



Doctoral Thesis

## Laser ablation coupled with accelerator mass spectrometry for online radiocarbon analysis

**Author(s):**

Welte, Caroline

**Publication Date:**

2015

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010564663> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# LASER ABLATION COUPLED WITH ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY FOR ONLINE RADIOCARBON ANALYSIS

A thesis submitted to attain the degree of

Doctor of Sciences of ETH Zurich

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

CAROLINE WELTE

Dipl.-Phys. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

born on 06.10.1983

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Detlef Günther, examiner

Prof. Dr. Hans-Arno Synal, co-examiner

Prof. Dr. Aeschbach, co-examiner

2015

# Abstract

Carbonate records such as speleothems and corals are of great interest to paleoclimate research and related fields. Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) in carbonate records is an important tracer, that provides insight into a vast variety of research areas such as carbon (C) soil dynamics from stalagmite records, bomb peak dating of young speleothems and reconstruction of water mass distributions in the ocean using corals. Either application requires access to the  $^{14}\text{C}$  signature along the growth axis of the carbonate sample at high spatial resolution. A novel setup for online- $^{14}\text{C}$  analysis was developed, combining the rapid sampling capabilities at high spatial resolution of Laser Ablation (LA) with the exceptional sensitivity of Accelerator Mass Spectrometry (AMS). LA is a powerful sampling technique that allows the removal of small quantities of material from a solid sample and subsequent online analysis. By focusing a UV laser onto carbonate samples, carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is generated and can directly be introduced into the gas ion source of an AMS. The presented technique (LA-AMS) allows overcoming the time-consuming sampling and potentially contamination-prone chemical treatment required for conventional  $^{14}\text{C}$  analysis of carbonate samples by AMS.

The efficiency of  $\text{CO}_2$  conversion of three different laser ablation systems on carbonates was investigated using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). An ArF excimer laser ( $\lambda = 193\text{ nm}$ ) showed a significantly higher conversion efficiency than two Nd:YAG lasers ( $\lambda = 213\text{ nm}$  and  $266\text{ nm}$ ). Based on these results, an ArF excimer laser was employed for the LA-AMS setup. An LA-cell consisting of two compartments - the cell head and the sample box - has been developed. This specific design leads to short measurement times and also reduces cross-contamination, while large samples of dimensions up to  $150 \times 25 \times 15\text{ mm}^3$  fit in the cell. Samples are moved relative to the laser beam by a positioning system at high spatial resolution. The effective volume of the cell head is approximately  $0.6\text{ mL}$  resulting in a relatively short response time (time constant:  $6\text{ s}$ ) and the design aims for minimized particle deposition on the cell window and walls. The setup comprises a zoom lens and a camera for simultaneous observation of the sample and the ablation process and a designated software enabling different sampling strategies. Exchangeable inserts can be placed between the ablation region and the sample surface. The insert geometry influences the gas flow dynamics of the produced  $\text{CO}_2$  into the ion source. Several inserts were tested and the optimum model combining a simple design with highest  $\text{CO}_2$  transport rates was used for the subsequent experiments.

Significantly higher carrier gas flow rates on the order of  $1.5\text{ mL He/min}$  in comparison to the commonly applied  $0.1\text{ mL He/min}$  were necessary to reach optimum C mass flow

rates around  $3 \mu\text{g}/\text{min}$ . Ion currents obtained for different sample materials were as high as  $20 \mu\text{A}$  and the overall efficiency of the technique, i.e. the number of C ion reaching the detector compared to the ablated amount, was determined to be on the order of 5‰.

The initial characterization of this sampling technique has been carried out with pressed carbonate powder reference materials and marble. A low radiocarbon background of  $0.011 \pm 0.002 \text{ F}^{14}\text{C}$  (fraction modern) was observed for  $^{14}\text{C}$ -free marble, which allows to measure samples as old as 40,000 years. The  $^{14}\text{C}$  content of different standard and reference materials were reproduced well within uncertainties of several percent. Carry-over was studied using reference materials as well as a stalagmite sample with a growth stop of more than 300,000 years. The growth stop was used to test a deconvolution model simulating the mixing in and the washout from the LA-cell. Three scanning strategies that aim for differences with regard to analysis time, spatial resolution and measurement precision were investigated and compared. Depending on the measurement mode applied, a precision on the order of 1 - 5% and a spatial resolution down to  $100 \mu\text{m}$  can be obtained. Several centimeters of a sample can be scanned within one hour. The normalization procedure for analyzed samples was compared using conventional gas standards (OxII) and an LA-AMS standard (CSTD). Both standards yield comparable results, however, further studies are necessary.

