



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut V: Sedimentäre Systeme

Die Hochtemperaturzelle HTZ
Ein neues Verfahren zur Extraktion von
Sauerstoffisotopen aus biogenen Silikaten

Andreas Lücke, Robert Moschen, Gerhard Hans Schleser

Die Hochtemperaturzelle HTZ
Ein neues Verfahren zur Extraktion von
Sauerstoffisotopen aus biogenen Silikaten

Andreas Lücke, Robert Moschen, Gerhard Hans Schleser

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4010
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut V: Sedimentäre Systeme Jül-4010

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zusammenfassung

Biogene Silikate und deren Sauerstoffisotopensignatur haben sowohl für die marine als auch für die terrestrische paläoklimatologische Forschung aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens ein sehr großes Potenzial. Bedingt durch methodische Probleme bei ihrem Aufschluss, sind die Sauerstoffisotope biogener Silikate jedoch bisher nur wenig genutzt worden. Zielsetzung war daher die Entwicklung eines neuartigen, keine Fraktionierungseffekte verursachenden Aufschlussverfahrens zur Extraktion der Sauerstoffisotope.

Das neu entwickelte Hochtemperatur-Aufschlussverfahren (HTZ) verzichtet auf die bisher übliche Fluorinierung und erlaubt einen relativ hohen Probendurchsatz. Dies wird durch die Abtrennung sauerstoffhaltiger „Verunreinigungen“ der Probe und anschließendem Aufschluss in einem Schritt erreicht. Dabei wird ein Mittelfrequenz-generator zur induktiven Aufheizung eines in eine doppelwandige Glasküvette eingebrachten Reaktionsstabes aus Glaskohlenstoff genutzt. Der Reaktionsstab ist oben mit einer Bohrung, die als Probenbehälter dient, versehen, welche ein Gemisch aus Probenmaterial und Graphitpulver aufnehmen kann. Dieser Stab ist selbst von einem dünnwandigen, oben geschlossenen Zylinder aus Glaskohlenstoff umgeben, um einen Austausch des bei der Reaktion freiwerdenden, im CO gebundenen Sauerstoffs mit dem Sauerstoff der Glasküvette zu verhindern. Nach Evakuierung der Küvette, kann das Probenmaterial aufgeschlossen werden. Der Reaktionsstab wird zur Freisetzung des Sauerstoffs aus biogenem Silikat bis auf eine Temperatur von ca. 1550°C erhitzt. Dabei reagiert Graphit mit Siliziumdioxid zu Siliziumcarbid und Kohlenstoffmonoxid (CO). Das entstandene Kohlenstoffmonoxid wird mit Hilfe flüssigen Stickstoffs unter Verwendung eines Molekularsiebes (5Å) in ein Probenröhrchen einkondensiert und später in einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (Doppeleinlasssystem) vermessen. Zur Freisetzung des Sauerstoffs aus anderen Silikaten kann die induktive Heizung bis auf Temperaturen von 2200°C erhöht werden. Die Temperatureichung erfolgte mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten Quotientenpyrometers.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen zeigen, dass biogene Silikate mit dem neuen Verfahren vollständig und ohne Fraktionierung der Sauerstoffisotope in CO-Messgas umgesetzt werden. Für biogene Silikate unterschiedlicher Herkunft sowie einen internationalen anorganischen Standard konnten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit einem maximalen Messfehler von $\pm 0,3\%$ (maximale Abweichung vom Mittelwert) reproduziert werden. Dies bedeutet im allgemeinen eine Standardabweichung von $\sigma \leq \pm 0,15\%$. Die Eichung des neuen Verfahrens mit einem internationalen Standard lieferte für Materialien, deren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit den bisherigen Verfahren publiziert vorliegen, eine sehr gute Übereinstimmung.

Damit steht ein neuartiges Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffisotopenverhältnisse biogener Silikate zur Verfügung. Es erlaubt einen wesentlich einfacheren Zugang zu deren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und eröffnet damit eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten.

Abstract

The oxygen isotopes from biogenic silicates are extremely useful with regard to research activities in marine and terrestrial palaeoclimatology. However, biogenic silicates have so far only marginally been used as climate proxies because the quantitative extraction of the stable oxygen isotopes is exceptionally difficult. The main problems arise from two aspects: firstly, a satisfactory method is missing for the quantitative liberation of the oxygen isotopes. Secondly, oxygen containing compounds or molecular groups attached to or absorbed by the silicates are difficult to separate without provoking isotope exchange reactions that alter the isotope ratio of a sample. The aim, therefore, was to develop a new method by which the oxygen isotopes can quantitatively be liberated from biogenic silicates. In addition any isotope shifts should be prevented due to isotope exchange reactions with attached molecules or molecular groups.

The newly developed technique is based on an extraction procedure using temperatures of up to 2200°C which supersedes the commonly practised fluorination with F₂ or BrF₅ in nickel tubes at 500 to 600°C. In addition it permits a relatively high throughput of samples. The disintegration of the silica material and the separation of oxygen containing molecules or molecular groups which are frequently attached to or absorbed by the silica material is reached in one step. Basically, samples of silica are introduced into a small borehole at the top of a rod made of glassy carbon. This rod is housed in a glassy carbon cylinder, closed at the top which itself is enclosed by a double-walled glass vessel made of quartz. After evacuation of the system, the glassy carbon rod is inductively heated to the temperature needed for disintegration of the particular material under investigation. If diatoms are to be analyzed which possess a non crystalline structure, a temperature of about 1550°C is adequate. At this temperature the SiO₂ will easily be decomposed, whereby the liberated oxygen is converted to CO. Presently this CO is trapped in small glass tubes which contain a molecular sieve (5Å) kept at liquid nitrogen temperature. The carbon monoxide will afterwards be measured off-line in a dual inlet isotope ratio mass spectrometer. Temperatures are controlled by using a quotient pyrometer which was calibrated by the Physikalisch-Technische Bundesanstalt which is the authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology.

Test measurements demonstrated that the oxygen isotopes of biogenic silica can quantitatively be liberated and converted to carbon monoxide. For this purpose biogenic silica of different origins with different oxygen isotope ratios were measured, including an international standard. The reproducibility in terms of $\delta^{18}\text{O}$ -values is in the order of $\sigma \leq \pm 0.15\text{‰}$ which is excellent in view of other methods currently in use.

This method introduces a new technique for the determination of the oxygen isotopes from biogenic silica. It, thus, greatly simplifies research for palaeoclimate investigations which necessitates oxygen isotopes as proxy signals.

- Inhaltsverzeichnis -

	Seite
1. Einleitung	1
2. Testmaterialien	3
3. Hochtemperaturzelle (HTZ)	3
3.1 Aufbau der HTZ	3
3.2 Ablauf des Aufschlusses	5
3.3 Testmessungen	7
3.3.1 Generatorleistung und Aufschlusstemperatur	7
3.3.2 Kondensation von Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe eines Molekularsiebs	8
3.3.3 Ermittlung der Aufschlusstemperatur für biogene Silikate	10
3.3.4 Quantitative Überführung des Sauerstoffs biogener Silikate in Kohlenstoffmonoxid	11
3.3.5 Reproduzierbarkeit und Memoryeffekte	12
3.3.6 Abtrennung wässriger Komponenten vor dem Aufschluss	16
3.3.7 Eichung des Aufschlusses in der HTZ	17
3.3.8 Abgleich mit Ergebnissen der Fluorinierungsmethode	18
3.4 $\delta^{18}\text{O}$ -Untersuchungen limnischer Diatomeen mit der HTZ	19
4. Schluss und Ausblick	20
5. Danksagung	21
6. Literatur	22

1. Einleitung

Aufgrund relativ hoher Sedimentationsraten liefern limnische Sedimente häufig gut auflösbare Zeitreihen umweltrelevanter Probensequenzen. Ihre Altersdatierung kann über die Radiokohlenstoffmethode erfolgen, jedoch erlauben Jahresschichtungen nicht selten den Aufbau von Warvenchronologien gemäß eines jahrgenauen Kalenders. Gerade in solchen, für paläoklimatische Fragestellungen äußerst interessanten Archiven sind aussagekräftige Klimaproxyparameter aus technisch-analytischen Gründen bisher vielfach nicht zu erhalten. Aufgrund der Sedimentations- und Redoxbedingungen am Seegrund sind karbonatische Minerale (Seekreiden bzw. kalzitische Makro- oder Mikrofossilien) zumeist nicht vorhanden. Damit stehen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte solcher Minerale zur Nutzung als Isotopenpaläothermometer nicht zur Verfügung (Siegenthaler et al., 1984; Talbot, 1990). Dagegen treten in sehr vielen Seen silikatische Organismen wie Chrysophyceen oder Kieselalgen (Diatomeen) auf. Vor allem die Kieselalgen, bei denen es sich um photoautotrophe benthische und planktonische Organismen handelt, dominieren häufig die Primärproduktion von Seen. Die von ihnen aufgebauten opalen Kieselschalen, die mehrheitlich im Sediment erhalten bleiben, stehen als Alternative zu Karbonaten zur Verfügung. Der in den Kieselschalen eingelagerte Sauerstoff bietet daher überall dort eine Alternative zum Karbonatsauerstoff, wo nur karbonatfreie Sedimente zur Verfügung stehen.

Die Grundlage für die Verwendung von Isotopenverhältnissen des Sauerstoffs biogener Silikate als Paläothermometer lieferten die Arbeiten von Labeyrie (1972; 1974) und Juillet-Leclerc & Labeyrie (1987). Diese Autoren zeigten allerdings, dass die Abtrennung von Diatomeenschalen aus Sedimenten einerseits und die Entfernung aller an biogene Silikate angelagerten sauerstoffhaltigen Gruppen andererseits mit erheblichen präparativen Schwierigkeiten verbunden ist (Labeyrie & Juillet, 1980; 1982). Entscheidend für die Weiterverfolgung dieser Arbeiten war daher der experimentelle Nachweis eines grundlegenden Zusammenhangs zwischen dem Isotopenwert des Silikatsauerstoffs und der Wassertemperatur. Die Existenz einer solchen Beziehung wurde in weiteren Arbeiten bestätigt. Allerdings ergaben sich je nach angewandter Analysetechnik, i. e. Präparationstechnik zur Extraktion der Sauerstoffisotope, Unterschiede in der Gleichgewichtsfractionierung zwischen Wasser und biogenem Silikat. Folgerichtig resultierten daraus differierende Temperaturkoeffizienten (Juillet-Leclerc & Labeyrie, 1987; Matheney & Knauth, 1989; Clayton, 1992; Schmidt et al., 1997; 2001; Brandriss et al., 1998). Daher ist der „wahre“ Wert des Temperaturkoeffizienten z. Z. nur ungefähr angebbbar. Die Gründe für diese unterschiedlichen Ergebnisse sind bisher nur ungenügend bekannt.

Besonders gravierende Ergebnisse lieferten Untersuchungen an marinen Valven lebend gewonnener Diatomeen: Die Sauerstoffisotope dieser Schalen zeigten keine systematische Korrelation mit der Wassertemperatur. Daher wurde vermutet, dass eine temperaturabhängige Isotopenfractionierung beim Schalenaufbau nicht vorliegt, sondern möglicherweise diagenetische Effekte eine Rolle spielen (Schmidt et al. 1997). Zudem liegen gegenwärtig über „biologische Fractionierungen“ nur ungenügende Kenntnisse aus Kulturversuchen an Diatomeen im Labor vor. Auch fehlen längerfristige Eichstudien, welche saisonale Temperaturveränderungen in einem See zu den jeweils im biogenen Opal eingelagerten Isotopensignalen in Bezug setzen und das „Schicksal“ des eingelagerten Isotopenwertes bis zur Ablagerung im Sediment verfolgen weil möglicherweise Kristallisationsumlagerungen auftreten können (z.B. Krauskopf, 1959; Rimstidt & Barnes, 1980; Dove & Rimstidt, 1994; McManus et al., 1995).

