129**, 278.
- EICHLER, H.J., Eichler, J., (1995): Laser: High-Tech mit Licht. Springer Verlag, Berlin.
- EVANS, E. H., Caruso, J.A., (1992): Optimization strategies for the reduction of non spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass-spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **47B**, 1001.
- FALKENBERG, G., Clauss, O., Swidersky, A., (2001): Upgrade of the X-Ray fluorescence beamline at HASILAB/DESY. *X-Ray Spectrom.*, **30**, 170.
- FEDOROWICH, J.S., Richards, J.P., Jain, J.C., Kerrich, R., Fan, J., (1992): A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. Elsevier Science Publisher. *Chem. Geol.* **106/3**, 226.
- FELLER, S.A., (2000): A summary of the second international conference on borate glasses, crystals and melts. *Phys. Chem. Glasses*, **41/5**, 211.
- FLOCK J., Ohls, K., (1987): Automatischer Schmelzaufschluss zur schnellen Vorbereitung fester und flüssiger Analysenproben für die Röntgenfluoreszenz und die ICP-Spektrometrie. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **328**, 560.
- FRADIN, D.W., Yablonovitch, E., (1972): Comparison of laser induced bulk damage in alkali halides at 10.6, 1.06 and 0.69 microns. *NBS Spec. Publ.*, **372**, 27.
- GAMALY, E.G., Rode, A.V., Perrone, A., Zocco, A., (2001): Mechanisms of ablation rate decrease in multi-pulse laser-ablation. *Appl. Phys., Mater. Sci. Process.*, **73/2**, 143.
- GARBE-SCHÖNBERG, C.D., McMurtry, G.M., (1994): In-situ microanalysis of platinum and rare earth in ferromanganese crusts by laser ablation ICP-MS. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **350**, 264.
- GARDENER, R.P., Trucco, R., Caretta, E., (1975): Analyses of powdered materials by X-Ray fluorescence spectrometry. Evaluation and Correction of Interferences. *X-Ray Spectrom.*, **4**, 28.

- GHAZI, A.M., (1992): ICP-MS analysis of archaeological lithic materials: A study, based on the evaluation of geological incompatible elements. ICP Inform. Newsl., **18/7**, 428.
- GIAUQUE, R.D., (1994): A novel method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-Ray fluorescence element determination. X-Ray Spectrom., **23**, 2000.
- GILLSON, G.R., Douglas, D.J., Fulford, J.E., Halligan, F., Tanner, S.D., (1988): Nonspectroscopic interelement interferences in ICP-MS. Anal. Chem., **60**, 1472.
- GMELIN (1954): Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungsband, 13, Bor, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim.
- GMELIN (1981): Handbuch der Anorganischen Chemie. Sc, Y, La-Lu, A5 / A5 (Geochemie), A8 (Minerals). Springer Verlag Berlin.
- GOUVEIA, M.A., Prudêncio, M.I., Figueiredo, M.O., Pereira, L.C.J., Waerenborgh, J.C., Morgado, I., Pena, T., Lopes, A., (1993): Behavior of REE and other trace major elements during weathering of granite rocks, Evora, Portugal. Chemi. Geol., **107**, 293.
- GREGOIRE, D.C., (1987): The effect of easily ionizable concomitant elements on nonspectroscopic interferences in ICP-MS. Spectrochim. Acta, **42B**, 895.
- GREGOIRE, D.C., (1989): Influence of instrument parameters on nonspectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. Appl. Spectrosc., **41**, 897.
- GRIFFATONG, A., Hellmann, H., (1973): Neue Untersuchungen zur Bestimmung von gelösten und ungelösten Schwermetallen in Gewässern durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Vom Wasser, **40**, 69.
- GRIM, R.E., (1968): Clay Mineralogy. Mc Graw Hill Series in Geolog., 422.
- GRIMM, W.D., (1990): Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Karl M. Lipp Verlag München. Tafel Nr.: 95, 104, 120, 130 und 143.
- GRUZDEVA, A.S., Gruzdev, V.E., (2000): Interaction of shock electromagnetic waves with transparent materials: classical approach. In Laser Application in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V, Proceedings of SPIE, 3933.
- GÜNTHER, D., Heinrich, C.A., (1999): Comparison of the ablation behavior of 266 nm Nd-YAG and 193 nm ArF excimer Lasers for La-ICP-MS analysis. J. Anal. Atom. Spec., **14**, 1369.
- GÜNTHER, D., Horn, I., Hattendorf, B., (2000): Recent trends and developments in laser ablation-ICP-MS. Fres. J. Anal. Chem., **368**, 4.
- GÜVEN, N., (1992): Rheological aspects of aqueous smectite suspensions. In: Güven, N., Pollastro, R.M., [Hrsg.]: Clay - water - interface and its rheological implications. Clay Min. Soc. Workshop Lectures. The Clay Minerals Society, **4**, 81.
- HARAMI, T., Hiramatsuo, O., Handa, K., (2000): Characterization of (halogen)₃⁻ molecular ions formed in alkali borate glasses containing alkali halide. Phys. Chem. Glasses, **41**, 333.
- HARMON, J.C., Wyld, G.E.A., Yato, T.C., Otvos, J.W., (1979): X-Ray fluorescence analyses of stainless steels and low steels using secondary targets. Adv. X-Ray Anal., **22**, 325.

- HASKINS, L.A., Frey, F.A., (1966): Solar and terrestrial REE distributions. In: *Physics and Chemistry of earth*, **7**, 295.
- HAUPT, O., (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines Automatisierten Probennahme- und Analysensystems. Dissertation. FB Chemie. Universität Hamburg. Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. **34**.
- HECKEL, J., Haschke, M., Brumme, M., (1992): Principles and applications of energy-dispersive X-Ray fluorescence analysis with polarized radiation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 282.
- HEMMERLIN, M., Somas, D., Dubuisson, C., Loisy, F., Poussel, E., Mermet, J.M., (2000): Bulk analysis by IR-laser-ablation inductively coupled plasma atomic emission Spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, **368**, 31.
- HERBERT, A.J., Street, K., (1974): Non dispersive soft X-Ray spectrometer for quantitative analysis of major elements in rocks and minerals. *Anal. Chem.*, **46**, 203.
- HERBOLD, M., Schmitt, G., (1998): *Toxichemie und Kriminaltechnologie*, Band: **65/3**.
- HERMS, G., Sakowski, J., (2000): X-Ray diffraction studies of structural changes in molten borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **41**, 309.
- HIEFTJE, G.M., (1992): Plasma diagnostic techniques for understanding and control. *Spectrochim. Acta*, **47B/1**, 3.
- HIEFTJE, G.M., (1994): Plasma diagnostic techniques for understanding and control, *Spectrochim. Acta*, **48B/1**, 34.
- HIRATA, T., Nesbitt, R.W., (1995): U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser-probe-ICP-MS technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2491.
- HOFFMANN, P., Lieser, K.H., Hofman, T., Sommer, R., (1983): A mobile installation for energiedispersive multielement X-ray fluorescence analysis for application in the field, *X-Ray Spectrom.* **12**, 175.
- HORLICK, G., (1992): MS-InterView: An elemental mass spectrometry spectral interference data base for microsoft windows, elektron. Publication in *Spectrochim. Acta Electronica (SAE)*, elektron. Sektion von *Spectrochem. Acta*, **47B**, 1063.
- INGAMELLS, C.O., (1970): Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Anal. Chim. Acta*, **52**, 323.
- ISO/DIN 11260, (1992): Soil quality determination of cation exchange capacity and base saturation, methode using barium chlorid solution. DIN-Norm.
- ISRAEL, Y., Lasztiky, A., Barnes, R.M., (1989): On-line dilution, steady-state concentrations for ICP-AES and ICP-MS achieved by tandem injection and merging-stream flow injection. *Analyst*, **114**, 1259.
- JASMUND, K., Lagaly, G., (1993): *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag Darmstadt, 490.
- JEFFRIES, T.E., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Raith, A., (1996): Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation ICP-MS - Implications for mineral microanalysis. *Anal. Commun.*, **33**, 35.
- JEFFRIES, T.E., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T.(1995): Comparisons of infrared and ultraviolet laser probe microanalysis ICP-MS in mineral analysis. *Analyst*, **120**, 1365.

- JEONG, S.H., Borisov, O.V., Yoo, J.H., Mao, X.L., Russo, A.E., (1999): Effects of particle size distribution on ICP-MS signal intensity during laser ablation of glass samples. *Anal. Chem.*, **71**, 5123.
- JOHNES, K.W., Gordon, B.M., (1989): Trace element determination with synchrotron-induced X-Ray Emission. *Anal. Chem.*, **61/5**, 341.
- KANICKY, V., Mermet, J.M., (1999): Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation ICP-AES with added internal standards. *Fres. J. Anal. Chem.*, **363**, 294.
- KANTOR, T. (1988): Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods for sample introduction in atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **43/9-11**, 1299.
- KAWAGUCHI, H., Tanaka, T., Nakamura, T., Morishita, M., Mizuike, A., (1987): Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **3**, 305.
- KAWAGUCHI, H., Ito, T., Mizuike, A., (1980): Effects of matrix on spatial profiles of emission from an ICP. *Spectrochim. Acta*, **35B**, 199.
- KIM, Y.-S., Kawaguchi, H., Tanaka, T., Mizuike, A., (1990): Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **45B**, 333.
- KING, B-S., Epton, L.F., Fabbi, B.P. (1978): X-Ray fluorescence minor and trace element analysis of silicate rocks in the presence of large interelement effects. *Adv. X-Ray Anal.*, **21**, 75.
- KING, B-S., Davidson, V., (1988a): Loss-on-ignition corrections in the X-Ray analysis of silicate rocks. *X-Ray Spectrom.*, **17**, 145.
- KING, B-S., Davidson, V., (1988b): Sample preparation method for major-element analysis of carbonate rocks by X-Ray spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, **17**, 85.
- KISSELEW, W.F., (1967): Über die Grenzen zwischen physikalischer und chemischer Adsorption. *Z. Chem.*, **10**, 369.
- KOIRTYOHANN, S.R., Jones, J.S., Yates, D.A. (1980): Nomenclature system for low power argon ICP. *Anal. Chem.*, **52**, 1965.
- KOIRTYOHANN, S.R., Jones, J.S., Jester, C.P., Yates, D.A., (1981): Use of spatial emission profiles and a nomenclature system as aids in interpreting matrix effects in low power argon inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, **36B**, 49.
- KRAUSE, P., (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik. Dissertation, FB Chemie Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. **18**.
- KUBOTA, M., Fudagawa, N., Kawasa, A., (1989): Monoxide ion signals in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **5**, 701.
- LACHANCE, G.R., Claisse, F., (1995): *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. 41, John Wiley & Sons. New York
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale. In: Jasmund, K., Lagaly, G. [Hrsg.]: *Tonminerale und Tone*, Steinkopff Verlag Darmstadt, 490 .
- LAURSEN, J., Vestergaard, B.T., Pind, N., Karlsen, K., Hansen, H.C.B., (2001): Rapid method for EDXRFA analysis of clayey and sandy soil. *X-Ray Spectrom.*, **30**, 186.

- LEIS, F., Sdorra, W., Ko, J.B., Niemax, K., (1989): Basic investigations for laser microanalysis, I. OES of laser-produced sample plasmas. *Mikrochim. Acta*, **II**, 185.
- LEPLA, K., Vaughan, M.A., Horlick, G., (1991): Simultaneous atomic emission and mass spectrometric measurements on an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, **46B6/7**, 967.
- LETOUILLIER, R.S., Trummel, S. (1977): „Loss on ignition“ in fused glass buttons. *Adv. X-Ray Anal.*, **20**, 459.
- LEUNG, K.M., Bass, M., Balbin-Villaverde, A.G.J., (1975): Damage to 10.6 μm window materials due to CO₂-TEA laserimpuls. *NBS Spec. Publ.*, **435**, 107.
- LICHTE, F.E., (1995): Determination of elemental content of rocks by laser ablation ICP-MS. *Anal. Chem.*, **67**, 2479.
- LIESER, K.H., Fey, W., (1988): Multielementbestimmung der Seltenen Erden durch Atomemissionsspektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **331**, 330.
- LONG, S.E., Brown, R.M., (1986): Optimization in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, **111**, 901.
- LONTSIKH, S.V., Nakuta, S., (1986): Macrohomogeneity and microheterogeneity of glass radiators produced from rock melts. *Meth. Röntgenspektr. Anal.*, (UDSSR), 46.
- MAHAN, K.I., Leyden, D.E., (1983): Simultaneous determination of sixteen major and minor elements in river sediments by energie-dispersive X-Ray fluorescence spectrometry after fusion in lithium tetraborate glass. *Anal. Chim. Acta*, **147**, 123.
- MAHAN, K.I., Leyden, D.E., (1982): Techniques for the preparation of lithium tetraborate fused single multielement standards. *Adv. X-Ray Anal.*, **25**, 95.
- MAINARDI, R.T., Barrea, R.A., (1994): X-Ray fluorescence analysis with elements having overlapt lines. *X-Ray Spectrom.*, **23**, 36.
- MALMQVIST, J., (2001): Application of E. Fernández algorithms in the evaluation of X-Ray intensities measured on fused glass discs for a set of international standards and a proposed calibration procedure. *X-Ray Spectrom.*, **30**, 83.
- MANDEL, J., (1964): *The statistics of experimental data*, Interscience Publisher, Wiley & Sons New York.
- MANENKOV, A.A. (1977): New results on avalanche ionisation as a laser-damage-mechanism in transparent solids. *NBS Spec. Publ.*, **509**, 455.
- MARCOWITZ, A., Van Grieken R., (1993): *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- MASUDA, A., Nakamura, N. (1973): Fine Structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **37**, 239.
- MATTHES, S. (1996): *Mineralogie - Eine spezielle Einführung in die Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer Verlag Berlin, 5.Auflage.
- McBRIDE, M.B., (1979): An interpretation of cation selectively variations in M⁺- M⁺-exchange on clays. *Clays and Clay Minerals*, **27/2**, 417.
- MEHLICH, A., (1948): Determination of cation- and anionexchange properties of soils. *Soil Sci.*, **66**, 429.

- MICHELSON, O.B., (1973): Analysis and application of the rare earth materials. NATO Advanced Study Institute, Oslo.
- MILAM, D., Brandbury, R.A., Picard, R.H., (1974): Laser-damage-mechanism identification by the measurement of survival times. NBS Spec. Publ., **414**, 169.
- MOENKE-BLANKENBURG, L., Elvig P.J., Winefordner, J.D., (1989): Laser microanalysis in chemical analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications. John Wiley and Sons New York, **105**.
- MOTELICA-HEINO, M., La Costumer, P., Thomassin, J.H., Gauthier, A., Donard, O.F.X., (1998): Macro- and microchemistry of trace metals in vitrified domestic wastes by laser ablation ICP-MS and scanning electron microprobe X-Ray energy dispersive spectroscopy. *Talanta*, **46**, 407.
- MOTELICA-HEINO, M., Donard O.F.X., Mermet, M.J. (1999): Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: Effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 675.
- NORRISH, K., Hutton, J.T., (1969): An accurate X-Ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 431.
- OCHANDIO-CARDO, E., Sagrado, S., (1998): Systematic Procedure for Preparation of sets of calibration standards for X-Ray fluorescence analysis of ceramic materials. *X-Ray Spectrom.*, **27**, 401.
- ØDEGARD M., Dundas, S.H., Flem, B., Grimstvedt, A., (1998): Application of double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Fres. J. Anal. Chem.*, **362**, 477.
- PEPKIN ELMER, (1989): Technical Summary, ICP-MS Spectromerty with laser-ablication. Handbuch zum Lasersystem Sciex 320 der Firma Perkin Elmer, TSMS-8.
- PERKINS, W.T., Pearce, N.J.G., Jeffries, T.E., (1993): Laser ablation ICP-MS: A new technique for the determination of trace and ultratrace elements in silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 475.
- PICKHARDT, C., Brenner, I.B., Becker, J.S., Dietze, H.J., (2000): Determination of trace elements in zeolites by laser-ablation ICP-MS. *Fres. J. Anal. Chem.*, **368**, 79.
- ProdHaftG, Bonn, (1989): Gesetz über die Haftung für fehlerhafte Produkte. Bundesgesetzblatt, Teil **1**, 2198.
- PRUDÊNCIO, M.I., Braga, M.A.S., Gouveia, M.A., (1993): REE mobilisation, fractionation and precipitation during weathering of basalts. *Chem. Geol.*, **107**, 251.
- RAITH, B., Göllner, M., Gonsior, K., Ostermann, B., Uhlhorn, H., (1977): Trace element analysis by ion induced X-Ray emission spectroscopy. *Nucl. Instr. Meth.*, **142**, 39.
- RAHMDOR, W., Struntz, R., (1975): Lehrbuch der Geologie. Springer Verlag Berlin.
- REINHARDT, H. (1998): Untersuchungen zur Elementbestimmung in Werksteinproben mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz- und Laser-ICP-Atommassen-Spektrometrie. Diplomarbeit, FB Chemie, Universität Hamburg, Institut für Anorg. u. Angew. Chemie.
- REYNOLDS, R.C., (1980): Interstatisfied clay minerals. In Brendley: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral. Soc. London, 209.

- RÖSSLER, H.J.,(1991): Lehrbuch der Mineralogie. Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie Leipzig.
- RUSSO, R., Mao, X., Borisov, O.V., Haichen, L. (2000): Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1115.
- RYBARCZYK, J.P., Jester, C.P., Yates, A., Koirtyojohn, S.R., (1982): Spatial profiles of interelement effects in the ICP, *Anal. Chem.*, **54**, 216.
- SALLEO, A., Sands, T., Genin, F.Y., (2000): Machining of transparent materials using an IR and UV-nanosecond-pulsed laser. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, **71**, 601.
- SÄNGER, von OEPEN, N., , P., Nack, T., Nixdorf, J., Menke, B., (1993): Vorstellung der SrCl₂-Methode nach Bach zur Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und Vergleich mit der NH₄Cl-Methode. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **156**, 311.
- SAWATARI, H., Fujimori, E., Itho, A., Aikawa, M., Haraguchi, H., (1995): Versatile simulations multielement measurment System with combination of ICP-MS and ICP-AES trough optical fiber. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1635.
- SCHÄFER, M. (1997): Optimierung und Anwendung eines Verfahrens zur Bestimmung austauschbarer Kationen in verwittertem Schilfsandstein. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie Universität Hamburg, Institut für Anorg. u. Angew. Chemie.
- SCHÄFER, M., STEIGER, M. (2002): A Rapid Method for the Determination of Cation Exchange Capacities of Sandstones: Preliminary Data. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 205, im Druck.
- SCHEFFER, F., Schachtschabel, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHNEIDER, R., (1987): Anwendung atomspektrometrischen Methoden - insbesondere ICP-AES - in der Lebensmittelanalytik am Beispiel der blattlagendifferenzierten Elementbestimmung in Brassica oleracca. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- SCHWERTMANN, U., (1962): Die selektive Kationenadsorption der Tonfraktion einiger Böden aus Sedimenten. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **97**, 9.
- SCHWERTMANN, U., Niederbudde, E.-A., (1993): Tonminerale in Böden. In: Jasmund, K., Lagaly, G.,[Hersg.]: Tonminerale und Tone. Steinkopff Verlag Darmstadt, 490.
- SHATAS, R.A., Stettler, J.D., Narducci, L.M., Mitra, S.S., Meyer, H.C., (1974): Pulsed CO₂-Laser window damage processes, *NBS Spec. Publ.*, **414**, 200.
- SIOHANSI, P., Lodhi, A.S., (1979): Escape-peak losses in Si(Li)-detectors. *X-Ray Spectrom.*, **8**, 65.
- SOILEAU, M.J., Bass, M., Klein, P.H., (1979): Frequency and focal volume dependence of laser induced breakdown in wide band gap isolators. *NBS Spec. Publ.*, **568**, 209.
- SOUTO, S., Massot, M., Balkanski, M., Royer, D., (1999): Density and ultrasonic velocities in fast ionic conducting borate glasses. *Mater. Sci. Eng.*, **B64/1** , 33.
- SPARKS, C.M., Holcombe, J., Pinkston, T.C. (1996): Sample retention in the transport between a electrothermal vaporizer and a ICP-MS. *Appl. Spectrosc.* **50/1**, 86-90.
- SPECTRO, (1994): Handbuch des X-Labs. Produktgruppe X-Ray, SPECTRO A.I. Kleve.

- SPECTRO, (2001): Steuersoftware des X-LAB. Aktuelle Kalibration für Lithiumborat-schmelztabletten, Produktgruppe X-Ray, 47533 Kleve.
- SPERLING, M., (1986): Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie. Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 4.
- STAATS, G., Noack, S., (1996): Qualitätssicherung in der Analytik. Verlag Stahl & Eisen, Düsseldorf. 134.
- STEIGER, M., Neumann, H.H., Ulrich, A., Dannecker, W., (1993): Chemische Zusammensetzung und Verteilung löslicher Salze in Natursteinmauerwerk. In: Snethlage(Hrsg.): Jahresberichte aus dem Forschungspogramm Steinzerfall / Steinkonservierung. Verlag Ernst und Sohn, Berlin, **3**, 151.
- STEPHESON, D.A., (1969): An improved flux-fusion technique for X-Ray emission analysis. *Anal. Chem.*, **41**, 966.
- STERN, O., (1924): Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.*, **30**, 508.
- STRITTMATTER, R.B., (1982): X-Ray fluorescence of intermediate- to high-Atomic-number elements using polarized X-Rays. *Adv. X-Ray Anal.*, **25**, 75.
- TANAKA, T., Masuda, A., Nakamura, N.,(1973): Final structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **37**, 239.
- TANNER, S.D., (1992): Space charge inductively coupled plasma mass spectrometry: calculation and implications. *Anal. Proc.*, **29**, 281.
- THOMPSON, M., Chenery, S., Brett, L., (1990): Nature of particulate matter produced by laser ablation - Implications for tandem analytical systems. *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 49.
- THOMPSON, M., Chenery, S., Brett, L., (1989): Calibration studies in laser ablation microprobe ICP-AES. *J. Anal. At. Spectr.*, **4**, 11.
- TING, B.T.G., Janghorbani, M., (1986): ICP-MS applied to isotopic analysis of iron in human fecal matter. *Anal. Chem.*, **58**, 1334.
- TOTLAND, M., Jarvis, I., Jarvis, K.J., (1992): An assesment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, *Chem. Geol.*, **95**, 35.
- VAETH, E., Gießmayer, E., (1980): Oxidierender Borataufschluss für die Röntgenfluoreszenzanalyse. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **303**, 268.
- VAUGHAN, M.A., Horlick, G., (1986): Oxide, Hydroxide and doubly charge analyte species in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **40/4**, 434.
- VAUGHAN, M.A., Horlick, G., Tan, S.H., (1987): Effect of operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 765.
- VAUGHAN, M.A., Horlick, G.,(1990): Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyteoxide signals in ICP-MS. *Spectrochim. Acta*, **45/b**, 1289.
- VREBOS, R.A.B., Pella, P.A., (1988): Uncertainties in mass absorption coefficients in fundamental parameter X-Ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrom.*, **17**, 3.

