



Quantitative Mikrobereichsanalytik in den Geowissenschaften –
Die neue Elektronenstrahl-Mikrosonde am Geochemischen Institut

GEOLOGISCHE ARCHIVE UNTER DEM ELEKTRONENSTRAHL

von Andreas Kronz und Ulrich Bielert

Am 10. Juni 1998 wurde die neue Elektronenstrahl-Mikrosonde des Geochemischen Institutes feierlich eingeweiht. Ermöglicht wurde diese Anschaffung mit einem finanziellen Gesamtvolumen von 1,8 Mio DM maßgeblich durch die Einrichtung des Sonderforschungsbereiches 468: „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“ und durch die Unterstützung der Volkswagen-Stiftung.

Das Wissen um die Entstehung der Erde sowie um die Prozesse, die unsere Umwelt beeinflussen, hat innerhalb der letzten Jahrzehnte eine Wandlung erfahren. Genauso hat sich das Arbeitsfeld der Geowissenschaftler verändert. Neben der klassischen „Naturbeobachtung“ nimmt die geochemische Analytik an Bedeutung zu. Geowissenschaftler arbeiten heute mit modernsten analytischen Verfahren, um immer kleinere Konzentrationen von Stoffen in immer kleineren räumlichen Dimensionen messen zu können. Das Verständnis für die unsere Umwelt gestaltenden Mechanismen und besonders auch das Erfassen ihrer zeitlichen Dimensionen ist ein Hauptanliegen aktueller geowissenschaftlicher Forschung.

Unsere belebte wie auch unbelebte Umwelt wird oft von zeitlich variierenden Periodizitäten geprägt. Diese können beispielsweise Tages- oder Jahresrhythmen oder Klimawechsel über große geologische Zeiträume sein. Wechselwirkungen können sich sowohl in großen räumlichen Dimensionen bemerkbar machen, wie der Entstehung von Gebirgen und Ozeanen, als auch kleinräumig, beim Wachstum von Kristallen, Organismen oder chemischen Ablagerungen verschiedenster Art.

Die Rekonstruktion zyklischer Wechselwirkungen in diesen geologischen Archiven, egal ob sie nun heute ablaufen (rezent sind) oder sich vor Millionen Jahren abgespielt haben, steht im Mittelpunkt geowissenschaftlichen Interesses. Geologische Wechselwirkungen zeigen sich oft nur im Bereich von wenigen tausendstel Millimetern, und chemische Variationen äußern sich manchmal nur im Spurenelementbereich.

ELEKTRONENSTRAHL-MIKROSONDEN

Will man die stoffliche Variation von Festkörpern mit möglichst hoher räumlicher Auflösung erfassen, sie aber auch

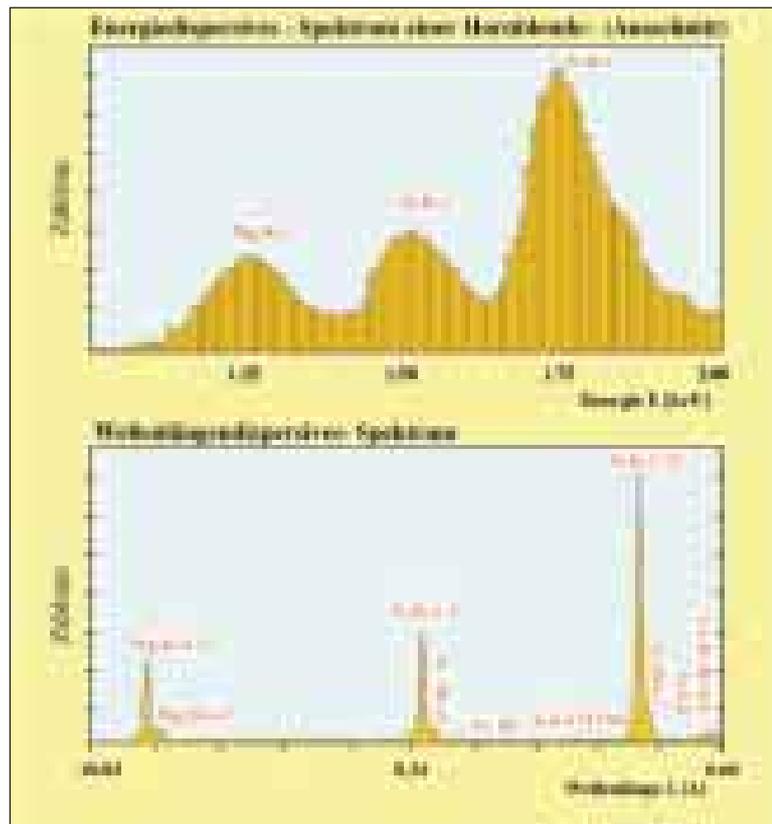
gleichzeitig einer exakten quantitativen chemischen Analyse unterziehen, so ist die Elektronenstrahl-Mikrosonde derzeit für anorganische Substanzen das geeignetste Gerät. Elektronen werden dabei in einem Hochspannungsfeld von wenigen hundert bis zu einigen zehntausend Volt (200 bis 40000 Volt) beschleunigt und über ein elektromagnetisches Linsensystem zu einem feinen Strahl fokussiert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf einen Festkörper treten eine Vielzahl von Wechselwirkungen auf. Es kommt neben der Rückstreuung der Elektronen auch zu Ionisationsprozessen, das heißt Bildung sekundärer Elektronen und, damit verbunden, zur Emission von Röntgenstrahlung. Die Wellenlängen der emittierten Strahlung sind zum Teil elementspezifisch. Die Intensität der jeweiligen Röntgenstrahlung ist ein Maß für die Konzentration des ent-