Aus den genannten Gründen wurden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte biogener Silikate bisher nur selten zur Temperaturrekonstruktion herangezogen (Labeyrie, 1974; Mikkelsen et al, 1978; Juillet et al., 1983; Martin, 1985; Wang & Yeh, 1985; Juillet-Leclerc & Schrader, 1987; Juillet-Leclerc et al., 1991; Shemesh et al., 1992; Shemesh et al., 1995; Rietti-Shati et al., 1998).

Für Sedimente, die biogene Silikate enthalten, stehen zur Sauerstoffisotopenbestimmung bisher unterschiedliche Präparationstechniken zur Verfügung. Diese wurden in den 1980er Jahren entwickelt und beruhen auf dem chemischen Aufschluss der Silizium-Sauerstoff-Bindung durch Fluorinierung mit F_2 bzw. BrF_5 oder ClF_3 in Nickelzylindern bei 500 bis 650°C. Der freigesetzte Sauerstoff wird anschließend über heißem Graphit in CO_2 überführt. Der kritische Punkt der Analyse ist die vorherige vollständige „Abtrennung“ aller an das biogene Silikat angelagerten Sauerstoffgruppen. Da durch diese Gruppen ein nachträglicher Isotopenaustausch mit dem silikatischen Sauerstoff zu erwarten ist, verfälschen sie das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des biogenen Siliziumdioxids und müssen vor deren Analyse entfernt werden (Kamatani, 1971; Clayton et al., 1972; Knauth & Epstein, 1982).

Ein Verfahren zur schrittweisen Fluorinierung (z.B. Hamza & Epstein, 1980; Haimson & Knauth, 1983) wurde von Thorleifson & Knauth (1984) auf der Basis bestehender Methoden weiterentwickelt und optimiert. Es beruht auf der schrittweisen Umsetzung des biogenen Silikats mit Wasserstofffluorid (HF). Dabei werden zunächst die äußeren, Sauerstoff austauschenden Schichten abgetragen, weil deren Isotopenwert nicht der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung entspricht. Mit fortschreitender Abtragung wird schließlich ein „Isotopenplateau“ erreicht, das dem ursprünglichen Isotopenwert des „stabilen Silikatsauerstoffs“ zugeordnet wird.

Eine auf dem kontrollierten Austausch der Sauerstoffisotope beruhende Technik mit anschließender Fluorinierung wurde von Juillet-Leclerc & Labeyrie (1987) entwickelt. Dabei wird die Probe vor der Fluorinierung unter kontrollierten Bedingungen bei ca. 180°C mit Wasserdampf bekannter Isotopenzusammensetzung äquilibriert. Dadurch kann der gemessene Isotopenwert des Opals nachträglich korrigiert werden, um so den relevanten Isotopenwert des nicht austauschenden Sauerstoffs zu erhalten.

Eine weitere Methode, bei der eine partielle Verdampfung der Probe durch Laserbestrahlung erfolgt, wird die Umsetzung des verdampften Materials mit Hilfe von Wasserstofffluorid (HF) erreicht. Da die Laser-Bestrahlung nur partiell erfolgt, ist eine Isotopenfraktionierung im Probenrandbereich möglich. Daher sind mehrere Messungen für einen verlässlichen Wert erforderlich. Auch bei dieser Technik stellt die vor der Laseranwendung durchzuführende Entfernung aller an das Silikat angelagerten sauerstoffhaltigen Gruppen das größte präparative Problem dar.

Um die geschilderten Probleme zu vermeiden, zumal den Isotopenaustausch sauerstoffhaltiger Fremdmoleküle und Gruppen mit biogenem Silikat, wurde ein völlig neues Aufschlussverfahren getestet, welches mittelfristig zu einem besseren Verständnis der Isotopengeochemie in Seen führen dürfte. Der Schwerpunkt dieses Berichts liegt auf der Vorstellung des apparativen Aufbaus, der Erläuterung seiner Funktionsweise sowie dem Nachweis der Funktionsfähigkeit des Verfahrens durch entsprechende Kalibrierungsuntersuchungen. Konkret geht es also um die quantitative Extraktion des Sauerstoffs biogener Silikate (z.B. Kieselalgenschalen) durch einen Hochtemperatur-aufschluss.

Bei diesem Aufschluss wird Kohlenstoffmonoxid (CO) freigesetzt, welches massenspektrometrisch vermessen werden kann. Mit dieser Technik können Schalen von Kieselalgen mit sehr guter Reproduzierbarkeit bei hohem Durchsatz aufgeschlossen werden.

2. Testmaterialien

In den nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen wurden biogene Silikate unterschiedlicher Herkunft, ein anorganisches Silikat sowie Flaschengasfüllungen mit CO verwendet:

- | | | |
|--------------------------|--|-------------|
| • Kieselgur | - gereinigt (Merck) | - biogen |
| • <i>Ethmodiscus rex</i> | - Diatomeen aus dem Sediment der Weddell See, Alter: 4Ma | - biogen |
| • Sedimentfallenmaterial | - Holzmaar (Westefel) | - biogen |
| • NBS 28 | - Quarzsand, IAEA Wien (National Bureau of Standards, USA) | - minerogen |
| • CO-Flaschengas | - Reinheitsgrad 4.7 (Messer-Griesheim) | |

3. Hochtemperaturzelle (HTZ)

3.1 Aufbau der HTZ

Das zur Verwendung kommende Hochtemperatur-Aufschlussverfahren kann silikatische Proben bei Temperaturen bis ca. 2200°C zu Kohlenstoffmonoxid umsetzen (Schleser, Knörchen 1999). Die zentrale Einheit besteht aus einem zylindrischen Gehäuse aus Glaskohlenstoff (Sigradurkammer – Material siehe Dübgen und Popp, 1984) in die ein zylindrischer Stab (Probenhalter) aus dem gleichen Material nach Entfernung von Modul 3 von unten eingeführt werden kann (Abb.1). Eine Aussparung im oberen Teil des Probenhalters dient als Probenkammer, die durch einen Deckel aus Glaskohlenstoff so abgedeckt werden kann, dass das entstehende Gas in die Sigradurkammer entweichen kann. Der Probenhalter besitzt längsseitig von oben nach unten verlaufend zwei gegenüberliegende Einkerbungen zur Ableitung der bei der Pyrolyse entstehenden Gase. Diese Einheit ist an einen festen Block (Modul 2 der Abb.1.) gekoppelt, der die Sigradurkammer fixiert und die nach unten abgeführten Gase entweder online mittels Helium als Trägergas in ein Massenspektrometer oder vakuumgetrieben in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Probenröhrchen mit Molekularsieb überführen kann. Der untere Ausgang der Sigradurkammer wird durch eine Kappe verschlossen (Modul 3 der Abb. 1.), die einerseits die richtige Positionierung des Probenhalters gewährleistet und andererseits die Sigradurkammer gasdicht nach außen verschließt. Die Sigradurkammer ist luftdicht in einen doppelwandigen Quarzglaszylinder integriert, der an die Moduleinheit 2 angeflanscht werden kann. Der als Kühleinheit verwendete doppelwandige Quarzglaszylinder dient zur Abführung der Strahlungswärme, die bei der induktiven Heizung der Sigradurkammer erzeugt wird. Durch diese Maßnahmen wird eine Zersetzung des Glaskohlenstoffs während der Heizphase, bei der extrem hohe Temperaturen erreicht werden, vermieden.

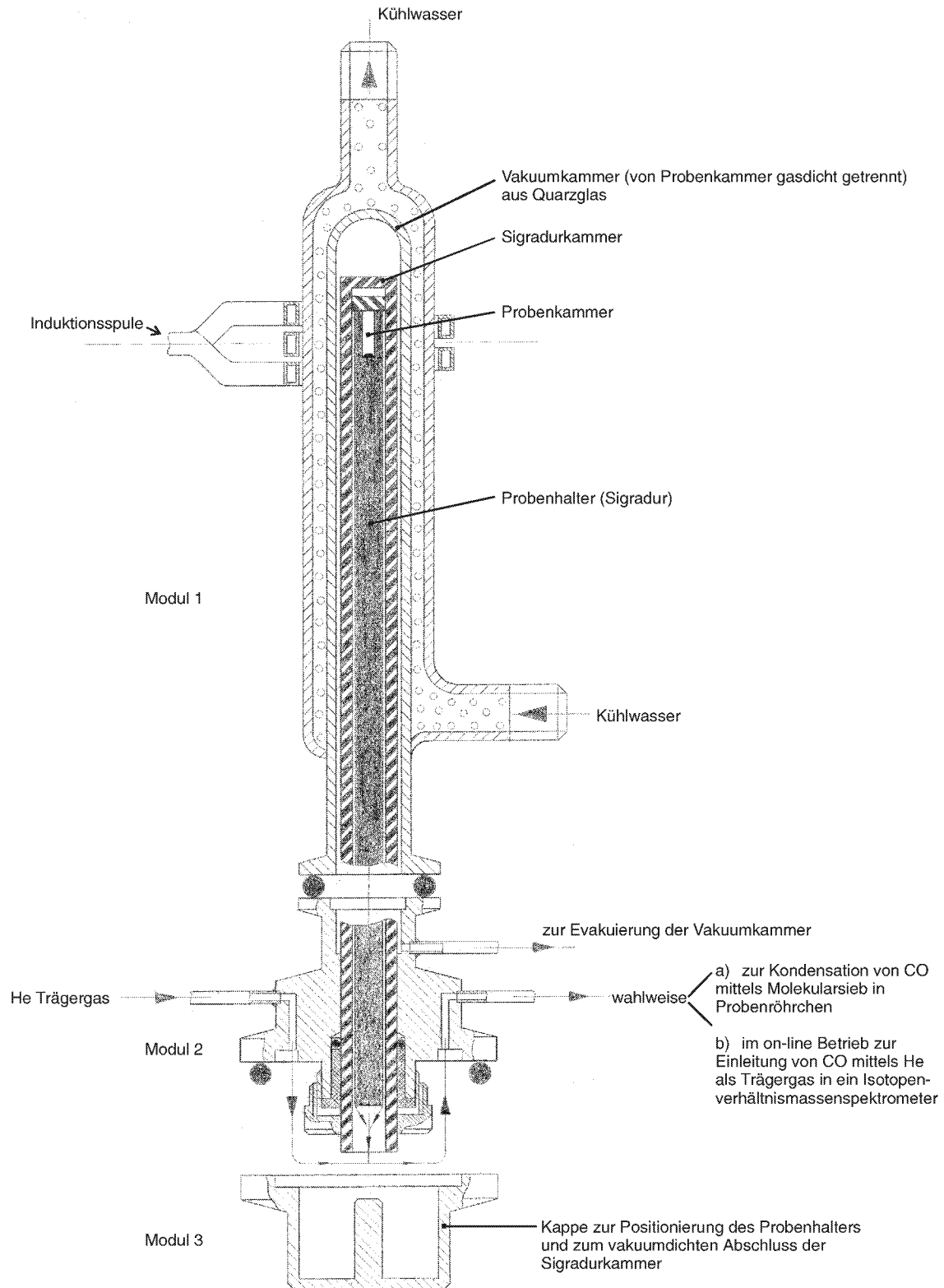


Abb. 1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Hochtemperaturzelle (HTZ). Sie besteht aus drei Moduleinheiten: Der Vakuumkammer, welche die Sigradurkammer mit dem Probenhalter enthält (Modul 1), der Gasverteilereinheit (Modul 2) und der Abschlusskappe (Modul 3).

Die Evakuierung der Vakuumkammer erfolgt getrennt von dem Innenbereich der Sigradurkammer in der die Zersetzung der Proben stattfindet. Dazu ist ein Vakuumauslass im oberen Bereich der Moduleinheit 2 vorhanden, der direkt zu einer Vakuumpumpe führt. Mittels dieser Konstruktion wird verhindert, dass es in der heißen Verbrennungszone zu einem Sauerstoffisotopenaustausch zwischen dem freigesetzten CO-Gas, dessen Sauerstoffisotope zu messen sind, und dem Quarzglas kommt. Die Aufheizung des Systems auf die jeweils erforderliche Temperatur erfolgt mittels Induktionsheizung durch einen Mittelfrequenzgenerator (Hüttinger, TIG 10/300). Die Temperatur der Sigradurkammer kann mit dem Generator stufenlos geregelt werden.

