

Ein weiter Weg: Vom Grönlandeis zur Messung in Zürich

Aus Spuren in Umweltarchiven kann man Rückschlüsse auf vergangene Umweltveränderungen ziehen. Eine solch heisse Spur verfolgen wir bei unseren Untersuchungen des 3 km langen Grönland-Eisbohrkerns. Eisschicht für Eisschicht wird dabei unter anderem die Konzentration des Radionuklids Beryllium-10 (^{10}Be) bestimmt. Anhand solcher Daten ist es möglich, Aussagen über weit zurückliegende Klimaänderungen zu machen. Etwa 10 000 Eisproben sind in den letzten Jahren in den Labors der EAWAG aufgearbeitet und im ETH/PSI-Beschleuniger-Massenspektrometer gemessen worden.

Rund 1 Million Atome des Radionuklids Beryllium-10 (^{10}Be) gelangen pro Jahr mit dem Niederschlag aus der Atmosphäre auf jeden cm^2 der Erdoberfläche. Im Polareis werden diese ^{10}Be -Atome Eisschicht für Eisschicht festgelegt. Geht man davon aus, dass im globalen Mittel rund 1 m Niederschlag fällt, bedeutet dies, dass in 1 kg Eis ungefähr 10 Millionen ^{10}Be -Atome enthalten sind. Auf den ersten Blick erscheint das viel. 10 Millionen ^{10}Be -Atome wiegen jedoch nur etwa 10^{-15} g. Eine Menge, die vergleichbar ist mit einem einzigen Regentropfen im Bodensee. Dies nachzuweisen, ist eine Herausforderung an die Analytik. Parallel zur Entwicklung der Beschleuniger-Massenspektrometrie wurde in den letzten 15 Jahren eine elegante Probenaufbereitungsmethode (siehe Kasten) an der EAWAG

etabliert. Dieser Artikel soll Einblick in unsere routinemässig durchgeführten Arbeiten im Labor geben und beschreibt, wie die ^{10}Be -Atome aus dem Eiskern extrahiert und für die Messung im Beschleuniger-Massenspektrometer an der ETH Zürich auf dem Höggerberg vorbereitet werden.

Von der Arktis ins Labor der EAWAG

Die in Grönland gewonnenen Eisbohrkerne werden als Teilschnitte (maximal ein Viertel des Kernquerschnitts) von 55 cm Länge in Plastiksäcke eingeschweisst und in Styroporkisten verpackt nach Dübendorf geliefert, wo sie in einem Kühlraum bei -20°C bis zur Aufarbeitung gelagert werden (Foto 1). Mit einer Bandsäge werden einige Eisproben in Teilproben zerschnitten (Foto 2),

um eine höhere Zeitauflösung zu erreichen. Vor der eigentlichen Verarbeitung wird jede Teilprobe zunächst mit Reinstwasser gewaschen, um Reste von Bohrflüssigkeit und andere äusserliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschliessend werden die Eisproben in Schmelzbecher gegeben, gewogen und mit einer genau bekannten Menge des Carriers ^9Be versetzt (Foto 3). In einem konventionellen Mikrowellenofen wird das Eis geschmolzen (Foto 4) und danach tropfenweise über einen Kationentauscher gegeben (Foto 5), der die Berylliumionen zurückhält. Der Kationentauscher mit den Berylliumionen kann dann problemlos einige Monate bis zum nächsten Verarbeitungsschritt gelagert werden.

Zur Weiterverarbeitung werden die Berylliumionen mit Hilfe von Säure aus dem Kationentauscher eluiert und mit Ammoniak unter Bildung von Berylliumhydroxid [$\text{Be}(\text{OH})_2$] gefällt, vom Rest abgetrennt und anschliessend mit Säure wieder aufgelöst. Damit das Be in der Ionenquelle des Beschleuniger-Massenspektrometers negative Ionen liefert, muss es mit einem leitenden Metall versetzt werden. Wir verwenden dazu Silber, das in Form einer Silbernitratlösung zugegeben wird. Silber und Beryllium fallen nun gemeinsam als Hydroxid aus. Für die spektrometrische Messung muss das $\text{Be}(\text{OH})_2$ noch oxidiert werden. Dazu trocknen wir die Proben kurz unter einer UV-Lampe vor und geben sie dann in einen Muffelofen (Foto 6), wo $\text{Be}(\text{OH})_2$ bei 850°C innerhalb von zwei Stunden zu BeO oxidiert. Zum Schluss werden die Proben in ein kleines Loch von 1 mm Durchmesser in Kupfertargets gepresst (Foto 7). Nach ca. 24 Stunden sind die Berylliumproben endlich bereit (Foto 8) für die Messung im Beschleuniger-Massenspektrometer (Fotos 9 und 10).

