

## 7 Zusammenfassung

Zu den Aufgaben der Gesteinsanalytik gehört die Untersuchung oberflächennaher Schichten mit geringen Dicken. Die vorliegende Arbeit untersucht die Eignung der LASER-ICP-MS zur direkten Elementbestimmung in solchen Schichten.

Als Probenmaterial standen zur Verfügung:

- vier verschiedene Sandsteine (Sander-Schilf-Sandstein, Obernkirchner-Sandstein, Regensburger-Grün-Sandstein, Gotland-Sandstein), aus denen Aufschluslösungen, Pellets und gesägte Probequader hergestellt wurden.
- schwarze Schichten auf einem Gesteinsbruchstück vom Leineschloss Hannover (H 94b) und auf einem Terracottastein, die in unbehandelter Form untersucht wurden.
- zwei antike Keramikscherben mit Bleiglasuren sowie sechs abgetragene Glasuren von unterschiedlichen Scherben, aus denen Aufschluslösungen und abgetragene Schichten hergestellt wurden.
- zwei heterogene Kunstmarmorproben (KHH 6, 16) mit unterschiedlichen Farbbereichen, aus denen Aufschluslösungen (Probe KHH16) und Dünnschliffe hergestellt wurden und die auch in unbehandelter Form vermessen wurden.
- Standardreferenzmaterialien NBS 2704 und BCR 142, aus denen Aufschluslösungen und Pellets hergestellt wurden.
- Komponenten zur Herstellung von Pelletstandards für die Messung schwarzer Schichten (Gips, Lehm, Ruß, Standardreferenzmaterialien NBS 1632a und NBS 1633a), aus denen Aufschluslösungen und nach Vermischung Pellets hergestellt wurden.

Folgende Untersuchungsmethoden für diese Proben kamen zur Anwendung:

- nasschemischer Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung, zunächst für die Standardreferenzmaterialien NBS 2704 und BCR 142 zur Validierung der Methode, danach für die vier Sandsteine.
- nasschemischer Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung für die fünf Komponenten zur Herstellung von Pelletstandards, für die Keramikscherben und für die drei Kunstmarmorproben.
- Röntgenfluoreszenzanalyse der Sandsteinpellets.

- LASER-ICP-MS-Messungen von unbehandelten Sandsteinen, Sandstein-Pellets, Mischpellets aus Referenzmaterialien für schwarze Schichten, schwarze Schichten der oben genannten Bruchstücke, Keramikscherben mit Bleiglasuren, Kunstmarmorproben.

Im Rahmen dieser Messungen wurde auch die Eignung von fünf verschiedenen Filtermaterialien für die Rückhaltung von im Gasstrom mitgerissenen Partikeln des Probenmaterials untersucht. Als geeignet erwies sich Papiervlies.

- X-Ray-Camera-Aufnahmen der Dünnschliffe von Kunstmarmorproben.

Die LASER-ICP-MS ist eine Relativmethode, d.h. sie benötigt für eine quantitative Elementbestimmung Bezugswerte, die mit anderen Methoden gewonnen werden müssen. Diesem Zweck dienten der nasschemische Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung und die Röntgenfluoreszenzanalyse.

Als mögliche Schnellanalyse zur qualitativen bzw. halbquantitative Ermittlung der Elementzusammensetzung könnte die LASER-ICP-MS zur Vorbereitung von Messungen mit der X-Ray-Camera dienen, mit welcher jeweils nur ein einzelnes Element angeregt werden kann. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden auch einige Messungen mit der X-Ray-Camera durchgeführt.

Die Messungen lieferten folgende Ergebnisse:

Korrelationskoeffizienten, die aus Ergebnissen vergleichender ICP-MS-Messungen der Standardreferenzmaterialien mit deren zertifizierten Werte erhalten wurden, bestätigten Richtigkeit und Präzision der ICP-MS-Methode.

Gleiches gilt für die Korrelation zwischen ICP-MS- und RFA-Messungen an Sandsteinen.