Prominent  $^{14}\text{C}$  features such as the  $^{14}\text{C}$  bomb imprint were resolved in two stalagmite samples and in a coral specimen. A stalagmite from a high alpine cave, where host rock dissolution occurs due to the oxidation of sulfides, was analyzed. Exceptional fluctuations in the  $^{14}\text{C}$  signal were observed in this sample for the first time. Two pearl oyster sections showed modern  $^{14}\text{C}$  levels, while a sample of the shell species *Arctica islandica* was found to have been alive at pre-bomb time. In a fish ear sample providing very little sample material on the order of  $40 \mu\text{g}/\text{min}$  per subsample for analysis the  $^{14}\text{C}$  bomb peak could be resolved.

LA-AMS allows acquiring highly spatially resolved radiocarbon records at a far higher rate than with any other method currently available.

# Zusammenfassung

Karbonatische Klimaarchive, wie z.B. Stalagmiten und Korallen, sind für die Paläoklimaforschung von grosser Bedeutung. Das  $^{14}\text{C}$ -Signal in Karbonaten ist Gegenstand zahlreicher Forschungsgebiete und liefert beispielsweise Erkenntnisse über die Bodendynamik von Kohlenstoff (C) anhand von Stalagmiten oder erlaubt Rückschlüsse über die Wassermassenverteilung in den Ozeanen mittels Korallen. Für diese Anwendung ist das Erfassen der Radiokohlenstoff ( $^{14}\text{C}$ ) Signatur entlang der Wachstumsachse der Karbonatprobe mit hoher Ortsauflösung nötig, was normalerweise ein aufwendiger Prozess ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Laserablationssystem für online  $^{14}\text{C}$  - Messungen entwickelt (LA-AMS). Es vereint die kurzen Analysezeiten und die hohe Ortsauflösung von Laser Ablation (LA) mit der enormen Sensitivität von Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS). Mittels eines fokussierten und gepulsten Laserstrahls können kleinste Probenmengen von einem Festkörper abgetragen und analysiert werden. Dies ist ein zeitsparendes Probengewinnungsverfahren, wobei eine hohe Ortsauflösung erreicht werden kann. Bei dem Laserabtrag von Karbonaten entsteht ein hoher Anteil von  $\text{CO}_2$ . Dieses  $\text{CO}_2$  kann direkt in die Gasionenquelle eines AMS geleitet werden, um eine  $^{14}\text{C}$  - Analyse durchzuführen. Der für die konventionelle  $^{14}\text{C}$  Messung nötige, zeitintensive und kontaminationsanfällige Zwischenschritt der Graphitisierung, entfällt dabei.

Die  $\text{CO}_2$ -Umwandlungseffizienz von drei LA-Systemen auf Karbonatproben wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Dabei zeigte ein ArF Excimer Laser ( $\lambda = 193\text{ nm}$ ) eine signifikant höhere Umwandlungseffizienz, als zwei Nd:YAG Laser ( $\lambda = 213\text{ nm}$  und  $266\text{ nm}$ ). Auf diesen Ergebnissen basierend, wurde ein ArF Excimer Laser (Ex5) für das LA-AMS System ausgewählt. Eine Ablationszelle bestehend aus zwei Kammern - dem Zellkopf und der Probenkammer - wurde entwickelt. Dieses Design ermöglicht kurze Analysezeiten, wobei Proben bis zu einer Grösse von  $150 \times 25 \times 15\text{ mm}^3$  in der Ablationszelle platziert werden können. Mittels Schrittmotoren mit hoher örtlicher Auflösung wird die Probe relativ zu dem Laserstrahl bewegt. Das effektive Ablationsvolumen im Zellkopf beträgt nur  $0.6\text{ mL}$  und erlaubt somit eine vergleichsweise kurze Auswaschzeit (Zeitkonstante:  $6\text{ s}$ ). Durch das Design wird die Ablagerung von Partikeln auf dem Fenster und den Zellwänden minimiert. Eine speziell entwickelte Software ermöglicht verschiedene Probenahmestrategien und eine Kamera mit Zoomobjektiv erlaubt die Beobachtung der Probe simultan zum Ablationsprozess. Austauschbare Einsätze werden zwischen dem Zellkopf und der Probe platziert. Das Design des Einsatzes beeinflusst die Transportrate des laser-produzierten  $\text{CO}_2$  in die Ionenquelle. Verschiedene Einsätze wurden entwickelt und ein Einsatz mit hoher  $\text{CO}_2$  Transporteffizienz und vergleichsweise

einfacher Geometrie wurde für die nachfolgenden Experimente verwendet.

