

**Beiträge zur präzisen Bestimmung von
Os-Isotopenverhältnissen**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades**

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Michael Krüger

geboren am 26.01.1979 in Hannover

2014

Referentin: Prof. Dr. C. Vogt

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. I. Horn

Tag der Promotion: 16.06.2014

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit dient der Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Osmiumisotopie mithilfe eines fs-LA-ICP-MCMS für die Herkunftsanalyse von Goldartefakten. Ein Schwerpunkt war dabei die Synthese geeigneter Standards, die zur Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ als Referenzmaterial für fs-LA-ICP-MCMS-Messungen dienen können. Für beide im Rahmen der Arbeit synthetisierten Standards auf Nickelsulfidbasis sowie für einen metallischen Os-Standard wurde das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis mit den wichtigsten Analyseverfahren für die Isotopenverhältnismessung (ICP-MCMS, N-TIMS, fs-LA-ICP-MCMS) bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Laserablation vergleichbare Messunsicherheiten erreichbar sind wie für die Analyse aufgeschlossener Proben mittels ICP-MCMS. In Vorbereitung auf die Analyse realer Proben wurden auch Teilschritte der Probenpräparation (Mikrodestillation, Anreicherung) optimiert. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass beim Schmelzen des antiken Goldes keine Mischung der Os-Isotopie durch die im Gold enthaltenen PGM-Einschlüsse aus unterschiedlichen Quellen und mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen zu neuen Os-Isotopiewerten stattfindet. Damit ist eine wichtige Bedingung gegeben, um eine Lokalisierung der Gold- bzw. Os-Ir-Ru-Quellen historischer Goldobjekte über die Os-Isotopie erfolgreich durchführen zu können. Aus den abschließend ermittelten Os-Isotopenverhältnisse zahlreicher Os-haltiger Minerale und von Os-Ir-Ru-Einschlüssen aus Goldartefakten aus unterschiedlichsten Regionen der Welt kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Provenienzbestimmung von archäologischen Goldobjekten über die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie aufgrund des Überschneidens der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopiewerte der meisten Lagerstätten derzeit nicht möglich ist. Für die Goldproben der Königsgräber von Ur könnte eventuell trotzdem die Herkunftsbestimmung des verarbeiteten Goldes möglich sein, da das Gold von Ur anscheinend spezifisch eine höhere Anzahl von Os-Ir-Ru-Einschlüssen mit nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur besitzt.

Schlagwörter: Osmium, Gold, Osmiumisotopie, Herkunftsanalyse von Goldartefakten, Referenzmaterial für fs-LA-ICP-MCMS

Abstract

This research project is about the development of a method for the determination of the osmium isotopy with the help of a fs-LA-ICP-MCMS for the provenience analysis of gold artifacts. The focus lies on the synthesis of standards, which can serve as reference materials for the determination of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios by fs-LA-ICP-MCMS measurements. For both standards based on nickel sulfide which were synthesized in this work and for a metallic Os standard the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios were measured with the most important analytical methods for the measurement of isotope ratios (ICP-MCMS, N-TIMS, fs-LA-ICP-MCMS). It was possible to show that the measurement uncertainty of laser ablation is comparable to the analysis of digested samples with ICP-MCMS. When preparing the analysis of real samples also parts of the sample preparation (microdistillation, preconcentration) were optimized. In further experiments it could be shown that during the melting of ancient gold no mixture of the Os isotopy through the PGM inclusions in gold from different sources and with different isotope ratios to new Os isotope values takes place. Therefore an important condition is given to perform a successful localization of the gold or rather Os-Ir-Ru sources of historical gold objects by the Os isotopy. From the finally determined Os isotope ratios of numerous Os containing minerals and of Os-Ir-Ru inclusions from gold artifacts from different regions the conclusion can be drawn that the provenience analysis of archaeological gold objects by the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopy is currently not possible because of the overlap of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope values of most ore deposits. However, the provenience analysis of the gold artifacts from the Royal Tombs of Ur could eventually be possible because the gold of Ur contains specifically a larger number of Os-Ir-Ru inclusions with non-magmatic Earth's mantle signature.

Key words: osmium isotopy, provenience analysis of gold artifacts, reference material for fs-LA-ICP-MCMS

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. C. VOGT für die Ermöglichung der Promotion und die ständige Unterstützung bedanken. Herrn Priv.-Doz. Dr. I. HORN möchte ich für die tolle Beratung und Betreuung bei den fs-LA-ICP-MCMS-Messungen und die Beratung zum Thema Geochemie danken. Des Weiteren danke ich ihm dafür, dass er sich bereit erklärt hat, die Rolle des Zweitgutachters der Dissertation zu übernehmen.

Ich danke der PTB, dass ich die Messung der flüssigen Proben am Neptune durchführen konnte sowie die schöne Betreuung von Herr Dr. O. RIENITZ und Frau Dr. J. NOORDMANN. Herrn Dr. O. RIENITZ danke ich besonders dafür, dass er mich fachlich bezüglich Isotopenanalytik und der dafür eingesetzten Technik beraten hat. Hierbei schlägt er beim Weitem jedes Lehrbuch.

Besonders bedanke ich mich bei den drei Menschen, die meine Dissertation Korrektur gelesen haben und zwar Herr Dr. NICO KRAUBE, Herr B.Sc. DAMIAN A. MOTZ und Frau M.Sc. MIRIAM HOLST. Ich danke dem ganzen Arbeitskreis Analytik für die freundliche und schöne Zeit mit euch. Besonderes bedanke ich mich hierbei bei folgenden Kollegen: bei der Chemisch-technischen Assistentin STELLA KITTEL, Dipl.-Chem. HEIKO DRÜCKER, Dr. GREGOR SCHWARTZE, M.Sc. YANGXI TAN, Dipl.-Chem. RENÉ FRANKFURTER, M.Sc. KELIM VANO, M.Sc. ANJA DREYER, M.Sc. DANIEL FELLENGER und Dr. PETRA KÜHN-STOFFERS. Weitere Freunde, die mich sehr unterstützt haben bzw. mir immer mal wieder zugehört haben: Dr. ELISABETH APEL, Dipl.-Biochem. GESCHE REINSTRÖM, Dipl.-Chem. MARC KIEKE und Dipl.-Chem. SEBASTIAN LILIENTHAL.

Ich bedanke mich bei unseren Kooperationspartnern Herrn Prof. HAUPTMANN und Herrn M.A. Moritz Jansen für die Möglichkeit, im Rahmen eines gemeinsamen Projektes Goldobjekte aus Ur untersuchen zu können. Für die Bereitstellung der Goldobjekte aus dem Ural bedanke ich mich bei Herrn Prof. ZAYKOV. Ich bedanke mich für die N-TIMS-Messungen beim AK BECKER an der Freien Universität Berlin und bei Dr. HENJES-KUNST von der BGR Hannover. Bei der BGR Hannover (Dr. T. OBERTHÜR, Dr. F. MELCHER und Prof. Dr. H. G. DILL) bedanke ich mich zusätzlich für die Bereitstellung von zahlreichen Mineralienproben. Ich danke Herrn Dr. TONI SCHULZ für die N-TIMS-Messung an der Universität Wien. Für weitere Mineralienproben bedanke ich mich beim Mineralogischen Museum aus Hamburg und beim Geomuseum der Technischen Universität Clausthal.

Ich bedanke mich beim Institut für Werkstoffkunde (IW), Abteilung Unterwassertechnikum der Leibniz Universität Hannover (Gregor Bonk, Techniker) für die Hilfe bei der Herstellung der Ir-Ru-Os-Legierung und den Fe-Os-Legierungen.

Ich danke meiner Mutter ELISABETH KRÜGER, dass sie mich durch ihren Zuspruch dazu ermutigt hat, meinen Wunsch nach einem Studium zu verwirklichen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Gold	4
2.1.1 Kultur des Goldes in Kurzfassung	7
2.1.2 Gold von Ur und die antike Stadt Ur.....	7
2.2 Osmium	11
2.2.1 Osmiumtetroxid.....	12
2.2.2 Das Re/Os-Isotopensystem	13
2.3 N-TIMS und Massenspektrometrie	18
2.3.1 Thermische Ionisations-Massenspektrometrie (TIMS).....	19
2.3.3 Osmiummessung mit N-TIMS	21
2.4 Laserablation gekoppelt mit Massenspektrometern	23
2.4.1 ns-LA-ICP-MCMS vis-à-vis fs-LA-ICP-MCMS.....	28
2.5 Die instrumentelle Massendiskriminierung	29
2.6 Osmiumisolierung aus dem Probenmaterial	34
2.7 Osmiumeinschlüsse in Goldartefakten.....	37
2.8 Eisenmeteoriten und ihre Osmiumisotopie	41
2.8.1 Osmiumisotopenmessungen am Meteoriten HOBA	43
2.8.2 Osmiumisotopenmessungen am Meteoriten Gibeon.....	45
2.9 μ -RFA	46
2.10 Andere Analysetechniken	48
2.11 Messunsicherheiten der Isotopenverhältnismessung	50
3. Experimenteller Teil und Ergebnisdiskussion.....	54
3.1. Herstellung von festen Osmiumisotopenstandards für Laser-ICP-MS-Messungen	54
3.1.1 Herstellung der Nickelsulfid-Isotopenstandards MK1 und MK2	54
3.1.2 Homogenität und Charakterisierung von MK1 und MK2	56

3.1.3 Weitere Charakterisierungen am HOBA.....	61
3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Herstellung eines Nickelsulfid-Isotopenstandards	64
3.2 Isolierung von Osmium aus unterschiedlichen Matrices	65
3.2.1 Auflösung der Nickelsulfid-Matrix von MK2 und MK1	65
3.2.2 OsO ₄ -Destillation und Mikrodestillation	66
3.3 Isotopenmessung I: N-TIMS und ICP-MCMS an flüssigen Proben.....	69
3.3.1 Untersuchung flüssiger Proben mit ICP-MCMS	69
3.3.2 Untersuchung flüssiger Proben mit N-TIMS in Berlin, Hannover (BGR) und Wien	84
3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Isotopenmessung flüssiger Proben I.....	94
3.4 Isotopenmessung II mit fs-LA-ICP-MCMS.....	95
3.4.1 Isotopenmessungen der Standards MK1, MK2 und des Meteoriten HOBA	98
3.4.2 Isotopenmessung für MK3, FeOsP4 und Ir-Ru-Os-Legierung	105
3.4.3 Isotopenmessung von künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Gold	109
3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse Isotopenmessung II.....	111
3.5 Isotopenmessung III: fs-LA-ICP-MCMS an Realproben	113
3.5.1 Überprüfung auf Veränderung der Os-Isotopie durch Schmelzen des Au.....	116
3.5.2 Osmiumisotopenmessung von Mineralproben.....	118
3.5.3 Bestimmung der Os-Isotopie an Goldobjekten aus Ur.....	131
3.5.4 Bestimmung der Os-Isotopie an weiteren Goldproben	141
3.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse Isotopenmessung III	147
3.6 Aspekte zur Messunsicherheit bei der Bestimmung der Osmiumisotopie.....	148
4. Schlussteil.....	154
4.1 Zusammenfassung	154
4.2 Ausblick	156
5. Anhang	157
5.1 Literaturverzeichnis.....	157

5.2 Abkürzungsverzeichnis	163
5.3 Geräteliste.....	164
5.4 Chemikalienliste.....	166
5.5 Weitere Messdaten, Tabellen, μ -RFA-Aufnahmen und weitere Aufnahmen.....	168
5.6 Lebenslauf	174

1. Einleitung

Die aktuelle Finanzkrise (Beginn 2011 mit der Griechenlandkrise) zeigt, dass der Mensch immer nach einer sicheren Wertanlage sucht. Einer dieser Wertgegenstände begleitet die Menschheit seit einigen tausend Jahren und hat durch die Finanzkrise des beginnenden 21. Jahrhunderts wieder stark an Bedeutung gewonnen. Hiermit ist das Edelmetall Gold gemeint. Durch das Auftreten der Finanzkrise sind die Goldpreise auf ein Preisniveau gestiegen, wie es schon lange nicht mehr erlebt wurde. Gold war seit dem Altertum ein sehr begehrtes Tausch-, Handels- und Bezahlungsmittel und hatte den Vorteil, dass es in gediegener Form in der Natur zu finden ist (GUERRA 1999, MOESTRA 1986, JUNK und PERNICKA 2003). Außerdem war/ist Gold sehr begehrt, da es sehr einfach zu verarbeiten ist, um daraus goldglänzende Schmuckgegenstände bzw. Münzen herstellen zu können (MOESTRA 1986).

Für die Archäologen war die Herkunft der Erze, aus denen Metallartefakte hergestellt wurden, schon immer interessant, um Handelsbeziehungen und Einflussbereiche von altertümlichen Reichen bzw. Stadtstaaten zu ermitteln und somit Rückschlüsse auf das Leben von damals ziehen zu können (GUERRA 1999, MOESTRA 1986, HARTMANN 1972, HAUPTMANN 2008). Bei Metallartefakten wird u. a. versucht, anhand von Spurenelementen zu ermitteln, aus welchen Regionen die verwendeten Erze kommen. Dies wird auch bei altertümlichen Goldobjekten schon lange versucht. Daraus könnten Aussagen über den Herstellungs- bzw. Herkunftsort des Artefakts sowie die verwendeten Herstellungsverfahren abgeleitet werden. Über eine Bestimmung der Spurenelementgehalte ist es allerdings nur bedingt möglich, die ursprünglichen Goldquellen zu ermitteln, da Gold zu den Elementen gehört, das mit am Stärksten im Recycling verwendet wurde und wird (MOESTRA 1986, JUNK 2001, GUERRA 1999, HARTMANN 1972, HAUPTMANN 2008). Dementsprechend oft sind Goldartefakte aus vorangegangenem Handel bzw. Erbeutungen umgeschmolzen worden (JUNK und PERNICKA 2003). Eine weitere in der Archäometrie verwendete Methode ist die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung eines Elements, da sich bei einigen Elementen je nach der Lokalherkunft die Isotopenzusammensetzungen unterscheiden. Die Isotopenzusammensetzungen von Elementen können dabei durch Fraktionierungseffekte bzw. durch radioaktiven Zerfall verändert worden sein. Mit Isotopenverhältnissen ist es teilweise bereits möglich, eine regionale Zuordnung durchzuführen (MOESTRA 1986, GUERRA 1999, WAGNER 2007, LEHMANN 2011, JUNK und PERNICKA 2003). Da das Gold nur als Isotop ^{197}Au

in der Natur vorliegt, fällt die Möglichkeit der Provenienzanalytik über die Goldisotopie weg. Alternativ wird daher die Isotopenzusammensetzung von einem oder mehreren Elementen, die als Spurenelemente bzw. als Nebenbestandteile in den Artefakten vorkommen, genutzt. Ein Beispiel hierfür ist die Nutzung von Pb-Isotopenverhältnissen bei Silberartefakten, welche eine regionale Zuordnung ermöglichen bzw. ein weiteres Indiz liefern, um die potenzielle Erzquelle zu identifizieren (MOESTRA 1986, GUERRA 1999, LEHMANN 2011). Bei antiken Goldobjekten werden öfter Osmium-Iridium-(Ruthenium)-Einschlüsse gefunden, da diese Legierungen der Platinmetalle im Altertum beim Schmelzen nicht in Lösung gegangen bzw. aufgeschmolzen worden sind. Daher besteht hier eine Möglichkeit, über eine Bestimmung der Os-Isotopie die Bestimmung der ursprünglichen Goldquelle durchzuführen bzw. hierfür ein weiteres Indiz zu erhalten (JUNK und PERNICKA 2003, STEFFGEN 1998). Aus diesen Isotopenverhältnissen lassen sich eventuell auch Rückschlüsse auf Recyclingprozesse ziehen. Erstmals wurden von JUNK 2001 Os-Ir-Ru-Einschlüsse in Goldartefakten auf ihre Osmiumisotopie untersucht. Er verwendete hierzu ein ns-LA-ICP-MCMS, ein Osmiumisotopenstandard zur Kontrolle der Richtigkeit des bestimmten Os-Verhältnisses wurde in dieser Veröffentlichung allerdings nicht verwendet. Dies lag daran, dass für die LA-ICP-MS-Messung von Osmium-Isotopenverhältnissen in festen Proben zurzeit kein Isotopenstandard kommerziell erhältlich ist.

In dieser Arbeit wurden deshalb für die Messungen von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopenverhältnissen mittels LA-ICP-MS zwei Standards auf Nickelsulfid-Basis mit dem gleichen Os-Isotopenverhältnis hergestellt und ihre Eignung als Referenzmaterial für fs-LA-ICP-MCMS-Messungen getestet. Gegebenenfalls sollten diese synthetisierten Standards dann für die Untersuchung von PGM-Einschlüssen in Gold und die Bestimmung der Osmiumisotopenverhältnisse eingesetzt werden. Sofern möglich sollte daraus eine Herkunftsanalyse des Goldes (Herkunftsbestimmung des Goldrohstoffes bzw. der Goldquelle) abgeleitet werden. Die synthetisierten Standards und ein Meteorit wurden mittels REM-EDX, μ -RFA und ns-LA-ICP-QMS bezüglich Homogenität und Osmiumkonzentration charakterisiert. Danach wurde für die synthetisierten Standards MK1 und MK2 und eine Probe metallischen Osmiums mit unterschiedlichen massenspektrometrischen Verfahren (ICP-MCMS, N-TIMS, fs-LA-ICP-MCMS) das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ bestimmt. Dieses metallische Osmium wurde im Anschluss auch verwendet, um Legierungen herzustellen und Schmelzversuche durchzuführen. Es wurden u.a. künstlich erschaffene Os-Ir-Ru-Einschlüsse in Gold sowie eine Os-Fe-Legierung hergestellt.

Das in dieser Arbeit verwendete fs-LA-ICP-MC-MS besitzt den Vorteil, dass es Messungen mit einer deutlich höheren Präzision verglichen mit dem in der Arbeit von JUNK 2001 verwendeten ns-Laser-System ermöglicht. Da beim ns-Laser-System thermisch induzierte Effekte (Schmelzen, Rekondensation) und Partikelgrößeneffekte bei der Ablation auftreten, wurde im letzten Jahrzehnt sehr erfolgreich versucht, diese durch eine Kopplung zwischen ICP-MC-MS und einem fs-Laser zu minimieren. Daher treten keine zusätzlichen Fraktionierungseffekte von Elementen bzw. Isotopen durch die Ablation mit einem fs-Laser auf. In der Veröffentlichung von LEHMANN 2011 konnte gezeigt werden, dass bei *in situ*-Messungen an Silberartefakten mittels fs-LA-ICP-MC-MS eine Genauigkeit von TIMS-Messungen für die Bestimmung der Bleiisotopie erreicht werden kann (HORN 2006, LEHMANN 2011). In dieser Arbeit wurde daher versucht, auch für die Bestimmung der Osmiumisotopie eine so hohe Präzision in der Festkörperanalyse mit dem fs-Laser zu erreichen, dass vergleichbare Analysenqualitäten wie bei der Messung flüssiger Proben erreicht werden und damit auch kleinste Einschlüsse zur präzisen Isotopenverhältnismessung herangezogen werden können.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der entwickelten Methodik für die Bestimmung von Os-Isotopenverhältnissen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Goldartefakten und von zahlreichen Mineralen (Ir-Ru-Os-Körner) des Osmiums mit fs-ICP-MC-MS-Messungen. Hierfür wurden in Zusammenarbeit mit Herrn JANSEN aus der Arbeitsgruppe Prof. HAUPTMANN (Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsstelle Archäologie und Materialwissenschaften) Goldartefakte von Ur aus einem Königsgrab untersucht. In Zusammenarbeit mit Herrn PROF. ZAYKOV (*Institute of Mineralogy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences*) wurden Goldartefakte aus Grabhügeln aus dem Gebiet des Flusses Ural und einer hellenischen Stadt der Jahrtausendwende (am nördlichen Schwarzen Meer) untersucht. Am Ende dieser Arbeit werden die erhaltenen Ergebnisse in einem ausführlichen Kapitel bezüglich Messunsicherheit bzw. Varianz der Isotopenverhältnisse diskutiert und Schlussfolgerungen abgeleitet, ob die üblicherweise angegebene zweifache Messunsicherheit ausreichend ist, um die Messunsicherheit realistisch wiederzugeben.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen mit Schwerpunkt auf dem Element Osmium behandelt, wobei vor allem auf die Eigenschaften von Osmium, seine Isolierung aus Probenmaterial sowie die Messungen der Osmium-Isotope eingegangen wird. Anschließend wird kurz auf den archäologischen Hintergrund des Goldes eingegangen, wobei der Schwerpunkt besonders auf dem archäologischen Hintergrund der Goldartefakte von Ur liegen soll. Es wird in diesem Kapitel auch beschrieben, welche Messungen bei Osmium-Iridium-Ruthenium-Einschlüssen im Gold durchgeführt und in Veröffentlichungen präsentiert worden sind. Zusätzlich wird auf die theoretischen Grundlagen der verwendeten Massenspektrometer sowie der anderen in der Arbeit verwendeten analytischen Messmethoden eingegangen. Am Schluss werden die Messunsicherheiten bei den Isotopenverhältnismessungen erläutert.

2.1 Gold

Gold ist ein Element der 2. Nebengruppe des Periodensystems. Es ist mit den anderen Elementen dieser Gruppe, Kupfer und Silber, chemisch relativ ähnlich, wobei die Ähnlichkeit mit dem Silber am größten ist. Dies wird durch die Lanthanoid-Kontraktion bei den 5d-Elementen verursacht, sodass das 5d-Element Gold mit dem 4d-Element Silber nahezu den gleichen Atomradius von 144 pm besitzt (RIEDEL 2004). Die Elemente der 2. Nebengruppe werden auch als Münzmetalle bezeichnet. Sie sind alle drei Edelmetalle, wobei Gold das edelste von diesen ist. Alle drei Metalle besitzen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit, wobei Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit unter den Metallen aufweist. Das Element Kupfer besitzt eine beinahe so gute elektrische Leitfähigkeit wie das Silber. Dadurch hat es unter den Metallen die zweithöchste elektrische Leitfähigkeit. Gold kommt immerhin auf etwa 70 % der elektrischen Leitfähigkeit des Silbers (RIEDEL 2004). Es ist sehr inert gegen viele Säuren und Basen, aufgelöst wird es aber vom Königswasser. Es wird an der Luft nicht von Sauerstoff angegriffen, deshalb behalten Goldobjekte über viele Jahrtausende ihre goldglänzende Metalloberfläche. Gold gehört mit dem Kupfer und dem Cäsium zu den einzigen Metallen, die nicht silbergrau glänzend sind (RIEDEL 2005, RÖMPP ONLINE 2013).

Gold ist ein Metall, das besonders gut zu Goldblättern bis zu einer Stärke von 0.0001 mm auswalzbar ist (RIEDEL 2004, RÖMPP ONLINE 2013). Gold besitzt einen Schmelzpunkt von 1063 °C (bzw. in RÖMPP ONLINE mit 1064 °C angegeben) und einen Siedepunkt von 2660 °C (RIEDEL 2004, RÖMPP ONLINE 2013). Seine beständigste Oxidationsstufe ist +3, wobei die Oxidationsstufe +1 auch zu den wichtigeren Oxidationsstufen gehört (RIEDEL 2004). Gold gehört zu den Elementen, die nur mit einem Isotop in der Natur vorkommen. Es ist das Isotop ^{197}Au (DE LAETER 2000).

Die Primärlagerstätten von Gold sind vor allem Quarzschichten, die als Berggold bezeichnet werden. Verwittertes Berggold wird durch Fließgewässer weggeschwemmt, sodass es als Goldseife gefunden wird. In beiden Lagerstätten liegt Gold in gediegener Form vor. Hierbei ist es meistens mit Silber legiert (RIEDEL 2004). Es sollte nicht vergessen werden, dass das meiste Gold im Bergbau zwar abgebaut wird und in gediegener Form vorliegt, aber die größte Goldlagerstätte der Welt sind die Weltmeere. Gold liegt hier als Chlorokomplex-Verbindung vor (HOLLEMAN WIBERG 1995). Eine Art der Primärlagerstätten von Gold sind hydrothermale Gold-Pyrit-Verdängungslagerstätten vom Carlin-Typ. Sie sind bei hydrothermalen Reaktionen von Kalkgestein entstanden, somit stehen sie mit magmatischen Prozessen nicht direkt im Zusammenhang. Das Gold liegt in den Sulfidmineralien hauptsächlich als feste Suspension vor, aber es kann in Teilen jedoch auch chemisch gebunden vorliegen. Bekannte Standorte sind z. B. in Carlin, Nevada, Newmont, Betze Post und Cortez zu finden. Carlin-Typ-Lagerstätten sollen insgesamt Vorräte von etwa 10000 t an Au besitzen. Die andere Art der Primärlagerstätten sind solche Lagerstätten, die durch den Prozess der hydrothermalen Erzabscheidung in Mineralgängen gebildet wurden. Hierzu gehören die orogenen Gold-Quarz-Gänge, die im Zusammenhang mit konvergenten Plattenrändern und der Orogenese (Gebirgsbildung) entstehen und somit mit magmatischen Prozessen zusammenhängen. Durch magmatische Prozesse werden auch PGE angereichert. Der gleiche Zusammenhang gilt für epithermale Gold- und Gold-Silber-Lagerstätten, die aufgrund von subvulkanischen Prozessen entstanden sind. Die orogenen Gold-Quarz-Gänge enthalten gediegenes Gold mit 10 % bis 20 % Ag, selten mit dem bloßen Auge zu erkennen. Aber es gibt in diesen Lagerstätten auch Gold, das als Au-Ag-Telluride-Erz gebunden ist. Der abbauwürdige Au-Gehalt dieser Lagerstätten liegt bei 4-8 g/t pro Gestein (manchmal sogar 15 g). Im Tagbau werden teilweise noch Lagerstätten mit einem Au-Gehalt von 1-2 g/t pro Gestein abgebaut. Beispiele für solche Lagerstätten sind Mother Lode in der Sierra Nevada (Kalifornien) und der Kolar-Distrikt in Mysore (Indien). Die epithermalen Gold- und Gold-Silber-Lagerstätten bestehen aus Goldeinlagerungen unter anderem aus Freigold (als Elektrum), aus Gold

eingelagert in Pyrit sowie Gold, das chemisch als Goldtelluride und Goldselenide gebunden ist. Beispiele für Goldlagerstätten sind Gripple Creek in Colorado mit 20 bis 30 g/t Au und Comstock Lode in Nevada mit 54 g/t Au (OKRUSCH und MATTHES 2010). Ein typischer Vertreter der Flussgold-Seifen (mit Platin-Legierungen) liegt im Gebiet des Nischnij Tagil's (Ural). Das Seifengold soll immer einen geringeren Ag-Gehalt haben als das ursprüngliche primäre Gold (Berggold). Der Grund hierfür ist, dass das Ag sich in Flusswasser teilweise löst und somit der Ag-Gehalt erniedrigt wird. Eine fossile Seife ist im Prinzip eine ehemalige Flusseifenlagerstätte, in welcher das Gemisch aus Goldkörnern, Flusssedimenten und Flussgeröll durch Kompaktion verfestigt wurde. Dementsprechend wird das Gold als vermeintliches Berggold gefunden, ist aber im eigentlichen Sinne keine Primärlagerstätte. Eine sehr bekannte fossile Seifenquelle liegt in Südafrika und heißt Witwatersrand. Sie besitzt einen Goldgehalt von 6 g/t bis 10 g/t und ist bekannt für osmiumreiche PGM-Legierungen. In beiden Typen der Seifen-Lagerstätten werden meistens auch gediegene PGM-Körner gefunden. Goldseifen sind auch fast immer in der Nähe von primären Goldquellen zu finden. Das Entstehen der PGM-Einschlüsse in den Goldartefakten ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich PGM in Seifen-Lagerstätten auch ablagert. (OKRUSCH und MATTHES 2010, KERN und EBERT 1986). Auch in der Veröffentlichung von OGDEN 1977 wird davon ausgegangen, dass die PGM-Körner in den Seifen aus primären PGM-Lagerstätten sowie das Seifengold aus primären Goldlagerstätten stammt, die nur einige Meilen entfernt sind. Das Gold und die PGM-Körner wurden als gediegene Metallkörner an geeigneten Stellen im Flussbett in Flusssedimenten als Goldseife abgelagert, nachdem das umliegende Gestein verwittert war und mit Wasser abtransportiert wurde (OKRUSCH und MATTHES 2010). Die mechanische Mobilität im Fluss dürfte für die Os-Ir-Ru-Körner (Dichten – Os: 22.61 g/L, Ir: 22.65 g/L, Ru: 12.45 g/L) (Riedel 2004), die eine sehr hohe, ähnliche Dichte zum Gold (Golddichte wird zwischen 17 g/L bis 19 g/L liegen, in Abhängigkeit vom Ag-Gehalt) aufweisen, identisch zum Gold gewesen sein (OKRUSCH und MATTHES 2010). – Daher ist davon auszugehen, dass mit größerer Wahrscheinlichkeit das Gold und die PGM-Einschlüsse ursprünglich aus der gleichen Lokalität gekommen sind.

2.1.1 Kultur des Goldes in Kurzfassung

Die ersten Stücke des Goldes, die Menschen in die Hände gefallen sind, wurden in der Frühzeit als Goldnuggets im gediegenen Zustand gefunden. In der Veröffentlichung von MOESTA 1986 wird beschrieben, dass das erste Gold, das die Menschen abgebaut haben, Seifengold war. Dieses Gold wurde in Bächen und Flüssen an besonderen Stellen im Sand und Geröll des Fließgewässers gefunden. Das waren Stellen, an denen die Strömung abgeschwächt worden ist. Das Gold lagerte sich an solchen Arealen stärker an, weil es aufgrund seiner viel höheren Dichte bei solchen geringen Strömungen bevorzugt liegen blieb bzw. seine Mobilität an solchen Stellen stark eingeschränkt war. Begleitmaterial des Goldes im Fließgewässer wie Sandkörner wurden durch ihre geringe Dichte bevorzugt weitergespült. Das Seifengold wird als sekundäre Lagerstätte bezeichnet (MOESTA 1986). In der Literatur von HAUPTMANN und PINGEL 2008 wird beschrieben, dass der Beginn der Verwendung des Goldes durch den Menschen im fünften Jahrtausend v. Chr. eingesetzt hatte. Laut dieser Quelle ist dies durch Funde von Varna in Bulgarien dokumentiert (HAUPTMANN und PINGEL 2008). Des Weiteren soll den Sumerern das Gold schon im fünften Jahrtausend v. Chr. bekannt gewesen sein. Laut MOESTA 1986 ist der Goldberg seit der fünften Dynastie in Ägypten (um 2500 v. Chr.) geläufig gewesen. Dabei soll es sich um den ältesten Goldbergbau gehandelt haben. Die primäre Lagerstätte des Goldes war Berggold. Bei anderen Völkern nahm in den Jahrhunderten v. Chr. der Goldbergbau zu. Hier spielte der Wissenstransfer von den Ägyptern zu den Römern und den Griechen eine entscheidende Rolle. In der Antike bestanden im Einflussbereich des Römischen Reiches viele Goldbergwerke. Aus Briefen, Handels- und Präsentlisten des neuen Reiches der Ägypter ergibt sich eine Darstellung über den Handel des Goldes im Altertum. Es scheint so, dass das Gold schon ein beliebtes Handelsgut gewesen ist sowie der Goldhandel der Ägypter als Fernhandel mit anderen Reichen stattfand (MOESTA 1986).

2.1.2 Gold von Ur und die antike Stadt Ur

Das Land, das heute als Mesopotamien bezeichnet wird, ist ein Gebiet im Nahen Osten, das mindestens seit 9000 Jahren (seit dem siebten Jahrtausend v. Chr.) besiedelt ist. Es erstreckt sich zwischen den Flüssen Euphrat und Tigris. Der Name Mesopotamien stammt aus dem Griechischen und bedeutet "zwischen den Flüssen". Das Land lebte im Altertum vor allem von der Landwirtschaft und der Viehzucht. Die Landwirtschaft war sehr bedeutend, obwohl

der Niederschlag in dieser Region sehr unregelmäßig war; aber die beiden Flüsse und ihre Überschwemmungsgebiete im südlichen Mesopotamien, sowie die zusätzliche Bewässerung machten eine ausgedehnte Landwirtschaft möglich. Im dritten Jahrtausend v. Chr. haben sich zahlreiche Stadtstaaten im südlichen Mesopotamien entwickelt. In den Stadtstaaten mussten aber viele Ressourcen, vor allem Metalle eingeführt werden. Eine der bedeutendsten Herrschaften in dieser Region waren die Könige und Königinnen von Ur. Die königlichen Herrschaften wurden nach ihrem Tod in den königlichen Gräbern von Ur begraben. Diese liegen in der Nähe des Tempelkomplexes des Gottes NANNA. Die Stadt Ur des Altertums lag in der Nähe des heutigen Nasiriya (Abb. 2.1). Der Schutzgott der Stadt Ur war der Mondgott NANNA (ZETTLER und HORNE 1998).

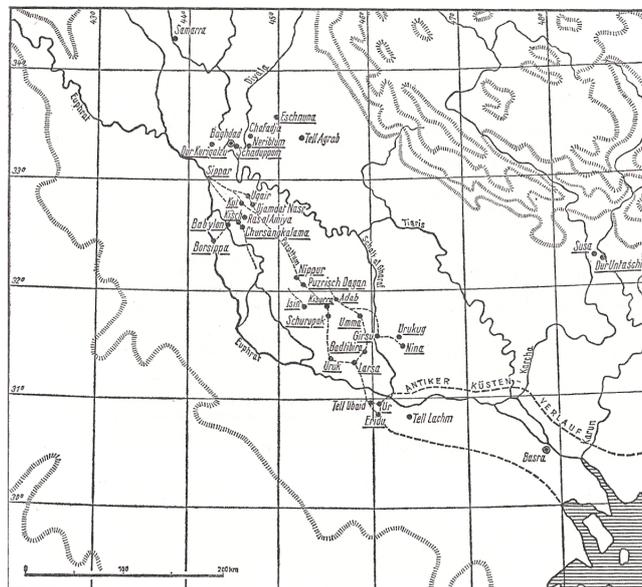


Abbildung 2.1: Karte vom südlichen Mesopotamien im Altertum nach E.STROMMENGER u. M. HIRMER 1962, die alten Flussläufe sind gestrichelt (STROMMENGER 1964).

Während die Stadtstaaten um die Vorherrschaft stritten, gelang es Ur unter ihrer ersten Dynastie für kurze Zeit die Vormachtstellung, über die anderen Stadtstaaten zu erreichen. Die erste Epoche der ersten Dynastie von Ur wurde in der Veröffentlichung von STROMMENGER 1964 mit etwa 2645 – 2460 v. Chr. angegeben. Die Könige und Königinnen dieser ersten Dynastie wurden in den Königsgräbern von Ur bestattet. Diese Epoche der streitenden Stadtstaaten endete, als die Akkadier eine Herrschaft über ein Einheitsreich aus Mesopotamien und dem benachbarten Elam schufen. Die Akkadierherrscher hatten ihr politisches Machtzentrum für etwa 200 Jahre weiter im Norden. Trotzdem scheint es, dass die Stadt Ur noch sehr wichtig gewesen war, weil die Akkadierherrscher akkadische Prinzessinnen als Oberpriesterinnen in Ur einsetzten. Nach Ende des Reiches der Akkadier

und weiterer Machtkämpfe in dieser Region wurde die dritte Dynastie von Ur durch URNAMMU gegründet. Er stammte aus der Stadt Uruk. Als er aber das südliche Mesopotamien unter seine Kontrolle gebracht hatte, machte er Ur zur Hauptstadt seines Reiches. Erneute Machtkämpfe unter den Stadtstaaten in dieser Region brachen wieder aus, als die dritte Dynastie zugrunde ging. Diesen Machtkampf gewann die Stadt Isin. Als Ur in den Herrschaftsbereich von Larsa unter dem Herrscher GUNGUNUM gefallen war, gab es einige Instandsetzungen und Erneuerungen der Heiligtümer der Stadt Ur. Der Palast und der Friedhof der Könige und Königinnen der dritten Dynastie von Ur wurden nicht instand gesetzt. Ur hatte zu diesem Zeitpunkt und in der Zeitperiode danach nach und nach an Bedeutung verloren. Es wurden ganze Stadteile komplett verlassen. In dieser und den späteren Perioden stand Ur oft unter der Herrschaft regionaler Mächte. Aber mit zunehmendem Zerfall des komplizierten Bewässerungssystems aus Kanälen war die Nahrungsgrundlage größerer Menschenpopulationen nicht gegeben. Die letzte Erwähnung der Stadt Ur stammt aus dem Jahr 316 v. Chr. In der Literatur von STROMMINGER 1964 wird angenommen, dass Ur zu Beginn der Seleukidenzeit nicht mehr bewohnt war (STROMMINGER 1964).

Der heutige Wissensstand geht davon aus, dass die sumerische Sprache die wichtigste im südlichen Mesopotamien im Überschwemmungsgebiet war. Es existierte wohl trotzdem im südlichen Mesopotamien eine große Population, welche die semitische Sprache als Muttersprache sprach, die sich wohl im südlichen Mesopotamien in nördlichen Gebieten konzentrierten. Im südlichen Südmesopotamien waren die Sumerer und ihre Sprache die vorherrschend, z. B.: in südlichen Stadtstaaten wie Ur, Umma, Uruk usw. Anhand von Funden aus der Region, besonders aus den Ruinen der Stadt Ur, ist heute bekannt, dass sehr viele Edel- und Halbedelsteine, aber vor allem Metalle und Edelmetalle, aus sehr weit entfernten Gebieten importiert werden mussten. Das Silber stammt wahrscheinlich aus Anatolien. Bei Gold und Kupfer (Bronze) wird vermutet, dass sie aus unterschiedlichen Lagerstätten stammen, die wahrscheinlich in Anatolien, Ägypten, Nubien, Iran und/oder Afghanistan lagen (ZETTLER und HORNE 1998).

Als bekannte bzw. vermutete Goldquelle in dieser Region im Altertum ist zum einen der Kaukasus zu nennen. Im Nordkaukasus gab es die Goldseifenquellen im Einzugsbereich der Flüsse Laba, Malaja, Kuban und Malki. Im Süden gab es die Goldseifenstätten im Tal des Çoruh-Flusses. In den Seifen der beiden Regionen wurden auch Ir-Os-(Ru)-Körner gefunden. In Ägypten waren im Altertum Goldlagerstätten in der östlichen Wüste bekannt, die auch PGM-Einschlüsse enthalten haben sollen. In der Türkei sind PGM-Körner aus dem Lake Van

bekannt; dieser soll im Altertum auch eine Goldquelle gewesen sein. Der Iran war im Altertum für die Lieferung von Gold, das PGM-Einschlüsse enthalten hat, bekannt. Es wird von Goldlagerstätten in der Nähe von Damghan, Zanjan und Golpayegan berichtet (JACK M OGDEN 1977). In dieser Veröffentlichung wird auch beschrieben, dass antike Schreiber berichten, dass das Gold in Arabien aus dem westlichen Asien stammen würde.

Die wichtigste Ausgrabung von der Stadt Ur aus dem Altertum wurde von C. WOOLLEY in den 1920er bis 30er Jahren durchgeführt. Er entdeckte die Königsgräber von Ur, die aus der Mitte des dritten Jahrtausends v. Chr. stammen. Diese enthielten eine Vielzahl an Goldartefakten, die sehr kunstvoll gestaltet sind. In der Abbildung 2.2 ist ein Goldartefakt aus den königlichen Gräbern von Ur gezeigt (ZETTLER und HORNE 1998).



Abbildung 2.2: Kopfschmuck aus Gold aus dem Grab der Königin PUABI (ZETTLER und HORNE 1998).

Von den Goldartefakten von Ur ist bekannt, dass in ihnen einige PGM-Einschlüsse gefunden wurden (MEEKS UND TITE 1980). In Abbildung 2.3 wird ein PGM-(Osmium-Iridium-Ruthenium)-Einschluss im Gold von Ur gezeigt.



Abbildung 2.3: PGM-Einschluß in einer Goldprobe aus dem Schatz von Ur (Foto: M. JANSEN).

Laut der Veröffentlichung von MOESTA 1986 kannten die Sumerer das Gold schon im fünften Jahrtausend v. Chr. Das Gold aus den Königsgräbern stammt laut MOESTA 1986 aus den Jahren 2600 – 2400 v. Chr. In der Literatur von STROMMENGER 1964 werden die Goldfunde

in den Königsgräbern von Ur vor allem der ersten Dynastie von Ur zugeschrieben (2645 – 2460 v. Chr.). Von den untersuchten Goldstücken von MEEKS UND TITE 1980, die Osmium-Iridium-Ruthenium-Einschlüsse besitzen, wurden zwei der Stücke mit einem Alter von etwa 2500 v. Chr. angegeben, beide stammen aus Gräbern. Für ein weiteres Stück wurde das Alter mit etwa 2500 – 1800 v. Chr. angegeben, hier fehlt aber eine Angabe zum Fundort.

2.2 Osmium

Das Element Osmium gehört im Periodensystem zu der Nebengruppe 8. Es wird mit den Elementen Iridium, Platin, Ruthenium, Rhodium und Palladium zu den Platinmetallen gezählt. Die Gruppe der Platinmetalle umfasst die Elemente mit den 4d- und 5d-Orbitalen aus der 8., 9. und 10. Nebengruppe und steht den sich von ihnen chemisch sehr unterscheidenden Elementen der Eisengruppe entgegen, welche die Elemente mit den 3d Orbitalen aus der 8 bis 10. Nebengruppe zusammenfasst. Die Platinmetalle sind im Gegensatz zu den Eisenmetallen alles Edelmetalle und besitzen auch keinen Ferromagnetismus. Die Platinmetalle werden wiederum unterschieden in die leichten Platinmetalle wie Ruthenium, Rhodium und Palladium sowie die schweren Platinmetalle Osmium, Iridium und Platin. Diese Unterscheidung wird aufgrund der Dichte der Elemente getroffen, wobei Iridium und Osmium die beiden schwersten Elemente sind. Diese beiden besitzen nahezu die gleiche Dichte. Osmium ist chemisch dem Ruthenium, das auch ein Element der 8. Nebengruppe ist, am ähnlichsten. Beide können als einzige Platinmetalle die Oxidationszahl +8 erreichen. Die wichtigsten Oxidationszahlen des Osmiums sind +3 und +4. Osmium ist ein silberfarbiges, sehr hartes und sprödes Metall, das bei Raumtemperatur in einer Struktur vorliegt, die einer hexagonal-dichtesten Packung entspricht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 3050 °C und sein Siedepunkt bei 5020 °C. Die Elektronegativität des Osmiums liegt bei 1.5 und unterstreicht dessen Status als Edelmetall. Die größten Vorkommen der Platinmetalle liegen vor allem in Russland, Kanada und Südafrika. Die primären Lagerstätten der Platinmetalle bzw. des Osmiums, das immer mit anderen PGE vergesellschaftet ist, sind Nickel- und Kupfererze, in welchen sie in Spuren von etwa 1 g/t vorkommen (RIEDEL *et al.* 2004). Als Beispiel sind Nickelmagnetkies-Kupferkies-PGE-Lagerstätten, wie das Merensky Reef (PGE: 3 bis 11 g/t) in Südafrika und die Lagerstätten bei Norilsk und Talnakh zu nennen (OKRUSCH und MATTHES 2010). Im Merensky Reef wird auch gediegenes Gold gefunden (EVANS 1992). Andere primäre Lagerstätten sind Chromit-PGE-Lagerstätten. Diese Lagerstätten sind z. B. im

Bushveld in Südafrika mit einem PGE-Gehalt von 3.5 bis 19 g/t und im Ural das ultrabasische (magmatisches Gestein mit SiO_2 kleiner als 45 %) Massiv von Kempirsai (PGE-Reserven von etwa 250 t) zu finden. Alle diese primären Lagerstätten sind magmatischen Ursprungs und sind durch magmatische Intrusion entstanden (OKRUSCH und MATTHES 2010, FRISCH und MESCHÉDE 2011). Sekundäre Lagerstätten sind sogenannte Platinmetallseifen, in denen die Metalle als in gediegener Form vorkommen; meistens liegen die Platinmetalle in einer natürlichen Legierung miteinander vor (RIEDEL et al 2004). Hier liegen sie oft mit gediegenem Gold vor. Ein typischer Vertreter ist die Flussgold-Seife mit Platin-Legierungen in dem Gebiet des Nischnij Tagil's (Ural). In fossilen Goldseifenlagerstätten ist Gold oft mit PGM vergesellschaftet. Ein typischer Vertreter der fossilen Goldseifen ist der Witwatersrand. Er ist bekannt für osmiumreiche PGE-Legierungen. Die Os-Ir-(Ru)-Legierung in den Seifen ist nach dem heutigen Wissensstand aus ultramafischen Intrusionen (magmatisch) entstanden und durch Verwitterung des umliegenden Gesteins sowie anschließendem Transport durch Flusswasser und Ablagerung in Goldseifen (OKRUSCH UND MATTHES 2010, WEISER 2004, LYON 1997, MEIBORN 2004). Die Veröffentlichung von OGDEN 1977 geht davon aus, dass die PGM aus primären Lagerstätten von den PGM-Körnern in den Seifen nur einige Meilen entfernt sind. Diese primären PGM-Lagerstätten sollten nach dieser Veröffentlichung aus basischer Gesteinsbildung (magmatisch mit 45-53 % SiO_2) oder ultrabasischer Gesteinsbildung entstanden sein. Diese Lagerstätten enthalten häufig Olivine und Chromite mit magmatischen Basismetallsulfiden (OGDEN 1977, FRISCH und MESCHÉDE 2011).

2.2.1 Osmiumtetroxid

Osmiumtetroxid besitzt einen Siedepunkt von 132 °C und einen Schmelzpunkt von 40 °C (RÖMPP ONLINE 2013, Osmiumtetroxid). Es bildet als Feststoff gelbe nadelförmige Kristalle aus. Der Geruch wird je nach Literaturquelle als ozon- bzw. chlorartig beschrieben. Diese Dämpfe sind bereits bei Raumtemperatur wahrzunehmen, da das Osmiumtetroxid bei Raumtemperatur schon beginnt zu sublimieren. Dieser Geruch nach Ozon bzw. Chlor wird auch bei Osmiummetallpulver teilweise wahrgenommen, da Osmium als fein verteiltes Metallpulver mit dem Luftsauerstoff langsam zum Osmiumtetroxid reagiert. Diese Oxidation des Edelmetalls bei Raumtemperatur tritt beim Bulkmaterial nicht auf. Die Dämpfe des Osmiumtetraoxids sind sehr giftig. Sie können unter anderem in der Lunge mit den Schleimhäuten und mit der Hornhaut reagieren, was bei dem erst genannten Gewebe zur

Ausbildung von Lungenödemen führen kann. Diese können wiederum auch zum Tod führen. Deshalb ist es nötig bei Tätigkeiten mit OsO₄ bzw. reinem Osmiumpulver unter geeigneten Schutzmaßnahmen zu arbeiten (RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995, Römpp Online 2013, Osmiumtetroxid 14.06.2013, GMELINS HANDBUCH 1939) Da das Osmium die Fähigkeit besitzt sich in OsO₄ umzuwandeln, wird dies dazu verwendet, um Osmium von den anderen Platinmetallen abzutrennen. Sogar das RuO₄, das auch zum Trennen von den anderen Platinmetallen verwendet wird, bildet sich nicht bei der Abdestillation des OsO₄, wenn das Oxidationsmittel so gewählt wird, dass nur eine Oxidation des Osmiums stattfindet. Für die Bildung des RuO₄ wird eine höhere Oxidationskraft gebraucht. Diese Eigenschaft des Osmiums wird auch genutzt, um es aus geologischem Material durch Abdestillieren bzw. durch selektive Extraktion des OsO₄ zu isolieren und aufzukonzentrieren. Dies wird vor allem zur Probenvorbereitung für die Isotopenmessung des Osmiums gebraucht (LÜSCHOW 1993, RIEDER 2004, RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995, REISBERG UND MEISEL 2002).

2.2.2 Das Re/Os-Isotopensystem

Das Element Osmium gehört zu den Elementen, die zahlreiche natürliche Isotope besitzen. Es besteht in der Natur aus sieben Isotopen. Die Isotope besitzen die Massenzahlen 184, 186, 187, 188, 189, 190 und 192. Eines der Isotope, das ¹⁸⁶Os, ist radioaktiv und zerfällt unter Alphastrahlung zum Wolfram ¹⁸²W. Die Halbwertszeit des ¹⁸⁶Os beträgt $1.98 \cdot 10^{15}$ a. Einige der Atome des ¹⁸⁶Os können auch radiogener Natur sein, weil es beim Zerfall von ¹⁹⁰Pt unter Aussendung von Alphastrahlung entsteht. Die Halbwertszeit des ¹⁹⁰Pt beträgt $4.50 \cdot 10^{11}$ a. Allerdings beträgt der Anteil des ¹⁹⁰Pt an den Gesamtisotopen des Platins nur 0.014 %. Daraus folgt: Die Pt-Konzentration muss für einen längeren Zeitraum (aus geologischer Sichtweise) bedeutend höher sein als die Os-Konzentration, um überhaupt eine messbare Verschiebung des Anteils des Os-Isotops ¹⁸⁶Os zu erzeugen. Das ¹⁸⁷Re ist radioaktiv und für den radiogenen Anteil des ¹⁸⁷Os verantwortlich. Das Rhenium selbst besitzt in der Natur nur zwei Isotope. Das ¹⁸⁷Re hat eine extrem lange Halbwertszeit von etwa $4.23 \cdot 10^{10}$ a. Der Zerfall verläuft über den β⁻-Zerfall. Hierbei entstehen das ¹⁸⁷Os, ein Elektron und ein Antineutrino (Gl. 1) (STOSCH 1999, FAURE 2005, DE LAETER 2003, COWAN 1991).



$\bar{\nu}_e$ = Antineutrino

Das andere Isotop ^{185}Re ist das einzige stabile Isotop des Re. Die Anteile der Re-Isotope betragen nach der IUPAC 37.398(16) % für ^{185}Re und 62.602(16) % für ^{187}Re (DE LAETER 2003). Sehr wichtig ist, dass dieses Verhältnis nach heutigem Kenntnisstand konstant ist. Dies ist bedeutend für die Isotopenmessung von Osmium bzw. notwendige Korrekturen, die in einem späteren Kapitel erläutert werden. Dieser hohe Anteil des ^{187}Re an dem gesamten Rhenium hat zur Folge, dass schon bei Konzentrationen gleicher Größenordnung zwischen Osmium und Rhenium in den zugrundeliegenden geologischen Zeiträumen Veränderungen des Osmiumanteils ^{187}Os am gesamten Osmium hervorgerufen werden. Dies ist der Grund, warum es in der Natur zu einer Variation des Anteils des Isotops ^{187}Os am gesamten Osmium kommt. Das hat vor allem in der Geochemie eine große Bedeutung, weil damit die Entwicklungen von Gesteinen und Mineralien sowie Herkunftsregionen bestimmt bzw. eingegrenzt werden können. Anhand des Isotopenverhältnisses wird ein Indiz/eine These zu dieser Fragestellung geliefert. Das Re-Os-Isotopensystem wird eingesetzt, um ein Modellalter von Gesteinen bzw. Mineralen zu postulieren bzw. zu berechnen. Dies ist auch die größte Anwendung dieses Systems. Es wird als Re-Os-Chronometer bezeichnet. Hierbei wird das Modellalter eines Minerals über die Zerfallskonstante des ^{187}Re und dem daraus verschobenen Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, das gemessen wird, berechnet und datiert. Das ^{187}Os wird im Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ angegeben, wobei das Isotop ^{188}Os als Referenz dient. Das ist möglich, weil die Anteile der Isotopenverhältnisse der Osmiumisotope bis auf ^{187}Os und manchmal ^{186}Os konstant sind. BRANDO gibt Werte für die konstanten Os-Verhältnisse für $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (BRANDO 1999) und für $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.083 (BRANDO 2006) an. Für konstante $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse wird nach SHIREY und WALKER 1998 ein Wert von 3.08271 angenommen. In der Veröffentlichung von JUNK 2001 wurde bei der ns-LA-ICP-MCMS-Messung ein konstantes Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 nach dem „*Best measurement from a single terrestrial source*“ aus dem IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) angenommen. Für konstante $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse wird nach dem „*Best measurement from a single terrestrial source*“ (DE LAETER 2003) ein Wert von 3.07938 angenommen. Früher wurde für diese Angaben das $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ -Verhältnis verwendet. Dieses wird allerdings heute nicht mehr genutzt, da der ^{188}Os -Anteil immer konstant ist, wohingegen der ^{186}Os -Anteil selten, aber durchaus möglich, variabel sein kann. Daher ist es meistens möglich, aus älteren Literaturangaben Osmiumverhältnisse von $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ umzurechnen. Der nicht radiogene Anteil des ^{187}Os wurde im Vergleich zu ^{187}Re durch einen anderen Prozess während der Nukleosynthese im Kosmos hervorgebracht. Beide Elemente sind nicht mehr in der Natur in

einem Stern durch eine Kernfusion zu erbrüten. Bei Kernfusionsprozessen innerhalb eines Sterns können nur die Elemente bis zu Fe generiert werden. Für die Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als das Fe sind die R- und S-Prozesse (engl. R : rapid und S: slow) verantwortlich. Sie entstehen beide durch mehrmalige Wiederholung des Einfangens von Neutronen und Radiozerfalls-Prozessen über andere Atomkerne. Entscheidend ist hier der Neutroneneinfangquerschnitt eines Atomkerns. Dieser ist verantwortlich für die Häufigkeit der einzelnen Isotope, die durch diese nukleosynthetischen Prozesse erzeugt werden. Rhenium entsteht durch einen R-Prozess, der nach gängiger Meinung bei einer Supernova stattfindet. Bei dem R-Prozess wird die Nukleosynthese durch hohe Dichte an Neutronenteilchen hervorgebracht und läuft sehr schnell ab, die entstandenen Nuklide haben kaum Zeit zu zerfallen, da durch hohe Dichte an Neutronenteilchen ein erneutes Einfangen eines Neutrons des gerade entstandenen Nuklids sehr wahrscheinlich ist, bevor ein radioaktiver Zerfall ablaufen kann. Das Osmiumisotop ^{187}Os hingegen entsteht durch den S-Prozess. Beim S-Prozess läuft entgegen dem R-Prozess die Nukleosynthese bei niedriger Dichte an Neutronenteilchen und bedeutend langsamer ab, wodurch entstehende Nuklide Zeit für den radioaktiven Zerfall vor erneutem Einfangen eines Neutrons haben. (STOSCH 1999, FAURE 2005, DE LAETER 2003, COWAN 1991, KARLSRUHER NUKLIDKARTE 2006).

Ursache für die Veränderung der Os-Isotopenverhältnisse durch Rhenium ist die unterschiedlich starke An- bzw. Abreicherung in der Mineralbildung während der gravitativen Kristallisationsdifferentiation einer Schmelze. Zuerst einmal sind beide Elemente siderophile (eisenliebende) Elemente. Die Erde bzw. Terra besteht in ihrem Aufbau von außen nach innen aus der Erdkruste, einem Mantel und einem Erdkern. Der Erdkern besteht vor allem aus Eisen-Nickellegierungen. Die beiden anderen Teile der Erde bestehen vor allem aus Silikatreichen Phasen. Daher reichern sich die beiden Elemente vor allem im Erdkern an. In der Erdkruste und dem Mantel sind deshalb beide Elemente nur in Spuren vorhanden. Das erklärt sich über die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten ($D_{\text{met/sil}}$), die für die beiden Elemente weit auf der Seite der Metallphase liegen. Bei der Mineralbildung hören die gemeinsamen Eigenschaften auf, da beide unterschiedlichen Anreicherungsprozessen und Mineralbildungen unterliegen. In der Regel führt dies dazu, dass in der kontinentalen Kruste ein weit höheres Re/Os-Verhältnis vorhanden ist als im Mantel, da der Verteilungskoeffizient ($D_{\text{Mineral/Schmelze}}$) des Re kleiner ist als für Os und sich somit das Re in der Schmelze anreichert, die später zur Kruste wird. Die Re/Os-Verhältnisse in der Kruste sind oft sehr hoch – in einigen Fällen beträgt das Verhältnis sogar über 100. Es gibt aber Mineralien, in denen sich Osmium während der Mineralbildung sehr stark anreichert, wohingegen sich das Rhenium stark

abreichert. In einigen Veröffentlichungen wird dann ein Rheniumerschöpfungsalter (T_{RD}) bei der Mineralbildung zusätzlich zum Modellalter (T_{Ma}) berechnet. Osmium ist ein sehr chalkophiles Element, das sich bevorzugt in sulfidischen Phasen anreichert (Anmerkung: es gibt einige Sulfide, in denen sich Rhenium extrem anreichert wie z. B. Molybdenit, was zu einem extremen Re/Os-Verhältnis führt). In der natürlichen Os-Ir-Legierung ist nach Entstehung dieses „Minerals“ bzw. dessen Vorläufermineraleien der Re-Gehalt extrem abgereichert, daher ist das Isotopenverhältnis dieser Legierung faktisch auf einem Alter eingefroren, in welchem es aus dem Mantelmaterial bei magmatischen Prozessen entstanden ist. Das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ stieg im Mantel über Milliarden von Jahren langsam auf den heutigen Wert von etwa 1.2700 an, der manchmal etwas höher liegt (PALME 2008, STOSCH 1999, FAURE 2005, ALLÈGRE und LUCK 1980, ROY-BARMAN 1998, BRAUNS 2013, VANHAECKE und DEGRYSE 2012, HIRATA 1997). Ein anderer Wert für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des heutigen Erdmantels wird mit 0.1296(8) nach MEISEL 2001 angegeben. – Alle sind sicher, dass der tatsächliche Wert etwas kleiner als 0.13000 ist (MEISEL 2001). – Es wird angenommen, dass die Erde vor etwa 4.55 Milliarden Jahren ein Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von etwa 0.09600 hatte, welches sich durch den Zerfall von ^{187}Re eingestellt hat. Aus diesem Grund ist es möglich zu bestimmen, wann sich das Mineral vermutlich gebildet hat; dies wird als mögliches Modellalter angegeben. Vor allem funktioniert dies gut bei Os-Ir-Ru-Legierungen, da sich in diesen das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ seit deren Entstehung nicht geändert hat. Hier ist die Restmenge an Rhenium zu gering, um einen radiogenen Zuwachs bei der ^{187}Os -Isotopie zu erreichen und dadurch das Verhältnis zu verändern. Bei anderen Mineralien müssen jedoch zusätzliche Korrekturen berücksichtigt werden, falls die Rheniumkonzentration im Mineral eine ähnliche bzw. höhere Konzentration im Vergleich zum Osmium besitzt. Vor allem wird das $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis mit einbezogen. – In diesem Fall muss jedoch das Rhenium vom Osmium chromatografisch getrennt werden sowie die Konzentrationen ermittelt werden. – Anschließend ist es auch hier möglich ein Modellalter zu berechnen. Weiter wird hierauf allerdings nicht mehr eingegangen, weil solche Minerale in dieser Arbeit nicht untersucht worden sind. Das über das Re/Os-Verhältnis ermittelte Modellalter ist ein Indiz für das Alter des Minerals, aber es ist keine eindeutige Altersbestimmung. Bei radiometrischen Datierungen werden Isotopenverhältnisse in der Geochemie verwendet, die als absolute Datierungsmethoden anerkannt sind. Ein Beispiel hierfür sind die U–Pb- und Th–Pb-Isochronenmethoden für die Datierung (PALME 2008, STOSCH 1999, FAURE 2005, ALLÈGRE und LUCK 1980, ROY-BARMAN 1998, BRAUNS 2013, VANHAECKE und DEGRYSE 2012, HIRATA 1997).

In dieser Arbeit wird über Gleichung 2 das Re-Erschöpfungsalter (T_{RD}) nach (SHIREY&WALKER 1998) berechnet. T_{RD} ist wie das Modellalter (T_{Ma}), das auch über die Osmiumisotopie berechnet wird, eine Möglichkeit, das Alter von Mineralien abzuschätzen. Diese Gleichung ist gut verwendbar, wenn die Re-Konzentration im Vergleich zur Os-Konzentration extrem klein ist (CORREIA 2007). Vor allem betrifft es natürliche Os-Ir-(Ru)-Legierungen (Mineralien). Für Os-Ir-(Ru)-Legierungen ist T_{RD} in Näherung identisch zu T_{Ma} auf Grund der kaum vorhandenen Re-Restkonzentration in diesen natürlichen Legierungen (SHIREY&WALKER 1998 u. CORREIA 2007).

$$T_{RD} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left\{ \left[\left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}}_{\text{chon}} - \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}}_{\text{probe}} \right) \div \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}}_{\text{con}} \right] + 1 \right\} \quad \text{Gl. 2}$$

con = Isotopie vom Erdmantel

Probe = Isotopie von der gemessenen Probe

Für die Gleichung 2 wurde für den heutigen Erdmantel eine Isotopie für die Verhältnisse ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ mit 0.12700 und ${}^{187}\text{Re}/{}^{188}\text{Os}$ mit 0.40186 von der Veröffentlichung SHIREY&WALKER 1998 verwendet. In der wissenschaftlichen Veröffentlichung wurde die Isotopie für den heutigen Erdmantel für diese beiden Werte über Isotopie-Messungen von Chondriten (undifferenzierte Meteoriten) bestimmt. Für die Re-Zerfallskonstante wurde der Wert $1.666(17) \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ (FAURE 2005) verwendet.