Für die quantitative Bestimmung mit der LASER-ICP-MS wurden die Werte von ICP-MS und RFA an Sandsteinen zur Kalibrierung herangezogen. Diese erfolgte einmal mit gesägten Quadern und einmal mit gepressten Pellets der pulverisierten Gesteinsproben. In beiden Fällen ergab die Dreipunktkalibrierung Korrelationskoeffizienten, welche Richtigkeit und Präzision der LASER-ICP-MS bestätigten. Die mit Hilfe der Gesteinsquader erhaltenen Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,9940 und 0,9995 lagen näher am Idealwert von 1 als die mit den Pellets erhaltenen Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,9460 und 0,9902. Pellet-Standards können mit beliebigen Elementzusammensetzungen hergestellt werden. Diese Möglichkeit kann im Falle stark variierender Elementgehalte die Einbuße an Messgenauigkeit gegenüber unbehandelten Quadern rechtfertigen.

Für die direkte Untersuchung schwarzer Schichten steht wegen der geringen Schichtdicke außer der LASER-ICP-MS kein geeignetes Alternativverfahren zur Verfügung. Die Validierung anhand von Pellet-Standards aus Referenzsubstanzen ergab je nach Element Korrelationskoeffizienten zwischen 0,6163 und 0,9917.

Am Beispiel von Bleiglasuren wurde mit der LASER-ICP-MS das Isotopenverhältnis  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  bestimmt und mit den Werten der nasschemischen Aufschlussweise und der ICP-MS-Messungen verglichen. Die höhere Standardabweichung der Einzelmessungen bei der LASER-ICP-MS-Methode lässt auf Störungen schließen, die möglicherweise auf dem thermischen Energieeintrag des Lasers in die Probe beruhen.

An den Kunstmarmorproben wurde die laterale Elementverteilung in den unterschiedlichen Farbbereichen mit der LASER-ICP-MS-Methode gemessen. So wurden Elementgehalte halbquantitativ ermittelt, anhand derer anschließend eine Auswahl von Einzelementen für die anschließende Untersuchung mit der X-Ray-Camera getroffen werden konnte.

Die Messungen mit der X-Ray-Camera bestätigten qualitativ die Ergebnisse der LASER-ICP-MS.

## Summary

An important part of the analysis of minerals is the investigation of thin layers closed to the surface. This paper investigates the question whether LASER-ICP-MS is useful for the direct evaluation of elements in such layers.

The following samples were used for the investigation:

- four different sandstones
- black layers on two different minerals
- two antique potsherds with plumb enamel as well as six other enamels from different potsherds
- two samples of heterogeneous artificial marble
- standard reference materials NBS 2704 and BCR 142
- various components for the preparation of pellets

The equipment for the investigations consisted of:

- ICP-MS of chemically disintegrated samples as well as RFA, of pellets, both for comparative purposes
- LASER-ICP-MS of the untreated majority of the samples
- X-Ray-Camera for the heterogeneous samples

The main results where as follows:

A comparison of correlation coefficients resulting from ICP-MS tests and the certified values of the standard reference materials confirm the exactness and precision of the ICP-MS method. The same applies to the correlation between ICP-MS and RFA of the sandstone samples. The analytical values of the latter were used for the calibration of LASER-ICP-MS. The comparison of various correlation coefficients allowed the conclusion that pellets, which can be prepared from any elements, are useful as standards in spite of certain drawbacks in accuracy.

LASER-ICP-MS is the only suitable method for the direct investigation of black layers due to their small thickness.

The plumb enamels were used as samples for the measurement of the isotope ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  both with LASER-ICP-MS and ICP-MS. The higher standard deviation with LASER-ICP-MS can be explained with the high thermal energy applied to the samples.

LASER-ICP-MS allowed a semi-quantitative screening of the elements of artificial marble, which enabled the selection of elements for the subsequent X-Ray-Camera investigation, which qualitatively confirmed the results of LASER-ICP-MS.