

9 Zusammenfassung

Historische Bauwerke sind unwiederbringliche Kulturgüter und müssen für die Nachwelt erhalten werden. Zunehmende Industrialisierung und eine damit verbundene Belastung der Umwelt mit Schadstoffen hat auch Einfluss auf die Verwitterung der in früheren Zeiten häufig als Baumaterial verwendeten Naturwerksteine. Damit eine Restauration eines durch Verwitterung beschädigten Bauwerks erfolgreich durchgeführt werden kann, ist eine Bilanzierung der ursächlichen Schädigung des Mauerwerks erforderlich. Hierzu gehört unter anderem eine Bestimmung der eingetragenen löslichen Salze in das Gestein. Ziel dieser Arbeit war es, durch umfassende Elementbestimmungen in verschiedenen Tiefen verwitterter Gesteinsproben weitere Indikatoren einer Schädigung feststellen zu können. Die zu entwickelnden Methoden waren auf die geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen auszurichten.

Zunächst wurde ein zur Verfügung stehendes energiedispersives RFA-Gerät der Firma SPECTRO für die Analyse kleiner Probenmengen von 500 mg kalibriert. Alle Proben wurden als Lithiumborat-Schmelztabletten für die RFA-Messungen vorbereitet. Die Kalibration erfolgte größtenteils unter Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien (ZRM). Da in den vorderen Teilen von Gesteins-Bohrkernen durch Salzbelastungen zum Teil extreme Probenmatrizes auftreten, musste die Kalibration entsprechend diesen Anforderungen erweitert werden. Da ZRM mit diesen Matrizes nicht zur Verfügung standen, mussten synthetische Standards, die die Salzbelastungen simulieren, präpariert werden. Mit diesen wurde dann die Kalibration erweitert und somit den Anforderungen der zu messenden Proben angepasst. Die Kalibrierkurven zeigten gute bis sehr gute Korrelationen von synthetischen Standards und ZRM. Mit der so erhaltene Kalibration konnten auch stark salzbelastete Bohrkernproben bei einer Tiefenauflösung von 3 mm erfolgreich analysiert werden.

Zur Überprüfung der Analysenergebnisse der RFA mussten die Lithiumborat-Schmelztabletten mit einer weiteren Analysenmethode direkt vermessen werden. Eine Möglichkeit der Feststoffanalyse bietet die Laserablation mit anschließender Untersuchung der verdampften Probe in einem ICP-Massenspektrometer (ICP-MS). Ablationen von Boratschmelztabletten mit einem UV-Laser bei Wellenlängen von 266 nm sind in der Literatur schon länger bekannt. Für die Ablation stand aber lediglich ein bei einer Wellenlänge von 1064 nm arbeitender IR-Laser der Firma SCIEX zur Verfügung. In der Literatur werden vielfach Probleme bei der Ablation von glasartigen und nahezu

durchsichtigen Schmelzen mit IR-Lasern beschrieben. Ohne eine lokale mechanische Zerstörung der Probenoberfläche oder Zusätze von die Boratschmelzen einfärbenden Fremdionen wie Fe_2O_3 konnten Boratschmelztabletten bislang nicht mit dem IR-Laser abgetragen und anschließend analysiert werden.

Da eine Zerstörung der Boratschmelze und ein Eintrag der das Analysenergebnis beeinflussenden Fremdionen auf jeden Fall vermieden werden sollte, mussten die Boratschmelztabletten in anderer Weise ablatierbar gemacht werden. In einer Vielzahl von Versuchsreihen und Optimierungen konnten verschiedene Zusätze wie Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat gefunden werden, die es ermöglichen, die Boratschmelztablette zu ablatieren. Für den Einsatz bei der Analytik von Gesteinsproben sind diese aber nicht geeignet, da die mit den Zusätzen eingetragenen Elemente die ursprünglichen Analyt-Konzentrationen wesentlich verändern würden, wodurch eine Bestimmung nicht mehr möglich ist. In diesen Versuchsreihen wurde auch der Einfluss von verschiedenen Halogeniden auf das Ablationsverhalten der Boratschmelztabletten untersucht. Hierbei zeigte sich, dass bei einer Zugabe von geringen Mengen Ammoniumiodid eine für die RFA geeignete und gleichzeitig gut mit dem IR-Laser ablatierbare Boratschmelztablette erhalten wird. Als ideale Probenpräparation erwies sich eine Menge von 45 mg Ammoniumiodid, die 45 Sekunden vor Abguss der flüssigen Schmelze direkt in den Platinaufschlusstiegel zugegeben wird.

Frühzeitig konnte bei Ablation und Messung mit der ICP-MS von Schmelztabletten erkannt werden, dass die Probenmatrizes einen signifikanten Einfluss auf die Ablationseigenschaften haben. Aus diesem Grunde kommt es je nach Probe bei der Ablation zu unterschiedlichen Mengen an verdampftem Probenmaterial. Deshalb wurden zur internen Standardisierung jeder Probe vor dem Aufschluss 100 μL einer Indium-Standardlösung der Konzentration 1 g/L zugegeben, anschließend getrocknet und durch Mahlen mit der gesamten Probe homogenisiert. Die Verwendung dieser Boratschmelztabletten mit zertifizierten Referenzmaterialien verschiedenster Matrizes führten zu Kalibrationsgeraden mit sehr guten Korrelationen.

Da nur eine begrenzte Anzahl von ZRM zur Verfügung standen, wurden zur Kalibrierungserweiterung synthetische Standards eingesetzt. Diese wurden durch Aufpipettieren von Standardlösungen auf verschiedene synthetische Gesteinsmatrizes hergestellt. Eine Kalibrierung mit einer Mischung von ZRM und synthetischen Standards führte zu sehr guten Korrelationen. Auf Grundlage dieser Kalibrationen wurden dann Wiederfindungsexperimente

mit verschiedenen ZRM, die nicht bei der Kalibrierung verwendet wurden, durchgeführt. Dabei wurden sehr gute Wiederfindungen erzielt.