Die Osmiumisotopie könnte bei der Bestimmung der Herkunftszuordnung des Rohgolds helfen, da laut der Veröffentlichung von JUNK und PERNICKA 2003 und ZWICKER 1998 die PGM-Einschlüsse (Os-Ir-Ru-Legierungen) beim Schmelzen des Goldes nicht gelöst werden, sodass es nicht zu einer Homogenisierung des Isotopenverhältnisses des Osmiums im Gold bzw. mit anderen einzelnen PGM-Einschlüssen, zur anderen Os-Isotopie gekommen ist. Dies würde eventuell die Lokalisierung über die Os-Isotopie ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ der Gold-Seife ermöglichen. Es wurde angenommen, dass die PGM-Körner mit Gold im Fluss gemischt wurden und sich als Seife an geeigneten Stellen im Flussbett abgelagert haben. Die Osmiumisotopie, die Goldseife über die Os-Ir-Ru-Einschlüsse besitzt, könnte eventuell erlauben, die Os-Isotopie gezielt nur einer Goldquelle (Seife) zuzuordnen. Der Grund hierfür ist: Die natürlichen Os-Ir-Ru-Legierungen, die als gediegene Minerale gefunden werden, haben eigentlich eine Os-Isotopie, die weitgehend eingefroren ist, da sie diese schon hatten, als sie aus Magma durch Mineralisationsprozesse entstanden sind, da sie sehr stark an Rhenium verarmt sind. Sie besitzen dadurch ein ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von dem historischen

Erdmantel, den er hatte, als das Magma sich von ihm getrennt hat und Mineralisationsprozesse in Os-Ir-Ru-Legierungen stattfanden (HIRATA 1997). – Hier sollte in Betracht gezogen werden, dass eventuell dadurch sogar ein Artefakt, das durch gemischtes Gold aus zwei unterschiedlichen Seifenlagern hergestellt wurde, als Mischung erkannt wird und die Zuordnung der Seifenlagerstätten ermöglicht wird. – Am Ende ist die Feststellung zu treffen, dass bei einer möglichen Herkunftszuordnung des Rohgolds über die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie der Os-Ir-Ru-Einschlüsse eine magmatische Signatur zu erwarten ist. Das würde für solche Einschlüsse eine $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie erwarten lassen, die zwischen etwa 0.096 bis 0.1300 liegen müsste. In der Veröffentlichung von KIRK 2001 wurde gediegenes Gold aus Witwatersrand (eine fossile Goldseife) auf die Os-Isotopie untersucht. Hierbei kam er anhand der Osmiumisotopie zur Schlussfolgerung, dass diese magmatische Signatur besaß, sodass das Gold in der Seife durch rein mechanischen Transport durch Wasser von der primären Goldlagerstätte dort hingelangt ist und nicht durch Lösen des Golds aus der primären Goldlagerstätte sowie anschließend erneutes Ausfällen entstanden ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Os-Gehalt von 73 bis 10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in den kleinen Gold-Körnern durch mikroskopisch kleine PGM-Einschlüsse zu begründen ist, da KIRK 2006 davon ausgegangen ist, dass er die Osmiumisotopie der Goldkörner von ihrer ursprünglichen primären Goldquelle schon erhalten hatte. Die Os-Isotopie ist vergleichbar mit der von Os-Ir-Ru-Körnern aus Witwatersrand (HART 1989).

2.3 N-TIMS und Massenspektrometrie

Der Vater der Massenspektrometrie war J. J. THOMSON, der die grundlegenden Arbeiten und die ersten einfachen bzw. die Vorgänger der Massenspektrometer entwickelte. Die Technik ist heute in der Chemie und der Geochemie nicht mehr wegzudenken. So zahlreich ihre Anwendungen sind, so zahlreich sind die Arten der Massenspektrometer. Öfters wird die Massenspektrometrie in Kopplung mit anderen analytischen Geräten wie HPLC (*high performance liquid chromatography*) oder GC (Gaschromatographie) verwendet. Hierbei wird sie als Detektor zur Identifizierung und Strukturaufklärung meist von organischen Stoffen, benutzt. Für anorganische und geochemische Fragestellungen ist ein typischer Vertreter ein ICP-MS (ICP: induktiv gekoppeltes Plasma). Das Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es, Ionen über ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in einem geeigneten Massenseparator zu trennen und anschließend die getrennten Massen (eigentlich Masse-zu-

Ladungs-Verhältnisse) zu detektieren. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Quelle, die Ionen erzeugt (Ionenquelle). Hiernach folgt der Massenanalysator, der die „Massen“ trennt, die dann in einem Detektor oder mehreren Detektoren detektiert werden. Damit die Ionen sich frei bewegen können und nicht neutralisiert werden, herrscht innerhalb eines Massenspektrometers ein Hochvakuum. Als Detektoren werden vor allem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder mehrere Faradayauffänger (*engl. Faraday cups*) verwendet (RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995, GROSS 2011, PLATZNER 1997).

2.3.1 Thermische Ionisations-Massenspektrometrie (TIMS)

Die TIMS spielt heute in der Anorganischen Massenspektroskopie und der Geochemie eine große Rolle, da mit ihr für viele Elemente Isotopenverhältnismessungen durchgeführt werden können. Hierzu kommt, dass die TIMS eine sehr hohe Präzision bei Isotopenmessungen besitzt. TIMS steht für die Thermische Ionisations-Massenspektrometrie, die eine Monoelementbestimmung ist, das heißt, es werden Isotope von nur einem Element bestimmt. Falls Störungen durch andere Elemente mitgemessen werden, dann wird ein weiteres Isotop des störenden Elements mitgemessen, um hierüber dann korrigieren zu können. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass das Verhältnis der beiden Isotopen der Störung konstant und bekannt ist. Damit es bei der TIMS zur ungestörten Messung von Isotopenverhältnissen eines Elementes kommen kann, müssen in den meisten Fällen die Proben aufgearbeitet werden. Dabei wird das zu bestimmende Element von der Matrix und potenziellen Störungen abgetrennt. Die Probe mit dem zu bestimmenden Element wird als Salz, als Oxid oder als Metall, je nach dem zu analysierenden Element, auf ein Filament aufgebracht. Die gängigsten Filamentmaterialien sind Rhenium und Wolfram, da beide einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzen. Dies ist auch nötig, da die TIMS-Messungen in einem Temperaturbereich von 400 bis 2300 °C betrieben werden. Bei einigen Spezialfällen werden Platinfilamente verwendet. Dies ist z. B. bei der Messung der Osmiumisotopie der Fall. Auf das Filament wird gegebenenfalls noch ein Aktivator nach dem Aufbringen der Probe hinzugefügt. Bei einem Einfachfilament (Abb. 2.4) wird beim Erhitzen des Filaments die Verdampfung und Ionisierung an einem Filament durchgeführt. Die ganze Ionisierung erfolgt in einem Hochvakuum, damit die ausgetretenen Ionen nicht durch andere Teilchen neutralisiert werden. Da aufgrund dieser Anregung die räumliche und energetische Verteilung der Ionen sehr schmal ist, reicht bei der TIMS ein einfach fokussierender Magnetsektor-

Massenanalysator, um die einzelnen Isotope des Elements zu trennen. Die Detektion erfolgt über einen Multikollektor, wobei jeder Faraday-Auffänger nur eine Masse detektiert (PAVIĆEVIĆ 2000, GROSS 2011, PLATZNER 1997, VÖLKENING 1991).

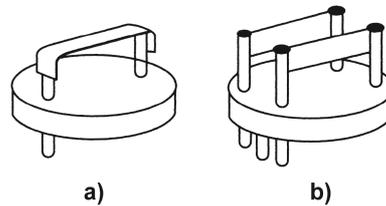


Abbildung 2.4: skizziertes a) Einzelfilament und b) Doppelfilament (GROSS 2011)

Die TIMS besitzt den Vorteil, dass ihre Ionenausbeute sehr hoch ist. Es ist möglich, mit sehr wenig Material sehr lange zu messen und eine hohe Präzision zu erreichen. Die Abhängigkeit der Ionenausbeute β^+ der positiven Ionen bei der TIMS wird in der Gleichung 3 beschrieben. Elemente, die auf diese Weise bestimmt werden, sind z. B. Cs, Rb, Sr und die Seltenen Erden (PAVIĆEVIĆ 2000, GROSS 2011, PLATZNER 1997).

$$\beta^+ = \frac{n_+}{n_+ + n_0} = \left[1 + \frac{g_0}{g_+} \exp\left(\frac{I - W}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{Gl. 3}$$

I = erstes Ionisationspotential

k = Boltzmann-Konstante

T = Oberflächentemperatur

n_+ = Flussdichte der Ionen

n_0 = Flussdichte der Atome

g = Faktor, der die statistischen Gewichte für Ionen u. Neutralteilchen berücksichtigt

Es gibt auch das Doppel- und Dreifachfilament. Diese werden verwendet, wenn Verdampfungs- und Ionisierungsenergie von einem Element weit auseinander liegen. Beim Doppelfilament werden beide Filamente mit unterschiedlichen Temperaturen betrieben, wobei die auf einem Filament aufgebrauchte Probe bei niedrigen Temperaturen verdampft wird. Anschließend wird am zweiten Filament, das eine höhere Temperatur besitzt, die Atomwolke zu positiven Ionen ionisiert (Abb. 2.5) (PAVIĆEVIĆ 2000, GROSS 2011, PLATZNER 1997).

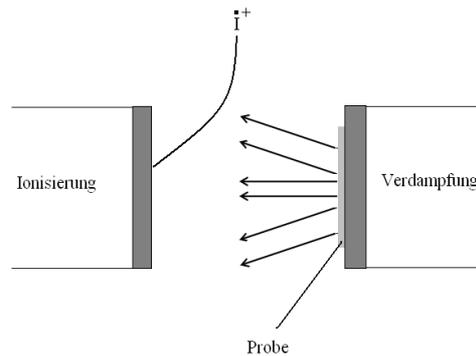


Abbildung 2.5: Verdampfung und Ionisierung an einem Doppelfilament

Die Filamente sind in der Probenkammer auf einem karussellähnlichen Probenhalter montiert, der normalerweise etwa 20 Filamente aufnehmen kann. Das hat den Vorteil, dass die zwanzig Proben in einem Durchgang gemessen werden können, ohne dass das Vakuum abgelassen werden muss, um die Proben zu wechseln sowie ohne das langwierige und erneute Aufbauen des Hochvakuums abwarten zu müssen (GROSS 2011, PLATZNER 1997, PAVIĆEVIĆ 2000).

Nichtmetallische Elemente mit hohen Ionisationsenergien bzw. Metalle, die einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzen, aber Metalloxide bilden (Elemente mit relativ hoher Elektronenaffinität) können mittels TIMS als negative Ionen gemessen werden; dann heißt die Technik negative thermische Ionisation-Massenspektrometrie, kurz N-TIMS. Mit der N-TIMS können Elemente wie Wolfram aber auch Osmium bestimmt werden. Das Osmium wird dann als Molekül-Ion OsO_3^- gemessen. Die Abhängigkeit der Ionenausbeute β^- für negative Ionen bei der N-TIMS wird in der Gleichung 4 gezeigt (GROSS 2011, PLATZNER 1997, PAVIĆEVIĆ 2000, HEUMANN und SCHINDELLMEIER 1982, VÖLKENING 1991).

$$\beta^- = \frac{n_-}{n_- + n_0} = \left[1 + \frac{g_0}{g_-} \exp\left(\frac{W - EA}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

W = Elektronenaustrittsarbeit des Bandmaterials

EA = Elektronenaffinität des Elements

n_- = Flussdichte der Ionen

2.3.3 Osmiummessung mit N-TIMS

Erst seit es die N-TIMS in der Isotopenanalytik gibt, ist es möglich, die Os-Isotopie genau zu bestimmen. Dies führte dazu, dass das Re-Os-Chronometer in der Mineralogie verwendet werden kann. Die Vorteile der Bestimmung der Os-Isotopie mit Hilfe der N-TIMS sind zahlreich. Die Menge, die benötigt wird, ist sehr gering und kleiner als $< 10 \text{ ng Os}$ (was vor

allem auf die hohe Ionisierungsausbeute bei der N-TIMS zurückgeht). Die Massenfraktionierung ist sehr gering und damit ist die Methode auch sehr unempfindlich bei der Wahl des Gesetzes, mit dem die Massenfraktionierung korrigiert wird. Des Weiteren werden durch die hohe Ionenausbeute bei der Os-Messung hohe Intensitäten erreicht. Daher lassen sich auch Isotopen mit geringen Massenanteilen wie das ^{187}Os oder das ^{186}Os mit ausreichender Präzision bestimmen. Das Osmium muss vor der Messung aufwendig isoliert werden, wodurch viele Störungen entfernt werden. So kann Osmium in geologischen Materialien gemessen werden, in denen der Re-Gehalt, der um mehrere Größen höher ist, nicht mehr heraus korrigiert werden muss. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass das Osmium und das Rhenium bei der N-TIMS bevorzugt unterschiedliche Oxid-Ionen bilden. Bei der N-TIMS bildet Osmium bevorzugt OsO_3^- -Ionen. Das Rhenium bildet hingegen bevorzugt das Ion ReO_4^- -Ion mit einer abweichenden Masse. Hierdurch wird die Störung durch Rhenium stark minimiert, wodurch geringe Spuren von Rhenium nicht stören. Die Ionenausbeute für OsO_3^- -Ionen beträgt etwa 10 %.

Der genannte Vorteil der Isolierung des Os ist gleichzeitig auch die größte Schwäche der N-TIMS, weil das Isolieren des Os sehr zeitaufwendig ist. Außerdem kommt zusätzlich noch die Zeit für die Vorbereitung der N-TIMS-Messung dazu. Des Weiteren können wegen der Dauer der Messung an einem Messtag nur wenige der Os-haltigen Proben gemessen werden. Hierzu kommt noch ein weiterer Kostenfaktor, da für die Messungen Pt-Filamente verwendet werden müssen. Diese müssen zusätzlich sehr Re-arm sein. Ein weiteres und bekanntes Problem beim Messen des Osmiums mit N-TIMS ist der Einfluss der Sauerstoffsisotopie bei der Messung, da das Osmium als Oxid- (OsO_3^-) -Ionen gemessen wird. Das Element Sauerstoff besteht überwiegend aus dem Isotop ^{16}O (99.759), aber es sind geringe Mengen ^{17}O (0.0374) und ^{18}O (0.2039) enthalten, was eine Korrektur des Signals erfordert. Da üblicherweise vor den N-TIMS-Messungen das Isotopenverhältnis des Sauerstoffs nicht gemessen wird, werden meistens die ermittelten Werte von NIER 1950 zur Korrektur verwendet. Dieses Verhältnis ist aber nicht immer das exakte, vorliegende Verhältnis, da die Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs in der Natur etwas schwanken. Diese Tatsache sollte bei den N-TIMS-Ergebnissen für die Os-Isotopenanalyse im Hinterkopf behalten werden. Allerdings zeigt die Verwendung des NIER-Verhältnisses für den Sauerstoff ohne die Berücksichtigung der natürlichen Schwankung der Sauerstoffzusammensetzung keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Os-Isotopenverhältnisse, da die Schwankung der Sauerstoffverhältnisse

bezogen auf das Isotop ^{16}O gering ist (NOWELL 2008, REISBERG UND MEISEL 2002, LUGUET 2008, STOSCH 1999, NIER 1950).

Es werden heute üblicherweise Einfachfilamente aus Platin verwendet, die eine ausreichende Ionisierung des Os-Oxid-Ions hervorrufen. In einer Veröffentlichung von VÖLKENING *et al.* 1991 wurde die Verwendung von Doppelfilamenten aus Platin beschrieben. Wurde Osmium aus einem Material erfolgreich isoliert und aufgereinigt und liegt es als Halogenid vor, wird es auf das Filament tropfenweise aufgetragen. Es wird mit einer Wärmelampe bzw. unter Anlegen eines geringen Stroms am Filament auf diesem eingetrocknet. Danach wird ein Aktivator darauf gegeben, der meistens eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung ist, welche ebenfalls eingetrocknet wird. Das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dient dazu, die Elektronenaustrittsarbeit des Platinfilaments zu verringern, was sich positiv auf die Ionenausbeute auswirkt. Das Erdalkalimetallhydroxid ist vermutlich auch eine Quelle des Sauerstoffs in den Os-Oxidionen. Eine Besonderheit bei der Durchführung von N-TIMS-Messungen an Osmium ist, dass das Hochvakuum durch Zugabe von etwas Sauerstoff verschlechtert wird um einen merklichen Anstieg der Ionenausbeute zu erreichen. Die OsO_3^- -Ionen werden bei einer Temperatur um etwa $800\text{ }^\circ\text{C}$ vom Filament (in der N-TIMS) emittiert, durch den Massenanalysator separiert und analysiert (REISBERG UND MEISEL 2002, LUGUET 2008, TRITON HARDWARE MANUAL 2002, TUTTAS und THERMO FISCHER SCIENTIFIC, VÖLKENING 1991, STOSCH 1999)

2.4 Laserablation gekoppelt mit Massenspektrometern

In diesem Kapitel wird kurz auf die Kopplung von ICP- Massenspektrometern mit einem UV-Laser zur Ablation von Probenmaterial eingegangen. Da die Funktion eines induktivgekoppelten Plasmas allgemein bekannt ist, wird hier darauf nicht speziell eingegangen. Eine Abbildung eines ICP wird in Kapitel 2.11 gezeigt. Nachdem der Laser das Probenmaterial ablatiert hat, wird es über ein Trägergas zum ICP-Plasma hingeführt, in dem dann die Ionisierung stattfindet. Diese wird in Abbildung 2.6 dargestellt (VOGT 2012).

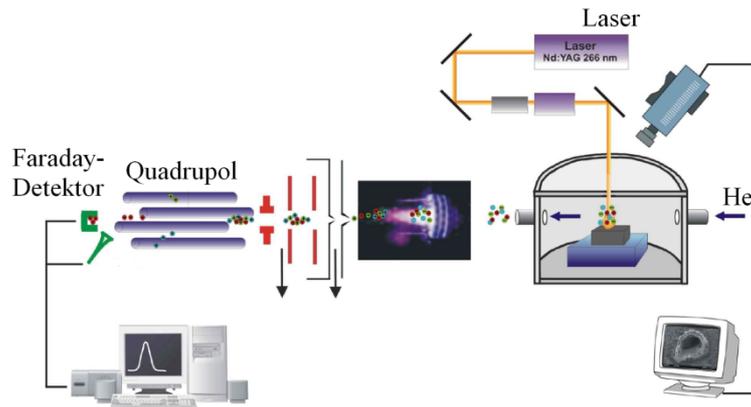


Abbildung 2.6: Laserablation gekoppelt mit einem ICP-Quadrupol-Massenspektrometer (VOGT 2012)

Als Trägergas wird üblicherweise Helium oder Argon verwendet. Helium hat den Vorteil, dass der Teilchentransport effektiver ist und die durch die Ablation entstandenen Partikel wesentlich kleiner sind. Dies führt im Plasma zur besseren Ionisierung, was zu einer Anhebung der Empfindlichkeit führt. Der Hauptgrund hierfür ist, dass das Helium eine bessere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Argon besitzt. Dadurch wird die entstandene Wärmemenge in dem laserinduzierten Plasma, welches durch den Ablationsprozess entstanden ist, schneller abgeführt. Der Kondensationsprozess wird durch die Verwendung von Helium stark verkürzt. Hierdurch bilden sich kleinere Partikel in dem Trägergasstrom aus, welche zum Plasma transportiert werden (HORN 2003).

Meistens wird ein UV-Laser zur Ablation im Zusammenhang mit einem ICP-Quadrupol-MS verwendet, um die Elementkonzentration zu bestimmen. Die ICP-QMS-Geräte haben vor allem den Vorteil im Vergleich zu den Magnetfeldgeräten, dass sie billiger und robuster sind. Außerdem sind sie sehr kompakt gebaut. Der Quadrupol-Massenfilter trennt die ionisierten Ionen, indem der Ionenstrahl durch vier Metallstäbe gelenkt werden. Durch Variation der anliegenden Gleich- als auch der Wechselspannungen an den Metallstäben wird erreicht, dass die Ionen auf eine spiralförmige Flugbahn durch die vier Metallstäbe nehmen. Für jedes Ion bzw. für ein bestimmtes Masse-Ladungs-Verhältnis gibt es eine bestimmte Kombination der angelegten Spannungen, sodass dieses Ion auf einer stabilen Bahn durch den Quadrupolmassenfilter gelangt. Alle anderen Ionen mit einem anderen m/z -Verhältnis haben unter diesen Bedingungen eine instabile Flugbahn und werden dadurch vom Massenfilter herausgefiltert. Dies wird in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Durch Variation der Spannung können hintereinander alle Elemente bzw. Ionenarten eine spiralförmige Flugbahn einnehmen und am Detektor ein Signal auslösen. Da immer nur ein bestimmtes m/z -Verhältnis den Quadrupolmassenfilter passieren kann, wird am Detektor jedes Element bzw. m/z -Verhältnis nacheinander gemessen. Durch diesen Scan über den Gesamtmassenbereich,

in dem Isotope Massen besitzen können, ist es im Prinzip möglich, fast das ganze Periodensystem zu messen und eine große Anzahl Elemente können während einer Messung gemessen werden. Das Scannen dauert bei einem Quadrupol-MS weniger als 100 ms, was im Vergleich zu Magnetfeldgeräten sehr schnell ist. Der Detektor ist normalerweise ein Sekundärelektronenvervielfacher oder Kanalelektronenvervielfacher (Vogt 2012, CAMMANN 2001, RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995)

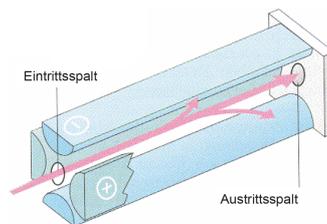


Abbildung 2.7: nur ein bestimmtes m/z -Verhältnis kann den Quadrupolmassenfilter durch eine spiralförmige Flugbahn passieren (Vogt 2012)

Dieses Scannen über den Massenbereich ist vor allem für Isotopenverhältnismessungen auch ein Nachteil, da die verschiedenen Isotope nicht gleichzeitig registriert werden, was die Genauigkeit der Isotopenverhältnismessung stark reduziert. Außerdem können Inhomogenitäten an Konzentrationen von Elementen in der Probe dazu führen, dass ein falsches Isotopenverhältnis bestimmt wird. Deshalb werden zur Isotopenverhältnisbestimmung üblicherweise Massenspektrometer mit Multikollektoren verwendet, die immer gleichzeitig mehrere Massen messen und unempfindlich gegen Konzentrationsschwankungen sind. Die Geräte werden in einem späteren Abschnitt genauer beschrieben.

Ein ICP-QMS gekoppelt mit einem ns-Laser ist ein leistungsfähiges Analysengerät, das z. B. für die Bestimmung von Elementverteilungen in Geweben, von Spurenelementen in Proteinen/Enzymen, in der Forensik und den Materialwissenschaften eingesetzt werden kann. Die Kombination aus Laser und Massenspektrometer ist vor allem sehr gut geeignet, um Konzentrationen von Elementen orts aufgelöst (z. B. in Gewebeproben oder Gold/Silber-Artefakten) zu bestimmen. Der Vorteil dieser Analysetechnik ist, dass von dem untersuchten Objekt kaum Material (im μg -Bereich) entfernt wird – der Ablationskrater ist kaum mit bloßem Auge erkennbar. Dies ist besonders von Bedeutung bei der Untersuchung von wertvollen Artefakten. Problematisch bei der Laserablation ist es, ein geeignetes Referenzmaterial zu bekommen bzw. zu benutzen, mit dem eine Konzentration bestimmt werden kann, die dem wahren Wert möglichst nahe kommt und mit ausreichender Präzision gemessen werden kann (VOGT 2008 und 2012, LEHMANN 2011 und 2007).

Die Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MCMS) eignet sich sehr gut zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Es wird sich im folgenden Absatz vor allem auf das ICP-MCMS Neptune von der Firma Thermo Scientific bezogen. Wird in dieser Arbeit von einem anderen ICP-MCMS gesprochen, wird dieses separat erwähnt. Mit der Multikollektor-Massenspektrometrie ist es möglich, sehr präzise Isotopenverhältnismessungen durchzuführen. Dies liegt an den Faradaycups, die sich hinter dem Multikollektor befinden. Dadurch werden verschiedene Massen, die vorher durch ein Sektorfeld getrennt worden sind, gleichzeitig detektiert, aber an jedem Faradaydetektor wird nur eine einzelne Masse separat detektiert. Dieses Bauteil des MS ist identisch zur TIMS. Normalerweise ist das Neptune mit neun Faradaycups und einem SEM-Detektor ausgestattet. Der SEM-Detektor ist vor allem dafür da, über den Massenbereich zu scannen sowie bei Messungen, die bei sehr niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden müssen. Hierbei ist es aber beim Scannen über den Massenbereich viel langsamer als ein Quadrupol-MS, da das Scannen durch Variation des Magnetfelds langsamer ist als beim Quadrupol, um möglichst sehr stabil bei der Isotopenmessung zu sein. Durch die neun Faradaydetektoren ist es möglich, neun unterschiedliche Massen gleichzeitig zu messen. Hierbei entspricht die mögliche Massendifferenz, die zwischen der niedrigsten und höchsten Masse gleichzeitig gemessen werden kann, ungefähr einem relativen Massenbereich von 17 % – dies entspricht einer gleichzeitigen Messung von z. B. ^{202}Hg und ^{238}U . Alle Multikollektor-Massenspektrometer sind Sektorfeldgeräte, das heißt, dass der Massenfilter ein homogenes Magnetfeld besitzt, in welchem Ionen auf Grund der m/z -Verhältnisse unterschiedlich stark abgelenkt und richtungsfokussiert werden. Das Neptune ist ein doppeltfokussierendes ICP-MCMS. Es hat zusätzlich zum Magnetfeld ein homogenes elektrostatisches Feld für eine bessere Trennung. Dies wird im Gegensatz zur N-TIMS benötigt, weil die Ionen durch die ICP-Quelle größere Verteilungen in ihrer kinetischen Energie besitzen. Durch das elektrische Feld wird eine Energie-(Geschwindigkeits)-Fokussierung erreicht. Das Magnetfeld und das elektrische Feld sind beim Neptune in der NIER-JOHNSON-Geometrie angeordnet. In Abbildung 2.8 wird das Neptune skizzenhaft dargestellt. Im Gegensatz dazu wird beim IsoProbe der Firma MICROMASS UK die Energie-(Geschwindigkeits)-Fokussierung nicht durch ein homogenes elektrostatisches Feld durchgeführt, sondern in einer Kollisionszelle unter schwachem Druck eines Kollisionsgases. Hinter der Kollisionszelle befindet sich das homogene Magnetfeld. (NOWELL 2008, RÖMPP CHEMIE LEXIKON 1995, VANHAECKE und DEGRYSE 2012, LEHMANN 2011, KLINGBEIL 2001, THERMO FISCHER SCIENTIFIC (b))

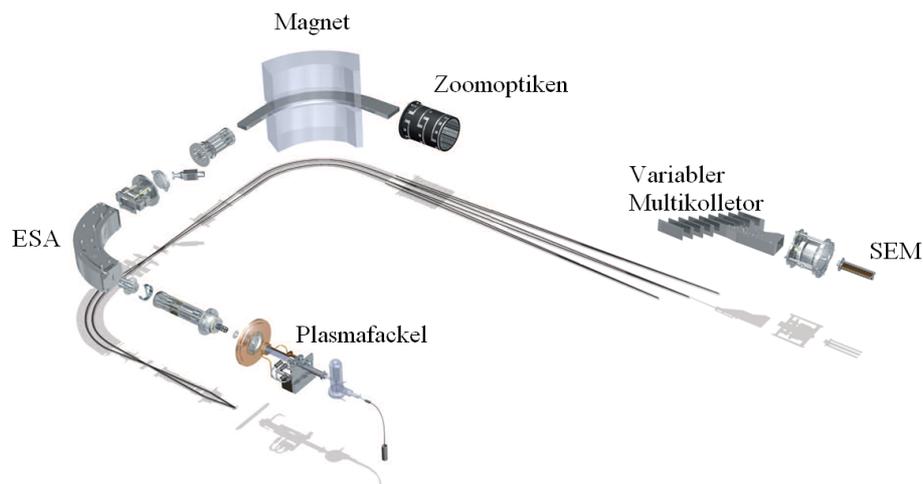


Abbildung 2.8: Darstellung des inneren Aufbaus des Neptune (modifiziertes THERMO FISCHER SCIENTIFIC (b))

Ein ICP-MCMS kann mit einem ns-Laser gekoppelt werden. Dies hat dann den Vorteil, dass *in situ* ohne größere Probenvorbereitungen gemessen werden kann. Für Osmiumisotopenmessungen mit ns-La-ICP-MCMS gibt es zahlreiche Veröffentlichungen z. B. von NOWELL 2008, JUNK 2001, JUNK und PERNICKA 2003, HIRATA 1997. Diese werden in dem Kapitel 2.7 genauer beschrieben.

Der Vorteil bei der Osmiumisotopenverhältnismessung mithilfe der ICP-MCMS ist es, dass bei Kopplung mit einem Laser die Osmiumisotopie *in situ* im Material bestimmt werden kann. Dies hat aber den Nachteil, dass bei zu hoher Konzentration von Rhenium im Vergleich zum Osmium der Gehalt von ^{187}Re aus dem Osmiumisotop ^{187}Os nicht mehr herauskorrigiert werden kann (NOWELL 2008). PEARSON 2001 beschrieb, um eine ähnliche Präzision der Ergebnisse bei La-ICP-MCMS wie bei der N-TIMS zu erreichen, sollte das ablatierte Material mindestens eine Os-Konzentration von $40 \mu\text{g/g}$ enthalten. Ein Vorteil im Vergleich zur N-TIMS-Messung besteht darin, dass keine hohen Kosten für die Platinfilamente bei der Messung entstehen sowie eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Anzahl an Proben an einem Messtag vermessen werden kann. Außerdem ist eine weitere Korrektur des Ergebnisses durch die Sauerstoffisotopenverteilung nicht nötig, da Osmium als Os^+ -Ion detektiert wird. Ein Nachteil sind die Kosten für das Argon, da ein ICP-Plasma große Mengen an Argon verbraucht. Ein weiterer Nachteil ist der größere *Mass bias* als z. B. bei der N-TIMS, was die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl des richtigen Fraktionsgesetzes zur Korrektur des *Mass bias* stark erhöht. Dies kann wiederum die Präzision der Messung verschlechtern. Ein baulicher Nachteil ist es, dass zum magnetischen Feld zusätzlich noch ein elektrisches Feld gebraucht wird, um alle Ionen auf die gleiche kinetische Energie abzubremesen. Dies führt zu

höheren Baukosten für das Gerät. Des Weiteren ist ein weiteres Bauteil verbaut, von dem die Empfindlichkeit der Messungen abhängt. Der Nebulizer kann unter Umständen einen Memoryeffekt aufbauen (NOWELL 2008).

2.4.1 ns-LA-ICP-MCMS vis-à-vis fs-LA-ICP-MCMS

Heute werden immer mehr Isotopenverhältnisse *in situ* mittels LA-ICP-MCMS bestimmt, wobei meist an schweren Elementen Isotopenverhältnisse mit teilweise extrem kleinen Isotopenverhältnisverschiebungen untersucht werden. Hierfür wird eine Analytik gebraucht, die eine ausreichende Präzision für die Messung liefert. Bei Verwendung von Nanosekundenlasern mit einer Wellenlänge von 266 nm bzw. 213 nm führt die Wechselwirkung der Photonen mit dem Probenmaterial bei der Ablation zu thermisch induzierten Effekten (Schmelzen, Rekondensation) und Partikelgrößeneffekten. Daher kommt es zu zusätzlichen Fraktionierungseffekten von Elementen bzw. Isotopen durch die Ablation, was die Präzision deutlich verschlechtert. Dies führt dazu, dass einige Elemente mit sehr kleinen Isotopenverhältnis-Verschiebungen nicht untersucht werden können, da der Messfehler schon größer ist als die zu bestimmenden geringen Änderungen in den Isotopenverhältnissen. Um eine ausreichende Präzision zu erlangen und die Einflüsse der thermischen Ablation zu minimieren, wurde im letzten Jahrzehnt sehr erfolgreich eine Koppelung zwischen ICP-MCMS und einem fs-Laser durchgeführt. Diese Technik weist die Präzision auf, die zur Bestimmung der beschriebenen Isotopenverhältnisse gebraucht wird. Durch den Ablationstrahl mit fs-Dauer wird die Probe so schnell ablatiert, dass sich kein thermodynamischer Gleichgewichtsprozess einstellen kann. Daher kommt es im Probenmaterial nicht zum Schmelzen oder zur Rekondensation. Das führt dazu, dass der Femtosekundenimpuls die Element- und die Isotopenfraktionierung, die sonst bei einem ns-Laser auftritt, sehr stark minimiert. In der Veröffentlichung von LEHMANN 2011 konnte gezeigt werden, dass bei Ablation mit einem fs-Laser mit einem ICP-MCMS die Genauigkeit von einer TIMS-Messung für die Bestimmung der Bleisotopie erreicht werden kann (HORN 2006, LEHMANN 2011).

Beim Osmium gibt es keine Berichte über Fraktionierungseffekte durch einen ns-Laser. Die Isotopenverhältnismessungen von Osmium mittels ns-Laser weisen drauf hin, dass keine Fraktionierungen durch den Laser bemerkbar sind (PEARSON 2002, HIRATA 1997).

2.5 Die instrumentelle Massendiskriminierung

Die instrumentelle Massendiskriminierung (*Instrumental Mass Discrimination*) bedeutet, dass bei der Isotopenmessung mit der TIMS und der ICP-MCMS bestimmte Massen bevorzugt werden. Das Resultat hiervon ist, dass die gemessenen Isotopenverhältnisse falsch sind. Um diese instrumentell bedingten Messfehler korrigieren zu können, wird ein bekanntes Isotopenverhältnis gemessen und darüber eine Korrektur des gemessenen Isotopenverhältnisses durchgeführt. Als bekanntes Isotopenverhältnis kann ein Isotopenstandard eines Elements dienen, das selbst nicht in der Probe als Element vorliegt. Die Massen dieses Elementisotopenstandards sollten möglichst nah an den gemessenen Isotopenverhältnissen liegen. Des Weiteren gibt es unterschiedliche mathematische Korrekturmöglichkeiten (VANHAECKE und DEGRYSE 2012). Bei Elementen wie Blei, die kein einziges stabiles Isotopenverhältnis haben, wird ein bekannter Isotopenstandard eines weiteren Elements verwendet. Bei Blei wird hierfür ein Isotopenstandard des Elements Thallium eingesetzt (NIST SRM 997), bei dem das Verhältnis $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ zur Korrektur verwendet wird (LONGERICH 1987, REHKÄMPE 2000). Osmium besitzt mehrere Massen, deren Verhältnisse nach heutigem Kenntnisstand immer konstant in der Natur sind. Es sind die Osmium Isotope ^{188}Os , ^{189}Os , ^{190}Os , ^{192}Os und die hieraus gebildeten Verhältnisse (VANHAECKE und DEGRYSE 2012, REISBERG und MEISEL 2002). Die daraus gebildeten Verhältnisse werden verwendet, um die instrumentelle Massendiskriminierung bei der Isotopenverhältnismessung zu korrigieren. Zum Beispiel wurde von JUNK 2001 das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ verwendet, in anderen Veröffentlichungen sind Korrekturen über $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, $^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ usw. durchgeführt worden. Die Firma Thermo Fischer gibt für die Osmiummessung an der Triton (N-TIMS) eine Empfehlung für das Verhältnis von $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ aus (TRITON HARWARE MANUAL 2002, VANHAECKE und DEGRYSE 2012, REISBERG und MEISEL 2002). Bei der N-TIMS-Messung des Os kann das $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ -Verhältnis zur Korrektur verwendet werden, da von den Filamenten nur Os kommt. Für ICP-MCMS wird jedoch ein interferenzfreies Verhältnis ($^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ bzw. $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) gewählt, um nicht noch eine Korrektur für das Pt (wegen der Isobarenstörung des ^{190}Pt beim ^{190}Os) durchführen zu müssen.

Bei der N-TIMS kommt es zur instrumentellen Massendiskriminierung, weil bei der Verdampfung der Probe auf dem Filament bevorzugt das leichtere Isotop eines Elements verdampft. Am Detektor wird dann ein Verhältnis gemessen, das zu hohen Anteilen des

leichteren Isotops entspricht. Da auf dem Filament das schwerere Isotop angereichert wird, kommt es mit fortschreitendem Heizen zum Verdampfen eines Verhältnisses, das mit zunehmender Zeit immer mehr Anteile des schwereren Isotops enthält. Nur zu einem bestimmten Zeitpunkt wird das richtige Verhältnis für kurze Zeit gemessen. In Abbildung 2.9(a) ist das Beispiel für die Massen 58/56 gezeigt. Anfangs misst man ein Verhältnis, bei dem das leichtere Isotop 56 stärker angereichert ist. Mit zunehmender Zeit verarmt das Filament an der Masse 56 und der Anteil der Masse 58 nimmt zu, sodass bei etwa 90 min im Diagramm für kurze Zeit das wahre Verhältnis gemessen wird, das hier 1.00 entspricht. Danach steigt das Verhältnis über den Wert von eins, da die schwerere Masse 58 stärker angereichert ist (VANHAECKE und DEGRYSE 2012).

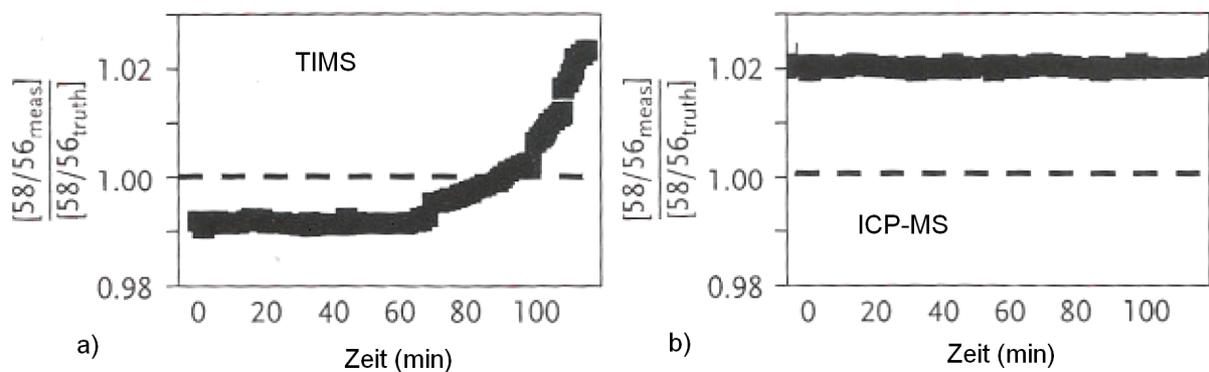


Abbildung 2.9: Vergleich der Massenfraktionierung bei der TIMS (a) und bei der ICP-MS (b) (entnommen aus VANHAECKE und DEGRYSE 2012)

Bei der ICP-MCMS kommt es zu einer Fraktionierung, da im Plasma das leichtere Isotop durch seine geringere Trägheit innerhalb der Plasmafackel durch den *Space-charge*-Effekt stärker nach außen gedrückt wird. Das bedeutet, in der Mitte der Plasmafackel reichert sich das schwerere Isotop an. Bei der ICP-MS wird durch die Cones in der Mitte der Plasmafackel das ionisierte Probengasgemisch zur Analyse im Massenanalysator entnommen. Hierdurch wird bei der Messung ein Isotopenverhältnis gemessen, das um das schwerere Isotop angereichert ist. Das nicht korrekt gemessene Isotopenverhältnis bleibt relativ konstant über die Messzeit. Das Beispiel für die Massen 58/56 in Abbildung 2.9(b) zeigt, dass über die ganze Messzeit ein zu hohes Isotopenverhältnis für die Massen 58/56 bestimmt wird, das wahre Verhältnis lag bei 1.00. Um bei beiden Techniken das fehlerbehaftet gemessene Verhältnis der Osmiumisotope korrigieren zu können, werden mathematische Formeln verwendet, die über ein Verhältnis von Osmiumisotopen, die in der Natur konstant sind, korrigieren. Der Effekt des fehlerbehaftet gemessenen Verhältnisses ist massenabhängig und bei der Korrektur wird der Massenunterschied der jeweilige Isotope mathematisch

mitberücksichtigt. In Abbildung 2.10 wird an dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Osmium die instrumentelle Massendiskriminierung für ein ICP-MCMS System gezeigt (VANHAECKE und DEGRYSE 2012).

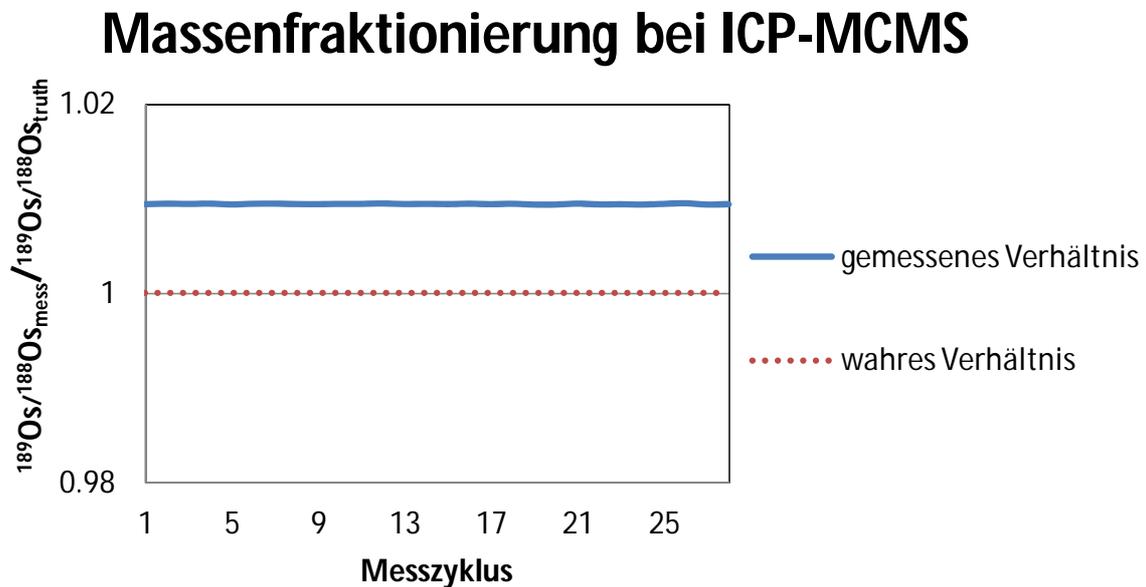


Abbildung 2.10: Messung des Osmiumverhältnisses $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ normiert auf das wahre Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978. Gemessen wurde ein Osmiumstandard mit etwa 200 $\mu\text{g/g}$ mit einem ICP-MCMS (Neptune der PTB Braunschweig) (aus dieser Arbeit). Instrumentelle Massendiskriminierung für ein ICP-MCMS System an dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ – das gemessene Verhältnis (blaue Linie) ist die instrumentelle Massendiskriminierung, die von dem wahren Verhältnis (rote Linie) abweicht – über den ganzen Messzyklus wird ein zu hohes Isotopenverhältnis für die Massen 189/188 bestimmt

Beim ICP-MCMS tritt zusätzlich noch eine Massendrift auf, der sich über die ganze Messzeit verändern kann. Dieser kann zum Beispiel bei Lithium eine Abweichung vom wahren Wert um von etwa 25 % betragen. Dieser Effekt tritt durch Aufwärmen des Gerätes über die Messzeit auf. Mit der instrumentellen Massendiskriminierung verursacht er eine Abweichung der Isotopenverhältnisse, kann aber durch z. B. ein exponentielles Gesetz korrigiert werden. Die Korrektur kann bei Elementen wie Osmium durch eine interne Normalisierung erfolgen, wenn das Element mindestens zwei Isotope mit einem stabilen Verhältnis zueinander besitzt. Bei Elementen wie Pb, die kein stabiles Isotopenverhältnis besitzen, muss auf eine externe Normalisierung für die Korrektur des *Mass bias* zurückgegriffen werden. – Bei ICP-MCMS (sowie LA-ICP-MCMS)–Messungen von Bleisotopen wird hierfür ein Isotopenstandard des Elements Thallium zur Korrektur verwendet. Bei der TIMS-Messung von Pb ist die Korrektur über Thallium nicht möglich. Hier müssen dann hintereinander die Pb-Isotope einer Probe und anschließend ein Bleisotopenreferenzstandard bestimmt werden, die unter exakt gleichen

Bedingungen gemessen werden müssen, um den *Mass Bias* zu korrigieren. Das nicht Einhalten des exakten Heizprotokolls (Bedingung) kann im Vergleich zu der ICP-MCMS bei der Blei-Messung mit der TIMS zu falschen Bleiisotopenverhältnissen führen, wie in der Arbeit von LEHMANN 2011 berichtet wurde. – Der Korrektur über ein exponentielles Gesetz liegt zugrunde, dass sich der Massendrift pro Masse exponentiell verhält. JUNK hat in seiner Veröffentlichung von 2001 bei der Isotopenmessung für Osmium einen Drift von 1.4 % pro Masseneinheit festgestellt (VANHAECKE und DEGRYSE 2012, JUNK 2001).

Da in dieser Arbeit nur das exponentielle Gesetz verwendet worden ist, wird auch nur dieses in den folgenden Abschnitten beschrieben. Auf die anderen möglichen Gesetze zur Korrektur von Isotopenmessungen wird hier nicht näher eingegangen, diese können in der Veröffentlichung von VANHAECKE und DEGRYSE 2012 bzw. HART und ZINDLER 1989 nachgelesen werden. Grundlegend wird ein Korrekturfaktor gebraucht, der aus dem fehlerhaft gemessenen Isotopenverhältnis (entstanden durch den *Mass bias*) ein Ergebnis errechnet, das dem wahren Wert sehr nahe kommt bzw. entspricht. Die Korrektur erfolgt über das Mitmessen eines Verhältnisses von Osmiumisotopen, das in der Natur konstant ist. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem bei der fs-LA-ICP-MCMS-Messung über das Osmiumverhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ korrigiert. Daher wird dieses in den folgenden Gleichungen genauer beschrieben. In dieser Arbeit wurden bei den N-TIMS-Messungen andere Isotope des Osmiums zur Korrektur verwendet. Auch in diesen Fällen werden identische Gleichungen verwendet, es müssen nur andere Werte in die Gleichung eingesetzt werden. Das exponentielle Gesetz wird in Gleichung 5 dargestellt. Der Exponent β in Gleichung 5 wird in Gleichung 6 definiert. M_{1-3} sind die Molmassen, die aus der IUPAC-Tabelle entnommen werden (HART und ZINDLER 1989, DE LAETER 2003)

$$R_2^{\text{true}} = R_2^{\text{mesa}} \cdot \left(\frac{R_3^{\text{true}}}{R_3^{\text{meas}}} \right)^\beta \quad \text{Gl. 5}$$

R^{true} = wahrer Wert des Isotopenverhältnisses; R_3 ist der wahre Wert des Isotopenverhältnisses zur Korrektur; R_2 ist das gesuchte Isotopenverhältnis.
 R^{mesa} = gemessener Wert des Isotopenverhältnisses; R_3 ist der gemessene Wert des Isotopenverhältnisses zur Korrektur; R_2 ist der gemessene Wert des gesuchten Isotopenverhältnisses.

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)}{\ln\left(\frac{M_3}{M_1}\right)} \quad \text{Gl. 6}$$

Bei genauerer Betrachtung der Gleichungen 3 und 4 ist nur R_2^{true} (der gesuchte wahre Wert des zu bestimmenden Isotopenverhältnisses) nicht bekannt. Die Werte für R_x^{mesa} werden bei

der Messung erhalten. R_2^{true} ist das bekannte Isotopenverhältnis, das zur Korrektur des *Mass bias* verwendet wird. Durch das Einsetzen von Parametern für die Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wird aus den Gleichungen 5 und 6 die Gleichung 7 erhalten.

$$R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{true} = R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{meas} \cdot \left(\frac{R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{true}}{R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{meas}} \right)^{\frac{\ln\left(\frac{M_{^{187}\text{Os}}}{M_{^{188}\text{Os}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{189}\text{Os}}}{M_{^{188}\text{Os}}}\right)}} \quad \text{Gl. 7}$$

Da das Signal bzw. die Intensität des ^{187}Os durch die isobare Störung ^{187}Re gestört wird, muss aus dem Signal für die Masse 187 der Anteil des ^{187}Re herausgerechnet werden. Durch das Messen des Isotops ^{185}Re und Verwendung des stets konstanten natürlichen Verhältnisses beider Isotope (^{185}Re und ^{187}Re), ist es möglich den Anteil des ^{187}Re zu berechnen. Da die Messung des ^{185}Re auch einer Massenfraktionierung unterliegt, wird wieder das in Gleichung 5 und 6 beschriebene exponentielle Gesetz verwendet. In diesem Fall wird aber nicht R^{true} für $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ berechnet, da dies ja bekannt ist, sondern R^{meas} für $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$, wie es theoretisch wäre, wenn ^{187}Os nicht mit gemessen worden wäre. Dieser mathematische Zusammenhang wird in Gleichung 8 dargestellt (JUNK 2001).

$$R_{^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}}^{meas} = \frac{\left(\frac{R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{true}}{R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{meas}} \right)^{\frac{\ln\left(\frac{M_{^{187}\text{Re}}}{M_{^{185}\text{Re}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{189}\text{Os}}}{M_{^{188}\text{Os}}}\right)}}}{R_{^{187}\text{Re}/^{188}\text{Re}}^{true}} \quad \text{Gl. 8}$$

Über das Verhältnis (R) $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$, das eigentlich gemessen worden wäre, wird die Intensität des ^{187}Re berechnet, welches sich in der Gesamtintensität bzw. dem Gesamtsignal der Masse 187 verbirgt (Gleichung 9). Hierdurch ist es möglich, durch Subtraktion des Anteils für ^{187}Re die reine Intensität des ^{187}Os zu ermitteln. Anschließend wird es ins Verhältnis zu ^{188}Os gesetzt und als R^{meas} in Gleichung 7 eingesetzt. Die Intensitäten bzw. Signale der Massen bei den Isotopenmessungen werden bei der Verwendung von Faradaycups in Volt, gemessen an einem Widerstand von $10^{11} \Omega$, detektiert.

$$I_{^{187}\text{Re}} = \frac{R_{^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}}^{meas}}{I_{^{185}\text{Re}}} \quad \text{Gl. 9}$$

2.6 Osmiumisolierung aus dem Probenmaterial

Osmium muss aus unterschiedlichen Gründen isoliert werden. So sind einfache Aufschlüsse des Probenmaterials (mit Os) nicht durchführbar, da es sich aus zahlreichen Os-Verbindungen mit stark oxidierenden Substanzen wie z. B. HNO_3 leicht zum OsO_4 oxidieren lässt. Hier könnte das Os bereits durch ungewollte Verflüchtigung als OsO_4 verloren gehen. Ein anderer Grund für die besondere Isolierung ist, dass das Osmium in vielen Materialien in einer sehr geringen Konzentration vorliegt, sodass durch die Isolierung eine Aufkonzentration des Osmiums erreicht wird (ein typischer Wert für Os-Konzentrationen in Krustengestein liegt zwischen 10 bis 100 pg/g, REISBERG UND MEISEL 2002). Des Weiteren wird dadurch erreicht, dass Os von möglichen Isobarenstörungen bei den MS-Messungen abgetrennt wird (Isobarenstörung bei der MS-Messung des ^{187}Os ist ^{187}Re ; bei ^{186}Os ist es ^{186}W .) Bei Proben z. B. aus dem Erdreich, wo Osmium und andere PGE's in Spuren vorhanden sein können, ist es möglich, die PGE's in einer Dokimasie mit Nickelsulfid (als Sammler) anzureichern, da sie sehr gut von der Sulfidphase gesammelt und angereichert werden. Der gewonnene Nickelsulfid-Regulus wird mit Salzsäure aufgelöst. Mit einem Celluloseacetatfilter wird das feste OsS_2 abfiltriert. Der Filter mit dem OsS_2 wird dann direkt bei dem Abdestillieren des Osmiums als OsO_4 mit H_2SO_4 aufgelöst (LÜSCHOW 1993, MICHEL GROS 2001, RAVIZZA 1997). In der Veröffentlichung von KIRK 2001 wurde gediegenes Gold aus Witwatersrand (eine fossile Goldseife) auf die Os-Isotopie untersucht. Hierbei wurden die Goldproben in einer *Carius Tube* (eine besondere Art eines Glasaufschlussgefäßes) mit einer $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ -Lösung aufgeschlossen. Wie die Auflösung der Osmium-haltigen Matrix erfolgt, ist stark von der Matrix abhängig. Es gibt Materialien oder Gesteine, die lange in einer *Carius Tube* aufgeschlossen werden müssen. Das betrifft vor allem die Metalle und ihre Legierungen der Platinmetallgruppe, da sie schwer löslich sind (REISBERG UND MEISEL 2002). Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, um Osmium von der Matrix zu isolieren. Bei der ersten Methode erfolgt die Isolierung über eine Destillation. Im zweiten Fall wird die Abtrennung über eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die erste Methode wird hier ausführlich behandelt, da sie in dieser Arbeit mehrmals verwendet wurde (REISBERG UND MEISEL 2002).

Eine Destillationsmethode wurde von MARKEY 1998 beschrieben. Im ersten Schritt wurde die aufgelöste Probe mit halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt und Osmium unter tropfenweiser Zugabe von Wasserstoffperoxid zum OsO_4 oxidiert. In dieser Arbeit wurde

Luft als Austreibungsgas verwendet. Das Auffangen des OsO_4 in der ersten Destillation erfolgte in einer NatronlaugeLösung. Anschließend erfolgte bei MARKEY keine zusätzliche Mikrodestillation. Er führte stattdessen mit der gleichen Apparatur eine weitere Destillation durch. Sie erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die Erste, mit der Ausnahme, dass das Auffangen des OsO_4 und die Reduktion zum Osmium-(IV)-halogenid mit einer eiswassergekühlten Bromwasserstofflösung durchgeführt wurde. Hiernach sind die aufgereinigten Proben für die N-TIMS-Messung bereit. MARKEY's Apparatur zur Destillation wird in Abbildung 2.11 gezeigt.

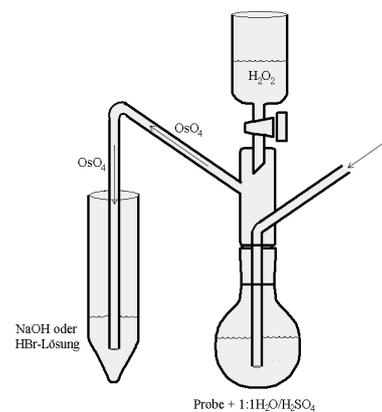


Abbildung 2.11: skizzierte Destillation nach MARKEY 1998.

Bei Verwendung von Laborgläsern mit Schliff ist zu beachten, die Schliffe nicht mit organischen Fetten zu fetten, da sich das OsO_4 laut WALKER 1988 in den Fetten anreichern kann und damit abgefangen wird. Er schlug als Alternative konzentrierte Schwefelsäure oder destilliertes Wasser vor, um die Schliffe zu fetten und vor allem abzudichten. Abweichend zu der Apparatur von MARKEY 1998 wurde bei WALKER als Austreibungsgas Stickstoff verwendet. Als Oxidationsmittel wurde Ce^{4+} in Schwefelsäure verwendet. Das Auffangen und das Reduzieren zum Osmium-(IV)-halogenid wurde mit einer Salzsäure/Ethanol-Mischung durchgeführt (WALKER 1998). In der von BRAUNS 2001 beschriebenen und entwickelten Destillationsapparatur wird das Osmium als OsO_4 direkt nach dem Aufschluss aus einem *Carius Tube* abdestilliert. Das Destillat wird an einem dünnen Film aus konzentrierter Schwefelsäure in einer Kühlfalle ausgefroren, die mit einem Gemisch aus Ethanol/Trockeneis gekühlt ist. Danach wird es mit Bromwasserstoffsäure aufgenommen und zum OsBr_6^{2-} reduziert. Anschließend wurde zur weiteren Aufreinigung eine weitere Mikrodestillation durchgeführt. Die Gesamtausbeute des Osmiums wird von BRAUN mit 80 - 90 % angegeben (BRAUN 2001).

Die Extraktionsmethode für Osmium wird nur kurz beschrieben (DAVID VAN ACKEN 2010, REISBERG und MEISEL 2002). Die säurehaltige aufgeschlossene Probe, in der Osmium als OsO_4 vorliegt, wird in einem *Carius Tube* (oder einem anderen Aufschlussgefäß) mit Tetrachlormethan versetzt. In der organischen Phase reichert sich OsO_4 an. Sie wird abgetrennt und mit HBr -Lösung versetzt. Osmium reichert sich in dieser Phase als Osmiumbromid-Komplex an. Die gewonnene Lösung wird ein weiteres Mal mit einer Mikrodestillation aufgereinigt. Hiernach ist sie für eine N-TIMS-Messung bereit. Statt des CCl_4 ist es auch möglich ein anderes organische Lösungsmittel wie CHCl_3 zu verwenden (DAVID VAN ACKEN 2010, REISBERG und MEISEL 2002).

Die Mikrodestillation wird heute nach der Isolierung des Osmiums durch Destillation bzw. nach der Extraktion mit dem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Sie wird vor allem bei Proben durchgeführt, die mit der N-TIMS vermessen werden sollen. Sie dient dazu, eine weitere Abtrennung von Verunreinigungen durchzuführen, welche die Ionisierung bei der N-TIMS stören können. Außerdem dient dieser Schritt dazu, die letzten Reste des Rheniums aus der aufgearbeiteten Lösung zu entfernen. Dazu wird die gewonnene OsBr_6^{2-} -Lösung aus der Destillation bzw. Extraktion auf einem Deckel eines kleinen PFA-Gefäßes langsam durch Erhitzen eingetrocknet. Als Gefäße werden Anreicherungs-Gefäße (PFA-Gefäße mit Schraubverschluss), die nach unten konisch verlaufen, verwendet. Die übliche Größe der Gefäße beträgt meistens 5 mL. Ein Tropfen der Bromwasserstoffsäure wird in die Spitze der konischen Becher gegeben. Der eingedampfte Rückstand auf dem Deckel wird mit 20 μL 8 % CrO_3 -Lösung (in halbkonzentrierter H_2SO_4 -Lösung) versetzt. Danach wird der Deckel mit dem konischen Becher auf dem Kopf verschraubt. Das ganze Gefäß wird mit einer Alu-Folie eingewickelt. Davon ausgenommen ist nur die konische Spitze mit dem Tropfen HBr (Abb. 2.12) (BIRCK 1997, BRAUNS 2001, WOODHOUSE 1999).

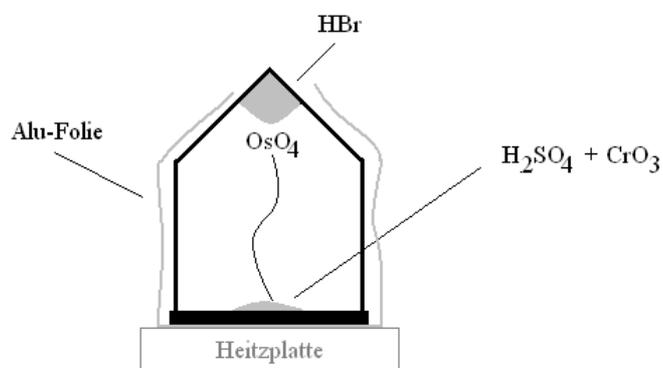


Abbildung 2.12: Schema der Mikrodestillation in einem PFA-Schraubdeckelgefäße.

Danach wird das Gefäß verkehrt herum auf seinem Deckel bei 80 °C drei Stunden lang erhitzt. Durch das CrO₃ wird das OsBr₆²⁻-Salz zu OsO₄ oxidiert, dieses verdampft und scheidet sich an der kältesten Stelle im HBr-Tropfen in der konischen Spitze ab. Hiernach wird es wieder durch das HBr zu OsBr₆²⁻ reduziert. Zusätzlich zur Aufreinigung bei der Mikrodestillation wird hierbei eine Aufkonzentrierung des Osmiums erreicht. Die Gesamtausbeute des Osmiums wird von BIRCK 1997 mit 66 - 80 % angegeben. Die Lösung ist nach diesem Schritt dann so stark aufgereinigt, dass sie für die N-TIMS-Messung direkt verwendet werden kann (BIRCK 1997).

2.7 Osmiumeinschlüsse in Goldartefakten

Schon lange wurden in Gold bzw. Goldlegierungen vor allem in Schmuck und Münzen aus den Regionen Westasien und Mittelmeerraum Einschlüsse von Osmium-Iridium-(Ruthenium) gefunden. So waren in der Arbeit von MEEKS und TITE 1980 Os-Ir-(Ru)-Einschlüsse in Goldartefakten aus diesen Regionen und Osteuropa, die aus einem Zeitraum von 3200 v. Chr. bis 300 n. Chr. stammten, mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit einem EDX-Detektor identifiziert worden. In dieser Studie wurde auch von PGM-Einschlüssen in Goldobjekten aus Königsgräbern von Ur berichtet. Von STEFFGEN wurde erstmals beschrieben, dass solche Einschlüsse in Gold bzw. Goldlegierungen keltischer Münzen entdeckt wurden. Es handelt sich um sogenannte Regenbogenschüsselchen aus dem Münzschatz von Wallersdorf (Bayern). In STEFFGEN's Veröffentlichung wurde erklärt, dass das Gold durch keltische Söldner, die auf hellenischer Seite im Nahen Osten gekämpft hatten, bei ihrer Rückkehr in die Heimat aus dem Persischen Reich mitgebracht wurde. Dieses Gold diente vermutlich als Rohstoff für die Münzen (STEFFGEN 1998, MEEKS und TITE 1980).

In einer weiteren veröffentlichten Studie von ZWICKER 1998 wurden Einschlüsse von PGM's in altertümlichen Goldmünzen untersucht. Die Untersuchungen fanden mit einem REM mit einem energiedispersiven Detektorsystem und mit einer Mikrosonde mit einem WDX-Detektorsystem statt. Es wurden 32 Münzen aus Lydien (561-546 v. Chr.), römisch-byzantinische Periode bzw. arabische Münze untersucht. Bei den Einschlüssen handelt es sich vor allem um Os-Ir-(Ru)-Legierungen; der einzelne Gehalt der Elemente in den Einschlüssen war teilweise verschieden. Außerdem wurden in dieser Arbeit auch verschiedene Schmelzversuche durchgeführt. Hierbei wurden künstlich erzeugte Legierungen und eine

natürliche Legierung mit einer Goldlegierung oder mit einem Stück Gold verschmolzen (ZWICKER 1998).