Der gesamte Extraktionsprozess, von der Evakuierung der Probenkammer über den graduellen Aufheizprozess zur Entfernung von Fremdkomponenten bis zur Zersetzung des biogenen Materials wird elektronisch über einen PC gesteuert. Außerdem soll die Moduleinheit 3 längerfristig durch einen Multiport ersetzt werden, um im online-Modus eine größere Anzahl von Proben automatisch aufschließen und analysieren zu können.

Die Abmessungen der einzelnen Komponenten der Moduleinheiten, wobei es primär auf die frei verfügbaren Volumina ankommt, sind gegenwärtig wie folgt gegeben (Änderungen vorbehalten):

- effektives* Volumen der Vakuumkammer: ~14ml
- Volumen der Probenkammer: ~71µl
- effektives* Gesamtvolumen der Sigradurkammer: ~110µl
- Abmessungen der Probenkammer: Ø=3mm; Tiefe = 10mm
- Sigradurkammer: Ø_{außen}=12mm; Ø_{innen}=7mm; Länge=190mm
- Probenhalter: Ø_{außen}=7mm; Länge=175mm
- Quarzrohr: Ø_{innen}=16mm; Länge=150mm

* 'effektiv' gibt das Volumen an, welches den jeweils freien Gasraum charakterisiert

3.2 Ablauf des Aufschlusses

In die Probenkammer wird eine Mischung (1:0,8) aus Probenmaterial (z.B. Diatomeenschalen) und Graphitpulver (letzteres als stöchiometrischer C-Überschuss) eingewogen. Die Bohrung wird anschließend mit einem Deckel aus Sigradurmaterial abgedeckt, wodurch Materialverlust bei besonders heftigen Reaktionen vermieden wird. Der Probenhalter wird anschließend in die Sigradurkammer eingeführt (Abb. 1) und mittels Modul 3 vakuumdicht verschlossen. Nachfolgend wird das System auf ein Vakuum von $<10^{-3}$ mbar evakuiert, wobei Sigradurkammer und Vakuumkammer getrennte Vakuumsysteme besitzen. Dadurch ist gewährleistet, dass eine Oxidation des Glaskohlenstoffs vermieden wird. Über eine computergesteuerte schrittweise Aufheizung des Probenhalters erfolgt die Probenvorpräparation und der Aufschluss des Materials. In einer ersten raschen Aufheizphase, die zunächst bis 650°C und dann weiter bis ca. 850°C verläuft, werden OH-Gruppen und Wasser desorbiert sowie Reste organischen Materials thermisch zu CO und in geringem Maße zu CO₂ zersetzt. Diese Produkte werden sofort kontinuierlich und bis zur Druckstabilität ($<10^{-3}$ mbar) abgepumpt (s. Abb. 2).

Um anschließend den Aufschluss des biogenen Siliziums durchzuführen, wird die HTZ durch Schließen eines hydropneumatischen Ventils von der zugehörigen Vakuumeinheit getrennt und die Temperatur des Probenhalters weiter schrittweise bis auf ca. 1550°C erhöht.

Der aus dem Silikat freiwerdende Sauerstoff setzt sich mit dem Graphit zu Kohlenstoffmonoxid (CO) um. Darüber hinaus entsteht als zweite Verbindung Siliziumcarbid (SiC), welches sich als Feststoff niederschlägt. Bei einer Einwaage von 1,0 - 1,5mg biogenem Silikat entsteht in der HTZ ein Gasdruck von bis zu 16-18mbar (Abb. 2). Diese relativ große Gasmenge wird z. Z. benötigt, da die Isotopenmessung gegenwärtig noch off-line an einem Massenspektrometer mittels Doppeleinlasssystem erfolgt. Das beim Aufschluss entstehende Gas (CO) strömt innerhalb der Sigradurkammer entlang der zwei im Probenhalter befindlichen Nuten nach unten ab. In der gegenwärtigen Ausführung wird das CO über einen speziellen Auslass (s. Abb.1, Auslass an Moduleinheit 2, →a) in ein mittels flüssigem Stickstoff gekühltes Probenröhrchen, welches ein Molekularsieb von 5Å enthält, auf $<5 \cdot 10^{-2}$ mbar einkondensiert. Dies entspricht einer Ausbeute von mehr als 99,5% CO.

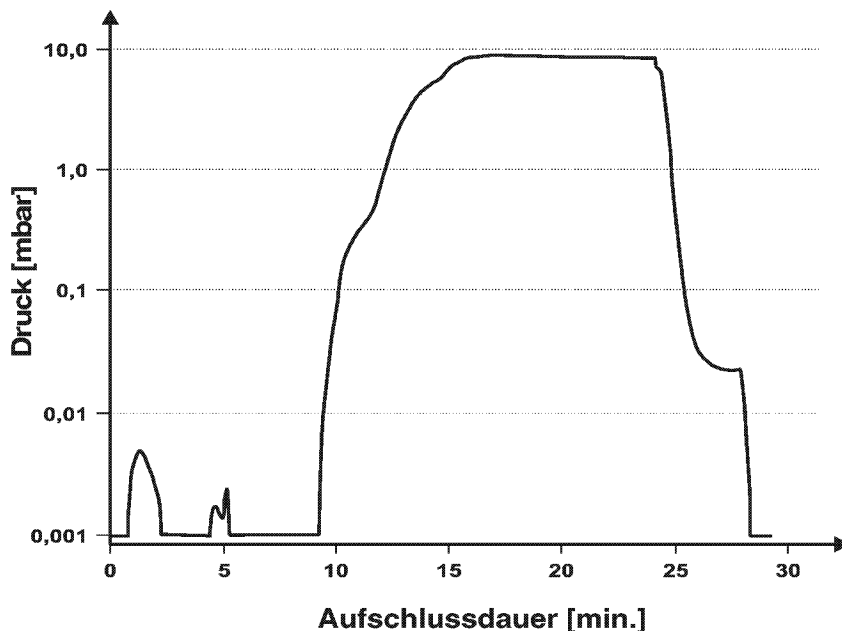


Abb. 2: Typischer Verlauf der Gasentwicklung in der HTZ beim Aufschluss eines biogenen Silikates. Die ersten beiden Gasspitzen stellen Abgasungen von Verunreinigungen des Silikats dar (H_2O -Moleküle, OH-Gruppen etc.). Die diesbezüglichen Flächen dokumentieren allerdings nicht die wahren Mengen an freigesetztem Fremdgas, da die Sigradurkammer während der ersten 9 Minuten zur Vakuumseite hin geöffnet ist. (Zur näheren Erläuterung siehe Text; Ordinate – logarithmische Einteilung).

Ein Beispiel für den Druckverlauf während des Aufschlusses von biogenem Silikat ist in Abb. 2 dargestellt. Der Druckanstieg am Beginn eines Aufschlusses markiert die Desorption unerwünschter Gaskomponenten aus dem silikatischen Material, wobei im Zuge des Aufheizens und damit in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere Spitzen auftreten können. Die nachfolgenden Druckabfälle markieren jeweils die Entfernung dieser Komponenten. Da während der Aufheizphase die entstehenden Gase ständig abgepumpt werden, stellt die Fläche unter den eingangs auftretenden Spitzen kein Maß für die Menge der desorbierten Fremdkomponenten dar. Erst der abschließende Druckanstieg nach 9 Minuten charakterisiert die freigesetzte Menge an Sauerstoff in Form von CO-Gas. Der abschließende Druckabfall dokumentiert das Einkondensieren des Gases in das mit Molekularsieb von 5Å (7 Perlen) versehene Probenröhrchen.

3.3 Testmessungen

Im Laufe der Testphase wurden zur Optimierung des Aufschlussverfahrens ca. 600 Versuche mit dem HTAV durchgeführt. Erste Versuchsreihen beschäftigten sich mit den grundlegenden technischen Voraussetzungen für einen Routinebetrieb, wie der quantitativen Kondensation und Desorption von CO am Molekularsieb, der Optimierung des Aufschlussverfahrens sowie Testuntersuchungen zur Reproduzierbarkeit der erzeugten Sauerstoffisotopenwerte.

3.3.1 Generatorleistung und Aufschlusstemperatur

Zur Ermittlung der Temperatur im Probenraum des Probenhalters war es notwendig, die Leistungsstufen des Generators im Hinblick auf die damit verbundene jeweils eingekoppelte Energie zu kalibrieren. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Quotientenpyrometer (GS-Laborgeräte, Chopper-Q2-Pyrometer 500) in einer speziell hierfür konstruierten Glaszelle mit planem, einwandigem oberem Fensterabschluss. Dafür wurde der obere Kühlwasserauslass der Vakuumkammer (Abb.1) eigens seitlich angebracht. Das Quotientenpyrometer wurde von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) im Temperaturbereich von ca. 1000-2300°C geeicht. Vier von der PTB ermittelte Kalibrationspunkte, die die Temperatur als Funktion der Spannung am Spannungsausgang des Pyrometers liefern, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

T/°C	U/V
1062,6	-1,661
1592,6	-3,320
2100,7	-5,200
2323,7	-6,072

Tab.1: Von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt ermittelte Temperaturwerte als Funktion der Spannung am Ausgang des Quotientenpyrometers

Der gesamte Leistungsbereich des Generators wurde bei einer schrittweisen Leistungssteigerung von 10% zwischen 0-100% durchfahren, um die Temperaturcharakteristik der HTZ aufzunehmen. Die aus diesen Messungen und den Werten der PTB (Tab.1) resultierende Kalibrationskurve zwischen der Generatorleistung in Prozent und der Temperatur im Bereich der Probenkammer, unter Einschluss der Sigradurkammer, ermöglicht die eindeutige Angabe der Aufschlusstemperatur an der Spitze der Sigradurkammer (Abb. 3).

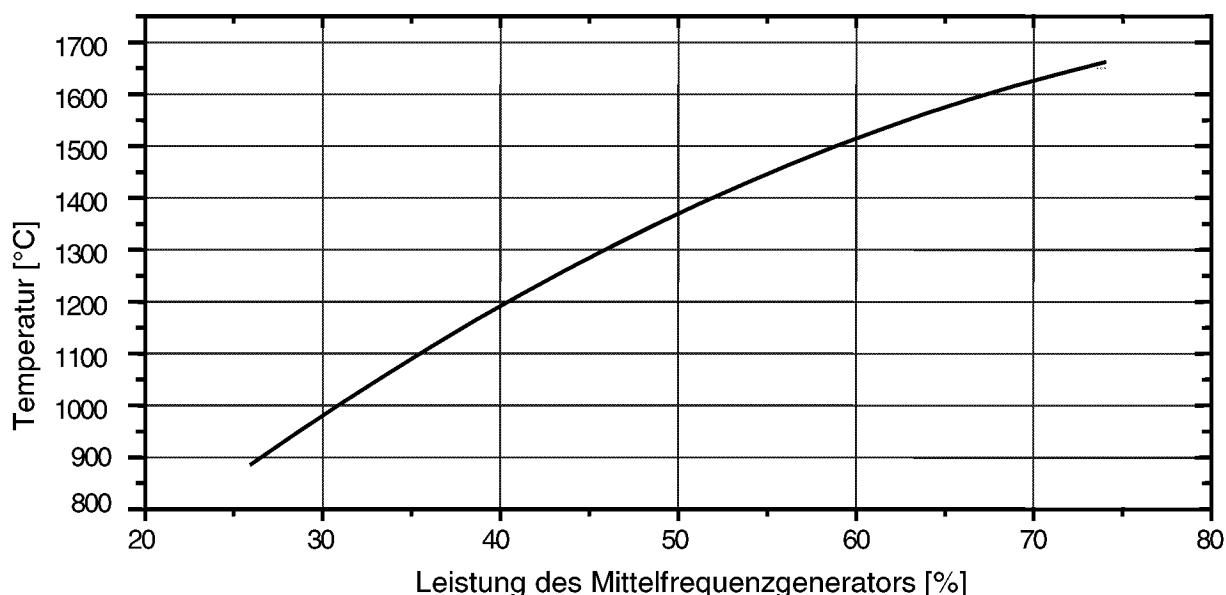


Abb. 3: Kalibrationskurve zur Bestimmung der Temperatur in der Probenkammer bzw. der Sigradurkammer der HTZ mit Hilfe der eingestellten Generatorleistung.