Die Elektronenstrahl-Mikrosonde im Geochemischen Institut.

sprechenden chemischen Elementes in der Probe.

Bezüglich des elektronenoptischen Systems unterscheiden sich die modernen Mikrosonden kaum von herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopen. Durch zeilenweises Abrastern der Probe können sowohl Morphologie als auch die qualitative stoffliche Variation auf kleinstem Raum mit einer Auflösung von wenigen Nanometern (1 nm =



Vergleich eines energiedispersiven Röntgenspektrums eines Amphibols (häufiges silikatisches Mineral in Gesteinen) mit einem hochauflösenden wellenlängendispersiven Spektrum. Deutlich erkennbar ist die scharfe Trennung der Magnesium-, Aluminium- und Siliziumlinien durch das wellenlängendispersive Spektrometer.

0,000000001 m) dargestellt werden. Zur Mikrosonde wird ein solches Gerät durch wellenlängendispersive Röntgenspektrometer, welche die emittierte Röntgenstrahlung mit hoher energetischer Auflösung zu detektieren vermögen. Dabei bedient man sich des Prinzips der Beugung, indem die Röntgenstrahlung der zu untersuchenden elementspezifischen Wellenlänge an einem speziellen Analysator-Kristall in einem bestimmten Winkel in einen Detektor gebeugt wird. Kristallspektrometer sind aufwendige und teure Zusätze, ihre mechanisch bewegten Teile müssen mit hoher Präzision und sehr reproduzierbar eingestellt werden. Gegenüber energiedispersiven Röntgendetektoren besitzen sie eine etwa zehnmal so hohe energetische Auflösung und Nachweisempfindlichkeit. Dieser hohe technische Aufwand ist erforderlich, um auch Elemente in niedrigen Konzentrationen sicher und ohne Störungen (Element-Interferenzen) mit gewünschter hoher Auflösung bestimmen zu können.