Erstmals wurden von JUNK Osmiumeinschlüsse in Gold auf ihre Osmiumisotopie untersucht. Er verwendete hierzu die Laserablation (LA) gekoppelt mit einem ICP-MS mit einem Sektorfeld-Massenfilter und mehreren Faraday-Detektoren. Durch einen Multikollektor wurden die Massen so gefiltert, dass immer nur eine Masse an jedem Faraday-Detektor ein Signal ausgelöst hat (JUNK 2001). Diese Methode der Detektion wird oft bei ICP-MC-MS und TIMS eingesetzt. Das verwendete Massenspektrometer war ein VG Axiom, das mit neun Faraday-Detektoren ausgestattet war. Der verwendete Laser war ein mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG laser) Microprobe II, der mit einer Wellenlänge von 266 nm ablatiert (JUNK 2001). In der Arbeit wurden 3 Regenbogenschlüsselchen untersucht. Es wurden die Verhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ und $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ bestimmt (Abb. 2.13). Der *Mass bias*, der durch die Massenfraktionierung im ICP entsteht, wurde über ein exponentielles Fraktionierungsgesetz korrigiert. Die isobare Interferenz von ^{186}W auf dem Isotop ^{186}Os wurde über die Bestimmung des Isotops ^{183}W herausgerechnet. Dies ist möglich, da das Verhältnis zwischen den Wolframisotopen ^{186}W und ^{183}W konstant sein soll. Die gleiche Vorgehensweise wurde für die Korrektur der isobaren Interferenz des Isotops ^{187}Re auf dem Signal des Isotops ^{187}Os angewendet, indem das Isotop ^{185}Rh mitgemessen wurde (JUNK 2001).

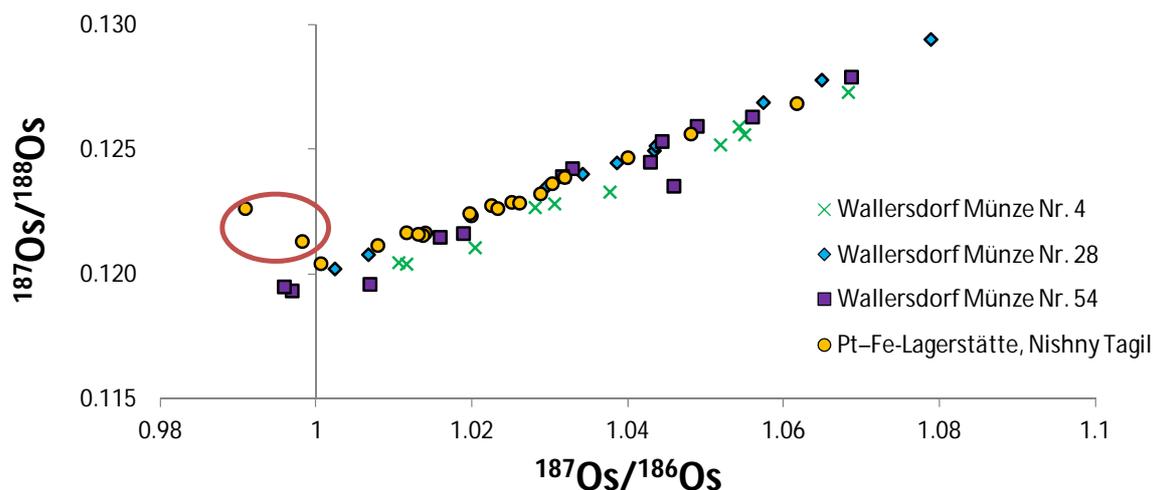


Abbildung 2.13: In dieser Abbildung wurden die beiden Diagramme, die in der Veröffentlichung Junk 2001 verwendet worden sind, zusammengefasst; Die Werte selbst waren in dieser Veröffentlichung Junk 2001 nicht angegeben, sie wurden in der Veröffentlichung JUNK und PERNICKA 2003 mit veröffentlicht und von dort entnommen. In diesem Diagramm sind alle Os-Isotopie-Messwerte von den drei keltischen Münzen sowie alle Messwerte von *Nishny Tagil placer* Erze aufgetragen (JUNK und PERNICKA 2003)

Die ablatierten Osmium-haltigen Einschlüsse waren meistens zwischen 5-30 µm und in einzelnen Fällen sogar 200 µm groß. JUNK konnte zeigen, dass innerhalb einer Münze die Osmiumeinschlüsse eine Variation in der Os-Isotopie $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ besitzen (Abb. 2.13). Er kam zu der Schlussfolgerung, dass die Variation der Osmiumisotopie in den einzelnen Goldmünzen ungefähr der Variation einer einzelnen Lagerstätte entspricht. Dazu wurden zum Vergleich Proben einer Lagerstätte (*Placer*) aus Nischni Tagil (Russland) vermessen. In Abbildung 2.13 ist zu erkennen, dass zwei Werte (rot umkreist) der Lagerstätte stärker von einer Geraden abweichen, um die andere Messwerte liegen. Diese lineare Gerade wird normalerweise durch das konstante Os-Isotopen-Verhältnis von $^{188}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ bei der Auftragung der Os-Verhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ / $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ aufgespannt. Diese beiden Abweichler kommen durch eine platinreiche Matrix der Lagerstätte zustande. Durch den Zerfall von ^{190}Pt zu ^{186}Os kommt es in diesem Fall zu einer Abweichung des sonst meistens konstanten Verhältnisses von $^{188}\text{Os}/^{186}\text{Os}$. In der Veröffentlichung von JUNK 2001 wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Bestimmung der Osmiumisotopie in Artefakten ein vielversprechendes Verfahren ist, um mögliche archäologische Fragestellungen, wie die nach der Herkunft zu lösen. Ein Osmiumisotopenstandard zur Kontrolle der Richtigkeit der bestimmten Verhältnisse wurde in dieser Veröffentlichung allerdings nicht verwendet (JUNK 2001).

Die Untersuchungen von JUNK 2001 wurden in der Veröffentlichung von JUNK und PERNICKA 2003 weitergeführt. Hierbei wurden weitere Goldmünzen und eine zusätzliche Lagerstätte für PGMs untersucht. Die schon verwendeten Proben von JUNK 2001 wurden auch hier weiter beschrieben und die Ergebnisse der Isotopenverhältnismessungen dazu veröffentlicht. Die zusätzlich beschriebene Lagerstätte für die PGMs-stammte aus Velucé. Bei den Proben handelte es sich hier um Körner, die aus Os-Ir-Ru-Legierungen bestanden. Als weitere Goldmünzen wurden 1/6 Stater von Lesbos, 1/12 Stater von Lydia, Stater von Kroisos und Kyzikos untersucht. Die beiden ersten bestanden aus einer Elektronlegierung. Methode und Messgeräte waren identisch mit denen in der Veröffentlichung von JUNK 2001. Es wurde erneut eine große Inhomogenität in den Isotopenverhältnissen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in den Münzen festgestellt. Eine der Schlussfolgerungen hierzu war, dass sich die PGM beim Schmelzen des Goldes nicht gelöst haben, sodass es nicht zu einer Homogenisierung des Isotopenverhältnisses des Osmiums der einzelnen PGM-Einschlüsse gekommen ist. Aus der Variation der Osmiumisotopie der natürlichen Legierung aus Velucé schlossen die Autoren unter Zuhilfenahme anderer Literaturquellen, dass es sich um eine Lagerstätte handelt, die aus einem Ophiolithkomplex entstanden ist. Bei allen Münzen bestanden die PGM-Einschlüsse aus Os-Ir-Ru-Legierungen mit unterschiedlichen Anteilen der drei Platinmetalle. Nur wenige

der gemessenen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse überstiegen den zeitgenössischen geschätzten Wert des Mantels ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12736 ± 0.00016). Dass Werte darüber lagen, ist ein Nachweis dafür, dass es zu Kontamination durch Krustenmaterial gekommen ist. In JUNK und PERNICKA 2003 wurde auch erwähnt, dass Gold und Os-Ir-Ru-Legierungen aus unterschiedlichen geologischen Prozessen entstanden sind. Die Goldlagerstätten entstanden durch hydrothermale Prozesse, dagegen wurden die Os-Ir-Ru-Einlagerungen durch magmatische Prozesse gebildet. Beide Materialien treffen dann in Flüssen aufeinander und lagern sich an geeigneten Stellen im Flussbett als Goldseife ab – Die Feststellung, dass Gold und Osmium aus unterschiedlichen Mineralisationsprozessen stammen, gibt nicht exakt den Zusammenhang wieder, der vorliegen kann. Es gibt zwar hydrothermale Gold-Pyrit-Verdängungslagerstätten vom Carlin-Typ, die durch Reaktionen im Kalkstein entstanden sind und somit nicht mit magmatischen Prozessen direkt im Zusammenhang stehen. Anders sieht es mit dem Prozess der hydrothermalen Erz- und Mineralgäμβildung aus. Hierzu gehören die orogenen Gold-Quarz-Gänge, die im Zusammenhang mit konvergenten Plattenrändern und der Orogenese (Gebirgsbildung) entstehen und somit mit magmatischen Prozessen zusammenhängen. Durch magmatische Prozesse werden auch PGM hervorgebracht. Der gleiche Zusammenhang gilt für die epithermalen Gold- und Gold-Silber-Lagerstätten, die aufgrund von subvulkanischen Prozessen entstanden sind. Dies bedeutet, dass die Os-Ir-Ru-Körner und das Gold durchaus lokal sehr nah beieinander entstanden sein könnten. Anschließend wurden sie nach der Verwitterung umliegenden Gesteins durch Wasser transportiert. Die mechanische Mobilität im Fluss dürfte für die Os-Ir-Ru-Körner, die eine sehr hohe, ähnliche Dichte zum Gold aufweisen, identisch zum Gold gewesen sein. Daher sind mit größter Wahrscheinlichkeit das Gold und die PGM-Einschlüsse ursprünglich aus der gleichen Lokalität gekommen. – Die Autoren gehen davon aus, dass etwa 20 Körner untersucht werden müssen um eine wirkliche Zuordnung der Artefakte zu Goldquellen treffen zu können. Sie merken auch an, dass bei den Artefakten meistens nicht viele PGM-Körner vorhanden sind, beziehungsweise die Artefakte nicht stärker beschädigt werden dürfen, um hierfür ausreichende Einschlüsse zu finden. Des Weiteren gehen sie davon aus, durch die Variation der Verhältnisse ein Indiz zu haben, um zwischen ophiolithischen Komplexen und Klinopyroxentit-Dunit-Komplexen zu unterscheiden (JUNK und PERNICKA 2003) – Ophiolith-Komplexe waren ursprünglich Ozeanböden, die durch Ozean-Kontinent-Kollisionen angehoben wurden und heute die Decken in Faltengebirgen bilden. Als ursprüngliche ozeanische Kruste bestehen solche Komplexes aus Sedimentgestein und magmatischem Gestein. Klinopyroxene sind eine Untergruppe der Pyroxene. Pyroxene sind Minerale, die aus

Einfachkettensilikaten mit der Formel $XY[(Si,Al)O_6]$ bestehen. Die Kationen X und Y sind bei Klinopyroxenen durch große Kationen besetzt. Pyroxene gehören bei einer silikatischen Schmelze zu den Produkten, die sich früh bei der Abkühlungsphase abscheiden. Pyroxenite sind magmatische Gesteine und bestehen überwiegend aus Pyroxenen. Dunite sind auch magmatische Gesteine und haben mindestens einen Anteil an Olivinen von 90 %. Olivine sind Inselsilikate (Okrutsch und Matthes 2014). – Am Ende schlussfolgerten die Autoren, dass für einen finalen Beweis zur Herkunft des Goldes der einzelnen Münzen viel mehr antike Artefakte und andere Seifenlagerstätten bezüglich Osmiumisotopie untersucht werden müssten (JUNK und PERNICKA 2003).

Bereits 1997 verwendete HIRATA zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ein LA-ICP-MCMS-System. Der verwendete Laser war ein VG Elemental UV Laser MicroProbe System (Nd:YAG Laser), der mit einer Wellenlänge von 266 nm ablatiert. Das verwendete Massenspektrometer war ein VG Elemental Analysis Plasma-54, das mit neun Faraday-Detektoren ausgestattet war. HIRATA berichtete, dass die Genauigkeit der Ergebnisse des LA-ICP-MCMS-Systems mit der der N-TIMS vergleichbar sei. In dieser Studie wurde die Genauigkeit der Messung mit 0.05 % angegeben. Die untersuchten Proben waren Os-Ir-Ru-Körner aus verschiedenen Lagerstätten, darunter aus Kalifornien (Lower River), Hokkaido (Horonobeund) und dem Ural (Nevyansk). Die ermittelten Werte für die Ural-Probe (0.124786 ± 0.000030) wurden mit dem von ALLÈGRE und LUCK 1980 ermittelten Wert von 0.12479 ± 0.00048 verglichen. Der Autor war aufgrund der minimalen Abweichung der Meinung, sie seien gut vergleichbar. Der *Mass bias*, der durch die Massefraktionierung im ICP entsteht, wurde über das exponentielle Fraktionierungsgesetz korrigiert. Als Normalisierungswert wurde das Verhältnis von $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ verwendet. Für das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis wurde der Wert von NIER 1937 mit 1.2160 verwendet. Zuletzt wurde über das Rhenium-Osmium-Chronometer ein Modellalter für die Mineralien berechnet. Hierbei wurde ein Anfangswert des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses von 0.09600 für das Erdinnere vor 4.45 Milliarden Jahren angenommen.

2.8 Eisenmeteoriten und ihre Osmiumisotopie

Eisenmeteoriten sind gute Objekte, um Voraussagen bzw. Abschätzungen über den Erdkern zu machen. Die Eisenmeteoriten sind aus differenzierten Asteroiden entstanden. Dabei

handelte es sich um Asteroiden, die einen differenzierten Schalenbau hatten. Damit entsprachen sie im Aufbau einem kleinen Modell eines erdähnlichen Planeten. Die differenzierten Asteroiden sind durch Akkretion von Staubpartikeln aus dem protosolaren Nebel entstanden. Wenn ein Asteroid damals eine gewisse Größe von einigen Kilometern erreicht hatte, führte der Zerfall von radioaktiven Isotopen eine gewisse Zeit lang zum Aufschmelzen des Asteroiden sowie zur Ausbildung von einem Schalenbau analog zu dem erdähnlicher Planeten (Abb. 2.14) (KLERNER 2001).

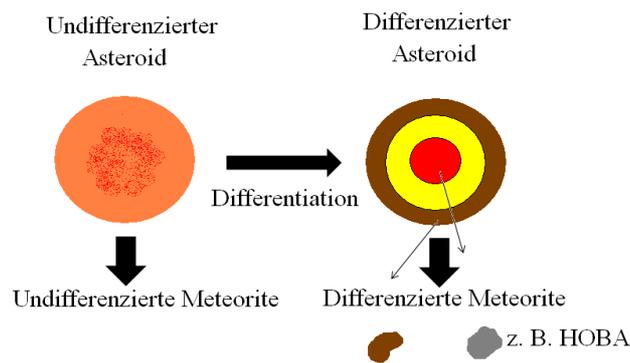


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung der Entstehung von differenzierten Meteoriten.

Durch Zusammenstöße der differenzierten Asteroiden entstanden kleinere Asteroiden und viele Meteoriten. Aus dieser Quelle stammen die meisten Meteoriten aus dem Asteroidengürtel zwischen Jupiter und Mars. Mit den Achondriten und den Stein-Eisen-Meteoriten spiegeln die Eisenmeteoriten unterschiedliche Bereiche eines durch Aufschmelzen ausgebildeten Asteroids wider. Hierdurch wurden Rhenium und Osmium unterschiedlich stark in den unterschiedlichen Bereichen der differenzierten Asteroiden anhand ihrer Löslichkeit im umgebenden Material angereichert bzw. abgereichert. Nach dem Abkühlen der Asteroiden sowie des Zertrümmerns in Meteoriten konnte dann kein Stoffaustausch mehr passieren. Da die Osmiumisotopie $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ bei Meteoriten nicht eingefroren ist, da jeder differenzierte Meteorit noch einen Rheniumgehalt besitzt, der in gleicher bzw. größerer Konzentration als Osmium vorhanden ist, wurde das Verhältnis des ursprünglichen $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ des Sonnensystems vor 4.55 Ga durch das radioaktive ^{187}Re verändert. Um diesen Initialwert für $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ zu bestimmen, müssen die Osmiumisotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ und $^{187}\text{Re}/^{186}\text{Os}$ gegeneinander aufgetragen werden, um die unterschiedlichen Rheniumgehalte zu berücksichtigen. Hierdurch ist es möglich, die Anfangswerte des $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ - bzw. des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses unseres Sonnensystems vor etwa 4.55 Ga abzuschätzen (Abb. 2.15), wenn stattdessen ^{188}Os als Bezugsisotop und nicht das ^{186}Os verwendet wird, da um diese Zeit die magmatische Differentiation der Asteroiden und der

erdähnlichen Planeten stattfand. Oft wird hierüber auch das alte Verhältnis der Erde festgelegt (KLERNER 2001, OKRUSCH und MATTHES 2010, STOSCH 1999, HORAN 1992, HIRATA 1997).

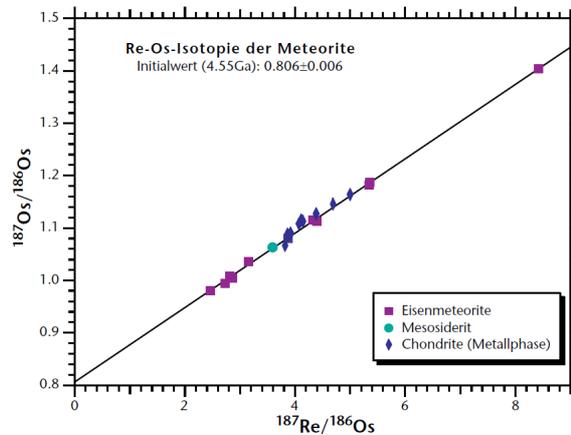


Abbildung 2.15: Die Re-Os-Isochrone für verschiedene Typen von Meteoriten, y-Achsenabschnitt: Initialwert des Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, von dem sich die heutigen Isotopieverhältnisse durch den Zerfall von ^{187}Re eingestellt haben. (entnommen STOSCH 1999).

Dadurch sind einige der Eisenmeteoriten sehr gut charakterisiert. Außerdem sind die Osmiumisotopenverhältnisse mehrmals unabhängig voneinander bestimmt worden (SMOLIAR 1996, SHEN 1996, HONESTO 2006, HORAN 1992, CHEN 2002, WALKER 2005).

2.8.1 Osmiumisotopenmessungen am Meteoriten HOBA

Der HOBA gehört zur Klasse der Eisenmeteoriten (Abb. 2.16). Außerdem gehört er der Klasse der Ataxite der Eisenmeteoriten an, die keine Widmannstätten'schen Figuren nach dem Ansäuern mit Salpetersäure ausbilden, da sie hierzu einen zu hohen Nickelgehalt besitzen. Er verfügt über ein Gewicht von etwa 60 t (OKRUSCH und MATTHES 2010). Der Nickelgehalt wird mit 16.41 % und der Kobaltgehalt mit 0.76 % angegeben (BUCHWALD 1975). Entdeckt wurde er um 1920 in der Nähe von Grootfontein in Namibia. Er liegt bei den geografischen Koordinaten $19^{\circ}35'S$ und $17^{\circ}55'E$ (BUCHWALD 1975, OKRUSCH und MATTHES 2010). Der HOBA wurde durch mehrere wissenschaftliche Arbeiten gut charakterisiert. Das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des HOBA wurde mehrmals mit N-TIMS vermessen (siehe Tab. 2.1).



Abbildung 2.16: Der HOBA-Meteorit (OKRUSCH UND MATTHES 2010).

Die Konzentration des Osmiums wurde ebenfalls wiederholt bestimmt, in der Literatur sind unterschiedliche Werte angegeben, die aber alle um etwa 40 $\mu\text{g/g}$ liegen (SMOLIAR 1996, SHEN 1996, HONESTO 2006).

Tabelle 2.1: Ergebnisse der verschiedenen Isotopenmessungen am Meteoriten HOBA

Literatur	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
SMOLIAR 1996	0.121947(33)
HONESTO 2006	0.12188(14) u. 0.12188(40)
SHEN 1995/1996	0.12189(2), 0.12192(1) u. 0.12186(20)*

*Dieser Wert wurde im Ion count modus mit einem SEM gemessen. Alle anderen Werte wurden mit Faradaycups gemessen.

In der Arbeit von CAMPBELL und MUNIR wurde die Osmiumkonzentration des HOBA mithilfe der Laserablation-ICP-MS bestimmt. Um die Konzentration des Osmiums zu bestimmen, wurde in dieser Veröffentlichung als interner Standard die Kobaltkonzentration des HOBA verwendet. Hierbei wurde für Kobalt eine Konzentration von 7590 ppm angenommen, die aus der Veröffentlichung von RASMUSSEN 1984 stammt. Für HOBA wurde von CAMPBELL und MUNIR bei einer Punktanalyse eine Osmiumkonzentration von $34.0 \pm 11.9 \mu\text{g/g}$ gefunden und für die Analyse mittels Linienscan wurden $42.7 \pm 0.97 \mu\text{g/g}$ gefunden. Die größte Standardabweichung bei der Punktanalyse wurde dadurch erklärt, dass eine Punktanalyse zwar eine höhere räumliche Auflösung besitzt, aber im Vergleich zu einem Linienscan (die größte Fläche wird beprobt) die Empfindlichkeit und die Präzision aufgrund des geringen Stichprobenumfangs beeinträchtigt. Die gemessenen Elementkonzentrationen wurden mithilfe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF engl. *relative sensitivity factors*) über die Konzentrationen der Elemente Kobalt und Iridium bestimmt, indem die Konzentrationen aus der Veröffentlichung von RASMUSSEN 1984 als Sollwerte angenommen wurden (CAMPBELL und MUNIR 1999). Die Arbeit von SEN ist ein weiteres Beispiel für die Verwendung des

HOBA-Meteoriten als metallischer Konzentrationsstandard für eine LA-ICP-MS-Analyse (SEN 2010).

2.8.2 Osmiumisotopenmessungen am Meteoriten Gibeon

Der Gibeon-Meteorit ist ein Eisenmeteorit der Klasse Okaedrite (CITRON 1967, FRENCH *et al* 1990 und RIGHTER 2010). Diese bilden beim Ansäuern mit Salpetersäure Widmannstätten'sche Figuren aus (Abb. 2.17). Oktaedriten haben einen Nickelgehalt von 6.5 bis 12.7 % (OKRUSCH und MATTHES 2010). Er ist als Meteoritenschauer niedergegangen und sein Streufeld befindet sich in Namibia (OKRUSCH und MATTHES 2010). Sein Nickelgehalt wird mit 7.93 % angegeben (SHEN 1996). Weitere Gehaltsangaben sind für Cobalt mit 0.4 % und für Phosphor mit 0.04 % zu finden (FRENCH *et al* 1990 und RIGHTER 2010).



Abbildung 2.17: Widmannstätten'sche Figuren des Gibeons (FRENCH *et al* 1990 und RIGHTER 2010).

Der Osmiumgehalt wird in der Literatur mit 2.4 bis 2.8 µg/g verzeichnet. Das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Gibeon-Meteoriten wurde mehrmals mit N-TIMS vermessen (siehe Tab. 2.2) (SMOLIAR 1996, SHEN 1996, CHEN 2002, WALKER 2005).

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Isotopenverhältnismessung am Meteoriten Gibeon.

Literatur	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
SMOLIAR 1996	0.132235(34)
WALKER 2005	0.13215
CHEN 2001	0.13226(3) u. 0.13224(5)
SHEN 1995/1996	0.13200(4) u. 0.13202(9)

Nur die Literaturdaten von SHEN 1995/1996 weichen stärker von den anderen Literaturwerten ab. Diese Abweichungen können aus unterschiedlichen Gründen entstanden sein. Hierbei sollte in Betracht gezogen werden, dass Technik und Bestimmungsmethoden in den letzten 15 Jahren erheblich weiter entwickelt worden sind. Heute lassen sich die Isotopenverhältnisse besser und genauer bestimmen, und dies gilt nicht nur für das gesuchte Verhältnis, sondern auch für die Isotopenverhältnisse, die zur Korrektur verwendet werden.

2.9 μ -RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist in der Archäometrie eine gern angewendete Methode, da mit dieser Technik viele der archäologischen Objekte allgemein zerstörungsfrei untersucht werden können. Natürlich hat die Technik auch in vielen anderen Bereichen ihre Anwendung, wie z. B. in der Untersuchung von neuzeitlichen Metalllegierungen. Bei der RFA wird die zu messende Probe mit einem primären Röntgenstrahl bestrahlt, wodurch sie angeregt wird. Von der Probe wird eine Fluoreszenzstrahlung emittiert, die weitgehend aus der charakteristischen Röntgenstrahlung der zu untersuchenden Elemente aus der Probe besteht. Die charakteristische Röntgenstrahlung ist für jedes Element spezifisch. Hierüber werden die enthaltenen Elemente eindeutig identifiziert. Außerdem können die Konzentrationen der Elemente in der Probe ermittelt werden. Bei der RFA ist es möglich wellenlängendispersive oder energiedispersive Spektren aufzunehmen bzw. damit zu arbeiten. In dieser Arbeit wird nur die energiedispersive RFA beschrieben, da nur mit dieser gearbeitet wurde. Um den primären Röntgenstrahl zur Untersuchung bzw. zur Anregung von Proben zu erzeugen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Meistens werden Röntgenröhren verwendet. In der energiedispersiven RFA wird als Anodenmaterial meistens Rhodium verwendet. Es gibt aber auch Röhren mit anderem Anodenmaterial wie etwa Wolfram, Scandium, Molybdän und Rhodium. Die erzeugte Strahlung besteht aus der Bremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung (HAHN-WEINHEIMER 1995, VOGT 2008). In vielen Geräten gibt es bestimmte Filtersysteme, die definierte Bereiche des Spektrums des Röntgenröhrenmaterials ausblenden. Dies wird z. B. gemacht, wenn eine der charakteristischen Linien des Röhrenmaterials in der Nähe einer charakteristischen Linie eines Elements liegt und die Auflösung nicht ausreicht, um die Überlappung der beiden charakteristischen Linien zu trennen. Trifft der primäre Röntgenstrahl der Röntgenröhre mit dem Material der Probe zusammen, kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen.

Durch die Strahlung wird ein Elektron eines Atoms in der Probe aus einer kernnahen Schale herausgeschlagen. Anschließend springt ein Elektron aus einer höheren Schale auf eine niedrigeren Schale springt, da die Position in einer niedrigen Schale energetisch günstiger ist. Die Energie, die durch diese Energiedifferenz entsteht, hat zwei Möglichkeiten zu entweichen. Die eine Möglichkeit ist, dass die Energie auf ein äußeres Elektron der Atomschale übertragen wird. Dieses besitzt dann soviel Energie, um als angeregtes Elektron die Atomhülle zu verlassen. Dieses Elektron wird Augerelektron genannt, das bei der Augerspektroskopie verwendet wird. Dies ist aber im Falle der RFA ein Prozess, der unerwünscht ist, da dieser Prozess mit der gewünschten Röntgenfluoreszenz konkurriert. Die andere Möglichkeit für das Atom, die überschüssige Energie abzugeben, ist in der Form eines Photons. Das Photon besitzt eine Energie im Röntgenbereich. Diese Röntgenphotonen bzw. -strahlen sind die erwähnte gewünschte charakteristische Strahlung eines Elementes bzw. die charakteristischen Röntgenlinien. Diese charakteristischen Röntgenlinien sind durch die spezifischen Übergänge in einer Atomschale für jedes Element sehr spezifisch. Ob bevorzugt Augerelektronen entstehen oder Röntgenphotonen, ist abhängig von der Ordnungszahl des Elements. Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass die überschüssige Energie als Röntgenstrahl abgegeben wird und die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Augerelektrons nimmt ab, sodass bei den schweren Elementen größtenteils nur noch charakteristische Röntgenstrahlung entsteht (HAHN-WEINHEIMER 1995, VOGT 2008). Daraus folgt für leichte Elemente, bis zu einer Ordnungszahl von 15 eine besonders hohe Nachweisgrenze im Vergleich zu den schweren Elementen (CAMMANN 2010). Die Eintrittstiefe des primären Röntgenstrahles in dem Probenmaterial hängt von der mittleren Ordnungszahl der enthaltenen Elemente in einer Probe ab. Je höher diese Ordnungszahl ist, desto geringer kann der primäre Röntgenstrahl in die Probe eindringen. Die Eintrittstiefe ist aber tiefer als bei einem Elektronenstrahl von einem REM, da Photonen eine Ruhemasse von 0 besitzen (LEHRMANN 2011, HAHN-WEINHEIMER 1995).

Bei der μ -RFA wird der primäre Röntgenstrahl zusätzlich fokussiert, sodass die untersuchte Fläche bzw. das Volumen sehr gering ist. Damit ist es dann möglich, eine Probe mit Auflösungen im Mikrobereich zu untersuchen. Der Spot bei der μ -RFA ist üblicherweise etwa 50 μm groß. Die Fokussierung der primären Röntgenstrahlung wird mithilfe einer Polykapillare erreicht. Diese Polykapillaren bestehen aus Siliziumdioxid. Die Röntgenstrahlen werden aufgrund des geringen Einfallswinkels totalreflektiert, wenn es zur Reflexion kommt. Wann es zu dieser Totalreflexion kommt, hängt auch von der Energie der Strahlung und den Brechungsindizes der beiden Medien an der Grenzfläche der Wechselwirkung ab. Dieser

Vorgang geschieht in einer Polykapillare mehrmals. Im Fokuspunkt der Kapillare wird die Probe für die Messung positioniert. Durch ihre hohe Auflösung ist eine μ -RFA im Vergleich zu einer RFA ohne Kapillaren besonders geeignet, um Mappings über Elementverteilungen in Objekten zu erstellen und lokale Unterschiede in der Elementverteilung festzustellen. Durch die mehrmalige weitgehende Totalreflexion innerhalb der Kapillaren wird der Messspot für den Röntgenstrahl stark auf einen Punkt fokussiert, allerdings führt die Absorption in den Kapillaren bei hoher energetischer Strahlung im Röntgenspektrum zu starken Verlusten. Dazu kommt, dass das Messvolumen viel kleiner ist als bei einer RFA ohne Kapillaren, was dazu führt, dass die Nachweisgrenzen bei der μ -RFA geringer sind (VOGT 2008, WOLFF 2009).

2.10 Andere Analysetechniken

In diesem Abschnitt werden weitere Analysetechniken beschrieben, die in der Arbeit ebenfalls verwendet wurden. Da sie aber eine eher untergeordnete Rolle spielten, werden sie nur sehr kurz beschrieben.

Die Rasterelektronenmikroskopie, REM (*engl. scanning electron microscope, SEM*) ist eine Technik, mit der eine höhere Auflösung als bei einem Lichtmikroskop erreicht wird. Die Probe wird hierzu mit einem primären Elektronenstrahl bestrahlt. Mit dieser Technik können sehr scharfe Bilder von sehr kleinen Bereichen/Objekten aufgenommen werden. Eine der häufigsten Abbildungsmethoden, die verwendet wird, ist die Sekundärelektronenkontrast-Technik. Hierbei werden die Sekundärelektronen SE detektiert, die durch die Wechselwirkung der Elektronen des primären Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe freigesetzt werden. Die emittierten SE haben nur eine geringe Energie von 3 bis 5 eV. SE treten bei einer Probe nur aus einigen Atomschichtlagen an der Probenoberfläche aus, bei Erzeugung in tieferen Schichten werden sie vom Probenmaterial absorbiert (Abb. 2.18). Die Eintrittstiefe des primären Elektronenstrahls in das Probenmaterial hängt von der mittleren Ordnungszahl der enthaltenen Elemente in einer Probe ab. Je höher die Ordnungszahl ist, desto weniger tief kann der primäre Elektronenstrahl in die Probe eindringen (Abb. 2.18). Bei einer Messung befindet sich die Probenkammer im Hochvakuum. Dies verhindert eine Schwächung des primären Elektronenstrahls sowie der austretenden SE und BSE (*backscattered electrons*) (RÖMPP ONLINE 2013, FLEGLER 1995, PAVIĆEVIĆ 2000).

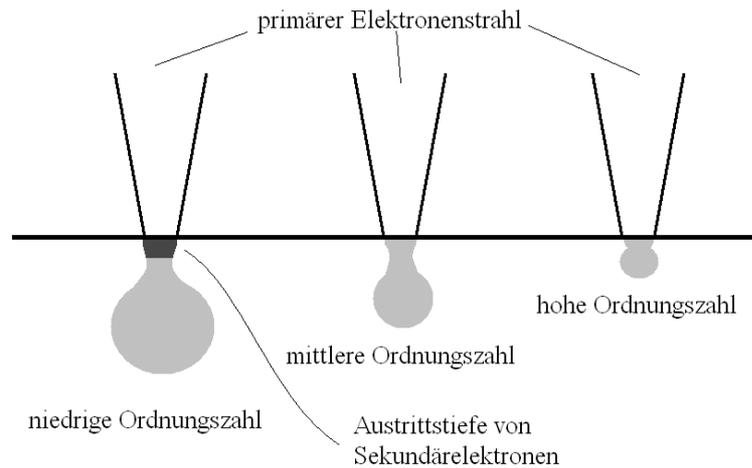


Abbildung 2.18: Eintrittstiefe des primären Elektronenstrahls in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl und Austrittstiefe der SE.

Das REM ist die am häufigsten eingesetzte Methode, um vor allem Strukturen und Profile der Probe, also deren Oberflächentopographie zu untersuchen. Für eine weitere Abbildungsmethode beim REM werden die zurückgestreuten Elektronen (*engl. backscattered electrons*, BSE) verwendet. Diese entstehen durch eine elastische Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe, im Rahmen welcher die Elektronen zurück emittiert werden. Diese haben dann eine Energie von etwa 70 % des primären Elektronenstrahls. Sie können daher aus einer größeren Tiefe der Probe kommen, weshalb die BSE nicht so gut für die Abbildung der Oberflächentopographie geeignet sind. Der Vorteil ist, dass die Rückstreuung der Elektronen stark von den Massen der am Streuprozess beteiligten Elemente abhängt. Daher ist diese Technik geeignet, um unterschiedliche Zusammensetzungen bzw. Dichten zu erkennen, da sehr schwere Elemente (mit hohen Ordnungszahlen) sehr viele BSE zurückstreuen. Dadurch erscheinen diese Bereiche, sehr hell auf den Aufnahmen des REMs. Darüber hinaus sind die meisten REM-Systeme mit einem EDX-Detektor ausgerüstet. Hiermit kann in der Probe entstandene Röntgenfluoreszenz detektiert werden. Das erhaltene EDX-Spektrum ermöglicht es, eine qualitative und quantitative Aussage über die Zusammensetzung der Probe zu treffen. Näheres hierzu ist im Abschnitt 2.13 μ -RFA nachzulesen (RÖMPP ONLINE 2013, FLEGLER 1995, PAVIĆEVIĆ 2000).

Die Abkürzung ICP-OES steht für *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Die ICP-OES ist eine analytische Methode, welche die Möglichkeit bietet, simultan quantitative Multielementbestimmungen durchzuführen. Sie ist eine Atomemissionspektroskopie, die mit einer ICP-Anregungsquelle arbeitet (Abb. 2.19). Das hat

im Vergleich zur Flammen-AES, den Vorteil, dass kaum Eigenabsorption, deutlich geringere chemische Störungen und ein relativ einheitlicher Temperaturquerschnitt vorliegen.

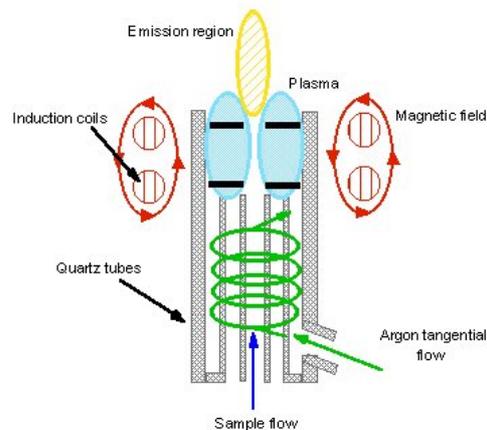


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung einer ICP-Fackel wie sie typischerweise in einem ICP-OES oder ICP-MS eingesetzt wird (VOGT 2008).

Bei dieser Technik erfolgt die Quantifizierung über Emissionen von angeregten Atomen oder Ionen. Für die ICP-OES typische Nachweisgrenzen liegen im unteren $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich, für Erdalkalimetalle sogar unter einem $\mu\text{g}/\text{kg}$. Die Proben müssen in der Regel als Flüssigkeiten vorliegen. Dies ist im Vergleich zur RFA oder LA-ICP-MS ein großer Nachteil, da hier feste Proben aufgeschlossen werden müssen und im Vergleich zur LA-ICP-MS relativ viel Probenmaterial verbraucht wird (VOGT 2008, CAMMAN 2010). Die ICP-OES kann auch mit einem Laser gekoppelt werden, was eine *in situ*-Messung von Proben ermöglicht.

2.11 Messunsicherheiten der Isotopenverhältnismessung

In diesem Kapitel wird vor allem auf die Messunsicherheiten bzw. den Standardfehler von Isotopenverhältnismessungen eingegangen, die in dieser Arbeit verwendet worden sind. Der Standardfehler des Mittelwerts wird heute auch als Standardunsicherheit bezeichnet. Da bei Isotopenverhältnismessungen an einem Massenspektrometer immer mehrmalige Wiederholungsmessungen (wiederholte Beobachtungen) von einem Isotopenverhältnis einer Probe durchgeführt wurden, um eine hohe Präzision zu bekommen, wurden alle Isotopenverhältnismessungen eines Messlaufs einer Probe durch Anwendung des arithmetischen Mittelwerts (Gleichung 10) gemittelt (GOTTWALD 2000, PEARSON 2001).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad \text{Gl. 10}$$

N = Stichprobenumfang (Anzahl der wiederholten Beobachtung)

x_i = Einzelmesswert

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert

Die Standardabweichung aus einer Stichprobe für einen gebildeten Mittelwert wird über Gleichung 11 berechnet, wofür in wissenschaftlichen Veröffentlichungen unterschiedliche Abkürzungen verwendet werden. Die Abkürzung *SD* steht für engl. *standard deviation* (DIN V ENV 13005 1999, GOTTWALD 2000, PEARSON 2001).

$$s(x_i) = SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gl. 11}$$

$s(x_i)$ = Standardabweichung (aus einer Stichprobe)

Mit der Standardabweichung nach Gleichung 11 lässt sich mit Gleichung 12 die Standardunsicherheit $u(\bar{x})$ bzw. der Standardfehler eines Mittelwerts berechnen. Laut GOTTWALD 2000 ist die Gleichung ab etwa zwanzig wiederholten Beobachtungen zu verwenden. In dieser Arbeit wird ab einschließlich zwanzig wiederholten Beobachtungen die Gleichung für die Standardunsicherheit berechnet. Für eine kleinere Anzahl soll laut DIN V ENV 13005 ein zusätzlicher *t*-Faktor eingefügt werden (Gleichung 13), der in dieser Arbeit bis einschließlich drei Beobachtungen verwendet wird. Laut DIN V ENV 13005 "Beiblatt 1" wird ab vier wiederholten Beobachtungen Gleichung 13 statt eines *t*-Faktors verwendet. Gleichung 14 wird in dieser Arbeit bei einer Anzahl an wiederholten Beobachtungen von vier bis einschließlich neunzehn verwendet (DIN V ENV 13005 1999, DIN V ENV 13005 Beiblatt 1, GOTTWALD 2000).

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = s_M = SE = \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 12}$$

$u(\bar{x})$ = Standardunsicherheit

SE = engl. *standard error*

N = Stichprobenumfang (Anzahl der wiederholten Beobachtungen)

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = s_M = SE = t \cdot \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 13}$$

t = *t*-Faktor

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = s_M = S = \sqrt{\frac{n-1}{n-3}} \cdot \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 14}$$

Um die Standardunsicherheit als Vertrauensbereich bzw. erweiterte Unsicherheit zu verwenden, wird sie nach GUM (*Guide to the expression of uncertainty in measurement*) mit einem Erweiterungsfaktor *k* versehen. Die erhaltene neue Unsicherheit wird dann als erweiterte Unsicherheit bezeichnet. In dieser Arbeit wird ein *k*-Faktor von 2 verwendet (Gleichung 15). Bei *k* = 2 beläuft sich die Wahrscheinlichkeit auf etwa 95 %, dass der wahre Wert in dem aufgespannten Bereich der erweiterten Unsicherheit bzw. Vertrauensbereich liegt. Das Ergebnis wird dann dargestellt als $\bar{x} \pm 2 \cdot u(\bar{x})$. Außerdem ist es in der Geochemie

üblich, die Ergebnisse der Isotopenverhältnisse mit einem Schwankungsbereich bzw. Vertrauensbereich des Messwertes als zweifache Standardunsicherheit $u(\bar{x})$ (bzw. den Standardfehler) anzugeben.

$$U = k \cdot u(\bar{x}) \quad \text{Gl. 15}$$

U = erweiterte Unsicherheit.

k = Erweiterungsfaktor k (in dieser Arbeit immer 2)

Wird Gleichung 15 in die Gleichungen 12 bis 14 eingesetzt, werden daraus die Gleichungen 16 bis 18 erhalten, welche die erweiterte Unsicherheit bzw. den Vertrauensbereich bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 % angeben.

$$U = k \cdot \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 16}$$

Verwendung: bei einer Anzahl an wiederholten Beobachtungen ≤ 20

$$U = k \cdot t \cdot \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 17}$$

Verwendung: bei einer Anzahl an wiederholten Beobachtungen ≤ 3

$$U = k \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n-3}} \cdot \frac{s(x_i)}{\sqrt{N}} \quad \text{Gl. 18}$$

Verwendung: bei einer Anzahl an wiederholten Beobachtungen $\geq 4 \leq 19$

Wie weiter oben schon dargestellt, werden Ergebnisse der Isotopenverhältnisse in den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit der zweifachen Messunsicherheit angegeben. Diese spiegelt nicht unbedingt die tatsächliche Messunsicherheit des erhaltenen Wertes wider, denn zu der Standardunsicherheit des erhaltenen Messwertes müssten die Unsicherheiten der verwendeten Parameter (z. B. Molmassen) durch die *Mass bias*-Korrektur mitberücksichtigt werden. Wenn diese miteinbezogen werden, dann lässt sich eine erweiterte Messunsicherheit angeben, die einem Vertrauensbereich nach DIN 13005 (GUM) für das Ergebnis der Isotopenverhältnisse entspricht. Hierzu muss eine Fehlerfortpflanzung durchgeführt werden, die heutzutage als kombinierte Standardunsicherheit u_c^2 bezeichnet wird. In Gleichung 19 wird für nicht korrelierende Größen beschrieben, wie die einzelnen Unsicherheiten kombiniert werden. Wird die Gleichung der Massenbiaskorrektur des exponentiellen Gesetzes dort eingesetzt und abgeleitet, hat das zur Folge, dass die Gesamtableitung zu kompliziert wird, um sie in einem annehmbaren Zeitraum lösen zu können. Mit dem Programm GUM Workbench 2.4 kann dieses Problem numerisch gelöst werden, und anschließend wird der Vertrauensbereich mitberechnet. Das Programm wird im Abschnitt über die tatsächliche Unsicherheit der Isotopenverhältnismessungen als die üblichen $2 \cdot u(x)$ für Isotopenverhältnisse verwendet werden (DIN V ENV 13005 1999).

$$u_c^2(y) = \left(\sum_{i=1}^N c_i \cdot u(x_i) \right)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2 \quad \text{Gl. 19}$$

Der quadratische Mittelwert (Gleichung 19) wurde in dieser Arbeit verwendet, wenn Standardunsicherheiten gemittelt worden sind. Bei der Verwendung des arithmetischen Mittelwerts würden die höheren Messunsicherheiten sehr stark nivelliert werden. Durch Verwendung des quadratischen Mittelwerts fallen höhere Werte etwas stärker ins Gewicht. Dies ist bei Isotopenverhältnismessungen für eine möglichst realistische Wiedergabe des Schwankungsbereiches der Messung wichtig (LEINER 2004, PAPULA 2001).

$$\bar{x}_q = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_i^n x_i^2 \right)} \quad \text{Gl. 20}$$

\bar{x}_q = quadratischer Mittelwert

n = Anzahl der Messwerte (Anzahl der wiederholten Beobachtungen)

Der Vollständigkeit halber wird hier der Median erwähnt, der zwar in dieser Arbeit keine Anwendung bei den Isotopenmessungen hatte, aber bei einigen anderen analytischen Ergebnismessungen Anwendung fand. Er wird vor allem bei asymmetrischer Verteilung, bei Verdacht auf Ausreißer und bei Verteilungen mit offenen Endklassen verwendet. Der Median ist der Wert, welcher in einer Auflistung von nach Größe sortierten Zahlenwerten an mittlerer Stelle steht. Ist die Anzahl der Ausgangswerte gerade, gibt es zwei Werte, die in der Mitte liegen. Dann wird der Median aus beiden durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes erhalten. Beim Idealfall der Normalverteilung von Werten sind Median und der arithmetische Mittelwert identisch (GOTTWALD 2000, SACHS 2004).

3. Experimenteller Teil und Ergebnisdiskussion

3.1. Herstellung von festen Osmiumisotopenstandards für Laser-ICP-MS-Messungen

Da für die Messung von Osmium-Isotopenverhältnissen in festen Proben zurzeit kein Standard kommerziell erhältlich ist, wurden zwei Standards auf Nickelsulfid-Basis mit dem gleichen Os-Isotopenverhältnis selbst hergestellt. In der Arbeit von PEARSON 2001 konnte gezeigt werden, dass ein Osmiumisotopenstandard auf Nickelsulfidbasis für die Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ als Referenzmaterial für LA-ICP-MC-MS-Messungen dienen kann. Die selbst synthetisierten Standards sollen angewendet werden, um in PGM-Einschlüssen in Gold Osmiumisotopenverhältnisse zu messen und daraus eine Herkunftsanalyse des Goldes (Herkunftsbestimmung des Goldrohstoffes bzw. der Goldquelle) abzuleiten. Zusätzlich wurde ein Stück des Meteoriten HOBA auf Tauglichkeit für die Isotopenverhältnismessungen untersucht, da bereits in zahlreichen Veröffentlichungen die Isotopie für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ bestimmt worden ist (SMOLIAR 1996, SHEN 1996, HONESTO 2006). Die beiden selbst synthetisierten Standards und der Meteorit wurden mittels REM-EDX, μ -RFA und ns-LA-ICP-QMS charakterisiert. Die Isotopenmessungen der drei Standards werden in den Kapitel 3.3 und 3.4 beschrieben.

3.1.1 Herstellung der Nickelsulfid-Isotopenstandards MK1 und MK2

Die Osmiumstandards MK1 und MK2 wurden als Nickelsulfidstandards hergestellt. Für beide wurde die gleiche Osmiumstandardlösung von Fluka (Osmiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 2 M HCl) verwendet. Zur Herstellung wurde eine Synthesvorschrift für eine Dokimasie mit Nickelsulfid als Sammler verwendet (LÜSCHOW 1993).

Die Synthese des Isotopenstandards MK1 erfolgte in einem Schmelztiegel aus Schamottewerk. Es wurden die Substanzen Quarzsand, Borax ($\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Calciumfluorid (CaF_2), Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Nickelpulver eingewogen und im

Tiegel vermischt. Das Substanzengemisch wurde im Tiegelofen bei 120 °C für 30 min getrocknet. Hiernach wurde der Tiegel herausgenommen und der Schwefel eingewogen. Sobald der Tiegelofen eine Temperatur von 750 °C erreicht hatte, wurde der Tiegel wieder hineingestellt. Danach wurde er 30 min bei 1000 °C gehalten, dann wurde er kurz herausgenommen und eine Osmiumstandard-Lösung (Osmiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 2 M HCl) mit einer Konzentration von 1000 $\mu\text{g/g}$ wurde in die Schmelze hinzugegeben. Anschließend wurde die Schmelze eine weitere Stunde lang bei 1150 °C geschmolzen. Diese wurde im geschmolzenen Zustand auf einer Kupferplatte in flüssigen Stickstoff ausgegossen bzw. abgeschreckt. Der hergestellte Nickelsulfidregulus wog 12.9109 g, was einer Ausbeute von 48.51 % entspricht. Dieses Syntheseprodukt wurde mit MK1 bezeichnet (Abb. 3.1.1). Die genauen Einwaagen der Edukte sind im Anhang 5.5 in Tabelle 5.5.1 zu finden.



Abb. 3.1.1: Aufnahmen des hergestellten MK1-Nickelsulfidregulus (links) und des hergestellten MK2-Nickelsulfidregulus (rechts) nach dem Abschrecken der Schmelze mit flüssigem Stickstoff.

Die Synthese des Isotopenstandard MK2 erfolgte in dem gleichen und noch nicht ganz abgekühlten (einige hundert °C) Schamottetiegel aus dem ersten Versuch, wobei alle Substanzen in identischer Weise gemischt wurden, nur der Schwefel und die Osmiumstandard-Lösung von Fluka (Osmiumstandard für AAS ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 2 M HCl) wurden gleich zu Beginn zugegeben (Einwaagen der Edukte siehe Anhang 5.5, Tabelle 5.5.2). Sobald der Tiegelofen eine Temperatur von 1000 °C erreicht hatte, wurde der Tiegel mit den Edukten reingestellt und langsam auf 1150 °C erhitzt (insgesamt 55 min). Danach wurde die Schmelze auf einer Kupferplatte im flüssigen Stickstoff ausgegossen bzw. abgeschreckt. Der hergestellte Nickelsulfidregulus wog 21.7153 g, was einer Ausbeute von 83.44 % entspricht. Das erhaltene Syntheseprodukt wurde als MK2 bezeichnet (Abb. 3.1.1).

Die beiden Syntheseprodukte MK1 und MK2 wurden durch Sägen zerteilt. Die gewonnenen Stücke wurden entweder zur Laserablation verwendet oder aufgelöst um sie in anderen Isotopenanalyseverfahren zu verwenden (siehe Kapitel 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5).

3.1.2 Homogenität und Charakterisierung von MK1 und MK2

Die beiden MK's wurden in Epoxidharz eingebettet, nach dem Aushärten geschliffen und mit einer Diamantsäge gesägt sowie mit einer Diamantsuspension fein poliert (Abb. 3.1.2). Mit der μ -RFA (Eagle μ -Probe II, Firma EDAX) wurden die Standards auf ihre Homogenität untersucht. Hierbei wurde zusätzlich der Standard PGE-A von DR. INGO HORN zum Vergleich mit untersucht. Dieser wurde von Dr. INGO HORN selbst hergestellt und ist ein Osmiumisotopenstandard auf Nickelsulfid-Basis und wurde uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Dieser Standard ist ein synthetischer Nickelsulfidstandard. Bei wiederholten Analysen (n=26) mit La-ICP-MCMS hatte der PGE-A einen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopenverhältniswert von 0.10636(17) (ALARD 2002) – eine N-TIMS-Analyse einer Lösung dieser gleichen Standards ergab einen Wert von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.10645(2) (ALARD 2002). Dazu wurde von jedem Standard ein Mapping mit den Elementen Nickel, Schwefel, Eisen und Osmium durchgeführt (Abb. 3.1.3 bis 3.1.5). Die untersuchte Fläche betrug 8 mm x 6 mm. Es wurde ein 128 x 100 Messpunktraster aufgenommen. Die Messpunkte lagen bei diesem Raster ohne Messpunktüberlappung direkt nebeneinander. Die Messungen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 20 kV und einem Röhrenstrom um 205 μA . Die *Dwell-Time* betrug 700 msec.

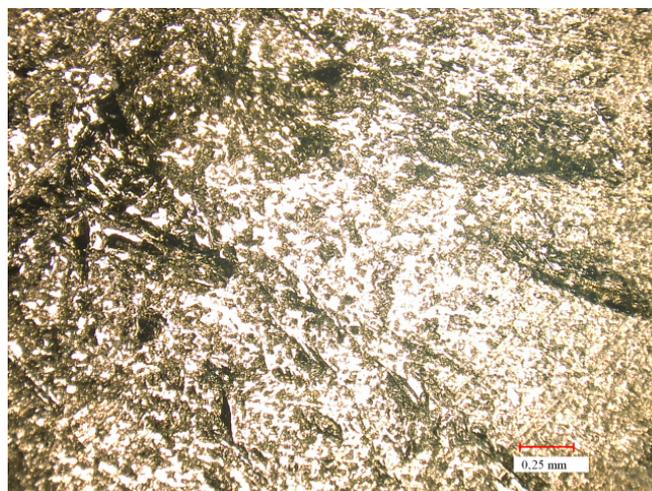


Abb. 3.1.2: MK1 nach Polierung mit sehr poröser Struktur (identisches Aussehen für MK2).



Abb. 3.1.3: μ -RFA-Mappings für die Nickel-K-Linien; von links nach rechts: PGE-A, MK1 und MK2.

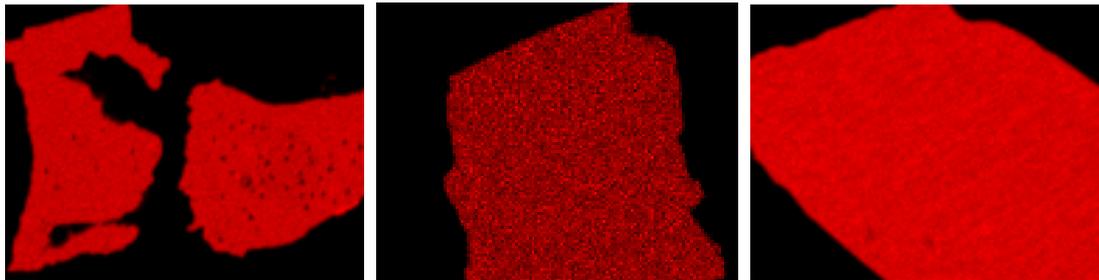


Abb. 3.1.4: μ -RFA-Mappings für die Schwefel-K-Linie; von links nach rechts: PGE-A, MK1 und MK2.

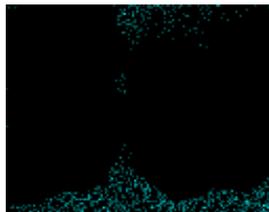


Abb. 3.1.5: μ -RFA-Mapping für die Osmium-K-Linien bei PGE-A: Die Konzentration des Osmiums von $194.2 \mu\text{g/g}$ (PEARSON 2002) im Nickelsulfid ist zu niedrig, um sie mittels μ -RFA zu detektieren. Die im Epoxidharz auftretenden Signale stammen nicht vom Osmium, sondern vom Untergrundrauschen des Harzes.

Die restlichen RFA-Mappings für Eisen und Osmium sind im Anhang 5.5 unter Abb. 5.5.1 bis 5.5.2 zu sehen. Allgemein ist die Konzentration des Osmiums in den untersuchten drei Proben so niedrig, dass sie mittels der μ -RFA nicht messbar ist, obwohl die beiden MK-Standards so angesetzt waren, dass sie eine Konzentration im dreistelligen $\mu\text{g/g}$ -Bereich aufweisen sollten. Die berechnete Nachweisgrenze für Osmium liegt bei etwa $3500 \mu\text{g/g}$ (berechnet aus einer Messung eines Osmiumerzes mit einem Gehalt von etwa 20 %).

Eine lokal begrenzte Eisenverunreinigung wird in allen drei Standards gefunden (Abb. 5.5.1). Die Nickelverteilungen sind nach den μ -RFA-Aufnahmen bei allen drei Standards relativ homogen. Die Schwefel- bzw. Sulfid-Verteilung scheint bei dem MK1 am inhomogensten zu sein. Um eine realistische Aussage über die Homogenitätsunterschiede zwischen den einzelnen Bestandteilen treffen zu können, wurden die Farbintensitäten für Schwefel und Nickel mithilfe des Programms Origin 7.5 in Zahlenwerte umgewandelt. Dabei sind absolute

Zahlenwerte für Aussagen zur Homogenität zweitrangig. Als Maß der Homogenität der drei Standards untereinander wurden die Abweichungen der Zahlenwerte jedes einzelnen Mappings untereinander verwendet. Diese Abweichungen wurden mit der relativen Standardabweichung ausgedrückt. Dafür wurden die Intensitäten innerhalb einer Fläche in der Form eines Rechtecks (Größe betrug etwa 1.5 x 2.5 mm bis 2.5 x 3.3 mm) aus der Mitte jedes Mappings in einen Zahlenwert (Anzahl der Einzeldaten siehe Tabelle 3.1.1) umgewandelt. Die Randgebiete der Nickelsulfidstandards zum Einbettungsmaterial wurden nicht mit in die Auswertung einbezogen. In Tabelle 3.1.1 sind die ermittelten Werte für die relative Standardabweichung aufgeführt. Daraus folgt für die Standards, dass die Nickelverteilung relativ homogen ist. Die Schwefelverteilung ist bei MK1 mit einer relativen Standardabweichung von über 19 % im Vergleich zu den beiden anderen Standards inhomogener. Für Schwefel ist die relative Standardabweichung bei allen drei Proben größer als für Nickel. Im Gegensatz zum Schwefel kommt die Ni-Strahlung jedoch aus einem größeren (tieferen) Probenvolumen und nicht mehr nur aus dem Oberflächenbereich. Da die Strahlung der Ni-K-Linie eine höhere Energie besitzt als die S-K-Linie kommt ein Teil der K-Strahlung des Nickels aus einer größeren Tiefe. Dieses kann dazu führen dass die Porosität (erkennbar in Abbildung 3.1.6) des Materials bei einem Mapping der Ni-Linie weniger stark abgebildet wird. Dies ist deutlich beim Vergleich der Abbildungen 3.1.3 und 3.1.4 des PGE-A zu sehen. Beim Mapping für Nickel wird auch dort noch Nickel-K-Strahlung detektiert, wo das Nickelsulfid des Standards mit einer dünnen Schicht aus Epoxidharz überdeckt ist (blaue Pfeile in Abb. 3.1.6). Die Schwefel-K-Linie ist in diesen Bereichen nicht mehr messbar, da ihre Energie so gering ist, dass sie absorbiert wurde (da auch in diesem Bereich Schwefel vorhanden war, da es sich beim Probenmaterial um eine ionische Bindung von NiS_x handelt). Ein weiterer Punkt, warum die relative Standardabweichung beim Ni-Signal besser ausgefallen sein könnte, ist durch die größere Intensität des Ni-Signals im Vergleich zum Schwefel-Signal zu begründen, was eine bedeutend bessere Zählstatistik für das Ni ermöglicht (für PGE-A Ni-Intensität: 2098; S-Intensität: 397). Der Nickelsulfidstandard MK 2 besitzt eine ähnliche relative Standardabweichung wie der PGE-A. Interessanterweise zeigten die Daten eine Abweichung in der Homogenität der beiden Teilstücke des PGE-A-Standards zueinander auf, da die Standardabweichung bei einem Teilstück größer ist als bei dem anderen.

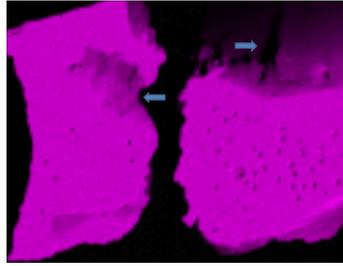


Abb. 3.1.6: μ -RFA-Mapping des PGE-A für die Nickel-K-Linie.

Tabelle 3.1.1 Vergleich der relativen Standardabweichungen zwischen MK1, MK2 und PGE-A.

	Anzahl Einzeldaten	relative Standardabweichung der Nickel-Verteilung %	Anzahl Einzeldaten	relative Standardabweichung der Schwefel-Verteilung %
MK1	5625	2.9	5390	19.2
MK2	5442	2.8	6048	4.9
PGE-A (linkes Stück)	1248	4.2	937	5.7
PGE-A (rechtes Stück)	2020	7.6	2030	9.2

Die REM-Aufnahmen erfolgten mit einem XL 30 (Philips Electronics, Wolframkathode) mit einem Si(Li)-Detektor in der EDX-Einheit und einem Rückstreudetektor (BSE). Die Beschleunigungsspannung betrug 10 kV. Es wurden Sekundärelektronenaufnahmen und Aufnahmen unter Verwendung der zurückgestreuten Elektronen bei unterschiedlichen Vergrößerungen durchgeführt (Abb. 3.1.7). Aufnahmen von MK1 sind im Anhang als Abb. 5.5.3 zu finden.

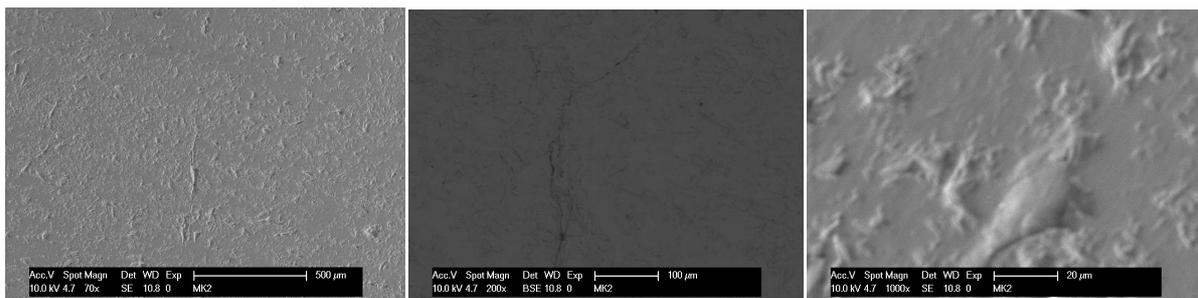


Abb. 3.1.7: REM-Aufnahmen des MK2: SE-Aufnahme bei 70-facher Vergrößerung (links), BSE-Aufnahme bei 200-facher Vergrößerung (Mitte); SE-Aufnahme bei 1000-facher Vergrößerung (rechts).