- WATLING, R.J., Herbert, H.K., Abell, I.D., (1995): The application of laser ablation ICP-MS to the analysis of selected sulfide minerals. *Chem. Geol.*, **124**, 67.
- WÄTJEN, U., Bãsony, I., Dücsö, C., (2000): A novel micro-structured reference material for iron and X-Ray microbeam analysis. *Mikrochim. Acta*, **132**, 512.
- WEBER, H., Herziger, G., (1998): *Laser - Grundlagen und Anwendungen*. Physikverlag Weinheim 204.
- WEISS, A., (1958a): Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. I. Vergleich der Untersuchungsmethoden. *Z. anorg. allg. Chem.* **297**, 232.
- WEISS, A., (1958b): Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale II: Der Kationentausch bei den Mineralien der Glimmer-, Vermiculit- und Montmorillonitgruppe. *Z. anorg. allg. Chem.*, **297**, 257.
- WEISS, J., (1991): *Ionenchromatographie*. 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- WENDLER, W., Sneathlage, R., (1988): Die Veränderung der Kationenaustauschkapazität von Sandsteinen im Zuge der Verwitterung an Gebäuden. In: *Symposium Umwelteinflüsse auf Oberflächen*. Technische Akademie Esslingen, 11-18.
- WELZ, B., Sperling, M., (1997): *Atomabsorptionsspektrometrie*. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- WESEDA, Y., Sugiyama, K., (2000): Structural characterisation of oxide melts with advanced X-Ray-diffraction methods. *Phys. Meets Mineral*. Ed.: Aoki, H., Siono, Y., Hemley, R.J.; Cambridge University Press, Cambridge UK, 354.
- WHEELER, B.D., (1999): Analysis of limestones and dolomites by X-Ray fluorescence spectroscopy. *ASTM Spec. Tech. Publ.*, **1356**, 34.
- WHITBY, K.T. (1978): The physical characteristics of aerosols, *Atmos. Environ.*, **12**, 135.
- WOBRAUSCHEK, P., Aiginger, H., (1980): X-Ray fluorescence analysis using intensive linear polarized monochromatic X-Rays after Bragg-reflection. *X-Ray Spektrometrie*, **9**, 57.
- ZAHRT, J.D., (1983): X-Ray polarization: BRAGG-diffraction and X-Ray fluorescence. *Adv. X-Ray Anal.*, **26**, 331.

11 Anhang

Tabellen

T1	Ergebnis des Abriebtest mit Quarz an Gesteinsmühlen.	198
T2	Angaben zu den verwendeten zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM).	199
T3	Bezeichnung und Matrix der für die Kalibrierung der RFA eingesetzten ZRM.	199
T4	Bezeichnung und Matrix der für die Kalibrierung der LA-ICP eingesetzten ZRM.	201
T5	Ergebnisse der Ablationen von Boratschmelztabletten mit ZRM.	202
T6	Nachweisgrenzen für die LA-ICP-Methoden an Boratschmelztabletten.	204
T7	Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Direktablation und ICP-MS-Messung von Obernkirchener Sandstein.	205
T8	Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Direktablation und ICP-MS-Messung von Obernkirchener Sandsteins.	205
T9	Standardabweichungen bei der punktförmigen Laserablation und ICP-MS-Messung der Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein.	206
T10	Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laserablation und ICP-MS-Messung der Boratschmelztabletten von Obernkirchener Sandstein.	206
T11	Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Direktablation und ICP-MS-Messung von Eichenbühler Buntsandsteins.	207
T12	Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Direktablation und ICP-MS-Messung von Eichenbühler Buntsandsteins.	207
T13	Standardabweichungen bei der punktförmigen Laserablation und ICP-MS-Messung der Boratschmelztabletten von Eichenbühler Buntsandstein.	208
T14	Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laserablation und ICP-MS-Messung der Boratschmelztabletten von Eichenbühler Buntsandstein.	209

Abbildungen

A1	Kalibriergeraden der Laserablation von Boratschmelztabletten, gemessen mit der ICP-AES bzw. ICP-MS.	209
A2	Mit RFA in Boratschmelztabletten des Prüfkörper aus Sander Schilfsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	213
A3	Mit LA-ICP-Methoden in Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Sander Schilfsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	215
A4	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Sander Schilfsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	219
A5	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkernoberfläche von Sander Schilfsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	221
A6	Mit RFA in Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	224
A7	Mit LA-ICP-Methoden in Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	227

A8	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	230
A9	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkernoberfläche von Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	232
A10	Mit RFA in Boratschmelztabletten eines Bohrkerns des Prüfkörpers aus Obernkirchener Sandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	235
A11	Mit den LA-ICP-Methoden in Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Obernkirchener Sandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	237
A12	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Obernkirchener Sandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	239
A13	Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkernoberfläche von Obernkirchener Sandstein ermittelte Element-Tiefenprofile.	441

Tab. T1: Abriebtest der verschiedenen zur Verfügung stehenden Mühlen. Aufgemahlen wurden jeweils 20 g Quarz (Merck p.a.). Elementkonzentrationen sind Mittelwerte aus drei Wachspellets, gemessen mit der RFA. Alle Werte in [mg/kg].

	Achat	Mühle 1	Mühle 2	Mühle 3	Mühle 4	Mühle 5	Mühle 6	Mühle 7
Natrium	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500	< 2500
Magnesium	< 150	< 150	< 150	< 150	< 150	< 150	< 150	< 150
Aluminium	< 4100	< 4100	< 4100	< 4100	< 4100	< 4100	< 4100	< 4100
Silicium	450467	447067	445633	446767	446843	445367	449100	448567
Phosphor	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Schwefel	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Chlor	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Kalium	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Calcium	< 50	56	226	274	1481	48	89	51
Titan	10	30	13	15	68	10	14	14
Vanadium	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Chrom	17	13	1162	2225	2077	1284	14	1330
Mangan	7	7	21	49	22	80	11	35
Eisen	58	345	532	841	1143	8713	194	8971
Cobalt	< 4	536	< 4	< 4	< 4	10	685	10
Nickel	7	174	5508	10613	10240	48	230	53
Kupfer	< 1	20	< 1	< 1	< 1	13	4	13
Zink	1	15	6	10	50	4	20	4
Arsen	< 1	3	< 1	< 1	< 1	3	3	1
Strontium	1	1	3	1	1	1	1	< 1
Molybdän	1	61	2	4	2	20	4	14
Zinn	1	2	4	13	3	8	1	35
Barium	< 2	< 2	< 2	< 2	14	< 2	< 2	< 2
Thallium	< 3	8	27	48	53	4	10	< 3
Wolfram	< 2	3112	22	108	37	383	4216	14
Blei	< 2	< 2	3	8	16	4	< 2	25

Mühle 1 bis 7 bezeichnen jeweils die verschiedenen Einsätze der durchnummerierten Scheibenschwingmühlen. Mit Achat wurde die Achatkugelmühle bezeichnet. Die Kontaminationen durch den Abrieb der aus unterschiedlichen Materialien bestehenden Einsätze dieser Mühlen sind deutlich zu erkennen. Nur die Achatkugelmühle ermöglicht eine nahezu kontaminationsfreie Probenaufbereitung.

Tab. T2: Kurzbezeichnungen, Hersteller und Herstellungsland der für der Kalibrierung des Röntgenfluoreszenzspektrometers X-LAB eingesetzten Standards.

Kurzbez.	Hersteller Name	Land
ASMR	Analytical Standards of Minerals and Rocks	USA
ANRT	Association de Recherche Technique	Indien
BAS	Bureau of Analysed Samples Limited	GB
BCS	Bureau of Analysed Samples	USA
BCR	Belgium certificate Referenzmaterial	Belgien
CERAM	Britisch Ceramic Research	GB
CANNMET	Canada Centre for Mineral and Energy Technology	Canada
CMI	Czech Mineralogical Institute	Czecheslowakei
EGKS	Europäische Gemeinschaft für Kohl und Stahl	Deutschland
IRSID	Institute de Recherches de la Siderurie	Frankreich
NCR	National Research Council Canada	Canada
NBS	National Bureau of Standards	USA
IAEA	International Atomic Energy Agency	Österreich
SABS	South African Bureau of Standards	Südafrika
USGS	United States Geological Survey	USA

Tab. T3: Bezeichnung, Herkunftsland, Hersteller, Beschreibung und Matrix der für die Kalibrierung des X-LAB eingesetzten Standards.

Bezeichnung	Land	Hersteller	Beschreibung	Hauptelemente [Matrix]
1c	USA	NBS	tonhaltiger Kalkstein	CO ₂ , CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
2CAS08	-	-	Feuerstein	SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
2CAS10	-	-	Granit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O
32c	Belgien	BCR	Phosphatgestein	CaO, P ₂ O ₅ , CO ₂ , F
77a	USA	NBS	Asche	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , K ₂ O
88a	USA	NBS	Dolomit	CO ₂ , CaO, MgO, SiO ₂
91	USA	NBS	Opal Glas	SiO ₂ , MgO, K ₂ O CaO
99a	USA	NBS	Natriumfeldspat	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O
120c	GB	NBS	Phosphatgestein	CaO, P ₂ O ₅ , CO ₂ , F
141	Belgien	BCR	kalkhaltiger Lehmboden	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
142	Belgien	BCR	leichter Sandboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
143	Belgien	BCR	Sandboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
144	Belgien	BCR	Sandboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
145	Belgien	BCR	Sandboden / Schlamm	SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , P ₂ O ₄
146	Belgien	BCR	Sandboden	SiO ₂ , CaO, P ₅ O ₄ , Fe ₂ O ₃
176	Belgien	BCR	Asche	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O
202a	GB	CERAM	Gips	SO ₃ , CaO, SiO ₂ , MgO
202a	GB	CERAM	Talk	SiO ₂ , MgO, CaO, Fe ₂ O ₃
348	GB	BAS	Lehmboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃
353	GB	BAS	Zement	CaO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , MgO
354	GB	BAS	-	-
370	GB	BAS	Magnesit / Chrom	MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂
375	GB	BAS	Feldspat	SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO
388	GB	BAS	Zircon	ZrO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ,
394	GB	BAS	Bauxit	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂
2704	USA	NBS	Flußsediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
7004	Tschechei	CMI	Lehmboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O

Tab. T3: Fortsetzung

Bezeichnung	Land	Hersteller	Beschreibung	Hauptelemente [Matrix]
AC-E	GB	ASMR	Granit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃
AGV-1	USA	USGS	Andesit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃
BCSS-1	Canada	NRC	Meeressediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O
BE-N	Frankreich	EGKS	Basalt	SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO
BHVO-1	USA	USGS	Basalt	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO
DR-N	Frankreich	ANRT	Diorit	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO
EURO 701-1	Frankreich	IRSID	Kalksand	CaO, SiO ₂ , MgO, Fe ₂ O ₃
EURO 702-1	Frankreich	IRSID	Kalksand	CaO, MgO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃
EURO 877-1	England	BAS	Hochofen Asche	Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, SiO ₂
EURO 876-1	Frankreich	EGKS	Hochofen Asche	Fe ₂ O ₃ , ZnO, PbO, MnO
EURO 878-1	Frankreich	IRSID	Asche	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO
EURO 879-1	England	BAS	Schlacke	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅
FK	Indien	ANRT	Feldspat	SiO ₂ , K ₂ O, Al ₂ O ₃ , Na ₂ O
GM	Frankreich	ANRT	Granit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃ ,
GS-N	Frankreich	ANRT	Granit	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O
GnA	-	-	Greisen	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
LKSD-1	Canada	CANMET	Seesediment	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
LKSD-2	Canada	CANMET	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
LKSD-3	Canada	CANMET	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
LKSD-4	Canada	CANMET	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO,
MA-N	Frankreich	EGKS	Granit	SiO ₂ , K ₂ O, Al ₂ O ₃ , Na ₂ O
MESS-1	Canada	NRC	Meeressediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C, Na ₂ O
PACS-1	Canada	NRC	Meeressediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O
PM-S	Schottland	ASMR	Microgabbro	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃
SARM-05	Süd Afrika	SABS	Pyroxenit	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CrO, Al ₂ O ₃
SARM-12	Süd Afrika	SABS	Magnetit	Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, TiO ₂
SARM-16	Süd Afrika	SABS	Manganerz	MnO, Fe ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂ ,
SL-1	Österreich	IAEA	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO
SO-1	Canada	CANMET	Boden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O
SO-2	Canada	CANMET	Boden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
SO-3	Canada	CANMET	Boden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO
SO-4	Canada	CANMET	Boden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO
SP-S	Deutschland	-	Glasand	SiO ₂
SW	-	-	Serpentinit	MgO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO
SY-3	-	-	Syenit/Granit	SiO ₂ , K ₂ O, Al ₂ O ₃ , Na ₂ O
TIO ₂	Deutschland	EGKS	Titanoxid	TiO ₂
WS-E	Schottland	ASMR	Dolerit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO

Tab. T4: Bezeichnung, Herkunftsland, Hersteller, Beschreibung und Matrix der für die Kalibrierung der LA-ICP-AES und LA-ICP-MS eingesetzten Standards.

Bezeichnung	Hersteller	Beschreibung	Matrix
ACE	ASMR	Granit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃
32	BCR	Phosphatgestein	CaO, P ₂ O ₅ , CO ₂ , F
141	BCR	kalkhaltiger Lehmboden	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
142	BCR	leichter Sandboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO
353	BAS	Zement	CaO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , MgO
370	BCS	Magnesit/Chrom	MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂
375	BCR	Feldspat	SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO
GM	ANRT	Granit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Fe ₂ O ₃
GnA	-	Greisen	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
GS-N	ANRT	Granit	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O
LKSD-2	CANMET	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
MESS-1	NCR	Meeressediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C, Na ₂ O
SL-1	IAEA	Seesediment	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO
2 CAS 8	-	Feuerstein	SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
7004	CMI	Lehmboden	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O
BLANK	Breitländer	Lithiumtetraborat	Li ₂ B ₄ O ₇

Tab. T5: Zertifizierte und die berechneten Elementgehalte der in die Kalibration für die ICP-AES und ICP-MS eingehenden Standardreferenzmaterialien präpariert als Boratschmelztabletten. Grau unterlegte Werte wurden nicht in die Kalibration einbezogen (Angaben in mg/kg).

	7004		AC-E		BCR-141		BCR-142		BCS-353		BCS-370		BCS-375	
	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.
Natrium	5341	2866	48516	45630	3190	3463	7196	6349	742	1374	445	274	77164	72324
Magnesium	7780	7798	181	205	7177	7015	6574	6814	14595	13922	372722	402927	302	237
Aluminium	60332	60932	77798	65024	55889	55260	50173	55767	19963	19661	65098	695224	104792	101399
Silicium	302796	308746	328845	262166	199035	190640	318886	325142	95825	92138	14070	16724	313651	298636
Phosphor	1964	2031	61	54	698	673	960	1154	336	465	-	17	-	17
Schwefel	-	49	-	227	-	941	-	866	9011	11778	-	240	-	61
Kalium	21169	16013	37273	26797	12951	13426	20007	18192	4068	6457	249	361	6558	4999
Calcium	14794	16075	2430	1481	128502	149431	36306	39068	463121	OVER	11006	12366	6361	6082
Titan	7913	10019	659	399	2818	3036	3717	5030	959	1033	779	779	2278	3088
Vanadium	126	129	3	1	-	95	-	58	-	53	840	OVER	-	9
Chrom	82	81	3	17	75	95	75	81	137	159	91683	OVER	-	12
Mangan	869	808	449	423	547	558	569	544	1601	1630	766	808	-	17
Eisen	40707	40024	17723	16769	26159	25638	19584	26358	33713	35507	50569	53959	909	942
Cobalt	14	16	-	0	9	10	8	7	-	12	147	OVER	-	0
Nickel	33	33	2	6	31	34	29	32	-	89	786	OVER	-	1
Kupfer	183	120	4	9	33	49	27	35	-	14	-	1	-	2
Zink	227	172	224	220	81	93	92	103	-	213	-	OVER	-	6
Arsen	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Strontium	-	215	3	2	-	394	-	199	1945	1822	-	36	-	70
Zinn	-	152	-	8	-	15	-	10	-	5	-	1	-	27
Barium	568	679	55	39	-	205	-	985	-	264	-	81	-	28
Blei	93	109	39	21	29	18	38	42	-	7	-	10	-	5

Tab. A5: Fortsetzung

	2 CAS 8		GM		Gn-A		GS-N		LKSD-2		MESS-1		PACS-1	
	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	gem.	zert.	Gem.
Natrium	371	201	28040	21076	593	705	27967	25780	14095	9143	18547	21870	32642	35698
Magnesium	121	133	2231	2241	181	155	13871	14090	10253	10181	8685	7589	14535	14079
Aluminium	1112	1547	71682	70247	77766	74623	77640	754800	62098	59619	64727	65982	64727	65982
Silicium	485500	520565	343165	327782	334050	321500	307577	312578	275321	255321	315521	324780	260363	232589
Phosphor	-	418	262	475	-	25	1222	987	1309	2611	637	777	1104	865
Schwefel	-	134	-	297	-	710	-	1250	1400	288	7200	8652	13200	3686
Kalium	415	564	39513	20482	21831	20875	38436	37916	21584	19559	18596	17999	12452	12173
Calcium	4078	4004	7647	7832	4431	4398	17867	17560	15723	18623	4817	4796	20869	140431
Titan	-	209	1259	1829	120	139	4076	4055	3460	3295	5426	5314	4215	4176
Vanadium	-	2	11	12	-	3	65	66	77	94	73	61	127	123
Chrom	-	117	11	23	-	25	55	52	57	58	71	78	113	93
Mangan	121	64	310	331	1317	1325	434	445	2020	1685	513	540	470	426
Eisen	909	942	14058	14969	41404	42305	26273	26748	43365	42468	30495	30002	48681	47418
Cobalt	-	1	4	2	-	1	-	56	17	19	11	10	18	19
Nickel	-	7	7	6	-	26	34	36	26	25	30	31	44	41
Kupfer	-	6	13	5	18	23	20	15	37	14	25	23	452	454
Zink	-	31	34	36	78	71	48	47	209	235	191	195	824	894
Arsen	-	-	4	1	-	-	-	-	-	-	11	16	-	-
Strontium	-	25	133	167	-	6	570	574	220	238	89	91	277	254
Zinn	-	21	4	4	-	-	-	60	5	3	-	-	41	37
Barium	-	17	340	379	-	-	-	-	780	1082	-	-	-	695
Blei	-	14	30	37	-	27	-	-	44	68	-	-	404	360

Tab. T6: Nachweisgrenzen für die Laserablation der Boratschmelztabletten, bestimmt mit der ICP-AES bzw. ICP-MS. Berechnet wurden die Nachweisgrenzen zum einen aus der dreifachen Standardabweichung der Signalintensität bei der Ablation von 10 reinen Lithiumboratschmelztabletten und zum anderen nach DIN 32645 unter Berücksichtigung der eingesetzten Standards (Angaben in mg/kg).