Der leicht gekrümmte Kurvenverlauf geht auf die minimal nichtlineare Lage der Kalibrationspunkte zurück. Da das Pyrometer zur Messung von Temperaturen im Bereich von 1000-3000°C ausgelegt ist, kann die Eichgerade nur für Temperaturangaben oberhalb von 1000°C verwendet werden. Oberhalb einer Generatorleistung von etwa 75% war keine verlässliche Bestimmung der Temperatur mehr möglich. Dies hing mit der geringfügigen Abgasung von Kohlenstoff aus dem Sigradurstab zusammen, der das Zellenfenster in kurzer Zeit mit einem dünnen Film überzog, welcher die emittierte Strahlung des Sigradurstabes an der Aufnahmestelle für das Pyrometer, dem Lichtleiter, reduzierte und damit eine niedrigere Strahlungstemperatur vortäuschte.

3.3.2 Kondensation von CO mit Hilfe eines Molekularsiebs

Nachdem in jüngster Zeit gute Erfahrungen mit Kohlenstoffmonoxid als Messgas für die Bestimmung von Sauerstoffisotopenverhältnissen gemacht wurden, konnte auf die Umwandlung des in der HTZ entstehenden CO in CO₂ verzichtet werden. Neben dem verminderten Arbeitsaufwand konnte hierdurch die notwendige Einwaage und damit die erforderliche Menge an Probenmaterial halbiert werden. Das Probengas CO kann jedoch nicht mit flüssigem Stickstoff einkondensiert werden, sondern verlangt zusätzlich den Einsatz eines Molekularsiebes. Zum Einsatz kam ein Molekularsieb in Perlform der Fa. Merck (0,5nm, Perlengröße ca. 2mm). Die Verwendung eines Molekularsiebes im Zusammenhang mit der Untersuchung stabiler Isotope in natürlicher Zusammensetzung erfordert eine äußerst sorgfältige Arbeitsweise, da es bei der Aufnahme und späteren Abgabe von CO-Gas aus einem Molekularsieb schnell zu Verschiebungen des Isotopenverhältnisses kommen kann. Daher wurde die folgende Vorgehensweise etabliert, die gegenwärtig standardmäßig bei allen Aufschlüssen Verwendung findet:

Molsiebperlen werden in einem Muffelofen bei ca. 400°C vorkonditioniert, um eine erste Entgasung zu bewirken. Jeweils sieben dieser Perlen werden anschließend zügig in ein Glasröhrchen eingefüllt, an die HTZ-Apparatur angeschlossen und sofort evakuiert. Um eine möglichst vollständige Entgasung des Molekularsiebes zu gewährleisten, wird mit Hilfe eines Heißluftgebläses bei einer Temperatur von 260-270°C für 45min ausgeheizt. Die beträchtlichen Mengen freiwerdender Gase werden direkt abgepumpt. Nach 45min und bei Erreichen konstanter Drücke $<10^{-3}$ mbar wird das Probenröhrchen mittels eines hydropneumatischen Ventils sowohl von der Vakuumpumpe als auch von der HTZ abgekoppelt. Danach steht es zum Einkondensieren des in der HTZ freigesetzten Messgases zur Verfügung.

Das beschriebene Verfahren musste zunächst hinsichtlich möglicher Verschiebungen des Isotopenverhältnisses bzw. dessen Konstanz überprüft werden. Zur Überprüfung möglicher Veränderungen bei der Kondensation und der anschließenden Desorption von CO-Gas wurde die HTZ mit Kohlenstoffmonoxid aus einer Gasflasche entsprechend der Einwaage üblicher Probenmengen bis zu einem Druck von 16-18mbar geflutet. Dieses Gas wurde mittels flüssigem Stickstoff in das Molekularsieb einkondensiert, der Überstand abgepumpt und das Probenröhrchen abgeschmolzen.

Vor der massenspektrometrischen Isotopenanalyse wurde das Probenröhrchen an das Einlasssystem des Massenspektrometers angekoppelt und erneut mit einem Heißluftgebläse bei 260-270°C ausgeheizt, um das CO wieder vollständig aus dem Molekularsieb zu desorbieren. Dabei zeigte sich bei einer Ausheizzeit von 45min ein zufriedenstellendes Ergebnis mit guter Reproduzierbarkeit und nur geringem Versatz (Offset) zum ursprünglichen Isotopenwert des Flaschengases (Tab. 2).

Ausheizzeit [min]	10	30	45	60
$\delta^{18}\text{O}$ Mittelwert [‰]	-9,00	-8,83	-8,73	-8,63
Versatz zum Standard-CO [‰]	-0,57	-0,40	-0,30	-0,20
s [‰]	$\pm 0,18$	$\pm 0,13$	$\pm 0,08$	$\pm 0,06$

Tab. 2: Veränderungen der Sauerstoffisotopenwerte des CO-Gases durch Verwendung eines Molekularsiebes als Kondensationshilfe in Abhängigkeit von der Ausheizzeit. Die Ausheiztemperatur betrug 260-270°C. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Flaschengases liegt bei - 8,43‰ (s = Standardabweichung).

Eine weitere Verlängerung der Ausheizzeit erbrachte keine nennenswerte Verbesserung. Der Versatz liegt etwa im Bereich der massenspektrometrischen Reproduzierbarkeit der Sauerstoffisotope. Daher wurde eine Standardzeit von 45min für das Ausheizen an der HTZ und am Massenspektrometer festgelegt.

3.3.3 Ermittlung der Aufschlusstemperatur für biogene Silikate

Zur Ermittlung derjenigen Temperatur der Probenkammer bzw. der Sigradurkammer, bei der sowohl alle Si-O-Bindungen zerstört werden als auch reproduzierbare Isotopenwerte resultieren, wurden Versuche mit unterschiedlichen Temperaturen, d. h. Einstellungen bei unterschiedlichen Generatoreinstellungen durchgeführt. Da nach Literaturdaten eine vollständige Umsetzung der Silikate bei ca. 1700°C zu erwarten war, wurde die Aufschlusstemperatur im Bereich zwischen 1450°C (55% Generatorleistung) und etwa 1900-2000°C (etwa 90% Generatorleistung) variiert.

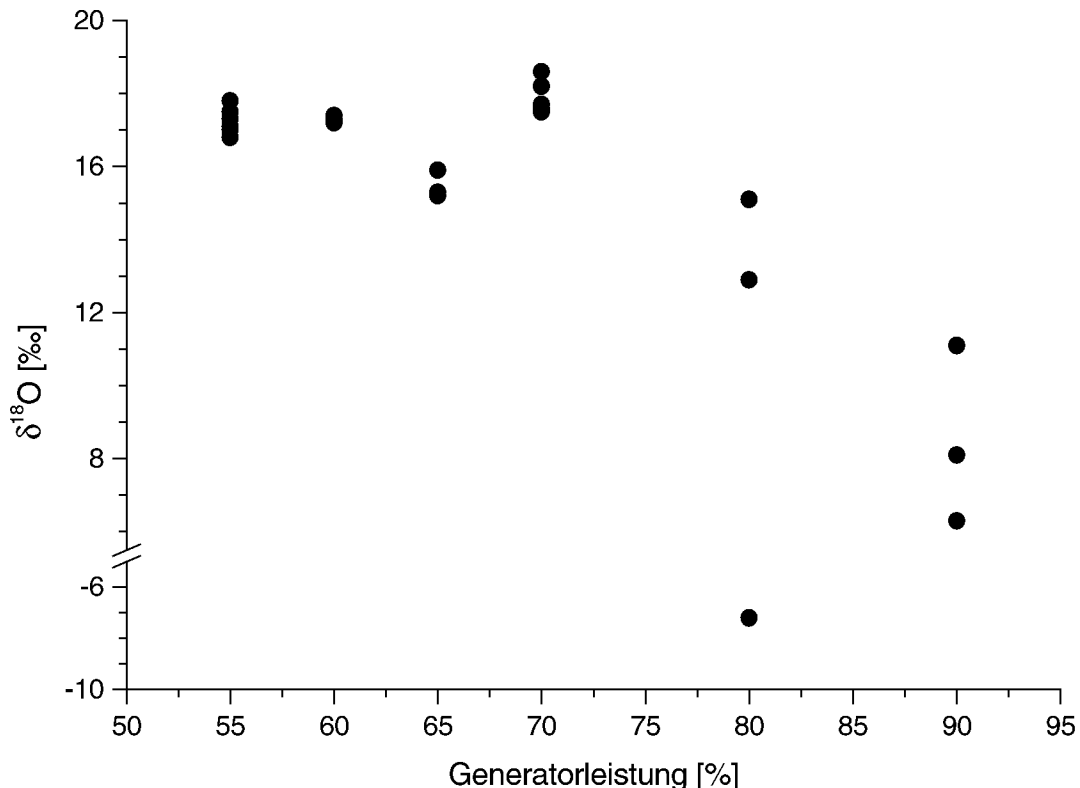


Abb. 4: Sauerstoffisotopenwerte des Laborstandards (Kieselgur) in Abhängigkeit von der eingekoppelten Generatorleistung, i.e. der Aufschlusstemperatur. Es ist deutlich feststellbar, dass bei 60% Generatorleistung die beste Reproduzierbarkeit gegeben ist. Die Ordinate ist im Bereich –5 bis 5‰ unterbrochen (Siehe Text).

Temperaturen oberhalb einer Generatorleistung von 80% entsprechend >1800°C erwiesen sich als ungünstig in Bezug auf den bei uns zur Verwendung kommenden Laborstandard (Kieselgur). Bei diesen Temperaturen war nicht nur eine sehr große Streuung der Isotopenverhältnisswerte zu beobachten, sondern das Isotopenniveau fiel aus noch ungeklärten Gründen auch drastisch ab. Bei diesen Temperaturen erfolgte die Zersetzungsreaktion derart heftig, dass Teile des Probengemisches aus der Bohrung der Probenkammer spritzten und damit nicht umgesetzt werden konnten. Das Verwenden eines Deckels konnte dies verhindern, führte jedoch ebenfalls nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen (Abb. 4).

Bei Einstellungen zwischen 55% und 70% Generatorleistung (ca. 1400°C und 1700°C) lieferten die Versuche dagegen sehr gut reproduzierbare $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Die stabilsten Ergebnisse für den Aufschluss biogener Silikate im Vakuum ergaben sich für Temperaturen um 1550°C, entsprechend 60% Generatorleistung. Dies ist deutlich der Abb. 4 zu entnehmen, denn die aufgeführten Wiederholungen fallen nahezu alle zusammen. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für biogene Silikate eine Temperatur von ca. 1550°C als Standardeinstellung festgelegt.

3.3.4 Quantitative Überführung des Sauerstoffs biogener Silikate in CO

Die Gewinnung verlässlicher Isotopenverhältnisswerte des Sauerstoffs verlangt die quantitative Umsetzung des Feststoffes (hier Silikat) in Kohlenstoffmonoxid (CO). Dabei muss die Ausbeute in Form des Druckes von CO in einem geschlossenen System wie der HTZ linear abhängig von der Einwaage der silikatischen Probe sein. Denn gemäß der allgemeinen Gasgleichung ist der Gasdruck bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur linear mit der Gasmenge verknüpft, d. h. die Einwaage muss proportional zum Gasdruck der HTZ sein. Folglich muss die Verdoppelung der Einwaage unter Berücksichtigung der Standard-Aufschlusstemperatur von ca. 1550°C eine Verdoppelung des Gasdruckes in der HTZ zur Folge haben.

Die in der Zelle bei Einwaagen zwischen 500 und 2000µg und einer Aufschlusstemperatur von ca. 1550°C erzielten Drücke bestätigen diesen Zusammenhang (Abb. 5). Im offline Betrieb sind niedrigere Einwaagen als 500µg praktisch nicht möglich, doch sollten im geplanten online Modus auch geringere Mengen genutzt werden können, was bei den teilweise geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Diatomeen von großer Bedeutung ist. Zur weiteren Absicherung der quantitativen Umsetzung wurden die Verbrennungsrückstände aus der Probenkammer des Probenhalters entnommen und mittels Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie auf ihren Sauerstoffgehalt hin geprüft. Hierbei ergab sich, dass die Verbrennungsrückstände sowohl biogener als auch mineralischer Probenmaterialien keine Spuren von Sauerstoff mehr enthalten.