Die Aufnahmen zeigen, dass sich keine hohen lokalen Konzentrationen an Osmium in den Nickelsulfidstandards gebildet haben. Diese würden sich vor allem in den BSE-Aufnahmen nachweisen lassen, da das metallische Osmium durch seine hohe Ordnungszahl und hohe Dichte Elektronen stark rückstretet und dadurch sehr hell sichtbar sein müsste.

Für beide selbst synthetisierte Standards wurden auch mit dem ns-LA-ICP-QMS untersucht, ob eine für die Isotopenanalytik ausreichende Osmiumkonzentration vorliegt und wie homogen die Osmiumverteilung ist. Die Messungen wurden mit dem X7 (ICP-Q-MS, Thermo Fisher) durchgeführt, das an einen ns-Laser-Nd-YAG gekoppelt wurde. Die Ablation wurde bei einer Wellenlänge von 213 nm und unter Verwendung des Trägergases Helium vollzogen. Der Laser-Strahldurchmesser betrug 100 µm, die Frequenz 10 Hz bei einer Energiedichte von 100 %. Als Spülsäure wurde 2 % subboiled HNO₃ verwendet. Die Quantifizierung erfolgte über den PGE-A-Standard von Dr. INGO HORN. Dieser Standard ist der einzige Osmiumisotopenstandard für die Laserablation, der in Veröffentlichungen erwähnt worden ist (PEARSON 2002, ALARD 2002). Die Konzentration des Osmiums beträgt 194.2 µg/g (PEARSON 2002) im Nickelsulfid und sie wurde über das Signal des ¹⁸⁹Os und die natürliche Häufigkeit für das Gesamtelement berechnet. Die im eigenen Experiment ermittelten Konzentrationen für die Proben MK1 und MK2 sind in Tabelle 3.1.2 dargestellt.

Tabelle 3.1.2: Konzentration für Os und Re in den Proben MK1 und MK2; bestimmt mittels ns-LA-ICP-QMS; Standardunsicherheit als 2·u (2·SE) angegeben, teilweise veröffentlicht in KRÜGER 2012

	Anzahl Einzelmessung	Os µg/g	Nachweisgrenze µg/g	Re µg/g	Nachweisgrenze µg/g
MK1	19	183.5 ± 25.6	5.47	0.0	0.002
MK2	20	370.5 ± 32.3	5.45	0.0	0.002

Die Werte für MK1 und MK2 zeigen, dass im Nickelsulfid der Standards genug Osmium vorhanden ist, wobei der MK2 eine höhere Konzentration an Osmium besitzt als der MK1. Die Messunsicherheiten (2 SE) belegen eine relativ hohe Inhomogenität in den Osmiumkonzentrationen. Diese Befunde schränken sie nicht als Referenzstandard für Os-Isotopenverhältnismessungen ein, da im gesamten Material eine gewisse Osmiumkonzentration gefunden worden ist. Die Konzentration in beiden MK's sollte ausreichend für die Isotopenbestimmung sein, da die Konzentration von MK1 im Vergleich zum PGE-A sehr ähnlich bzw. bei MK2 sogar höher ist. Sehr vorteilhaft ist auch, dass bei dem Rheniumisotop ¹⁸⁵Re kein Signal bei der MS-Messung ermittelt wurde. Dies bedeutet, dass die Rheniumkonzentrationen für beide MK-Standards bei 0.0 µg/g bzw. unter der Nachweisgrenze von 0.002 liegen (Re-NWG über die relativen Empfindlichkeitsfaktoren über die ¹⁸⁹Os-NWG berechnet). Dadurch entfällt bei beiden Standards bei der Messung des Verhältnisses ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os die Korrektur für Rhenium. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Goldstandards 31 u. 30 (Referenzwerte 30 u. 31 siehe Anhang 5.5.1, Tabelle 5.5.3

und 5.5.4) für die Quantifizierung von Nickelsulfid nicht geeignet sind, da mit diesen für den PGE-A-Standard ein Wert von etwa 83 µg/g für Osmium ermittelt worden ist, der wahre Wert jedoch bei etwa 200 µg/g liegen müsste (PEARSON 2002).

Weitere Untersuchungen an den Matrix-Elementen Nickel und Schwefel in den Nickelsulfidstandards wurden nicht durchgeführt, da der Schwerpunkt von Synthese und Untersuchung eine möglichst homogen verteilte Konzentration des Os im dreistelligen µg/g-Bereich war. Außerdem wurde versucht, mit den Standards sehr sparsam umzugehen, da diese möglichst lange als Isotopenstandards dienen sollten sowie gegebenenfalls auch anderen Laboratorien zur Verfügung gestellt werden sollten. Allerdings wurden einmalig die Ni-Konzentrationen der MK's mittels ICP-OES bestimmt (die Lösung war beim Auflösen der MK's zur Isolierung des Os angefallen). Die ermittelten Werte wurden mit den Werten aus der REM-EDX-Messung verglichen. Die REM-EDX-Werte für Nickel sind im Vergleich zu den Werten der ICP-OES-Messung etwas niedriger. Beide Messungen wurden allerdings an unterschiedlichen Stücken der beiden MK-Standards durchgeführt. Somit ist es nicht komplett auszuschließen, dass bei der Matrix der Standards eine gewisse Konzentrationsschwankung im Standard vorliegt. Die Werte sind in der Tabelle 3.1.3 zusammengefasst. Die zum Vergleich aus der Literatur entnommenen Werte für den Standard PGE-A betragen für Nickel 71.5 % und für Schwefel 27.8 % (PEARSON 2001). Bei den ICP-OES-Messungen wurden für das Element Nickel in beiden MK's ähnliche Konzentrationen gefunden. Für die Messungen wurden 2 % HNO₃-Lösungen und das ICP-OES Arcos (Spectro, Kleve) verwendet (Bothe 2013).

Tabelle 3.1.3 Vergleich zwischen OES- und REM-EDX-Messungen der Hauptbestandteile der Nickelsulfid-Standards

	Ni-Konzentration (OES-ICP) Gew %	Ni-Konzentration (REM-EDX) Gew %	S-Konzentration (REM-EDX) Gew %
MK1	72.5	65.6	34.4
MK2	69.4	67.0	32.5

3.1.3 Weitere Charakterisierungen am HOBA

Ein kleines Stück des Meteoriten HOBA wurde für diese Arbeiten vom Geomuseum der Technischen Universität Clausthal zur Verfügung gestellt. Es wurde in Epoxidharz eingebettet und nach dem Aushärten geschliffen und mit einer Diamantsäge gesägt sowie mit einer Diamantsuspension fein poliert.

Die SE- und BSE-Aufnahmen im REM wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen (Abb. 3.1.8).

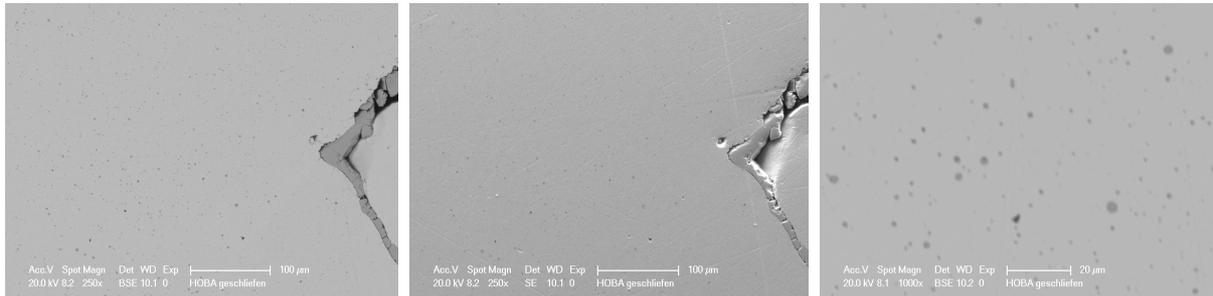


Abb. 3.1.8: REM-Aufnahmen des HOBA-Meteoriten: BSE-Aufnahme bei 250-facher Vergrößerung (links), SE-Aufnahme bei 250-facher Vergrößerung (Mitte); BSE-Aufnahme bei 1000-facher Vergrößerung (rechts).

Zusätzlich wurde mittels ns-LA-ICP-QMS ermittelt, ob der Meteorit HOBA eine für die Isotopenanalytik ausreichende Osmiumkonzentration aufweist. Hierfür wurde das gleiche QMS und der gleiche ns-Laser wie in Kapitel 3.1.2 verwendet. Zusätzlich wurden die Pt- und Ir-Konzentrationen des HOBA's bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte über die Lasergoldstandards 31 und 30 über Zweipunktkalibration (siehe Anhang 5.5.1, Tabelle 5.5.3 und 5.5.4). Die Quantifizierung des Osmiums und des Iridiums erfolgte über das Platin ^{195}Pt Signal (*counts*), da im Goldstandard nur Platin enthalten ist. Hierbei wurden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren des Massenspektrometers für die jeweiligen Massen miteinander und die natürliche Häufigkeit der jeweiligen Isotope verrechnet. Platin eignete sich für die Bestimmung der Konzentration über die relativen Empfindlichkeitsfaktoren relativ gut, da die Massen der Pt-Isotope relativ nahe an denen der Ir- bzw. Os-Isotope liegen (SABINE BECKER 2007; LEHMANN 2007). Die Konzentrationsberechnung für Osmium wurde über das Signal des ^{189}Os und die natürliche Häufigkeit für das Gesamtelement berechnet und beim Iridium wurde das Isotop ^{193}Ir verwendet. Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 3.1.4 dargestellt und werden mit den Literaturdaten verglichen. Die Werte sind Mittelwerte aus zwanzig Einzelpunktmessungen.

Tabelle 3.1.4: Konzentration ausgewählter Elemente im HOBA; bestimmt mit ns-LA-ICP-QMS; Standardunsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben, teilweise veröffentlicht in KRÜGER 2012.

Pt	Os	Ir	Re
$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
5.6 ± 1.1	28.2 ± 2.5	19.0 ± 1.6	2.2 ± 0.2

**Tabelle 3.1.5: Vergleichswerte aus der Literatur für HOBA: Bestimmt mit N-TIMS und/oder ICP-MS
Literaturwerte entnommen aus SMOLIAR 1996, SHEN 1996 und HONESTO 2006 sowie
bestimmt mit ns-LA-ICP-QMS bei Punktmessung von CAMPBELL und MUNIR 1999.**

N-TIMS und/oder ICP-MS			ns-LA-ICP-QMS		
Pt	Os	Ir	Pt	Os	Ir
$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
28.6	39-41	23.2-29.0	17.8	34	23.2

Der in dieser Arbeit ermittelte Osmiumgehalt des HOBA liegt etwa ein 1/3 unter den Vergleichswerten, die mit der N-TIMS bzw. dem ICP-MS bestimmt wurden. Der Wert liegt im Vergleich zu dem von CAMPBELL und MUNIR 1999 ebenfalls mit LA-ICP-MS über Punktablation bestimmten Os-Gehalt etwas darunter. Die Abweichung ist aber geringer als bei N-TIMS. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für Platin und Iridiums liegen teilweise bedeutend niedriger als bei den Vergleichswerten aus der Literatur. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Goldstandards 31 und 30 für die Quantifizierung von HOBA nicht geeignet sind. Dies kommt wohl zustande, da Gold und Eisen sich nicht besonders ähnlich in ihren physikalischen Eigenschaften sind. Dazu kommt, dass bei Ir und Os durch die Bestimmung der Konzentration über die relativen Empfindlichkeitsfaktoren über das Pt-Signal auch ein gewisser Messfehler verursacht wird, der zu Minderfunden in den Konzentrationen führen könnte. Der letzte Grund würde den Minderfund bei der Pt-Konzentration nicht erklären. Eine Abreicherung des Osmiums an der Oberfläche des Meteoriten durch die Bildung von OsO_4 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Dies würde zwar eine Minderung des Osmiumgehaltes erklären, aber die Minderfunde der nicht oxidationsanfälligen Elemente Iridium und Platin nicht erklären. Eine Quantifizierung der Os-Konzentration im HOBA über den PGE-A-Standard (Matrix: Nickelsulfid) würde einen Wert von $67.5 \pm 5.7 \mu\text{g/g}$ Os ergeben. Dies zeigt noch deutlicher, dass ein Nickelsulfidstandard (PGE-A) als Konzentrationsstandard für eine Eisennickellegierung mittels ns-La-ICP-MS ungeeignet ist. Die Messunsicherheit (2 SE) des Wertes für Os im HOBA in der Tabelle 3.1.4 zeigt, dass Os nur eine geringe Inhomogenität besitzt. Dieser Befund schränkt ihn nicht grundsätzlich für eine Verwendung als Isotopenstandard für Isotopenmessungen ein, da überall eine ähnlich hohe Osmiumkonzentration gefunden worden ist. Geklärt werden muss jedoch, ob bei dieser Konzentration noch eine ausreichend präzise Isotopenverhältnismessung möglich ist, da die Konzentration im Vergleich zu dem PGE-A sehr niedrig ist. Im PGE-A beträgt die Konzentration für Os etwa $200 \mu\text{g/g}$. Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass keine lokalen Anreicherungen von Osmium bzw. kein Osmium in Form von Einschlüssen in der Eisennickellegierung im HOBA vorliegen. Die Osmiumkonzentration (etwa $40 \mu\text{g/g}$) im

Material ist allerdings so niedrig, dass sie unter der Nachweisgrenze des Os liegt (die berechnete Nachweisgrenze für Osmium liegt bei etwa 3500 µg/g; berechnet aus einer Messung eines Osmiumerzes mit einem Gehalt von etwa 20 %) Für Eisen und Nickel konnte mittels REM-EDX eine relativ homogene Verteilung nachgewiesen werden (Anhang Abb. 5.5.4)

3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Herstellung eines Nickelsulfid-Isotopenstandards

In beiden MK's wurden mit 183 bzw. 370 µg/g ausreichende Konzentrationen an Osmium für die Isotopenanalytik ermittelt. Ob die für den Meteorit HOBA niedrige Konzentration von ca. 28 µg/g Osmium ebenfalls dafür ausreicht, muss bei Isotopenmessungen mit fs-La-ICP-MC-MS festgestellt werden. Für beide MK's wurde ermittelt, dass Osmium in seiner Konzentration jedoch nicht homogen verteilt ist. Dies hat zur Folge, dass die Standards nicht zur orts aufgelösten Konzentrationsbestimmung für Os in Sulfiden dienen können. Da bei der Isotopenmessung immer Isotopenverhältnisse gemessen werden, sind die Inhomogenitäten der beiden MK's nicht störend. Zur umfassenden Charakterisierung der Tauglichkeit der synthetisierten Standards als Isotopenstandards für Osmium wurden Bestimmungen der Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mittels N-TIMS und fs-LA-ICP-MC-MS durchgeführt. Diese werden in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschrieben.

3.2 Isolierung von Osmium aus unterschiedlichen Matrices

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie das Osmium aus der Nickelsulfid-Basis von MK1 und MK2 sowie aus unterschiedlichen metallischen Proben isoliert wurde. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Os als OsBr_6^{2-} in einer HBr-Lösung aufzufangen und somit zu isolieren, und damit vor allem von der isobaren Störung ^{187}Re abzutrennen. Dieser Schritt war nötig für die Messungen des Os-Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mithilfe der N-TIMS sowie bei den Messungen flüssiger Proben am ICP-MC/MS (siehe Kapitel 3.3).

3.2.1 Auflösung der Nickelsulfid-Matrix von MK2 und MK1

Bevor das OsO_4 abdestilliert werden konnte, wurde die Nickelsulfid-Matrix aufgelöst und das Os als Osmiumsulfid isoliert. Die Einwaagen der MK-Proben (Osmiumstandards) in einen 25 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff betragen 34.5 – 265.1 mg. Nach Zugabe von 10 mL konz. HCl zur jeweiligen Einwaage wurde in einem Wasserbad auf 100 °C erhitzt. Hierbei wurde die Lösung nach einiger Zeit gelblich-grün. Die Zeit zum Auflösen der Nickelsulfid-Matrix war sehr unterschiedlich und hat zum Teil weniger als eine Stunde bis zu mehreren Stunden gedauert. Nach dem Lösen wurde weitere 30 min erhitzt. Das Auflösen und die Filtration des ungelöst vorliegenden OsS_2 wurde unter dem Abzug durchgeführt.

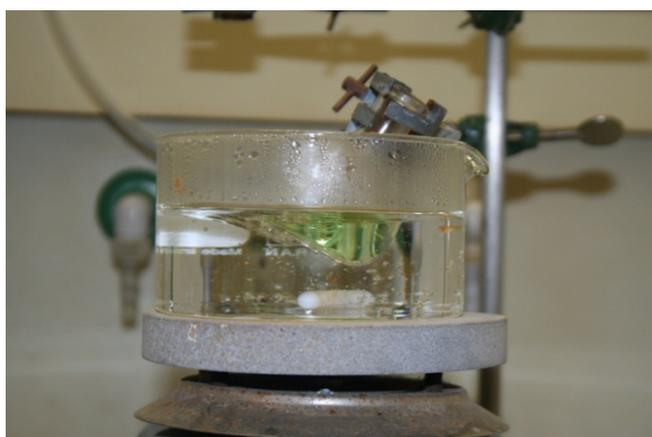


Abb. 3.2.1: Auflösung des Nickelsulfids aus einer MK-Probe in HCl.

Die gelbgrüne Lösung wurde zuerst mit Reinstwasser auf 20 mL verdünnt und anschließend mit einem Cellulosenitrat-Membranfilter (Whatman) mit einem Durchmesser von 25 mm und

einer Porenweite von 0.45 μm mittels Vakuum abfiltriert. Der Erlenmeyerkolben wurde mit 15 mL halbkonz. HCl gewaschen. Des Weiteren wurde das Filterpapier mit halbkonz. HCl und danach mit 3 x 7 mL Reinstwasser gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen.

3.2.2 OsO₄-Destillation und Mikrodestillation

Für das Abdestillieren des Os in Form von OsO₄ wurde die Destillationsapparatur 1 oder die Destillationsapparatur 2 verwendet (Abbildung 3.2.2). Die Destillationsapparatur 2 wurde im Vergleich zu Apparatur 1 um einen LIEBIG-Kühler verlängert. Dieser ermöglicht eine verbesserte Abkühlung des gasförmigen OsO₄. Außerdem wurden durch den weiteren Abstand zwischen Heizplatte und Eisbad geringere Mengen an Eis benötigt, um die Vorlage mit HBr-Lösung zu kühlen. Die Schliffe der Apparaturen waren mit konzentrierter Schwefelsäure gefettet.

Für das Abdestillieren des Osmiums als OsO₄ wurde das Filterpapier mit dem OsS₂ direkt mit H₂SO₄ aufgelöst. Im ersten Schritt wurde der Filter mit dem OsS₂ mit halbkonzentrierter Schwefelsäure (25 mL) versetzt und das Osmium unter tropfenweiser Zugabe von 30 % Wasserstoffperoxid (7 ml) zum OsO₄ oxidiert. Die Reaktion im Destillationskolben wurde dabei durch Erwärmung in einem Wasserbad auf 100 °C unterstützt. Das oxidierte OsO₄ wurde aus dem Destillationskolben mit Luft ausgetrieben. Das Auffangen des ausgetriebenen OsO₄ und die Reduktion zum OsBr₆²⁻ wurde mit einer Eiswasser-gekühlten 48 %-igen HBr-Lösung (5 mL) durchgeführt. Die Destillation wurde 2.5 Stunden betrieben und anschließend wurde die Erhitzung des Destillationskolbens beendet. Die Luft wurde noch weitere 15 min durch die halbkonzentrierte H₂SO₄ getrieben. Anschließend wurde die HBr-Lösung (+ OsBr₆²⁻) in ein PFA-Gefäß überführt. Dieses Gefäß wurde verschlossen und danach eine Stunde auf 100 °C erhitzt, um eine vollständige Umwandlung von OsO₄ zu OsBr₆²⁻ zu gewährleisten. Die gewonnene Lösung mit dem Os wurde in verschlossenen PFA-Gefäßen bis zur weiteren Verarbeitung bzw. zur Isotopenmessung aufbewahrt.

Beim Isolieren des Os aus den Metallen wurde ein modifiziertes Verfahren zu dem zuvor beschriebenen verwendet. Die Metalle wurden direkt im Destillationskolben eingewogen und die H₂SO₄ wurde durch konz. *subboiled* HNO₃ (mit tropfenweiser Zugabe vom H₂O₂) ersetzt. Beim Auflösen des metallischen Osmiums (99.5 %) wurde noch eine weitere Modifikation

durchgeführt. Hierbei wurden insgesamt 71.5 mL H_2O_2 zugegeben und die Destillation wurde insgesamt 7.5 Stunden betrieben, da sich das metallische Os nur sehr langsam aufgelöst hat.



Abb. 3.2.2: rechts: Destillationsapparat 1; links: Destillationsapparat 2, sie ist um einen Kühler im Vergleich zu Apparatur 1 modifiziert.

Nach einer Destillation wurden die Apparaturen mindesten 30 Stunden mit konz. HNO_3 ausgedampft und anschließend mit Reinstwasser ausgespült. Um wirkliche Sauberkeit zu gewährleisten, wurde nach einer Destillation und anschließender Reinigung der Apparaturen eine Blind-Destillation einschließlich eines Blindaufschlusses plus Filtration ohne Probenmaterial durchgeführt. Das Filterpapier wurde anschließend destilliert. Die gewonnene HBr -Lösung wurde mit ICP-MS vermessen (X7 ICP-Q-MS, Thermo Fisher). Die verdünnte Lösung wies ein Signal von 28.4 *counts* auf. Die gemessene Nachweisgrenze von 0.26480 $\mu\text{g}/\text{kg}$ entspricht dabei 2408.6 *counts*. Rechnet man für die verdünnte HBr -Lösung den Verdünnungsfaktor ein, würde dies 1945.3 *counts* für die unverdünnte Blindprobe und damit einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze entsprechen. Für das gewonnene HBr -Destillat (der Blind-Destillation) entspricht das einer Nachweisgrenze von 18.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Eine weitere Aufreinigung des Destillats wurde durchgeführt, da die N-TIMS-Messungen an der Freien Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. BECKER gezeigt hatten, dass in den gewonnenen Lösungen aus der Destillation noch zu viele Fremdionen bzw. Verunreinigungen vorhanden waren (siehe Kapitel 3.3.3). Jede HBr -Lösung aus den Destillationen wurde deshalb durch Eindampfen der Lösungen unterhalb des Siedepunktes in einem einzelnen Tropfen der HBr -Lösung, in welcher das Os aufkonzentriert war, eingengt. Hiernach erfolgte eine Mikrodestillation analog zur Veröffentlichung von BIRCH 1997 (siehe Kapitel 2.6). Mittels einer mehrfach durchgeführten Mikrodestillation an einer Os-Standard-Lösung konnte

die Wiederfindungsrate von 36.7-94.4 % bestimmt werden. Die Wiederfindungsrate schwankt sehr stark, da bei der Mikrodestillation das Osmium in einem einzigen Tropfen von Bromwasserstoffsäure (dient als Vorlage) in der Spitze eines konischen PFA-Bechers aufgefangen wird (siehe Abbildung 2.12). – Der konische Becher, der mit einem Deckel verschraubt ist, steht auf dem Kopf. – Bei der Entnahme dieses HBr-Tropfens mit destilliertem Os als OsBr_6^{2-} treten unterschiedlich starke Verluste der HBr-Lösung auf, durch unterschiedliche zurückbleibende Restmengen an HBr in der Spitze des PFA-Bechers. Außerdem kann es während der Mikrodestillation durch Herabfallen des HBr-Tropfens zu Verlusten eines Teils bzw. des ganzen HBr-Tropfens kommen, da der Tropfen nur durch Oberflächenspannung in der Spitze des konischen PFA-Bechers gehalten wird.

3.3 Isotopenmessung I: N-TIMS und ICP-MCMS an flüssigen Proben

Zuerst wurden die selbst hergestellten Osmiumisotopenstandards nach Aufschluss und Probenpräparation als flüssige Proben mit verschiedenen N-TIMS und einem ICP-MCMS untersucht. Ziel war die genaue Bestimmung der Osmiumisotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Hierzu wurde das Osmium aus den Proben durch Abdestillieren als Osmiumtetroxid mittels Destillation gewonnen (siehe Kapitel 3.2). Des Weiteren wurde ein metallischer Os-Standard MK3 (99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd) mit unterschiedlichen Methoden auf sein Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ analysiert. Alle Arbeiten wurden mit dem Ziel durchgeführt, Referenzwerte für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für die fs-ICP-MCMS-Messungen zu gewinnen.

Mehrere Messserien wurden an der PTB an einem ICP-MCMS durchgeführt. N-TIMS-Messungen wurden an drei unterschiedlichen Standorten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.3.1 Untersuchung flüssiger Proben mit ICP-MCMS

Die Messungen erfolgten am Thermo-Scientific Neptune ICP-MCMS der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in der Arbeitsgruppe 3.11 Anorganische Analytik. Für die Osmiumisotopenmessung an flüssigen Proben wurden die HBr-haltigen Lösungen der Standards MK1 und MK2 sowie die Lösung des GIBEON in HCl-haltige Lösungen umgewandelt. Das Osmium in den HBr-Lösungen wurde durch Abdestillieren des Os als OsO_4 mit den in Kapitel 3.2 vorgestellten Destillationsapparaturen 1 bzw. 2 gewonnen. Die Umwandlung zur Chlorid-Lösung erfolgte durch das komplette Eindampfen der Lösungen unterhalb des Siedepunktes der HBr-Lösung (Abb. 3.3.1). Der Rückstand wurde dann mit konzentrierter Salzsäure (32 %, p.a.) aufgenommen. Diese Lösung wurde zur vollständigen Umwandlung für kurze Zeit unterhalb ihres Siedepunktes erhitzt. Danach wurde die Lösung auf 7 %ige HCl-Lösung verdünnt.

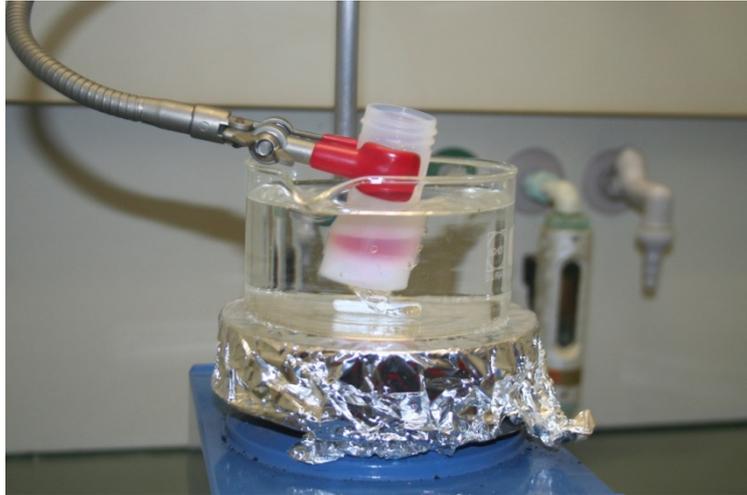


Abb. 3.3.1: Umwandlung einer HBr-Lösung eines MK's in eine HCl-Lösung durch Erhitzen im Wasserbad unter dem Siedepunkt der Bromwasserstoffsäure; die intensive Farbe der HBr-Lösung entsteht durch Bildung von geringen Mengen an Br_2 und nimmt mit zunehmendem Erwärmen durch Abdampfen des Br_2 ab, bis die Lösung farblos wird.

Vor Vermessen der Lösungen mit dem MS wurden alle Lösungen mit PTFE-Membranfiltern mit einer Porengröße von $0.45 \mu\text{m}$ filtriert. Der Osmiumstandard von Fluka (Osmiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 1 M HCl) wurde ebenfalls vermessen, da aus ihm die MK's hergestellt worden sind. Er wird in dieser Arbeit als OsFluka bezeichnet und wurde in HCl-haltigen Lösungen mit $2500 \mu\text{g/kg}$ und $250 \mu\text{g/kg}$ gemessen. Ein weiterer Osmium-Standard von Alfa Aesar (Osmium, AAS *standard solution*, Specpure von Alfa Aesar ($\beta(\text{Os}) = 1000 \mu\text{g/mL} \approx 1000 \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 20 % HCl) wurde ebenfalls mitvermessen, um ihn eventuell später als flüssiges Referenzmaterial zu verwenden bzw. einen weiteren Festkörperstandard daraus herstellen zu können. Er wurde ebenfalls in gleicher Konzentration gemessen wie der OsFluka und wird mit der Bezeichnung OsAA abgekürzt. Des Weiteren wurde ein hauseigener Osmiumstandard (flüssig) der PTB von Certipur als 7 %ige HCl-Lösung mit $100 \mu\text{g/kg}$ und $2500 \mu\text{g/kg}$ gemessen. Außerdem wurde eine HBr-haltige Lösung des OsFluka nach einer Destillation mit der Destillationsapparatur 1 untersucht (OsFluk) (das Osmium wurde als OsO_4 aus OsFluka abdestilliert, dann Umwandlung in OsBr_6^{2-} und anschließend in OsCl_6^{2-}). Dies erfolgte ursprünglich, um die Wiederfindungsrate der Apparatur zu bestimmen. Diese Lösung wurde ebenfalls in eine 7 %ige HCl-Lösung mit einer Konzentration von etwa $250 \mu\text{g/kg}$ Osmium umgewandelt. Des Weiteren wurde eine Lösung untersucht, die neben $250 \mu\text{g/kg}$ Osmium (OsFluka-Re) zusätzlich $62 \mu\text{g/kg}$ Rhenium enthielt. Mit dieser Lösung wurde die Konfiguration der Faraday-Cups am Neptune ermittelt. Außerdem wurde mit dieser Lösung ermittelt, ob bei einer relativ hohen Rheniumkonzentration eine Korrektur des ^{187}Os -Signals

bei der Isotopenbestimmung noch möglich ist. Die verwendenden Messungsbedingungen des ICP-MCMS sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1: Betriebsbedingungen des Thermo-Scientific Neptune ICP-MCMS der PTB.

Gerät	Thermo-Scientific Neptune
RF power	1200 W
Reflektierte Leistung	0 bis 1 W
Beschleunigungsspannung	9980 V
Auflösungsmodus	niedrig aufgelöst
Cone-Material und Typ	Nickel, Cone (Sampler) u. H-Cone (Skimmer)
Trägergas	Argon
Kühlgasfluss	16 L/min
Hilfsgasfluss	0.8 L/min
Probengasfluss	1.1 L/min
Zerstäuber und Flussrate	Esi-PFA, 50 µL/min
Sprühkammer	<i>Scott design double pass</i> (aus Quarz)
Korrektur <i>Mass bias</i>	über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis, exponentielles Gesetz
Autosampler	CETAC-ASX-100
Laminar-Flow Box	Systec, über Probeneinlass und Autosampler

In Tabelle 3.3.2. wird die verwendete *cup*-Konfiguration der Faraday-Detektoren beschrieben. Diese wurde auch für alle nachfolgenden Messungen verwendet.

Tabelle 3.3.2: Verwendete *cup*-Konfiguration für die Messungen mit ICP-MCMS.

Farady- <i>cup</i>	L4-F	L3-F	L2-F	L1-F	Center- F/SEM	H1-F	H2-F	H3-F	H4-F
		^{185}Re	^{186}Os	^{187}Os	^{188}Os	^{189}Os	^{190}Os	^{192}Os	
			^{186}W	^{187}Re					

In Tabelle 3.3.3 ist eine Übersicht der Proben und deren Bezeichnung aufgeführt, die in Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2. mit ICP- MCMS bzw. N-TIMS vermessen wurden

Tabelle 3.3.3.: Übersicht der Probenbezeichnungen, die mit ICP-MCMS bzw. N-TIMS vermessen wurden.

Probenbezeichnung	Beschreibung	Os-Konzentration bei der ICP-MCMS $\mu\text{g}/\text{kg}$	N-TIMS-Messung
OsFluka	Osmiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 1 M HCl	200, 250, 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	ja
WiederOsfluk	Zusätzlich wurde Osmium aus OsFluka als OsO_4 aus OsFluk abdestilliert (zur Bestimmung der Wiederfindungsrate), dann Umwandlung in OsCl_6^-	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$	nein
OsFluka-Re	OsFluka mit Os: 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ plus Re: 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$	nein
Mk1	NiS_x -Regulus: Hergestellt aus OsFluka, zur Analyse Os abdestilliert und als Os-Halgenid-Lösung vermessen	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$	ja
Mk2	NiS_x -Regulus: Hergestellt aus OsFluka, zur Analyse Os abdestilliert und als Os-Halgenid-Lösung vermessen	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$	ja
Gibeon	Os wurde hierzu aus dem Meteoriten GIBEON abdestilliert	110 $\mu\text{g}/\text{kg}$	nein
OsAA	Osmiumstandard, AAS standard solution, Specpure von Alfa Aesar ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{mL} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 20 % HCl	200, 250, 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	ja
DROsS	DROsS ist ein flüssiger, nicht kommerzieller Osmiumisotopenstandard, der von einigen Laboratorien verwendet wird (LUGUET 2008, NOWELL 2008)	–	ja
MK3	99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd	43 $\mu\text{g}/\text{kg}$	ja
FeOsP4	Es war eine Legierung, die aus MK3 hergestellt wurde, mit 48.6 % Os-Konzentration, die bei den Schmelzversuchen als Probe 4 bezeichnet wurde.	24 $\mu\text{g}/\text{kg}$	nein
UMD	Ein flüssiger, nicht kommerzieller Os-Isotopenstandard UMD, im Laboratorium AK BECKER verwendet (IRELAND 2011)	–	ja
Certipur	Osmium ICP Standard, Certipur, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ in 7% HCl, 1000 mg/L Os, der Standard der PTB	100, 250, 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	nein

Die Massen, die mit den Faradaycups gemessen wurden, wurden mithilfe der Osmium- und Rhenium-haltigen Lösung kalibriert (Abbildung 3.4.2).

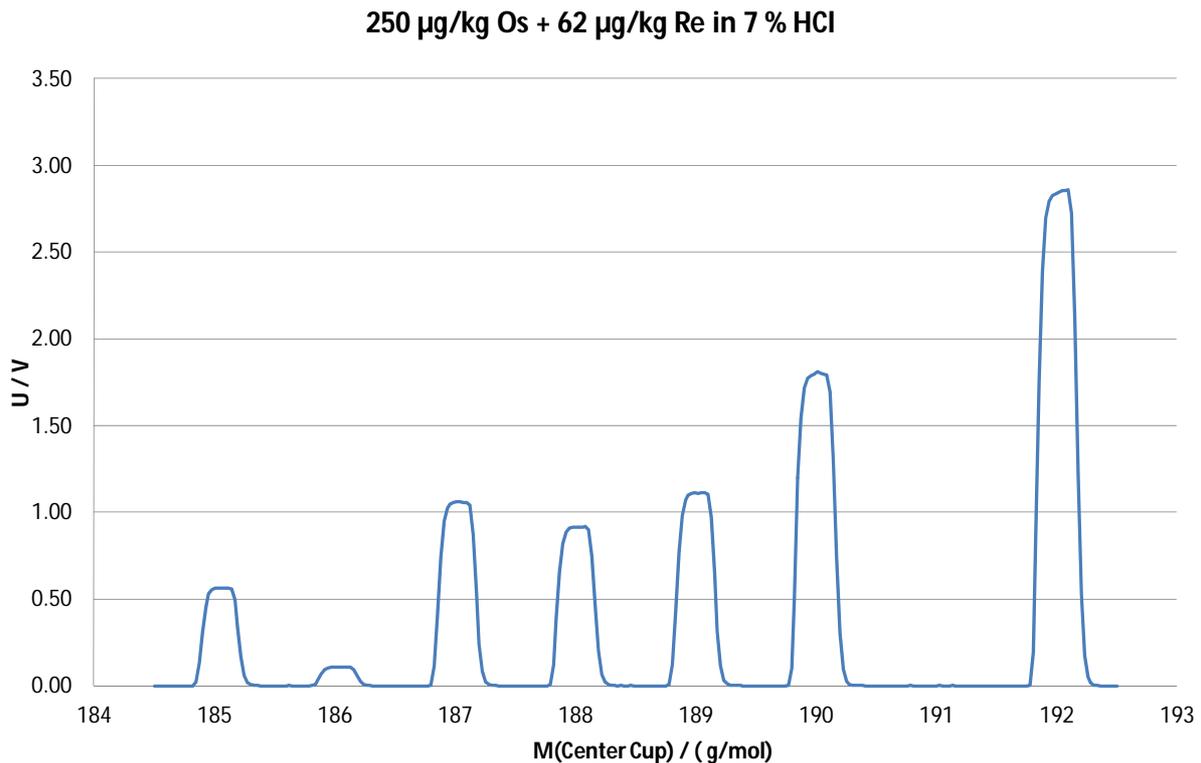


Abb. 3.3.2: Massenspektrum der Re- und Os-haltigen Kalibrationslösung für den Massenbereich 184.5 u bis 192.5 u (bezogen auf Centercup)

In Abbildung 3.3.3. ist zu erkennen, dass die Signale an den Faradaycups eine optimale *flat top*-Peakform besitzen. Eine optimale *flat top*-Peakform ist erreicht, wenn der Anstieg des Peaks möglichst senkrecht verläuft und das Plateau einen geraden Verlauf besitzt. Der ganze Peak sollte in Näherung einem Rechteck entsprechen. Dies ist besonders gut für Isotopenmessungen mit einem Multi-Kollektor geeignet, da bei einem geringen Drift der Messposition einer der Massen bei einer Messung das Signal trotzdem auf dem Plateau bei gleicher Intensität bleibt. Außerdem ist in Abbildung 3.3.3 zu erkennen, dass der *peak overlap* (Peak-Überlappung) durch den gleichen Verlauf des Anstiegs und des Plateaus optimal war.

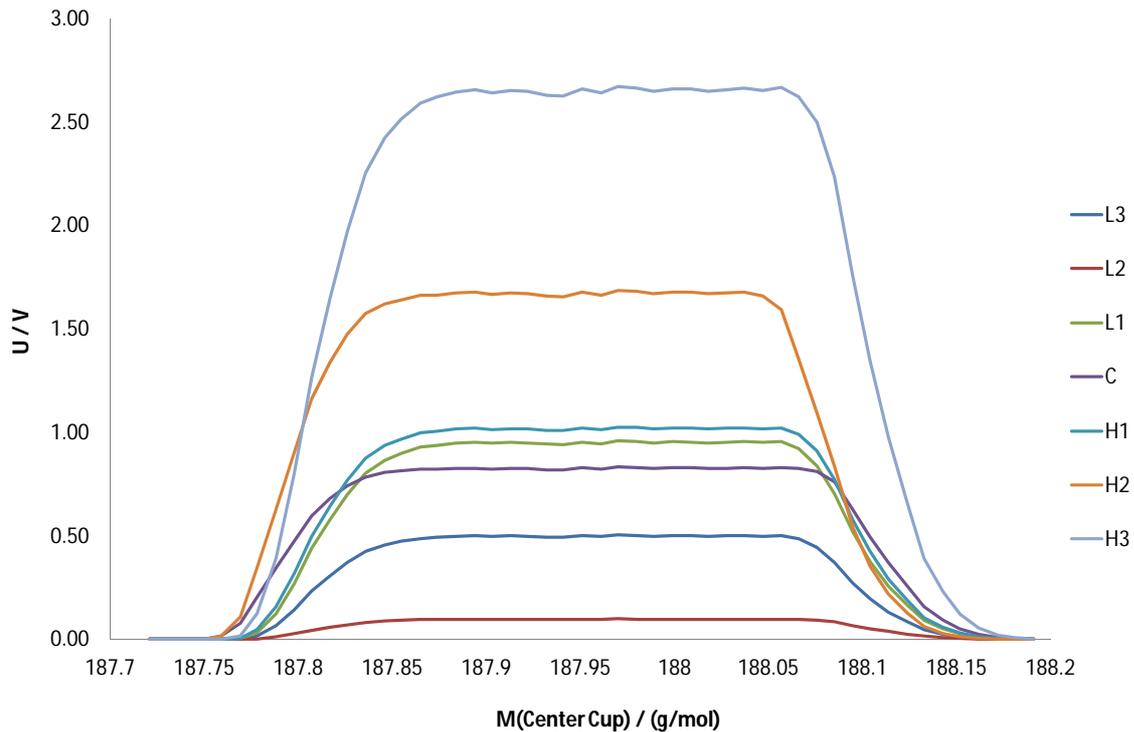


Abb. 3.3.3: Peak overlap (Peak-Überlappung) der einzelnen Massen. Erkennbar ist, dass der *peak overlap* (Peak-Überlappung) durch den gleichen Verlauf des Anstiegs und des Plateaus optimal war. Signale aller Massen wurden durch den Centercup detektiert, Massen wurden durch Variation des Magnetfelds variiert.

Für das gemessene Isotopenverhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wurde der *Mass bias* über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 1.21978 (Brando 1999) mithilfe eines exponentiellen Gesetzes (Gleichung 7) korrigiert. Aus dem Signal bei der Masse 187 wurde der Anteil ^{187}Re herausgerechnet. Dieser Anteil wurde durch Messen des Isotops ^{185}Re und dem daraus berechneten ^{187}Re -Anteil ermittelt. Die Korrektur des ^{187}Re -Anteils für das Signal von ^{187}Os erfolgte ebenfalls über ein exponentielles Gesetz. Berücksichtigt wurde der ^{187}Re -Anteil nur, wenn für ^{185}Re ein Signal auf der Masse 185 detektiert wurde (Gleichung 8 und Gleichung 9). Das erhaltene Netto-Signal für die Masse 187 wurde dann als Signal des ^{187}Os weiter verarbeitet. Jede Messung bestand aus 63 Messzyklen bei einer Integrationszeit von 8 s. Um ein eventuelles Aufbauen des Untergrunds an Osmiumsignal bei der Messung herauszukorrigieren, erfolgte vor jeder Messung einer Probe eine Messung des Blindwerts mit 7 %iger HCl-Lösung (suprapur). Der Blindwert wurde immer von der nachfolgenden Messung einer Probe (MK's, Osmiumstandard usw.) als Signal in Volt abgezogen (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand). Alle dafür verwendeten 7 %igen HCl-Lösungen wurden auf Reinheit auf den Massen für Re und Os geprüft (Tabelle 3.3.4).

Tabelle 3.3.4: Intensitäten an den Faradycups aller verwendeten HCl-Lösungen für die Blindwertkorrekturen, gemessen in Volt (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand).

	L3 185Re V	L2 186Os V	L1 187Os V	C 188Os V	H1 189Os V	H2 190Os V	H3 192Os V
HCl-LUH-01	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0006
HCl-PTB-01	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0007
HCl-LUH-02	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0006
HCl-PTB-02	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0006
HCl-LUH-03	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0006
HCl-PTB-03	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0006
HCl-LUH-03	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0006
HCl-PTB-04	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0006

Ein Vergleich der Reinheiten der Lösungen zeigt bei den relevanten Massen (Tabelle 3.3.4) keinen signifikanten Unterschied, beide Lösungen enthalten kein Osmium bzw. Rhenium. Der Untergrund, der als Minimalsignal gelegentlich gemessen wurde, läuft nahezu gegen null bzw. liegt im μV -Bereich (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand). Im Vergleich hierzu ergab die Messung des OsFluka-Re (250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Os plus 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Re) für die Masse 188 eine Intensität von 1.2437 V, für die Masse 192 eine Intensität von 3.9645 V und für ^{185}Re einen Wert von 0.7581 V. Für die Lösung OsFluka mit einer Konzentration von 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Os wurde für die Masse 187, die hier nicht von der isobaren Störung des Rheniums beeinflusst war, eine Intensität von 0.1929 V ermittelt. Bei der Messung der OsAA-Lösung mit 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Os wurde für die Masse 192 sogar eine Intensität von 39.6832 V gemessen. Die Ergebnisse der Messungen der beiden HCl-Lösungen ließen zu, dass die superpur HCl-Lösung als Blindwertmessung für jede Probenmessung verwendet werden konnte, da sie in Bezug zur p.a. HCl die gleiche Reinheit hatte. Anschließend erfolgte die Messung der gelösten MK-Standards. Die Ergebnisse der Messungen für OsFluka (250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$) und die MK's sowie die Wiederfindungsrate von OsFluka (WiederOsfluk) sind in Tabelle 3.3.5 zusammengefasst. Von jeder Lösung wurden vier Messungen durchgeführt. Aus den vier Messungen wurde ebenfalls ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist.

Tabelle 3.3.5: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von OsFluka-Lösungen und gelösten MK-Standards; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1,21978 (Brando 1999). Jede Messung bestand aus 63 Messzyklen.

Probenname	OsFluka	OsFluka	MK1	MK2	WiederOsfluk
Konzentration	250 µg/kg	2500 µg/kg	250 µg/kg	250 µg/kg	250 µg/kg
Messung-01	0.120855	0.120865	0.120856	0.120885	0.120868
Messung-02	0.120850	0.120868	0.120877	0.120895	0.120867
Messung-03	0.120853	0.120868	0.120878	0.120880	0.120880
Messung-04	0.120854	0.120867	-	0.120866	0.120870
Mittelwert	0.120853(4)	0.120867(2)	0.120870(61)	0.120885(21)	0.120871(11)

Die Isotopiewerte der beiden Standards MK1 und MK2 stimmen gut mit dem Wert der Osmium-Urlösung OsFluka überein (Tabelle 3.3.5), die Abweichung untereinander beträgt nur 0.00003 (bzw. 0.03 %) für das Verhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Daher sind eventuelle Fraktionierungseffekte bei der Herstellung der Standards mithilfe eines Glühofens sowie die etwas unterschiedliche Herstellung der beiden MK-Festkörperstandards auszuschließen. Durch den Vergleich des Mittelwerts von OsFluka mit den Werten von den beiden unterschiedlich konzentrierten Lösungen der Lösung OsFluka können Fraktionierungseffekte durch das Abdestillieren des Osmiums ausgeschlossen werden. Außerdem ist festzustellen, dass die Konzentrationserhöhung bei der Isotopenmessung von 250 µg/kg auf 2500 µg/kg (Proben OsFluka) den Fehler nur minimal verkleinerte. Der Gesamtmittelwert OsFluka (aus allen acht Messungen) von beiden Konzentrationen lieferte einen ersten sehr guten Referenzwert $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.120860(6), der mit anderen in dieser Arbeit erhaltenen Werten verglichen worden ist. In den späteren Kapiteln werden bei der fs-LA-ICP-MCMS die Korrekturen des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 nach dem „*Best measurement from a single terrestrial source*“ aus dem IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet. Deshalb wurden die für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ erhaltenen Werte aus Tab. 3.3.5 mit dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 korrigiert und in Tab. 3.3.6 zusammengeführt. Das so ermittelte Verhältnis wurde auch zur Korrektur des *Mass-bias* bei der fs-LA-ICP-MCMS verwendet, um die Ergebnisse mit denen von JUNK 2001 vergleichbar zu machen, da in der Veröffentlichung von JUNK und PERNICKA 2003 auch auf diesen Korrekturen basierende Verhältnisse verwendet wurden. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass in der Literatur unterschiedliche Werte für die Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ angegeben sind, die zur Korrektur des *Mass bias* in der Osmiumisotopie verwendet werden. Um sie vergleichbar zu machen, muss unbedingt immer das zur Korrektur verwendete Isotopenverhältnis mit angegeben werden. Aus den vier Messungen wurde ebenfalls ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist.

Tabelle 3.3.6: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von OsFluka-Lösungen und gelösten MK-Standards; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 aus „Best measurement from a single terrestrial source“, IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Probenname	OsFluka	OsFluka	MK1	MK2	WiederOsfluk
Konzentration	250 µg/kg	2500 µg/kg	250 µg/kg	250 µg/kg	250 µg/kg
Messung-01	0.120911	0.120921	0.120912	0.120941	0.120923
Messung-02	0.120906	0.120924	0.120932	0.120951	0.120923
Messung-03	0.120909	0.120924	0.120934	0.120936	0.120936
Messung-04	0.120910	0.120923	-	0.120922	0.120926
Mittelwert	0.120909(4)	0.120923(2)	0.120926(61)	0.120937(21)	0.120927(11)

Die Werte aus Tabelle 3.3.6 weichen von den Werten aus Tabelle 3.3.5, die mit dem Verhältnis von BRANDO 1999 über den *Mass bias* korrigiert wurden, nur gering, d.h. um 0.0006 (bzw. 0.05 %) ab. Damit sind die Ergebnisse untereinander auch schon vergleichbar, wenn ein Teil der Werte auf BRANDO 1999 und die anderen auf den IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) bezogen sind.

In der Tabelle 3.3.7 werden die Ergebnisse der Isotopenmessungen der Lösung OsFluka-Re aufgeführt. Mit dieser Lösung wurde überprüft, ob bei einer relativ hohen Rheniumkonzentration eine erfolgreiche Korrektur des ^{187}Os -Signals für die isobare Störung des ^{187}Re bei der Isotopenbestimmung noch möglich ist. Mit dieser Lösung wurden ebenfalls vier Messungen, die aus je 63 Messzyklen bestanden, durchgeführt. Aus den vier Messungen wurde ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2u$ ($2SE$) angegeben ist.

Tabelle 3.3.7: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für die OsFluka-Re-Lösung (250 µg/kg Osfluka plus 62 µg/kg Re); Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (Brando 1999).

OsFluka-Re	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.119031
Messung-02	0.118882
Messung-03	0.119038
Messung-04	0.118920
Mittelwert	0.118968(137)

Ein Vergleich der ermittelten Isotopenverhältnisse der beiden Proben OsFluka mit $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.120860(6) und OsFluka-Re mit $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.118968(137) zeigt, dass bei einer relativ hohen Konzentration des Rheniums das daraus resultierende Signal auf der Masse 187 nicht mehr herauskorrigiert werden kann, da die ermittelten Verhältnisse bereits in der dritten Stelle nach dem Komma schon eine größere Abweichung aufweisen. Folglich muss bei Materialien, in welchen das Re-Os-Verhältnis relativ groß ist, das Rhenium vorher abgetrennt

werden. In diesem Fall ist das Verhältnis $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} \approx 1.04$. Wie in der Literatur (z. B. Reisberg und Meisel 2002) beschrieben ist, werden vor den Messungen der Osmiumisotopie (meist bei Os-N-TIMS) größere Mengen an Rhenium durch Aufreinigung entfernt. – Die ^{187}Re -Korrektur wird in der Literatur sehr stark diskutiert, aber es gibt keinen einheitlichen Wert dafür. Unter der vereinfachten Annahme, dass das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ etwa 1/10 beträgt, wird für die gemessenen Proben ein $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ -Verhältnis von etwa 10.04 erhalten. Allein das zeigt, dass das Rhenium bei dieser Messung um eine Größenordnung höher war. Um eine gute ^{187}Re -Korrektur zu erhalten, sollte ein Grenzwert angesetzt werden, so dass ^{187}Re und ^{187}Os in gleicher Größenordnung liegen, damit das ^{187}Re noch herauskorrigiert werden kann. Das würde ein Verhältnis $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} > 0.1$ als Grenzwert festlegen, ab wann Osmium von Rhenium isoliert werden muss. – Bei geringeren Mengen ist es nicht unbedingt nötig, das Rhenium abzutrennen, wie z. B. bei natürlichen Ir-Os-Legierungen. Nur dadurch ist es möglich, solche Materialien mit Laserablation zu untersuchen, da Rhenium hier gut herausgerechnet werden kann bzw. die Re-Konzentrationen so klein sind, dass sie vernachlässigt werden können. Die Isotopenverhältnisse für die OsFluka-Re-Lösungen wurden ebenfalls mit dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 aus dem IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet bzw. korrigiert (siehe Anhang Tabelle 5.5.5).

Die Richtigkeit der Messungen wurde überprüft, indem die Isotopie des Meteoriten GIBEON, der in einem Museumsladen erworben wurde, vermessen wurde. Das Osmium wurde hierzu mithilfe der Apparatur 2 aus dem Meteoriten abdestilliert. Die gewonnene HBr-Lösung mit dem OsBr_6^{2-} wurde ebenfalls wie bei MK1 und MK2 in eine etwa 7 %ige HCl-Lösung umgewandelt. Die Aufarbeitungsschritte wurden so gestaltet, dass die finale Lösung etwa eine Konzentration von 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$ aufweisen sollte. In Tabelle 3.3.8 sind die Ergebnisse eigener Messungen und Literaturangaben zusammengeführt. Aus den vier Messungen mit je 63 Messzyklen wurde ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit von $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist. Die Literaturwerte wurden alle mit N-TIMS bestimmt.

Tabelle 3.3.8: Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Meteoriten GIBEON; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (Brando 1999).

Gibeon	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Vergleichswerte Literatur
Messung-01	0.132303	0.132235(34) (SMOLLAR 1996)
Messung-02	0.132284	0.13215 (WALKER 2005)
Messung-03	0.132158	0.13226(3); 0.13224(5) (CHEN 2001)
Messung-04	0.132281	0.13200(4); 0.13202(9) (SHEN 1995/1996)
Mittelwert	0.132256(115)	

Die gemessenen Werte für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des GIBEON stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Alle Literaturdaten stimmen in den ersten drei Stellen nach dem Komma komplett überein, in vierter Stelle nach dem Komma stimmen die Literaturdaten mit den in dieser Arbeit gemessenen überein oder haben nur eine minimale Abweichung von etwa 0.0001 (bzw. 0.08 %). Nur die Literaturdaten von SHEN 1995/1996 mit 0.13200(4); 0.13202(9) weichen von dem gemessenen Mittelwert 0.132256(58) um etwa 0.0002 (bzw. 0.18 %) ab. Diese Abweichungen können aus unterschiedlichen Gründen entstanden sein. Hierbei sollte in Betracht gezogen werden, dass sich Technik und Bestimmungsmethoden in den letzten 15 Jahren erheblich weiter entwickelt haben. Heute lassen sich die Isotopenverhältnisse besser und genauer bestimmen, und dies gilt nicht nur für das gesuchte Verhältnis, sondern auch für die Isotopenverhältnisse, die zur Korrektur verwendet werden. Trotz allem konnte mit der Messung der Isotopie des GIBEON die Richtigkeit der Messungen von flüssigen Proben mittels ICP-MCMS am Neptune der PTB aufgezeigt werden. Die ermittelten Werte für die MK- und die Os-Standards können daher in den folgenden Abschnitten als Vergleichswerte für andere Methoden genutzt werden. Auch die Ergebnisse für den GIBEON wurden mit dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 aus dem IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet bzw. korrigiert (siehe Anhang Abb. 5.5.6).

Abschließend werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Isotopenverhältnis-Messungen für den Osmium-Standard von Alfa Aesar (OsAA) und dem hauseigenen Osmiumstandard (flüssig) der PTB von Certipur behandelt (Tabelle 3.3.9). Die Anzahl der Messzyklen war identisch zu den anderen Messungen. Aus den vier (OsAA) bzw. acht (Certipur 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) Messungen wurde ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit von $2 \cdot u$ ($2 SE$) angegeben ist.

Tabelle 3.3.9: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (Brando 1999).

Probenname	OsAA	OsAA	Certipur	Certipur
Konzentration	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Messung-01	0.107046	0.107065	0.175064	0.175201
Messung-02	0.107060	0.107066	0.175148	0.175177
Messung-03	0.107055	0.107067	0.175179	0.175177
Messung-04	0.107056	0.107069	0.175141	0.175193
Messung-05	-	-	0.174766	-
Messung-06	-	-	0.175098	-
Messung-07	-	-	0.174923	-
Messung-08	-	-	0.175109	-
Mittelwert	0.107054(10)	0.107067(3)	0.175054(117)	0.175187(10)

Beide Messungen des OsAA mit unterschiedlichen Konzentrationen lieferten nahezu gleiche Isotopenverhältniswerte. Der Gesamtmittelwert (aus allen acht Messungen) von beiden Konzentrationen liefert einen sehr guten Referenzwert mit $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.107060(7). Außerdem ist festzustellen, dass sich bei Konzentrationserhöhung von 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ auf 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei der Isotopenmessung der Fehler um etwa das Dreifache verkleinerte. Die Messungen des Certipur-Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen lieferten nahezu identische Isotopenwerte. Außerdem ist festzustellen, dass sich durch die Konzentrationserhöhung von 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ auf 2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei der Isotopenmessung der Fehler um etwa das Zwölffache verkleinerte. Auffallend ist, dass bei 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ der absolute Fehler für die Certipur-Lösung relativ groß im Vergleich zum Ergebnis der 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Lösung des OsAA ist. Die über den IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechneten bzw. korrigierten Daten für die Analysen der Proben OsAA und Certipur (Korrektur mit Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922) befinden sich im Anhang in Tabelle 5.5.7.

Für eine zweite Messserie flüssiger Proben am ICP-MCMS (Neptune) der PTB wurden die bromidhaltigen Lösungen der Standards MK3 (99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd) und FeOsP4 (es war die Legierung mit einer 48.6 %igen Os-Konzentration, die bei den Schmelzversuchen als Probe 4 bezeichnet wurde. Sie wurde bei der Isotopenanalyse dann als FeOsP4 bezeichnet. – siehe Abschnitt 3.4.2) in HCl-haltige Lösungen umgewandelt. Aus den HBr-Lösungen wurde das Os durch Abdestillieren als OsO_4 mit der Destillationsapparatur 2 gewonnen. Die Lösung des MK3 wurde zusätzlich durch Mikrodestillation aufgereinigt. Die Umwandlung in 7 % haltige HCl-Lösungen erfolgte wie bereits weiter oben beschrieben (Abb. 3.5.2.1.1). Die Messlösung des MK3 hatte eine Konzentration von etwa 43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und die der Probe FeOsP4 eine Konzentration von etwa 24 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Vor der Messung wurden alle Lösungen mit PTFE-Membranfiltern mit einer Porengröße von 0.45 μm filtriert. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Messungen wurden die Os-Standards OsFluka und OsAA mitvermessen, da von beiden schon Werte aus den vorangegangenen Messungen existierten. Außerdem existieren für beide Standards einige Vergleichsdaten, die mit N-TIMS-Messungen erzielt wurden, und welche das Isotopenverhältnis der Standards bestätigt hatten. Beide Os-Standards wurden als 7 %ige HCl-Lösungen mit einer Konzentration von 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mit vermessen. Zusätzlich wurde erneut der hauseigene Osmiumstandard (flüssig) der PTB von Certipur als 7 % HCl-Lösung mit einer Konzentration von 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mitgemessen, da auch hierfür aus der ersten Messserie Vergleichsdaten vorlagen.

Die verwendeten Arbeitsbedingungen des Neptune ICP-MCMS, die abweichend zu denen aus der Tabelle 3.3.1 sind, sind in Tabelle 3.3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.10: Betriebsbedingungen des ICP-MCMS, die abweichend zu Betriebsbedingungen aus Tabelle 3.3.1 sind.

Gerät	Thermo-Scientific Neptune
Probengasfluss	0.925 L/min

Bei den Messungen wurde die gleiche *cup*-Konfiguration der Farady-Detektoren verwendet wie bei der ersten Messserie (siehe Tabelle 3.5.2.1.2). Des Weiteren wurde mit einer Lösung aus 200 µg/kg Osmium (Certipur) plus etwa 50 µg/mL Rhenium die Konfiguration der Faraday-Cups am Neptune ermittelt.

Für die gemessenen Isotopenverhältnisse von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wurde der *Mass bias* über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 1.21978 (BRANDO 1999) mithilfe eines exponentiellen Gesetzes (Gleichung 7) korrigiert. Wenn auf der Masse 185 ein Signal detektiert wurde erfolgte die Korrektur für die Intensität des Os auf der Masse 187 durch Messen des Isotops ^{185}Re und dem daraus berechneten ^{187}Re -Anteils am Signal auf der Masse 187 (Gleichung 8 und Gleichung 9). Jede Messung bestand diesmal aus 28 Messzyklen bei einer Integrationszeit von 8 s und jede Probe wurde fünfmal vermessen. Zusätzlich wurden alle Analysen an einem zweiten Messtag exakt wiederholt. Um ein eventuelles Aufbauen des Untergrunds an Osmiumsignal aus den Messungen herauskorrigieren zu können, erfolgte am ersten Messtag vor jeder Messung einer Probe eine Messung des Blindwerts mit 7 %iger HCl-Lösung (p.a). Am zweiten Tag musste aufgrund der geringen Menge der zur Verfügung stehenden 7% p.a. HCl-Lösung auf 7 %ige HCl-Lösung (ultrapur) der PTB zurückgegriffen werden. So musste erneut zuerst geprüft werden, ob beide HCl-Lösungen die gleiche Reinheit auf den Massen von Os bzw. Re besitzen (Tabelle 3.3.11).

Tabelle 3.3.11: Gemessene Intensitäten (in Volt) an den Faradaycups für die untersuchten Blindwert-Lösungen

	L3 185Re V	L2 186Os V	L1 187Os V	C 188Os V	H1 189Os V	H2 190Os V	H3 192Os V
HCl-LUH-01	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
HCl-PTB-01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001

Ein Vergleich der Reinheiten der beiden HCl-Lösungen zeigt bei den relevanten Massen (Tabelle 3.3.11) keinen signifikanten Unterschied. Beide Lösungen enthielten weder Osmium noch Rhenium. Daher konnten beide Lösungen für die Bestimmung der Blindwerte herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Messungen für die Os-Standards OsFluka, Alfa Aesar, Certipur und die beiden Proben MK3 und FeOsP4 sind in den Tabellen 3.3.12 und 3.3.13 (erster und zweiter Messtag) zusammengefasst. Aus den vier Messungen wurde jeweils ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist. In Tabelle 3.3.14 ist von allen 10 Messungen der beiden Messtage für jede Lösung der Gesamtmittelwert mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben.

Tabelle 3.3.12: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Proben und Standardlösungen, Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (BRANDO 1999); erster Messtag.