λ [nm]	ICP-AES		Masse	ICP-MS	
	3s Blank	DIN 32645		3s Blank	DIN 32645
Na589	401	726	-	-	-
Mg279	247	355	²⁵ Mg	10	123
Al396	281	391	-	-	-
Si251	1417	3053	-	-	-
P178	267	166	-	-	-
S182	412	1406	-	-	-
K769	1677	2524	-	-	-
Ca396	260	408	⁴⁴ Ca	293	1629
Ti205	4	11	⁴⁹ Ti	6	24
-	-	-	⁵¹ V	1	5
-	-	-	⁵² Cr	7	32
Mn257	42	115	⁵⁵ Mn	1	7
Fe259	590	923	⁵⁷ Fe	10	42
-	-	-	⁵⁹ Co	24	30
-	-	-	⁶⁰ Ni	2	11
Cu324	37	73	⁶³ Cu	6	13
Zn202	52	59	⁶⁸ Zn	12	66
-	-	-	⁸⁷ Rb	1	2
Sr407	2	3	-	-	-
-	-	-	⁹⁰ Zr	5	12
-	-	-	¹²⁰ Sn	18	41
-	-	-	¹³⁰ Ba	1	3
-	-	-	²⁰⁸ Pb	1	2

Tab. T7: Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Obernkirchener Sandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/Si	Std.-Abw.
Mg	295	445	24.1	0.0051	8.9
Al	16420	7150	23.4	0.0866	10.0
Si	451113	88784	29.6	1.0000	0.0
Mn	7	4570	30.4	0.0522	14.6
Fe	1046	2462	24.8	0.0283	10.9
Co	2	10162	17.0	0.1203	19.6
Ni	5	6181	15.1	0.0734	19.8
Rb	14	5137	23.8	0.0590	10.8
Zr	518	40576	62.2	0.4577	55.0
In	-	-	-	-	-
Ba	45	25966	20.0	0.3015	12.9
Ce	65	64945	22.5	0.7662	25.9
Sm	5	18327	29.1	0.2259	44.0
Pb	10	72961	17.1	0.8840	32.1

Tab. T8: Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Obernkirchener Sandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/Si	Std.-Abw.
Mg	295	576	10.7	0.0074	11.2
Al	16420	8919	12.5	0.1225	12.7
Si	451113	77532	14.5	1.0000	0.0
Mn	7	5684	12.7	0.0746	18.4
Fe	1046	3245	13.9	0.0423	12.2
Co	2	14928	13.7	0.1948	14.2
Ni	5	9784	16.9	0.1265	8.8
Rb	14	6242	18.1	0.0808	6.4
Zr	518	48840	45.8	0.6446	47.4
In	-	-	-	-	-
Ba	45	37523	23.8	0.4808	12.6
Ce	65	113847	26.4	1.4537	14.5
Sm	5	33264	18.6	0.4296	12.9
Pb	10	164859	13.6	2.1309	10.6

Tab. T9: Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Obernkirchener Sandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/In	Std.-Abw.
Mg	295	585	53.9	0.0187	15.8
Al	16420	36790	62.7	1.0804	5.9
Si	451113	75327	59.9	2.2835	6.3
Mn	7	1861	57.8	0.0577	9.6
Fe	1046	1434	62.4	0.0432	9.0
Co	2	173	54.2	0.0055	12.9
Ni	5	257	56.7	0.0081	13.1
Rb	14	6184	16.3	0.2629	54.7
Zr	518	39042	60.2	1.1834	7.0
In	199	34090	64.4	1.0000	0.0
Ba	45	7801	62.7	0.2315	3.3
Ce	65	13072	62.5	0.3916	5.6
Sm	5	405	61.1	0.0122	5.0
Pb	10	1190	66.8	0.0350	10.0

Tab. T10: Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Obernkirchener Sandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/In	Std.-Abw.
Mg	295	4934	33.0	0.0133	15.7
Al	16420	256714	36.1	0.6773	6.8
Si	451113	567602	37.0	1.4926	6.0
Mn	7	13301	34.6	0.0353	8.0
Fe	1046	12042	31.2	0.0325	17.0
Co	2	1312	32.3	0.0035	14.5
Ni	5	1921	36.9	0.0051	8.5
Rb	14	20504	31.1	0.0552	12.0
Zr	518	281576	37.2	0.7392	5.3
In	199	389645	43.3	1.000	0.0
Ba	45	85380	41.7	0.1689	5.1
Ce	65	108531	43.1	0.2783	6.6
Sm	5	3189	41.7	0.0082	1.6
Pb	10	18278	36.8	0.0486	13.2

Tab. T11: Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Eichenbühler Buntsandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/Si	Std.-Abw.
Mg	8582	4261	28.3	0.0710	25.5
Al	47144	14949	17.3	0.2661	16.6
Si	359500	60104	19.7	1.0000	0.0
Mn	142	47512	25.1	0.8149	31.6
Fe	14303	23383	31.4	0.3952	32.1
Co	53	38696	43.0	0.6337	30.0
Ni	12	23406	25.4	0.3949	24.9
Rb	125	30802	26.3	0.5110	16.3
Zr	814	5142	41.3	0.0834	28.2
In	-	-	-	-	-
Ba	379	171789	30.3	2.8448	20.7
Ce	72	22263	34.7	0.3749	30.8
Sm	5	6389	51.7	0.1096	58.8
Pb	13	51337	38.9	0.8347	21.5

Tab. T12: Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Direktablation einer bruchfrischen Probe aus Eichenbühler Buntsandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/Si	Std.-Abw.
Mg	8582	6314	13.9	0.0812	12.7
Al	47144	20762	5.8	0.2850	8.4
Si	359500	77206	7.6	1.0000	0.0
Mn	142	81707	23.6	1.0772	30.3
Fe	14303	35548	17.1	0.4626	16.3
Co	53	67819	16.5	0.8894	21.6
Ni	12	46337	10.5	0.6020	9.8
Rb	125	60811	10.9	0.7928	13.3
Zr	814	26997	30.7	0.3537	35.5
In	-	-	-	-	-
Ba	379	260567	15.2	3.4061	18.4
Ce	72	80078	23.3	1.0584	28.8
Sm	5	20251	23.5	0.2650	24.7
Pb	13	116365	13.0	1.5153	16.8

Tab. T13: Standardabweichungen bei der punktförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Eichenbühler Buntsandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/In	Std.-Abw.
Mg	8582	24284	35.3	0.1626	5.1
Al	47144	352871	34.9	2.3678	6.6
Si	359500	239543	34.7	1.8081	5.8
Mn	142	41390	31.4	0.2818	9.4
Fe	14303	47381	34.9	0.3181	5.6
Co	53	15618	33.6	0.1052	6.6
Ni	12	1750	33.1	0.0118	7.0
Rb	125	74773	35.5	0.5005	4.7
Zr	814	201653	34.7	1.3530	5.6
In	199	151934	39.3	1.0000	0.0
Ba	379	215588	36.3	1.4368	4.6
Ce	72	83546	36.6	0.5567	4.7
Sm	5	2690	37.6	0.0179	5.2
Pb	13	6243	36.2	0.0418	16.4

Tab. T14: Standardabweichungen bei der flächenförmigen Laser-Ablation einer Boratschmelztablette mit Eichenbühler Buntsandstein, gemessen mit ICP-MS.

Element	[mg/kg]	[Counts]	Std.-Abw.	Me/In	Std.-Abw.
Mg	8582	94115	8.9	0.1318	5.5
Al	47144	1364160	5.4	1.9147	7.6
Si	359500	931236	7.5	1.3026	4.2
Mn	142	150108	6.9	0.2100	4.0
Fe	14303	196859	9.4	0.2609	2.7
Co	53	56975	8.0	0.0796	3.5
Ni	12	6607	11.7	0.0092	7.5
Rb	125	310206	9.7	0.4328	1.9
Zr	814	780244	8.3	1.0900	2.8
In	199	717650	10.7	1.0000	0.0
Ba	379	885284	10.8	1.2337	1.3
Ce	72	349104	9.2	0.4873	2.0
Sm	5	10976	9.7	0.0153	2.2
Pb	13	45751	20.1	0.0633	11.3

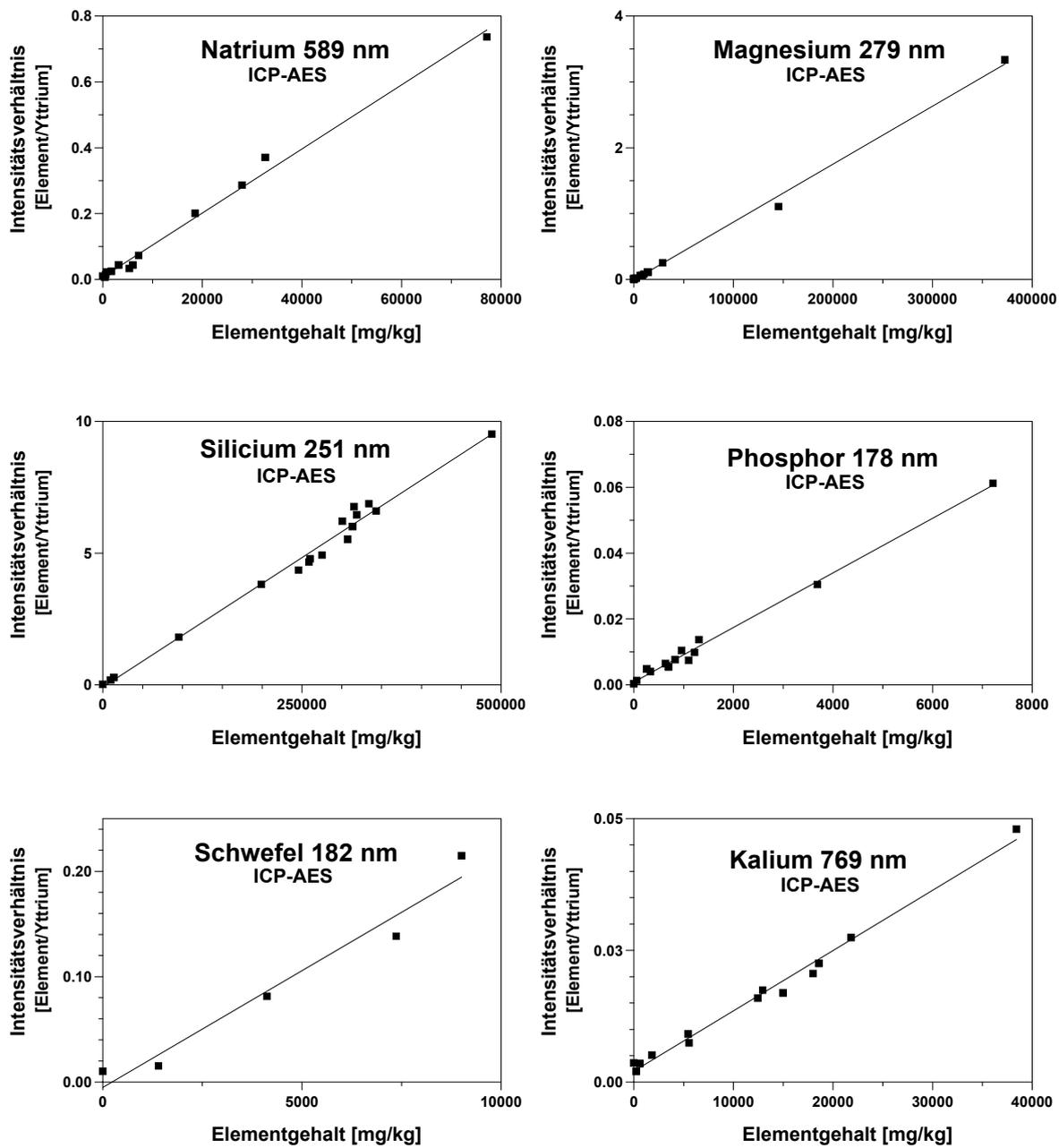


Abb. A1: Kalibrationsgeraden für die Laserablation der Boratschmelzen. Angegeben sind für die mit ICP-AES analysierten Elemente die gemessene Wellenlänge und für die mit der ICP-MS bestimmten Elemente die gemessenen Massenzahlen. Aufgetragen ist sowohl für die ICP-AES als auch für die ICP-MS das Verhältnis von Signalintensität des Elementes zu der Signalintensität des internen Standards Yttrium bzw. Indium gegen die zertifizierten Elementgehalte der Standardreferenzmaterialien in mg/kg. Die Gerade zeigt die lineare Regression durch die Wertepaare.

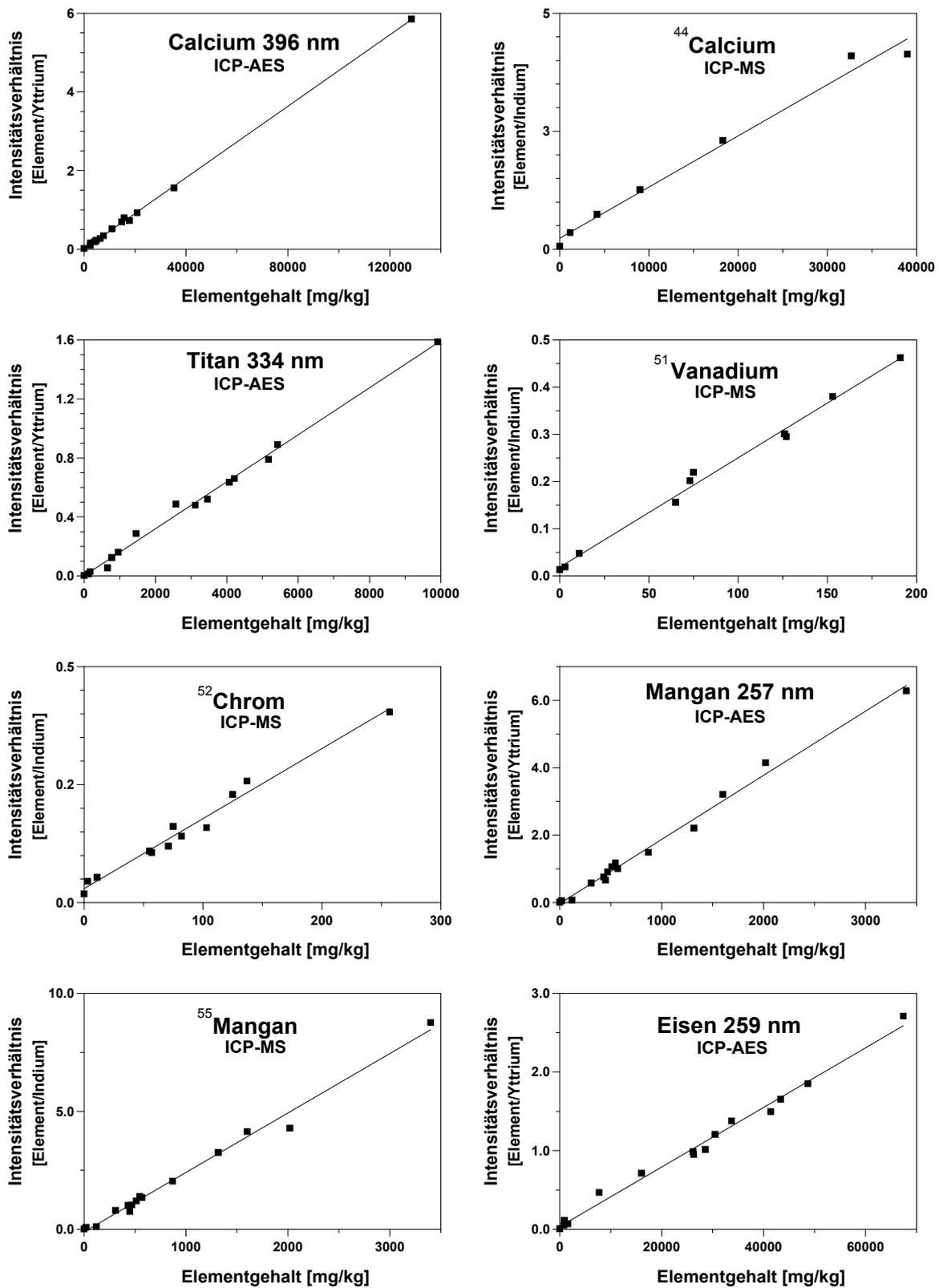


Abb. A1: Fortsetzung

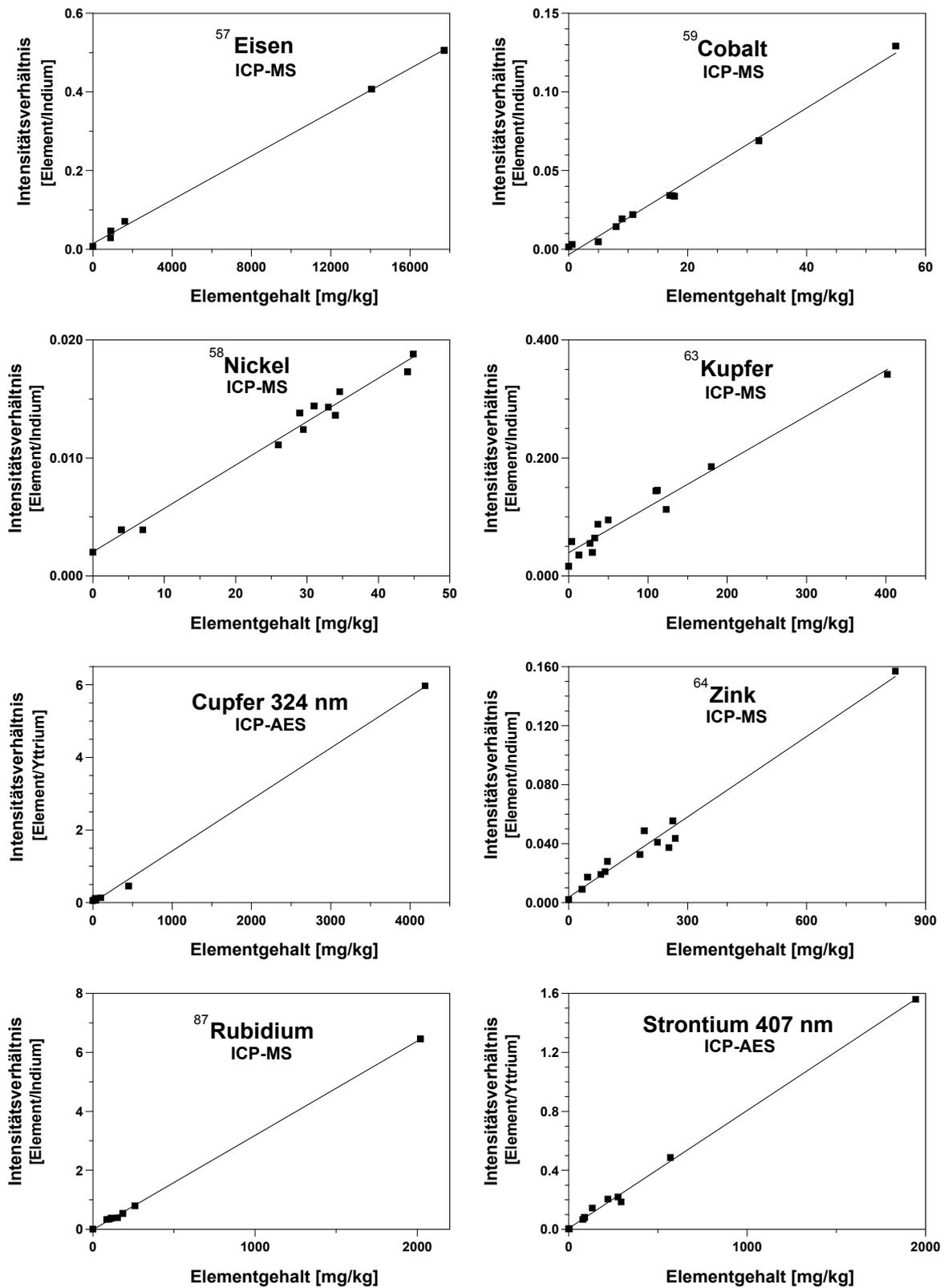


Abb. A1: Fortsetzung

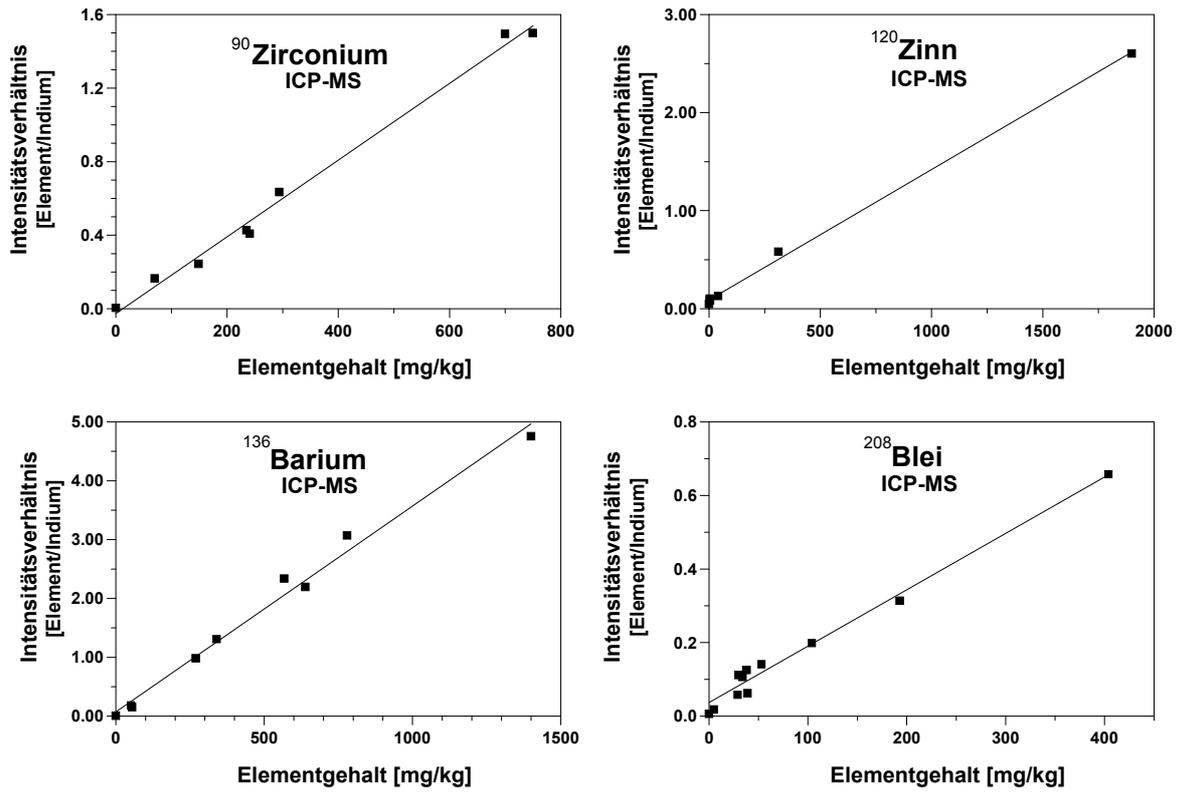


Abb. A1: Fortsetzung

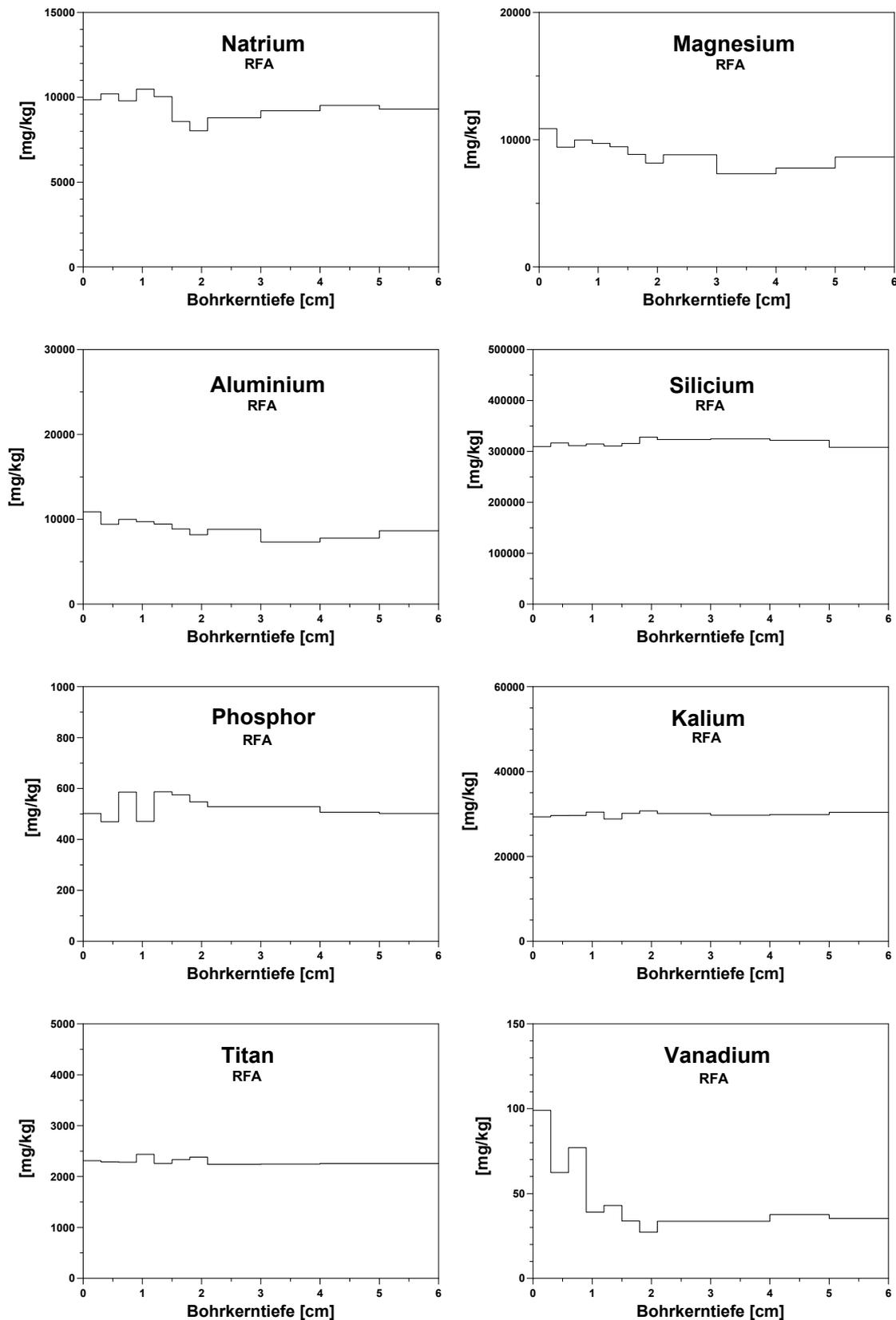


Abb. A2: Mit RFA in Boratschmelztabletten eines Prüfkörpers aus Sander Schilfsandstein bestimmte Element-Tiefenprofile von Mg, Al, Si, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Zr, Sb, Ba und Pb.