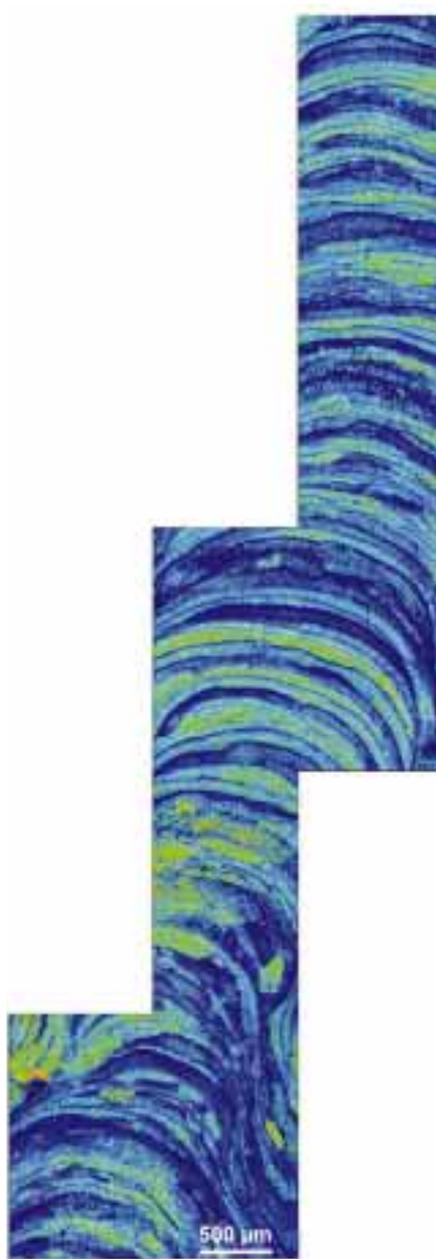
Die neue Elektronenstrahl-Mikrosonde am Geochemischen Institut ist mit fünf wellenlängendispersiven Spektrometern neben einem energiedispersiven System ausgestattet. Dies erlaubt es uns, Röntgensignale mehrerer Elemente simultan zu erfassen. In geologischen Proben ist dies von großer Wichtigkeit, da sie gegenüber künstlich hergestellten Materialien oftmals eine Vielzahl chemischer Elemente beinhalten. Ausgestattet mit insgesamt 14 Analysatorkristallen können so von Beryllium bis Uran fast alle Elemente des chemischen Periodensystems analysiert werden.

Ein wesentliches Merkmal der Mikrosondenanalytik ist die quantitative chemische Mikrobereichsanalyse. Das heißt: Nicht nur die Art des chemischen Elements, sondern auch sein Gehalt (in Gewichtsprozent) wird in einem Bereich von etwa dreitausendstel Millimeter (3 μm) analysiert. Dies wird jedoch erst möglich, wenn die komplexen Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit der Probe durch computergestützte Korrekturverfahren berechnet werden. Kalibriert wird dabei die Analytik, indem Standards, sowohl natürliche als auch künstlich hergestellte Festkörper, mit bekannter Zusammensetzung analysiert werden.

Soviel zu den technischen Voraussetzungen, doch zurück zu den periodischen Abläufen im geologischen Milieu.

ALGEN AUS DEM GOLF VON KALIFORNIEN

Organismen reagieren oft sehr empfindlich auf Einflüsse ihrer Umwelt. Zyklische Veränderungen im aquatischen Milieu sind beispielsweise der Wechsel des Salz- oder Nährstoffgehaltes sowie der Wassertemperatur. Kalkausscheidende Meeresorganismen, wie die in einem



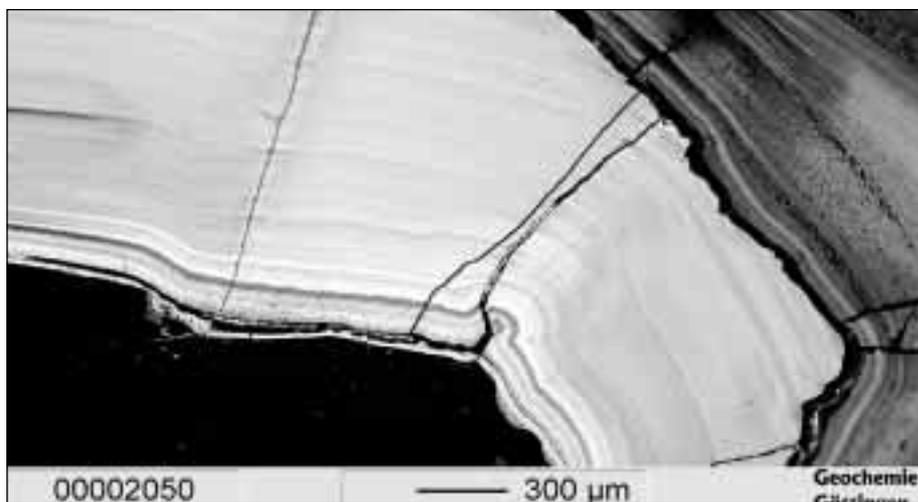
Verteilungsbild von Magnesium in einem Rhodolith aus dem Golf von Kalifornien

Projekt in Zusammenarbeit mit der Universität Stanford (Halfar et al. in Vorb.) untersuchten Rotalgen (Rhodolithe) der Gattung „Lithothamnium“, zeigen dabei eine ausgeprägte jährliche Rhythmik im Magnesiumgehalt. Der Wechsel des Calcium-Magnesium-Verhältnisses ist ein direktes Maß für die umgebende Wassertemperatur. Den Rotalgen kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, weil sie auch in kälteren Meeresregionen leben können, wo vergleichbare Klimaanzeiger wie die auf warmes Wasser angewiesenen Korallen fehlen.