Probenname	MK3	FeOsP4	OsAA	OsFluka	Certipur
Konzentration	43 µg/kg	24 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg
Messung-01	0.106881	0.106894	0.107060	0.120861	0.175175
Messung-02	0.106935	0.106946	0.107072	0.120870	0.175174
Messung-03	0.106912	0.106880	0.107059	0.120873	0.175169
Messung-04	0.106894	0.106880	0.107056	0.120859	0.175166
Messung-05	0.106929	0.106894	0.107061	0.120869	0.175164
Messung-06	-	-	-	-	0.175163
Messung-07	-	-	-	-	0.175162
Messung-08	-	-	-	-	0.175172
Mittelwert	0.106910(29)	0.106899(35)	0.107062(8)	0.120867(8)	0.175187(10)

Tabelle 3.3.13: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Proben und Standardlösungen; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (BRANDO 1999); zweiter Messtag.

Probenname	MK3	FeOsP4	OsAA	OsFluka	Certipur
Konzentration	43 µg/kg	24 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg
Messung-01	0.106835	0.106848	0.107048	0.120861	0.175149
Messung-02	0.106862	0.106727	0.107052	0.120859	0.175151
Messung-03	0.106862	0.106832	0.107054	0.120867	0.175163
Messung-04	0.106851	0.106814	0.107054	0.120864	0.175148
Messung-05	0.106881	0.106832	0.107060	0.120860	0.175164
Messung-06	-	-	-	-	0.175163
Messung-07	-	-	-	-	0.175158
Messung-08	-	-	-	-	0.175162
Mittelwert	0.106858(21)	0.106811(61)	0.107048(5)	0.120862(4)	0.175157(6)

Tabelle 3.3.14: Mittelwert aller bestimmten Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (BRANDO 1999).

Probenname	MK3	FeOsP4	OsAA	OsFluka	Certipur
Konzentration	43 µg/kg	24 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg
Gesamt-Mittelwert	0.106884(24)	0.106855(43)	0.107057(5)	0.120864(4)	0.175157(6)

Die Isotopie der beiden Standards MK3 und FeOsP4 stimmt in den ersten vier Stellen nach dem Komma komplett überein (Tabelle 3.3.14). Das Verhältnis der Werte von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ weicht dabei mit 0.00003 (bzw. 0.027 %) nur wenig voneinander ab. Da das FeOsP4 aus MK3 (99.95 % Osmiummetall) hergestellt wurde (siehe auch Abschnitt 3.4) war dieses Ergebnis zu erwarten. Eventuelle Fraktionierungseffekte bei der Herstellung des FeOsP4 durch Lichtbogen können damit aber ausgeschlossen werden. Die Messung bestätigt das für den MK3 mit N-TIMS ermittelte Isotopenverhältnis sehr gut (siehe Kap. 3.3.2). Außerdem ist festzustellen, dass trotz der relativ niedrigen Konzentrationen in beiden Lösungen (24 bzw. 43 µg/kg) eine Gesamtunsicherheit bzw. ein Fehler ermittelt wurde, der für die Untersuchung von PGE in Gold mit fs-La ausreichend genau ist, um diese Werte als Referenzwerte für die La-Messung zu verwenden. Zur Untersuchung von Unterschieden in der Os-Isotopie von PGE ist es nötig, die ersten drei Stellen genau zu bestimmen und der Fehler dürfte frühestens in der vierten Stelle nach dem Komma liegen. Die Mittelwerte der Standards OsFluka, OsAA und Certipur stimmen mit den Werten der vorangegangenen Messungen sehr gut überein. Auch die Werte der N-TIMS-Messungen stimmen mit den Werten für OsFluka und OsAA recht gut überein (siehe Kap. 3.3.2). Auf einen genaueren Vergleich der N-TIMS Messung mit den Messungen der flüssigen Proben wird in Abschnitt 3.6 eingegangen, in welchem die fs-LA-ICP-MC/MS Messungen beschrieben werden.

Wie bereits für die ersten Serien wurde auch hier das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis nach IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet (Tabelle 3.3.15, siehe auch Anhang Tabelle 5.5.8 für einzelne Messungen). In Tabelle 3.3.15 wird für alle 10 Messungen der beiden Messtage für jede Probe der Gesamtmittelwert mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 SE$) angegeben.

Tabelle 3.3.15: Mittelwert aller bestimmten Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der beiden Messtage; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 nach der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Probenname	MK3	FeOsP4	OsAA	OsFluka	Certipur
Konzentration	43 µg/kg	24 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg
Gesamtmittelwert	0.106933(24)	0.106904(43)	0.107107(5)	0.120920(4)	0.175163(4)

Die Werte aus Tabelle 3.3.15 weichen von den Werten aus Tabelle 3.3.14 nur sehr gering ab. Sie besitzen in fünfter Stelle nach dem Komma nur eine kleinere Abweichung untereinander von etwa 0.00005 im Verhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

3.3.2 Untersuchung flüssiger Proben mit N-TIMS in Berlin, Hannover (BGR) und Wien

Die Messungen wurden an der Freien Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. BECKER, an der BGR Hannover im Arbeitskreis von Dr. HENJES-KUNST sowie an der TU Wien im Department für Lithosphärenforschung, Arbeitskreis Dr. Schulz durchgeführt. Obwohl teilweise unterschiedliche Proben vermessen wurden, wurden an allen Standorten auch die HBr-haltigen Lösungen der Standards MK1 und MK2 sowie der OsFluka gemessen. Das in den HBr-Lösungen der Standards MK1-3 enthaltene Os wurde durch Abdestillieren des Osmiums als OsO_4 mit den Destillationsapparaturen 1 bzw. 2 gewonnen (siehe Kapitel 3.2). Die Messung an der Freien Universität Berlin wurde aus dieser Lösung direkt durchgeführt. Bei allen anderen Messungen wurde zusätzlich eine Mikrodestillation zur weiteren Aufreinigung und Aufkonzentrierung durchgeführt.

Für die N-TIMS-Messungen wurde die gleiche *cup*-Konfiguration der Faraday-Detektoren verwendet wie bei den Messungen am Neptune ICP-MC/MS. Allerdings waren alle Massen im Vergleich zur Neptune-Konfiguration um 48 Masseneinheiten nach oben verschoben, da Oxid-Ionen des Osmiums bzw. des Rheniums gemessen worden sind (Tabelle 3.4.16). An allen drei Standorten wurden die Messungen mit einem TRITON *Multicollector Thermal Ionization Mass Spectrometer* durchgeführt.

Für alle N-TIMS-Ergebnisse der verschiedenen Standorte wurde eine Korrektur für die Sauerstoffinterferenz unter Verwendung der Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung von NIER 1950 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ von 0.00204 und 0.00037) durchgeführt. Eine weitere isobare Massenstörung ist das ^{186}W , das auf dem ^{186}Os -Isotop liegt (gemessene Oxid-Masse ist 234). Wäre das Ziel, die Isotopie ^{186}Os genau zu bestimmen, müsste das ^{183}W mit gemessen werden, damit das Wolfram analog zur isobaren Störung des Rheniums herausgerechnet werden kann. Dies wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da heute das ^{187}Os im Verhältnis zu ^{188}Os gesetzt wird (siehe Theorie).

Tabelle 3.4.16: Cup-Konfiguration des Thermo-Scientific TRITON (N-TIMS) aller Standorte; grau unterlegt sind die Isotope, die über die Massen der Oxidionen bestimmt werden sollen.

Farady- cup	L4-F	L3-F	L2-F	L1-F	Center- F/SEM	H1-F	H2-F	H3-F	H4-F
		233 ¹⁸⁵ Re ¹⁶ O ₃	234 ¹⁸⁶ Os ¹⁶ O ₃ ¹⁸⁶ W ¹⁶ O ₃	235 ¹⁸⁷ Os ¹⁶ O ₃ ¹⁸⁷ Re ¹⁶ O ₃	236 ¹⁸⁸ Os ¹⁶ O ₃	237 ¹⁸⁹ Os ¹⁶ O ₃	238 ¹⁹⁰ Os ¹⁶ O ₃	240 ¹⁹² Os ¹⁶ O ₃	
		¹⁸⁵ Re	¹⁸⁶ Os ¹⁸⁶ W	¹⁸⁷ Os ¹⁸⁷ Re	¹⁸⁸ Os	¹⁸⁹ Os	¹⁹⁰ Os	¹⁹² Os	

Die erste N-TIMS Messung wurde an der Freien Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. BECKER von YOGITA KADLAG durchgeführt. Die Beladung der Single-Pt-Filamente wurde unter Anlegen eines Stroms am Filament durchgeführt. Hierbei dampfte die Lösung langsam ein. Anschließend wurde die Bariumhydroxid-Lösung zugegeben und durch Anlegen eines Stroms eingedampft. Vermessen wurden die Urlösung OsFluka, die Destillate von MK1 und MK2 (48 %ige HBr-Lösung) sowie ein hauseigener Osmiumflüssigstandard (UMD Os-Std.) des Arbeitskreises BECKER. Der UMD Os-Standard enthielt 35 µg/g und der OsFluka 30 µg/g Os. Die Lösungen der beiden MK-Standards besaßen eine Konzentration von etwa 9 µg/g. Jedes Filament wurde mit etwa 30 ng Osmium beladen. Die Ergebnisse sind mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) in der Tabelle 3.3.17 angegeben. Bei dem gemessenen Isotopenverhältnis von ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os wurde der *Mass bias* über das ¹⁹²Os/¹⁸⁸Os-Verhältnis von 3.08271 (SHIREY und WALKER 1998) mithilfe eines exponentiellen Gesetzes (Gleichung 5) korrigiert. Wenn auf der Masse 185 ein Signal detektiert wurde, erfolgte die Korrektur für die Intensität des Os auf der Masse 187 durch Messen des Isotops ¹⁸⁵Re und dem daraus berechneten ¹⁸⁷Re-Anteil am Signal auf der Masse 187. Da das Verhältnis ¹⁹²Os/¹⁸⁸Os von BRANDO 2006 mit einem Wert von 3.083 faktisch den gerundeten Wert darstellt, sind die Werte, die über BRANDO und SHIREY berechnen wurden, ohne Umrechnung zu vergleichen. Jede Probe wurde einmal gemessen. Die Messungen bestanden aus 200-263 Messzyklen bei einer Integrationszeit von 4.194 s.

Tabelle 3.3.17: Isotopenverhältnisse ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os (Standort: Berlin) für zwei Osmiumstandardlösungen; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis ¹⁹²Os/¹⁸⁸Os: 3.08271 (SHIREY und WALKER 1998).

Probe	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os
OsFluka	0.12083(1)
UMD	0.11373(2)

Die Richtigkeit der Messungen wurde überprüft, indem die Osmiumisotopie des Isotopenstandards UMD Os-Standard mit gemessen wurde. Das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wird für diesen Standard als gemittelter Langzeitwert im Laboratorium AK BECKER mit einem Wert von 0.11381(2) für die Messung über Faradaycups angegeben. Der aus den eigenen Messungen berechnete Wert für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von 0.11373(2) stimmt gut mit diesem Langzeitwert und mit dem Literaturwert überein. Bei einer Korrektur des *Mass bias* über $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (BRANDO 2006) liegt der Vergleichswert aus der Literatur bei 0.11379 (IRELAND 2011). Der Wert des OsFluka stimmt gut mit dem Wert von der Osmiummessung der flüssigen Proben mit ICP-MCMS überein. Die beiden Werte für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ weichen erst in fünfter Stelle nach dem Komma ab (Abweichung etwa 0.00003 bzw. etwa 0.025 %). Des Weiteren wurde der mit N-TIMS ermittelte Wert für OsFluka zusätzlich mit dem Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 des IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet bzw. korrigiert. Der so erhaltene Wert lautet für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12086(1). Bei den Lösungen von MK1 und MK2 konnte mit den Faradaycups allerdings kein ausreichendes Signal für Osmium nachgewiesen werden. Da im Rahmen der Quantifizierung in den HBr-Lösungen eine ausreichend hohe Konzentration für Os nachgewiesen worden war, ist damit ausgeschlossen, dass in der Probe nicht genug Osmium vorhanden war. Eine Ursache für das kaum vorhandene Osmiumsignal in den Proben MK1 und MK2 könnte sein, dass in den Lösungen noch zu viele Fremdionen bzw. Verunreinigungen vorhanden waren. Zur Beseitigung dieses Problems wurden bei allen folgenden N-TIMS-Messungen die gewonnenen Lösungen nach der Destillation zusätzlich einer Mikrodestillation unterzogen. Die später an der BGR in Hannover durchgeführten N-TIMS-Messungen mit Faraday-Cup-Konfiguration erlaubten die Bestimmung von Osmium-Isotopenverhältnissen (siehe nächster Abschnitt). Damit konnte die Vermutung bestätigt werden, dass die Lösungen ohne Mikrodestillation noch zu stark verunreinigt waren.

In einem zweiten Versuch wurde versucht, die Isotopenverhältnisse der MK-Proben über eine Messung im *Single collector modus* mit dem SEM-Detektor zu bestimmen. Diese Detektionsart erlaubt die Bestimmung von Isotopenverhältnissen bei viel geringerer Signalstärke und wird im Arbeitskreis BECKER bei niedriger Os-Konzentration regelmäßig durchgeführt. Ein großer Nachteil ist jedoch, dass hierbei die Massen nicht gleichzeitig detektiert werden, sondern wie bei einem ICP-QMS hintereinander. Das führt auch zu bedeutend erhöhter Messzeit, da bedeutend mehr Messzyklen durchgeführt werden müssen, um ein Ergebnis mit einem Messfehler bzw. der Unsicherheit zu erhalten, die in vierter Stelle nach dem Komma liegt. So erklärt sich, dass die Anzahl der Messzyklen in Gleichung 12 mit

einer Wurzel eingeht und dadurch eine bedeutend höhere Anzahl Zyklen benötigt wird, um die Unsicherheit des Ergebnisses zu verkleinern. Die Ergebnisse der Messungen im *Single collector modus* sind in Tabelle 3.3.18 für die Proben MK1 und MK2 aufgeführt. Es wurde auch der hauseigene Standard des AK Becker mit gemessen. In der Tabelle werden alle Ergebnisse mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben. Die Korrektur des *Mass bias* wird im AK Becker bei den Messungen mit SEM über das lineare Gesetz durchgeführt, da dies etwas bessere Werte liefern sollte. Da in dieser Arbeit die Ergebnisse aus Tabelle 3.3.18 nicht berücksichtigt werden (siehe auch nächster Absatz), wird davon abgesehen das Gesetz weiter zu erläutern.

Tabelle 3.3.18: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Standort: Berlin) für drei Osmiumstandardlösungen; Bestimmung mittels SEM-Detektor; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.08271 (SHIREY und WALKER 1998).

Probe	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Detektor
MK1	0.1207(3)	SEM
MK2	0.1210(4)	SEM
UMD	0.1148(2)	SEM

Der im *Single collector modus* ermittelte Wert besitzt einen relativ großen Fehler. Auffallend ist, dass der ermittelte Wert für den hauseigenen Standard mit seinem Langzeitwert von 0.1139(2) nicht übereinstimmt, daher werden die Werte nicht in dieser Arbeit verwendet. Warum es zu dieser Fehlermessung bei der SEM-Messung gekommen ist, ist trotz Rücksprache und Diskussionen mit dem Arbeitskreis von Prof. BECKER nicht erklärbar. Eine eventuelle Ursache könnte eine unzureichende Totzeitkorrektur des SEM sein.

Die zweite Messserie wurde an der BGR von Herrn Dr. Henjes-Kunst durchgeführt. Die Beladung der Pt-Filamente erfolgte vor Ort, diesmal nicht mit dem Anlegen eines schwachen Stromes, sondern die Lösung wurde mit einer Wärmelampe eingedampft. Anschließend wurde die Bariumhydroxid-Lösung zugegeben und ebenfalls mit der Wärmelampe eingedampft. Das in den HBr-Lösungen der Standards MK1 und MK2 enthaltene Os wurde durch Abdestillieren des Osmiums als OsO_4 mit den Destillationsapparaturen 1 bzw. 2 gewonnen (siehe Kapitel 3.2) und anschließend zusätzlich durch Mikrodestillation aufgereinigt. Des Weiteren wurden die Osmiumstandards OsFluka und OsAA mit vermessen. Diese wurden auf Wunsch der BGR in HBr-Lösungen umgewandelt (siehe Abschnitt 3.4.1). Alle vier Lösungen wurden so aufkonzentriert, dass nur 1-3 μl Lösung (1-3 Tropfen) zum

Auftragen auf das Filament nötig waren, um jedes Filament mit 15 ng Osmium zu beladen. Außerdem wurde für die Richtigkeit der Osmiumisotopenstandard DROsS mitgemessen.

Zuerst wurde überprüft, inwieweit eine Korrektur für isobare Interferenzen durchgeführt werden muss. Hierfür wurde im Massenbereich möglicher isobarer Störungen durch Rhenium und Wolfram mit einem SEM-Detektor der Untergrund aufgenommen (Abbildung 3.3.5), da der SEM-Detektor eine ausreichende Empfindlichkeit besitzt, um Signale, die bei einem Faradaycup (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand) im untersten mV-Bereich liegen würden, zu messen. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das Signal für das Isotop ^{185}Re (Masse 233) bei 200 Counts liegt, und damit nur noch den Untergrund darstellt. 200 Counts liegen in Bereichen, die von Faradaycups nicht mehr als Signal gemessen werden können. Zum Vergleich wies das Isotop ^{184}Os in der Probe OsAA etwa 60000 Counts auf. Da es nur eine Häufigkeit von etwa 0.02 % hat, würde es bei einem Signal des ^{188}Os -Isotops von 850 mV (wie es bei der Messung der Probe OsAA gemessen wurde) selbst nur ein Signal von 1.3 mV verursachen (wenn diese Masse mitdetektiert worden wäre).

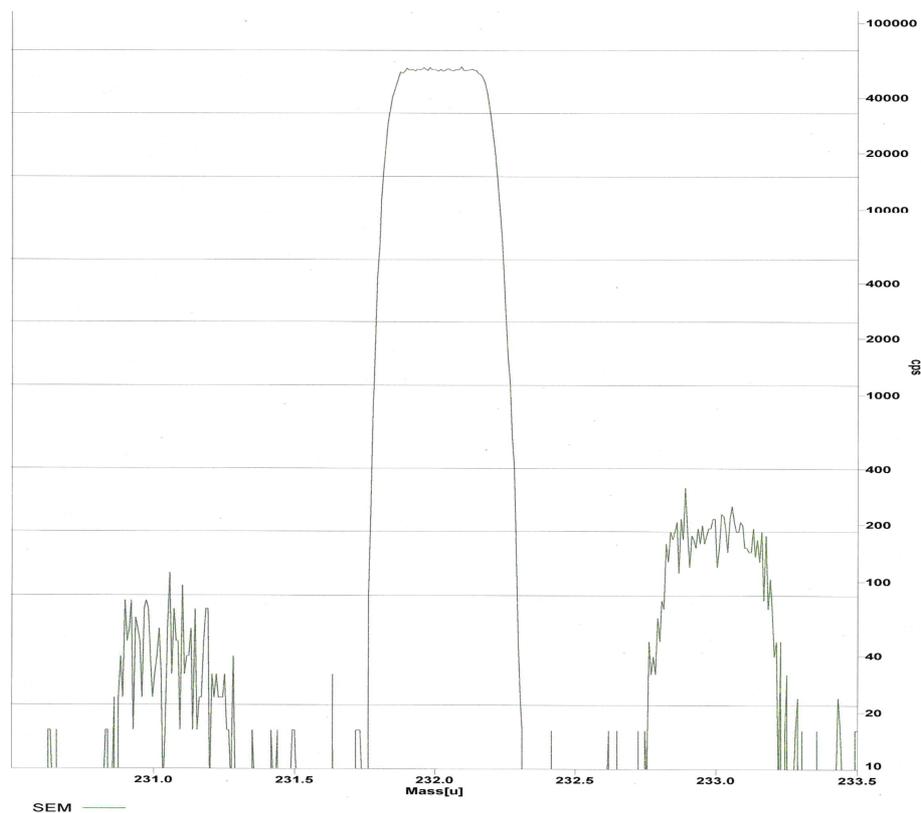


Abb. 3.3.5: Massenscan mit SEM-Detektor für den relevanten Massenbereich der Os-Bestimmung; Probe: Standard OsAA mit 12.8 ng Os; im Massenbereich 281.0 u bis 233.5 u (bezogen auf Centercups) kaum Counts auf den Massen 231(^{183}W) und 233(^{185}Re), auf der Masse 232(^{184}Os) wird ein viel höherer Wert als bei den anderen Massen gefunden, da die Masse für das Osmiumisotop 184 gemessen wird. Da dieses Os-Isotop selbst einen Anteil von etwa 0.02 % am natürlichen Osmium besitzt, ist bei der Messung eines OsAA-Standard auf der Masse ein Signal zu finden; die cps-Achse ist logarithmisch aufgetragen.

In Abbildung 3.3.6 wird der Verlauf des Messsignals bei der Messung einer Probe an den unterschiedlichen Faradaycups (hier OsAA-Messung-02) gezeigt. Nachdem sich das Signal stabilisiert hat und das Anfangsrauschen abgenommen hat, wurde die Messung gestartet. In der Abbildung ist zu erkennen, dass nach dem Starten der Messung ab etwa 2500 s einzelne Blöcke gemessen worden sind, die stets durch ein Minimum begrenzt werden. Im Zeitintervall des Minimums wurden zwar weiterhin OsO_3^- -Ionen erzeugt, aber der Massenanalysator und die Detektoren wurden von der Thermoquelle und vom Filament kurz abgeregelt. Dies wird bei N-TIMS-Messungen gemacht, um den elektronischen Untergrund, der durch das MS-Gerät selbst entsteht, messen zu können, welcher vom Messsignal dann automatisch abgezogen wird.

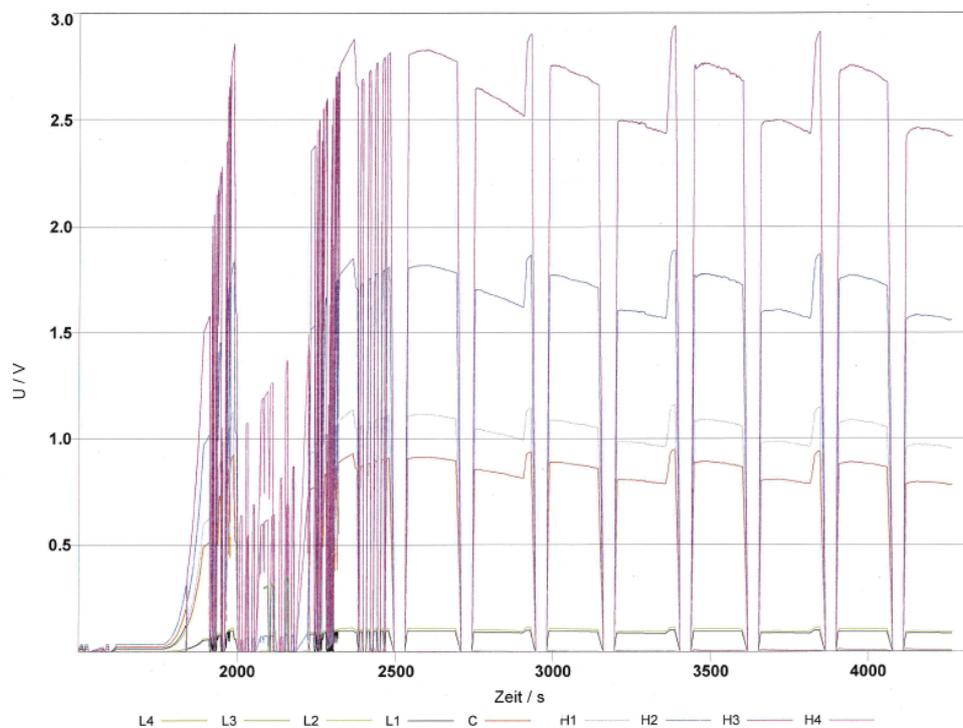


Abb. 3.3.6: Messung des Standards OsAA mit Messverlauf und Signalen der einzelnen Faradaycups.

In Tabelle 3.3.19 werden die erhaltenen Ergebnisse für die Isotopenverhältnisse in den untersuchten fünf Proben mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben. Von allen Proben wurde eine parallele Messung durchgeführt (bei welcher die Messungen sogar auf zwei separaten Filamenten durchgeführt worden sind). Jede Messung bestand aus 112 Messzyklen bei einer Integrationszeit von 10.49 s.

Tabelle 3.3.19: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Standort: Hannover) für fünf Proben und Standardlösungen; Bestimmung mittels Faraday-Cups; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.083 (BRANDO 2006).

Probe	Messung-01	Messung-02	Vergleichswerte Literatur
MK1	0.120804(4)	0.120810(4)	
MK2	0.120810(4)	0.120814(4)	
OsFluka	0.120808(6)	0.120812(6)	
OsAA	0.107013(4)	0.107027(6)	
<i>DROsS</i>	0.160933(6)	0.160923(5)	0.160924(3), 0.160924(4)

Im Kapitel zur Messung mit fs-LA-ICP-MCMS wird die Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 aus dem IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) berechnet. Deswegen wurden die ermittelten Isotopiewerte von Tabelle 3.3.20 zusätzlich mit dem Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 (DE LAETER 2003) berechnet und in Tabelle 3.3.21 zusammengeführt.

Tabelle 3.3.20: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Standort: Hannover) für fünf Proben und Standardlösungen; Bestimmung mittels Faraday-Cups; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 nach IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Probe	Messung-01	Messung-02
MK1	0.120840(4)	0.120846(4)
MK2	0.120850(4)	0.120846(4)
OsFluka	0.120844(6)	0.120848(6)
OsAA	0.107045(4)	0.107059(6)
<i>DROsS</i>	0.160981(6)	0.160970(5)

Die Richtigkeit der Messungen wurde überprüft, indem die Osmiumisotopie des Osmiumisotopenstandards *DROsS* mit gemessen wurde. Seine Isotopie wurde von mehreren Laboratorien bereits mit anderen nicht kommerziell erhältlichen flüssigen Os-Isotopenstandards charakterisiert. Die im Rahmen dieser Arbeit mit einer Korrektur des *Mass bias* nach BRANDO 2006 (Korrektur $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938) berechneten Werte von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.160933(6) und 0.160923(5) stimmen gut mit den Werten aus der Literatur überein. Die Vergleichswerte aus der Literatur lauten für eine Korrektur des *Mass bias* über $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (BRANDO 2006): 0.160924(4) (mit N-TIMS, LUGUET 2008) und 0.160924(3) (mit ICP-MCMS, NOWELL 2008) über eine Korrektur des *Mass bias* mit $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (BRANDO 1999). Die Werte für MK1, MK2 und OsFluka sowie OsAA stimmen gut mit den Werten der Osmiummessungen flüssiger Proben mittels ICP-MCMS überein. Die Isotopenverhältniswerte für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ weichen erst in fünfter Stelle nach dem Komma ab (Abweichung etwa 0.00009 – 0.00008 bzw. etwa 0.07 – 0.08 %). Die Werte für OsFluka zeigen eine bessere Übereinstimmung (Abweichung etwa 0.00007 bzw. etwa 0.05 %). Die

Ergebnisse belegen erneut, dass keine Fraktionierungseffekte bei der Herstellung bzw. beim Abdestillieren des Osmiums aus den MK-Proben aufgetreten sind.

Die dritte Messserie erfolgte an der Universität Wien im Department für Lithosphärenforschung im Bereich von Dr. Schulz. Es wurden die HBr-haltigen Lösungen der Standards MK3 (99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd) und MK2 gemessen. Die Probenvorbereitung bestand erneut aus Destillation, Überführung in HCl-Medium und Mikrodestillation. Des Weiteren wurde der Osmiumstandard für AAS von Fluka $[(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)]$ mit vermessen. Die Lösung wurde so angesetzt, dass bei der Aufgabe von 1-2 Tropfen Probe 1-2 ng Osmium auf dem Filament fixiert wurden. Ursprünglich sollten auch weitere Proben untersucht werden, dies konnte jedoch aufgrund technischer Probleme nicht realisiert werden. Aufgrund der technischen Probleme wurden die Lösungen nochmals vor Ort vor der Messung durch Eindampfen aufkonzentriert und eine relativ hohe Konzentrationen von etwa 50-100 ng auf die Filamente geladen. Ursache hierfür waren zu geringe Intensitäten bei der ersten Messung und dabei erhaltene sehr niedrige SEM-Signale. Da dies auch bei sehr reinen Lösungen der Fall war (Osmiumstandards OsFluka, OsAA und DrOsS), kann eine nicht optimale Aufreinigung der MK-Proben durch Destillation als Ursache ausgeschlossen werden. Die Beladung der Single Pt-Filamente erfolgte vor Ort durch Anlegen eines Stroms ans Filament. Hierbei dampfte die Lösung langsam ein. Anschließend wurde die Bariumhydroxid-Lösung zugegeben und ebenfalls durch Anlegen eines Stroms eingedampft. Für jedes Filament wurde in diesem Fall mehrmals die Osmiumisotopie bestimmt, indem nach einem Messlauf nach weiterer Abkühlung wieder eine N-TIMS Messung gestartet wurden. Aus mehrfachen Messungen eines Filaments wurde ebenfalls ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist. Aufgrund der wenigen Wiederholungen der Messungen von MK3 und OsFluka wurde ein Faktor mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % für die erweiterte Unsicherheit eingeführt (siehe auch Gleichung 17). Die erweiterte Unsicherheit des Mittelwerts von MK2 wurde über die Gleichung 18 berechnet. In Tabelle 3.3.21 werden die einzelnen Isotopenverhältnisse sowie die daraus bestimmten Gesamtmittelwerte mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben. Jede Messung bestand aus 112 bis 140 Messzyklen bei einer Integrationszeit von 10.49 s.

Tabelle 3.3.21: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Standort: Wien) für drei Proben und Standardlösungen; Bestimmung mittels Faraday-Cups; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.083 (BRANDO 2006).

Probenname	MK2	MK3	OsFluka
Messung-01	0.120791(2)	0.106991(2)	0.123319(5)
Messung-02	0.120683(1)	0.106754(1)	0.125153(13)
Messung-03	0.120688(1)	0.1067172(4)	-
Messung-04	0.121219(7)	-	-
Mittelwert	0.12085(44)	0.10682(73)	0.1242(233)

Wie für die ersten beiden Messserien auch wird hier zum Vergleich ebenfalls die Korrektur nach IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 3.3.22 dargestellt.

Tabelle 3.3.22: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Standort: Wien) für drei Proben und Standardlösungen; Bestimmung mittels Faraday-Cups; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 nach IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Probenname	MK2	MK3	OsFluka
Messung-01	0.120827(2)	0.106786(1)	0.123356(2)
Messung-02	0.120719(1)	0.107022(2)	0.125190(13)
Messung-03	0.120724(1)	0.1067489(4)	-
Messung-04	0.121255(7)	-	-
Mittelwert	0.12088(44)	0.10685(7)	0.1243(233)

Es zeigte sich, dass der Mittelwert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des MK2 mit vorangegangenen N-TMIS-Messungen gut übereinstimmt (in den ersten vier Stellen nach dem Komma vollständige Übereinstimmung bei der Korrektur über die Isotopenverteilung des Osmiums nach DE LAETER 2003), die Werte haben nur eine kleinere Abweichung untereinander von etwa 0.00003 bis 0.00005 (etwa 0.03 %). Die an der PTB (ICP-MC-MS) ermittelten Werte und der in Wien (N-TIMS) ermittelte Wert haben eine kleine Abweichung untereinander von etwa 0.00005 im Verhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Der Mittelwert für MK3 beträgt 0.10685(7) für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Korrektur *Mass bias* über $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938, DE LAETER 2003) und weicht damit von den Ergebnissen der ICP-MC-MS mit 0.00005 (etwa 0.05 %) nur wenig ab. Es zeigte sich, dass die mit unterschiedlicher Analysetechnik ermittelten Isotopiewerte des MK3 gut übereinstimmen.

Die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopenwerte für den Standard OsFluka stimmten mit den vorigen Messungen überhaupt nicht überein. Wahrscheinlich ist, dass er durch den Osmiumstandard DROsS kontaminiert worden ist. Da diese Lösung ursprünglich mit gemessen werden sollte und diese Lösung als einzige eine bedeutend höhere Isotopie als der Standard OsFluka für

$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ aufwies, kommt er als einziger für eine Kontamination in Frage, bei der als Ergebnis ein höheres Isotopenverhältnis erhalten wird. Zudem wurde der DrOsS-Standard auch unmittelbar vor dem OsFluka abgefüllt. Eine frisch aus dem OsFluka-Vorratsgefäß abgenommene Lösung (Messung beschrieben in Abschnitt 3.3.12 Tabelle oben) wies wieder die erwarteten Isotopenwerte auf, was dafür spricht, dass die HBr-Lösung bzw. eine zum Abfüllen verwendete Teilmenge des OsFluka, durch Abfüllen des DrOsS-Standards kontaminiert worden sein könnte. Dass der Fehler bei dieser Messung extrem hoch war, liegt an der geringen Anzahl an Messungen und dem Einfluss des sehr großen t -Faktors. Eine Kontamination beim Beladen kann anhand von Vergleichsmessungen verschiedener Filamente und Kontrolle durch Wechsel des Detektionssystems ausgeschlossen werden.

Tabelle 3.3.23: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ im Vergleich zwischen den Standorten Wien und der BGR; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 nach IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Probenname und Messort	MK2/Wien $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Os-Beladung-Filament	MK2/BGR $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Os-Beladung-Filament
Mittelwert	0.12088(44)	50 ng-100 ng	0.120850(4) 0.120846(4)	15 ng 15 ng

Allgemein ist auffallend, dass die Werte aller gemessenen Proben im Vergleich zur BGR-Messung (bei welcher die Messungen sogar auf zwei separaten Filamenten durchgeführt worden sind) eine größere Schwankung untereinander besitzen (Tabelle 3.3.23). Das ist wohl ein Resultat der technischen Probleme gewesen, die dazu führten, dass eine Konzentration der gemessenen Lösung von 1-2 ng/ μl und eine Beladung von 1-2 ng nicht ausreichend war um ein messbares Signal zu bekommen. Die Lösungen mussten noch stark aufkonzentriert werden und wurden in dieser Form auf die Filamente aufgetragen (Beladung etwa 50 ng und 100 ng). Eine Erklärung für diese Probleme könnte der Einfluss der Bariumhydroxid-Lösung sein. Sie war so stark konzentriert, dass sich ein Bodensatz bildete. Dieser Umstand könnte dafür verantwortlich sein, dass das Osmiumhalogenid auf dem Filament vom Hydroxid zu stark abgedeckt wurde und dadurch nicht genug Osmiumtetroxid austreten konnte. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, dass bei Wiederholung der Messung und erneutes Hochheizen des Filaments eine Erhöhung des Os-Signals beobachtet wurde. Vermutlich ist dadurch langsam die zu dicke Bariumhydroxidschicht abgeglüht. So zeigte das Signal auf dem Faradaycup für die Masse $236\ ^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ bei der Messung von Probe MK2 (MK2-Messung-01) im Durchschnitt 240 mV, wobei das Signal in der letzten Messung auf dem gleichen Filament auf einen Wert von 741 mV anstieg (gemessen auf einem $10^{11}\ \Omega$

Widerstand). Zum Vergleich wurde für die Signale bei den Messungen am N-TIMS der BGR bei allen Messungen bei höheren Spannungen trotz einer geringeren Beladung von nur etwa 15 ng des Signals ein Durchschnitt von 842 mV und 822 mV für $^{188}\text{OsO}_3$ ermittelt (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand).

3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Isotopenmessung flüssiger Proben I

Bei beiden selbst synthetisierten Standards MK1 und MK2 wurde mit unterschiedlichen Methoden (ICP-MCMS, N-TIMS) das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ bestimmt. Die Isotopiewerte beider Standards stimmen gut mit der Isotopie der Osmium-Urlösung OsFluka überein. Daher sind eventuelle Fraktionierungseffekte bei der Herstellung der Festkörperstandards auszuschließen. Außerdem ist das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der Osmium-Urlösung OsFluka durch viele Isotopenmessungen als Referenzmaterial für weitere Isotopenmessungen sehr gut charakterisiert. Das Gleiche gilt für den flüssigen Osmiumstandard mit der Bezeichnung OsAA. Beide Lösungen sind somit auch einsetzbar als Osmiumisotopie-Referenzmaterialien bei Messung flüssiger Proben am ICP-MCMS bzw. für die N-TIMS. Des Weiteren wurde der Standard MK3 (99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Resarch Ltd) auf sein Isotopenverhältnis für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ analysiert. Die Messungen mit N-TIMS und ICP-MCMS zeigen gute Übereinstimmungen in den Isotopenwerten, sodass der MK3 als Standard verwendet werden kann. Eine Legierung aus Eisenosmium FeOsP4, die aus MK3 mithilfe eines Lichtbogens hergestellt wurde, zeigt auch übereinstimmende Isotopie mit MK3 bei Messung einer gelösten Probe mittels ICP-MCMS, was Fraktionierungseffekte bei der Herstellung der Legierungen aus dem Rohmaterial MK3 ausschließt. Das metallische Osmium (MK3) wurde auch für die Herstellung einer Ir-Os-Ru-Legierung verwendet, für die die gleiche Isotopie wie für MK3 und FeOsP4 erwartet wird. Eine Bestimmung der Isotopenverhältnisse des Osmiums in diesen drei festen Proben wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.4 Isotopenmessung II mit fs-LA-ICP-MCMS

In diesem Abschnitt werden die Isotopenanalysen des Osmiums mit dem fs-LA-ICP-MCMS-System vorgestellt. Ziel war es, für die zwei Standards auf Nickelsulfid-Basis sowie den metallischen Os-Standard MK3 die Osmiumisotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ zu bestimmen und die Ergebnisse mit anderen Analyseverfahren zu vergleichen. Außerdem wurden von künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Gold die Verhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ bestimmt, um Referenzwerte für dieses Isotopenverhältnis für die fs-ICP-MCMS-Messungen zu gewinnen und zu überprüfen, ob PGM-Einschlüsse in Gold mit dieser Methode untersucht werden können.

Die in den Kapiteln 3.4 und 3.5 vorgestellten Os-Isotopenmessungen mit fs-LA-ICP-MCMS erfolgten am Thermo-Finnigan Neptune ICP-MCMS der Leibniz Universität Hannover des Instituts für Mineralogie. Die dafür verwendeten Mess- und Betriebsbedingungen des Gerätes sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.4.1: Betriebsbedingungen des Thermo-Finnigan Neptune ICP-MCMS der Leibniz Universität Hannover.

Gerät	Thermo-Scientific Neptune
RF-Leistung	1200 W
Reflektierte Leistung	< 2 W
Beschleunigungsspannung	ca. -9950 V
Auflösungsmodus	niedrig aufgelöst
Cone-Material und Typ	Nickel, H-(Sampler) u. X-Cone (Skimmer)
Trägergas	Argon und Helium
Kühlgasfluss	14.6 L/min
Hilfsgasfluss	1.0-0.5 L/min
Probengasfluss	0.9-0.8 L/min
Heliumgasfluss	0.36 L/min
Zerstäuber und Flussrate	Esi-PFA, 100 $\mu\text{L}/\text{min}$
Sprühkammer	<i>Scott design double pass</i> (aus Quarz)
Korrektur <i>Mass bias</i>	über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis, exponentielles Gesetz (zur Kontrolle noch über Ir-Lösung bzw. Ir-Signal der Probe)

Das fs-Laser-Ablationssystem (Eigenbau der Mineralogie) basiert auf einem kommerziellen kompakten Ti-Saphir regenerativen Verstärkersystem (Solstice) der Firma Spectra-Physics.

Die Ablation wurde bei einer Wellenlänge von 194 nm und unter Verwendung des Trägergases Helium vollzogen. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug maximal 50 µm. Die Spotgröße wurde an die zu analysierenden Proben angepasst. Da der Durchmesser des Laserstrahls manuell eingestellt wurde (nicht über Software gesteuert), wurde die Größe über Ablationskater im Material mit der Maßstabsleiste des Laserbildschirms abgeschätzt. Es wurde mit variierenden Spots gearbeitet; ein großer Spot hatte einen Durchmesser von 50 µm, ein mittlerer von etwa 20-35 µm und ein kleiner von 5-15 µm (abgeschätzte Werte). Die Wiederholfrequenz des Lasers wurde variiert und an die erhaltenen Intensitäten der jeweiligen Proben angepasst. Bei allen fs-LA-ICP-MCMS-Messungen wurde die cup-Konfiguration der Faraday-Detektoren verwendet, wie in der Tabelle 3.4.2 dargestellt.

Tabelle 3.4.2: Verwendete cup-Konfiguration am ICP-MCMS der Leibniz Universität Hannover.

Faraday- cup	L4-F	L3-F	L2-F	L1-F	Center- F/SEM	H1-F	H2-F	H3-F	H4-F
		¹⁸⁵ Re	¹⁸⁶ Os	¹⁸⁷ Os	¹⁸⁸ Os	¹⁸⁹ Os	¹⁹¹ Ir	¹⁹³ Ir	
			¹⁸⁶ W	¹⁸⁷ Re					

Die Auswertung der Isotopenmessungen erfolgte über ein Osmium modifiziertes Excel Macro, ein „LamTool“ Version 081117 (Centre for Element and Isotope Analysis, Universität Bergen). Dieses Datenreduktionsprogramm für Isotopenverhältnismessung mittels LA-ICP-MS erlaubt die Durchführung einer Untergrundkorrektur der Isotopenmessungen. Das Programm war ursprünglich für Isotopenverhältnismessungen des Rb/Sr Systems programmiert und wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit für die Bestimmung der Osmiumisotope umgeschrieben. Mithilfe des „Osmium-Lamtool“ wurde direkt nach einer Messung mit dem LA-ICP-MS das korrigierte Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ermittelt. Bei dem gemessenen Isotopenverhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wurde der *Mass bias* über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der „*Best measurement from a single terrestrial source*“ des IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) mit Hilfe eines exponentiellen Gesetzes (Gleichung 5) korrigiert. Aus dem Signal bei der Masse 187 wurde der Anteil ^{187}Re herausgerechnet. Dieser Anteil wurde durch Messen des ^{185}Re und dem daraus berechneten ^{187}Re -Anteil ermittelt. Die Korrektur des ^{187}Re -Anteils im Signal wurde ebenfalls über ein exponentielles Gesetz durchgeführt. Herausgerechnet wurde der ^{187}Re -Anteil nur, wenn ein Signal vom ^{185}Re auf der Masse 185 detektiert wurde (Gleichungen 6 und 7). Das erhaltene Netto-Signal auf der Masse 187 war dann das Signal des ^{187}Os . Jede Messung bestand aus 200 Messzyklen mit einer Integrationszeit von je 1 Sekunde. Zusätzlich wurde mit dem

„LamTool“ zur Kontrolle ein zweites Mal das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ berechnet, indem die *Mass bias*-Korrektur über das Verhältnis $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ ermittelt wurde. Dieses Ir-Isotopenverhältnis sollte nach heutigem Kenntnisstand überall in der Umwelt konstant sein. Die Verwendung des Ir-Isotopenverhältnisses zur Massendiskriminierungskorrektur sollte es erlauben, auch bei geringen Os-Konzentrationen in der Probe die Korrektur ohne erheblichen Präzisionsverlust durchführen zu können. Die über das Isotopenverhältnis $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ berechneten Werte werden in dieser Arbeit nicht verwendet, da keine Iridium-Referenzlösung mit zertifiziertem Isotopenverhältnis vorhanden war. Die eingesetzte Lösung wurde als 400 $\mu\text{g/g}$ -Ir-Lösung (1 % HCl) zugeführt. Dafür wurde die Iridiumlösung in der Sprühkammer in ein Ir-haltiges Aerosol umgewandelt und über ein T-Stück mit dem heliumhaltigen Gasstrom aus der Laserablationkammer gemischt. Die *Mass bias*-Korrektur über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (wenn das Ir-Signal von der Lösung stammt und nicht aus der Probe selbst) hat somit den Vorteil, dass eine eventuell auftretende Fraktionierung durch den Laser herauskorrigiert werden kann. Eine Anmerkung: Vor allem bei Mineralproben muss die 400 $\mu\text{g/g}$ -Ir-Lösung (1 % HCl)-Lösung gegen eine Ir-freie 1%ige HCl-Lösung zwischenzeitlich ausgetauscht werden, da eine Kombination des Signals des Iridiums aus der Ir-Lösung und aus Ir-reichen Mineralproben zu einer Überlastung der Faradaycups führen könnte, da die Proben oft auf dem Iridium-Signal solch eine hohe Intensität aufwiesen, dass sie außerhalb des oberen Messbereichs der Faradaycups von 50 V ($10^{11} \Omega$) liegen würden, und die Detektoren vor Beschädigung geschützt werden mussten. Das T-Stück zum Mischen des Ir-haltigen Aerosols der Sprühkammer und dem Aerosol der Laserkammer wurde entweder mit einem Heizstab oder einer IR-Lampe beheizt, um eine Auskondensation zu vermeiden, da eine solche das Aerosol des Ablationsprozesses abfängt und somit zu einem erheblichen Signalabfall führen könnte. Vom T-Stück aus wurde das Gas-Aerosol-Gemisch zur Plasmafackel weitergeleitet. Die Software bietet den Vorteil, eine Untergrundkorrektur bei einer Lasermessung durchzuführen. Diese ist nötig, um ein Aufbauen des Untergrunds an Osmiumsignal nach stundenlangem Messen bei den Messungen herauszukorrigieren, was besonders bei kleinen Os-Signalen notwendig ist. Dazu wurde bei jeder Lasermessung die Ablation erst nach etwa 40-55 Messzyklen des MS gestartet. Mit der Software wurde dann ein Untergrund aus diesem ersten Bereich der Messung ermittelt, da dort die Laserablation noch kein Material in das MS eingetragen hatte und somit nur der aufgebaute Untergrund gemessen wurde. Das Messsignal für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse wurde aus dem Bereich der restlichen 200 Messzyklen ermittelt, nachdem sich das Signal stabilisiert hatte. Die Proben, die Osmium im Prozentbereich enthalten hatten, wurden mit einem Messspot

ablatiert. Ein Ablationsraster wurde bei Proben (vor allem MK1, MK2 und HOBA) verwendet, die im $\mu\text{g/g}$ -Bereich Osmium enthielten, um somit genug Osmiumsignal für eine gute Zahlstatistik zu bekommen.

3.4.1 Isotopenmessungen der Standards MK1, MK2 und des Meteoriten HOBA

An den Standards MK1, und MK2 sowie am Meteoriten HOBA wurden zuerst Testmessungen durchgeführt und Vergleiche zwischen den untergrundkorrigierten und den nicht untergrundkorrigierten Werten aufgezeigt. Außerdem wurde ein Vergleich zwischen den Massbias-Korrekturen über $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ und über $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vorgenommen (Tabelle 3.4.3). Diese Testmessungen erfolgten an der Probe MK2, da er von allen drei die höchste Konzentration an Osmium besitzt. Die Werte ohne Untergrundkorrektur wurden über die Messsoftware des Massenspektrometers berechnet. Hierfür wurde die *Mass bias*-Korrektur über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 berechnet, die Messungen hierzu bestanden aus 200 Messzyklen mit einer Integrationszeit von je 1 Sekunde.

Tabelle 3.4.3: Vergleich der Ergebnisse für untergrundkorrigierte Werte (rechts) und nicht untergrundkorrigierte Werte (links) sowie die Korrektur Mass bias über die Isotopenverhältnisse $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ (Wert: 1.68298, DE LAETER 2003) und $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Wert: 1.21922, DE LAETER 2003).

ohne Untergrundkorrektur		mit Untergrundkorrektur		Massbias über $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$	
MK2	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	MK2	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	über $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
					$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.12076(3)	Messung-04	0.12095(10)	1.21901(6)	0.12093(10)
Messung-02	0.12085(3)	Messung-05	0.12092(10)	1.21898(6)	0.12090(10)
Messung-03	0.12084(3)	Messung-06	0.12092(10)	1.21904(7)	0.12090(11)

Ein Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Werte zeigt, dass es durch die Untergrundkorrektur zu einer geringen Änderung der Werte kommt. Die untergrundkorrigierten Verhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ liegen allgemein etwas niedriger. Die Abweichung liegt aber nur in der fünften Stelle und ist nicht besonders groß. Es ist allerdings zu erwarten, dass durch eine längere Messung für die Werte ohne Untergrundkorrektur eine größere Abweichung entsteht, da sich der Untergrund auf den Massen für Os mit der Zeit langsam im Gerät aufbaut. Die Werte der *Mass bias*-Korrektur über die Iridiumisotope liegen etwas über denen mit der *Mass bias*-Korrektur über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Die Abweichung wird erst in der fünften Stelle bemerkbar. Eine geringe Abweichung der beiden Korrekturverfahren war zu erwarten, wie in YIN, HORN *et al.* 2001, wo der Unterschied

zwischen Ir-Os-Korrektur zur Os-Os-Korrektur erläutert ist. Die Werte, die über Kontrollberechnungen mit dem Iridium-*Mass bias* für das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ berechnet wurden ($^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.2190-1.2189), stimmen recht gut mit dem Literaturwert von 1.21922 für das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ überein (DE LAETER 2003). Die ersten vier Stellen sind identisch miteinander. In den folgenden Messungen wurde die Kontrollberechnung über Iridium mit durchgeführt, aber sie wird in den folgenden Tabellen nicht mehr angegeben, da sie nur für den *Mass bias* für $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ verwendet wurde.

In den folgenden Messungen wurde das Material MK1 vermessen, die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4.4 mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben.

Tabelle 3.4.4: Osmium-Isotopenverhältnisse des Nickelsulfidstandards MK1. *Mass bias*-Korrektur erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Wert: 1.21922, DE LAETER 2003). Es wird die durchschnittliche Bruttointensität des Isotops ^{188}Os auf dem Center-Faradaycup angegeben (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand). Die Messung erfolgte mit einem $50 \mu\text{m}$ Laserspotdurchmesser.

MK1	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	^{188}Os V	Ablationsfrequenz Hz
Messung-01	0.12085(11)	0.080	29
Messung-02	0.12088(7)	0.111	29
Messung-03	0.12088(6)	0.134	50
Messung-04	0.12092(11)	0.129	50
Gesamtmittelwert	0.12088(5)		

Der mit Laserablation erhaltene Mittelwert für MK1 stimmt dabei mit den Messungen mit N-TIMS und ICP-MCMS flüssiger Proben gut in der Isotopie überein (Tabelle 3.4.5). Von dem ermittelten Wert für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12088(5) weichen sowohl die N-TIMS-Werte (BGR) als auch die der ICP-MCMS mit etwa 0.00004 (bzw. 0.03 %) nur gering ab. Damit ist belegt, dass das wahre Isotopenverhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in der Proben MK1 im Bereich von etwa 0.12085 bis 0.12095 liegt.

Tabelle 3.4.5: Vergleich der mit verschiedenen Methoden ermittelten Osmium-Isotopenverhältnisse des Nickelsulfidstandards MK1. Bei den mit fs-LA-ICP-MCMS bestimmten Werten erfolgte die Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003), bei den mit N-TIMS bestimmten über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 der (DE LAETER 2003). Aufgeführt ist auch die Isotopie der Urlösung, aus der MK1 ursprünglich hergestellt wurde.

Probe	ICP-MCMS (PTB)	N-TIMS (Berlin)	N-TIMS (BGR)	fs-LA-ICP- MCMS
MK1	0.120926(61)	-	0.120840(4); 0.120846(4)	0.12088(5)
Urlösung (OsFluka)	0.120916(6); 0.120920(4)	0.12083(1)	0.120844(6); 0.120848(6)	-

Die Messfehler der ermittelten Isotopenverhältnisse sind für die Probe MK1 bei 50 Hz größer als für MK2, des Weiteren ist die gemessene Intensität für die Masse 188 bei 50 Hz für MK2 doppelt so groß. Außerdem ist für MK1 bei der Masse 187 eine Intensität von nur 9-16 mV vorhanden, da das Isotop 188 in den Messungen bei einer Intensität um 100 mV ($10^{11} \Omega$) lag (Tabelle 3.4.4). Unter Einschränkungen könnte der Standard MK1 als Laserstandard für Faraday basierte Messungen eingesetzt werden, liegt aber wegen der geringen Intensität stark an der Grenze. Da allerdings mit dem Standard MK2 ein Material mit gleicher Isotopie aber höherer Konzentration vorhanden war, wurde dieser als Laserstandard für die nachfolgenden Messungen verwendet.

In der Tabelle 3.4.6 ist von allen 14 Messungen für den Standard MK2 der Mittelwert mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben. Die rot markierten Werte wurden dafür nicht mit einbezogen, da sie im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Ablationsfrequenz auf die Messunsicherheit erhalten wurden. Bei den rot markierten Werten wurden für die Bruttointensität auf der Masse 188 durchschnittlich nur 58 mV erzielt. Da die Konzentration des ^{187}Os etwa ein Zehntel des ^{188}Os beträgt, würde ein Signal für ^{187}Os nur 7-8 mV betragen, was für die Isotopenmessungen sehr geringe Intensitäten sind.

Tabelle 3.4.6: Osmium-Isotopenverhältnisse für den NiS-Standard MK2. Die *Mass bias*-Korrektur erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der „*Best measurement from a single terrestrial source*“ der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003). Es wurde die durchschnittliche Bruttointensität des ^{188}Os auf dem Center-Faradaycup angegeben (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand). Die Messung erfolgte mit einem 50 μm Laserspotdurchmesser.

MK2	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	^{188}Os V	Ablationsfrequenz Hz
Messung-01	0.12083(3)	0.248	50
Messung-02	0.12089(4)	0.269	50
Messung-03	0.12091(4)	0.272	50
Messung-04	0.12086(3)	0.307	50
Messung-05	0.12088(3)	0.318	50
Messung-06	0.12082(3)	0.319	50
Messung-07	0.12085(3)	0.322	62
Messung-08	0.12087(3)	0.344	62
Messung-09	0.12088(3)	0.340	62
Messung-10	0.12089(2)	0.405	71
Messung-11	0.12084(3)	0.396	71
Messung-12	0.12087(3)	0.422	71
Messung-13	0.12079(15)	0.062	15
Messung-14	0.12100(14)	0.054	15
Messung-15	0.12086(6)	0.149	29
Messung-16	0.12092(5)	0.154	29
Gesamtmittelwert	0.12087(3)		

Der Mittelwert des Isotopenverhältnisses stimmt auch hier mit den Ergebnissen von N-TIMS und ICP-MCMS flüssiger Proben gut überein (Tabelle 3.4.7). Von dem gemittelten Wert für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12087(3) weichen die Daten der N-TIMS-Messungen an der BGR mit etwa 0.00003 (etwa 0.025 %) und in Wien mit etwa 0.00001 (etwa 0.008 %) sowie die der ICP-MCMS-Messung flüssiger Proben mit etwa 0.00007 (etwa 0.06 %) nur gering ab. Der wahre Wert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in der Probe MK2 liegt demnach um etwa 0.12085 bis 0.12095. Dieses Material ist im Gegensatz zu MK1 als Laserstandard gut geeignet, da es auch genug Intensität für eine Lasermessung aufweist. Bei 50 Hz betrug sie etwa 250-420 mV auf der Masse 188 (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand).

Tabelle 3.4.7: Vergleich der mit verschiedenen Methoden ermittelten Osmium-Isotopenverhältnisse des Nickelsulfidstandards MK2. Für die mit fs-LA-ICP-MCMS bestimmten Werte erfolgte die *Mass bias*-Korrektur über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003), für die N-TIMS über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 (DE LAETER 2003). Die Isotopie der Urlösung, aus der MK2 ursprünglich hergestellt wurde, ist ebenfalls mit aufgeführt.

Probe	ICP-MCMS (PTB)	N-TIMS (Berlin)	N-TIMS (BGR)	N-TIMS (Wien)	fs-LA-ICP-MCMS
MK2	0.120937(21)	-	0.120850(4); 0.120846(4)	0.12088(44)	0.12087(3)
Urlösung (OsFluka)	0.120916(6); 0.120920(4)	0.12083(1)	0.120844(6); 0.120848(6)	-	-

In Abbildung 3.4.1 wird die Abhängigkeit der Intensität des Messsignals (hier Masse-188) von der Ablationsfrequenz gezeigt. Anhand der Messunsicherheiten des Messsignals aus Tabelle 3.4.6 ist erkennbar, dass mit kleiner werdender Ablationsfrequenz auch die Intensität abnimmt, somit also die Messunsicherheiten des Messsignals zunehmen.

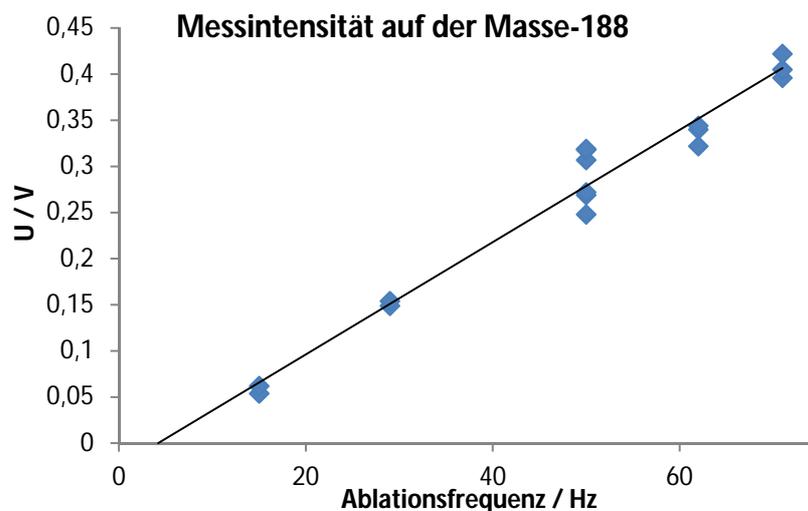


Abbildung 3.4.1: Abhängigkeit des Messsignals von der Ablationsfrequenz. Als Messsignal wurde das Signal des Faradaycups der Masse 188 aufgetragen (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand), die Messung erfolgte am Standard MK2.

Es sollte beim Standard MK2 mit einer Frequenz gearbeitet werden, bei der eine ausreichende Intensität (mehrere 100 mV, gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand) auf der Masse 188 detektiert wird, da auf der Masse 187 ein etwa 10-fach schwächeres Signal für das ^{187}Os detektiert wird. Dieses sollte wenigstens etwa 20 mV betragen. Daraus folgt, dass mit mindestens 50 Hz, besser sogar mit 60-72 Hz gearbeitet werden sollte, wenn der MK2 als Referenzmaterial für eine Analyse mit Laserablation eingesetzt werden soll.

Es wurden auch Langzeitmessungen über neun Monate durchgeführt, die erhaltenen Werte für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sind in Abbildung 3.4.2 dargestellt. Dabei ergab sich für den Standard MK2 ein Langzeitwert von 0.12085(2), welcher mit den Werten aus der Tabelle 3.4.7 gut übereinstimmt.

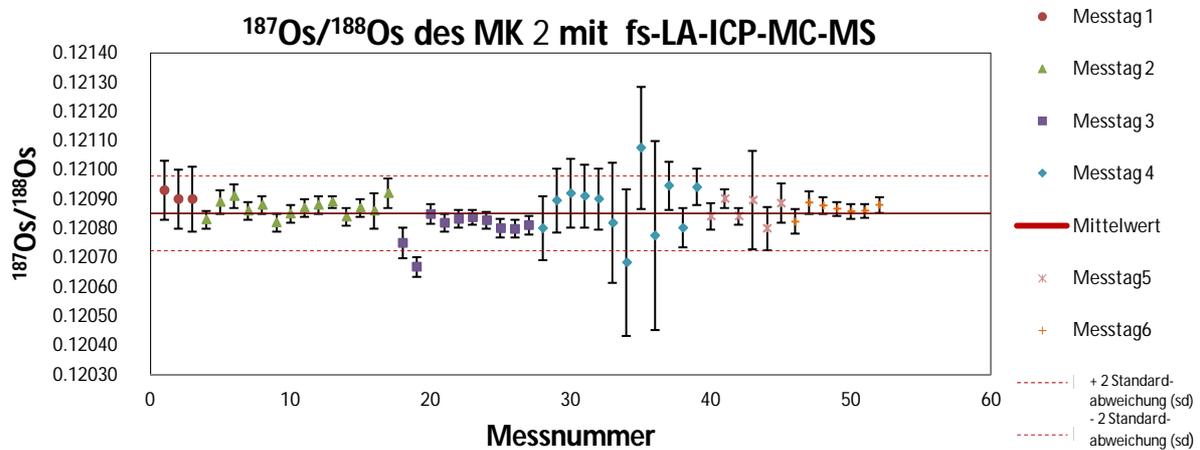


Abbildung 3.4.2: Ergebnisse für die Langzeitmessung des Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit fs-LA-ICP-MC-MS für den Standard MK 2 über einen Zeitraum von neun Monaten. Wellenlänge 194 nm, Ablationsfrequenz 15-71 Hz, sechs Messtage. Der Mittelwert betrug $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12085(2). In der Abbildung wurde er mit zweifacher Standardabweichung dargestellt. Die Messwerte wurden mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben (die Werte zur Abbildung sind im Anhang Tabelle 5.5.9).

Der Meteorit HOBA wurde ebenfalls untersucht, um seine Isotopie zu bestimmen. Da dies in der Anfangsphase der Laserablations-Messungen erfolgte, konnte hier keine Untergrundkorrektur mit „LamTool“ durchgeführt werden. Dies beeinträchtigt die Ergebnisse jedoch kaum, da ja bereits belegt wurde, dass die Abweichungen hier nur gering sind und zusätzlich zu Beginn der Messungen kaum Untergrund im Spektrometer aufgebaut war. Jede Messung bestand diesmal aus 200 Messzyklen. Aus den sieben Messungen wurde ebenfalls ein Mittelwert gebildet, der mit einer erweiterten Unsicherheit als $2 \cdot u$ ($2 \cdot SE$) angegeben ist (Tabelle 3.4.8).

Tabelle 3.4.8: Osmium-Isotopenverhältnisse des Meteoriten HOBA. Die Korrektur des *Mass Bias* erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003). Es ist die durchschnittliche Bruttointensität des ^{188}Os auf dem Center-Faradaycup aufgeführt (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand).