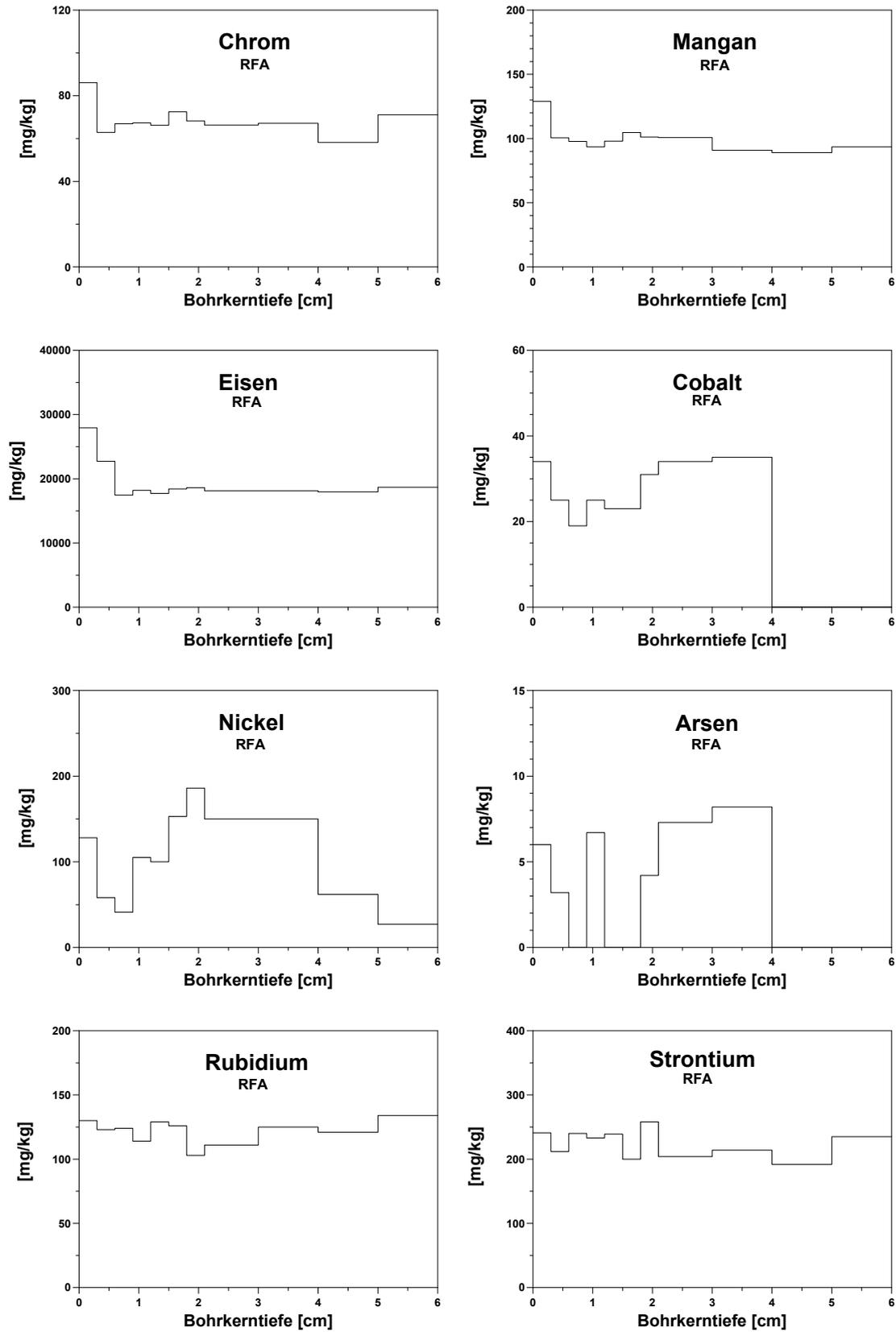


Abb. A2: Fortsetzung

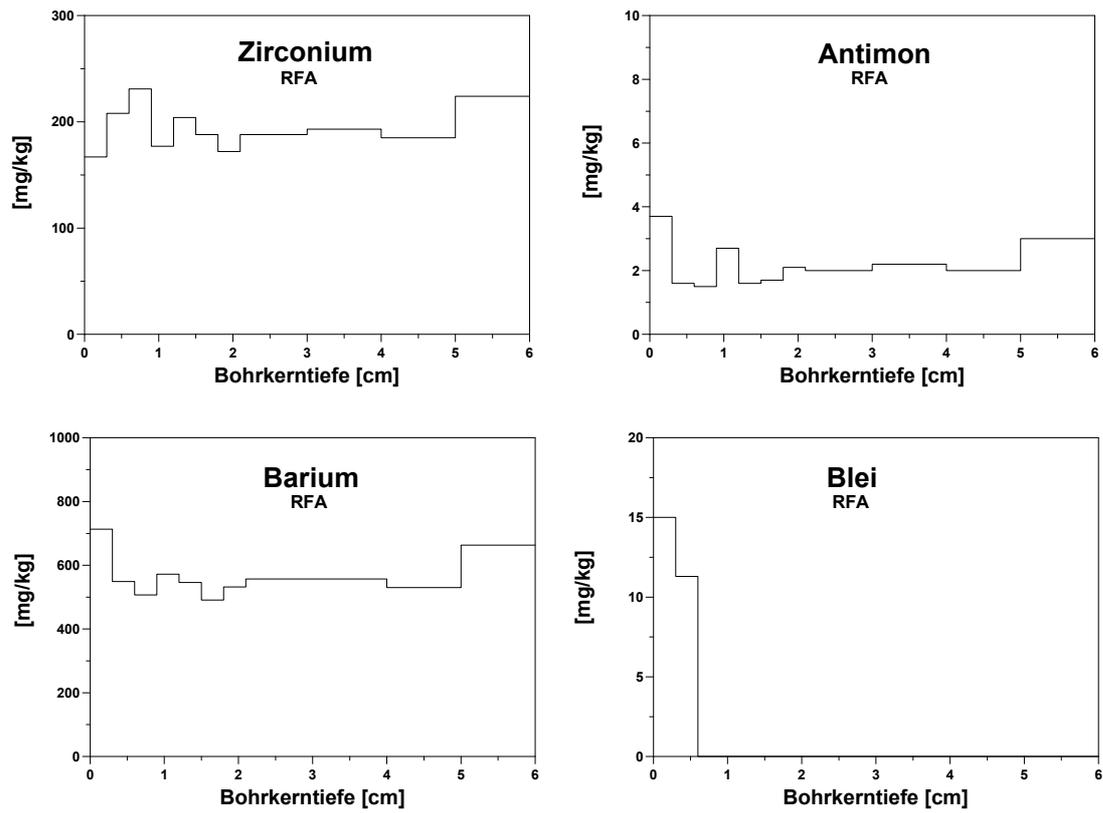


Abb. A2: Fortsetzung

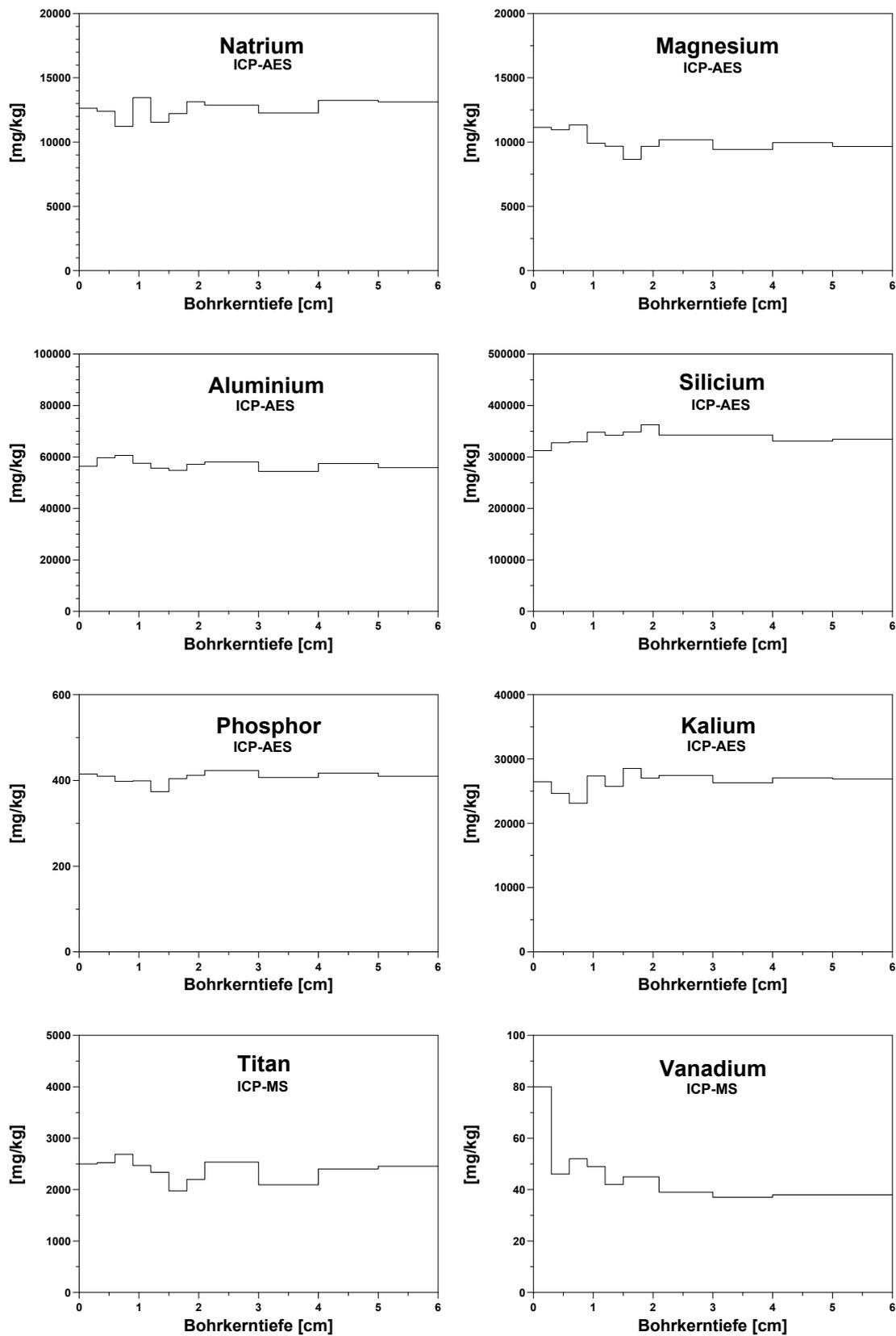


Abb. A3: Mit LA-ICP-Methoden in den Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Sander Schilfsandstein ermittelte Tiefenprofile für die Elemente Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Sn, Ba und Pb.

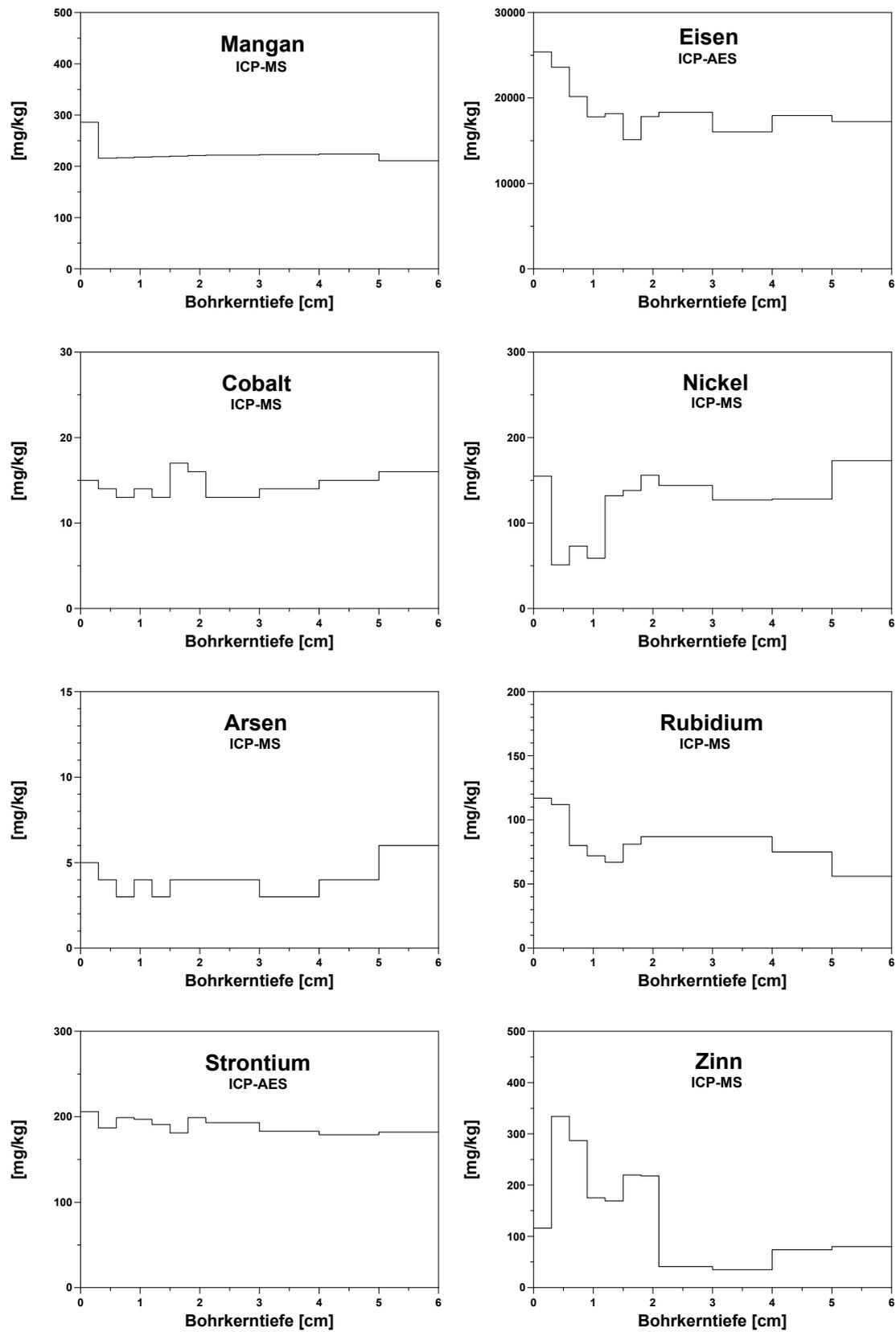


Abb. A3: Fortsetzung

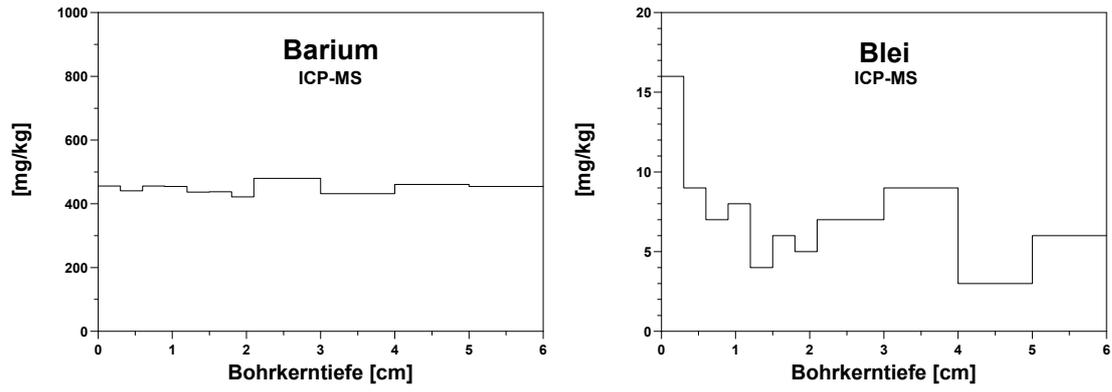


Abb. A3: Fortsetzung

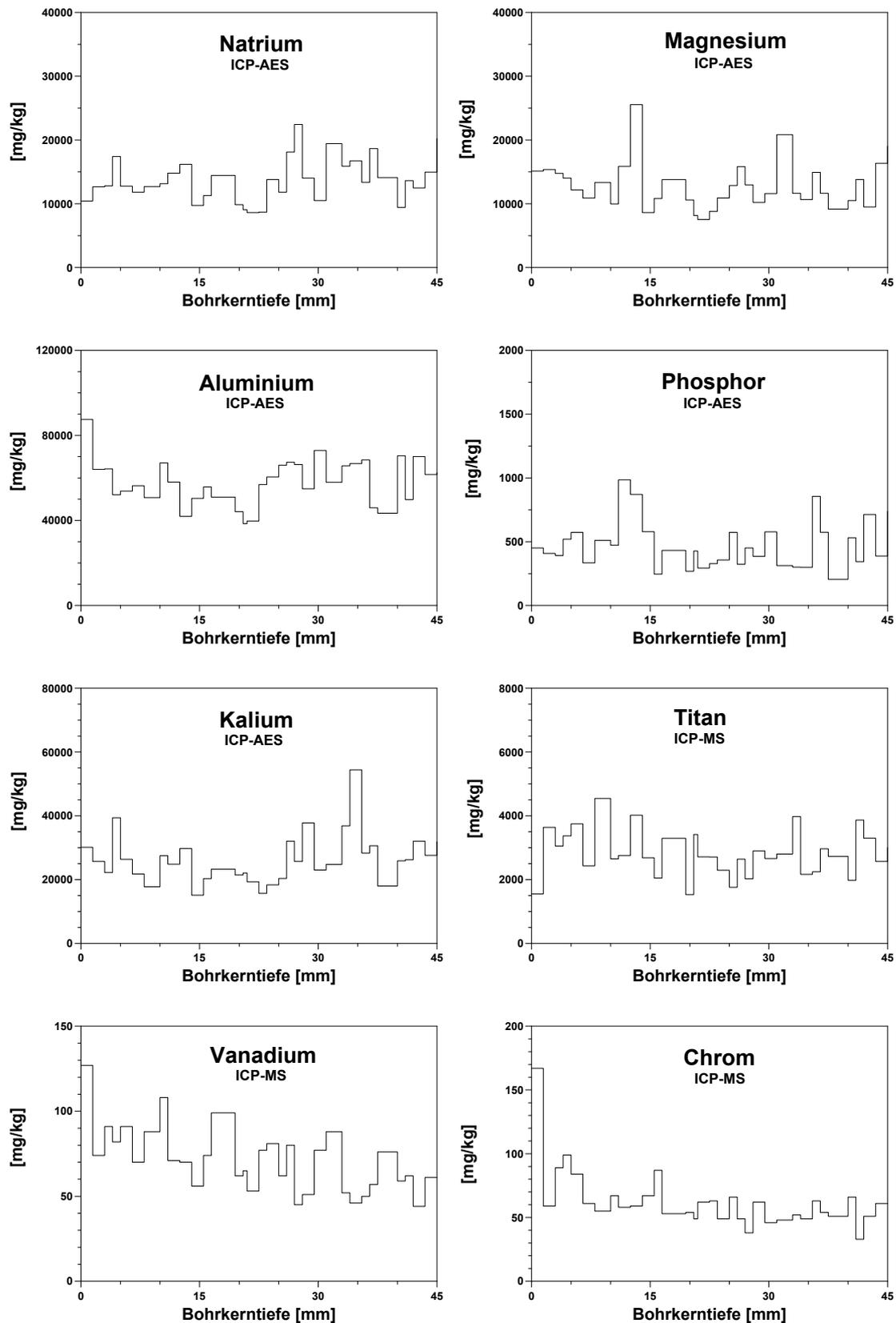


Abb. A4: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Sander Schilfsandstein ermittelte Tiefenprofile der Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe und Zn.