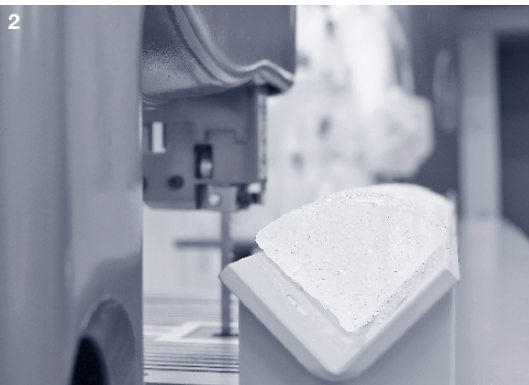
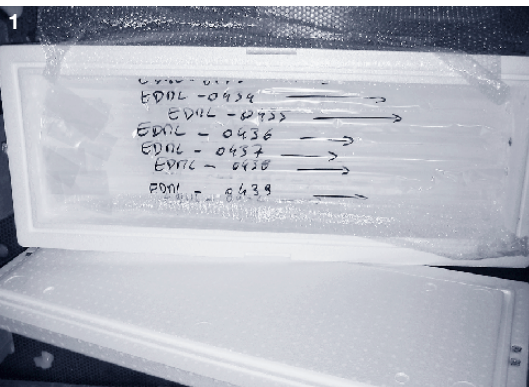
Von der EAWAG zur Messung auf den Höggerberg

Bei unseren Proben haben wir es mit äusserst geringen Isotopenverhältnissen im Bereich von 10^{-13} zu tun, die mit Hilfe

Extraktion und Nachweis von ^{10}Be

Traditionellerweise weist man Radionuklide über den radioaktiven Zerfall nach. Dies ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die zu untersuchenden Radionuklide eine genügend kurze Halbwertszeit haben. Im Verlauf einer vernünftigen Messdauer von Tagen bis maximal Wochen müssen genügend Atome zerfallen, um sie ohne grössere Messfehler detektieren zu können. Genau hier liegt der Knackpunkt bei ^{10}Be . Seine Halbwertszeit ist mit 1,5 Millionen Jahren viel zu lang. Pro Jahr zerfallen nämlich nur ca. 5 ^{10}Be -Atome der rund 10 Millionen ^{10}Be -Atome pro kg Eis. Der Nachweis von ^{10}Be durch die radioaktive Zerfallsmethode führt daher nicht zum Ziel.

Als Alternative bietet sich die Massenspektrometrie an. Sie macht sich die Tatsache zunutze, dass die meisten Elemente als unterschiedlich schwere Isotope vorkommen. Dies gilt auch für das Element Beryllium: neben dem radioaktiven Isotop ^{10}Be , das die Atommasse 10 hat, existiert auch noch das leichtere, nicht radioaktive Isotop ^9Be mit der Atommasse 9. Die Massenspektrometrie bestimmt nun, in welchem Verhältnis zwei Isotope – in unserem Fall $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ – zueinander vorkommen, so dass man anschliessend die Anzahl der gesuchten ^{10}Be -Atome einfach berechnen kann. Da die Eisproben jedoch nur winzigste Spuren des ^9Be -Isotops enthalten, muss für die Messungen eine bekannte Menge dieses Isotops (typischerweise 0,2 mg) zugegeben werden. Das zugefügte ^9Be wirkt als so genannter Carrier und sorgt dafür, dass bei der chemischen Extraktion die wenigen im Eis vorhandenen ^{10}Be -Atome mitextrahiert werden.



Fotos: Susi Lindig, Zürich

konventioneller Massenspektrometer nicht messbar sind, da sie im Hintergrundrauschen untergehen. Erst wenn Beschleunigungsspannungen von mehreren Millionen statt nur Tausenden von Volt wie bei herkömmlichen Massenspektrometern angelegt werden, wird es möglich, dass jedes einzelne Atom vom Detektor nicht nur gezählt, sondern auch aufgrund seiner Masse und Kernladungszahl identifiziert werden kann. Nur so erreicht man, dass der Detektor die seltenen ^{10}Be -Atome von den viel häufigeren anderen Atomen unterscheiden kann. Die eigentliche Messung dauert nur etwa 15 Minuten. Solche Hochenergie-Massenspektrometer benötigen als zentrale Einheit einen Beschleuniger und heissen deshalb Beschleuniger-Massenspektrometer. Eines der weltweit ersten Exemplare steht an der ETH Zürich auf dem Höggerberg und wird von der ETH Zürich und dem Paul Scherrer Institut gemeinsam betrieben. Das Herzstück, der Tandem-Beschleuniger, der Teilchen mit bis zu 6 Millionen Volt beschleunigt, wurde in den 60er Jahren gebaut und diente während vieler Jahre der Grundlagenforschung in der Atom- und Kernphysik.

In den letzten 15 Jahren sind an der EAWAG rund 10 000 Proben aufbereitet und mit dem Beschleuniger-Massenspektrometer gemessen worden. Damit wurden ca. 5 km Eisbohrkern analysiert und die ^{10}Be -Konzentrationen der vergangenen rund 100 000 Jahre bestimmt. Die folgenden vier Artikel (Seiten 8–18) beschreiben, wie man, ausgehend von diesen ^{10}Be -Rohdaten, Aussagen über weit zurückliegende Umweltveränderungen machen kann.



S. Bollhalder (links) und I. Brunner (rechts) sind Technikerinnen in der Gruppe «Radioaktive Tracer» der Abteilung «Oberflächengewässer». Sie sind dort u.a. für die routinemässige Aufbereitung der Eisproben zuständig.

Koautoren: Maura Vonmoos und Jürg Beer