HOBA	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{188}\text{Os} / V$
Messung-01	0.12671(17)	0.062
Messung-02	0.12677(15)	0.040
Messung-03	0.12682(15)	0.069
Messung-04	0.12693(18)	0.065
Messung-05	0.12585(24)	0.044
Messung-06	0.12846(28)	0.050
Messung-06	0.12581(17)	0.042
Gesamtmittelwert	0.12676(81)	0.053

Ein Vergleich der Literaturwerte (Tabelle 3.4.9) mit dem hier bestimmten Mittelwert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von 0.12676(81) zeigt, dass mit fs-LA-ICP-MCMS nicht das richtige Ergebnis ermittelt werden kann. Die Abweichung zum tatsächlichen Wert ist mit der dritten Stelle des Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ schon sehr groß. Ursache dafür ist, dass bei einer größeren Konzentration des Rheniums im Vergleich zum Osmium der Beitrag des ^{187}Re nicht mehr gut aus dem Gesamtsignal auf der Masse 187 herauskorrigiert werden konnte. Um die Osmiumisotopie bei dem Meteoriten bestimmen zu können, bleibt nur die Möglichkeit, das Osmium von der Matrix (insbesondere vom Rhenium) zu isolieren. Anschließend kann wie üblich die Osmiumisotopie mit N-TIMS bestimmt oder wie in dieser Arbeit gezeigt nach einer Aufkonzentrierung des Os am ICP-MCMS ermittelt werden. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass der Meteorit HOBA als Laserstandard ungeeignet ist. Außerdem ist anzumerken, dass die für Os erzielte Intensität nicht besonders hoch war. So wurden für die Bruttointensität der Masse 188 durchschnittlich nur 53 mV erzielt (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand). Da die Konzentration des ^{187}Os im Vergleich nur etwa ein Zehntel des ^{188}Os beträgt, würde das Signal des ^{187}Os nur etwa 5 mV betragen (Signal auf Masse 187 mit Beiträgen von Re und Os 11-19 mV). Hieraus ist auch ersichtlich, dass die Konzentration von etwa 40 ppm Os im HOBA messtechnisch die unterste Grenze bei einer Messung mit fs-LA-ICP-MCMS ist. Eine höhere Grenze muss angesetzt werden, wenn der tolerierbare Fehler wie bei den oben gezeigten Messungen des MK1 und MK2 klein sein soll. In diesem Fall beträgt die minimal vorliegende Konzentration an Os in einer Probe etwa 200 $\mu\text{g/g}$.

Tabelle 3.4.9: Literaturangaben für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ im HOBA, alle gemessen mit N-TIMS und Faradaycups.

Literatur	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
SMOLIAR 1996	0.121947(33)
HONESTO 2006	0.12188(14) u. 0.12188(40)
SHEN 1995/1996	0.12189(2), 0.12192(1)

3.4.2 Isotopenmessung für MK3, FeOsP4 und Ir-Ru-Os-Legierung

In diesem Abschnitt werden die Isotopenverhältnismessungen für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ am metallischen Os-Standard MK3 erläutert. Anschließend werden die Legierungen FeOsP4 und Ir-Ru-Os untersucht, deren Osmiumquelle der metallische Os-Standard MK3 war. Die erhaltenen Ergebnisse werden abschließend mit anderen Analyseverfahren zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen verglichen.

Die Isotopenverhältnismessungen am Standard MK3 wurden in ähnlicher Weise wie bereits beschrieben über neun Monate an vier verschiedenen Messtagen durchgeführt, die Werte sind in Abbildung 3.4.3 dargestellt. Die Ablationsfrequenz betrug 3-12 Hz und es wurde mit einem 5-15 μm (abgeschätzte Werte) Laserspot geschossen. Es ergab sich ein Langzeitwert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von 0.106892(5).

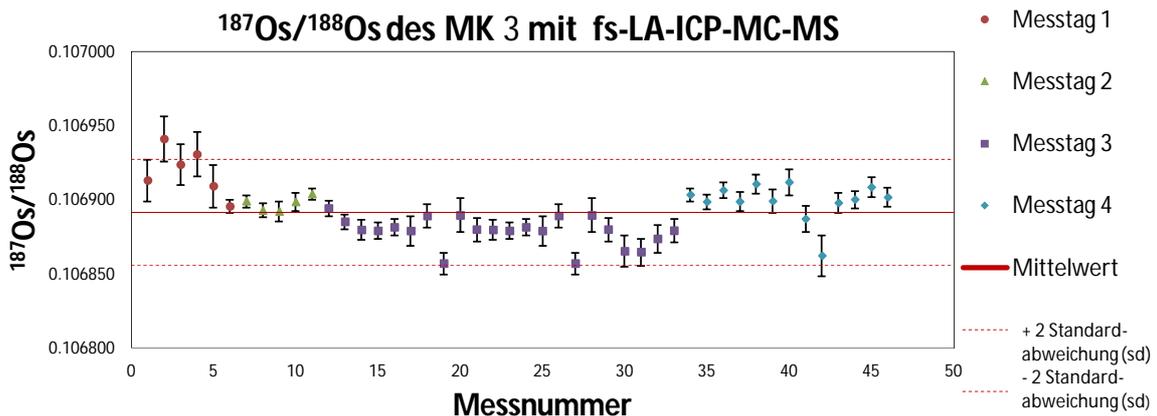


Abbildung 3.4.3: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für den metallischen Os-Standard MK3, gemessen über einen Zeitraum von neun Monaten bei einer Wellenlänge von 194 nm und mit einer Ablationsfrequenz von 3-12 Hz. Der Mittelwert betrug $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106892(5), dargestellt mit zweifacher Standardabweichung. Die Messwerte wurden mit einer erweiterten Unsicherheit als $2\cdot u$ ($2\cdot SE$) angegeben (Werte zur Abbildung siehe Anhang Tabelle 5.5.9).

Ein Vergleich des erhaltenen Mittelwerts für den metallischen Standard MK3 mit vorangegangenen Messungen, die mit N-TIMS und ICP-MC-MS an flüssigen Proben durchgeführt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung in der Isotopie (Tabelle 3.4.10). Von dem ermittelten Wert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106892(5) weichen die Daten für N-TIMS (Wien) mit etwa 0.00004 (etwa 0.03 %) und für ICP-MC-MS mit 0.00004 (etwa 0.04 %) nur gering ab. Der wahre Wert für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ liegt daher um etwa 0.10685 bis 0.10695. Der MK3 ist als Laserstandard gut geeignet, da er bei geringen Ablationsfrequenzen auch genug Intensität aufweist. Er weist im Vergleich zum MK2 bei

einer Ablationsfrequenz von nur 3-12 Hz – diese war im Gegensatz zu Messungen am MK2 keine Rastermessung sondern eine Punktmessung mit kleinem Laserspot – auf der Masse 188 je nach Ablationsfrequenz eine Intensität von 1300-6500 mV (gemessen auf einem $10^{11} \Omega$ Widerstand) auf (für MK2 wird üblicherweise eine Intensität von etwa 250-420 mV auf der Masse 188 gemessen). Die Messunsicherheiten sind daher auch bei den meisten Messungen im Vergleich zum MK2 bei MK3 niedriger (siehe Abbildungen 3.4.2 und 3.4.3).

Tabelle 3.4.10: Vergleich der mit verschiedenen Methoden ermittelten Osmium-Isotopenverhältnisse des metallischen Os-Standards MK3. Die *Mass bias*-Korrektur erfolgte bei Messung mit LA-ICP-MCMS über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der (DE LAETER 2003), bei den Messungen mit N-TIMS über das Verhältnis $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 3.07938 der (DE LAETER 2003)

Probe	ICP-MCMS (PTB)	N-TIMS (Wien)	fs-LA-ICP-MCMS
MK3	0.106933(24)	0.10685(73)	0.106892(5)

FeOsP4- und Ir-Ru-Os-Legierung wurden am Institut für Werkstoffkunde (IW), Abteilung Unterwassertechnikum der Leibniz Universität Hannover mit einem Lichtbogen (Square Wave TIG 255) plus Vakuumkammer für Lichtbogenschweißen (Abbildung 3.4.4) hergestellt.



Abbildung 3.4.4: Vakuumkammer für Lichtbogenschweißen des IW (links); geschmolzene Legierung beim Glühen und Abkühlen (rechts).

Als Tiegel wurden selbsthergestellte Tiegel aus Löt Kohle verwendet. Das Material wurde in die Vertiefung beigefügt, der Tiegel selbst wurde in einer Vakuumkammer auf eine separate Stahlplatte gestellt (Abbildung 3.4.5). Die Kammer wurde drei Mal hintereinander evakuiert und mit niedrigem Argondruck befüllt, um den Sauerstoff komplett zu entfernen. Das Lichtbogenschweißen musste aus technischen Gründen unter niedrigem Argondruck durchgeführt werden.

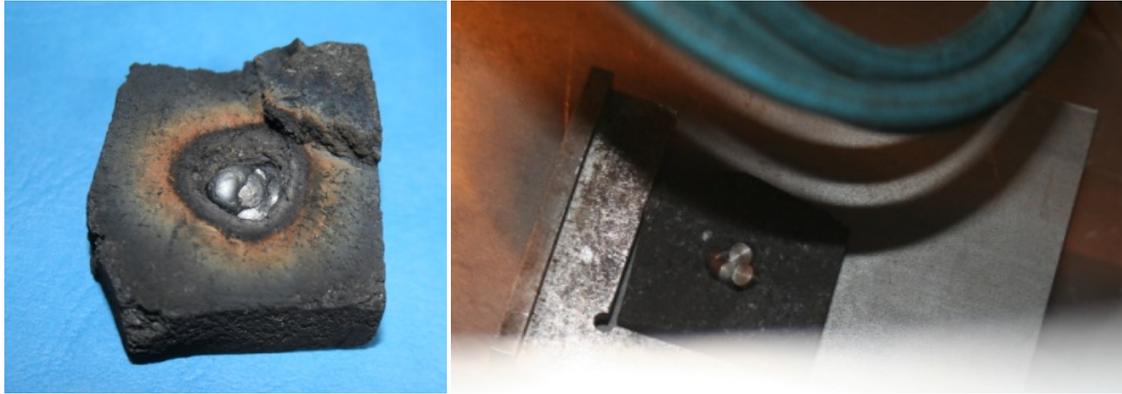


Abbildung 3.4.5: Tiegel aus Kohle mit einer hergestellten Legierung (links); Tiegel befüllt mit Materialien (Stahl plus Osmium) vor dem Schweißen auf der Stahlplatte in der Vakuumkammer für das Lichtbogenschweißen (rechts).

Zur Herstellung der Ir-Ru-Os-Legierung wurden die Platinmetalle in den Tiegel eingewogen (Osmium: 0.8322 g, Iridium: 1.1237 g, Ruthenium: 1.1475 g; Einwaagenverhältnis Os: 26.8 %, Ir: 36.2 %, Ru: 37.0 %). Die gewonnene Legierung hatte laut μ -RFA eine Zusammensetzung von: Ru 16.7 ± 0.6 %, Ir 38.8 ± 0.9 %, Os 39.2 ± 1.5 %, W 4.5 ± 0.5 % und Fe 0.7 ± 0.2 % (gemittelt aus zehn einzelnen Punktmessungen; die RFA-Messung wurde bei 40 kV bei einer Live-Time von 250 s aufgenommen, die Gesamtsignalstärke lag bei 5000 Counts und das Os-Signal lag zwischen 500-700 Counts). Es ist zu erkennen, dass Osmium sich etwas angereichert hat. Die Verunreinigungen von Fe und W sind vermutlich durch das Schweißen vor Ort bzw. die Rahmenbedingungen in der Kammer entstanden. Dies stört bei weiteren Messungen und Schmelzversuchen nicht. Die Isotopenmessungen erfolgten mit einer Ablationsfrequenz von 4 Hz und es wurde mit einem 5-15 μm (abgeschätzte Werte) Laserspot geschossen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle 3.4.11 aufgeführt (mit einer erweiterten Unsicherheit als u ($2 \cdot \text{SE}$) angegeben).

Tabelle 3.4.11: Isotopenverhältnisse für die Os-Ir-Ru-Legierung. Die Korrektur des *Mass bias* erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003).

Os-Ir-Ru-Legierung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.106921(20)
Messung-02	0.106862(16)
Messung-03	0.106873(18)
Messung-04	0.106860(22)
Messung-05	0.106913(28)

Die ermittelten Isotopenverhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ stimmen mit dem Wert des originalen Metalls MK3 gut überein. Auch mit den Ergebnissen der Messungen des Standards MK3 mittels N-TIMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.10685(73)] und ICP-MCMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106933(24)] der

aufgelösten Probe wurde eine gute Übereinstimmung erreicht. Eine Fraktionierung durch die Herstellung bzw. eine Kontamination durch eine andere Osmiumquelle mit abweichendem Isotopenverhältnis, beispielsweise durch die verwendeten Materialien, ist damit auszuschließen. Die Ir-Ru-Os-Legierung könnte ebenfalls als Isotopenstandard für eine Bestimmung von Osmium mittels LA-ICP-MCMS verwendet werden. Sie wurde in fortführenden Experimenten daher auch für die Herstellung von künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Gold eingesetzt (siehe auch Abschnitt 3.4.3 und 3.5.6).

Beim Lichtbogenschmelzen wurden drei Eisen-Osmium-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Sie wurden aus metallischem Osmium (99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd) und einer normalen Stahllegierung hergestellt. Messungen mit μ -RFA zeigten dabei, dass der Stahl eine geringe Menge an Mangan enthält. Die Schmelzversuche waren als Test gedacht, um gegebenenfalls noch andere Legierungen mit Osmium herstellen zu können, die dann als Standard für die Lasermessung dienen könnten. Daher wurden möglichst kostengünstige Materialien verwendet (z. B. Stahl). Da die drei Osmium-Legierungen nach der Herstellung noch Inhomogenitäten in der Konzentration des Osmiums aufwiesen, wurden alle für 196 h bei 1200 °C im Vakuum getempert, nachdem jede einzeln im Vakuum in einer Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde (Abbildung 3.4.6). Die Legierung mit der mittleren Os-Konzentration (im Schmelzversuch Probe 4) wurde auf ihre Isotopie untersucht (siehe auch Abschnitt 3.3.3). Sie wurde anschließend bei der Isotopenanalyse als FeOsP4 bezeichnet. FeOsP4 wurde in Epoxidharz eingebettet und nach dem Aushärten geschliffen. Anschließend wurde die Probe mit einer Diamantsäge gesägt und mit einer Diamantsuspension fein poliert. Es wurde an dem Schliff des FeOsP4 mit der μ -RFA eine Os-Konzentration von 48.60 ± 0.11 % (gemittelt aus zehn Einzelpunktmessungen) bestimmt.



Abbildung 3.4.6: links: Fe-Os-Legierungen nach dem Tempern in Quarzglasampullen; rechts: Legierung FeOsP4 direkt nach dem Tempern (vor dem Einbetten im Harz).

Die Isotopenmessungen erfolgten mit einer Ablationsfrequenz von 3-9 Hz und es wurde mit einem 5-15 μ m (abgeschätzte Werte) Laserspot geschossen. Die Messwerte werden in der

Tabelle 3.4.12 aufgeführt (mit einer erweiterten Unsicherheit als u ($2 \cdot SE$) angegeben). Die Messpunkte wurden so gewählt, dass sie über die ganze Schlifffläche verteilt lagen.

Tabelle 3.4.12: Isotopenverhältnisse der Eisen-Osmium-Legierung FeOsP4. Die *Mass bias*-Korrektur erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003).

FeOsP4	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.106913(8)
Messung-02	0.106900(8)
Messung-03	0.106891(8)
Messung-04	0.106903(7)
Messung-05	0.106900(7)
Messung-06	0.106894(8)
Messung-07	0.106906(7)
Messung-08	0.106900(7)
Messung-09	0.106905(6)
Messung-10	0.106899(6)

Die ermittelten Isotopenwerte für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ stimmen mit denen des metallischen Standards MK3 gut überein, ebenso mit den Bestimmungen durch N-TIMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.10685(73)] und ICP-MCMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106933(24)] am MK3 sowie mit der Isotopenverhältnismessung für die Legierung FeOsP4 [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106904(43)] mittels ICP-MCMS. Eine Fraktionierung durch die Herstellung bzw. eine Kontamination durch eine andere Osmiumquelle mit abweichendem Isotopenverhältnis kann daher ausgeschlossen werden. Die Legierung FeOsP4 könnte jetzt ebenfalls als Standard für die Isotopenverhältnismessung von Osmium mittels Laserablation verwendet werden. Des Weiteren kann sie auch für die Untersuchung historischer Eisenobjekte verwendet werden, bei denen die Bestimmung der Os-Isotopie unter Umständen für eine Provenienzanalyse genutzt werden kann.

3.4.3 Isotopenmessung von künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Gold

Für diese Untersuchungen wurde ein Stück der Ir-Ru-Os-Legierung zertrümmert und in Goldgranulat (99.99 % Au) eingehämmert. Das Gold mit den Stückchen an Ir-Ru-Os-Legierung wurde danach in einem Alsintiegel (99.7 % Al_2O_3) unter Borax für 2.5 h bei 1100 °C im Glühofen geschmolzen. Von mehreren der entstandenen Goldstücke wurde eines plattgehämmert und ein Stück davon mit fs-LA-ICP-MCMS untersucht. Mit dem bloßen

Auge ließen sich in diesem Material bereits einige Ir-Ru-Os-Einschlüsse erkennen (Abbildung 3.4.7).



Abbildung 3.4.7: Teil der Goldlegierung mit künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen.

Die Laserablation wurde bei den Einschlüssen mit 2 Hz durchgeführt. Der Ablationsspot wurde anhand der Größe der PGM-Einschlüsse angepasst und variierte von groß (etwa 50 μm) bis klein (abgeschätzt etwa 15 μm). Die Ergebnisse für die Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 3.4.13 aufgeführt (angegeben mit einer erweiterten Unsicherheit als u (2·SE)). Das Korn 4 war so groß, dass an verschiedenen Stellen mit einem mittelgroßen Spot mehrmals gemessen werden konnte (Tabelle 3.4.14).

Tabelle 3.4.13: Isotopenverhältnisse der Os-Ir-Ru-Körner in der Goldlegierung. Die *Mass bias*-Korrektur erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der „Best measurement from a single terrestrial source“ der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003), teilweise veröffentlicht in KRÜGER 2013.

Os-Ir-Ru-Körner in Au-Legierung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Os-Ir-Ru-Korn-1	0.106881(8)
Os-Ir-Ru-Korn-2	0.106878(8)
Os-Ir-Ru-Korn-3	0.106909(110)
Os-Ir-Ru-Korn-4	0.106890(20)

Die ermittelten Isotopenverhältnisse für die Os-Ir-Ru-Körner im Gold stimmen gut mit den an der Original-Legierung ermittelten Werten überein. Des Weiteren stimmten sie auch mit den für den metallischen Os-Standard MK3 durch Messungen mit N-TIMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.10685(73)] und ICP-MCMS [$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.106933(24)] erhaltenen Werten überein. Auch in diesem Fall kann daher eine Fraktionierung durch die Herstellung bzw. eine Kontamination durch eine andere Osmium-Quelle mit abweichendem Isotopenverhältnis ausgeschlossen

werden. Die mehrmalige Messung des Korns 4 zeigte drei nahezu identische Werte (Maximalabweichung: 0.00003 bzw. in Prozent 0.024 %).

Tabelle 3.4.14: Isotopenverhältnisse, ermittelt durch mehrmalige Messung des Korns 4. Die Massbias-Korrektur erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003).

Os-Ir-Ru-Korn-4	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.106890(20)
Messung-02	0.106864(20)
Messung-03	0.106888(20)

Die Laserablation von Os-Ir-Ru-Körnern in Gold zeigte, dass die Messung von PGE-Einschlüssen in Goldartefakten mit fs-LA-ICP-MCMS für die präzise Bestimmung von Os-Isotopenverhältnissen eingesetzt werden kann.

Das für die Isotopiemessung mittels Laserablation verwendete Goldplättchen wurde anschließend für einen weiteren Schmelzversuch verwendet (Abschnitt 3.5.5), um den Einfluss der Schmelzbedingungen auf die Os-Isotopie zu charakterisieren.

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse Isotopenmessung II

Für die beiden synthetisierten Standards (MK2, MK1) auf Nickelsulfidbasis sowie für den metallischen Os-Standard MK3 wurden mit den wichtigsten Analyseverfahren für die Isotopenverhältnisbestimmungen (ICP-MCMS, N-TIMS, fs-LA-ICP-MCMS) die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse bestimmt. Für die beiden Standards MK1 und MK2 stimmen die Ergebnisse der Laserablation mit fs-LA-ICP-MCMS gut mit der Isotopie der originalen und für ihre Synthese eingesetzten Osmium-Lösung OsFluk überein. Fraktionierungseffekte bei der Herstellung der Festkörperstandards sind daher auszuschließen. Außerdem wurde gezeigt, dass für die fs-LA-ICP-MCMS-Messungen der Standard MK2 eine ausreichende Osmiumkonzentration aufweist. Der MK3 eignet sich besonders gut zur Kontrolle der Messung von Proben, die ähnlich hohe Os-Konzentration wie er selbst aufweisen, wie PGM-Einschlüsse, Iridium-Osmium-haltige Minerale oder gediegene Legierungen, da bei diesen Messungen im Gegensatz zu Proben mit niedrigen Konzentrationen, Ablationsfrequenz und Größe des Laserspots nicht sehr stark verändert werden müssen. MK3 eignet sich besonderes gut für die Isotopie-Bestimmung von PGM-Einschlüssen in Gold, da diese Einschlüsse meistens nach

einer Ablationsmessung verbraucht sind und eine Wiederholung der Messung ausgeschlossen ist. Abschließend ist festzustellen, dass nun zur Kalibrierung und Überprüfung der Messungen mit fs-LA-ICP-MCMS zwei Standards mit unterschiedlichen Isotopieverhältnissen vorhanden sind. Des Weiteren konnte bei einem Goldstückes mit künstlich erzeugten Os-Ir-Ru-Einschlüssen gezeigt werden, dass es möglich ist, die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie mit ausreichender Präzision für eine spätere Herkunftsanalyse von Goldobjekten zu bestimmen. Durch die Synthese und Charakterisierung geeigneter Standards sowie die methodischen Entwicklungen für die präzise Bestimmung von Os-Isotopenverhältnissen sowohl flüssiger als auch fester Proben liegen jetzt Rahmenbedingungen vor, die eine Anwendung für die Provenienzbestimmung an archäologischen und mineralogischen Proben ermöglichen. Außerdem konnte experimentell gezeigt werden, dass die Os-Ir-Ru-Einschlüsse in Gold beim Schmelzen stabil bleiben.

3.5 Isotopenmessung III: fs-LA-ICP-MCMS an Realproben

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Analysen von Ir-Ru-Os-Einschlüssen in Goldartefakten und von Platin-Gruppen-Mineralen (PGM) (Ir-Ru-Os-Körner) des Osmiums mit dem fs-LA-ICP-MCMS-System für das Os-Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vorgestellt. Nach Vergleich der Ergebnisse erfolgt eine Beurteilung, ob mithilfe der Messungen der Os-Isotopenverhältnisse in PGM-Einschlüssen in Goldartefakten eine brauchbare Herkunftsanalyse für Gold (Herkunftsbestimmung des Goldrohstoffes bzw. der Goldquelle) erhalten werden kann. Zu Beginn wurde überprüft, ob sich beim Schmelzen von Gold bei einer Temperatur von etwa 1300 °C die Os-Isotopie von verschiedenen PGM-Körnern mit unterschiedlicher Os-Isotopie vermischen kann. Die eventuell dadurch veränderten Os-Isotopenverhältnisse könnten eine Herkunftsanalyse des Goldes erschweren bzw. unmöglich machen. Als Referenzmaterial für die Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ zur Überprüfung der fs-LA-ICP-MCMS-Messungen dienen MK2 und MK3 (Abschnitt 3.4). Sie wurden während der Messungen regelmäßig zur Überprüfung der Richtigkeit des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ eingesetzt. Diese Ergebnisse werden in diesem Abschnitt nicht separat aufgeführt, damit das Kapitel übersichtlicher bleibt. Sie wurden aber schon in Abschnitt 3.4 mit aufgeführt und wurden mit verwendet, um die Referenzwerte für fs-LA-ICP-MCMS-Messungen der MK's festzulegen. Die in den Kapiteln 3.5 vorgestellten Os-Isotopenmessungen mit fs-LA-ICP-MCMS erfolgten am Thermo-Finnigen Neptune ICP-MCMS der Leibniz Universität Hannover des Instituts für Mineralogie. Die dafür verwendeten Mess- und Betriebsbedingungen des Gerätes sind die gleichen wie im Kapitel 3.4, die in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst sind. Die einzige Abweichung von den Betriebsbedingungen bei der Messung der Goldproben von Ur war der APEX (Q) der Firma ESI. Der APEX(Q) ist ein Zerstäuber, der durch Kühlen den Lösungsmittelanteil des Aerosols stark verringert. Da der APEX hierdurch eine Signalerhöhung um den Faktor fünf bis sechs bewirkt sowie das Aerosol so stark getrocknet wird, dass eine Rekondensation auf dem Weg zum ICP-Plasma sicher verhindert wird, wurden bei dieser Messung nur etwa 80 µg/kg Iridiumlösung verwendet. Bei den anderen Messungen stand das Gerät nicht zur Verfügung. Das fs-Laser-Ablationssystem (Eigenbau der Mineralogie) ist in Horn *et al.* (Horn 2006) ausführlich beschrieben. Es basiert auf mehreren gekoppelten Systemen (Ti-Saphir-, Nd:YVO4 und Nd:YLF-Laser). Die Ablation wurde bei einer Wellenlänge von 194 nm und unter Verwendung des Trägergases Helium vollzogen. Der Durchmesser des Laserstrahls

betrug maximal 50 μm . Die Spotgröße wurde an die zu analysierenden Proben angepasst. Der Durchmesser des Laserstrahls wurde manuell eingestellt (nicht über Software gesteuert). Es wurde mit variierenden Spots gearbeitet. Die Ablationsfrequenz des Lasers wurde variiert und an die erhaltenen Intensitäten der jeweiligen Proben angepasst. Bei den Messungen wurde die gleiche *cup*-Konfiguration der Faraday-Detektoren wie bei den Messserien in Kapitel 3.4 Isotopenmessung II verwendet (siehe Tabelle 3.4.2). Die Auswertung der Isotopenmessungen erfolgte wie in Kapitel 3.4 beschrieben (zur weiteren Durchführung der Messung und Ergebnisberechnung siehe Kapitel 3.4).

In diesem Kapitel wird über Gleichung 2 das Re-Erschöpfungsalter (T_{RD}) nach SHIREY&WALKER 1998 berechnet. Diese Gleichung ist gut verwendbar, wenn die Re-Konzentration im Vergleich zur Os-Konzentration extrem klein ist (CORREIA 2007). Vor allem betrifft es natürliche Os-Ir-(Ru)-Legierungen (Minerale). T_{RD} ist wie das Modellalter (T_{Ma}), das auch über die Osmiumisotopie berechnet wird, eine Möglichkeit, das Alter von Mineralen abzuschätzen. Für Os-Ir-(Ru)-Legierungen ist T_{RD} in Näherung identisch zu T_{Ma} auf Grund der kaum vorhandenen Re-Restkonzentration in diesen natürlichen Legierungen (SHIREY&WALKER 1998 u. CORREIA 2007).

Um die Messunsicherheit des Alters (T_{RD}) der PGM zu bestimmen, wurde mithilfe des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes (PAPULA 2009) die Messunsicherheit berechnet und als zweifache Messunsicherheit angegeben (Gleichung 21). Für die Re-Zerfallskonstante $1.666(17) \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ (FAURE 2005) und für das gemessene Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sind Messunsicherheiten angegeben. Die angegebenen Werte von SHIREY&WALKER 1998 für den heutigen Erdmantel betragen für die Verhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12700 und für $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 0.40186, da sie ohne Messunsicherheiten angegeben worden sind. Der Wert aus SHIREY&WALKER 1998 für den heutigen Erdmantel für die Verhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit 0.12700 wurde aus dem Initial-Wert für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vor 4.558 Milliarden 0.09325(11) unter Hinzunahme des $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses über das Zerfallsgesetz berechnet (FAURE 2005). Daher wurde für beide Isotopenverhältnisse die relative Messunsicherheit des Initial-Werts für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von 0.118 % verwendet und auf das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12700 sowie auf das Verhältnis $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 0.40186 berechnet. Für die Berechnung der Messunsicherheit des T_{RD} wurden folgende Messunsicherheiten für die Isotopenverhältnisse verwendet: ± 0.0001 (für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12700) und ± 0.00005 (für $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 0.40186). Diese Messunsicherheit bzw. der Fehler bei der Altersangabe wurde in den Tabellen in diesem Abschnitt aufgeführt.

$$\begin{aligned}
 2 \cdot \Delta T_{RD} = & \left| \frac{-1}{(-x + \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}} + \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}})\lambda} \right| \cdot \Delta \left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{Probe}}} \right) \\
 & + \left| \frac{1}{(-\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{Probe}}} + \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}} + \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}})\lambda} \right| \cdot \Delta \left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}} \right) \\
 & + \left| \frac{\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{Probe}}} - \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}}}{\left(-\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{Probe}}} + \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}} + \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}} \right) \lambda \cdot \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}}} \right| \\
 & \cdot \Delta \left(\frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}} \right) + \left| \frac{\ln \left(\frac{-\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{Probe}}} + \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{chon}}}}{\frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}_{\text{con}}} + 1} \right)}{\lambda^2} \right| \cdot \Delta \lambda
 \end{aligned}$$

con = Isotopie vom Erdmantel

Probe = Isotopie von der gemessenen Probe

Für die Diagramme 3.5.5, 3.5.6, 3.5.8 und 3.5.12 wurde die Entwicklungskurve des Os-Verhältnisses ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ des Erdmantels, der eine magmatische Signatur besitzt, vor 4.558 Milliarden Jahren zum heutigen Verhältnis aufgezeigt (GUIYONG 2012). Alle Isotopien, die darüber liegen, haben eine nicht magmatische Signatur und haben eine krustale Os-Signatur. Der Anfangswert für das Os-Verhältnis ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ des Erdmantels wurde vor 4.558 Milliarden Jahren mit 0.09531 aus SHIREY&WALKER 1998 entnommen. Hierzu anzumerken ist, dass vor 4.558 Milliarden Jahren, die Ur-Erde undifferenziert war, und dem Anfangswert von undifferenzierte Meteoriten (Chondrite) entspricht. Das ${}^{187}\text{Re}/{}^{188}\text{Os}$ -Verhältnis 0.40186 ist eigentlich das heutige Re/Os-Verhältnis in Chondrite. Dementsprechend ist die Entwicklungskurve des Os-Verhältnisses ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ des Erdmanteles eigentlich eine Chondrite-Entwicklungslinie. In MEISEL 2001 und BENNETT 2002 wird festgestellt, dass das ${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$ -Verhältnis des Mantels nahezu einer chondritischen Entwicklung entspricht. Dies wird weiter ersichtlich, da in FLOWER 2002 für den heutigen Erdmantel ein ${}^{187}\text{Re}/{}^{188}\text{Os}$ -

Verhältnis von 0.4243 kalkuliert wird, das sehr nahe an dem heutigen Re/Os-Verhältnis der Chondrite liegt. Deshalb wird in dieser Arbeit und den entsprechenden Abbildungen die Entwicklungskurve des Os-Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit dem des Erdmantels gleich gesetzt. Der eine Wert beträgt nach SHIREY und WALKER 1998 für das heutige Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12700, der andere Wert nach MEISEL 2001 wird mit 0.1296(8) angegeben. Dadurch sind in der Abbildung mit den Diagrammen zwei mögliche Entwicklungskurven bzw. –geraden für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis, abhängig vom Alter, zusammen dargestellt.

Die Auswertung der Isotopenmessungen erfolgte über ein für Osmium-Isotopie modifiziertes Excel Datenreduktionsmakro „LamTool“ Version 081117 (*Centre for Element and Isotope Analysis*, Universität Bergen), mit dem eine Untergrundkorrektur der Isotopenmessung durchgeführt wurde. Mithilfe des „Osmium-Lamtool“ wurde direkt nach jeder Messung das korrigierte Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ermittelt. Bei dem gemessenen Isotopenverhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wurde die *Mass bias*-Korrektur über das $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 1.21922 der „*Best measurement from a single terrestrial source*“ des IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) mit Hilfe eines exponentiellen Gesetzes (Gleichung 5) korrigiert. Jede Messung bestand aus 200 Messzyklen mit einer Integrationszeit von je 1 Sekunde (zur weiteren Durchführung der Messung und Ergebnisberechnung, siehe Kapitel 3.4). Die Mineral-Proben und PGM-Einschlüsse wurden mit einem Messspot ablatiert.

3.5.1 Überprüfung auf Veränderung der Os-Isotopie durch Schmelzen des Au

Zuerst wurde überprüft, ob sich beim Schmelzen von Gold die Os-Isotopie von verschiedenen PGM-Körnern mit unterschiedlicher Os-Isotopie vermischen kann und eventuell dadurch eine neue Os-Isotopie entstehen kann. Dies würde eine Lokalisierung der PGM bzw. des Rohgoldes beinahe unmöglich machen. Hierzu wurde ein sehr großes Korn (18.1 mg) einer aus Kolumbien stammenden Mineralienprobe (Os-Ir-Ru-Legierung, welches von Prof. HAUPTMANN (Bergbaumuseum Bochum) zur Verfügung gestellt) zerteilt. Ein Teilstück wurde mit fs-LA-ICP-MC/MS an mehreren Stellen auf seine Os-Isotopie untersucht (Tabelle 3.5.1).

Tabelle 3.5.1: Werte der mehrmaligen Messungen eines Kornes aus einer Os-Ir-Ru-Legierung, das beim Schmelzversuch in diesem Abschnitt verwendet wurde; mit fs-LA-ICP-MCMS bestimmt. Korrektur des Mass bias erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003).

Os-Ir-Ru-Korn aus Kolumbien	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.123467(8)
Messung-02	0.123454(8)
Messung-03	0.123466(8)

Die mehrmalige Messung des Kornes zeigte drei nahezu identische Werte (Maximalabweichung: 0.00001 bzw. in Prozent 0.01 %). Daher ist davon auszugehen, dass die Os-Isotopie im ganzen Korn den gleichen Wert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ besitzt.

Der andere Teil des Kornes wurde zertrümmert und ein Teil der kleinen Bruchstücke in das Goldstück mit den künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Einschlüssen (siehe Abschnitt 3.4.2) eingehämmert. Dadurch waren nun zwei Arten von PGM-Einschlüssen mit unterschiedlicher Os-Isotopie ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12346 und 0.10689) in dieser Goldprobe vorhanden. Das Gold wurde anschließend in einen Alsintiegel, der mit einem zweiten, etwas größeren Alsintiegel verschlossen war, für 4.5 h bei 1300 °C im Glühofen geschmolzen. Das neu entstandene Goldstück war ein perlformiges Goldobjekt. Es wurde für die Untersuchung mit fs-LA-ICP-MCMS plattgehämmert und zeigte optisch einige Ir-Ru-Os-Einschlüsse. Die Daten für die Os-Isotopie einzelner Körner sind in Tabelle 3.5.2 zusammengefasst (mit einer erweiterten Unsicherheit als $u(2 \cdot SE)$ angegeben). Die Laserablation wurde bei den Einschlüssen im Gold mit 3 Hz durchgeführt. Der Ablationsspot wurde anhand der Größe der PGM-Einschlüsse angepasst und variiert.

Tabelle 3.5.2: Os-Isotopenverhältnisse für die Os-Ir-Ru-Körner im plattierten Gold mit zwei unterschiedlichen Os-Isotopenquellen. Korrektur des *Mass Bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der „Best measurement from a single terrestrial source“ der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Os-Ir-Ru-Körner in Au	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Os-Ir-Ru-Korn-1	0.106900(14)
Os-Ir-Ru-Korn-2	0.106910(10)
Os-Ir-Ru-Korn-3	0.106887(13)
Os-Ir-Ru-Korn-4	0.106788(35)
Os-Ir-Ru-Korn-5	0.106852(17)
Os-Ir-Ru-Korn-6	0.106895(15)
Os-Ir-Ru-Korn-7	0.106884(15)
Os-Ir-Ru-Korn-8	0.106902(13)
Os-Ir-Ru-Korn-9	0.106905(43)
Os-Ir-Ru-Korn-10	0.106877(26)
Os-Ir-Ru-Korn-11	0.123442(14)

Aus Tabelle 3.5.2 ist ersichtlich, dass die Körner 1 bis 10 die Isotopie des MK3, der künstlich erzeugten Ir-Ru-Os-Legierung (Abschnitt 3.4.2), zeigen bzw. dass es sich um die Einschlüsse handelt, die bei dem ersten Schmelzversuch erzeugt worden sind (Abschnitt 3.4.2.). Bei Korn 11 handelt es sich nach Vergleich mit den Os-Isotopie-Daten der Mineralienproben (Os-Ir-Ru-Legierung) aus Tabelle 3.5.1. um die Mineralienprobe aus Kolumbien, die in der zweiten Schmelzprobe eingearbeitet wurde. Da weder die Körner 1 bis 10 eine Erhöhung ihres Osmiumverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ erfuhren und auch das Korn 11 keine Erniedrigung seines Osmiumverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ erfuhr, ist davon auszugehen, dass bis zu einer Temperatur von 1300 °C im geschmolzenen Flüssiggold die PGM nicht aufgeschmolzen bzw. kein Stoffaustausch zwischen den unterschiedlichen Osmiumisotopenverhältnissen stattgefunden hat. Es ist davon auszugehen, dass bei dem Schmelzen des antiken Goldes keine Mischung der Os-Isotopie der PGM-Einschlüsse aus unterschiedlichen Quellen zu neuen Os-Isotopien stattfand. Damit ist eine wichtige Bedingung gegeben, um eine Lokalisierung der Gold- bzw. PGM-Quellen über die Os-Isotopie zu ermöglichen.

3.5.2 Osmiumisotopenmessung von Mineralproben

In diesem Abschnitt werden PGM-Mineralproben als mögliche Vergleichsproben für die Herkunftsbestimmung des Goldes auf ihr Osmiumverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ untersucht. Mit den für die Mineralproben erhaltenen Ergebnissen soll getestet werden, ob die regionale Zuordnung der Goldobjekte bzw. -quellen überhaupt möglich ist.

Die meisten Mineralproben wurden von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe zur Verfügung gestellt. Des Weiteren wurden Mineralproben von Dr. SABINE KLEIN (Universität Frankfurt) und Prof. ANDREAS HAUPTMANN (Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsstelle Archäologie und Materialwissenschaften), Prof. Dr. SCHLÜTER (Mineralogisches Museum) und Dipl.-Geo. UDO SCHEER (Ruhr Museum) für die Os-Isotopenmessung bereitgestellt. Da bei vielen Mineralen (meistens vorliegend als Schlicke) nicht genau bekannt war, welche der PGM sie enthalten bzw. bei welchen der Körner es sich um PGM-Körner handelt, wurden für solche Proben im Vorfeld Messungen bzw. Mappings mittels μ -RFA (Eagle μ -Probe II, Firma EDAX) durchgeführt. Aufgrund der großen Menge an Mess- und Bilddaten, die dabei produziert wurde, werden nur einige Beispiele in dieser Arbeit vorgestellt (Abb. 3.5.1 und Abb. 3.5.2). Da es sich bei den PGM-Einschlüssen im Gold, die auf die Osmiumisotopie untersucht werden sollen, sich um Os-Ir-(Ru)-Einschlüsse handelt, wurde auch nach solchen Mineralen (natürliche Legierungen) gesucht. Ein Großteil der Minerale enthielt keine Os-Ir-(Ru)-haltigen Mineralien und dementsprechend wurden sie bei den Isotopenmessungen nicht mit berücksichtigt und sind somit in dieser Arbeit nicht mit aufgeführt. Die Proben, die Os-Ir-(Ru)-Körner bzw. Einschlüsse enthielten, sind in Tabelle 3.5.5 aufgeführt.

Bei den meisten Proben, die nicht verwendet worden sind, bestanden die PGM-Körner sehr oft aus Ferroplatin. Ferroplatin wurde auch öfters bei Proben aus Os-Ir-(Ru)-Körnern gefunden (siehe Abb. 3.5.2).

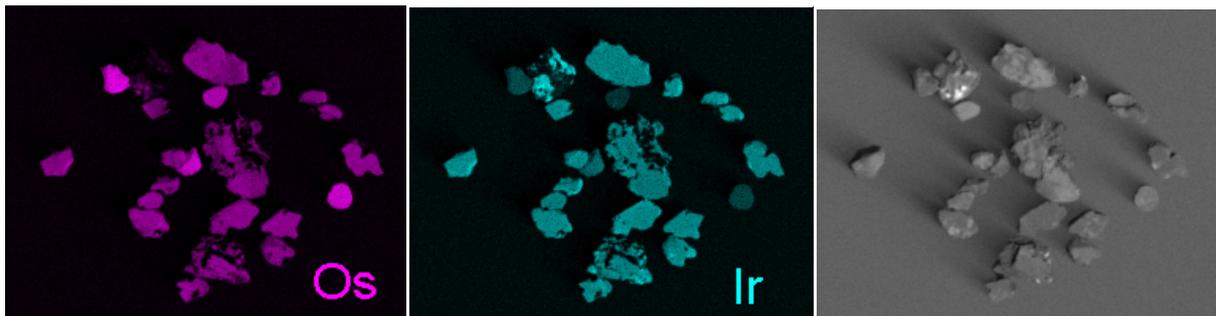


Abb. 3.5.1: μ -RFA-Mappings der Elemente Os und Ir für die BGR Probe 4703 (Flüsse Aikora und Gira in Papua-Neuguinea), bei denen es sich um PGM-Seife handeln soll. Die untersuchte Fläche betrug 8.86 mm x 7.42 mm. Es wurde ein 256 x 200 Messpunktraster aufgenommen. Die Messpunktüberlappung betrug etwa $\frac{1}{2}$ Strahldurchmesser. Die Messungen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom um 175 μ A. Die Dwell-Time betrug 600 msec. Es wurde ein Kontrastbild zum Vergleich der Lage der Proben mit aufgeführt.

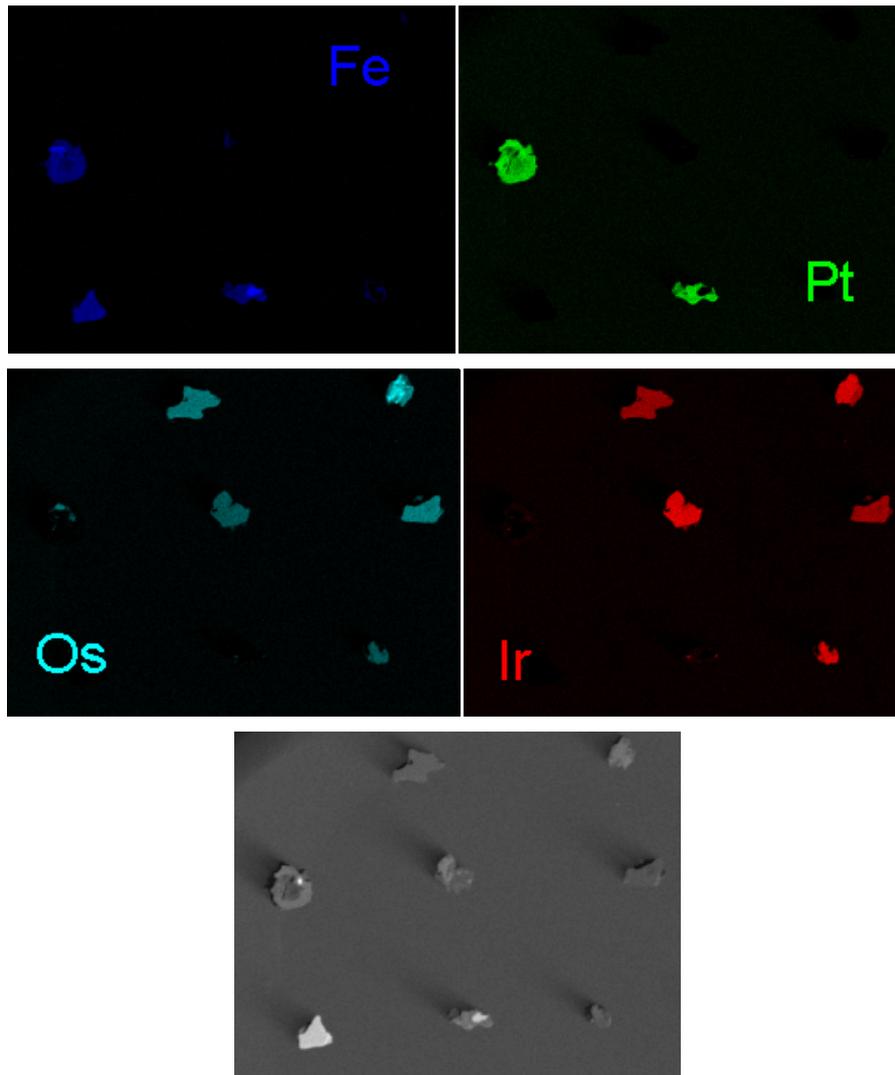


Abb. 3.5.2: μ -RFA-Mappings der Elemente Os, Ir, Pt und Fe für die BGR Probe 8356a (Ural), bei der es sich um PGM handeln soll. Die untersuchte Fläche betrug 12.06 mm x 10.05 mm. Es wurde ein 256 x 200 Messpunktraster aufgenommen. Die Messpunkte lagen bei diesem Raster ohne Messpunktüberlappung direkt nebeneinander. Die Messungen erfolgten bei einer Anregungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom um 185 μ A. Die Dwell-Time betrug 500 msec. Es wurde ein Kontrastbild zum Vergleich der Lage der Proben mit aufgeführt.

Die Herkunft der mineralogischen Proben und der Fundort der Goldartefakte von Ur werden in Abbildung 3.5.3 in einer Weltkarte aufgezeigt. Bei einigen Mineralproben war eine exakte Lokalisierung nicht möglich, da nur das Herkunftsland angegeben war.



Abb. 3.5.3: Lage der Herkunft der Mineralien und der Goldartefakte von Ur in einer Weltkarte; rot markiert sind die Mineralienfundorte und grün markiert ist der Fundort der Goldartefakte (modifiziert nach WELTKARTE.COM 2014)

Die Messungen wurden an 4-8 Körnern pro Mineralienprobe durchgeführt, jedes Korn wurde einmal gemessen. An einigen ausgewählten Körnern wurden Mehrfachmessungen durchgeführt, diese Körner wurden in Abbildung 3.5.4 rot umkreist. In Tabelle 3.5.3 sind die Ergebnisse für einige Mehrfachmessungen von ausgewählten Körnern dargestellt. Die Isotopenmessungen erfolgten mit einer Ablationsfrequenz von 2-4 Hertz und es wurde mit einem kleinen Laserspot geschossen (5-56 μm ; abgeschätzt). Die Messwerte aller Proben werden in Tabelle 3.5.4 aufgeführt (mit einer erweiterten Unsicherheit als u (2 SE) angegeben).

Tabelle 3.5.3: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für die mehrmaligen Messungen an ausgewählten Körnern. Die Korrektur des Mass bias erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003)

	8356b Ural (Russland) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 3383 Kars (Türkei)	2272 Ural (Russland) $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.12075(3)	0.12605(2)	0.12036(2)
Messung-02	0.12074(1)	0.12603(2)	0.12036(3)
Messung-03	0.12072(1)	0.12603(1)	0.12035 (3)
Messung-04	-	0.12602(2)	-
Messung-05	-	0.12604(2)	-

Die mehrmalige Messung eines der Körner der Probe 8356 zeigte nahezu identische Werte (Maximalabweichung: 0.00003 bzw. 0.02 %). Dies wurde auch für die mehrmalige Messung eines Kornes der Probe 3383 (Maximalabweichung: 0.00003 bzw. 0.02 %) und für das Korn von der Probe 2272 (Maximalabweichung: 0.00001 bzw. 0.008 %) gefunden. Dies zeigt eindeutig, dass innerhalb eines Kornes die gleiche Os-Isotopie vorliegt, und dass demnach jedes einzelnes Korn keine Kondensation von mehreren unterschiedlichen Körnern ist. In Abbildung 3.5.4 und in Abbildung 3.5.11 sind auch noch für die Ergebnisse die mehrmaligen Messungen anderer Ir-Os-Ru-Körner dargestellt, welche diese Annahme bestätigen.

Tabelle 3.5.4: Ergebnisse der untersuchten Mineralien aufgelistet mit den Werten für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ und den ermittelten T_{RD} ; Die Korrektur des *Mass bias* erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003); Mehrfachmessungen des gleichen Kornes wurden farblich unterlegt.

BGR-Bezeichnung oder andere Bezeichnung	Bezeichnung der untersuchten Os-Ir-Ru-Körner	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	T_{RD} Millionen Jahre
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-1	0.11251(30)	2127(160)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-2	0.10827(11)	2734(117)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-3	0.106479(94)	2989(117)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-4	0.106101(63)	3043(109)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-5	0.10556(11)	3120(144)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-6	0.106085(83)	3045(115)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-7	0.108343(54)	2724(100)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-8	0.105497(18)	3129(98)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-9	0.105396(19)	3143(99)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-10	0.10598(12)	3061(125)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806b (BGR)	8806b (BGR): Korn-11	0.108127(86)	2755(110)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806 b (BGR)	8806b (BGR): Korn-12-Messung-1	0.10805(25)	2765(158)
President Brand Mine, Witwatersrand (Südafrika), 8806 b (BGR)	8806b (BGR): Korn-12-Messung-2	0.10798(33)	2776(181)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-1-Messung-1	0.120359(24)	984(57)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-1-Messung-2	0.120356(27)	984(58)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-1-Messung-3	0.120354(28)	985(58)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-2	0.123482(22)	523(47)

Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-3-Messung-1	0.128732(83)	n.b.
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-3-Messung-2	0.128589(50)	n.b.
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-4	0.119875(6)	1055(53)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-5	0.123996(8)	447(41)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-7-Messung-1	0.122208(10)	712(47)
Nawngpusang, (Burma), 2272 (BGR)	2272 (BGR): Korn-7-Messung-2	0.122147(16)	720(49)
Ortokale Dera, Van, (Türkei), 3366 (BGR)	3366 (BGR): Korn-6	0.126760(23)	36(37)
Ortokale Dera, Van, (Türkei), 3366 (BGR)	3366 (BGR): Korn-4	0.125251(17)	261(40)
Ortokale Dera, Van, (Türkei), 3366 (BGR)	3366 (BGR): Korn-2	0.124521(28)	369(46)
Ortokale Dera, Van, (Türkei), 3366 (BGR)	3366 (BGR): Korn-1	0.125743(16)	187(39)
Philippinen, PGM-Konzentrat, 7443 (BGR)	7443 (BGR): Korn-1	0.125525(11)	220(38)
Philippinen, PGM-Konzentrat, 7443 (BGR)	7443 (BGR): Korn-3	0.125728(10)	190(37)
Philippinen, PGM-Konzentrat, 7443 (BGR)	7443 (BGR): Korn-2	0.125294(15)	254(39)
Kolumbien (Prof. Hauptmann)	Kolumbien: Korn-1	0.123457(6)	527(42)
Kolumbien (Prof. Hauptmann)	Kolumbien: Korn-2	0.121647(5)	794(47)
Kolumbien (Prof. Hauptmann)	Kolumbien: Korn-3	0.125009(7)	297(38)
Kolumbien (Prof. Hauptmann)	Kolumbien: Korn-4	0.125953(8)	156(35)
Kolumbien (Prof. Hauptmann)	Kolumbien: Korn-5	0.123688(99)	493(69)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356a (BGR)	8356a (BGR): Korn-01	0.118494(10)	1257(58)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356a (BGR)	8356a (BGR): Korn-02	0.121495(13)	817(50)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356a (BGR)	8356a (BGR): Korn-05	0.122334(7)	693(46)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356a (BGR)	8356a (BGR): Korn-04	0.121870(14)	761(49)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356a (BGR)	8356a (BGR): Korn-08	0.120471(12)	967(53)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-10	0.122470(182)*	673(97)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-9-Messung-1	0.120748(27)	927(57)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-9-Messung-2	0.120739(8)	928(51)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-9-Messung-3	0.120723(9)	930(51)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-12	0.121754(10)	779(48)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-11	0.122498(16)	669(48)
Nizhnii Tagil, Ural (Russland), 8356b (BGR)	8356b (BGR): Korn-13	0.121431(12)	826(50)
Ortakale, Kars (Türkei), Goldpartikel u. Platinminerale, 3383 (BGR)	3383 (BGR): Korn-01-Messung-01	0.126045(19)	142(38)
Ortakale, Kars (Türkei), Goldpartikel u. Platinminerale, 3383 (BGR)	3383 (BGR): Korn-01-Messung-02	0.126031(15)	145(37)
Ortakale, Kars (Türkei), Goldpartikel u. Platinminerale, 3383 (BGR)	3383 (BGR): Korn-01-Messung-03	0.126032(12)	144(36)

Ortakale, Kars (Türkei), Goldpartikel u. Platinminerale, 3383 (BGR)	3383 (BGR): Korn-01-Messung-04	0.126025(15)	145(37)
Ortakale, Kars (Türkei), Goldpartikel u. Platinminerale, 3383 (BGR)	3383 (BGR): Korn-01-Messung-05	0.126044(18)	143(38)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-1	0.122268(12)	703(48)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-2	0.122846(9)	617(45)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-6	0.122854(10)	616(45)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-3	0.126798(10)	30(33)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-4	0.125818(10)	176(36)
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	5763 (BGR): Korn-8	0.125565(11)	214(37)
Papua-Neuguinea, Platinseifen, 4703 (BGR)	4703 (BGR): Korn-1-Messung-01	0.125233(37)	263(46)
Papua-Neuguinea, Platinseifen, 4703 (BGR)	4703 (BGR): Korn-1-Messung-02	0.125169(13)	273(39)
Papua-Neuguinea, Platinseifen, 4703 (BGR)	4703 (BGR): Korn-02	0.126894(10)	16(33)
Papua-Neuguinea, Platinseifen, 4703 (BGR)	4703 (BGR): Korn-05	0.125158(17)	275(40)
Papua-Neuguinea, Platinseifen, 4703 (BGR)	4703 (BGR): Korn-06	0.124921(15)	310(41)
Sysert Distrikt, Nelva-Fluss (mittlerer Ural)	Ural (Ruhr Museum): Korn-01	0.122375(40)	687(56)
Sysert Distrikt, Nelva-Fluss (mittlerer Ural)	Ural (Ruhr Museum): Korn-02	0.123840(13)	470(43)
Sysert Distrikt, Nelva-Fluss (mittlerer Ural)	Ural (Ruhr Museum): Korn-03	0.122778(44)	627(55)
Sysert Distrikt, Nelva-Fluss (mittlerer Ural)	Ural (Ruhr Museum): Korn-04	0.122063(27)	733(53)
Sysert Distrikt, Nelva-Fluss (mittlerer Ural)	Ural (Ruhr Museum): Korn-05	0.123020(29)	592(50)
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au-Sammelproben	Staubing (Prof. Dill/BGR): Korn-1	0.124753(19)	335(42)
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au-Sammelproben	Staubing (Prof. Dill/BGR): Korn-2	0.122539(17)	663(48)
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au-Sammelproben	Staubing (Prof. Dill/BGR): Korn-3	0.122187(15)	715(49)
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au-Sammelproben	Staubing (Prof. Dill/BGR): Korn-4	0.122421(10)	680(46)
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au-Sammelproben	Staubing (Prof. Dill/BGR): Korn-5	0.124696(18)	343(42)
Finnisches Lappland, von Sotajoki Fluss, Isoferroplatinkörner + Os-haltige Eischlüssen (Laurit)	PGM1 (Kojonen/BGR): Korn-1-Einschlüsse-1	0.115447(5)	1701(66)
Finnisches Lappland, vom Sotajoki Fluss, FePr-Körner + Os-haltige Eischlüssen (Laurit)	PGM2 (Kojonen/BGR): Korn-7-Einschlüsse-1	0.114486(12)	1841(70)

Finnisches Lappland, von Sotajoki Fluss, FePr-Körner + Os-haltige Eischlüssen (Laurit)	PGM2 (Kojonen/BGR): Korn-16-Einschlüsse-1	0.112899(12)	2070(75)
Finnisches Lappland, vom Sotajoki Fluss, FePr-Körner + Os-haltige Eischlüssen (Laurit)	PGM2 (Kojonen/BGR): Korn-16-Einschlüsse-2	0.112888(9)	2072(74)

*Anmerkung: Dies war das einzige PGM-Korn, das mit einem Raster statt einer Punktmessung gemessen worden ist.

An realen Mineralienproben konnte gezeigt werden, dass Os-Isotopiewerte für PGM-Lagerstätten mit fs-LA-ICP-MC/MS sehr gut und mit einer hohen Präzision gemessen werden können. Die beste Präzision, die bei der Messung erzielt wurde, lag bei einem $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 0.000005 (bzw. 0.004 %). Bei einigen Messungen waren die Präzisionen bedeutend schlechter und lagen bei einem $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis bis zu 0.0003 (bzw. 0.267 %). Dies war der Fall, wenn die Körner sehr klein und/oder der Osmiumgehalt niedrig war, da dadurch weniger Intensitäten an den Faradaycups erzielt wurden.

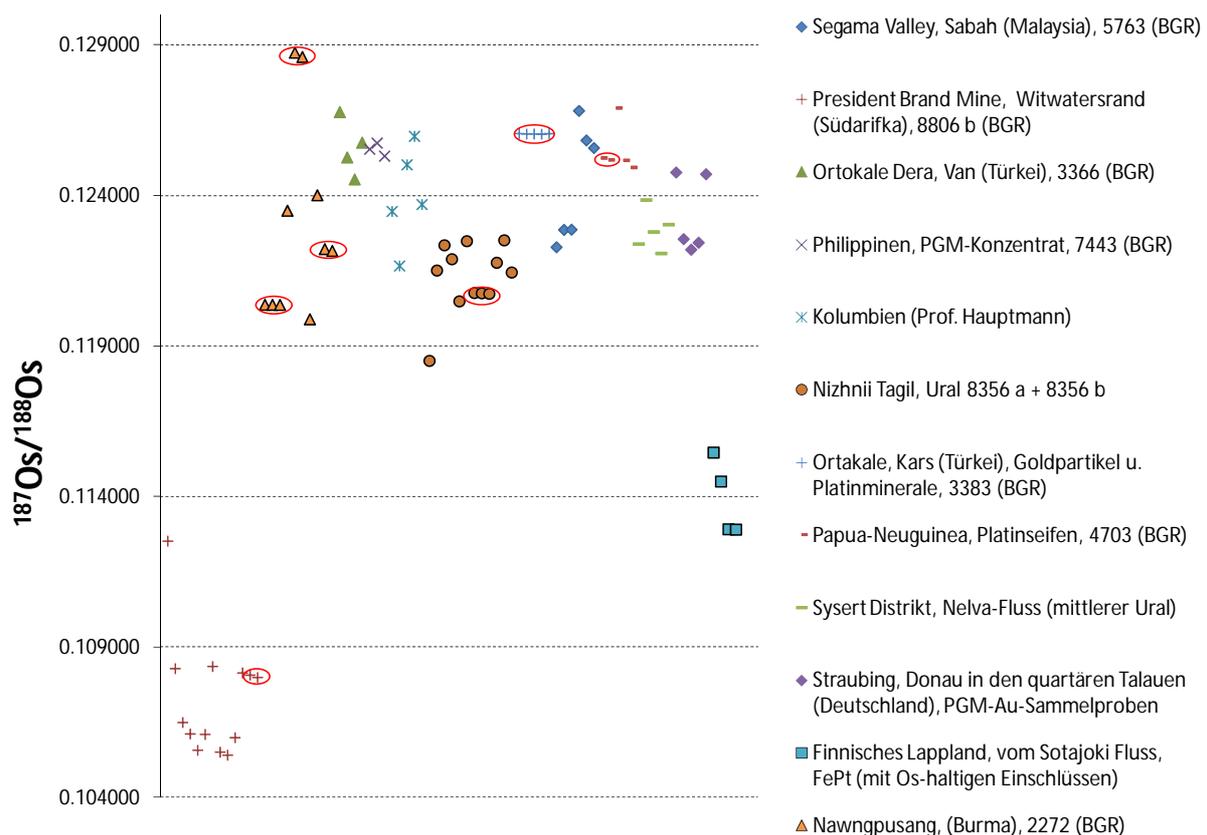


Abb.: 3.5.4: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Mineralien; die rot umkreisten Werte kennzeichnen Mehrfachmessungen an einem Korn.