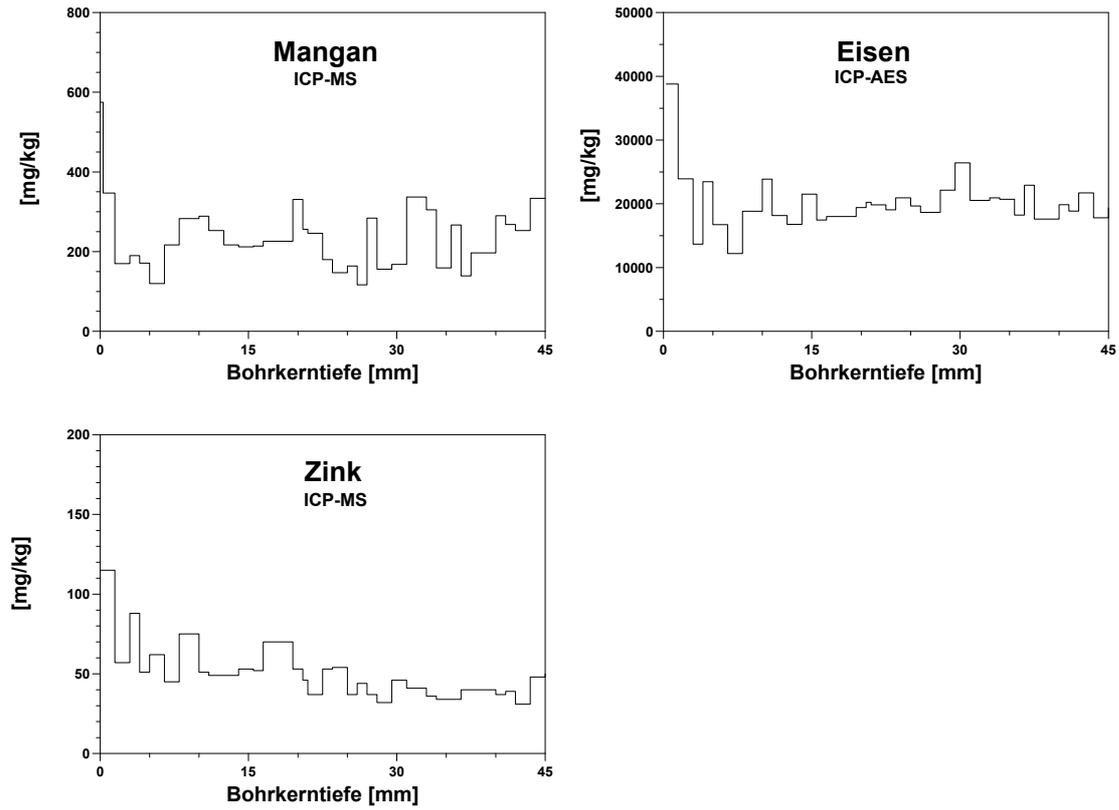


Abb. A4: Fortsetzung

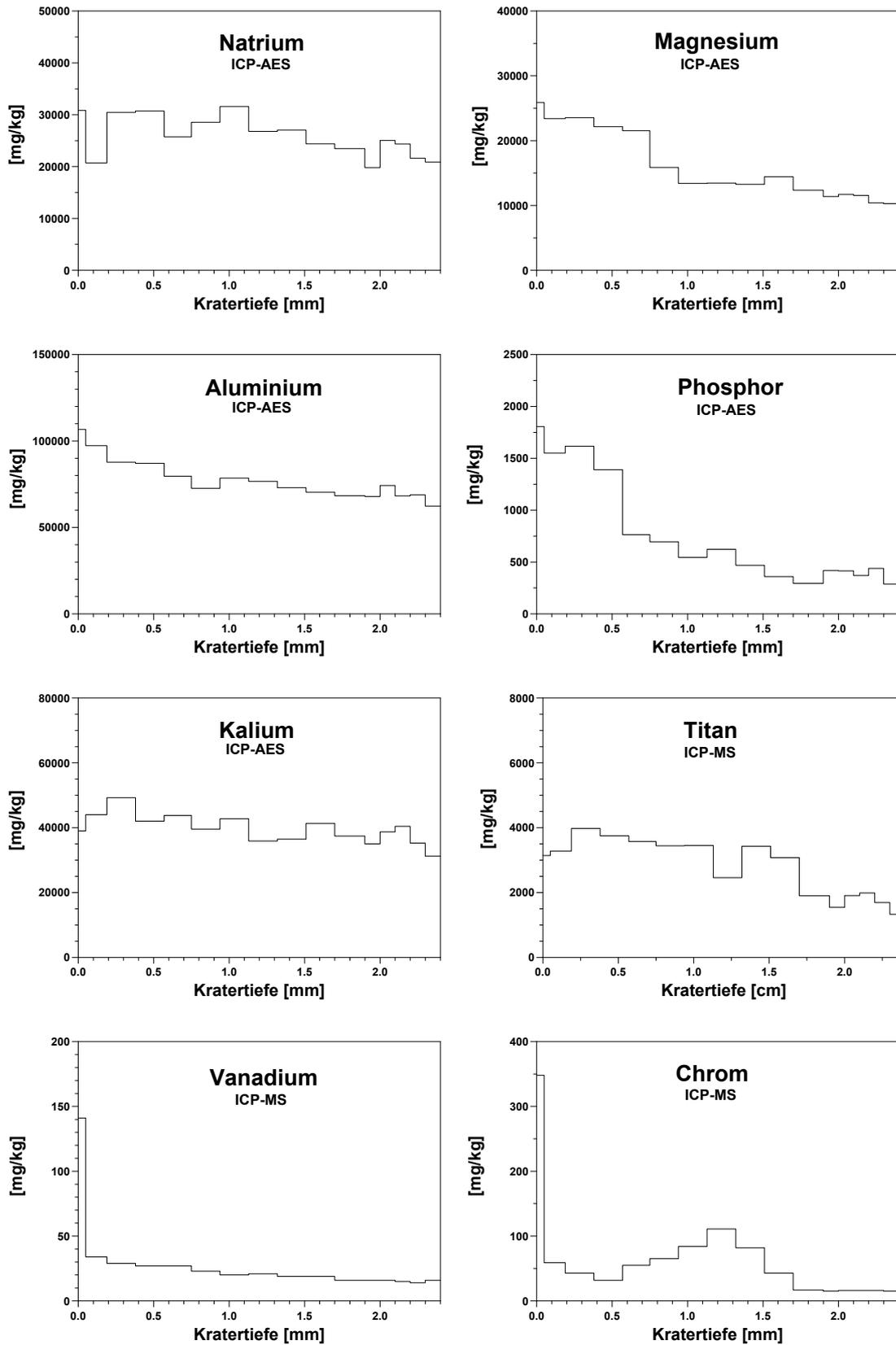


Abb. A5: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkernoberfläche von Sander Schilfsandstein ermittelte Tiefenprofile der Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Ba und Pb.

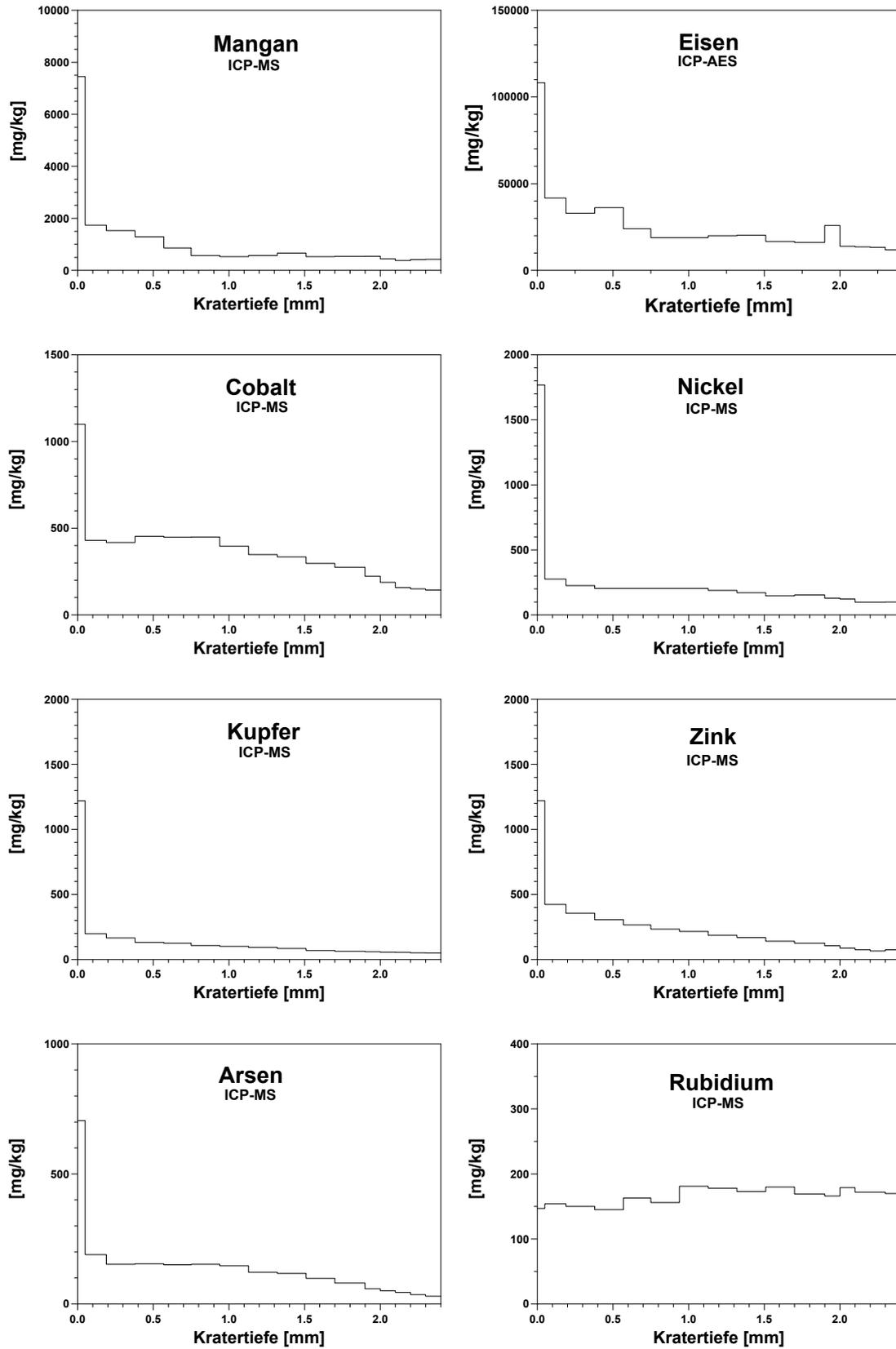


Abb. A5: Fortsetzung

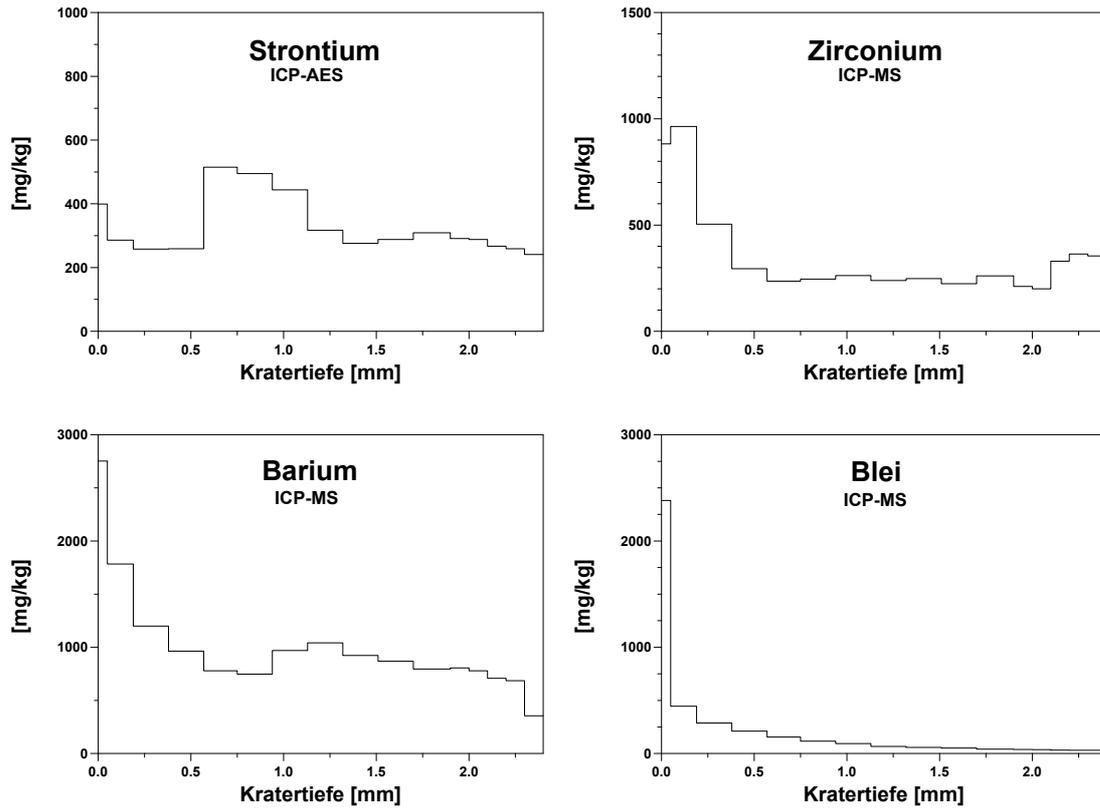


Abb. A5: Fortsetzung

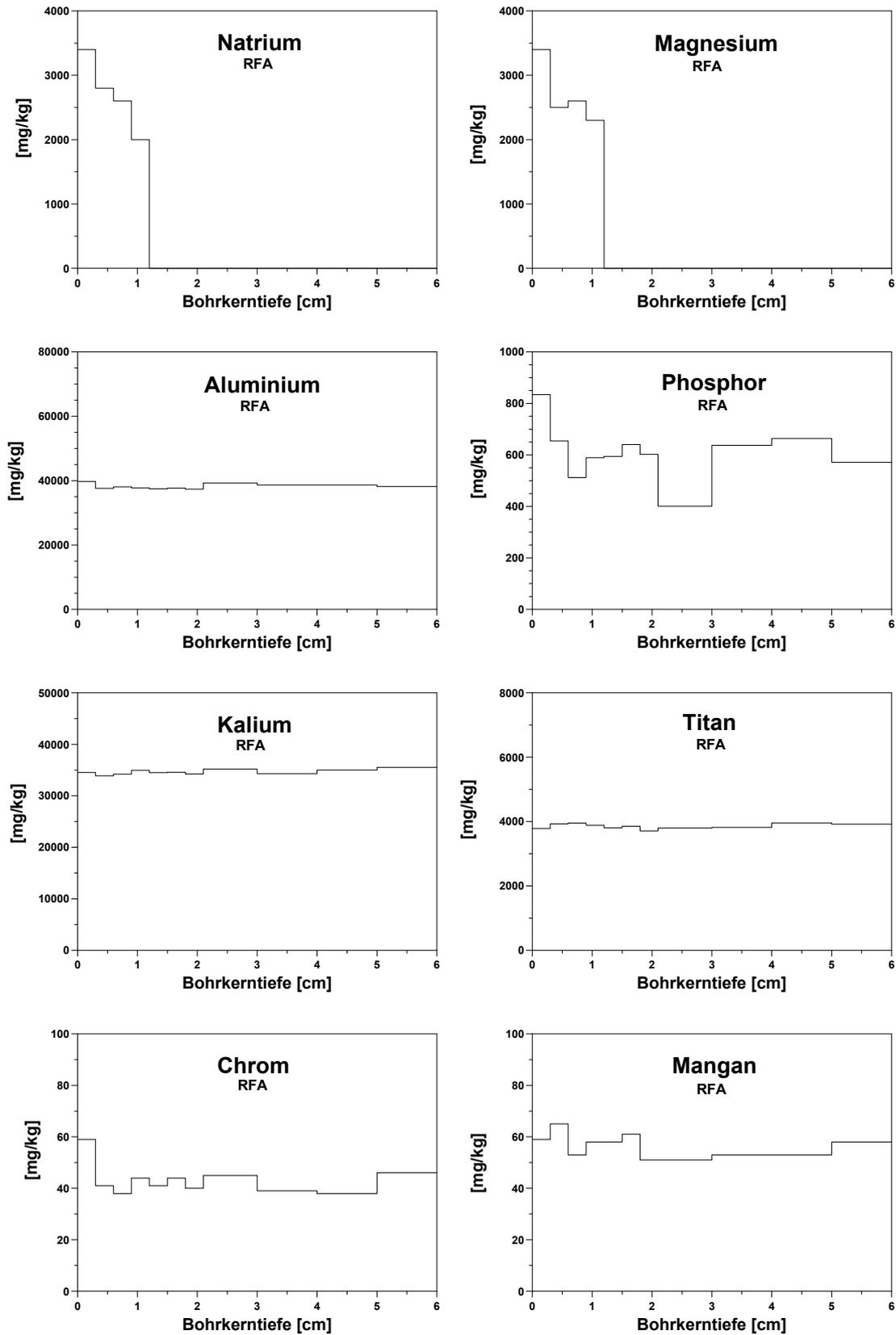


Abb. A6: Mit RFA in Boratschmelztabletten eines Bohrkerns aus dem Prüfkörper aus Eichenbühler Buntsandstein bestimmte Element-Tiefenprofile für Na, Mg, Al, P, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Nb, Zr, Nb, Sn, Sb, Ba, und Pb.