Die Gaszusammensetzung der gewonnenen Proben und damit die Frage nach möglicherweise entstandenem CO₂ wurde anhand von „Massenscans“ verschiedener Proben überprüft. Diese zeigten für alle Proben ein deutliches Signal auf den Massen 28 und 29 entsprechend CO, während auf den Massen 44 und 45 (CO₂) lediglich Signale $<1,3 \cdot 10^{-10}$, entsprechend weniger als 2% des CO-Signals, detektiert werden konnten. Damit kann von einer quantitativen Umsetzung des in der Probe enthaltenen Sauerstoffes zu Kohlenstoffmonoxid ausgegangen werden.

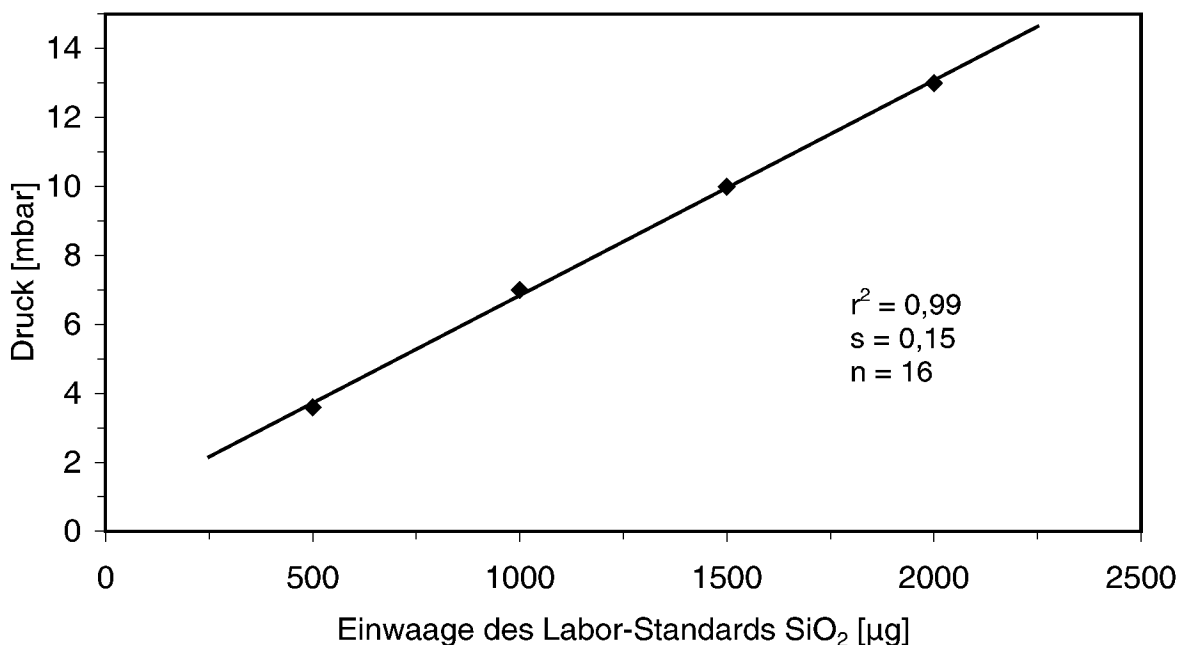


Abb. 5: CO Ausbeuten in der HTZ bei Einwaagen von 500 bis 2000µg biogenem Silikat (Aufschlusstemperatur: ca. 1550°C). Der ermittelte Zusammenhang ist streng linear mit $r^2 = 0,99$. Eine geringfügige Menge eines weiteren Gases könnte jeweils als konstanter Beitrag zur Gasausbeute angesehen werden, da die Gerade bei null g Einwaage noch einen geringen Druck impliziert, der jedoch vernachlässigbar ist.

3.3.5 Reproduzierbarkeit und Memoryeffekte

Neben der fraktionierungsfreien Überführung der Sauerstoffisotope biogener Silikate in CO, ist die Reproduzierbarkeit der Isotopenwerte das entscheidende Kriterium für die Qualität der Methode. Hierzu wurden an verschiedenen Tagen mehrere Aufschlüsse des Laborstandards (Kieselgur) unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Die so ermittelten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen für die einzelnen Tage geringe bis sehr geringe Standardabweichungen und bleiben mehrheitlich deutlich unter der Variationsbreite gängiger Methoden (Tab. 3a und Abb. 6). Dabei ist allerdings zu beobachten, dass der erste Wert eines jeden Tages i.d.R. stärker von den nachfolgenden Werten abweicht. Dies muss jedoch nicht immer der Fall sein, wie Tab. 3a dokumentiert. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Inbetriebnahme nach einer längeren Standzeit zurückzuführen; weitere Sprünge der Isotopenverhältniswerte während der einzelnen Messtage wurden nicht festgestellt. Die entsprechenden Unterschiede sind beispielhaft der Tabelle 3b zu entnehmen, wobei der Anfangswert bei der ersten Mittelung mit einbezogen wurde, während er bei der zweiten Mittelung unberücksichtigt blieb.

Die Abweichungen zwischen den Mittelwerten einzelner Messtage dokumentieren bis auf wenige Ausnahmen eine sehr gute Übereinstimmung. Dies muss allerdings nicht zwingend sein. Daher ist die Kalibrierung gegen einen Labor- oder internationalen Standard unerlässlich. Dies umso mehr, als Isotopenangaben aus Vergleichsgründen mit anderen Labors nur auf der Grundlage internationaler Standards sinnvoll sind. Auf der Basis einer derartigen Eichung ergeben sich unabhängig von der Messserie und dem Zeitpunkt der Messungen hervorragend reproduzierbare Ergebnisse.

Aufschluss- datum	Tagesaufschluss Nr. / $\delta^{18}\text{O}$ [‰] Rohwert					Mittelw. [‰]	S [‰]
	1.	2.	3.	4.	5.		
27.11.01	16,8	17,3	17,2	17,0		17,1	± 0,19
28.11.01	17,6	17,4	17,3	17,4		17,4	± 0,12
29.11.01	16,7	17,0	17,2	17,3		17,0	± 0,21
30.11.01	16,5	16,8	16,8	16,0		16,5	± 0,32
05.12.01	16,3	17,0	16,9	17,0	17,1	16,9	± 0,26
06.12.01	17,1	17,1	17,1	17,0	16,8	17,0	± 0,14

Tab. 3a: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Laborstandards (Kieselgur) über mehrere Messtage hinweg. Versuchsbedingungen: Einwaage = 1,3mg; Temperatur = 1550°C, entsprechend einer Generatorleistung von knapp über 60%.

Aufschluss- datum	Tagesaufschluss Nr. $\delta^{18}\text{O}$ [‰] Rohwert					Mittel- wert 1 [‰]	S 1 [‰]	Mittel- wert 2 [‰]	S 2 [‰]
	1.	2.	3.	4.	5.				
06.3.02	18,6	17,4	17,5	17,3	17,3	17,6	±0,50	17,4	±0,08
08.3.02	17,7	17,3	17,3	17,2	17,1	17,3	±0,21	17,2	±0,08
11.3.02	18,0	17,6	17,4	17,5	17,5	17,6	±0,20	17,5	±0,05
26.3.02	19,2	17,0	17,2	17,3	17,2	17,6	±0,80	17,2	±0,10
09.4.02	16,9	16,8	16,8	16,9		16,8	±0,05	16,8	±0,05
26.4.02	16,7	16,3	16,5	16,3	16,6	16,5	±0,15	16,4	±0,13

Tab. 3b: Beispiel für Untersuchungsserien zur Reproduzierbarkeit des Laborstandards (Kieselgur), bei denen der erste Wert jeweils stark abweicht (Einlaufeffekt, siehe Text). Dies hat teilweise einen erheblichen Einfluss auf die Standardabweichung. Mittelwert 1 berücksichtigt alle Aufschlüsse. Für Mittelwert 2 wurde der erste Wert verworfen (Einlaufeffekt). Die entsprechenden Standardabweichungen S 1 und S 2 sind ebenfalls aufgeführt. Versuchsbedingungen: siehe Tab. 3a.

Aufgrund früherer Untersuchungen ist bekannt, dass normales Quarzglas bei höheren Temperaturen seinen Sauerstoff und damit auch die Sauerstoffisotope relativ leicht gegen sauerstoffhaltige Gase, die mit dem Quarzglas in Berührung stehen, austauscht. Diese Tatsache führte letztendlich zu der Konstruktion einer HTZ in der das entstehende Kohlenstoffmonoxid nicht mit den Wänden des Glaskörpers in Berührung kommt (Abb.1). Allerdings hatte die Vorgängerversion der HTZ noch keinen separaten Vakuumanschluss für die Vakuumkammer, sodass die Möglichkeit des Sauerstoffaustausches mit dem Quarzglas nicht ganz verhindert werden konnte. Daher wurde in ersten Sauerstoffextraktionsuntersuchungen zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Sauerstoffisotopenverhältnissen die ursprünglich aus Quarzglas angefertigte Vakuumkammer durch eine aus Vycor-Glas bestehende HTZ ersetzt (Switsur, R. 1994, persönliche Mitteilung). Die mit einer derartigen HTZ durchgeführten Untersuchungen sind in der Tab. 3c dokumentiert, wobei Mittelwert 1 wiederum alle Messwerte einer Serie einschließlich des ersten Aufschlusses berücksichtigt. Dabei ist im Vergleich mit der normalen Quarz-HTZ (Tab. 3b) eine deutliche Verbesserung der Standardabweichung für die Untersuchungen mit der Vycor-HTZ festzustellen. Lediglich bei Nicht-Berücksichtigung des ersten Aufschlusses (Mittelwert 2) sind die Ergebnisse in ihrer Qualität vergleichbar. Um dennoch sicher zu gehen und alle Eventualitäten eines Sauerstoffisotopenaustausches auszuschließen, wurde die Konzeption eines Zweikammer-Vakuumsystems für die HTZ gemäß Abb. 1 als Standardausführung für die weitergehenden Versuche gewählt.

Aufschluss- datum	Tagesaufschluss Nr. $\delta^{18}\text{O}$ [‰] Rohwert					Mittel- wert 1 [‰]	S 1 [‰]	Mittel- wert 2 [‰]	S 2 [‰]
	1.	2.	3.	4.	5.				
02.5.02	16,9	16,4	16,6	16,6	16,7	16,6	±0,17	16,6	±0,09
03.5.02	16,8	16,5	16,4	16,3		16,5	±0,21	16,4	±0,09
06.5.02	16,4	16,6	16,5	16,2		16,4	±0,15	16,4	±0,15
13.6.02	16,8	16,6	16,8	16,7		16,7	±0,06	16,7	±0,06
18.6.02	17,5	17,2	17,0	17,1		17,2	±0,18	17,1	±0,07
21.6.02	17,6	17,1	17,0	17,2		17,2	±0,21	17,1	±0,07

Tab. 3c: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Laborstandards (Kieselgur) über mehrere Messtage hinweg. Die verwendete HTZ bestand aus Vycor-Glas. Mittelwert 1 und Standardabweichung S 1 wurden unter Einbeziehung des Ausgangswertes ermittelt. Für Mittelwert 2 und S 2 wurde der erste Wert verworfen (Einlaufeffekt, siehe Text). Dies hat teilweise einen erheblichen Einfluss auf die Standardabweichung. Versuchsbedingungen: siehe Tab. 3a

Die Eichung des Laborstandards gegen VSMOW lieferte in der Quarzglas-Zelle einen Mittelwert von $25,62\text{‰} \pm 0,12\text{‰}$ bei 32 an verschiedenen Tagen durchgeführten Wiederholungen. Die analoge Eichung unter Verwendung der Vycor Zelle lieferte einen Mittelwert von $25,60\text{‰} \pm 0,11\text{‰}$ bei 21 Wiederholungen (s. a. 3.3.7).