Ziel dieses Projektes ist es, mit der Kenntnis der chemischen Variation der Algen als Reaktion auf den Wechsel bekannter Wassertemperaturen über fossile Algen auf das Klima in früheren Erdzeitaltern zu schließen. Die untersuchten Rhodolithe besitzen Wachstumsraten von etwa 0,25 bis 0,4 mm pro Jahr. Diese Größenordnung läßt auch noch regelmäßige Unterzyklen erkennen, deren Entstehung bislang noch nicht geklärt ist.

HÖHLENPERLEN

Höhlen sind die klassischen Archive für Umweltveränderungen. Vorgänge, die auf der Erdoberfläche relativ spektakulär ablaufen, wie etwa der jahreszeitliche Wechsel sind an solchen Orten nur noch gedämpft wahrnehmbar. Aufgrund dieser Dämpfung laufen in Höhlen manche Vorgänge ungestörter und kontinuierlicher ab. Jeder kennt die Bildung von sogenannten Tropfsteinen in Form von Stalaktiten und Stalagmiten. Eine Sonderform solcher Wachstumsvorgänge ist die Bildung von „Höhlenperlen“: Stetes Tropfwasser bewegt ein Partikel und scheidet dabei gelöste Substanz auf seiner Oberfläche ab. Neben Kalk kann dieses Fällungsprodukt auch aus Mangan-, Eisen-, verschiedenen Kupfer- oder Zinkverbindungen bestehen. Schwankungen in der Jahresrhythmik erzeugen



Wachstumsschichten von Zinkkarbonat einer „Höhlenperle“. Es lassen sich Schichten von nur wenigen tausendstel Millimeter (μm) unterscheiden. Links unten das umwachsene Gesteinspartikel (Rückstreuungsbild).

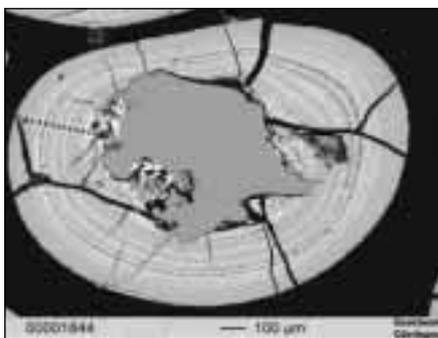
ein Ringmuster, das den Jahresringen von Bäumen sehr ähnelt.

GÖTTINGER TRINKWASSER

Ähnlich wie die Höhlenperlen zeigen auch Ausscheidungskrusten in Leitungsrohren und in Wasserwerken einen periodischen Aufbau. Ein schönes Beispiel sind hier die Krusten auf den Sandkörnern der Filter des Sösewasserwerks, auf denen Mangan aus dem Wasser ausgeschieden wird. Mit einigem Glück finden sich solche Mangankrusten, die seit der Inbetriebnahme des Wasserwerks (1934) ungestört wachsen konnten. Hier wurde also die Beschaffenheit des Wassers und das Wasserwerks-Management in einer Art chemischem Kalender lückenlos festgehalten.