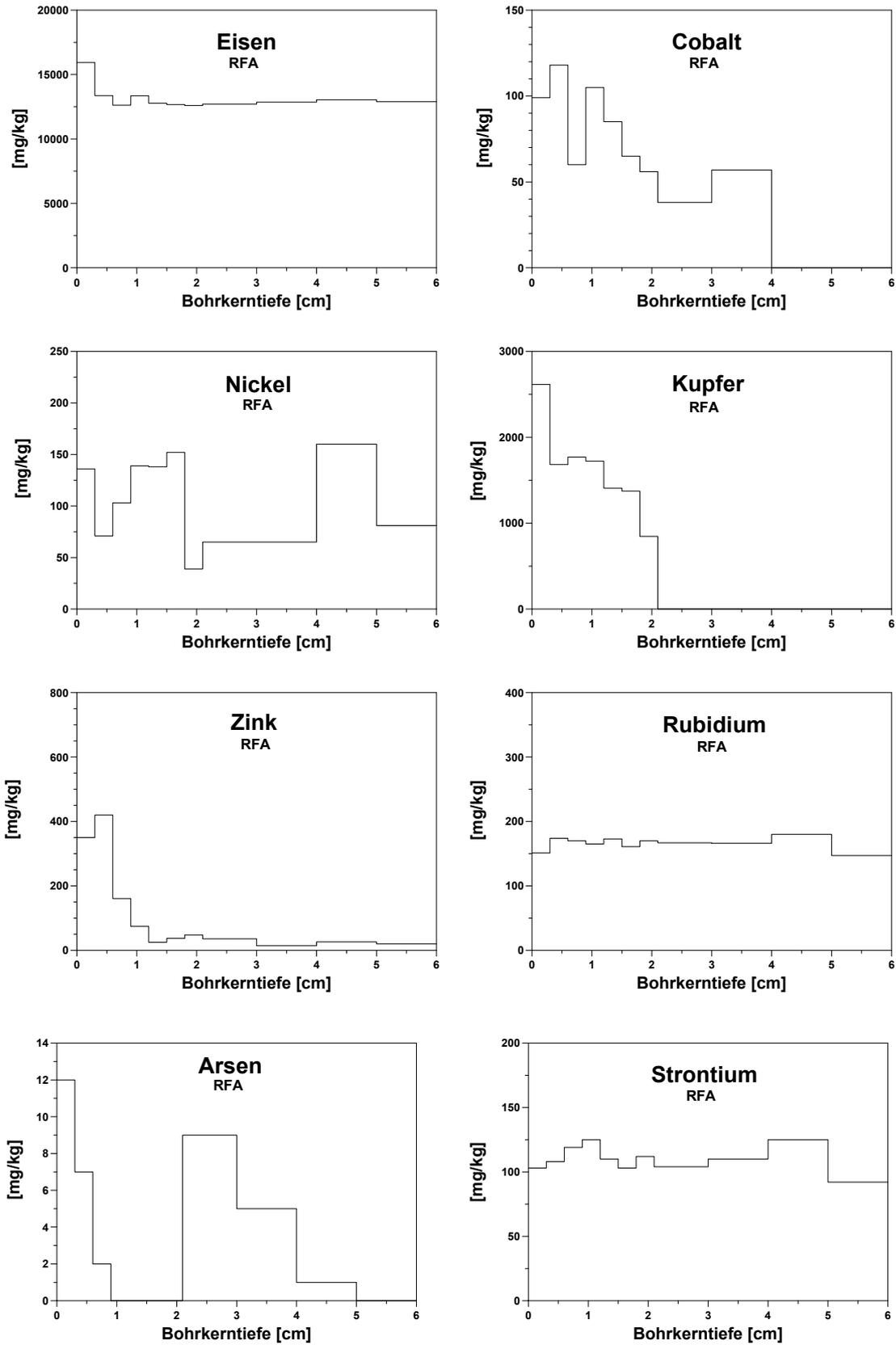


Abb. A6: Fortsetzung

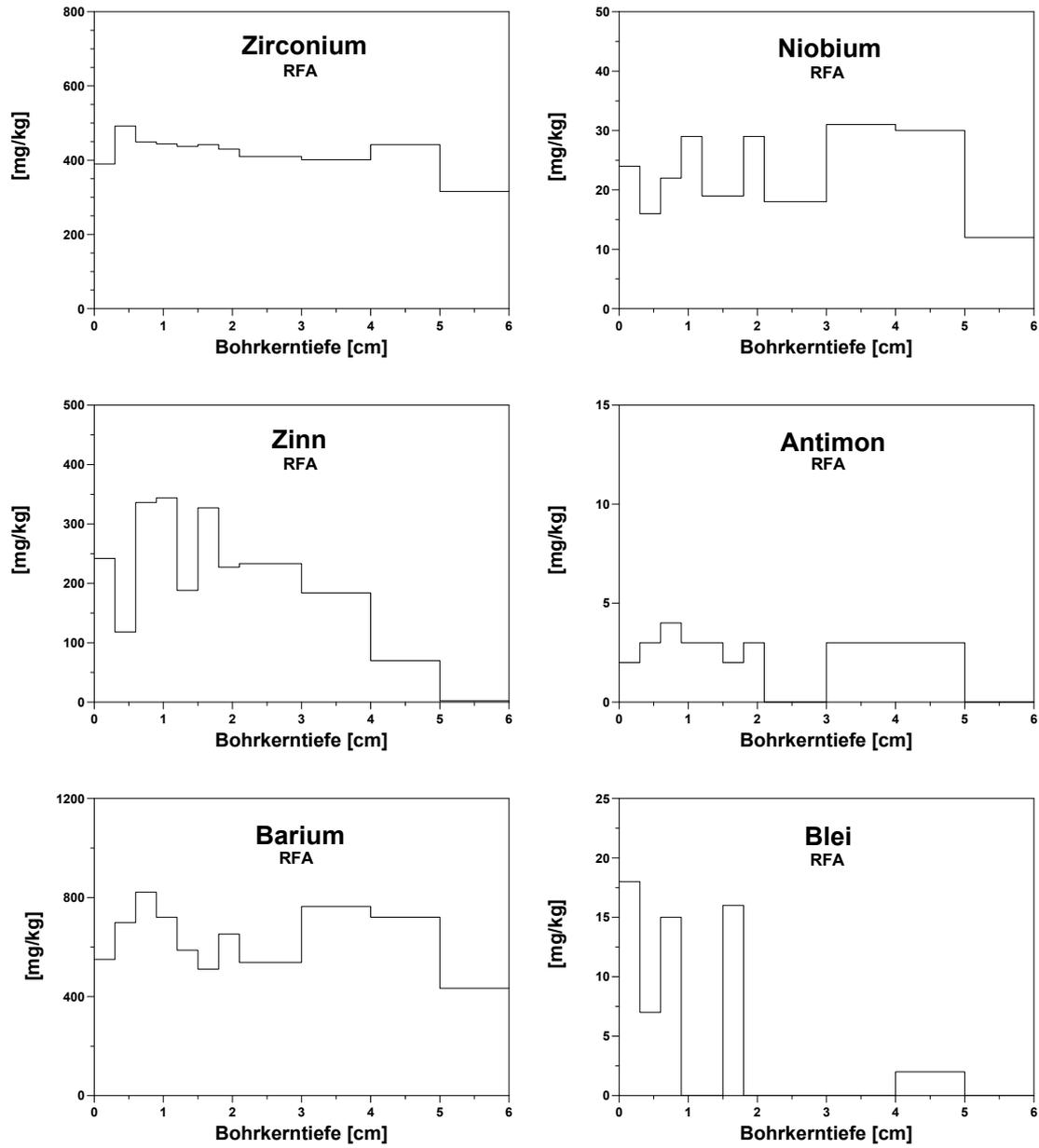


Abb. A6: Fortsetzung

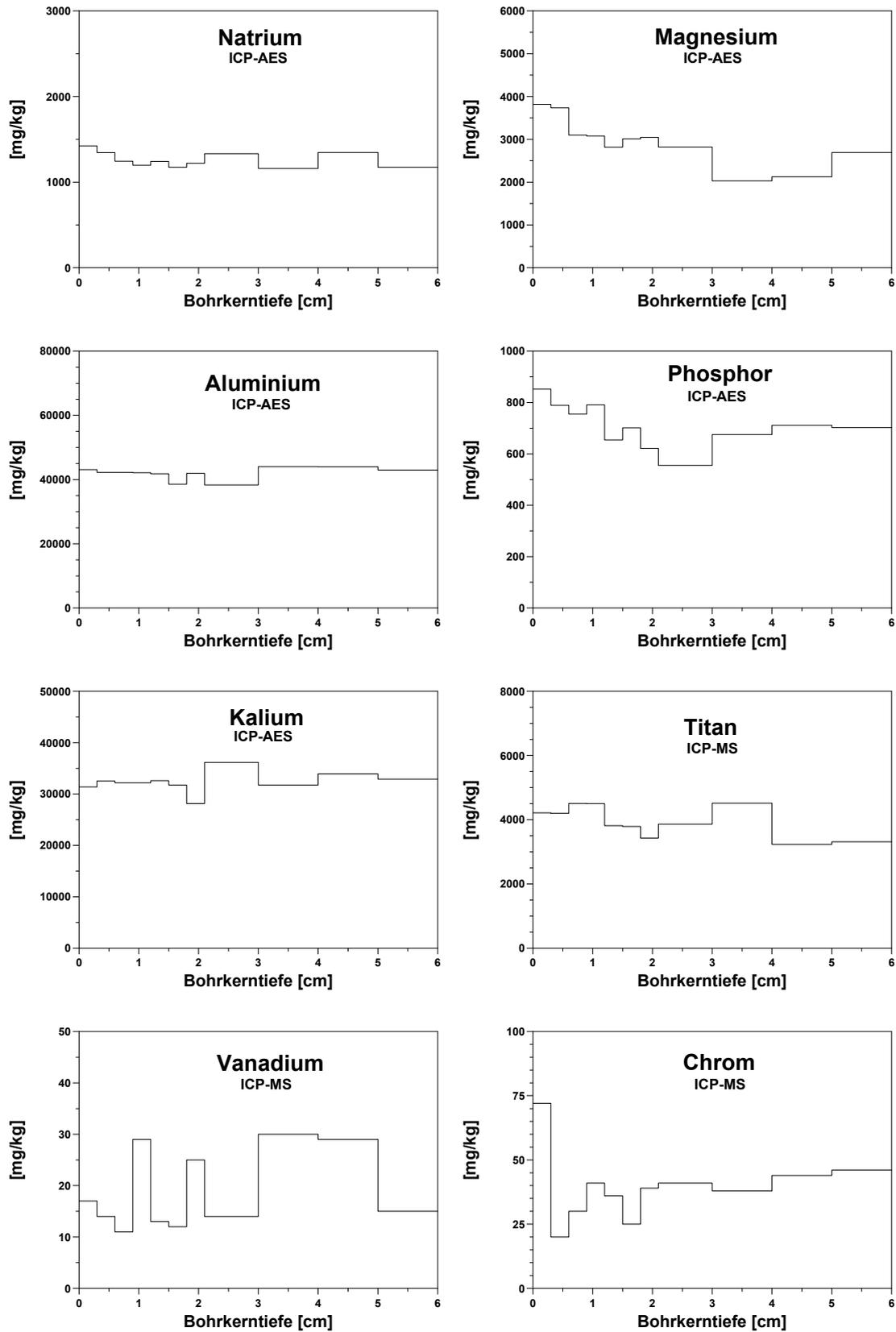


Abb. A7: Mit LA-ICP-Methoden in den Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Tiefenprofile für die Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Sn, Ba und Pb.

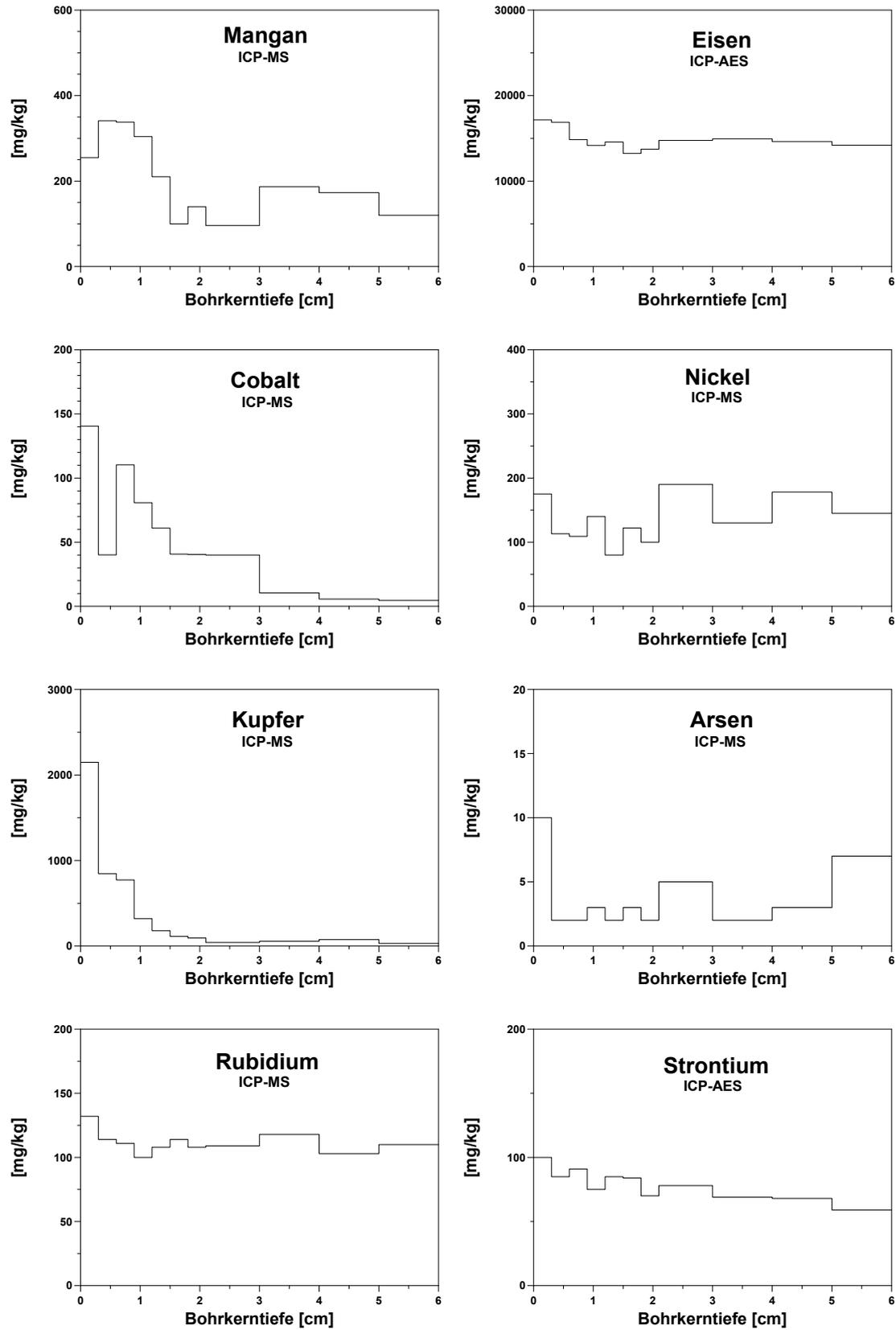


Abb. A7: Fortsetzung

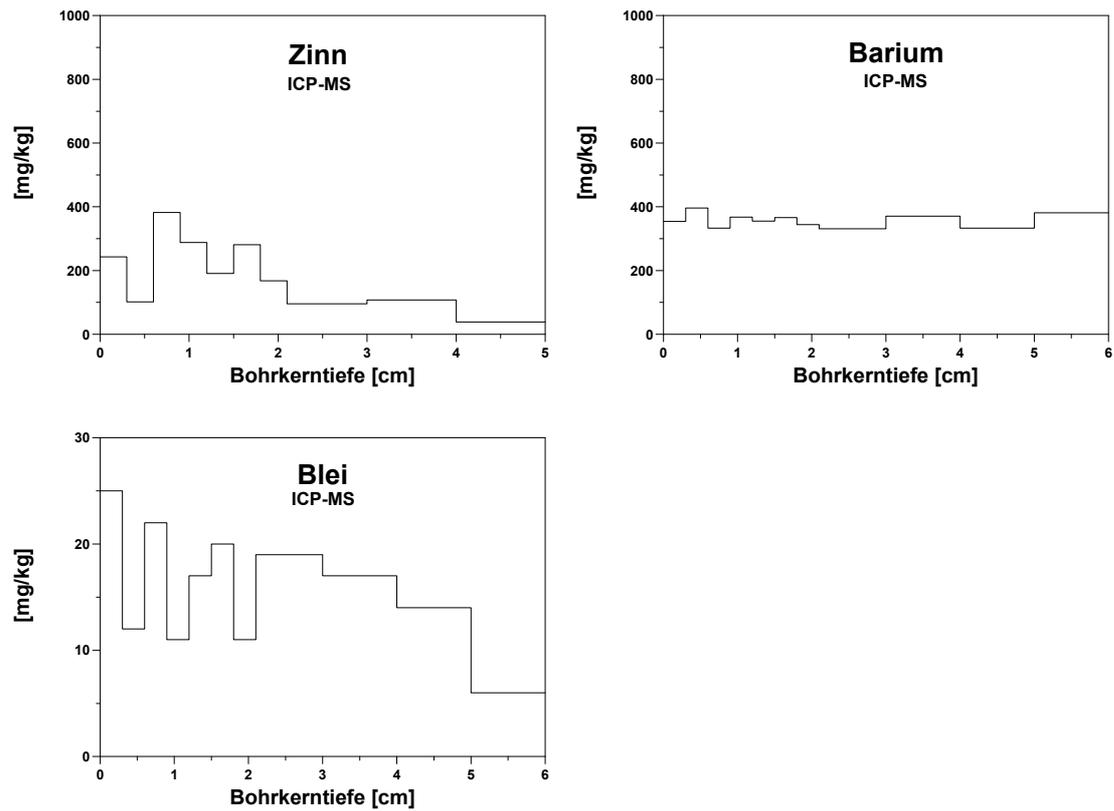


Abb. A7: Fortsetzung

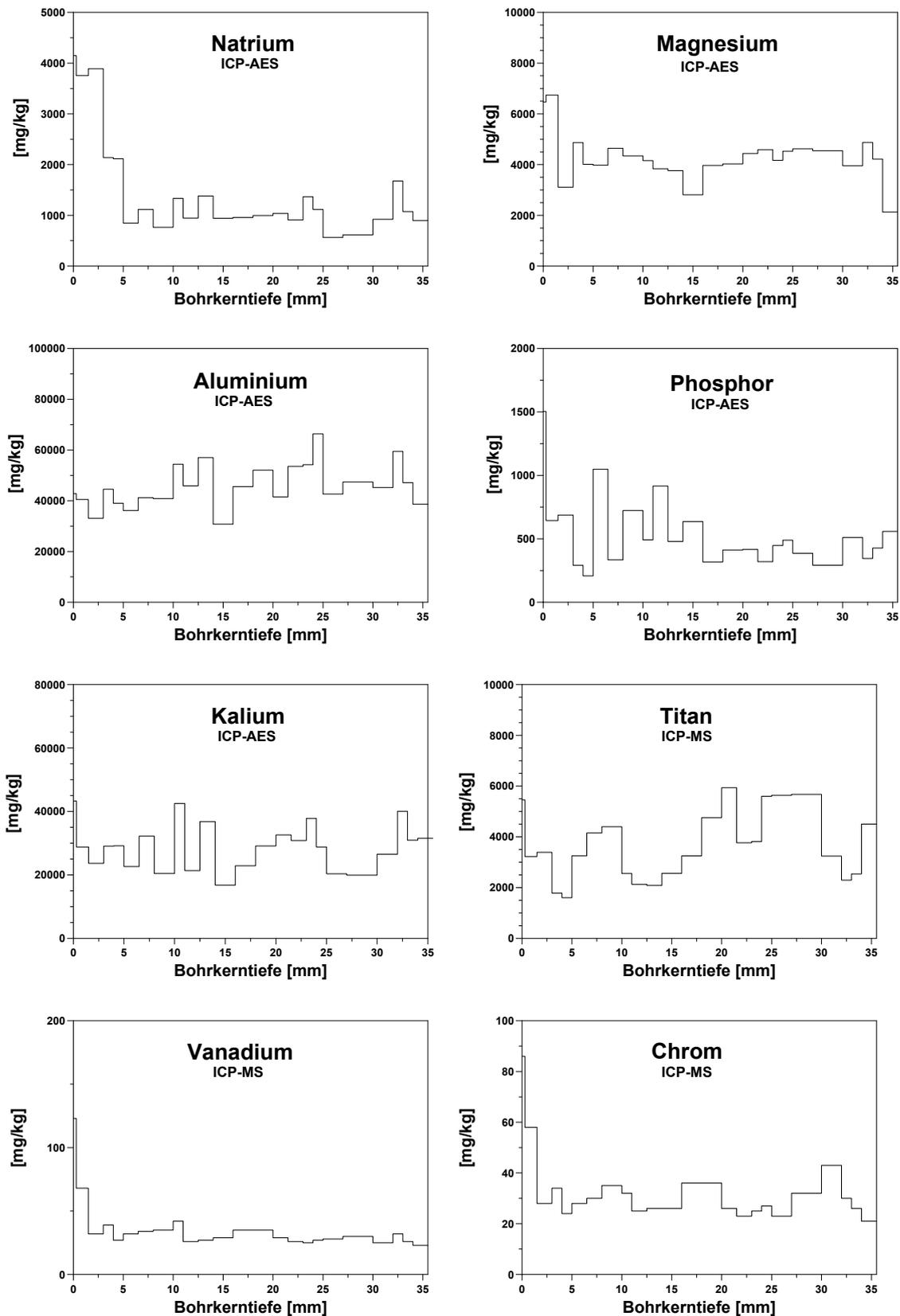


Abb. A8: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Tiefenprofile der Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu und Zn.

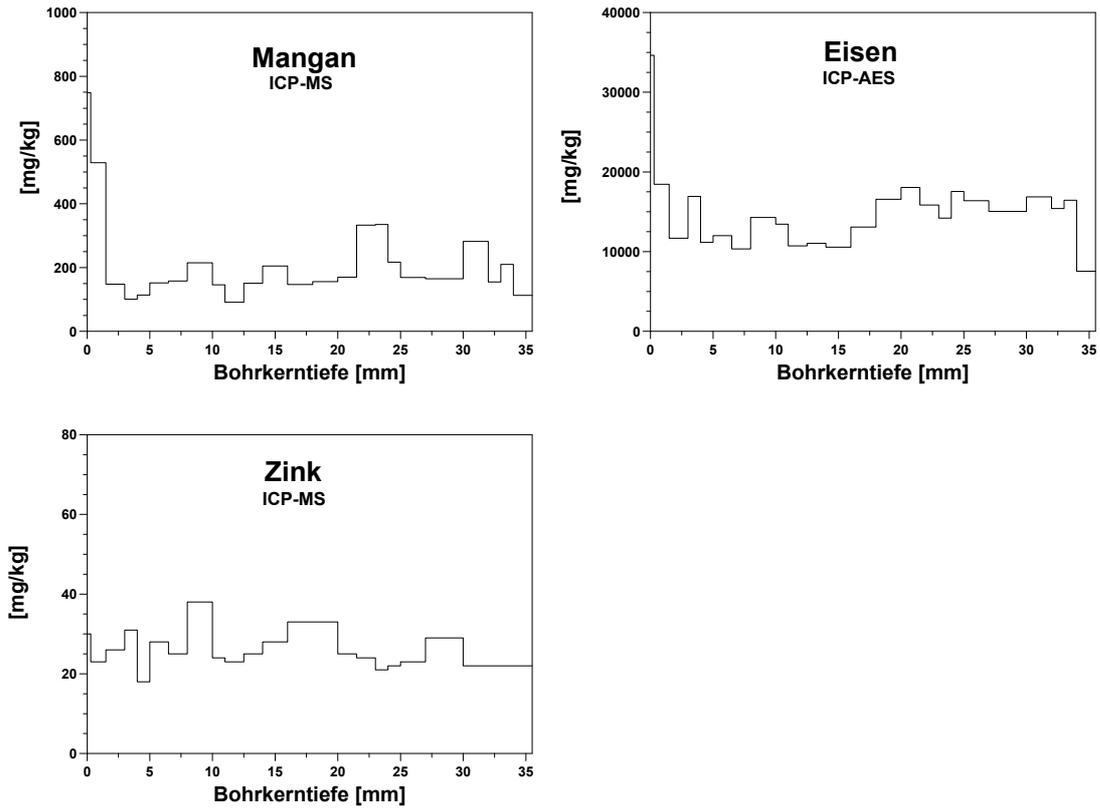


Abb. A8: Fortsetzung

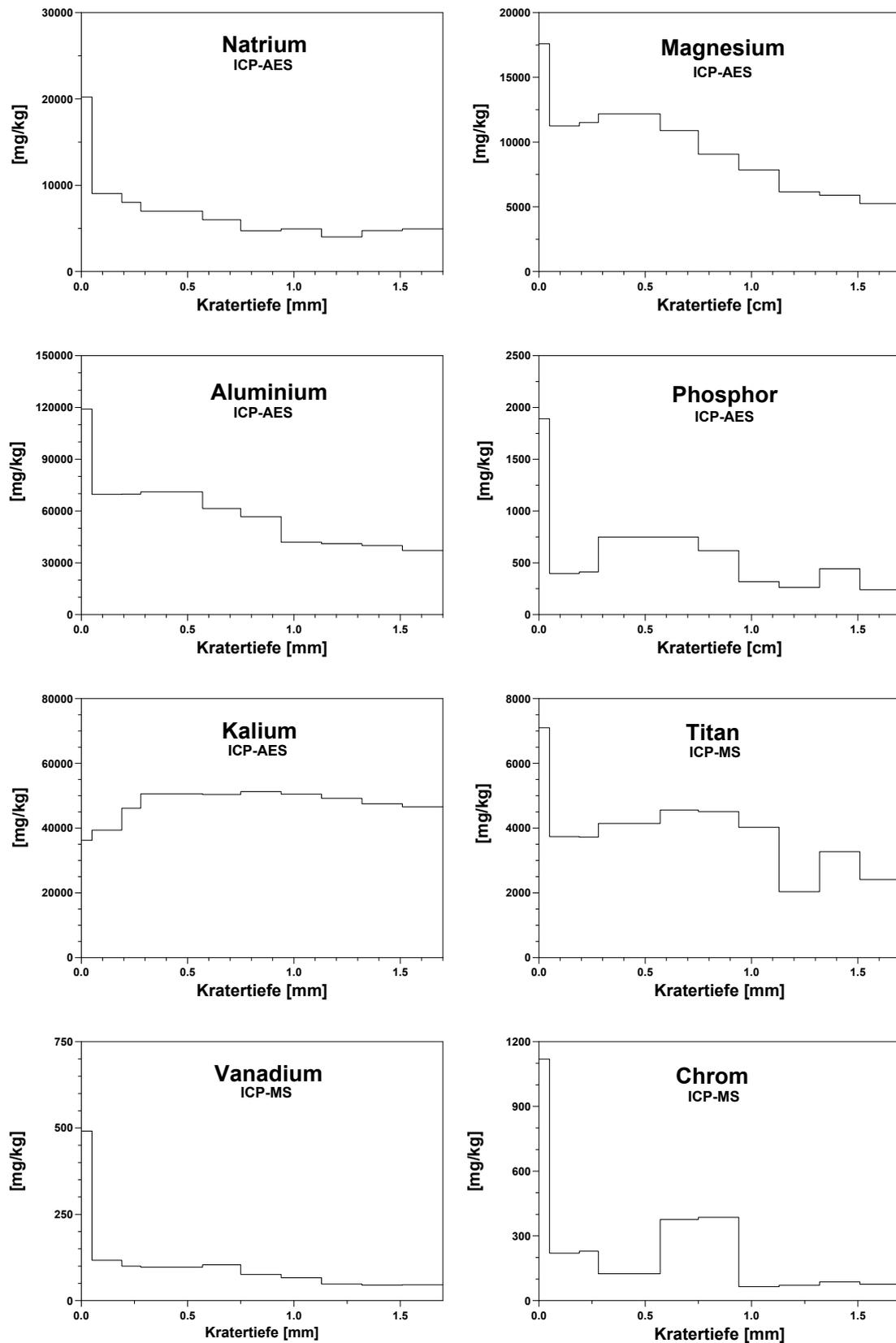


Abb. A9: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkerndoberfläche von Eichenbühler Buntsandstein ermittelte Tiefenprofile der Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn, Ba und Pb.