Bei aufeinanderfolgenden Analysen von Proben mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen muss ein „Memoryeffekt“ aufgrund von adsorptiv am Probenhalter oder der Sigradurkammer gebundenem Kohlenstoffmonoxid ausgeschlossen werden. Daher wurde in mehreren Wiederholungen die HTZ alternierend mit Kohlenstoffmonoxid aus dem Gaszylinder befüllt, unter Simulierung eines Aufschlusses ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}} = -10,3\text{‰}$, unkalibriert), bzw. es wurde der Laborstandard Kieselgur ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}} = +17,0\text{‰}$, unkalibriert) aufgeschlüsselt. Dadurch konnte für die Überprüfung eines Memoryeffektes eine Isotopendifferenz von 27,3‰ zwischen den beiden Materialien genutzt werden. Die Versuchsbedingungen waren in beiden Fällen gleich, d.h. auch im Falle des eingefüllten CO-Gases wurde die Sigradurkammer bzw. Probenkammer auf ca. 1550°C erhitzt.

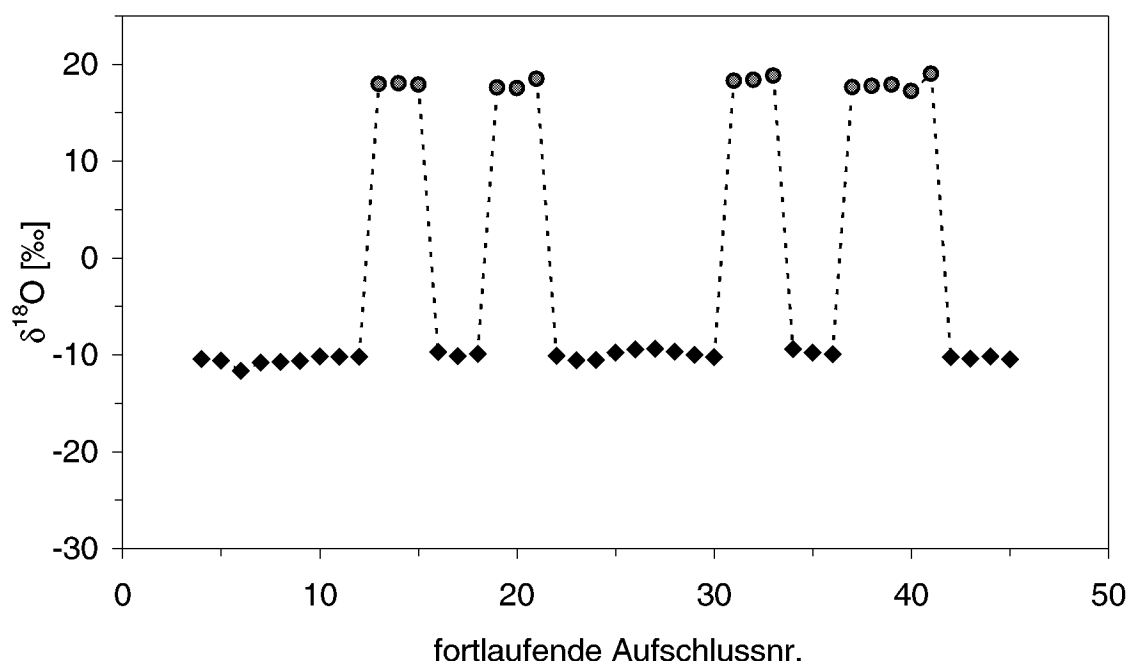


Abb. 6: Untersuchung der Sauerstoffisotopenverhältnisse zweier sehr unterschiedlich markierter Materialien zur Überprüfung von Memoryeffekten. Die mehrmalige alternierende Extraktion der Sauerstoffisotope führt zu keinen Veränderungen in den Isotopenverhältnissen.

Selbst bei der mit 27,3‰ sehr großen Isotopendifferenz, die normalerweise bei natürlich markierten Substanzen nur selten auftritt, konnte in mehreren Durchläufen an unterschiedlichen Tagen kein Memoryeffekt festgestellt werden (Abb. 6). Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das Hochtemperatur-Aufschlussverfahren ein geeignetes Verfahren zur Ermittlung der Sauerstoffisotopenverhältnisse biogener Silikate darstellt.

3.3.6 Abtrennung wässriger Komponenten vor dem Aufschluss

Die amorphe Struktur biogener Silikate erlaubt die leichte An- und Einlagerung von Wassermolekülen sowie Molekülgruppen (H_2O , OH) an die Valven von Diatomeen. Daher können diese möglicherweise nach der Ablagerung in Sedimenten ihre Isotopensignatur durch Isotopenaustausch nachträglich verändern. Je nach Menge angelagerter Moleküle bzw. Gruppen könnte dadurch die ursprüngliche Signatur verloren gehen. Vor allem für die äußeren Schalenbereiche der Valven ist ein Sauerstoffisotopenaustausch bei der Präparation aufgrund steigender Temperaturen nicht auszuschließen. Zur Ermittlung der bei der Schalenbildung eingelagerten ursprünglichen Sauerstoffisotopensignatur biogener Silikate stellt daher die Entfernung sauerstoffhaltiger Komponenten ein präparatives Grundproblem vor allem der klassischen chemischen Aufschlussverfahren dar.

Für die an dieser Stelle vorgestellten Untersuchungen stand der Laborstandard (Kieselgur) zur Verfügung. Zur Entfernung von Restfeuchte wurden in einem ersten Schritt alle „trockenen“ Proben vor der Behandlung für 20min in der HTZ bis zu einem Druck $<10^{-3}$ mbar evakuiert. Mittels thermischer Vorbehandlung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (ca. 650 und 850°C) wurde die Wirkung des Ausheizens auf die Isotopenwerte des Laborstandards geprüft. Die im Zuge der jeweiligen Vorbehandlung entstehenden Gase (Anstieg des Druckes bis auf ca. $8 \cdot 10^{-2}$ mbar) deuten auf die Verdampfung/Zersetzung weiterer Bestandteile der Probe, beispielsweise OH-Gruppen, Reste organischer Ablagerungen etc. hin. Die Gase wurden direkt abgepumpt. Der Erfolg einer derartigen kurzzeitigen thermischen Vorbehandlung zeigt sich in den Versuchsergebnissen (Tab. 4). Im Zuge der Vorbehandlung bis 650°C kann bereits eine Stabilisierung der $\delta^{18}\text{O}$ Werte beobachtet werden.

Art der Vorbehandlung	Keine			Aufheizung bis 650°C		Aufheizung bis 850°C		
$\delta^{18}\text{O}$ -Rohwert [‰]	19,2	20,3	19,3	17,7	17,6	17,9	17,5	17,7
$\delta^{13}\text{C}$ -Rohwert [‰]	21,9	23,2	22,3	19,6	19,3	18,3	18,2	18,2

Tab. 4: Einfluss verschiedener thermischer Vorbehandlungsschritte auf die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs biogener Silikate (verwendetes Material – Kieselgur)

Eine reine Vakuumtrocknung ist also nicht ausreichend, um alle angelagerten Fremdbestandteile abzutrennen. Die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur auf 850°C bringt dagegen keine weitere Verbesserung in Bezug auf die Sauerstoffisotope, jedoch eine leichte Stabilisierung der $\delta^{13}\text{C}$ Werte. Da der Kohlenstoff aber entweder aus dem Probenkammermaterial (Sigradur) oder zugegebenem Graphit stammt, spielen seine Isotope für die Beurteilung der Ergebnisse nur eine untergeordnete Rolle.

Es ist daher davon auszugehen, dass bei einer Temperatur von 850°C im Vakuum alle nicht zur „zentralen Schalenstruktur“ gehörigen Bestandteile der Probe aufgeschlossen und entfernt werden können. Die thermische Vorkonditionierung bis 850°C ermöglicht es daher die eigentliche Sauerstoffisotopensignatur biogener Silikate in der HTZ zu bestimmen.

3.3.7 Eichung des Aufschlusses in der HTZ

Um die Vergleichbarkeit der mit der HTZ gewonnenen Sauerstoffisotopenwerte mit den Ergebnissen anderer Verfahren zu dokumentieren, musste eine Kalibrierung des Aufschlussverfahrens vorgenommen werden. Leider stehen derzeit zur Durchführung größerer Untersuchungsreihen mit mehreren unterschiedlich markierten internationalen biogenen Silikat-Standards keine Materialien zur Verfügung. Daher wurde für die erforderlichen Untersuchungen der NBS 28 Standard heran gezogen (Quarz, National Bureau of Standards, USA; Bezugsquelle IAEA, Wien).

Um den bei uns verwendeten Laborstandard zu kalibrieren, wurden an sieben Messtagen mehrfach 1,3 bis 1,4 mg des Kieselgurs sowie 1,2 bis 1,3 mg des NBS 28 in der HTZ aufgeschlossen und massenspektrometrisch vermessen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des NBS 28 Materials zeigen über einen Zeitraum von einem Monat hinweg eine Bandbreite von 1,7‰. Sie liegen bei zufrieden stellender Reproduzierbarkeit im Bereich zwischen 0,3 und 2,0‰ (Tab. 5). Eine vergleichbare Variationsbreite besitzt der Laborstandard. Er zeigt zudem eine gegenüber NBS 28 geringfügig bessere Reproduzierbarkeit, was möglicherweise in der unterschiedlichen Materialstruktur der beiden Standards begründet sein könnte. Die für die einzelnen Tage durchgeführte Kalibrierung des Laborstandards gegen NBS 28 zeigt die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit des Laborstandards. Die hierbei erzielten Standardabweichungen liegen deutlich unter denjenigen der bisher gebräuchlichen Aufschlussmethoden für biogene Silikate. Anhand dieser Ergebnisse konnte für die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Laborstandards ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $25,6\text{‰} \pm 0,17\text{‰}$ vs. VSMOW ermittelt werden ($n = 27$).

Aufschluss- datum	NBS 28			VSMOW Korrektur [‰]	Laborstandard			
	Rohwert $\delta^{18}\text{O}$ [‰]	n	Soll $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]		Rohwert $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	n	korrigierter Wert $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	n
15.11.01	$1,4 \pm 0,3$	2	9,6	8,2	$17,4 \pm 0,1$	2	$25,6 \pm 0,1$	2
29.11.01	$1,1 \pm 0,2$	4	9,6	8,5	$17,1 \pm 0,2$	4	$25,6 \pm 0,2$	4
30.11.01	$0,7 \pm 0,3$	3	9,6	8,9	$16,5 \pm 0,3$	3	$25,4 \pm 0,3$	3
06.12.01	$0,9 \pm 0,3$	3	9,6	8,7	$17,0 \pm 0,2$	5	$25,7 \pm 0,2$	5
07.12.01	$0,3 \pm 0,1$	4	9,6	9,3	$16,4 \pm 0,2$	5	$25,7 \pm 0,2$	5
17.01.02	$2,0 \pm 0,2$	4	9,6	7,6	$17,8 \pm 0,2$	4	$25,4 \pm 0,2$	4
18.01.02	$1,4 \pm 0,3$	3	9,6	8,2	$17,3 \pm 0,1$	4	$25,5 \pm 0,1$	4

* Bei drei und weniger Wiederholungen wird die maximale Abweichung vom Mittelwert angegeben; bei vier und mehr Wiederholungen die Standardabweichung.

Tab. 5: Kalibrierung des Laborstandards (Kieselgur) gegen NBS 28. Zu beachten sind die guten bis sehr guten Reproduzierbarkeiten beider Materialien an unterschiedlichen Messtagen. Die relevanten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Laborstandards gegen VSMOW sind der vorletzten Spalte zu entnehmen. Aus ihnen resultiert ein Mittelwert von $25,6\text{‰} \pm 0,17\text{‰}$ (siehe Text).