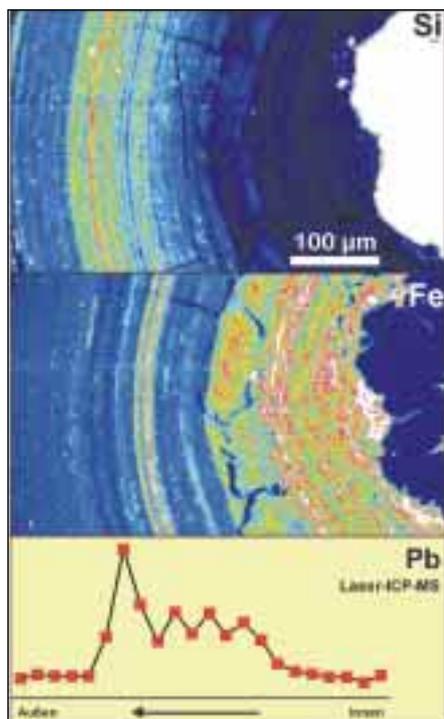
Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde kann man nun die Informationen in diesem Kalender wieder entziffern. Unterschiedliche Methoden der Trinkwasseraufbereitung, Hochwasserereignisse und besonders niedrige Wasserstände in den Talsperren lassen sich den einzelnen Schichtfolgen zeitlich zuordnen. Zusammen mit den Daten der Harzwasserwerke über die chemische Zusammensetzung des Wassers, den Bedingungen in der Talsperre und der Art der Wasseraufbereitung entsteht so ein wertvolles Archiv, das sich zur Rekonstruktion der Wasserqualität nutzen läßt.

Ergänzen lassen sich diese Beobachtungen mit Spurenelementmessungen des Laser-Massenspektrometers. So ist es möglich, auch die langfristigen Entwicklungen von umweltrelevanten Spurenele-



Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Filtersandkornes mit ca. 0,4 mm Mangankruste

menten wie beispielsweise Blei nachzuvollziehen. Es ist der langsame Anstieg der Bleibelastung in der Nachkriegszeit bis zu einem Maximum zu beobachten.



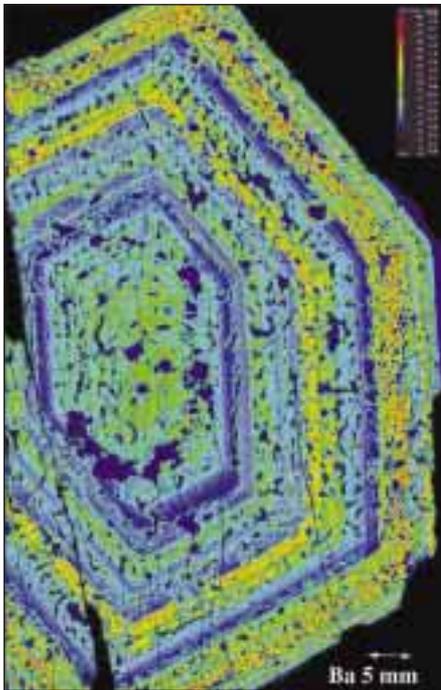
Mangankruste auf einem Filtersandkorn der Trinkwasseraufbereitung: Elementverteilung von Silizium und Eisen (Mikrosonde) und zeitliche Entwicklung der Bleikonzentration (Laser-Massenspektrometer).

Die drastische Reduzierung geht auf die Einführung des bleifreien Benzins Anfang der achtziger Jahre zurück.

IM INNEREN VON VULKANEN

Vulkane und Erdbeben zeugen auf spektakuläre Weise von der anhaltenden inneren Dynamik unserer Erde. Vulkanismus zu erforschen ist nicht nur zum Verständnis des früheren klimatischen und geologischen Geschehens auf unserer Erde notwendig, sondern ist auch eine Notwendigkeit in der aktuellen Katastrophenvorhersage.

Die Bildung von Gesteinsschmelzen unterliegt einem komplexen Wechselspiel zwischen Druck, Temperatur und der Gesteinschemie. Unter bestimmten Bedingungen werden feste Gesteine im



Bariumverteilung eines Kristalls (Feldspat) des Taapaca-Vulkans in Nord-Chile.

Erdinneren in Tiefen von 30-90 Kilometern instabil und schmelzen teilweise auf. Ob diese Schmelzen es schaffen, nach oben zur Erdoberfläche emporzudringen, hängt wiederum von zahlreichen Parametern, zum Beispiel der Zähigkeit und dem Gasgehalt ab. Auch bestimmt die Zusammensetzung der Schmelze, ob

dieser Vulkanismus zu relativ ruhigen Lavaeruptionen führt, wie z.B. auf Hawaii, oder zu spektakulären Explosionen wie beim Ausbruch des Mount St. Helens in den USA am 18. Mai 1980.