Anhand der in Abbildung 3.5.4 zusammengestellten Werte ist es möglich, einzelne Lagerstätten anhand ihrer $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse zu unterscheiden (z.B. President Brand Mine, Südafrika und Finnisches Lappland vom Sotajoki Fluss). Viele Lagerstätten besitzen aber fast identische Isotopiewerte oder überschneiden sich in ihrer Os-Isotopie. Da aus dem türkischen Ortakale (Kars) nur ein einziges Korn untersucht werden konnte (es war nur eins vorhanden), ist die Aussage über die Isotopie dieser Quelle stark eingeschränkt. Bei den Mineralien mit ähnlicher Os-Isotopie lassen sich jedoch zwei Gruppen von Mineralienquellen unterscheiden. Die eine Gruppe umfasst die Proben aus Ortakale (Türkei, 3366 BGR), Papua-Neuguinea (4703 BGR) und den Philippinen (7443 BGR) ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12452 – 0.12689), die andere Gruppe enthält die Proben aus Ural ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.11849 – 0.12384). Alle anderen Mineralien aus der Gruppe der Mineralien mit ähnlicher Os-Isotopie überschneiden sich mit beiden Untergruppen (Malaysia-5763 BGR, Kolumbien, Nawngpusang-Burma-2272 BGR, Straubing). Anzumerken ist, dass sich Mineralien aus beiden Gruppen in ihrer Isotopie überschneiden. Dies legt die Vermutung nahe, dass mithilfe der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis-Bestimmung von PGM eine Herkunftsbestimmung des Rohgolds wohl nicht möglich ist, da sich die meisten PGM-Quellen (wie aus Abbildung 3.5.4 und Tabelle 3.5.4 ersichtlich ist) in ihrer Isotopie überschneiden. Aussagen zur Quelle lassen sich nur dann treffen, wenn die Einschlüsse in Goldobjekten eine ältere Isotopie (wie bei der President Brand Mine, Südafrika oder dem Finnischen Lappland) besitzen. In diesem Fall könnten Quellen mit junger Os-Signatur für die Herkunft ausgeschlossen werden. Die Messungen zeigen aber, dass die fs-ICP-MCMS sehr gut geeignet ist, um die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie in natürlichen Os-Ir-Ru-Legierungen aus Placern zu bestimmen, wie dies HIRATA 1998 mit einem ns-ICP-MCMS-System bereits gezeigt hat. Die Messung der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie in natürlichen Os-Ir-Ru-Legierungen aus Placern kann dazu dienen, dass Alter über den T_{RD} der Mineralien (PGM-Körner) abzuschätzen. Des Weiteren besaßen alle PGM-Körner eine magmatische (Erdmantel) Signatur der Os-Isotopie. Dies war auch für PGM-Körner so zu erwarten. Der Grund hierfür ist, dass natürliche Os-Ir-Ru-Legierungen, die als gediegene Minerale gefunden werden, eigentlich eine Os-Isotopie besitzen, die weitgehend eingefroren ist. Da sie sehr stark an Rhenium verarmt sind, weisen sie das Isotopenverhältnis bereits bei ihrer Bildung aus Magma durch Mineralisationsprozesse auf. Sie besitzen dadurch ein $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis, das dem des historischen Erdmantels entspricht, als das Magma sich von ihm getrennt hat und Mineralisationsprozesse in Os-Ir-Ru-Legierungen stattfanden (HIRATA 1998). In den Abbildungen 3.5.5 und 3.5.6 sind zwei mögliche Geraden für die Erdmantel-Evolution bzw. Chondrite-Evolution (siehe Erklärung in der Einleitung des Kapitels 3.5) eingezeichnet. Für die

Diagramme in den Abbildungen 3.5.5 und 3.5.6 wurde die Entwicklungskurve des Os-Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels vor 4.558 Milliarden Jahren im Vergleich zum heutigen Verhältnis aufgezeigt (GUIYONG 2012). In den Diagrammen wurden unterschiedliche Werte für die heutige Os-Isotopie des Mantels verwendet. Der eine Wert beträgt nach SHIREY&WALKER 1998 heutzutage für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis des Erdmantels 0.12700, der andere Wert nach MEISEL 2001 wird mit 0.1296(8) angegeben. Dadurch sind in den Abbildungen zwei mögliche Entwicklungsgeraden für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis abhängig vom Alter eingezeichnet. Aus diesen Abbildungen lässt sich erkennen, wie sich durch Evolution des Erdmantels das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der Zeit geändert hat und zu welcher Zeit (gestrichelte horizontale Linien) sich die PGM-Körner möglicherweise gebildet haben, da ihre Os-Isotopie zu dieser Zeit eingefroren wurde.

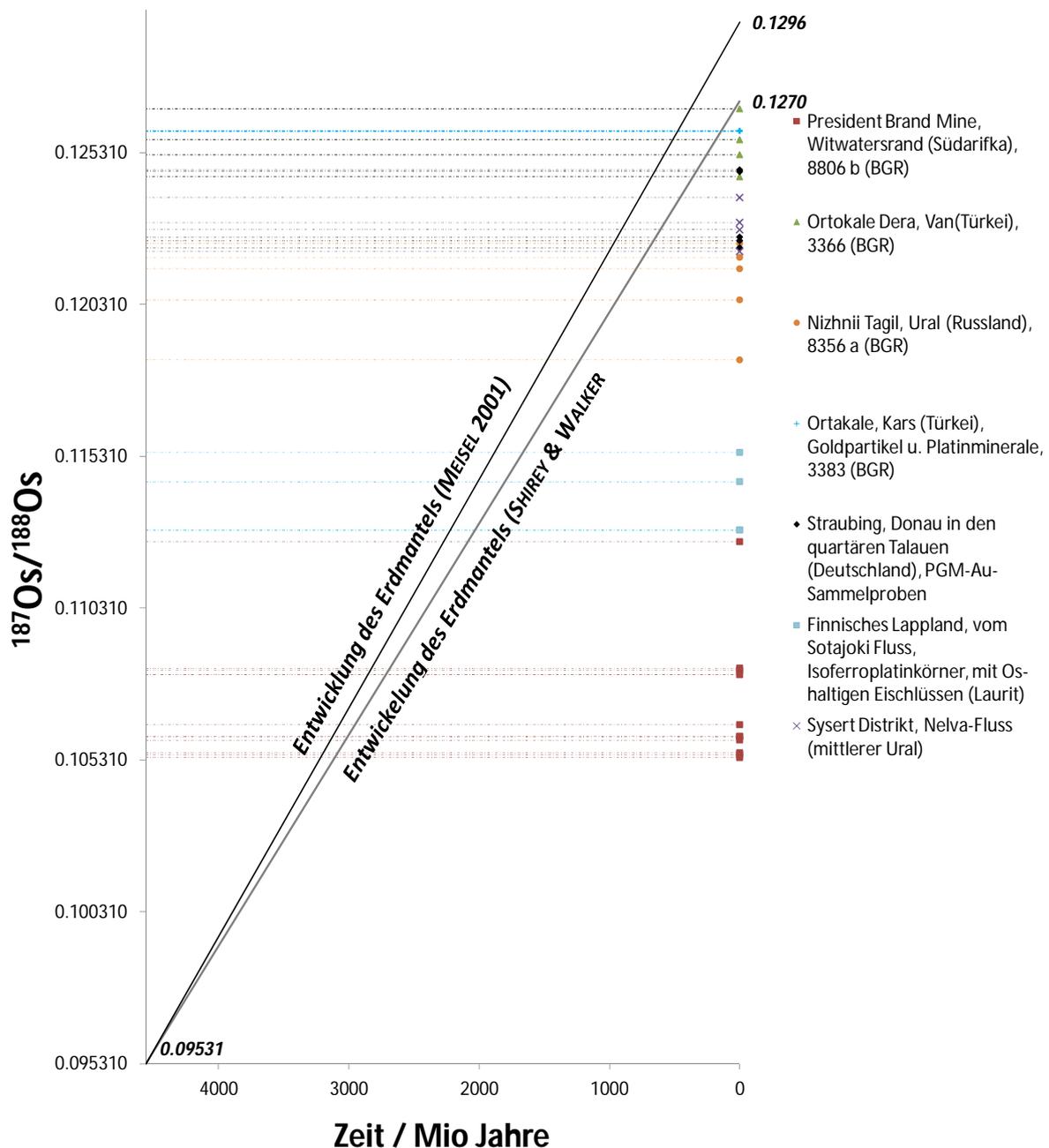


Abb. 3.5.5: Abhängigkeit des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von der Entwicklung des Erdmantels mit der Zeit. Der Anfangswert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels (bzw. Gesamterde sowie Chondrite) vor 4558 Millionen Jahren wurde mit 0.09531 angenommen (SHIREY & WALKER 1998). Für die heutige Os-Isotopie des Mantels wurde nach SHIREY & WALKER 1998 für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ein Wert von 0.12700 und nach MEISEL 2001 ein Wert von 0.1296(8) angenommen. Daraus resultieren zwei mögliche Entwicklungskurven bzw. -geraden für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels in Abhängigkeit vom Alter; – Die gemessenen Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Mineralproben aus Europa, Anatolien, Ural und Afrika.

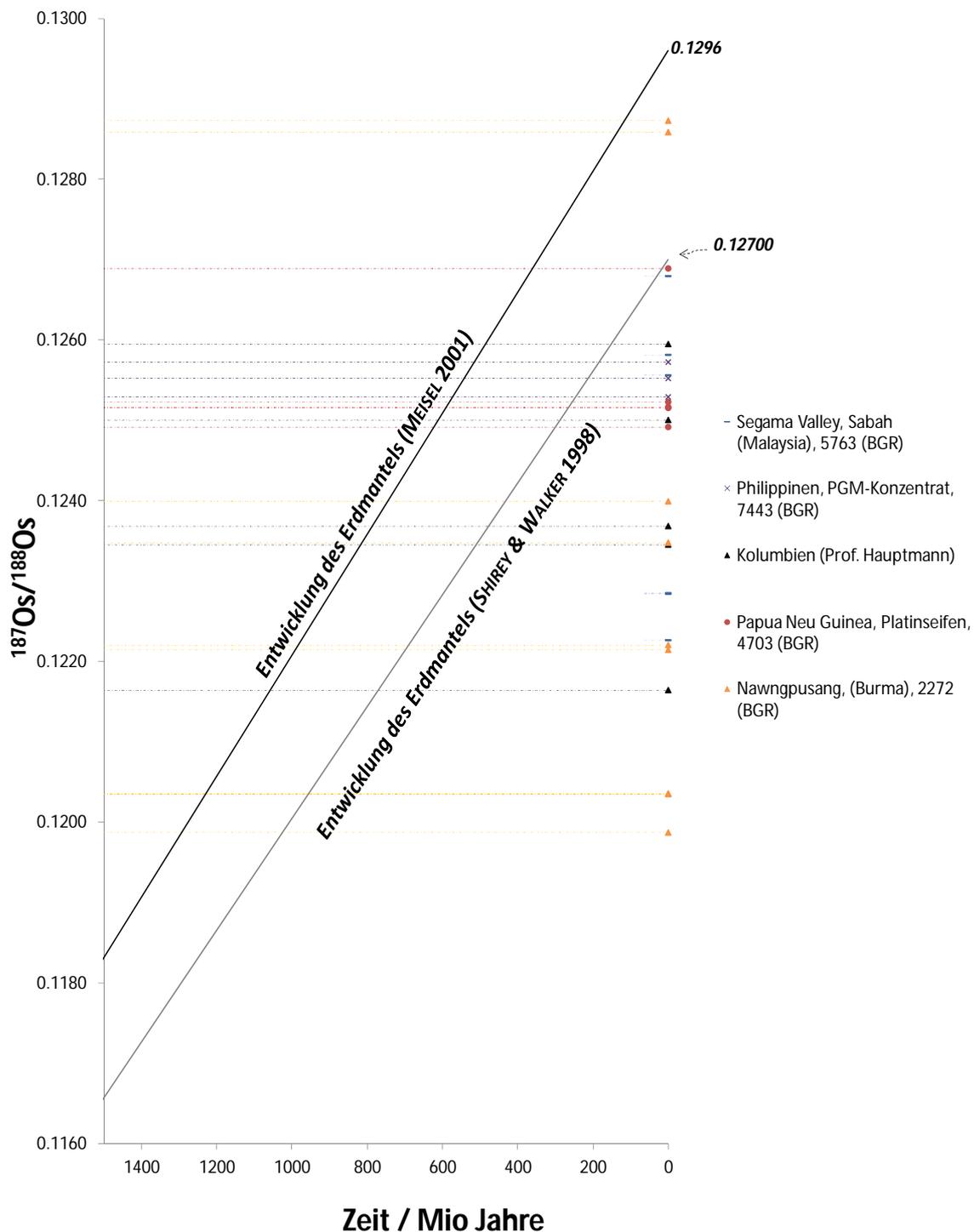


Abb. 3.5.6: Abhängigkeit des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von der Entwicklung des Erdmantels mit der Zeit. Der Anfangswert für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels (bzw. Gesamterde sowie Chondrite) vor 4558 Millionen Jahren wurde mit 0.09531 angenommen (SHIREY & WALKER 1998). Für die heutige Os-Isotopie des Mantels wurde nach SHIREY & WALKER 1998 für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ein Wert von 0.12700 und nach MEISEL 2001 ein Wert von 0.1296(8) angenommen. Daraus resultieren zwei mögliche Entwicklungskurven bzw. -geraden für das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels in Abhängigkeit vom Alter; – Die gemessenen Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Mineralproben aus Südostasien und Südamerika.

In Tabelle 3.5.5 werden für ausgewählte Proben dieser Arbeit die berechneten T_{RD} mit Altern aus der Literatur verglichen.

Tabelle 3.5.5: Vergleich der berechneten Alter der Mineralien und Literaturquellen

Proben-Bezeichnung	Berechnetes Alter der Probe (T_{RD}) Millionen Jahre	Vergleichsalter aus der Literaturquelle Millionen Jahre	Literaturquelle
President Brand Mine, Witwatersrand	2127, 2734, 2989, 3043 3120, 3045, 2724, 3129 3143, 3061, 2755	2700-3200	HART 1989
Segama Valley, Sabah (Malaysia), 5763 (BGR)	703, 617, 616, 30, 176, 214	210	MILSON, 2001
Sysert Distrikt, Nelva- Fluss (mittlerer Ural)	687, 470, 627, 733, 592	229.1-247.5	HETZEL 2002
Straubing, Donau in den quartären Talauen (Deutschland), PGM-Au- Sammelproben	335, 663, 715, 680, 343	343, 510, 874	PROPACH 1998

Die berechneten Alter der President Brand Mine (Witwatersrand) stimmen gut mit den Werten aus der Veröffentlichung von HART 1998 überein. Die berechneten Alter der Proben aus Sabah und dem Nelva-Fluss stimmen jedoch überhaupt nicht mit den Literaturangaben überein. Dies liegt vermutlich daran, dass die Fundorte im Fluss bzw. Flussgebiet lagen, zu dem die Proben von einem anderen Standort hingespült worden sein könnten. Die Alter in den Literaturangaben entsprechen dem Fundort, was aber bei den Seifen nicht der Herkunftsort der PGM sein muss. Bei dem Seifenmaterial aus Straubing (Donau) wurde in der Veröffentlichung von DILL 2007 spekuliert, dass die PGM möglicherweise aus Liefergestein des Hohen Bogens aus dem Bayerisch-Böhmischen Wald stammen. Die Vergleichsalter vom Hohen Bogen wurden aus der Veröffentlichung von PROPACH 1998 entnommen. In dieser sind drei Hauptmagmabildungsphasen angegeben. Die jüngste Phase war vor etwa 343 Millionen Jahren und stimmt recht gut mit einigen der errechneten T_{RD} der Proben überein, wobei ein anderer Teil der errechneten T_{RD} nicht mit den Daten aus der Literatur übereinstimmen. Es könnte sein, dass die PGM aus einer anderen Region stammen. Dazu muss aber festgehalten werden, dass T_{Model} und T_{RD} über die Os-Isotopie einen Modellwert darstellen. Es hängt stark davon ab, welcher Ausgangswert für die heutige Isotopie des Erdmantels (in unserem Fall der von SHIREY&WALKER 1998) verwendet wird. Außerdem sind die Daten der Berechnung mit einem hohen Fehler des berechneten Alters behaftet.

3.5.3 Bestimmung der Os-Isotopie an Goldobjekten aus Ur

Alle in dieser Arbeit untersuchten Goldartefakte von Ur stammen aus einem Königsgrab und werden der Epoche der Frühbronzezeit zugeordnet. Die Probenbezeichnung und die Art des Goldartefakts sind in Tabelle 3.5.6 aufgeführt. Die genaue Untersuchung des Goldes und die Lokalisierung der PGM-Einschlüsse in den Goldstücken wurde von Herrn JANSEN aus der Arbeitsgruppe Prof. HAUPTMANN (Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsstelle Archäologie und Materialwissenschaften) durchgeführt. In dieser Arbeit wurde nur die Messung der Os-Isotopie durchgeführt und beurteilt.

Tabelle 3.5.6: Beschreibung und Probenbezeichnungen der Goldproben aus den Königsgräbern von Ur

Probennummer	Art des Goldartefakts
4956-12, 4957-12, 4959-12	Kranz
4963-12	Schmuck
4964-12, 4965-12, 4970-12, 4972-12, 4974-12	Haarband
4976-12, 4977-12, 4981-12, 4982-12, 4985-12, 4987-12	Haarband
4990-12, 4991-12, 4992-12, 4995-12, 4996-12	Haarband
4999-12, 5004-12, 5006-12	Perlen
5007-12, 5011-12	Diadem

Die Isotopenmessungen erfolgten mit einer Ablationsfrequenz von 4 Hertz und es wurde mit einem Laserspot von 5-15 µm (abgeschätzte Werte) gearbeitet. Die Messwerte sind in Tabelle 3.5.7 aufgeführt (mit einer erweiterten Unsicherheit als u ($2 \cdot SE$) angegeben).

Tabelle 3.5.7: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für die Goldproben von Ur und ermittelte T_{RD} -Werte; Die Korrektur des *Mass bias* erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003); Mehrfachmessungen des gleichen Kornes wurden farblich unterlegt.

Bezeichnung der Proben und Os-Ir-Ru-Körner	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	TRD Millionen Jahre
4982-12-Korn-1	0.130632(24)	n.b.
4982-12-Korn-2	0.124219(18)	414(44)
4982-12-Korn-3	0.127520(11)	n.b.
4982-12-Korn-4	0.119590(11)	1097(55)
4982-12-Korn-5	0.139493(10)	n.b.
4982-12-Korn-6	0.125334(16)	248(40)
4990-12-Korn-1-Messung-1	0.131798(16)	n.b.
4990-12-Korn-1-Messung-2	0.131762(14)	n.b.
4990-12-Korn-1-Messung-3	0.131814(14)	n.b.
4990-12-Korn-2-Messung-1	0.152326(9)	n.b.
4990-12-Korn-2-Messung-2	0.152308(8)	n.b.

4991-12-Korn-1	0.123775(14)	480(44)
4991-12-Korn-2-Messung-1	0.126474(14)	79(36)
4991-12-Korn-2-Messung-2	0.126439(15)	84(36)
4991-12-Korn-3	0.126466(17)	80(36)
4974-12-Korn-1-Messung-1	0.123092(10)	581(44)
4974-12-Korn-1-Messung-2	0.123091(10)	581(44)
4974-12-Korn-2	0.123125(25)	576(49)
4974-12-Korn-3	0.123079(9)	583(44)
4974-12-Korn-4	0.123070(11)	584(45)
4992-12-Korn-1-Messung-1	0.117682(11)	1376(61)
4992-12-Korn-1-Messung-2	0.117700(9)	1373(60)
4996-12-Korn-1-Messung-1	0.124917(13)	310(40)
4996-12-Korn-1-Messung-2	0.124941(14)	307(40)
4996-12-Korn-2-Messung-1	0.124936(15)	307(40)
4996-12-Korn-2-Messung-2	0.124936(16)	307(41)
4996-12-Korn-1	0.123736(10)	486(43)
5007-12-Korn-1	0.136476(18)	n.b.
4957-12-Korn-1	0.134362(10)	n.b.
4959-12-Korn-1	0.124793(19)	329(42)
4964-12-Korn-1-Messung-1	0.127105(18)	n.b.
4964-12-Korn-1-Messung-2	0.127094(20)	n.b.
4964-12-Korn-2	0.140137(33)	n.b.
4964-12-Korn-3	0.128798(44)	n.b.
4965-12-Korn-1-Messung-1	0.132154(15)	n.b.
4965-12-Korn-1-Messung-2	0.132101(15)	n.b.
4965-12-Korn-2	0.138124(13)	n.b.
4970-12-Korn-1	0.125863(13)	170(37)
4970-12-Korn-2	0.126985(17)	2(35)
4970-12-Korn-3	0.125130(14)	279(40)
4976-12-Korn-1	0.124712(15)	341(41)
4976-12-Korn-2	0.124722(14)	339(41)
4981-12-Korn-1	0.159240(18)	n.b.
4981-12-Korn-2	0.121719(41)	784(58)
4981-12-Korn-3	0.159248(15)	n.b.
4981-12-Korn-4	0.124930(18)	308(41)
4981-12-Korn-5	0.128491(48)	n.b.
4981-12-Korn-6	0.121380(10)	834(50)
4981-12-Korn-7	0.120623(19)	945(55)
4977-12-Korn-1	0.119946(16)	1044(56)
4977-12-Korn-2	0.122021(16)	739(49)
4977-12-Korn-3	0.125817(17)	176(38)
4977-12-Korn-4	0.120310(12)	991(54)
4977-12-Korn-5	0.125084(14)	285(40)
4977-12-Korn-6	0.125076(11)	287(39)
4985-12-Korn-1	0.125148(28)	276(44)
4985-12-Korn-2	0.178393(29)	n.b.
4985-12-Korn-3	0.121688(10)	788(49)
4985-12-Korn-4	0.120731(9)	929(51)

4985-12-Korn-5	0.124746(115)	336(71)
4985-12-Korn-6	0.125493(28)	225(43)
4987-12-Korn-1	0.126901(289)	15(116)
4995-12-Korn-1	0.124869(11)	317(39)
4995-12-Korn-2	0.124851(13)	320(40)
4999-12-Korn-1-Messung-1	0.125250(19)	261(41)
4999-12-Korn-1-Messung-2	0.125245(19)	262(41)
5011-12-Korn-1	0.125262(22)	259(42)
5004-12-Korn-1	0.123662(14)	497(44)
5004-12-Korn-2	0.127259(17)	n.b.
5004-12-Korn-3	0.127742(12)	n.b.
5004-12-Korn-4	0.125744(15)	187(38)
5004-12-Korn-5	0.124826(36)	324(47)
5006-12-Korn-2	0.125225(15)	265(40)
5006-12-Korn-1	0.126339(15)	99(36)
5006-12-Korn-3	0.125047(21)	291(42)
5006-12-Korn-4	0.124346(16)	395(42)
5006-12-Korn-5	0.124352(20)	394(44)
5006-12-Korn-6	0.124364(19)	392(43)
4956-12-Korn-1	0.161673(11)	n.b.
4963-12-Korn-1	0.119632(16)	1091(56)
4963-12-Korn-2	0.119639(16)	1089(56)
4972-12-Korn-1	0.123164(31)	570(51)
4972-12-Korn-2	0.124452(15)	379(42)

Die Mehrfachmessungen ausgewählter Os-Ir-Ru-Einschlüsse der Goldproben aus Ur wurden in Abbildung 3.5.7 rot umkreist. In Tabelle 3.5.7 wurden die Mehrfachmessungen dieser Einschlüsse farblich unterlegt.

Werden die erhaltenen Ergebnisse der ermittelten Os-Isotopien der Einschlüsse in den Goldartefakten von Ur mit denen für die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis-Messungen der Mineralien (Tabelle 3.5.4 und Abbildung 3.5.4) aus den vorigen Abschnitten verglichen, fällt auf, dass sich diese mit allen Mineralienquellen im Schwankungsbereich für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis der PGM-Körner überlagern (Tabelle 3.5.7 und Abbildung 3.5.7). Die einzigen Ausnahmen sind die PGM-Körner aus der President Brand Mine (Südafrika) und dem Finnischen Lappland vom Sotajoki Fluss – ihre Isotopie ist deutlich anders als die von Ur. Das ist aber schon ersichtlich, wenn das Alter (T_{RD}) für die Einschlüsse (die eine magmatische Signatur haben), nach SHIREY&WALKER 1998 für den heutigen Erdmantel mit dem $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 0.12700 berechnet wird. Damit ergibt sich für die Ur-Proben ein Alter von 2 Millionen bis 1376 Millionen Jahre. Die beiden Lokaltäten der PGM-Körner (President Brand Mine und Finnisches Lappland) haben ein bedeutend älteres geologisches Alter. Dies bedeutet

auch, dass eine Herkunftsbestimmung des Rohgoldes für die Goldartefakte von Ur über die Os-Isotopie $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ nicht möglich ist. Dies wurde bereits nach der Untersuchung von Os-Ir-Ru-Placern vermutet (Abschnitt 3.5.4). Als einzige sichere Aussage kann aus den Ergebnissen der Messungen der Goldartefakte von Ur geschlussfolgert werden, dass die Goldquellen der President Brand Mine und des Finnischen-Lapplands sicher als Herkunftsort ausgeschlossen werden können. Eine weitere Besonderheit der Ur-Artefakte ist der hohe Anteil an Einschlüssen mit nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur der Os-Isotopie. Dies trifft auch zu, wenn für die Os-Isotopie des Erdmantels der höhere Wert nach MEISEL 2001 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.1296) angenommen wird. Eigentlich wäre eine Erdmantel-Signatur der Os-Isotopie $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für die Os-Ir-Ru-Einschlüsse im Gold von Ur zu erwarten, denn die natürlichen Os-Ir-Ru-Legierungen, die als gediegene Minerale gefunden und verarbeitet wurden, besitzen eine Os-Isotopie, die weitgehend eingefroren ist. Diese hatten sie bereits als sie aus Magma durch Mineralisationsprozesse entstanden sind, da sie sehr stark an Rhenium verarmt sind. Sie besitzen dadurch das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis des historischen Erdmantels als das Magma sich von ihm getrennt hat und Mineralisationsprozesse in den Os-Ir-Ru-Legierungen stattfanden (HIRATA 1998). Dies bedeutet für die Einschlüsse in den Ur-Proben, dass sie durch ein Ereignis mit viel höherer Isotopie der Kruste, in welcher das Rhenium viel stärker angereichert ist im Vergleich zum Osmium, eine Kontamination erfahren haben. Dieses mögliche Ereignis der Krustenentwicklung aus der Os-Isotopie des Mantels ist in Abbildung 3.5.8 schematisch dargestellt. In dieser Abbildung wird aufgezeigt, wie sich die Evolution des Erdmantels bzw. Chondrite-Evolution (siehe Erklärung in der Einleitung des Kapitels 3.5) auf die Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der Zeit ausgewirkt hat und zu welcher Zeit (gestrichelte horizontale Linien) die PGM-Körner bzw. PGM-Einschlüsse gebildet wurden, da ihre Os-Isotopie zu dieser Zeit eingefroren wurde. In dieser Abbildung sind zwei mögliche Geraden für die Evolution des Erdmantels eingezeichnet. Ein Beispiel für ein solches Ereignis könnte z. B. eine subvulkanische Gesteinsbildung gewesen sein. Eine subvulkanische Gesteinsbildung (magmatische Intrusion) liegt vor, wenn magmatische Gänge in Bereiche der Erdkruste eindringen. Hierbei wäre es durchaus möglich, dass Krustenmaterial, das schon ein erhöhtes Verhältnis von $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ im Vergleich zum Erdmantel aufweist, wieder mit eingeschmolzen worden ist. Anschließend ist bei der Erstarrung des Gemisches in einigen Bereichen eine ungewöhnliche Os-Signatur entstanden, woraus sich später Erzlagerstätten für PGE gebildet haben, wobei dann einige der Os-Ir-Ru-Körner eine ungewöhnliche Isotopie behalten. Solch ein Prozess nennt sich Assimilation und tritt häufig bei magmatischen Prozessen an Plattengrenzen auf.

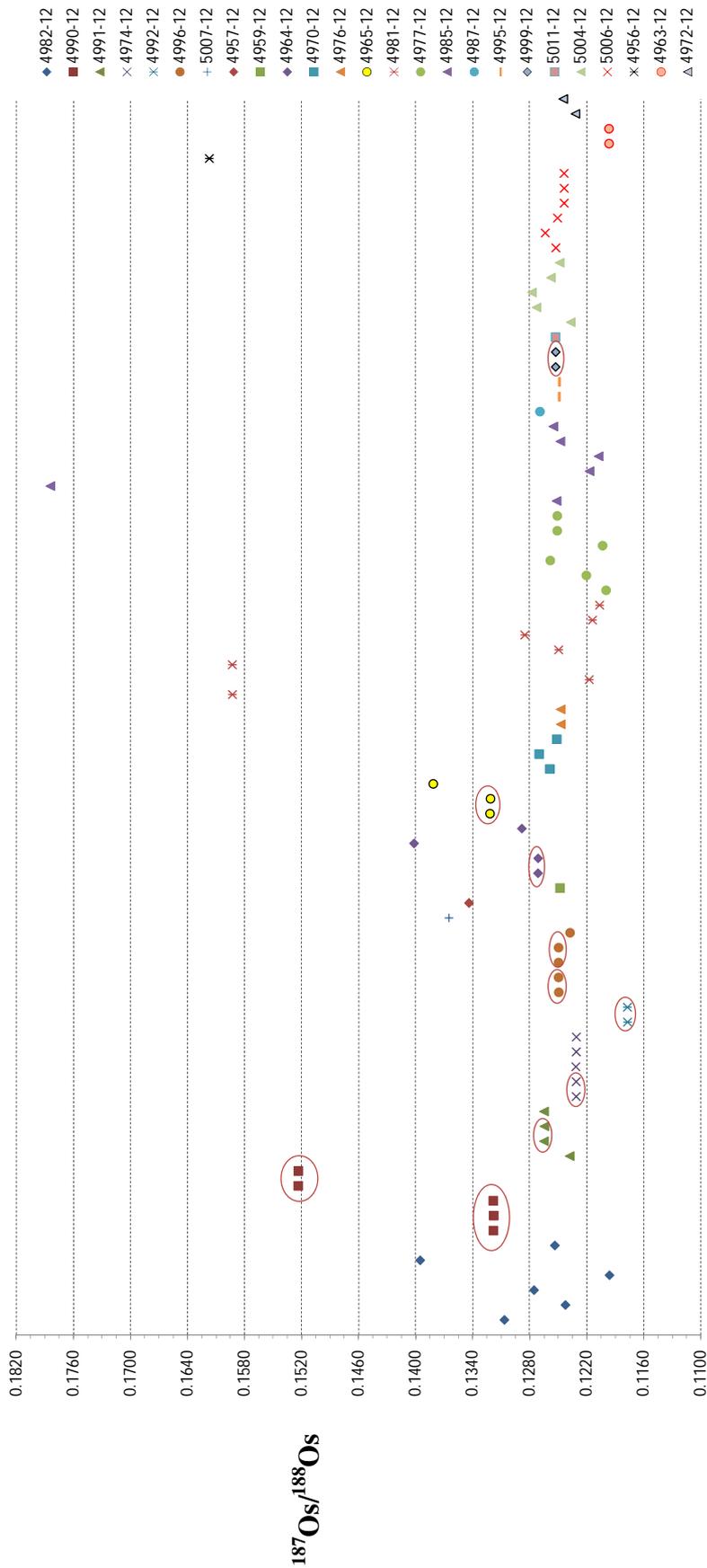


Abb. 3.5.7 Isotopenverhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Goldproben von Ur. Die rot umkreisten Werte sind Mehrfachmessungen ausgewählter Körner. Die Daten belegen eindeutig, dass die Isotopie innerhalb eines Ir-Os-Ru-Korns konstant ist.

Zum Beispiel liegt an/in der südliche Türkei eine Plattengrenze, die regional relativ nahe an Ur liegt, weiteres zur Gebirgsbildungsphase der Türkei folg in einen späteren Abschnitt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass bei einer vulkanischen Gesteinsbildung ein Teil des Krustenmaterials des Randgebiets mit aufgeschmolzen wurde und dadurch ein Bereich entstand, aus dem später durch Verwitterung die Os-Ir-Ru-Körner entstanden, die ein erhöhtes Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ im Vergleich zum Erdmantel aufweisen. Die mechanische Mobilität im Fluss dürfte für die Os-Ir-Ru-Körner mit einer sehr hohen Dichte identisch zum Gold gewesen sein. Daher sind mit größerer Wahrscheinlichkeit das Gold und die PGM-Einschlüsse ursprünglich aus der gleichen Lokalität gekommen. Außerdem könnte es sein, dass ein Teil der PGM-Einschlüsse schon bei der Verwitterung des Gesteins bzw. zu Beginn der mechanischen Mobilität mit dem Gold vereint wurde. Dies bedeutet für die Ur-Proben, dass eventuell doch noch eine regionale Zuordnung der Goldlagerstätten möglich ist. Gesucht wird eine Erzquelle, die PGM und Gold enthält und in der alle bzw. ein Teil der Os-Ir-Ru-Körner eine nicht magmatische Signatur der Os-Isotopie haben. Dass dies eine Besonderheit der Ur-Proben ist, ist durch Vergleich der Ur-Proben mit den Ergebnissen aus der Veröffentlichung von JUNK und PERNICKA 2003 erkennbar. Dazu werden nur Os-Isotopenverhältnisse von PGM-Einschlüssen als nicht magmatisch betrachtet, die über dem Wert nach MEISEL 2001 liegen ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.1296 wird nach MEISEL 2001 heute für den Erdmantel angenommen). 13 der 72 untersuchten PGM-Einschlüsse vom Gold aus Ur wiesen eine nicht magmatische (Erdmantel) Signatur auf. Dies entspricht einem Anteil von 17.8 %. Die Proben aus der Veröffentlichung von JUNK und PERNICKA 2003 können in zwei Gruppen unterteilt werden: Keltisches Gold (bestehend aus drei Goldmünzen) und Goldmünzen aus Goldlegierungen (bestehend aus vier Goldmünzen), deren Herkunftsgebiet Anatolien ist. Von den 33 untersuchten PGM-Einschlüssen des keltischen Goldes wies kein einziger Einschluss eine nicht magmatische (Erdmantel) Signatur auf. Bei den vier Goldmünzen aus Goldlegierungen mit Herkunft Anatolien wurden bei 42 untersuchten Einschlüssen zwei mit nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur gefunden, was einem Anteil von 4.7 % entspricht (bei den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Goldstücken in Abschnitt 3.5.4 ist aufgrund der geringen Anzahl an untersuchten PGM-Einschlüssen keine Aussage zu treffen). Gold von Ur scheint daher spezifisch eine höhere Anzahl von Os-Ir-Ru-Einschlüssen nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur zu besitzen. – Um diese Aussage zu untermauern, mussten noch mehr PGM-Einschlüsse aus Goldstücken aus anderen Bereichen der alten Welt untersucht werden. Zum Beispiel aus Russland wurden einige PGM-Einschlüsse in Gold untersucht und im nächsten Abschnitt beschrieben, wobei die Anzahl der dort untersuchten Einschlüsse zu

gering sind, um einen Vergleich und eine Aussage zum Gold von Ur zu treffen. – Die Verteilung der unterschiedlichen Signaturen auf die untersuchten Objekte aus Ur ist unterschiedlich. Es liegen sowohl Goldobjekte mit gemischten Signaturen (magmatische (Erdmantel) und nicht magmatische (Erdmantel)), als auch Objekte mit nur magmatischer bzw. nur nicht magmatischer Signatur vor. Hieraus lassen sich zwei Szenarien für die Herkunft des Golds von Ur ableiten.

Das eine Szenario geht davon aus, dass mindestens zwei verschiedene Goldquellen vorhanden waren. Es wird dabei angenommen, dass Rohgold aus mindestens zwei unterschiedlichen Goldlagerstätten verwendet und teilweise für die Herstellung der Goldartefakte gemischt worden ist. Davon enthält eine Goldlagerstätte nur Gold mit PGM-Körnern, die eine nicht magmatische Signatur aufweisen. Das restliche Gold stammt dann aus einer oder mehreren Lagerstätten, in denen die PGM nur eine magmatische Signatur besitzen. Bei diesem Szenario könnte mithilfe der Osmium-Isotopie nur die Lagerstätte mit der nicht magmatischen Signatur relativ sicher identifiziert werden, falls irgendwann diese unbekannte Lagerstätte gefunden wird.

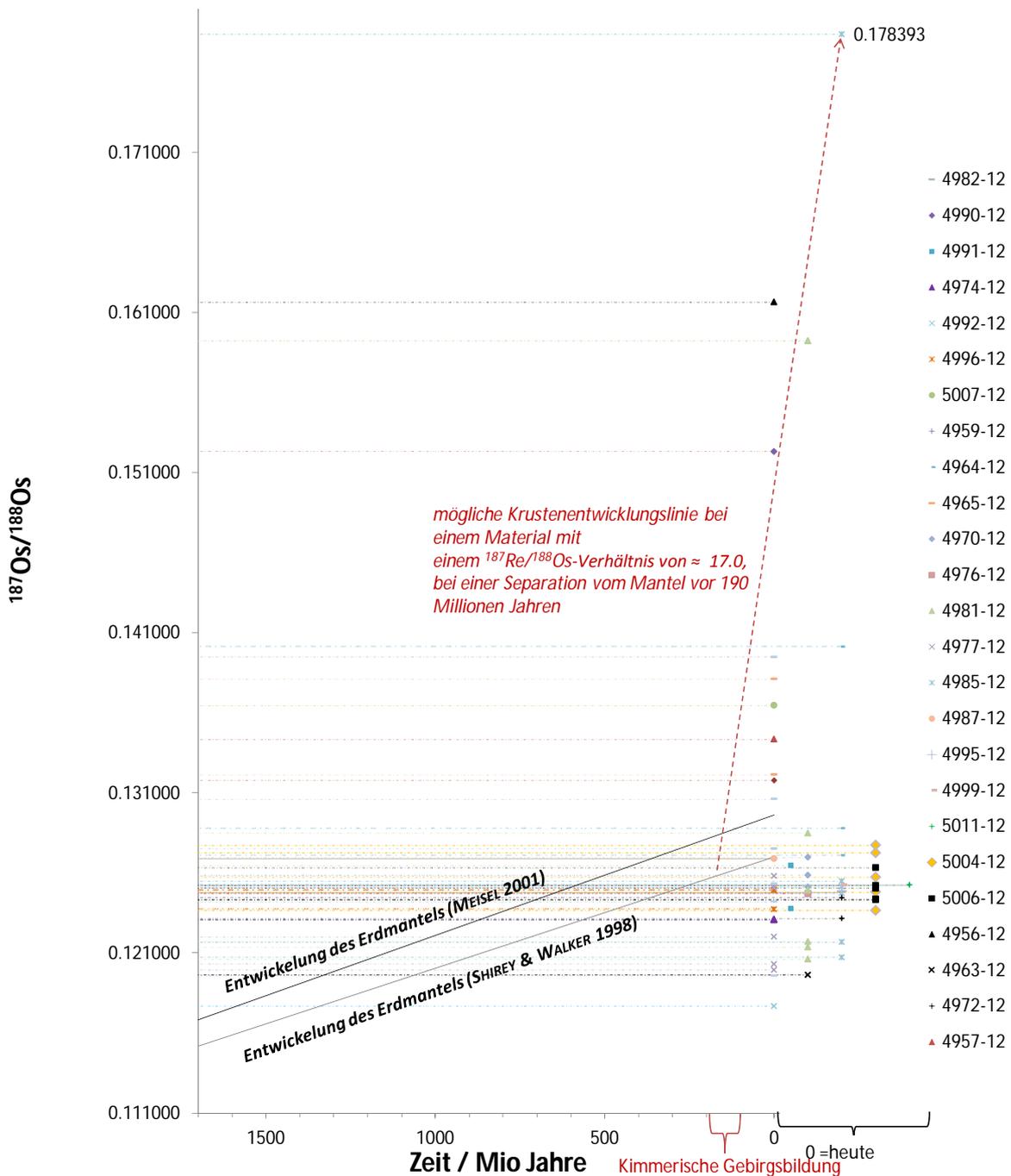


Abb. 3.5.8: Einfluss der Evolution des Erdmantels auf das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der Zeit. Die Anfangsisotopie für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des Erdmantels bzw. Gesamterde sowie Chondrite) vor 4558 Millionen Jahren wurde mit 0.09531 angenommen (SHIREY&WALKER 1998). Für die heutige Os-Isotopie des Mantels wurden die Werte nach SHIREY&WALKER 1998 von 0.12700 und nach MEISEL 2001 von 0.1296(8) angenommen. Daraus resultieren zwei mögliche Entwicklungskurven bzw. – geraden für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis des Erdmantels in Abhängigkeit vom Alter. Die rot gestrichelten Pfeile zeigen auf, wie sich eine mögliche Evolution des Krustmaterials bei einem $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von ≈ 17 , wenn es während der kimmerischen Gebirgsbildung vor 190 Jahren entstanden ist.

Das zweite Szenario geht nur von einer ausgebeuteten Goldquelle aus. Hier wird angenommen, dass das ganze Gold von den Ur-Artefakten von einer Lagerstätte stammt.

Diese Lagerstätte enthält Gold und PGM, wobei die PGM-Körner eine gemischte Signatur aus magmatischen und nicht magmatischen Signaturen aufweisen. Diese Lagerstätte wäre vermutlich ziemlich eindeutig zu identifizieren, wenn an ihr Osmium-Isotopen-Messungen an PGM durchgeführt werden, da alle in dieser Arbeit untersuchten Mineralienquellen in Abschnitt 3.5.2 kein einziges PGM-Korn mit nicht magmatischer Signatur der Os-Isotopie aufwiesen. Dies entspricht dem heutigen Wissensstand über natürliche Os-Ir-Ru-Legierungen, die als gediegene Minerale gefunden werden. Diese besitzen eigentlich eine Os-Isotopie, die weitgehend eingefroren ist, da sie diese schon hatten, als sie aus Magma durch Mineralisationsprozesse entstanden sind, da sie sehr stark an Rhenium ($^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} \approx 0.00$) verarmt sind. Es gibt aber Material, in welchem Rhenium im Vergleich zum Osmium extrem angereichert ist. Wenn solches Material erneut bei einer Assimilation aufgeschmolzen wird, würde dies zu einer sehr exotischen PGM-Körnern führen. Ein Material für ein extrem hohes Re/Os-Verhältnis ist Molybdänit, da Rhenium gut das Molybdänit in dem Kristallgitter ersetzen kann (FAURE 2005). Pyrite habe ein Re/Os-Verhältnis von 6, was etwa einem $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 28 entspricht. In der Veröffentlichung von MATHUR 2000 wurde für porphyrische Kupferlagerstätten ein Osmiumisotopie-Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ von 0.21 bis 90.2 bzw. ein $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis von 96 bis 94730 gefunden. Granite haben nach Faure 2005 ein Re/Os-Verhältnis größer als neun. Dies alles macht deutlich, dass keine große Menge an Material von der Kruste aufgeschmolzen werden muss, um bei einer Assimilation eine nicht magmatische Signatur zu erzeugen, wenn aus dieser Schmelze dann ebenfalls gediegene Os-Ir-Ru-Körner entstehen

Abbildung 3.5.8 zeigt, dass die meisten Werte für die Os-Isotopie der Einschlüsse (bei den Einschlüssen mit magmatischer Signatur) im Bereich zwischen 0.1259 und 0.1230 liegen. Für das geologische Alter der Lagerstätte würde man nach SHIREY&WALKER 1998 von etwa 170-500 Millionen Jahren ausgehen. In diesen Zeitraum würde die kaledonische und variszische Gebirgsbildungsphase (FRISCH 2005) fallen. Dieser Zeitraum endet gerade dann, wenn die frühalpiner Gebirgsbildungsphase (FRISCH 2005) beginnt (bei SCHMIDT 1978 wird die frühalpiner Gebirgsbildungsphase als kimmerische Gebirgsbildung bezeichnet). In der Veröffentlichung von YIGIT 2006 wurden für an die Orogenese gebundene Goldlagerstättenbildung in der Türkei drei Zeiträume genannt. Es handelt sich hier um hydrothermale Erzabscheidung als orogene Gold-Quarz-Gänge. Der jüngste Zeitraum würde mit etwa 30-70 Millionen Jahren hier nicht rein passen. Die beiden anderen an die Orogenese gebundenen Goldlagerstättenbildungen lagen etwa in dem Zeitraum von vor 120-168 Millionen Jahren und vor etwa 251 Millionen Jahren (etwa 240-255 Millionen Jahren). Hier

würde der Zeitraum vor 120-168 Millionen Jahren für die PGM-Bildung nicht hereinpassen. Hier ist aber anzumerken, dass es auch im Gold von Ur einige PGM gefunden worden sind, ein jüngerer Alter als 170 Millionen Jahre besitzen. Außerdem haben die Altersangabe der PGM eine Messunsicherheit (siehe Tabelle 3.5.7), sodass viele PGM-Körner noch in diesem Zeitraum liegen könnten. Der dritte Zeitraum vor 251 Millionen Jahren würde gut zu einem Teil der PGM mit einem Alter der PGM von etwa 170-500 Millionen Jahren passen. In Veröffentlichungen wurde angegeben, dass es möglicherweise noch eine etwas ältere Gebirgsbildung als vor 251 Millionen Jahren für orogenen gebundene Goldlagerstättenbildung gegeben habe kann bzw. diese sich sogar möglicherweise mit der vor 251 Millionen Jahren durch eine durchgehend orogenen gebundene Goldlagerstättenbildungsphase gebildet hat. Dann könnte diese Goldquelle in der Türkei eine mögliche Herkunft eines Teils des Goldes sein, unter der Annahme, dass die berechneten Alter T_{RD} der Mineralien nach SHIREY&WALKER 1998 einigermaßen richtig liegen. Aufgrund der vorhandenen Datenbasis und der bisher nur begrenzt möglichen Auswertung geologischer Daten (aus vielen Regionen, die im Altertum für ihre Goldquelle bekannt waren, liegen keine Daten bzw. messbaren Mineralproben vor), ist diese Vermutung weder zu bestätigen noch komplett zu verwerfen.

Das geologische Alter der gesuchten Lagerstätte würde nach MEISEL 2001 mit etwa 500-800 Millionen Jahren in die cadomisch-panafrikanische Gebirgsbildungsphase (FRISCH 2005) fallen. Dies könnte als weiteres Indiz genutzt werden, um die Lagerstätte zu lokalisieren. Eine genauere Lokalisierung von Goldquellen, die den genannten Gebirgsbildungsphasen entsprechen ist in entsprechender Fachliteratur nachzuschlagen, da dies auch die Recherche zu Gebirgsbildungsphasen einschließt, die vor der Bildung des Superkontinents Pangea lagen und somit Landmassen umfasst, die heutzutage weit voneinander entfernt sind. Dies würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und war daher nicht Aufgabe des Verfassers.

3.5.4 Bestimmung der Os-Isotopie an weiteren Goldproben

In diesem Abschnitt werden weitere Messungen des Os-Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der fs-LA-ICP-MC/MS für weitere Ir-Ru-Os-Einschlüsse in Goldproben von Artefakten beschrieben. Diese Messungen wurden durchgeführt, um auch aus einer anderen Region als Ur noch Goldproben zum Vergleich zu untersuchen. Des Weiteren wurden von einer möglichen Quelle des Rohgoldes einige Ir-Ru-Os-Körner untersucht. Die Goldproben der Artefakte und die Ir-Os-Ru-Körner wurden von Herr PROF. ZAYKOV, Institut für Mineralogie, Russische Akademie der Wissenschaften, zur Verfügung gestellt.

Die Probe Filippovka I (M7) wurde im Grabhügel Nr. 4 gefunden und ist das goldene Teilstück einer Schwertverzierung. Die Einschlüsse bestanden aus Os-Ir-Ru-Legierungen mit geringem Gehalt an Platin (etwa 6-10 %). Der Gräberkomplex wurde in der Zeitwende des V-IV Jahrhunderts v. Chr. im Land zwischen den Flüssen Ural und Ilek erbaut. Der Grabkomplex Filippovka II und die untersuchten Goldstücke (aus Grabhügel 1) wurden etwa 11 km weiter westlich des Grabkomplexes Filippovka I gefunden. Sie stammen aus dem späten fünften Jahrhundert v. Chr. bis hin zum Beginn des dritten Jahrhunderts v. Chr. Der untersuchte Einschluss bestand aus einer Os-Ir-Ru-Legierung und zeichnete sich durch eine hohe Ir-Konzentration aus (etwa 73-81 %). Die Goldprobe P160c Phanagoria ist etwas jünger und stammt aus Phanagoria, eine hellenische Stadt der Jahrtausendwende. Die Stadt lag an der östlichen Seite der Straße von Kertsch (Verbindung zwischen Schwarzem Meer und Asowschem Meer). Die Einschlüsse bestanden aus einer Os-Ir-Ru-Legierung mit geringem Gehalt an Platin (etwa 0.2-2.4 %). Das Gold stammt aus einem Trauerkranz. Als mögliche Goldquelle wurde ein Kialim-Gold-Placer untersucht. Der Placer liegt im nördlichen Teil des Talovsk, einem ultramafischen Massiv (in der Nähe des Flusses Ural, aber etwas nördlicher als die Filippovka Gräberkomplexe). Ultramafisches Gestein ist magmatisches Gestein, das zu über 90 % aus mafischen Mineralien (dunkle Mineralien) besteht. Aus der Lagerstätte wurde ein PGM-Konzentrat (Os-Ir-Ru-Legierung mit geringem Gehalt an Platin) untersucht. Des Weiteren wurden zwei Goldproben von Artefakten untersucht, die aus der Uralregion stammen. Bei diesen wurden bei den Isotopenmessungen keine Os-haltigen Einschlüsse gefunden. Deshalb wird auf diese beiden Artefakte in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Weitere Untersuchungen zu diesen und noch weiteren Goldartefakten aus diesen Regionen wurden in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen ZAYKOV 2008, 2009 und 2010 beschrieben. Die Goldproben der Artefakte und Mineralproben sind in Tabelle 3.5.8

aufgelistet und ihre Fundorte bzw. Herkunftsorte sind in der Karte in Abbildung 3.5.9 beschrieben.

Tabelle 3.5.8: Beschreibung und Probenbezeichnungen der Goldproben und Mineralien

Probenbezeichnung von Prof. ZAIKOV	kurze Beschreibung	Probenbezeichnung in dieser Arbeit
Filippovka I (M7)	Goldteilstücke einer Schwertverzierung, Grabhügel zwischen Flüssen Ural und Ilek	Fillippovka I M-7
Filippovka II	Goldstücke Grabhügel zwischen Flüssen Ural und Ilek	Fillippovka II, PH-103
P160c Phanagoria	Gold aus Trauerkranz, hellenische Stadt Phanagoria	P160c Phanagoria - hellenische Stadt
Mineralproben (natürliche Os-Ir-Ru-Legierung) ↓		
K2-C1-Kialim	Kialim Placer Gold, beim Fluss Ural	K2-C1-Kialim "Gold Placer"
K2-C2-Kialim	Kialim Placer Gold, beim Fluss Ural	K2-C2-Kialim "Gold Placer"
K2b-Kialim	Kialim Placer Gold, beim Fluss Ural	K2b-Kialim "Gold Placer"
K2-A-Kialim	Kialim Placer Gold, beim Fluss Ural	K2-A-Kialim "Gold Placer"

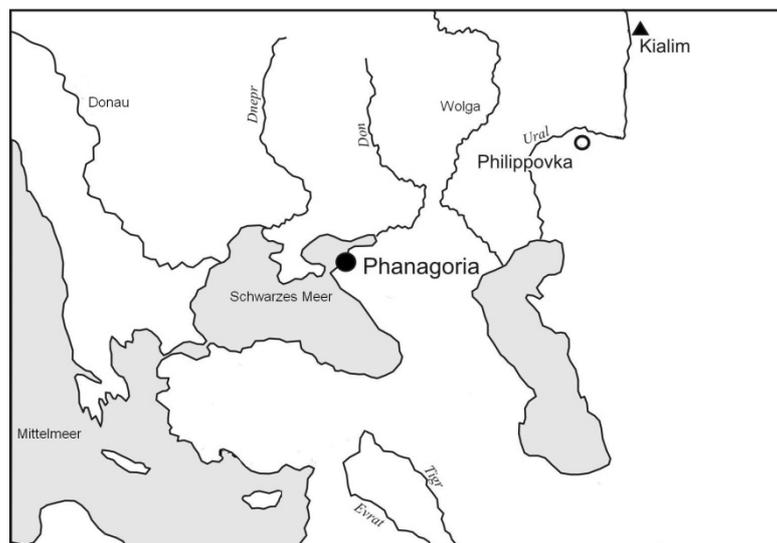


Abb. 3.5.9: Herkunft der Mineralien und der Goldartefakte, die von Herr PROF. ZAYKOV für die Os-Isotopie-Messung zur Verfügung gestellt wurden; schwarzes Dreieck: Mineralienfundort, Kreisformen: Fundorte der Goldartefakten (modifiziert; zur Verfügung gestellt von Herr PROF. ZAYKOV).



Abb. 3.5.10: PGE-Einschluss (Pfeil) in der Goldprobe Filippovka II (PH-103) aus einem Grabhügel zwischen den Flüssen Ural und Ilek

In der Abbildung 3.5.10 wird eine Goldprobe mit einem Os-Ir-Ru-Einschluss gezeigt. Die Isotopenmessungen erfolgten mit einer Ablationsfrequenz von 3 Hertz und es wurde mit einem kleinen Laserspot von 5-15 µm (abgeschätzte Werte) geschossen. Die Ergebnisse für die Os-Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 3.5.10 aufgeführt (mit einer erweiterten Unsicherheit als u ($2 \cdot SE$) angegeben) und in Abbildung 3.5.11 dargestellt. Die Mehrfachmessungen eines ausgewählten Kornes der Mineralprobe (Os-Ir-Ru-Körner) Kialim Gold *Placer* wurden in Abbildung 3.5.11 rot umkreist. In Tabelle 3.5.9 wurden die Mehrfachmessungen dieses Kornes farblich unterlegt.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnismessung der Mineralien aus Kialim (als mögliche Quelle für das Rohgold) mit den ermittelten Isotopen der Einschlüsse in den Goldartefakten zeigt weitgehende Übereinstimmung der Werte innerhalb des ermittelten Schwankungsbereichs für das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis (Abbildung 3.5.11 und Tabelle 3.5.9). Einzige Ausnahme bilden zwei von insgesamt drei PGM-Einschlüssen der Goldprobe P160c Phanagoria, deren Isotopie außerhalb des Schwankungsbereiches des Kialim-Placers lag. Die beiden Werte mit $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.132519(23) und 0.132545(74) liegen auch über der heutigen Os-Isotopie des Erdmantels nach MEISEL 2001 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.1296) und somit auch über allen anderen Schätzungen und Forschungsständen für die Isotopiewerte des Erdmantels von heute.

Tabelle 3.5.9: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Goldproben und Mineralien aus Russland und daraus ermittelte T_{RD} -Werte; Die Korrektur des *Mass bias* erfolgte über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003); Mehrfachmessungen des gleichen Kornes wurden farblich unterlegt.

Bezeichnung der Proben und der Os-Ir-Ru-Körner	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	T_{RD} Millionen Jahre
Fillippovka II, PH-103/Einschluss	0.120334(38)	987(61)
P160c Phanagoria - hellenische Stadt/Einschluss-2	0.132519(23)	n.b.
P160c Phanagoria - hellenische Stadt/Einschluss-1	0.132545(74)	n.b.
P160c Phanagoria - hellenische Stadt/Einschluss-3	0.120628(23)	944(56)
Fillippovka I M-7/Einschluss-1	0.123721(55)	488(56)
Fillippovka I M-7/Einschluss-3	0.123832(53)	471(55)
Fillippovka I M-7/Einschluss-2	0.123641(193)	499(97)
K2-C2-Kialim "Gold Placer"/Korn-1-Messung-01	0.123167(32)	570(51)
K2-C2-Kialim "Gold Placer"/Korn-1-Messung-02	0.123135(28)	574(50)
K2-C2-Kialim "Gold Placer"/Korn-1-Messung-03	0.123162(17)	570(46)
K2-C1-Kialim "Gold Placer"/Korn-1	0.117218(32)	1443(68)
K2b-Kialim "Gold Placer"/Korn-0	0.123602(28)	505(48)
K2b-Kialim "Gold Placer"/Korn-1	0.122578(19)	657(49)
K2b-Kialim "Gold Placer"/Korn-2	0.122743(13)	632(46)
K2b-Kialim "Gold Placer"/Korn-3	0.118269(19)	1290(61)
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-11	0.121654(18)	793(51)
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-12	0.113198(17)	2026(76)
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-13	0.120187(14)	1009(54)
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-14	0.118497(13)	1256(59)
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-15	0.127825(13)	n.b.
K2-A-Kialim "Gold Placer"/Korn-16	0.123111(12)	578(45)

Da natürliche Os-Ir-Ru-Legierungen eigentlich eine weitgehend eingefrorene Os-Isotopie aufweisen, sollten die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse denen des historischen Erdmantels entsprechen, als das Magma sich von ihm getrennt hat und Mineralisationsprozesse im Magma stattfanden (HIRATA 1998). Dies bedeutet für beide Einschlüsse der Probe P160c Phanagoria, dass sie durch ein Ereignis mit viel höherer Isotopie der Kruste eine Kontamination erfahren haben, bei welchem das Rhenium viel stärker angereichert ist im Vergleich zum Osmium. In dieser Abbildung wird aufgezeigt, wie sich durch die Evolution des Erdmantels das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der Zeit geändert hat und zu welcher Zeit (gestrichelte horizontale Linien) sich die PGM-Körner bzw. PGM-Einschlüsse gebildet haben, da ihre Os-Isotopie zu dieser Zeit eingefroren wurde. In dieser Abbildung sind zwei Geraden für die mögliche Evolution des Erdmantels eingezeichnet. Werden nun die Isotopendaten der möglichen Goldquelle von Kialim aus Tabelle 3.5.9 mit den Werten der andere Mineralien aus Tabelle 3.5.4 verglichen, fällt auf, dass sich die Isotopie der Kialim-PGM Körner mit

allen anderen Quellen überlagert. Einzige Ausnahme bilden die PGM-Körner der President Brand Mine (Südafrika), da ihre Isotopie sich deutlich von der der Kialim-Placer unterscheidet. Dies bedeutet auch, dass eine Herkunftsbestimmung des Rohgoldes für die hier untersuchten Goldartefakte aus Russland (Prof. ZAYKOV) wie schon beim Gold von Ur allein mit der Osmiumisotopie nicht möglich ist. Die Os-Isotopie der Goldprobe passt zwar zum Kialim-Placer, allerdings auch für viele andere Quellen. Nur die Goldquelle der President Brand Mine aus Südafrika kann sicher ausgeschlossen werden. Aufgrund der geringen Anzahl untersuchter PGM-Einschlüsse im Gold ist es nicht möglich zu sagen, ob diese typisch für die Goldartefakte aus den Grabhügeln beim Gebiet am Fluss Ural sind, da die Einschlüsse nur die Isotopie unter der heutige Os-Isotopie des Mantels nach MEISEL 2001 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.1296) besitzen.

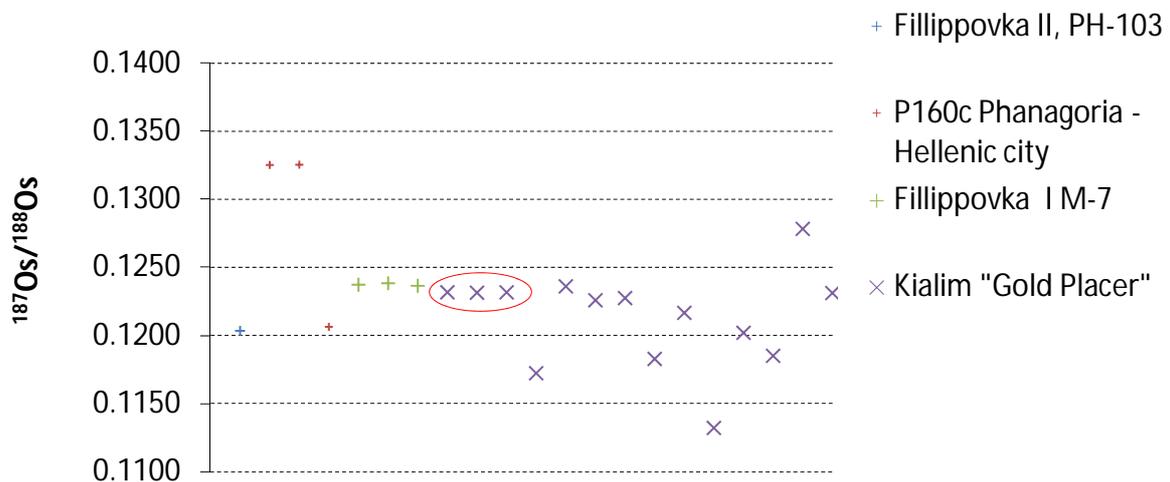


Abb. 3.5.11: Isotopenverhältnisse für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der untersuchten Goldproben und Mineralien aus Russland; rot umkreiste Werte sind Mehrfachmessungen an einem Korn und belegen eindeutig eine einheitliche Os-Isotopie innerhalb eines Ir-Os-Ru-Korns.