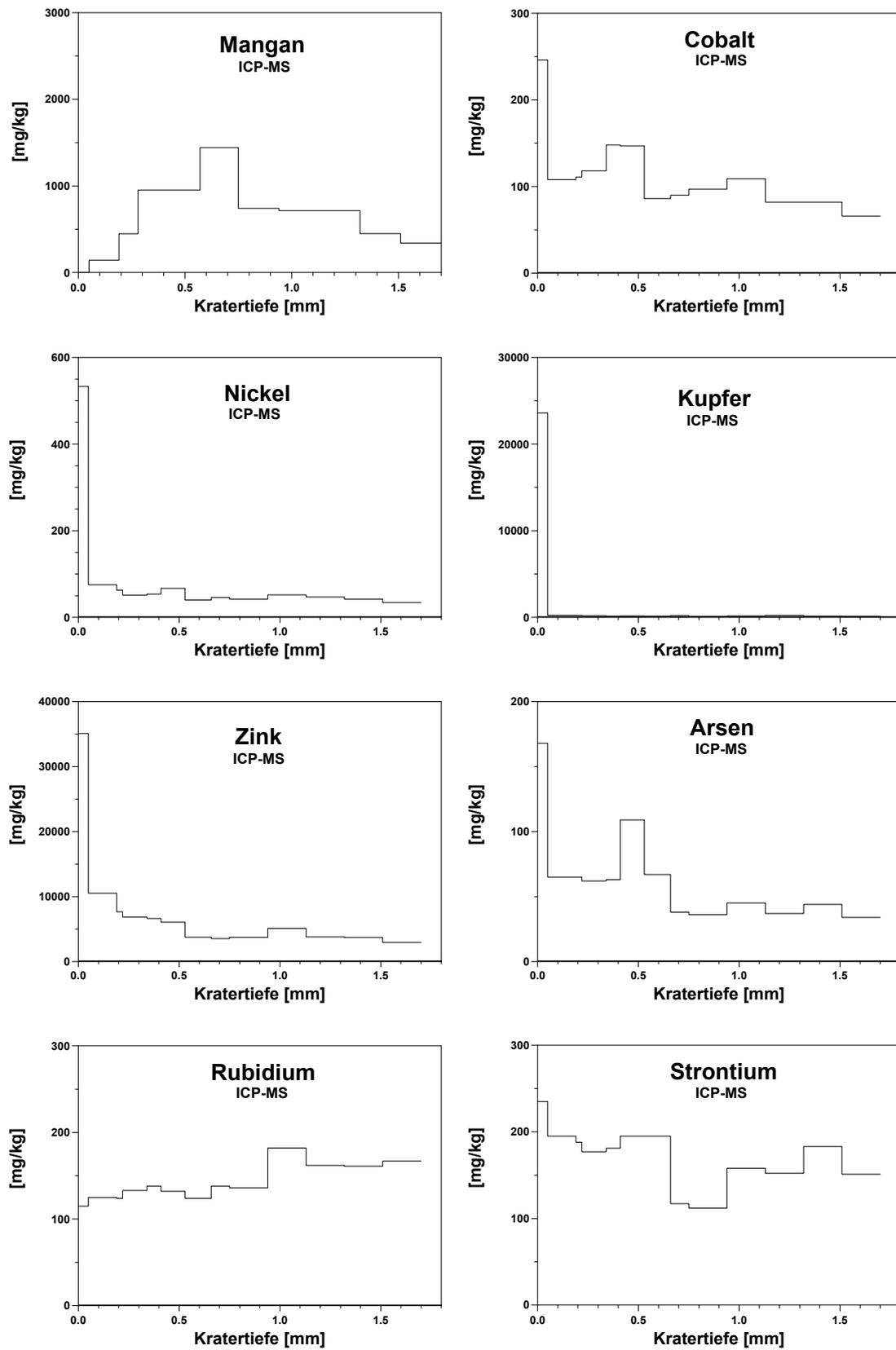


Abb. A9: Fortsetzung

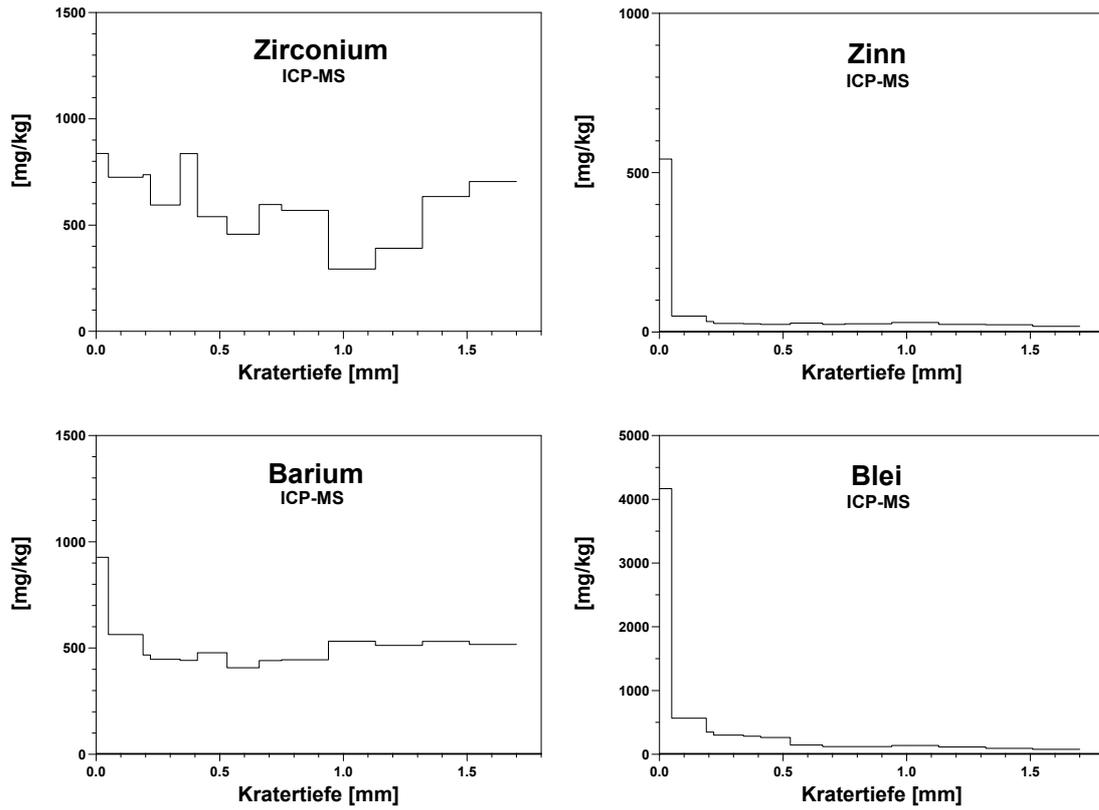


Abb. A9: Fortsetzung

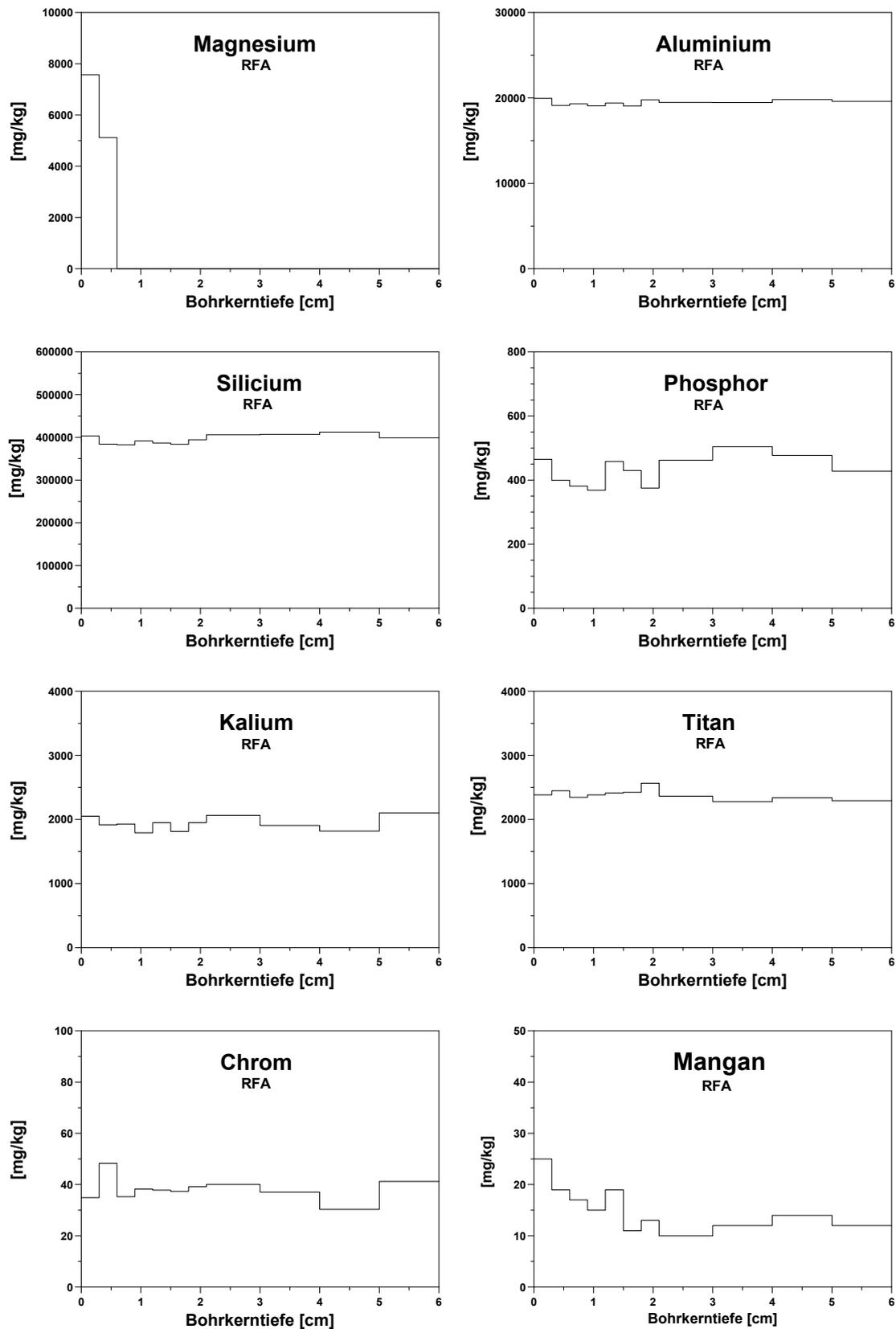


Abb. A10: Mit RFA in Boratschmelztabletten eines Bohrkerns des Prüfkörpers aus Obernkirchener Sandstein bestimmte Element-Tiefenprofile von Mg, Al, Si, P, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Rb, Sr, Nb und Sn.

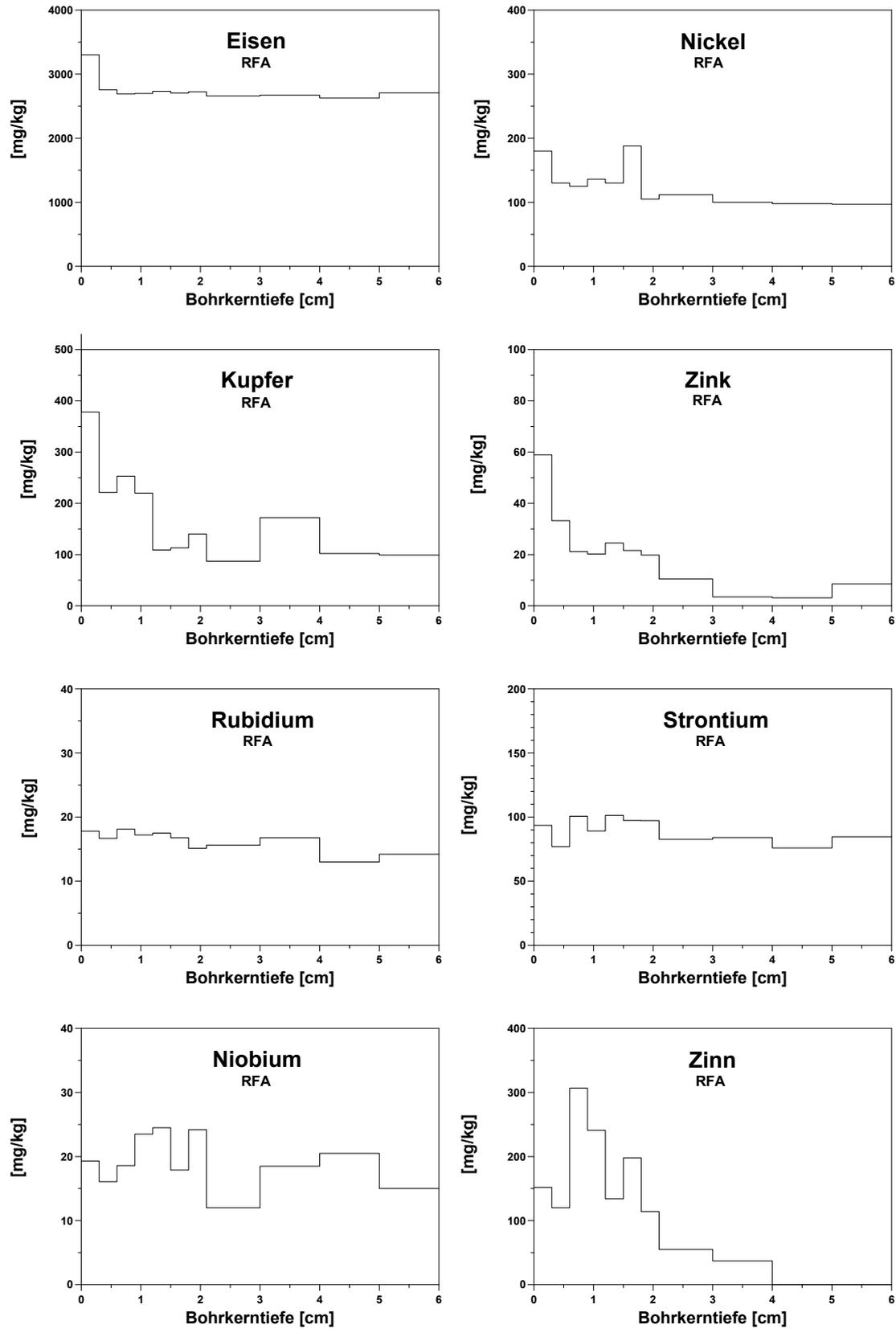


Abb. A10: Fortsetzung

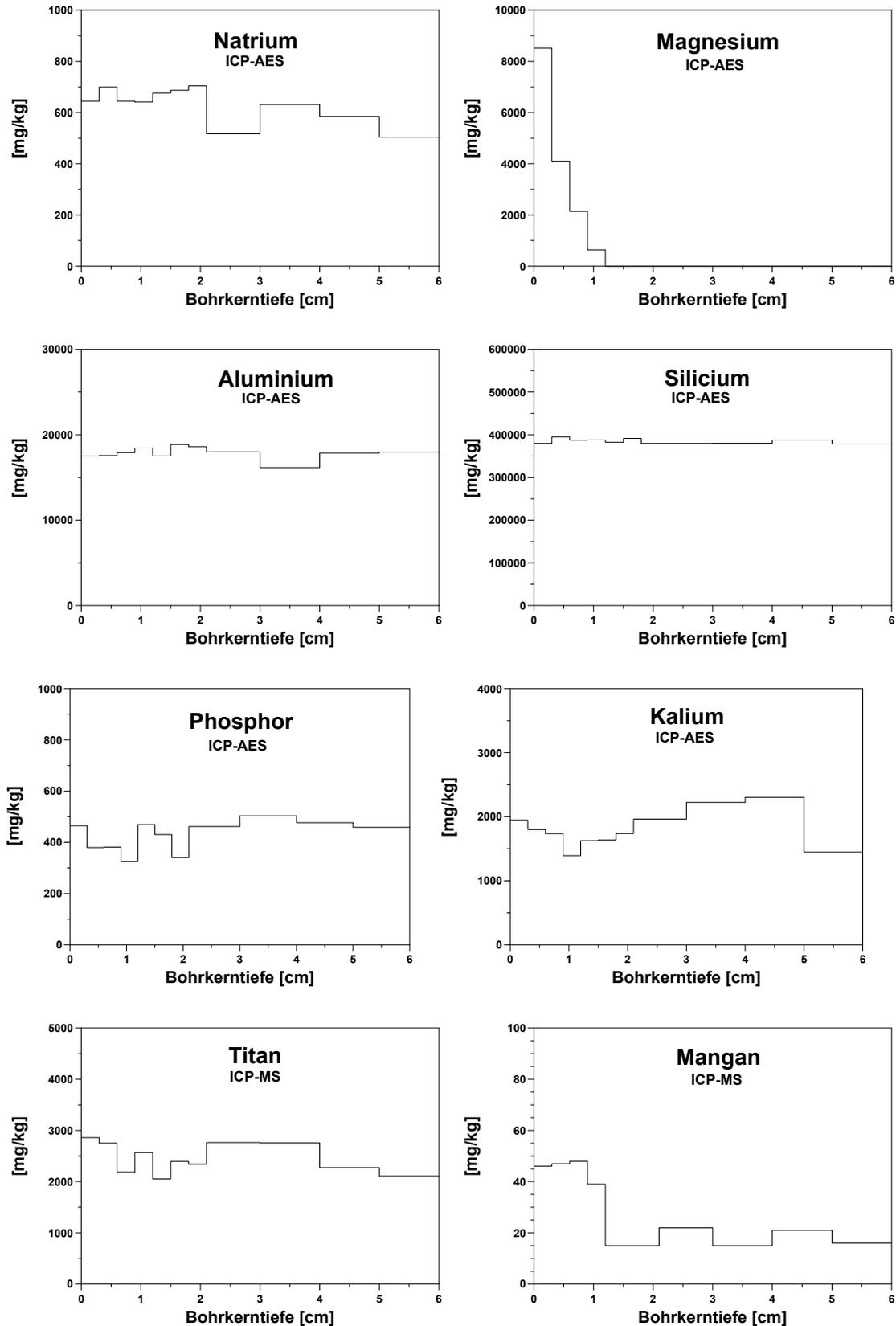


Abb. A11: Mit LA-ICP-Methoden in den Boratschmelztabletten des Prüfkörpers aus Obernkirchener Sandstein ermittelte Tiefenprofile für die Elemente Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Sn.

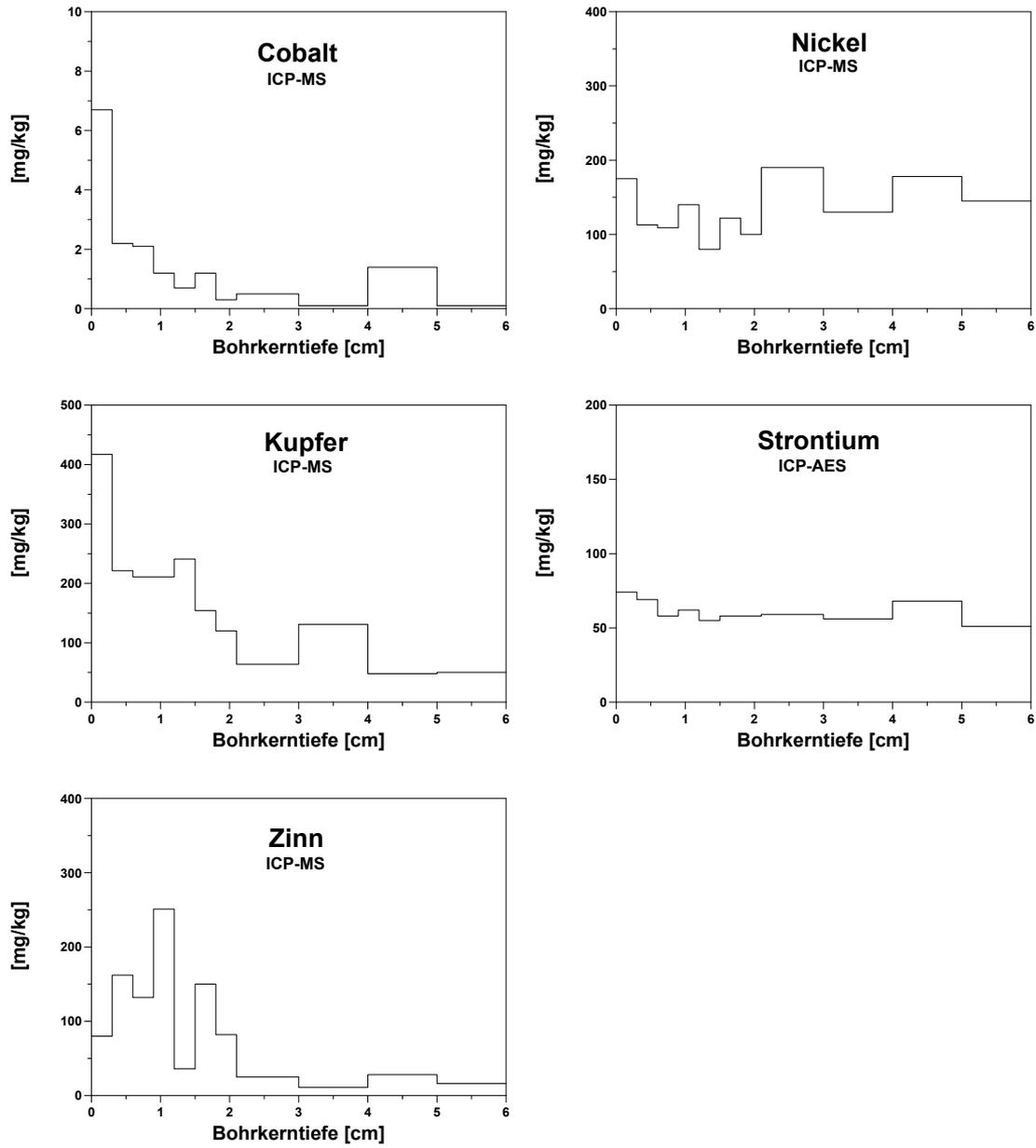


Abb. A11: Fortsetzung

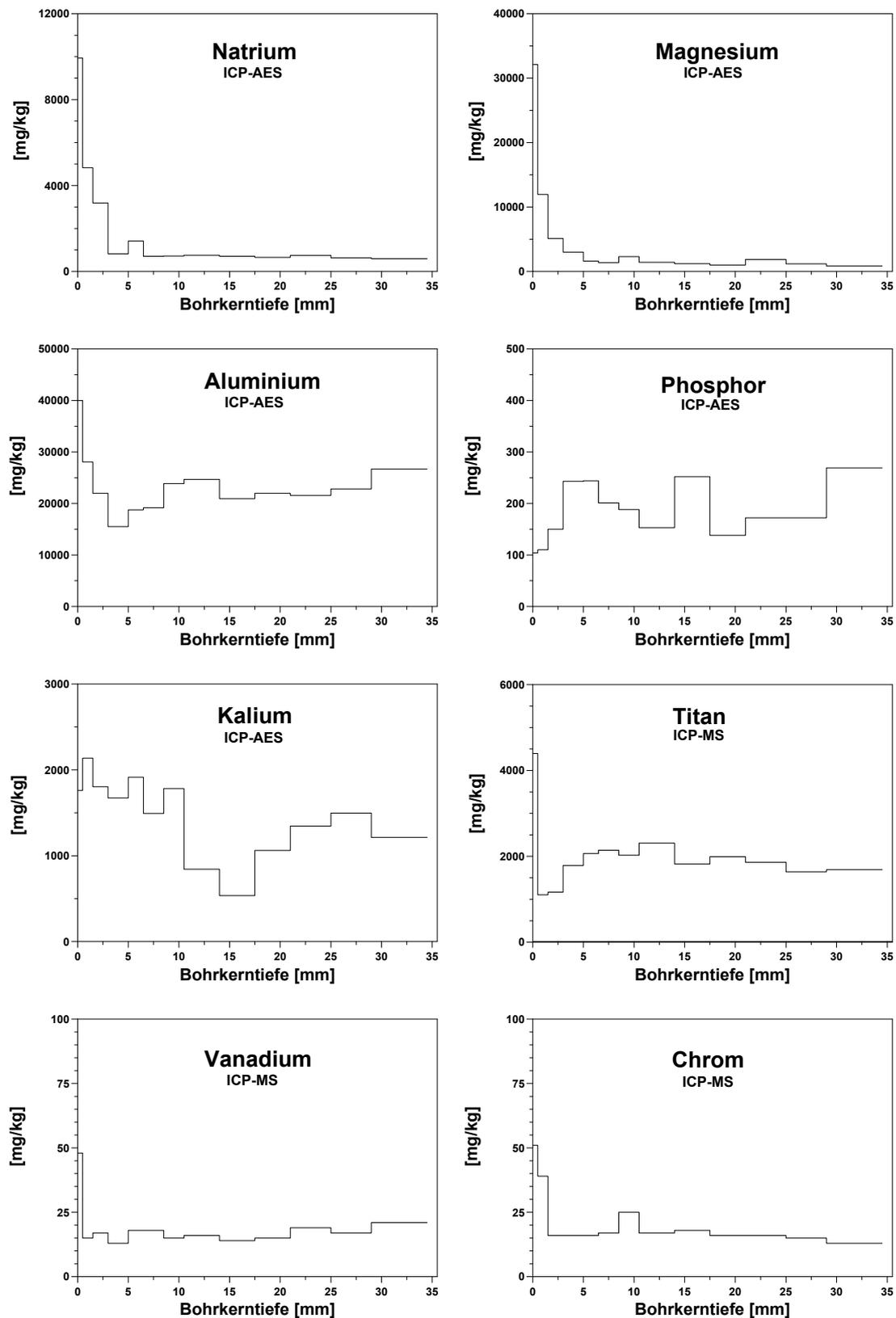


Abb. A12: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation von Obernkirchener Sandstein ermittelte Tiefenprofile für die Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, und Sr.