3.3.8 Abgleich mit Ergebnissen der Fluorinierungsmethode

In einem weiteren Schritt sollten die mit dem Aufschlussverfahren in der HTZ erzielten Ergebnisse mit den Ergebnissen aus einem anderen Verfahren verglichen werden. Hierfür stellte uns Herr Dr. R. Botz (Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut) freundlicherweise Material aus einem Sedimentkern aus der Weddell See (antarktischer Südatlantik) mit einem Alter von ca. 4 Ma zur Verfügung. Bei diesem Material handelt es sich um Schalen der Diatomeenart *Ethmodiscus rex*, das mit dem Verfahren der schrittweisen Fluorinierung in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Botz untersucht worden war. Der publizierte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für *Ethmodiscus rex* liegt bei $46,8\text{‰} \pm 0,4\text{‰}$ (maximale Abweichung vom Mittelwert) vs. VSMOW (Schmidt et al. 1997, 2001).

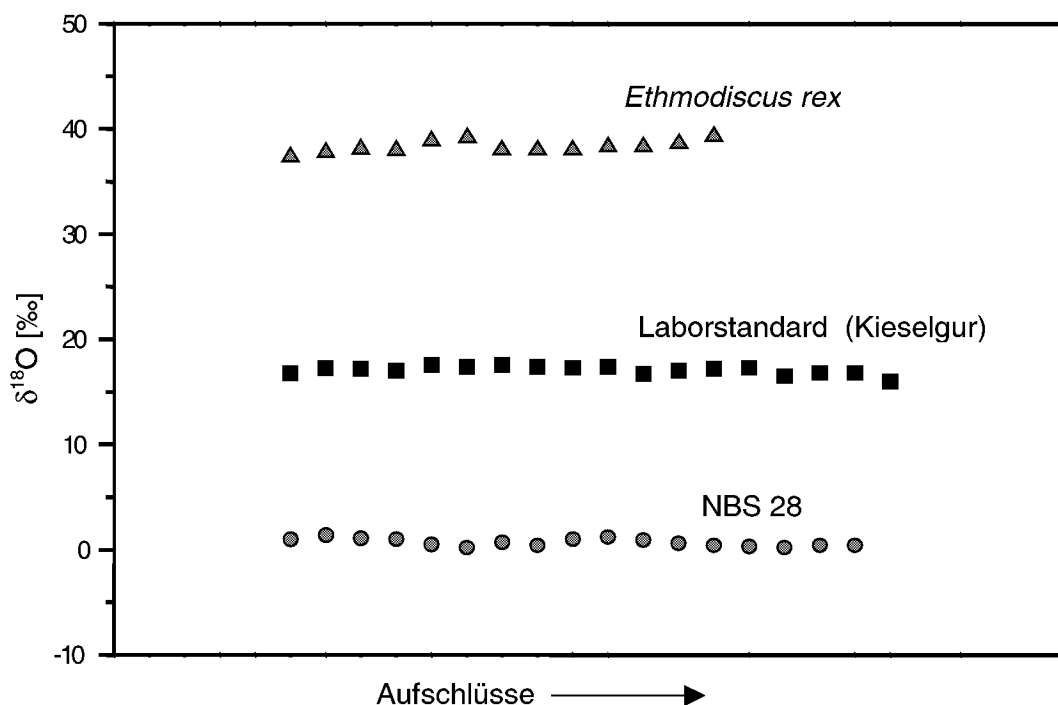


Abb. 7: Vergleich der **unkalibrierten** Sauerstoffisotopenwerte von *Ethmodiscus rex* mit Meßwerten des Laborstandards Kieselgur und Messwerten des internationalen Standards NBS 28 nach Aufschlüssen mit der HTZ. Fehlerbalken zur Charakterisierung der Standardabweichung sind aufgrund ihrer geringen Höhe nicht darstellbar.

Dieses Material wurde an unterschiedlichen Tagen gemeinsam mit dem Labor-Standard Kieselgur und dem Standard NBS 28 in der HTZ aufgeschlossen. Anschließend erfolgte die massenspektrometrische Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Bereits die unkalibrierten Ergebnisse der einzelnen Messtage zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, auch wenn einzelne Messwerte von *Ethmodiscus rex* etwas vom Mittelwert abweichen (Abb. 7). Der mit Hilfe von NBS 28 kalibrierte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für *Ethmodiscus rex* beläuft sich bei Aufschlüssen mit der HTZ auf $46,7\text{‰} \pm 0,2\text{‰}$ (maximale Abweichung vom Mittelwert) vs. VSMOW (n=12).

Damit liefert das neue Aufschlussverfahren identische Werte zu den von Schmidt et al. (2001) publizierten Werten. Auch bei dem Isotopenabstand von 37,1‰ ($\approx 46,7\text{‰} - 9,6\text{‰}$) zeigt das neue Aufschlussverfahren seine Verlässlichkeit und liefert zugleich einen deutlich geringeren Standardfehler als das Verfahren der schrittweisen Fluorinierung.

3.4 $\delta^{18}\text{O}$ -Untersuchungen limnischer Diatomeen mit der HTZ

Um erste Erfahrungen über die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Verfahrens zu gewinnen, wurden Proben aus Sedimentfallen untersucht, die im Jahre 2000 im Holzmaar (Eifel, Westdeutschland) gewonnen wurden. Die darin enthaltenen Diatomeen wurden vor der Analyse mittels SPLITT-Fraktionierung abgetrennt (Rings 2000) und darüber hinaus in Korngrößenfraktionen separiert. Die so gewonnenen Diatomeenschalen der einzelnen Fraktionen einer Probe, die unterschiedliche Diatomeenarten enthalten, wurden mit Hilfe der HTZ aufgeschlossen und das erhaltene Messgas (CO) isotonenmassenspektrometrisch analysiert (Tab. 6).

Datum der Probennahme	Siebfraction / $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW cal}} [\text{‰}]$			Temperatur in 2 bis 4m Wassertiefe T [°C]
	5 - 10 μm	10 - 20 μm	20 - 80 μm	
12.09.00	27,8 $\pm$ 0,2	27,5	26,9	19,4
10.10.00	27,0 $\pm$ 0,1	28,1 $\pm$ 0,2	28,1	15,5
07.11.00	28,7 $\pm$ 0,2	28,8 $\pm$ 0,3	28,7 $\pm$ 0,4	11,0

Tab. 6: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Diatomeen verschiedener Fraktionen aus Sedimentfallen des Holzmaars (Eifel, Westdeutschland). Wenn Fehlerangaben gemacht sind beruhen die angegebenen Werte auf Mehrfachbestimmungen (Fehler: maximale Abweichung vom Mittelwert).

In den Isotopenwerten der unterschiedlichen Fraktionen einer Probe zeigen sich Differenzen von bis zu 1,1‰. Dies deutet auf unterschiedliche Isotopenfraktionierungen bei den verschiedenen Diatomeenspezies hin, sofern die Schalen der Diatomeen alle in der jeweils gleichen Wassersäule aufgebaut wurden. Derartige Ergebnisse wurden auch von Juillet-Leclerc & Labeyrie (1987) beschrieben, konnten aber aufgrund einer fehlenden verlässlichen Technik zur Gewinnung der Fraktionen biogener Silikate nicht weiter verfolgt werden.

Mit Fortschreiten der Jahreszeit steigen die Isotopenwerte der Diatomeenschalen in allen Fraktionen systematisch an (Ausnahme 10.10.2001, Fraktion 5 -10 μm). Im gleichen Zeitraum nimmt die Wassertemperatur im durch Diatomeen besiedelten Bereich des Epilimnions deutlich ab. Dies deutet auf negative Temperaturkoeffizienten hin, was gemäß Literaturdaten zu erwarten sein sollte. Leider ist jedoch mit den vorhandenen Daten gegenwärtig kein Temperaturkoeffizient ableitbar, da der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers nicht ermittelt wurde. Dennoch deutet auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse alles daraufhin, dass ein Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Diatomeenschalen und der Wassertemperatur des Holzmaars vorhanden ist.

Bei näherer Betrachtung der Isotopenwerte aus Tab. 6 zeichnet sich allerdings ein interessanter Trend ab, der unabhängig vom Isotopen-Quellwert des Wassers ist. Mit zunehmender Korngröße scheint der Fraktionierungseffekt größer zu werden. Denn von den geringsten Korngrößen bis zu den größten, d. h. von 5 - 10 μm über 10 - 20 μm bis hin zu Korngrößen von 20 - 80 μm nimmt die Differenz der Sauerstoffisotope in den Diatomeenschalen $\Delta\delta^{18}\text{O}$ bei einer Temperaturabnahme von ΔT 8,4°C von 0,9‰ über 1,3‰ bis 1,8‰ zu. Da die Differenzen in jedem Falle erheblich größer sind als die bei der Präparation auftretenden Unsicherheiten, sollte diesem Phänomen zukünftig nachgegangen werden. Denn dieses Ergebnis weist auf eine mögliche Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Diatomeenspezies hin, d. h. auf mögliche biologisch bedingte Nichtgleichgewichtseffekte des Isotopenaustausches im System Wasser – biogenes Silikat.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Sauerstoffisotopenverhältnisse des Seewassers aufgrund der einsetzenden Herbstzirkulation stark ändern. Da hierdurch der in der Abteilung z.Z. noch nicht vorliegende $\delta^{18}\text{O}$ -Quellwert des Wassers negativer wird, ist mit einer Amplitudendämpfung, d.h. mit einer Unterschätzung eines möglichen Temperatureffektes zu rechnen (Lücke 1998). Diese wenigen Ergebnisse verdeutlichen bereits eindrucksvoll das Potenzial solcher Studien.

4. Schluss und Ausblick

Das in der Abteilung Isotopengeochemie und Paläoklima des ICG-V: Sedimentäre Systeme entwickelte Hochtemperatur-Aufschlussverfahren in Kombination mit der zugehörigen massenspektrometrischen Isotopenanalyse ist optimal geeignet Sauerstoffisotopenverhältnisse biogener Silikate quantitativ zu ermitteln. Nach ausgiebigen Tests zu unterschiedlichen Fragestellungen steht somit ein Verfahren zur Verfügung, mit dessen Hilfe reproduzierbar absolute Isotopenverhältniswerte ermittelt werden können.

Damit liegt jetzt eine verfahrenstechnische Alternative zu den bisherigen Fluorierungsverfahren vor. Sie erweitert aufgrund ihrer Einfachheit und wesentlich höheren Kapazität des Probanddurchsatzes die Einsatzmöglichkeiten von Sauerstoffisotopenverhältnissen biogener Silikate deutlich. Beispielsweise wird die Nutzung der Sauerstoffisotopenverhältnisse des biogenen Silikats von Diatomeen aus limnischen Sedimenten zur Temperaturrekonstruktion erheblich einfacher. Durch Kombination der kürzlich eingeführten SPLITT-Fraktionierung mit dem HTZ Aufschlussverfahren kann nun ein hoher Probanddurchsatz bei gleichzeitiger Bestimmung korngrößenspezifischer Sauerstoffisotopenwerte mit sehr guter Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Damit liegen jene Voraussetzungen vor, die für eine Evaluierung des Potenzials biogener Silikate in lakustrinen Sedimenten mit Blick auf paläoklimatologische Studien hoher zeitlicher Auflösung unabdingbar sind.

Zukünftige Arbeiten werden sich unter anderem mit der Frage der saisonalen Variation der in Diatomeenschalen eingelagerten Sauerstoffisotopensignale und deren Abhängigkeit von der Wassertemperatur beschäftigen. Dazu stehen rezente Proben aus unterschiedlichen Jahren des Holzmaars zur Verfügung.

Zur Frage von Transferfunktionen zur Verknüpfung von Sauerstoffisotopenproxis aus Diatomeen mit unterschiedlichen Umweltgrößen wurde kürzlich ein mikrobiologisches Labor eingerichtet. Damit ist es möglich, verschiedene Diatomeenarten unter stationären Bedingungen, d. h. im Fließgleichgewicht, zu kultivieren.