Verweilt eine Schmelze als Magma vorher in einer sogenannten Magmenkammer, so bilden sich dort bei der langsamen Abkühlung bereits Kristalle, die nach der Eruption in dem Lavagestein beobachtet werden können. Um nun die Vorgänge vor einem Ausbruch rekonstruieren zu können, hilft die Mikrosonden-Untersuchung dieser millimeter- bis zentimetergroßen Kristalle. Wachstum, Wiederauflösung (Resorption) oder andere chemische Veränderungen (z.B. Diffusion) werden durch den Wechsel von Parametern wie Temperatur, Druck und Gasgehalt bestimmt. Auch läßt sich das erneute „Wiederauffüllen“ der Magmakammer an den bereits gebildeten Kristallen ablesen. Der wachsende Kristall kann Teile der umgebenden Schmelze in Form kleiner Einschlüsse speichern. Ihre Analyse gibt Hinweise auf Zusammensetzung und Gasgehalt der einstigen Schmelzen geben.

Diese Prozesse können exemplarisch an einem ungewöhnlich großen Feldspat-Kristall des Taapaca-Vulkans (Nord-Chile) nachvollzogen werden, der vor ca. 33 000 Jahren eruptiert wurde. Man erkennt deutlich den rhythmisch-zonaren Aufbau, der wiederholte Magmenschübe vor der Eruption über einen Zeitraum

von einigen tausend Jahren belegt. Später veränderten sich die Bedingungen derart, daß der Kristall instabil wurde und sich wieder auflöste. Als Folge entstand die löchrige Struktur des Kristalls. Im äußersten Rand wurden erhöhte Natrium-Gehalte gemessen und die Bariumkonzentration wird engständig. Dies ist zurückzuführen auf die späte Kristallisation während Aufstieg und Eruption.

Diese Beispiele belegen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der neuen Mikrosonde auf allen Gebieten der Geowissenschaften. Entscheidend sind die besonders gute apparative Ausstattung unserer Mikrosonde, die gezielte Wahl der Untersuchungsobjekte und die Kombination mit anderen Analysemethoden. Dabei erlaubt die hohe räumliche Auflösung der Mikrosondenanalyse eine gute zeitliche Einordnung der abgelaufenen Prozesse: langfristige Klimaveränderungen, Schwankungen der Wasserzusammensetzung als Folge von Umweltveränderungen und magmatische Vorgänge im Innern von Vulkanen. Darüber hinaus gibt es noch viele weitere Möglichkeiten der Anwendung. So werden die Bedingungen der Gebirgsbildung aus der Zusammensetzung von Mineralen bestimmt, die Bildung von Erzen untersucht und die Korrosion und Bruchverformung von Gesteinen und Werkstoffen analysiert.



Andreas Kronz (rechts) studierte von 1986 bis 1992 in Mainz Mineralogie. Seit 1990 arbeitet er mit Archäologen, Geophysikern und Geobotanikern in einem interdisziplinären Forschungsprojekt zur vor- und frühneuzeitlichen Eisentechnologie in Lahn-Dill-Gebiet. Seine Promotion vertiefte die Forschungen, hauptsächlich unter Verwendung von Elektronenstrahl-Mikrosondentechniken, an historischen Schlacken zur Rekonstruktion von Schmelzprozessen. Mit der Gründung des Sonderforschungsbereiches 468 „Wechselwirkungen an Geologischen Grenzflächen“ in Göttingen wurde er 1997 zum Aufbau eines neuen Elektronenstrahl-Mikrosondenlabors am Geochemischen Institut eingestellt.

Ulrich Bielert: Mineralogiestudium in Göttingen, Diplom 1996. Die Mangankrusten aus der Trinkwasseraufbereitung entdeckte er während seiner Diplomarbeit zur Herkunft und Lösungsverhalten von Spurenelementen in Grund- und Trinkwässern. Zur Zeit promoviert er in einem Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes zur Validierung von Bodenextraktionsverfahren bezüglich von Sickerwasserprognosen.

Sagt man
Teppich

über
40 Jahre
Orientteppich-
erfahrung
sprechen für
uns

meint
man

**Große
Auswahl**
Orient-,
Nepal-,
Gabbeh-,
Berber-
Teppiche
in unserem
Gewölbekeller

WOLLEMANN GÖTTINGEN
AM WILHELMSPLATZ
TELEFON 05 51 / 48 40 68