Für alle getesteten Probenmaterialien wurden vergleichbare Ionenströme von bis zu  $20 \mu\text{A}$  bei einem C-Massenfluss von  $3 \mu\text{g}/\text{min}$  erzielt, was mit Signalintensitäten von konventionellen Gasmessungen vergleichbar ist. Allerdings waren hierfür deutlich höhere Trägergas Flussraten von etwa  $1.5 \text{ mL He}/\text{min}$ , im Vergleich zu den normalerweise verwendeten  $0.1 \text{ mL He}/\text{min}$ , nötig. Die Gesamteffizienz des Systems, also die Anzahl der C Ionen, die den Detektor erreichen, verglichen mit der ablatierten Menge, liegt bei  $5 \%$ .

Eine genaue Charakterisierung des LA-AMS Aufbaus war zentraler Bestandteil der Arbeit und wurde an Marmor und Referenzmaterialien aus gepresstem Karbonatpulver durchgeführt. Das  $^{14}\text{C}$ -freie Marmor wurde als Blindprobe verwendet und ergab ein  $F^{14}\text{C}$  (fraction modern) von  $0.011 \pm 0.002$ . Dies erlaubt die Analyse von Proben die älter als  $35'000$  Jahre sind. Der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt verschiedener Referenz- und Standardmaterialien konnte innerhalb der Unsicherheiten reproduziert werden. Verschleppungseffekte wurden anhand von Referenzmaterialien und mittels eines Stalagmiten, der einen Wachstumsstop (Hiatus) von mehr als  $300'000$  Jahren aufweist, untersucht. Anhand des Hiatus wurde die Gasmischung in und das Auswaschen aus der Zelle modelliert. Drei Beprobungsstrategien wurden entwickelt und ermöglichen es die Analysezeit, Ortsauflösung und Messpräzision an die jeweilige Anwendung anzupassen. Ein schneller Überblick über das  $^{14}\text{C}$  Signal in einer Probe kann durch das abrastern mehrerer Zentimeter innerhalb einer Stunde erfasst werden. Je nach Modus wird dabei eine Präzision zwischen  $1 \%$  und  $5 \%$  und eine Ortsauflösung von bis zu  $100 \mu\text{m}$  erreicht. Das für die Auswertung der Daten nötige Normalisierungsverfahren wurde mit konventionellen Gasstandard (OxII) und einem speziellen LA-AMS Standard (CSTD) durchgeführt. Beide Standards lieferten vergleichbare Resultate, aber weitere Studien diesbezüglich sind nötig.

Markante  $^{14}\text{C}$  Signaturen, wie z.B. die  $^{14}\text{C}$ -Anomalie in den 1950er und 1960er Jahren verursacht durch die Kernwaffentests, konnten in zwei Stalagmiten und in einer Koralle mittels LA-AMS reproduziert werden. Ein Stalagmit aus einer hochalpinen Höhle, in der die Karbonatlösung aufgrund von der Oxidation von Sulfiden stattfindet, wurde analysiert. Dabei wurden ungewöhnlich schnelle und sehr stark ausgeprägte Schwankungen in dem  $^{14}\text{C}$  Signal gefunden. Zwei Teilstücke einer Schwarzlippigen Perlernauster wiesen einen modernen  $^{14}\text{C}$  Gehalt auf, wohingegen bei einer Muschel der Art *Arctica islandica* nachgewiesen werden konnte, dass diese vor den Nuklearwaffentests gelebt hatte. In einer Otolith Probe mit sehr wenig Material pro Teilprobe ( $\sim 40 \mu\text{g}$ ) wurde die  $^{14}\text{C}$  Bomben Anomalie aufgelöst werden.

LA-AMS ermöglicht es somit  $^{14}\text{C}$ -Datensätze mit hoher Ortsauflösung deutlich schneller als mit jeder anderen derzeit verfügbaren Methode zu erfassen.