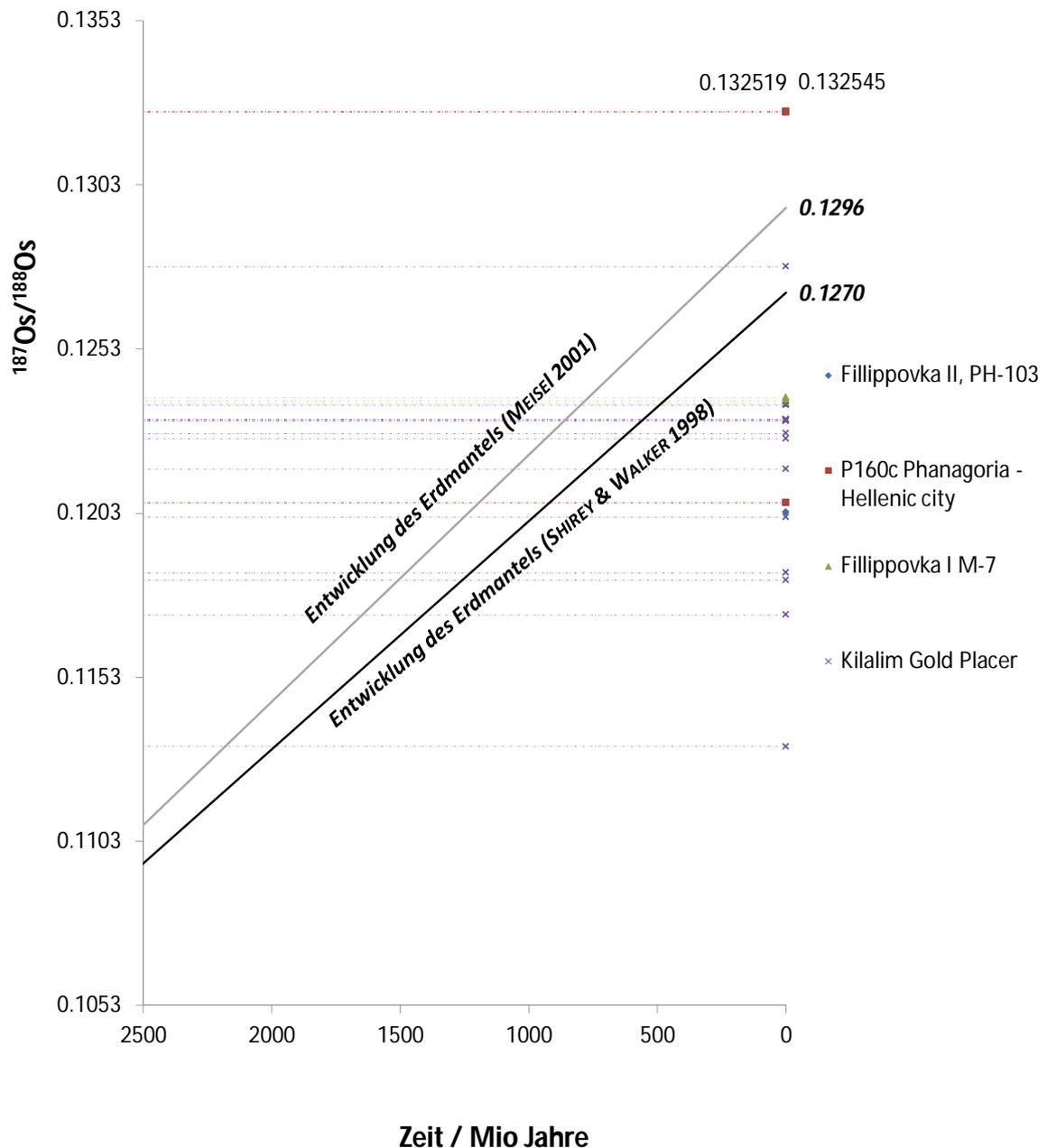


Abb. 3.5.12: Einfluss der Evolution des Erdmantels auf das Isotopenverhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit der Zeit. Die Anfangsisotopie des Isotopenverhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ wurde für den Erdmantel (bzw. Gesamterde sowie Chondrite) vor 4558 Millionen Jahren mit 0.09531 angenommen (SHIREY & WALKER 1998). Für die heutige Os-Isotopie des Mantels wurden die Werte $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0.12700 (SHIREY & WALKER 1998) und 0.1296(8) (MEISEL 2001) angenommen. Daraus resultieren zwei mögliche Entwicklungskurven bzw. –geraden für das Erdmantel-Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in Abhängigkeit vom Alter.

3.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse Isotopenmessung III

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass beim Schmelzen des antiken Goldes keine Mischung der Os-Isotopie der PGM-Einschlüsse aus unterschiedlichen Quellen zu neuen Os-Isotopien stattfindet. Damit ist eine wichtige Bedingung gegeben, um überhaupt eine Lokalisierung der Gold- bzw. PGM-Quellen über die Os-Isotopie zu ermöglichen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Os-Isotopie mit fs-LA-ICP-MCMS mit ausreichender Präzision für Goldobjekte und Mineralien bestimmbar ist. Nach fs-LA-ICP-MCMS-Messungen der Os-Isotopie an Mineralien (Os-Ir-Ru-Körner) ist es möglich, einen Modellwert für das Alter der Mineralien zu bestimmen. Die Messung zahlreicher Os-haltiger Minerale und PGM-Einschlüsse aus Goldartefakten aus unterschiedlichen Regionen hat gezeigt, dass die Provenienzbestimmung an archäologischen Goldobjekten über die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie aufgrund weltweiten Überschneidens der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie von vielen Lagerstätten sowie der vorhandenen Datenbasis und der Auswertung geologischer Daten bisher nur begrenzt möglich ist, da aus vielen Regionen wie Ägypten, die im Altertum für ihre Goldquellen bekannt waren, keine Daten vorliegen bzw. Mineralproben zu Messen vorlagen. Es müssten unbedingt weitere Messungen der Gold-PGM-Seifen bzw. deren primärer Quellen folgen, die im Altertum als Goldquelle verwendet worden sind. Für die Goldproben der Königsgräber von Ur könnte eventuell trotzdem über eine Bestimmung der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie die Herkunft des verarbeiteten Goldes möglich sein. Ursache dafür ist, dass das Gold von Ur anscheinend spezifisch eine höhere Anzahl von Os-Ir-Ru-Einschlüssen mit nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur besitzt. Voraussetzung hierfür ist, dass diese im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Besonderheit für eine größere Auswahl an Goldobjekten aus dem Fund von Ur bestätigt werden kann und eine solche Signatur für eine historische Goldquelle gefunden wird.

3.6 Aspekte zur Messunsicherheit bei der Bestimmung der Osmiumisotopie

Da in den vorigen Kapiteln für die Ergebnisse der Isotopenverhältnisse wie in den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen die Messunsicherheit mit der zweifachen Standardunsicherheit angegeben wurde – die sich allein auf Messunsicherheiten bzw. den Standardfehler des zu bestimmenden Verhältnisses verlässt – wird in diesem Kapitel versucht, alle mit Fehler bzw. Messunsicherheiten behaftete Größen mithilfe eines Fehlerfortpflanzungsgesetzes anzugeben, was heutzutage als kombinierte Standardunsicherheit u_c^2 bezeichnet wird. Wird die Gleichung der Massenbiaskorrektur des exponentiellen Gesetzes in Gleichung 19 für die Fehlerfortpflanzung eingesetzt und abgeleitet, hat das zur Folge, dass die Gesamtableitung zu kompliziert wird, um sie lösen zu können. Mit dem Programm GUM Workbench 2.4 wurde dieses Problem numerisch gelöst und anschließend der Vertrauensbereich bzw. die kombinierte Standardunsicherheit u_c berechnet. Dies wird als erweiterte Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ verwendet sowie mit den erweiterten Messunsicherheiten verglichen, die über die zweifachen Standardunsicherheiten u des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ermittelt wurden. Die verwendeten Werte bzw. Größen zu dieser Berechnung der Isotopenverhältnisse und ihre kombinierte Standardunsicherheit u_c wurden in Tabelle 3.6.1 zusammengefasst. Angegeben ist hier mit welchen Messunsicherheiten gerechnet wurde bzw. ob der Wert eine Konstante ist. Das Isotopenverhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, das zur Korrektur des *Mass bias* verwendet wurde, wurde als konstant betrachtet, da in der Veröffentlichung die Messunsicherheit nicht mit angegeben wurde (BRANDO 1999).

Tabelle 3.6.1: Größen, die bei der Berechnung der zweifachen Gesamtmessunsicherheit u_c mit dem Programm GUM Workbench 2.4 verwendet wurden; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (BRANDO 1999), dieses Isotopenverhältnis wurde als konstant verwendet, da keine Messunsicherheiten angegeben sind;

Größe	Typ	Wert
$R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{true}}$	Ergebnis	Ergebniswert
$R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{meas}}$	A-Standardunsicherheit*	Gemessener Wert
$R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{true}}$	Konstanten	1.21978
$R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{meas}}$	A-Standardunsicherheit*	Gemessener Wert
$M(^{187}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit*	186.9557476(30)
$M(^{188}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit*	187.9558357(30)
$M(^{189}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit*	188.958145(3)

*A-Standardunsicherheiten von Werten aus eigener Messung; B-Standardunsicherheiten von Werten aus externen Quellen (DIN V ENV 13005 1999)

Um die kombinierte Standardunsicherheit bei Messunsicherheiten aufzuzeigen, wurde sie für die Isotopenverhältnisergebnisse aus Tabelle 3.3.13 für den zweiten Messtag der zweiten Messungsserie der ICP-MCMS-Messung berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen aus Tabelle 3.3.13 verglichen und ebenfalls in Tabelle 3.6.2 aufgeführt. Die einzelnen, kombinierten Standardunsicherheiten $2 \cdot u_c$ (Vertrauensbereich) der einzelnen Messungen wurden mit dem quadratischen Mittelwert (Gleichung 19) gemittelt, um sie mit der Messunsicherheit (zweifache Standardunsicherheit $2 \cdot u$) aus der Tabelle 3.3.13 vergleichbar zu machen.

Die Ergebnisse in Tabelle 3.6.2 zeigen im Vergleich der Messunsicherheit, die nur über die Standardunsicherheit des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Tabelle 3.3.13) bestimmt wurde, dass die Messunsicherheiten (kombinierte Standardunsicherheiten u_c) in der gleichen Größenordnung liegen. Die kombinierte Standardunsicherheit u_c liegt bei Osmiumlösungen (OsAA, Ceripur, OsFluka und MK3) etwa um ein Drittel höher. Bei der Lösung FeOsP4 sind $2 \cdot u_c$ und $2 \cdot u$ nahezu gleich groß. Das liegt vor allem daran, dass die Lösung von FeOsP4 durch die geringe Konzentration an Osmium um eine Größenordnung höhere Messunsicherheit besitzt. Bei den anderen Proben ist die zweifache kombinierte Standardunsicherheit u_c nur etwa ein Drittel größer als $2 \cdot u$ (SE). Dies zeigt deutlich, dass die Messunsicherheit des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der Hauptfaktor der Messunsicherheit ist. Wenig zufriedenstellend bei dieser Fehlerbetrachtung ist, dass das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 (Brando 1999) als konstant gewertet werden muss.

Um eine Rechnung mit einem Isotopenverhältnis zur Korrektur des *Mass bias* durchzuführen, die einen Messfehler bzw. Messunsicherheiten besitzt, wurde hierzu das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ aus der IUPAC verwendet – diesmal aber nicht das sonst verwendete der „*Best measurement from a single terrestrial source*“ der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003) sondern „*Representative isotopic composition*“ IUPAC Technical Report (aus der gleichen Veröffentlichung DE LAETER 2003) mit dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21979 – da dieses fast identisch mit dem Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21978 von BRANDO 1999 ist. Die Werte für OsFluka und OsAA wurden neu berechnet und in Tabelle 3.6.4 mit den erweiterten Unsicherheiten $2 \cdot u$ und $2 \cdot u_c$ aufgeführt. Die verwendeten Werte bzw. Größen zur Berechnung von $2 \cdot u_c$ mit der Workbench 2.4 wurden in Tabelle 3.6.3 zusammengefasst sowie angegeben mit welchem Fehler gerechnet wurde.

Tabelle 3.6.2: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Proben und Standardlösungen; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1,21978 (BRANDO 1999); Die zweifachen Messunsicherheiten wurden in Prozent angeben (relative Messunsicherheiten). Zusätzlich wurden die zweifachen Standardunsicherheiten des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ aus Tabelle 3.3.13 zum Vergleich aufgeführt.

Proben- bezeichnung Konzentration	MK3 43 µg/kg	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4 %	FeOsP4 24 µg/kg	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4 %	OsAA 200 µg/kg	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4 %
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
Messung-01	0.106835	0.023	0.106848	0.046	0.107048	0.008
Messung-02	0.106862	0.036	0.106727	0.065	0.107052	0.006
Messung-03	0.106862	0.029	0.106832	0.050	0.107054	0.008
Messung-04	0.106851	0.027	0.106814	0.050	0.107054	0.008
Messung-05	0.106881	0.042	0.106832	0.048	0.107060	0.008
Mittelwert	0.106858	0.032	0.106811	0.052	0.107048	0.008
2·SE ü.						
Messunsicherheit						
%						
des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$						
		0.020		0.057		0.005

Proben- bezeichnung Konzentration	Certipur 200 µg/kg	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4 %	OsFluka 200 µg/kg	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4 %
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
Messung-01	0.175149	0.006	0.120861	0.007
Messung-02	0.175151	0.006	0.120859	0.005
Messung-03	0.175163	0.003	0.120867	0.005
Messung-04	0.175148	0.005	0.120864	0.007
Messung-05	0.175164	0.004	0.120860	0.005
Messung-06	0.175163	0.005	-	-
Messung-07	0.175158	0.006	-	-
Messung-08	0.175162	0.005	-	-
Mittelwert	0.175157	0.005	0.120862	0.006
2·SE ü. Messunsicherheit				
%				
des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$				
		0.003		0.004

Die Messunsicherheit des Verhältnisses $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21979 (*Representative isotopic composition*) wurde aus den Messunsicherheiten der Molenbrüche des ^{188}Os und des ^{189}Os berechnet. Anhand der Ergebnisse in Tabelle 3.6.4 ist zu erkennen, dass die Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ (kombinierte) zwei Größenordnungen höher ist als die Messunsicherheit $2 \cdot u$ ($2 \cdot \text{SE}$) (berechnet aus der Messunsicherheit des gemessenen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses). Dies bedeutet, dass der Großteil der Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ (kombinierte) durch die

Messunsicherheit des verwendeten Verhältnisses zur Korrektur des *Mass bias* verursacht wird.

Tabelle 3.6.3: Größen, die bei der Berechnung der zweifachen Gesamtmessunsicherheit u_c mit dem Programm GUM Workbench 2.4 verwendet wurden; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21979 (*Representative isotopic composition*, DE LAETER 2003). Dieses Isotopenverhältnis wurde als konstant angesehen, da in der Quelle keine Messunsicherheiten angegeben sind.

Größe	Typ	Wert
$R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{true}}$	Ergebnis	Ergebniswert
$R_{^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{meas}}$	A-Standardunsicherheit	Gemessener Wert
Molenbruch-189	B-Standardunsicherheit	0.1615(5)
Molenbruch-188	B-Standardunsicherheit	0.1324(8)
$R_{^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}}^{\text{meas}}$	A-Standardunsicherheit	Gemessener Wert
$M(^{187}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit	186.9557476(30)
$M(^{188}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit	187.9558357(30)
$M(^{189}\text{Os})$	B-Standardunsicherheit	188.958145(3)

Tabelle 3.6.4: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Standardlösungen; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21979 (*Representative isotopic composition*, DE LAETER 2003); Die zweifachen Messunsicherheiten wurden in Prozent angegeben (relative Messunsicherheiten). Zusätzlich wurden die zweifachen Standardunsicherheiten des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ zum Vergleich aufgeführt.

Proben- bezeichnung	OsAA	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4	OsFluka	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4
Konzentration	200 µg/kg	%	200 µg/kg	%
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
Mittelwert	0.107053	0.682	0.120861	0.682
$2 \cdot u$ ü. Messunsicherheit des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ %		0.005		0.004

Für das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für OsAA wird ein Wert mit einer Messunsicherheit von 0.107053(730) und für OsFluka wird ein Wert mit einer Messunsicherheit von 0.120864(824) erhalten. Die Schlussfolgerung hiervon ist, dass die Messunsicherheit für Isotopenverhältnisse bedeutend höher ist als allgemein in der wissenschaftlichen Literatur angegeben.

Am Ende wurde für OsFluka und OsAA mit Korrektur des *Mass bias* über DE LAETER 2003 („*Best measurement*“, wurde auch für die Laser-Messung verwendet) die Messunsicherheit über $2 \cdot u_c$ (kombinierte) berechnet und mit dem Wert aus Tabelle 5.5.8 verglichen (Tabelle

3.6.5). Das verwendete Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ hat eine Messunsicherheit, die aus den Standardunsicherheiten der Molenbrüche errechnet wurde (Tabelle 3.6.5).

Tabelle 3.6.5: Größen, die bei der Berechnung der zweifachen Gesamtmessunsicherheit u_c mit dem Programm GUM Workbench 2.4 abweichend von Tabelle 3.6.3 verwendet wurden; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003). Dieses Isotopenverhältnis wurde als konstant verwendet, da keine Messunsicherheiten angegeben sind.

Größe	Typ	Wert
Molenbruch-189	B-Standardunsicherheit	0.161466(16)
Molenbruch-188	B-Standardunsicherheit	0.132434(19)

Durch den Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 3.6.6 ist zu erkennen, dass die Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ (kombinierte) um einen Faktor vier bis fünf höher ist als die Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ ($2 \cdot \text{SE}$) (berechnet aus der Messunsicherheit des gemessenen $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses). Durch Vergleich der Ergebnisse ist zu erkennen, dass auch hierüber die Messunsicherheit $2 \cdot u_c$ eine Größenordnung höher im Vergleich zur Standardunsicherheit des Verhältnisses ist. Sie ist aber auch eine Größenordnung kleiner als die Messunsicherheiten, die über das Verhältnis „*Representative isotopic composition*“ ermittelt wurden. Der Grund hierfür ist, dass das Verhältnis „*Best measurement*“ eine bedeutend kleinere Messunsicherheit besitzt als „*Representative isotopic composition*“. Ausgedrückt in Zahlen wird für $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ OsAA: 0.107103(20) und OsFluka 0.120918(22) ein Wert mit Messunsicherheit angegeben. Das bedeutet, dass sich die Messunsicherheit bereits auf die fünfter Stelle nach dem Komma auswirkt und bedeutend höher ist als der üblicherweise in der Literatur angegebene Fehler des Isotopenverhältnisses.

Tabelle 3.6.6: Isotopenverhältnisse $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ für Proben und Standardlösungen; Korrektur des *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 (DE LAETER 2003); Die zweifachen Messunsicherheiten wurden in Prozent angegeben (relative Messunsicherheiten). Zusätzlich wurden die zweifachen Standardunsicherheiten des gemessenen Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ aus Tabelle 5.5.8 zum Vergleich aufgeführt.

Proben- bezeichnung	OsAA	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4	OsFluka	$2 \cdot u_c$ G.W.2.4
Konzentration	200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	%	200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	%
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
Mittelwert	0.107103	0.019	0.120918	0.018
2·SE ü. Messunsicherheit				
	%	0.005		0.004
des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$				

Abschließendes Fazit ist, dass die Messunsicherheiten, die üblicherweise bei Isotopenmessungen als $2 \cdot SE$ bzw. $2 \cdot u$ angegeben werden, deutlich zu niedrig sind, da die Messunsicherheit der Ergebnisse stark davon abhängt, mit welchem Verhältnis die Korrektur des *Mass bias* durchgeführt wurde und das Ergebnis von dessen Messunsicherheit stark beeinflusst wird. Allgemein ist bei Angaben zur Osmiumisotopie davon auszugehen, dass die tatsächliche Fehlerunsicherheit um ein bis zwei Größenordnungen höher ist als sie bisher angegeben wird.

4. Schlussteil

4.1 Zusammenfassung

Eine der Hauptaufgaben im Rahmen der Forschungstätigkeit zur Dissertation bestand darin Standards herzustellen, die zur Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ als Referenzmaterial für fs-LA-ICP-MCMS-Messungen dienen können. Da bis heute für die Messung von Osmium-Isotopenverhältnissen in festen Proben kein Standard kommerziell erhältlich ist wurden dafür zwei Standards (MK2, MK1) auf Nickelsulfid-Basis mit dem gleichen Os-Isotopenverhältnis hergestellt, die anschließend mittels REM-EDX, μ -RFA und ns-LA-ICP-QMS bezüglich Homogenität der Os-Verteilung und der Os-Konzentration charakterisiert wurden. Für beide synthetisierte Standards (MK2, MK1) sowie für den ebenfalls verwendeten metallischen Os-Standard MK3 (99.95 % Osmiummetall) wurden mit den wichtigsten Analyseverfahren für die Isotopenverhältnisbestimmungen (ICP-MCMS, N-TIMS, fs-LA-ICP-MCMS) die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisse bestimmt. Für die beiden Standards MK1 und MK2 stimmen die Ergebnisse der Laserablation mit fs-LA-ICP-MCMS gut mit der Isotopie der originalen und für ihre Synthese eingesetzten Osmium-Lösung OsFluk (Osmiumstandard für AAS von Fluka $\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \text{ }\mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 1 M HCl) überein. Fraktionierungseffekte bei der Herstellung der Festkörperstandards sind daher auszuschließen. Außerdem wurde gezeigt, dass für die fs-LA-ICP-MCMS-Messungen der Standard MK2 eine ausreichende Osmiumkonzentration aufwies. Ein Vergleich der Ergebnisse der Laserablation mit fs-LA-ICP-MCMS für den metallischen Standard MK3 sowie für beide synthetisierte Standards (MK2, MK1) mit vorangegangenen Messungen, die mit N-TIMS und ICP-MCMS an flüssigen Proben durchgeführt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung in der Isotopie. Damit lagen nun zur Kalibrierung und Überprüfung der Messungen mit fs-LA-ICP-MCMS zwei Standards mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen vor. Der Standard MK3 eignet sich dabei besonders gut zur Messung von Proben, die eine ähnlich hohe Os-Konzentration wie er selbst aufweisen, wie PGM-Einschlüsse, Iridium-Osmium-haltige Mineralien oder gediegene Legierungen, da bei diesen Messungen im Gegensatz zu Proben mit niedrigen Konzentrationen Ablationsfrequenz und Größe des Laserspots nicht sehr stark verändert werden müssen. Des Weiteren konnte bei einem Goldstück mit künstlich erzeugten Os-Ir-Ru-Einschlüssen gezeigt werden, dass es

möglich ist, die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie mit ausreichender Präzision für eine spätere Herkunftsanalyse von Goldobjekten zu bestimmen. In dieser Arbeit konnte in Schmelzversuchen gezeigt werden, dass beim Schmelzen des antiken Goldes keine Mischung der Os-Isotopie der PGM-Einschlüsse aus unterschiedlichen Quellen zu neuen Os-Isotopien stattfindet. Damit ist eine wichtige Bedingung gegeben, um überhaupt eine Lokalisierung der Gold- bzw. PGM-Quellen über die Os-Isotopie zu ermöglichen. Durch die Synthese und Charakterisierung geeigneter Standards sowie die methodischen Entwicklungen für die präzise Bestimmung von Os-Isotopenverhältnissen sowohl flüssiger als auch fester Proben liegen jetzt Rahmenbedingungen vor, die eine Anwendung für die Provenienzbestimmung an archäologischen und mineralogischen Proben ermöglichen.

Eine andere Hauptaufgabe war es, die Bestimmung des Verhältnisses $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mit fs-LA-ICP-MCMS-Messungen an Realproben durchzuführen, wofür die Standards MK2 und MK3 als Referenzmaterial dienten. Nach fs-LA-ICP-MCMS-Messungen der Os-Isotopie an Mineralien (Os-Ir-Ru-Körner) war es möglich, einen Modelwert für das Alter der Mineralien zu bestimmen. Weitere Messungen an zahlreichen Os-haltigen Mineralien und PGE-Einschlüssen in Goldartefakten aus unterschiedlichen Regionen haben jedoch gezeigt, dass die Provenienzbestimmung an archäologischen Goldobjekten über die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie aufgrund des weltweiten Überschneidens der $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopie von vielen Lagerstätten derzeit nicht möglich ist. Ein weiterer Grund ist, dass die vorhandene Datenbasis sowie die Auswertung geologischer Daten bisher nur begrenzt möglich ist, da aus vielen Regionen, die im Altertum für ihre Goldquellen bekannt waren, keine Daten vorliegen bzw. Mineralproben zu Messen vorlagen. Für die Goldproben der Königsgräber von Ur könnte eventuell trotzdem eine Bestimmung der Herkunft des verarbeiteten Goldes möglich sein. Ursache dafür ist, dass das Gold von Ur anscheinend spezifisch eine höhere Anzahl von Os-Ir-Ru-Einschlüssen mit nicht magmatischer (Erdmantel) Signatur besitzt. Voraussetzung für die Herkunftsbestimmung ist aber, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Besonderheit für eine größere Auswahl an Goldobjekten aus dem Fund von Ur bestätigt werden kann und eine solche Signatur für eine historische Goldquelle gefunden wird.

Des Weiteren konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass die Messunsicherheiten der Ergebnisse der Isotopenverhältnisse, die mit den zweifachen Standardunsicherheiten des zu bestimmenden Verhältnisses angegeben werden, deutlich zu niedrig sind, da die Messunsicherheit der Ergebnisse stark davon abhängt, mit welchem Verhältnis die Korrektur des *Mass bias* durchgeführt wurde, und das Ergebnis von dessen Messunsicherheit stark

beeinflusst wird. Allgemein ist bei Angaben zur Osmiumisotopie davon auszugehen, dass die tatsächliche Fehlerunsicherheit um ein bis zwei Größenordnungen höher ist, als sie bisher angegeben wird.

4.2 Ausblick

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ist die Osmiumisotopie für die Provenienzbestimmung an archäologischen Goldobjekten bisher nur sehr begrenzt einsetzbar. Weitere Diskussionen in Bezug auf die Anwendung der Os-Isotopie gibt es zurzeit in der Archäometrie bei Bronzen. In ersten Arbeiten hierzu an wenigen Objekten konnte P. BOTHE zeigen, dass die Osmiumisotopie auch bei Bronzen nicht für eine Provenienzanalytik geeignet ist, da in den Bronzen keine nennenswerten Os-Konzentrationen zu finden sind (BOTHE 2013).

Eine weitere Möglichkeit für die Anwendung der Osmiumisotopie könnte in der Provenienzbestimmung an archäologischen Eisenobjekten liegen. In ersten Arbeiten der Arbeitsgruppe von PERNICKA wurden in Eisenobjekten Os-Konzentrationen von 0.482 µg/kg bis 3.551 µg/kg gefunden (BRAUNS 2013). Eine Os-Isotopie-Messung durch fs-LA-ICP-MCMS-Messungen in archäologischen Eisenobjekten wird daher nicht möglich sein, da in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, dass schon beim Eisenmeteorit HOBA, der eine viel größere Os-Konzentration (etwa 40 µg/g) als die in archäologischen Eisenobjekten aufweist, die Os-Isotopie mit fs-LA-ICP-MCMS an ihre Grenze stößt. Die Os-Isotopie in Fe-Objekten könnte aber bei entsprechender Probenmenge mit ICP-MCMS-Messungen oder N-TIMS-Messungen ermittelt werden. In der Veröffentlichung BRAUNS 2013 wurde leider die Re-Konzentration nicht mit gemessen. Diese ist aber unerlässlich, um den initialen Wert des $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnisses (über das $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis) zu bestimmen. Mithilfe des Initialwerts ist es möglich, ein Modellalter für Mineralien bzw. Fe-Objekte über Os-Isotope zu bestimmen, was eventuell eine Provenienzbestimmung von archäologischen Fe-Objekten ermöglichen könnte.

5. Anhang

5.1 Literaturverzeichnis

- ALARD, O., GRIFFIN, W. L. *et al.*, **2002**, *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 651-663.
- ALLÈGRE, C., LUCK, J., **1980**, *Earth and Planetary Science Letters*, 48, 148-154.
- BECKER, S., **2008**, *Inorganic Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd.
- BENNETT, V. C. *et al.*, **2002**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 14, 2615-2630
- BIRCK, J. L., BARMAN, R., **1997**, *THE JOURNAL OF GEOSTANDARDS AND GEOANALYSIS*, 20, 19-27.
- BOTHE, P., **2013**, *Bachelorarbeit*, Leibniz Universität Hannover.
- BRANDO, A.D., NORMAN, M.D., WALKER, R.J., MORGAN, J.W., **1999**, *EARTH PLANET. SCI. LETT.*, 172, 25-42.
- BRANDO, A.D., WALKER, R.J., PUCHTEL, I.S., **2006**, *GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA* 70, 2093-2103.
- BRAUNS M., SCHWAB, R., GASSMANN, G., WIELAND, G., PERNICKA, E., **2013**, *Journal of Archaeological Science*, 40, 841-849.
- BRAUNS, C.M., **2001**. *Chemical Geology*, 176, 379-384.
- BUCHWALD, V. F., **1975**, *Handbook of iron meteorites*, University of California Press, Vol. 1-2.
- Cammann, K., **2010** *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg.
- CAMPBELL, A., MUNIR, H., **1999**, *Anal. Chem.*, 71, 939-946.
- CHEN, J. H., PAPANASTASSIOU, D. A., WASSERBURG, G. J., **2002**, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 66, 21, 3793-3810.
- CITRON, R. A., **1967**, *On the Distribution of the Gibeon Meteorites of South-West Africa*, NASA Astrophysics Data System.
- CORREIA, C. T. *et al.*, **2007**, *Geol. USP Sér. Cient.*, 1, 45-56.
- COWAN, J. J., THIELENMANN, F.-K., TRURAN, J. W., **1991**, *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*, 208, 4 & 5, 267-394.

- DE LAETER, J. R. *et al.*, **2003**, *PURE APPL. CHEM., IUPAC*, 75, 6, 683-800.
- DILL, H., KLOSA, D., STEVER, G., FÜBL, M., **2007**, *Z. dt. Ges. Geowiss.*, 158/4, 1005-1010.
- DIN V ENV 13005, **1999**, DIN V ENV 13005: 1999-06.
- DIN V ENV 13005 Beiblatt 1, **2012**, DIN V ENV 13005 Beiblatt: 2012-02.
- EVANS, A. M., **1992**, *Erzlagerstättenkunde*, *Ferdinand Enke Verlag*, Stuttgart.
- FAURE, G., MENSING, T. M., **2005**, *Isotopes Principles and Applications*, *John Wiley & Sons*, 3. Auflage, Hoboken, New Jersey.
- FLEGLER, S. L., HECKMAN, J. W., KLOMPARENS, K. L. **1995**, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, *Spektrum, Akad. Verl.*, Heidelberg.
- FOWLER, C. M. R., **2002**, *The Earth: Physical, Chemical and Biological Development*, *the Geological Society of London*.
- FRENCH, B. *et al.*, **1990** UND RIGHTER, K., **2010**, *Antarctic Meteorite Teaching – Educational Meteorite Thin Sections*, *NASA*, Stand: 31.08.2013.
- FRISCH, W., MESCHEDER, M., **2011**, *Platten Tektonik: Kontinentverschiebung und Gebirgsbildung*, 4. Auflage, *Wissenschaftliche Buchgesellschaft*, Darmstadt.
- FRISCH, W., MESCHEDER, M., **2005**, *Plattentektonik: Kontinentverschiebung und Gebirgsbildung*, *Primus Verlag*, 4. Auflage, Darmstadt.
- GMELINS HANDBUCH, **1939**, Pietsch, E., *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Osmium*, 66, *Verlag Chemie GmbH*, Berlin.
- GOTTWALD, W., **2000**, *Statistik für Anwender*, *WILEY-VCH Verlag GmbH*, Weinheim.
- GROS, M., LORAND, J.-P., LUGUET, **2002**, A., *Chemical Geology*, 185, 179-190.
- GROSS, J. H., **2011**, *Massenspektrometrie*, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg.
- GUERRA, M. F., SARTHRE, C.-O., GONDONNEAU, A., BARRANDON, J.-N., **1999**, *Journals of Archaeological Science*, 26, 1101–1110.
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A., WEBER-DIEFENBACH, K., **1995**, *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*, *Springer*; 2. Auflage.
- HART, S. R., KINLOCH, E. D., **1989**, *Economic Geology*, 84, 1651-1655.
- HART, S. R., ZINDLER, A., **1989**, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 89, 287-301
- HARTMANN, A., SANGMEISTER, E., **1972**, *Angew. Chem.*, 84, Nr. 14.

- HAUPTMANN, A., PINGEL, V., **2008**, Archäometrie: Methoden und Anwendungsbeispiele, *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, Stuttgart.
- HETZEL, R., GLODNY, J., **2005**, *Int. J. Earth Sciences, (Geol Rundsch)*, 91, 231-245.
- HEUMANN, K. G., SCHINDELLMEIER, W., **1982**, *Fresenius Z Anal Chem*, 312, 595-599.
- HIRATA, T., HATTORI, M., TANAKA, T., **1998**, *Chemical Geology*, 144, 269-280.
- HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E., **1995**, Lehrbuch der anorganischen Chemie, *de Gruyter*, 101. Auflage, Berlin.
- HONESTO, J. M., **2006**, *Masterarbeit*, University of Maryland.
- HORAN, M. F., MORGAN, J. W., WALKER, R. J., GROSSMAN, J. N., **1992**, *Science*, 255, 1118-1121.
- HORN, I., VON BLANCKENBURG, F., SCHOENBERG, R., STEINHOEFEL, G., MARKEL, G., **2006**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3677-3688.
- HORN, I., GÜNTHER, D., **2003**, *Applied Surface Science*, 207, 144-157
- IRELAND, T.J., WALTER, R. J., BRANDON, A. D., **2011**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4456-4475.
- Junk, S. A., PERNICKA, E., **2003**, *Archaeometry*, 45, 2, 313-331.
- Junk, S. A., **2001**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 181, 723-727.
- KARLSRUHER NUKLIDKARTE, MAGILL, J., PFENNIG, G., GALY, J., **2006**, *Marktdienste Haberbeck*, 7. Auflage.
- KERN, H., EBERT, C., **1986**, *Schr. Naturwiss. Ver. Schlesw.-Holst.*, 56, 53-68.
- KIRK, J., RUIZ, J., CHESLEY, J., TITLEY, S., WALSHE, J., **2001**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 13, 2149-2159.
- KLERNER, S., **2001**, *Dissertation*, Universität Köln.
- KLINGBEIL, P. **2001**, *Dissertation*, Technischen Universität Berlin.
- KRÜGER, M. *et al.*, **2012**, *Metalla, Sonderheft 5*, Bochum, 38-39.
- KRÜGER, M. *et al.*, **2013**, *Metalla, Sonderheft 6*, BOCHUM, 68-69.
- LEHMANN **2007**, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover.
- LEHMANN **2011**, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover.

- LEINER, B., **2004**, Einführung in die Statistik, *Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH*, 9. Auflage, München.
- Longerich, H. P., Fryer, B. J., Strong, D. F., **1987**, *Spectroimica Acta*, 42B, 39-48.
- LUGUET, A., NOWELL, G. M., PEARSON, D. G., **2008**, *Chemical Geology*, 248, 342-362.
- LÜSCHOW, H.–M. **1993**, Edelmetallanalytik: Eine Übersicht über bewährte klassische und moderne Methoden, Heft 69, *GDMB-Informationsgesellschaft mbH*, Clausthal-Zellerfeld.
- LYON, I. C. *et al.*, **1997**, *Mineralogical Magazine*, 61, 3, 367-375.
- MARKEY, R., STEIN, H., MORGAN, J., **1998**, *Talanta*, 45, 935-946.
- MATHUR, R. *et al.*, **2000**, *Geology*, 28; 6; 555-558.
- MEEKS, N. D., TITE, M. S., **1980**, *Journal of Archaeological Science*, 7, 267-275.
- MEIBORN, A., FREI, R., SLEEP, N. H., **2004**, *Journal of Geophysical Research*, 109, B02203.
- MEISEL, T. *et al.*, **2001**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 8, 1311-1323.
- MILSON, J., HOLT, R., **2001**, *Journal of the Geological Society*, 158, 396-400.
- MOESTRA, H., **1986**, Erze und Metall – ihre Kulturgeschichte im Experiment, *Springer-Verlag*, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg.
- NIER, A. O., **1937**, *Phys. Rev.*, 52, 885.
- NIER, A. O., **1950**, *Phys. Rev.*, 77, 6, 789-793.
- NOWELL, G.M., LUGUET, A., PEARSON, D. G., HORSTWOOD, M. S. A., **2008**, Part I u. Part II, *Chemical Geology*, 248, 363-426.
- OGDEN, J. M., **1977**, *J. Historical Metallurgy Society*, 11, 2, 53-70.
- OKRUSCH, O., MATTHE, S., **2010**, Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, *Springer Spektrum, Springer-Verlag*, 9. Auflage, Berlin, Heidelberg.
- PALME, H., **2008**, *Elements*, 4, 233-238.
- PAPULA, L., **2001**, Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 1, *Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH*, 10. Auflage, Braunschweig, Wiesbaden.
- PAPULA, L., **2009**, Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, *Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH*, Wiesbaden.

- PAVIĆEVIĆ, M. K., AMTHAUER, G., **2000**, Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 1, *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, Stuttgart.
- PEARSON, N. J. *et al.*, **2002**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 6, 1037-1050.
- PLATZNER, I. T., **1997**, Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry, *John Wiley & Sons Ltd*, Baffins Lane, Chichester.
- PROPACH, G., PFEIFFER, T., **1998**, *GEOL RUNDSCH*, 87, 303-313.
- RAVIZZA, G., PYLE, D., **1997**, *Chemical Geology*, 141, 251-268.
- REHKÄMPER, M., MEZGER, K., **2000**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1451-1460.
- REISBERG, L., MEISEL, T., **2002**, *Geostandards Newsletter*, 26, 3, 249-267.
- RIEDEL, E., **2004**, Anorganische Chemie, *Walter de Gruyter GmbH & Co.KG*, 6. Auflage, Berlin.
- RÖMPP CHEMIE LEXIKON **1995**, CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, *Georg Thieme Verlag 1995*, Stuttgart/New York.
- RÖMPP ONLINE **2013**, <http://www.roempp.com/prod3/roempp4angebot.html>, Osmiumtetroxid (14.06.2013), Elektronenmikroskop (16.08.2013), Gold (21.06.2013).
- ROY-BARMAN, M., WASSERBURG, G. J. *et al.*, **1998**, *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 1998, 331-347.
- SACHS, L. **2004**, *Angewandte Statistik : Anwendung statistischer Methoden*, *Springer*, Berlin.
- SCHMIDT, K., **1978**, *Erdgeschichte*, *Walter de Gruyter GmbH & Co. KG*, 3. Auflage, Berlin, New York.
- SEN, I. S. **2010**, *Dissertation*, Florida International University.
- SHEN, J. J., PAPANASTASSIOU, D. A., WASSERBURG, G. J., **1996**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 15, 2887-2900.
- SHI, G. Y., *et al.*, **2012**, *Chin Sci Bull*, 57, 35, 4578-4586.
- Shirey, S. B., Walker, R. J., **1998**, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 26, 423-500.
- SMOLIAR, M. I., WALKER, R. J., MORGAN, J. W., **1996**, *Science*, 271, 1099-1102.
- STEFFGEN, U. *et al.*, **1998**, *Metallurgy in numismatics*, *Royal Numismatic Society*, 4, 202-207.
- STOSCH, H.-G., **1999**, *Einführung in die Isotopengeochemie*, Institut für Mineralogie und Geochemie Universität Karlsruhe.
- STROMMENGER, E., **1964**, UR, *Hirmer Verlag*, München.

- THERMO FISCHER SCIENTIFIC (b), High Resolution Multicollector Mass Spectrometers, *Thermo Fisher Scientific*, Bremen.
- TRITON HARDWARE MANUAL **2002**, *Thermo Finnigan*.
- TUTTAS ,D. , THERMO FISCHER SCIENTIFIC, High Precision Osmium Isotope Analyses, *Thermo Fisher Scientific*, Bremen.
- VAN ACKEN, D. *et al.*, **2010**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 661-683.
- VANHAECKE, F., DEGRYSE, D., **2012**, Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim.
- VOGT, C., **2008**, Skript zur Vorlesung „Grundlagen der Analytik I“, Leibniz Universität Hannover.
- VOGT, C., **2012**, Skript zur Vorlesung „Grundlagen der Analytik I“, Leibniz Universität Hannover.
- VÖLKENING, J., WALCZYK, T., HEUMANN, K. G, **1991**, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 105, 147-159.
- WAGNER. G. A., **2007**, Einführung in die Archäometrie, *Springer*, Berlin Heidelberg New York.
- WALKER, R. J. *et al.*, **2005**, *Lunar and Planetary Science*, 1313.
- WALKER, R. J., **1988**, *Anal. Chem.*, 60, 1231-1234.
- WEISER, T. W., **2004**, *Ann. Naturhist. Mus. Wien*, 105 A, 1-28.
- WELTKARTE.COM, **2014**, [HTTP://WWW.WELTKARTE.COM/](http://www.weltkarte.com/) (29.03.2014).
- WOLFF, T., **2009**, *Dissertation, BAM-Dissertationsreihe*, 50, Berlin.
- WOODHOUSE, O. B. *et al.*, **1999**, *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 223-233.
- YIGIT, O., **2006**, *Ore Geology Reviews* 28, 147-179.
- YIN, Q. Z., HORN, I. *et al.*, **2001**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 13, 2113-2127.
- ZAYKOV, V. V. *et al.*, **2008**, *Geoarchaeology and Archaeomineralogy*, 239-243.
- ZAYKOV, V. V. *et al.*, **2009**, *Doklady Earth Sciences*, 432, Part 1, 593-597.
- ZAYKOV, V. V. *et al.*, **2010**, *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*, 38/1, 37-43.
- ZETTLER, R. L., HORNE, L., **1998**, Treasures from the Royal Tombs of Ur, *University of Pennsylvania Museum*.
- ZWICKER, U., **1998**, *Metallurgy in numismatics*, *Royal Numismatic Society*, 4, 171-201.

5.2 Abkürzungsverzeichnis

μ -RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
a	Jahr
BSE	zurückgestreute Elektronen (<i>engl. backscattered electrons</i>)
cps	<i>Counts per second</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
fs	Femosekunde
ICP-MCMS	Multikollektormassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-QMS	Quadrupolmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LA	Laserablation
LUH	Leibniz Universität Hannover
ns	Nanosekunde
N-TIMS	negative thermische Ionisations-Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
PGE	Platin-Gruppen-Elemente
PGM	Platin-Gruppen-Minerale
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
SE	Sekundärelektronen
<i>SE</i>	<i>engl. standard error</i> bzw. Standardunsicherheit($u(\bar{x})$)
SEM-Detektor	<i>Secondary electron multiplier</i> -Detektor
V	Volt
Ω	Ohm

5.3 Geräteliste

Alsint-Tiegel	Unterschiedliche Größen, (99.7 % Al ₂ O ₃) Morgan Technical Ceramics W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG
Analysenwaage	Sartorius Analytic, maximales Gewicht 120 g, d = 0.0001 g, Sartorius GmbH, Göttingen, Deutschland.
Analysenwaage	Analytical Plus 310-0, maximales Gewicht 310 g, d = 0.0001 g, Ohaus
Cellulose-Nitrat-Membran-Filter	Porengröße: 0.45 µm, d = 25 mm, Whatman
Digitales Mikroskop	VHX-600D, KEYENCE
Filter <i>disc with glassring</i>	NW 19, Porosität 1
Filteraufsatz	30 mL, Duran
fs-Laser	Eigenbau der Mineralogie, 194 nm, basiert auf einem kommerziellen kompakten Ti-Saphir regenerativen Verstärkersystem (Solstice) der Firma Spectra-Physics
Heizplatte mit Magnetrührer	Heidolph und IKA
ICP-MCMS	Thermo-Finnigen Neptune ICP-MCMS
ICP-OES	Arcos, Spectro, Kleve
ICP-Q-MS	X7, Thermo Fisher
Lichtbogen	Squares Wave TIG 255, Lincoln Electric, USA
Mikro-Röntgen-fluoreszenz-Spektrometer	Eagle µ-Probe II, EDAX, Rh-Röhren mit Beryllium-Fenster, Beschleunigungsspannung 10-40 keV, Kathodenstrom 20-1000 µA, Si(Li)-Detektor, Software Edax-Vision 32,

ns-Laser	UP-213-2078, Nd-YAG-Laser. 213 nm, Klasse 4, NEW Wave
N-TIMS	TRITON <i>Multicollector Thermal Ionization Mass Spectrometer</i>
PE- u. Gummi-Schläuche	-
PFA-Gefäße	Unterschiedliche Größen, mit Deckel
Pipetten	Unterschiedliche Größen, Eppendorf, Deutschland
Präzisionswaage	Kern 572, Maximalgewicht 6100 g, d = 0,1 g, Kern & Sohn GmbH, Balingen-Frommern, Deutschland.
PTFE-Membran-Spritzenvorsatzfilter	Porengröße: 0,45 µm, d = 25 mm, North America
Rasterelektronenmikroskop plus EDX-Einheit	XL 30, Wolframkathode und Si(Li)-Detektor in der EDX-Einheit, Beschleunigungsspannung: bis 30 kV, Sekundärelektronendetektor, Rückstreuelektronendetektor, Philips Electronics
Säge	<i>Precision Saw</i> mit Diamantsägeblatt oder Korundtrennscheiben, IsoMet 1000, Buehler, Lake Bluff, IL, USA
Schmelztiegel	200 x 150 mm, Schamott
Temperaturregler	Elektronischer Temperaturregler, EKT Hei-Con, Heidolph
Tiegelofen	TTK/R 11/12, Nenntemperatur: 1300 °C, Heraeus Hanau
Tiegelofen	B 150, Naberterm
Tiegelofen	Controller P330, Naberterm
Vakuumkammer für Lichtbogenschweißen	Eigenbau der IW - Leibniz Universität Hannover, befüllbar mit Argon

5.4 Chemikalienliste

Borax	p.a., Riedel-de Haën
Bromwasserstoffsäure	48 % Bromwasserstoffsäure p.a., Fluka Analytical
Calciumfluorid	hochrein, allied.signal
Chrom(IV)-oxid	Chrom(VI)-Oxid zur Analyse, Emsure
Epoxy Hardener	EpoThin, BUEHLER
Epoxy Resin	EpoThin, BUEHLER
Gold	Feingoldgranulat (99.99 %), ESG Edelmetall-Handel GmbH & Co. KG
Iridium	99.99 % Iridiummetall der Firma Acton Refinery
Iridium-Lösung	Iridiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Ir}) = 1000 \text{ mg/L}$ als (IrCl_3) in 1 M HCl
Natriumcarbonat	wassefrei, p.a., applichem
Naturholzkohlen	Lötkohle präpariert 140 x 70 mm, zu Jeddelloh GmbH
Nickelpulver	100 % pulverförmiges Nickel, Buehler
Osmium	99.95 % Osmiummetall der Firma RGB Research Ltd
Osmium-Standard-Lösung	Osmiumstandard für AAS von Fluka ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ mg/L} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 1 M HCl
Osmium-Standard-Lösung	Osmiumstandard, AAS standard solution, Specpure von Alfa Aesar ($\beta(\text{Os}) = 1000 \text{ } \mu\text{g/mL} \approx 1000 \text{ } \mu\text{g/g}$ als $(\text{NH}_4)_2(\text{OsCl}_6)$ in 20 % HCl
Osmium-Standard-Lösung	Osmium ICP Standard, Certipur, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ in 7% HCl, 1000 mg/L Os

Quarzsand	Seesand, reinst, AppliCem GmbH,
Rhenium-Lösung	Rhenium Standard für ICP/MS, SPEX CertiPrep 1000 mg/L Re in H ₂ O
Ruthenium	99.99 % Rutheniummetall der Firma Acton Refinery
Salpetersäure	konz., im Institut hergestellt, <i>subboiled</i>
Salpetersäure	65 % Salpetersäure zur Analyse, Emsure
Salzsäure	32 % Salzsäure p.a., Merck
Schwefel	p.a., Riedel-de Haën
Schwefelsäure	96 % Schwefelsäure zur Analyse, Bernd Kraft
Wasser, reinst	im Institut hergestellt
Wasserstoffperoxid- Lösung	30 % Wasserstoffperoxid zur Analyse, Emsure

5.5 Weitere Messdaten, Tabellen, μ -RFA-Aufnahmen und weitere Aufnahmen

Tabelle 5.5.1: Einwaagen der Edukte für die Herstellung des MK1.

Quarzsand g	Borax g	Calciumfluorid g	Natriumcarbonat (wasserfrei) g	Nickelpulver g
17.6687	60.5796	4.8114	29.1015	17.2107
Schwefel g	Osmiumlösung von Fluka (1000 ppm) mL			
12.4028	8.658			

Tabelle 5.5.2: Einwaagen der Edukte für die Herstellung des MK2.

Quarzsand g	Borax g	Calciumfluorid g	Natriumcarbonat (wasserfrei) g	Nickelpulver g
8.9320	59.8356	6.2223	29.3449	16.8307
Schwefel g	Osmiumlösung von Fluka (1000 ppm) g			
12.6338	8.9320			

Tabelle 5.5.3: Goldstandard 31 von der Norddeutschen Affinerie AG (heute: Aurubis AG), die Werte und des Analysenzertifikats der analytischen Laboratorien der Norddeutsche Affinerie AG

As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
112	110	82	124	25	1062	806	62	1092	90
<hr/>									
Pd	Pt	Sb	Se	Sn	Te	Zn	Ag	Au	
g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	%	%	
1112	1152	102	114	773	112	114	5.45	93.8466	

Tabelle 5.5.4: Goldstandard 30 von der Norddeutschen Affinerie AG (heute: Aurubis AG), die Werte und des Analysenzertifikats der analytischen Laboratorien der Norddeutsche Affinerie AG

As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
43	9	10	10	9	99	34	7	48	9
<hr/>									
Pd	Pt	Sb	Se	Sn	Te	Zn	Ag	Au	
g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	%	%	
55	58	9	10	50	10	11	1.00	98.9519	

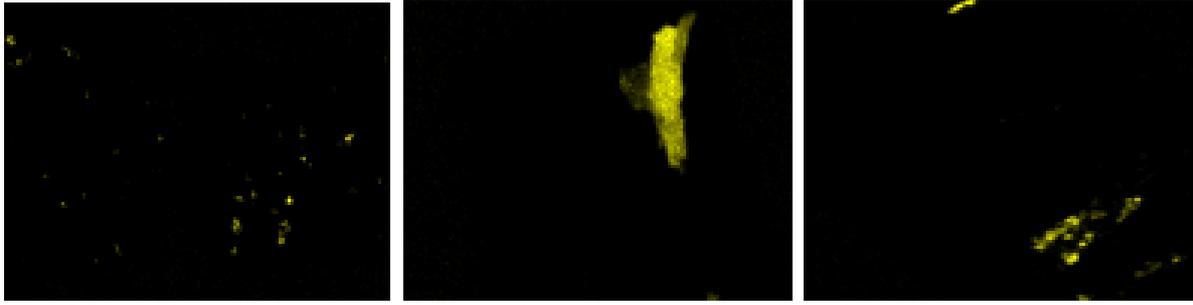


Abb. 5.5.1: Aufnahme des μ -RFA-Mappings für die Fe-K-Linien bei den Standards von links nach rechts: PGE-A, MK1 und MK2. Die untersuchte Fläche betrug 8 mm x 6 mm. Es wurde ein 128 x 100 Messpunktraster aufgenommen. Die Messpunkte lagen bei diesem Raster ohne Messpunktüberlappung direkt nebeneinander

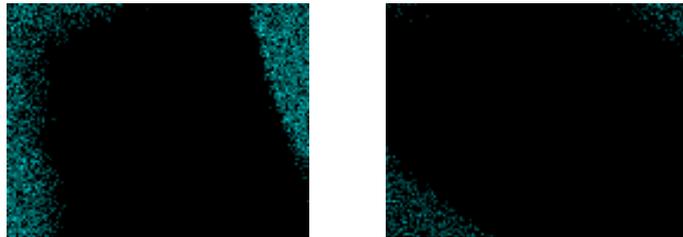


Abb. 5.5.2: Aufnahme des μ -RFA-Mappings für die Osmium-L-Linien von MK1 (Links) und MK2 (rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration des Osmiums im Nickelsulfid zu niedrig ist, um es mit der μ -RFA zu detektieren – im Epoxidharz ist kein Osmium, die vermeintlich positive blaue Strahlung ist Untergrundrauschen des Harzes. Die untersuchte Fläche betrug 8 mm x 6 mm. Es wurde ein 128 x 100 Messpunktraster aufgenommen. Die Messpunkte lagen bei diesem Raster ohne Messpunktüberlappung direkt nebeneinander

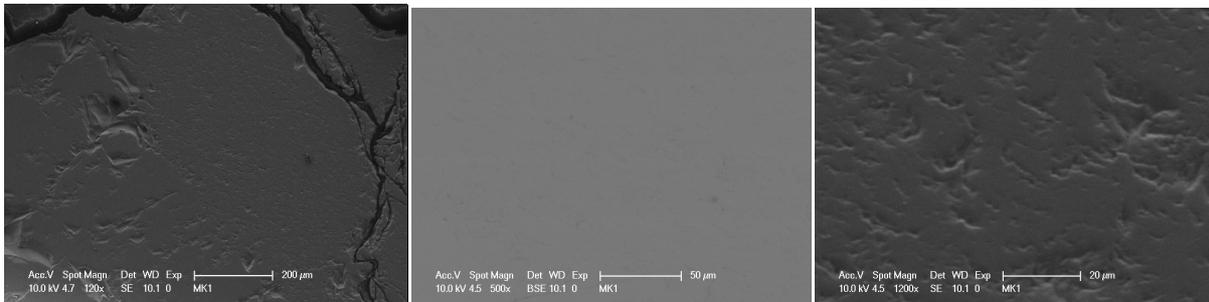


Abb. 5.5.3: REM-Aufnahmen des MK1: SE-Aufnahme bei einer 120-fachen Vergrößerung (links), BSE-Aufnahme bei 500-facher Vergrößerung (Mitte); SE-Aufnahme bei einer 1200-fachen Vergrößerung (rechts).

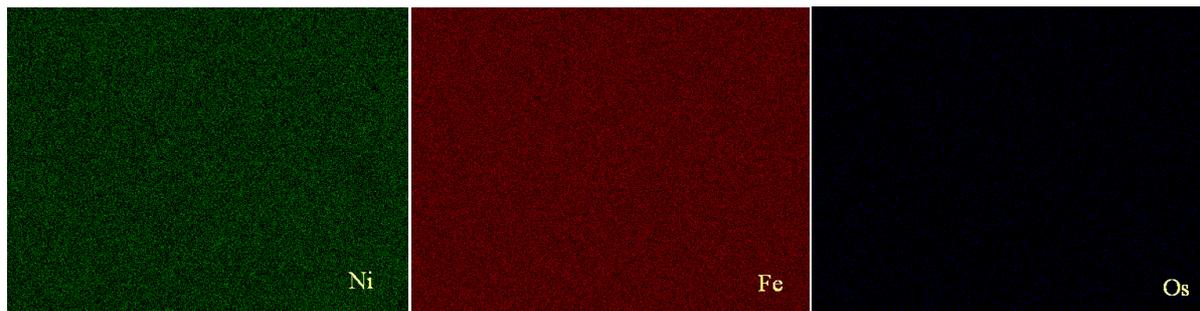


Abb. 5.5.4: REM-EDX-Mapping des HOBA's: Eisen und Nickel zeigen sich homogen verteilt; beim Osmium-Mapping ist kein Osmium erkennbar, die Farbintensitäten beim Osmium wurden durch Untergrundrauschen verursacht. Das Mapping wurde bei 25 kV mit 512 x 400 Messpunkten bei einer *Dwell-time* pro Punkt von 500 μ s aufgenommen.

Tabelle 5.5.5: Osmium-Isotopen-Messungen der OsFluka-Re-Lösung (250 ppb Osfluk plus 62 ppb), die mit flüssig-ICP-MCMS bestimmt wurden; Korrektur *Mass bias* über Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003); 63 Messzyklen pro Messung.

OsFluka-Re	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.118107
Messung-02	0.117952
Messung-03	0.118115
Messung-04	0.117994
Mittelwert	0.118042(142)

Tabelle 5.5.6: Osmium-Isotopen-Messungen des Meteoriten GIBEON, die mit flüssig-ICP-MCMS bestimmt wurden; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003); 63 Messzyklen pro Messung.

GIBEON	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.132363
Messung-02	0.132345
Messung-03	0.132218
Messung-04	0.132342
Mittelwert	0.132317(115)

Tabelle 5.5.7: Osmium-Isotopen-Messungen der OsAA-Lösungen und der Certipur-Osmiumstandard-Lösungen, bestimmt mit flüssig-ICP-MCMS; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003).

Proben- bezeichnung	OsAA	OsAA	Ceripur	Ceripur
Konzentration	250 µg/kg	2500 µg/kg	100 µg/kg	2500 µg/kg
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.107095	0.107114	0.175145	0.175282
Messung-02	0.107109	0.107116	0.175229	0.175258
Messung-03	0.107105	0.107116	0.175260	0.175258
Messung-04	0.107105	0.107119	0.175221	0.175274
Messung-05	-	-	0.174847	-
Messung-06	-	-	0.175179	-
Messung-07	-	-	0.175003	-
Messung-08	-	-	0.175190	-
Mittelwert	0.107104(10)	0.107116(3)	0.175134(117)	0.175268(21)

Tabelle 5.5.8: Osmium-Isotopen-Messungen vom ersten und zweiten Messtag der Probenlösungen und der Osmiumstandardlösung, die mit flüssig-ICP-MCMS bestimmt wurden; Korrektur *Mass bias* über das Verhältnis $^{189}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 1.21922 der IUPAC Technical Report (DE LAETER 2003); 63 Messzyklen pro Messung.

Proben- bezeichnung	MK3	FeOsP4	OsAA	OsFluka	Ceripur
Konzentration	43 µg/kg	24 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg	200 µg/kg
Isotopen- verhältnis	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Messung-01	0.106884	0.106897	0.107098	0.120917	0.175255
Messung-02	0.106911	0.106776	0.107101	0.120914	0.175255
Messung-03	0.106911	0.106881	0.107103	0.120923	0.175250
Messung-04	0.106900	0.106863	0.107103	0.120920	0.175247
Messung-05	0.106930	0.106881	0.107109	0.120916	0.175244
Messung-06	-	-	-	-	0.175243
Messung-07	-	-	-	-	0.175243
Messung-08	-	-	-	-	0.175253
Messung-01	0.106929975	0.106943	0.107110	0.120917	0.175230
Messung-02	0.106984421	0.106996	0.107121	0.120926	0.175232
Messung-03	0.106960852	0.106929	0.107108	0.120929	0.175243
Messung-04	0.106942948	0.106929	0.107105	0.120915	0.175229
Messung-05	0.106978522	0.106943	0.107110	0.120925	0.175245
Messung-06					0.175244
Messung-07					0.175239
Messung-08					0.175242
Gesamt- Mittelwert	0.106933(24)	0.106904(43)	0.107107(5)	0.120920(4)	0.175163(4)

Tabelle 5.5.9: Isotopenverhältnisse der Probe MK 2; gemessen mit fs-LA-ICP-MCMS über einen Zeitraum von neun Monaten, bei einer Wellenlänge von 196 nm, einer Ablationsfrequenz von 29-71 Hz und verteilt über sechs Messtage. Der Mittelwert betrug $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.12085(2); die Messwerte werden mit einer erweiterten Unsicherheit als 2·u (2·SE) angegeben.

Probe MK2 Messung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Probe MK2 Messung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
1	0.12093(10)	27	0.12081(3)
2	0.12090(10)	28	0.12080(11)
3	0.12090(11)	29	0.12090(11)
4	0.12083(3)	30	0.12092(12)
5	0.12089(4)	31	0.12091(11)
6	0.12091(4)	32	0.12090(11)
7	0.12086(3)	33	0.12082(21)
8	0.12088(3)	34	0.12068(25)
9	0.12082(3)	35	0.12108(21)
10	0.12085(3)	36	0.12078(32)
11	0.12087(3)	37	0.12095(8)
12	0.12088(3)	38	0.12080(7)
13	0.12089(2)	39	0.12094(6)
14	0.12084(3)	40	0.12084(5)
15	0.12087(3)	41	0.12090(3)
16	0.12086(6)	42	0.12084(3)
17	0.12092(5)	43	0.12090(17)
18	0.12075(5)	44	0.12080(7)
19	0.12067(3)	45	0.12089(7)
20	0.12085(3)	46	0.12082(4)
21	0.12082(3)	47	0.12089(4)
22	0.12083(3)	48	0.12088(3)
23	0.12084(3)	49	0.12087(2)
24	0.12083(3)	50	0.12086(2)
25	0.12080(3)	51	0.12086(2)
26	0.12080(3)	52	0.12088(3)
Gesamtmittelwert			0.12085(2)

Tabelle 5.5.10: Isotopenverhältnisse der Probe MK 3; gemessen mit fs-LA-ICP-MCMS über einen Zeitraum von neun Monaten, bei einer Wellenlänge von 196 nm, einer Ablationsfrequenz von 3-12 Hz und verteilt über vier Messtage. Der Mittelwert betrug $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: 0.1206892(5). Die Messwerte werden mit einer erweiterten Unsicherheit als 2·u (2·SE) angegeben.

Probe MK3 Messung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Probe MK3 Messung	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
1	0.106913(14)	24	0.106881(6)
2	0.106941(15)	25	0.106879(10)
3	0.106924(14)	26	0.106889(8)
4	0.106931(15)	27	0.106857(7)
5	0.106909(14)	28	0.106889(11)
6	0.106896(4)	29	0.106880(8)
7	0.106899(4)	30	0.106865(10)
8	0.106896(5)	31	0.106865(9)
9	0.106892(7)	32	0.106874(10)
10	0.106899(6)	33	0.106879(8)
11	0.106904(4)	34	0.106903(5)
12	0.106894(5)	35	0.106899(5)
13	0.106885(5)	36	0.106906(5)
14	0.106880(7)	37	0.106899(6)
15	0.106879(6)	38	0.106911(7)
16	0.106881(6)	39	0.106899(8)
17	0.106879(10)	40	0.106912(9)
18	0.106889(8)	41	0.106887(9)
19	0.106857(7)	42	0.106862(14)
20	0.106889(11)	43	0.106898(7)
21	0.106880(8)	44	0.106900(6)
22	0.106880(7)	45	0.106908(7)
23	0.106879(6)	46	0.106902(6)
Gesamtmittelwert			0.106892(5)

5.6 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Michael Krüger
Geburtsdatum/-ort 26.01.1979 in Hannover
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1985 – 1996 Schulausbildung in Pattensen, Bad Salzdetfurth, Hannover,
Schulabschluss: Erweit. Sekundarabschluss
2005 fachgebundene Hochschulzugangsberechtigung
für das Fach Chemie,
Universität Hannover

Ausbildung

1996 – 1999 Ausbildung zum staatlich geprüften Chemisch-technischen
Assistenten, Schwerpunkt Umweltanalytik in Hannover

Zivildienst

1999 – 2000 im Klinikum Hannover Nordstadt, Institut für Med. Mikrobiologie
und Hygiene

Berufstätigkeit

1999 – 2006 Chemischer-technischer Assistent in Burgwedel, Seelze, Hannover

Studium

2005 – 2010 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover
Abschluss: Diplom-Chemiker
Diplomarbeit im Arbeitskreis Analytik mit dem Thema
„Optimierung der Bestimmung von S^o in biologischer Matrix“
2010 – 2013 Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis
Analytik mit dem Thema „Beiträge zur präzisen Bestimmung von
Os-Isotopenverhältnissen“