Hier steht z. Z. insbesondere die Frage im Vordergrund, ob eine mathematische Beziehung zwischen dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des biogenen Silikats der Valven und der Wassertemperatur besteht und inwieweit diese möglicherweise von der Diatomeenart abhängig ist. Nicht auszuschließen ist auch ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffisotopenverhältnis der aufgebauten Diatomeenschalen und dem pH-Wert des Mediums, der Beleuchtungsstärke, der CO_2 Konzentration im Medium sowie der UV-Strahlung. Durch diese Arbeiten sollen Einsatzfelder für Sauerstoffisotopenwerte lakustriner biogener Silikate insbesondere im Hinblick auf eine Temperatur- oder Niederschlagsrekonstruktion für das Spätquartär aufgezeigt werden.

5. Danksagung

Herrn W. Knörchen sei an dieser Stelle für die optimale technische Konzeption und Ausführung der HTZ gedankt. Herrn D`Orsaneo gilt unser Dank dafür, dass er immer wieder auf unsere besonderen Wünsche hinsichtlich der Ausführung unterschiedlicher Glasküvetten eingegangen ist.

Dem Zentrallabor für Elektronik, d.h. Herrn Dr. Zimonis und Mitarbeitern sei für die Entwicklung der Computersteuerung des Aufschlussverfahrens gedankt.

Das Schalenmaterial von *Ethmodiscus rex* wurde uns dankenswerterweise von Herrn Dr. Botz, Universität Kiel zur Verfügung gestellt.

6. Literatur

- Brandriss, M.E., O'Neil, J.R., Edlund, M.B. & Stoermer, E.F. (1998): Oxygen isotope fractionation between diatomaceous silica and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 62: 1119-1125.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R. & Mayeda, T.K. (1972): Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*. 77, 17: 3057-3067.
- Clayton, R.N. (1992): Silica-Carbonate isotopic temperature calibration. *Science*. 258: 1162-1163.
- Dove, P.M. & Rimstidt, J.D. (1994): Silica-water interactions.- In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V. (eds.): *Silica - physical behavior, geochemistry and materials applications*, Reviews in Mineralogy 29, Mineralogical Society of America, 259-308.
- Dübgen, R. & Popp, G. (1984): Glasartiger Kohlenstoff. *Sigradur – ein Werkstoff für Chemie und Technik*. *Werkstofftechnik* 15: 331-338.
- Haimson, M. & Knauth, L.P. (1983): Stepwise fluorination - a useful approach for the isotopic analysis of hydrous minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 47: 1589-1595.
- Hamza, M. & Epstein, S. (1980): Oxygen isotopic fractionation between different oxygen sites in hydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44: 173-182.
- Juillet, A.J., Labeyrie, L.D. & Schrader, H. (1983): Oxygen isotope composition of diatom silica and silicoflagellate assemblage changes in the Gulf of California: a 700-year upwelling study.- In: Thiede, J. & Suess, E. (eds.): *Coastal upwelling - its sediment record*, Part B. NATO Conference Series IV/10B, Plenum Press, New York.
- Juillet-Leclerc, A. & Labeyrie, L.D. (1987): Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. *Earth and Planetary Science Letters*. 84: 69-74.
- Juillet-Leclerc, A. & Schrader, H. (1987): Variations of upwelling intensity recorded in varved sediments from the Gulf of California during the past 3,000 years. *Nature* 329: 146-149.
- Juillet-Leclerc, A. , Labeyrie, L.D. & Reyss, J.L. (1991): Temperature variability in the Gulf of California during the last century: A record of the recent strong El Nino. *Geophysical Research Letters*. 18, 10: 1889-1892.
- Kamatani, A. (1971): Physical and chemical characteristics of biogenic silica. *Marine Biology*. 8: 89-95.
- Knauth, L.P. & Epstein, S. (1982): The nature of water in hydrous silica. *American Mineralogist*. 67: 510-520.

Krauskopf, K.B. (1959): The geochemistry of silica in sedimentary environments. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Spec. Pub. 7: 4-19.

Labeyrie, L. (1972): Composition isotopique de l'oxygène de la silice biogénique. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 274 Série D, 1605-1608.

Labeyrie, L. D. (1974): New approach to surface seawater palaeotemperatures using $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules. Nature 248: 40 – 42.

Labeyrie, L.D. & Juillet, A. (1980): Échangeabilité isotopique de l'oxygène de la silice biogénique. C.R. Acad. Sc. Paris, D, t. 290, 1185-1188.

Labeyrie, L. D.; Juillet, A (1982): Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica; interpretation and consequences for paleoclimatic studies. Geochimica et Cosmochimica Acta. 46: 967-975.

Matheney, R.K. & Knauth, L.P. (1989): Oxygen-isotope fractionation between biogenic silica and seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta. 53: 3207-3214.

Martin, J.-M. (1985): The Pavin Crater Lake.- In: Stumm, W. (ed): Chemical Processes in Lakes. New York. 169-188.

McManus, J., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Kilgore, T.E., Demaster, D.J., Ragueneau, O.G. & Collier, R.W. (1995): Early diagenesis of biogenic opal: Dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. Deep-Sea Research II 42, 2-3: 871-903.

Mikkelsen, N., Labeyrie, L. JR & Berger, W.H. (1978): Silica oxygen isotopes in diatoms: a 20,000 yr record in deep-sea sediments. Nature. 271: 536-538.

Rimstidt, J.D. & Barnes, H.L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta. 44: 1683-1699.

Rings, A. (2000): Extraktion von Diatomeenschalen mittels SPLITT-Fraktionierung. Ein neues Verfahren zur Abtrennung von Diatomeenschalen aus limnischen Sedimenten. Dissertation im Fach Geologie, Universität Potsdam.

Rietti-Shati, M., Shemesh, A. & Karlen, W. (1998): A 3,000-year climatic record from biogenic silica oxygen isotopes in an equatorial high-altitude lake. Science. 281: 980-982.

Schleser, G. H., Knörchen, W. (1999): Verfahren und Vorrichtung zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen. Deutsche Patentanmeldung 19906 732. 5 – 43.

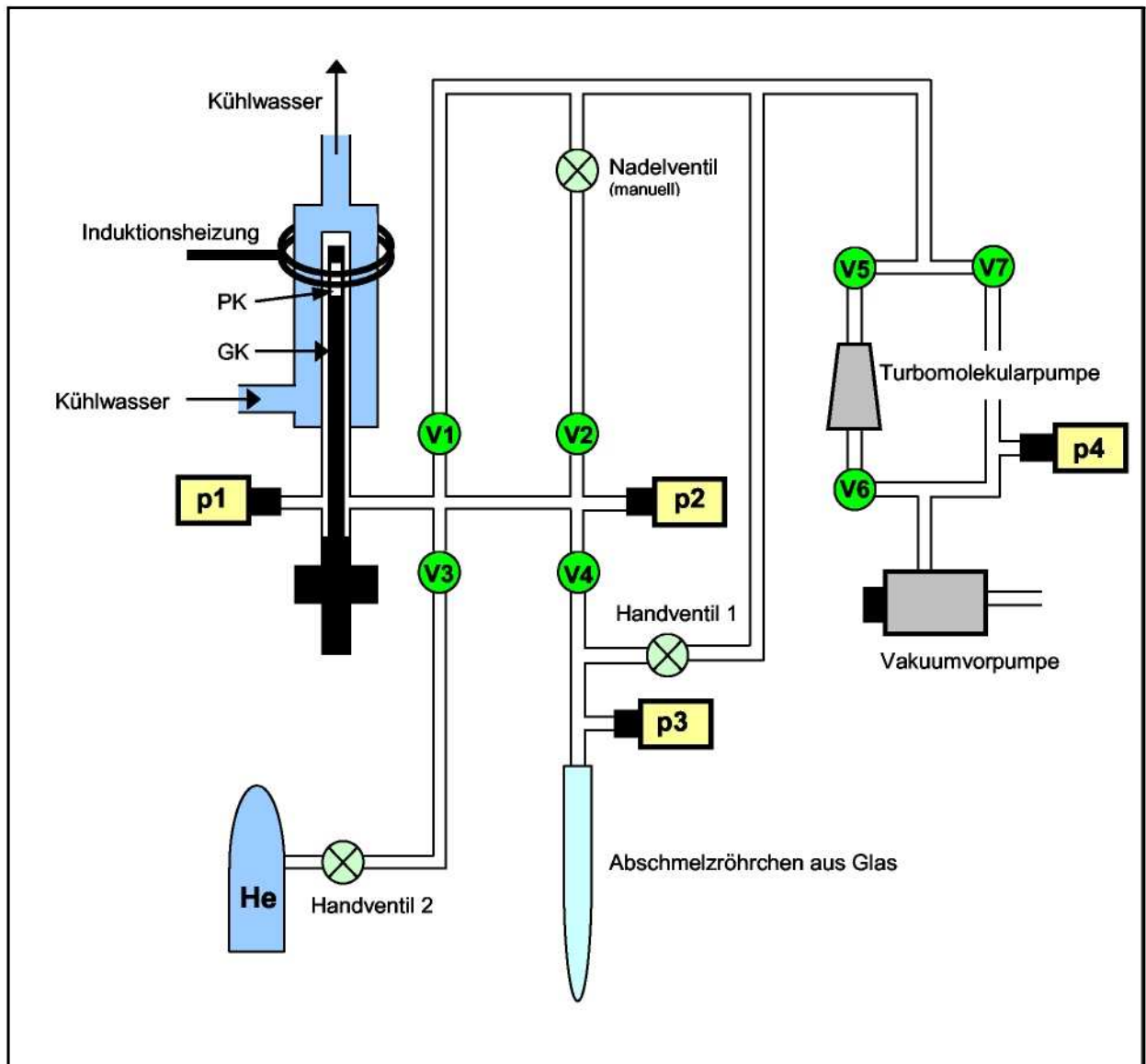
Schmidt, M., Botz, R., Stoffers, P., Anders, T. & Bohrmann, G. (1997): Oxygen isotopes in marine diatoms: a comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. Geochimica et Cosmochimica Acta. 61, 11: 2275-2280.

- Schmidt M.; Botz R.; Rickert D.; Bohrmann G.; Hall S. R.; Mann S. (2001): Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65, 2: 201–211.
- Shemesh, A., Charles, C.D. & Fairbanks, R.G. (1992): Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition. *Science*. 256: 1434-1436.
- Shemesh, A., Burckle, L.H. & Hays, J.D. (1995): Late Pleistocene oxygen isotope records of biogenic silica from the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography*. 10: 2, 179-196.
- Siegenthaler, U., Eicher, U., Oeschger, H. & Dansgaard, W. (1984): Lake sediments as continental $\delta^{18}\text{O}$ -records from the glacial/post-glacial transition. *Annals of Glaciology*. 5: 149-152.
- Switsur, R. (1994): Persönliche Mitteilung (an G.H.S.) über seine Vycor-Glas Versuche in Cambridge.
- Talbot, M.R. (1990): A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology*. 80: 261-279.
- Thorleifson, J.T. & Knauth, L.P. (1984): An improved stepwise fluorination procedure for the oxygen isotopic analysis of hydrous silica. *Geological Society of America, Abstracts with programs*. 16: 675-676.
- Wang, C.-H. & Yeh, H.-W. (1985): Oxygen isotopic composition of DSDP site 480 diatoms: implications and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49: 1469-1478.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4010
November 2002
ISSN 0944-2952



Schematische Darstellung des automatisierten Probenaufschlussverfahrens.

Die elektropneumatischen Ventile V1 bis V7 werden über vorgebbare Zeitschranken PC-gesteuert. Damit kann die gesamte Abfolge von Arbeitsschritten von der Evakuierung der Probenkammer (PK) über das Aufheizen des Glaskohlenstoffs (GK) zur Zersetzung des SiO_2 – Materials (in mehreren, frei wählbaren Temperaturschritten möglich, z. B. 400°C , 800°C etc.) bis zum Auffangen des freigesetzten CO im Abschmelzröhrchen ohne manuelle Eingriffe erfolgen.



Hochtemperaturzelle (HTZ)

Die linke Abb. zeigt die HTZ mit einer eingekoppelten Leistung von 40% entsprechend einer Temperatur von 1200°C. Die rechte Abb. zeigt den oberen Teil der Zelle mit der Induktionsspule bei einer eingekoppelten Leistung von 30% entsprechend einer Temperatur von 950°C (Einzelheiten siehe Text).