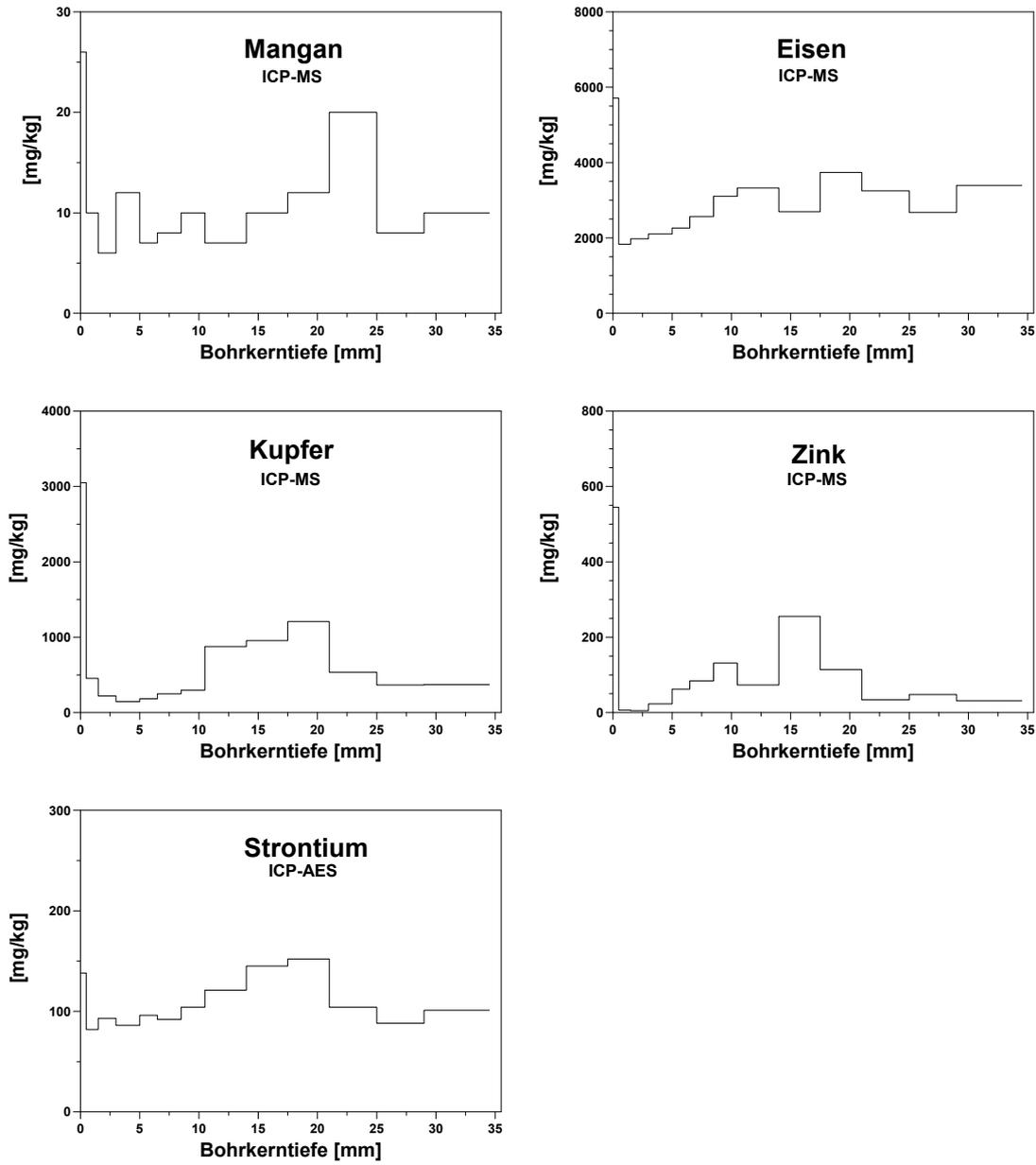


Abb. A12: Fortsetzung

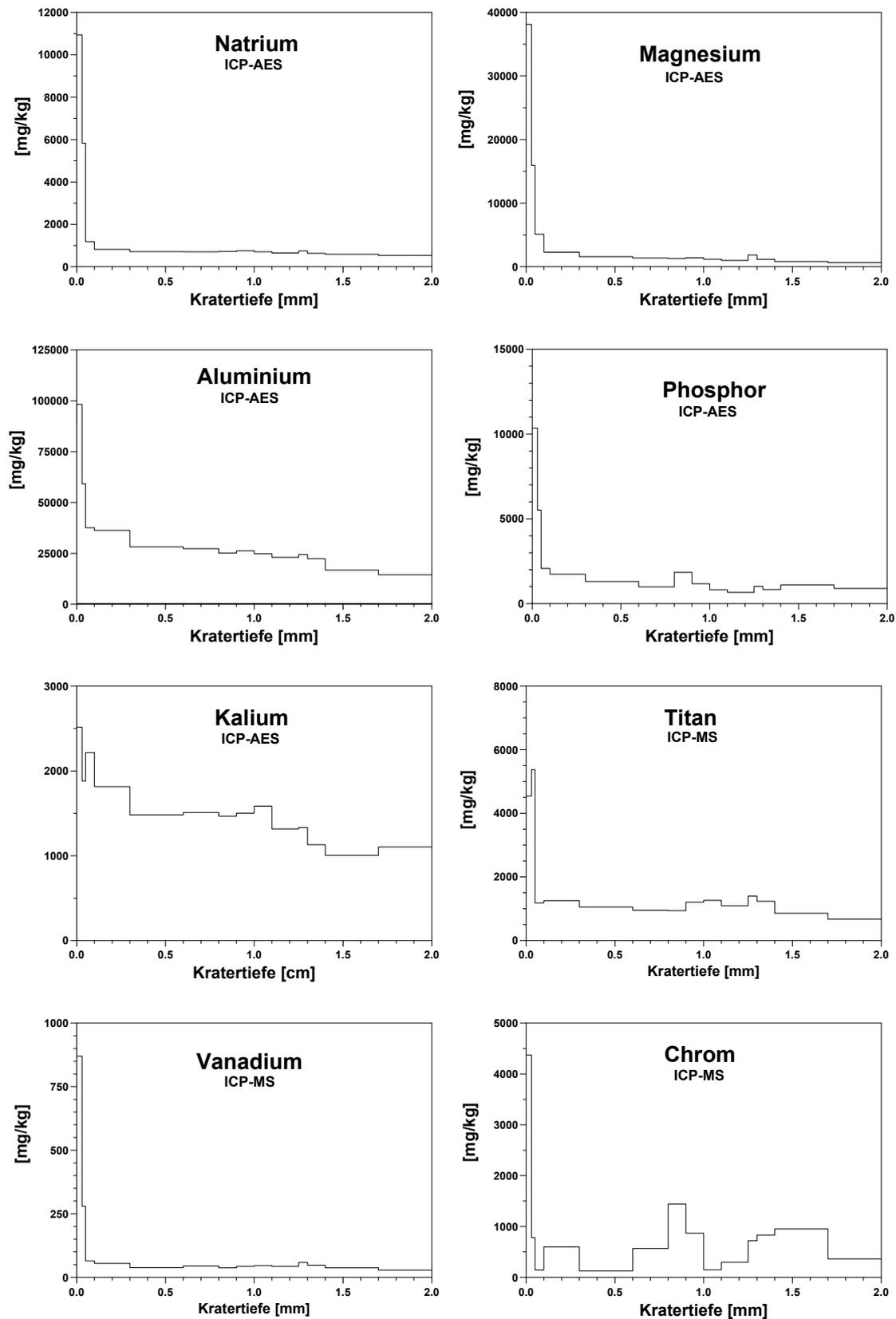


Abb. A13: Mit LA-ICP-Methoden nach Direktablation der Bohrkernoberfläche von Obernkirchener Sandstein ermittelte Tiefenprofile der Elemente Na, Mg, Al, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn und Pb.

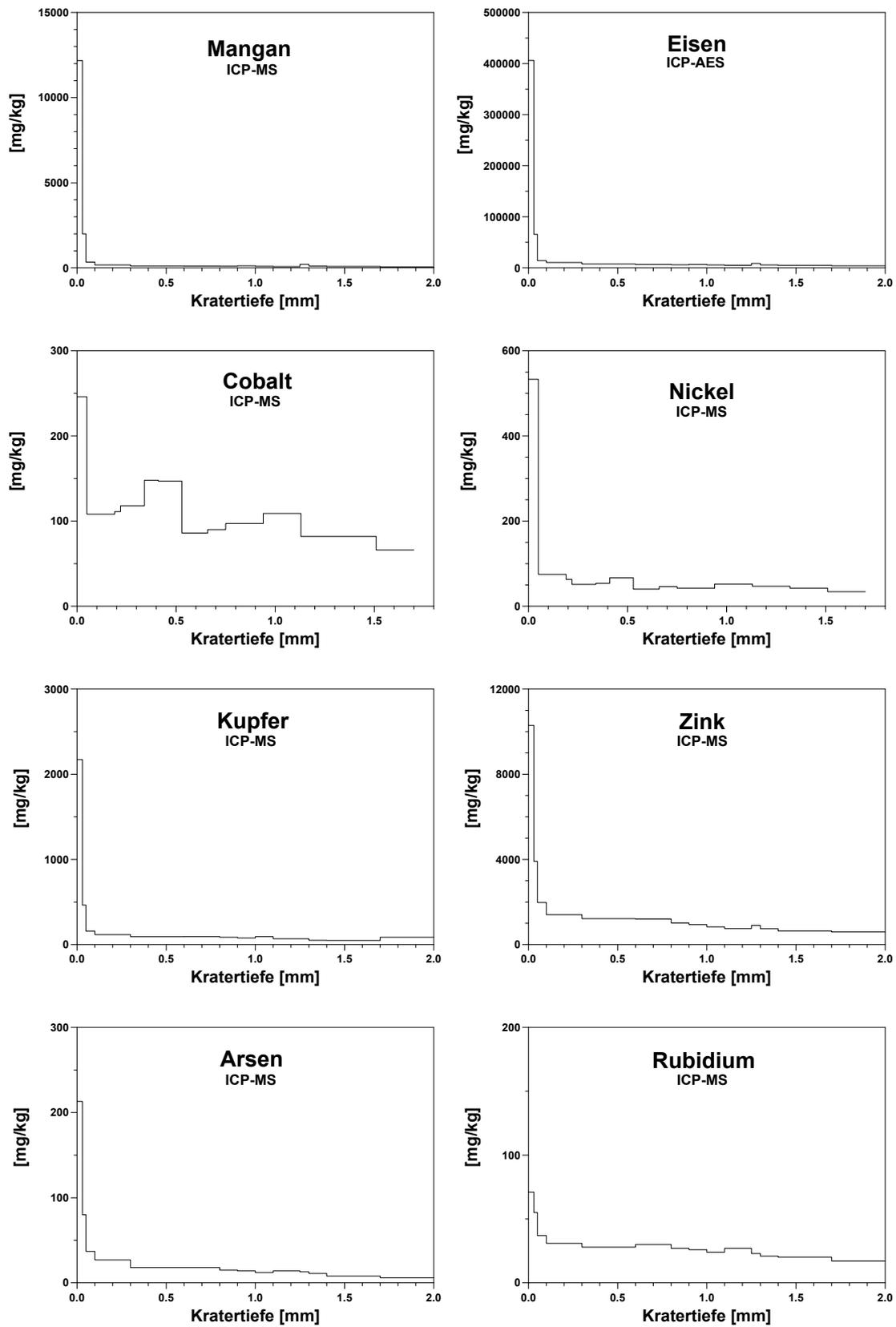


Abb. A13: Fortsetzung

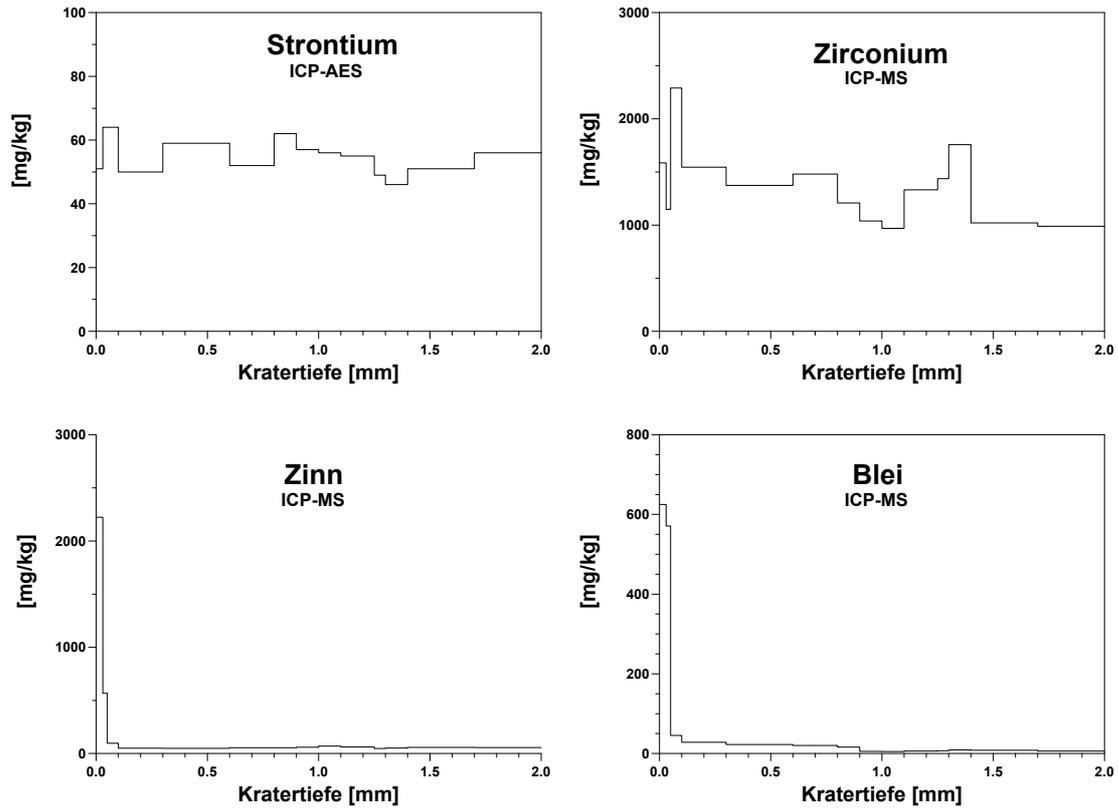


Abb. A13: Fortsetzung

Bereits erschienen:

- Bd. 1 - 3 Dannecker, W.; Düwel, U. (1986):** Schadstoffbilanzierung an Müllverbrennungsanlagen mit Abgasreinigungen, 693 Seiten.
- Bd. 4 Sperling, M. (1986):** Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 235 Seiten.
- Bd. 5 Meyberg, F.-B. (1986):** Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 6 Thalmann, B. (1987):** Untersuchungen zur Verbesserung der Emissionsmeßtechnik von Gasen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 177 Seiten.
- Bd. 7 Dannecker, W.; Berger, K.; Steimle, K.; Thalmann, B. (1988):** Abscheidung von PCDD, PCDF, PAH sowie von ökotoxischen Elementen und Verbindungen aus Reingasen von Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe aktivierter Kokse, 238 Seiten.
- Bd. 8 Dannecker, W.; Au, M.; Stechmann, H. (1988):** Bilanzierung des Eintrags von Schadelementen aus der Luft und durch den Kraftfahrzeugverkehr über die Straßen in das Sielsystem von Hamburg, 184 Seiten.
- Bd. 9 Berger, K. (1990):** Untersuchungen zur Probenahme von ökotoxischen Metallen und Halbmetallen aus Rauchgasen unter besonderer Berücksichtigung des filtergängigen Anteils, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 193 Seiten.
- Bd. 10 Bochert, U.-K. (1991):** Echtzeit-Elementanalytik von Aerosolen mittels ICP-angeregter Atomemissionsspektrometrie und ihre Anwendung auf arbeitsschutzrelevante Stäube und Rauche, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 132 Seiten.
- Bd. 11 Steiger, M. (1991):** Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 249 Seiten.
- Bd. 12 Schwikowski-Gigar, M. (1991):** Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen - in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 138 Seiten.
- Bd. 13 Stoffregen, J. (1991):** Charakterisierung der Immissionssituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 14 Schröder, B. (1991):** Organische Spurenstoffe in Immissionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 161 Seiten.

- Bd. 15** **Kriews, M. (1992):** Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 236 Seiten.
- Bd. 16** **Mangels, H. (1992):** Konzeption, Aufbau und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 186 Seiten.
- Bd. 17** **Schulz, M. (1993):** Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 18** **Krause, P. (1993):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser ICP-MS in der Umweltanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 157 Seiten.
- Bd. 19** **Hamester, M. (1993):** Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 128 Seiten.
- Bd. 20** **Stechmann, H. (1993):** Charakterisierung kraftfahrzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 191 Seiten.
- Bd. 21** **Selke, K. (1994):** Untersuchung des atmosphärischen Eintrages organischer Spurenstoffe in die Nordsee am Beispiel polychlorierter Biphenyle und Hexachlorcyclohexane, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 150 Seiten.
- Bd. 22** **Wittenburg, C. (1994):** Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 137 Seiten.
- Bd. 23** **Schmolke, S. (1994):** Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 134 Seiten.
- Bd. 24** **Neumann, H.-H. (1994):** Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 263 Seiten.
- Bd. 25** **Ulrich, A. (1994):** Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 253 Seiten.
- Bd. 26** **Waßmann, A. (1995):** Charakterisierung der organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten im urbanen Aerosol sowie in Gesteins- und Krustenproben von Kulturbauten, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 144 Seiten.
- Bd. 27** **Schmidt, D. (1995):** Untersuchungen zu einer weitergehenden Rauchgasreinigung mit Braunkohlen-Aktivkoksen an Abfallverbrennungsanlagen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 151 Seiten.

- Bd. 28** **Grodten, T. (1995):** Minderung monoaromatischer und chloriert monoaromatischer Kohlenwasserstoffemissionen an Abfallverbrennungsanlagen durch Einsatz der Aktivkokstechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 149 Seiten.
- Bd. 29** **Behlen, A. (1996):** Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 207 Seiten.
- Bd. 30** **Bredthauer, U. (1996):** Einsatz der Fließinjektionsanalyse in Verbindung mit der GFAAS zur Schwermetallbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich in umweltrelevanten Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 198 Seiten.
- Bd. 31** **Rebers, A. (1997):** Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdeposition, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 209 Seiten.
- Bd. 32** **Kerl, W. (1998):** Ultraspuren- und Isotopenanalyse langlebiger Radionuklide mittels doppelfokussierender Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 122 Seiten.
- Bd. 33** **Richter, U. (1998):** Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS in der Umwelttechnik, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 126 Seiten.
- Bd. 34** **Haupt, O. (1999):** Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 237 Seiten.
- Bd. 35** **Dannecker, W., Haupt, O. (1999):** Entwicklung eines Direktanalysensystems für Stäube auf Filtern, *Abschlußbericht über FE-Vorhaben Nr.01 VQ 9512 des BMBF*, 123 Seiten.
- Bd. 36** **Giehring, S. (1999):** Aufbau und Einsatz eines Formaldehyd-Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung von Immissionskonzentrationen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 167 Seiten.
- Bd. 37** **Plate, E. (2000):** Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole - insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen - in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 215 Seiten.
- Bd. 38** **Gerwig, H. (2000):** Austausch und Transport luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 148 Seiten.
- Bd. 39** **Zeunert, A. (2000):** Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie - Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsyste, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.
- Bd. 40** **Wiese, U. (2000):** Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben und anderen Absorberoberflächen, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 129 Seiten.

- Bd. 41** Schäfer, C. (1999): Untersuchungen der Elementgehalte luftgetragener Stäube mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 123 Seiten.
- Bd. 42** Röhl, A. (2000): Vorkommen und Entstehung von Dicarbonsäuren in troposphärischen Aerosolen unterschiedlicher Prägung, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 131 Seiten.
- Bd. 43** Klaue, B. (2001): Charakterisierung und Quantifizierung kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen unter besonderer Berücksichtigung der Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 276 Seiten.
- Bd. 44** Beyer, R. (2001): Charakterisierung von binären und ternären Elektrolytsystemen mit Anionen organischer Säuren - Wasseraktivitätsmessungen und thermodynamische Modellierung, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 140 Seiten.
- Bd. 45** Wieberneit, N. (2001): Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 132 Seiten.
- Bd. 46** Harmel, R. (2001): Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Untersuchung kleiner Substanzmengen staubförmiger Proben, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 149 Seiten.
- Bd. 47** Tamm, S. (2002): Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Variabilität reaktiver Stickstoffverbindungen im marinen Aerosol küstenferner Gebiete der Nordsee, *Diss. Fachbereich Chemie der Universität Hamburg*, 178 Seiten.