Bei der Ablation der Boratschmelztabletten zeigte sich, dass das für die Spurenanalytik konzipierte ICP-Massenspektrometer bei der Bestimmung einiger Haupt- und Nebenbestandteile von Gesteinsproben auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit nicht eingesetzt werden kann. Zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile wurde deshalb der Lasersampler an ein ICP-Emmissionsspektrometer (ICP-AES) gekoppelt. Nach Optimierung der Geräteparameter war es möglich, mit der ICP-AES einige wichtige Haupt- und Nebenbestandteile in den Boratschmelztabletten zu bestimmen, so dass die ICP-AES als optimale Ergänzung der ICP-MS bei der Analyse von Gesteinsproben eingesetzt werden konnte. Zur internen Standardisierung bei der Messung mittels ICP-AES wurden den Proben vor der Probenpräparation 600 µL Yttrium der Konzentration 1 g/L zugesetzt.

Als prinzipieller Nachteil des kombinierten Einsatzes beider ICP-Methoden erwies sich die Tatsache, dass alle Proben zweimal ablatiert werden mussten. Es wurde deshalb versucht, durch Aufteilung des im Lasersampler mit Aerosol befrachteten Trägergasstromes beide Detektionseinheiten simultan zu betreiben. Zu diesem Zweck mussten die Transportbedingungen des Aerosols und die Messbedingungen beider Geräte für eine simultane spektrometrische Auftrennung und Messung optimiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass – trotz der für beide Geräte nicht optimalen Betriebsbedingungen – eine gleichzeitige Messung zu guten Ergebnissen führt, und dass sich die beiden Analysenmethoden optimal ergänzen.

Ein Vergleich der entwickelten und modifizierten Analyseverfahren zur Untersuchung typischer mineralischer Proben wurde unter Verwendung verschiedener Standardreferenzmaterialien und unterschiedlicher Natursteinvarietäten durchgeführt. Die Proben wurden sowohl mit der RFA als auch den LA-ICP-Methoden gemessen. Zusätzlich wurden die Elementgehalte in den Proben auch nach konventionellem Nassaufschluss mittels ICP-AES und ICP-MS bestimmt. Die neu entwickelten Verfahren zeichneten sich dabei durch schnelle Probenvorbereitung, geringen Probenbedarf und gute Übereinstimmung der Elementgehalte mit zertifizierten bzw. mit Vergleichsmethoden bestimmten Gehalten aus.

Zur Klärung der Frage, in welchem Umfang Kationenaustauschprozesse die Bildung und Zusammensetzung von gesteinsschädigenden Salzanreicherungen beeinflussen, wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Gesteinen entwickelt. Als

Testgesteine dienten hierbei auf Grund ihrer verschiedenen mineralischen Zusammensetzungen Obernkirchener Sandstein, Eichenbühler Buntsandstein, Sander Schilfsandstein und Ihrlerssteiner Grünsandstein.

Mit diesen Gesteinen wurden zunächst Versuche zur Freisetzung von Kationen unter Verwendung verschiedener, häufig in der Literatur erwähnter Austauscherlösungen (NH_4Cl , NH_4OAc , NaCl , BaCl_2 , SrCl_2) durchgeführt. Diese Salze wurden in unterschiedlichen Konzentrationen zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten eingesetzt. Es zeigte sich, dass Strontiumchlorid am besten für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Sandsteinen geeignet ist. Einerseits zeichnen sich Strontium-Ionen durch eine hohe Effektivität aus, d.h. es wurden die höchsten Austauschkapazitäten bei Verwendung von SrCl_2 -Lösungen bestimmt. Andererseits wird bei Verwendung der SrCl_2 -Lösungen bereits bei der vergleichsweise geringen Konzentration von 0.25 mol/L die maximale Austauschaktivität erreicht, so dass auch analytische Probleme durch eingeschleppte Blindwerte und Matrixeffekte in den Austauscherlösungen am geringsten sind. In umfangreichen weiteren Versuchen wurde deshalb ein Verfahren optimiert, das zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Naturwerksteinen durch Elution mit einer SrCl_2 -Lösung (0.25 mol/L) verwendet werden kann.

Alle im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und modifizierten Analysenverfahren wurden dann auf Bohrkernproben angewendet, die aus Gesteinsprüfkörpern entnommen wurden, die auf einem Prüffeld in Duisburg exponiert waren. Zunächst wurde überprüft, inwieweit eine kontaminationsfreie Probennahme und Probenvorbereitung sichergestellt ist. Anschließend wurden von vier verschiedenen exponierten Prüfkörpern unterschiedlicher Gesteinsarten Bohrkernproben entnommen, sequentiell aufgesägt und aufgemahlen. Ein Teilstück jedes Bohrkerns wurde für eine Laser-Direktablation nicht weiter bearbeitet. Von jeder pulverförmigen Probe eines Bohrkerns wurden Boratschmelztabletten für die Messungen mit der RFA und den LA-ICP-Methoden präpariert. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile und der Kationenaustauschkapazitäten.

Eine Bestimmung der löslichen Salze zeigte eine deutliche Anreicherung von Gips in den vorderen Bereichen aller Bohrkerns. Weiterhin konnten Unterschiede in der Kationenaustauschkapazität zwischen den äußeren belasteten und den unbelasteten Bohrkernscheiben in größerer Tiefe festgestellt werden. Oberflächennahe Proben setzten signifikant weniger Kationen frei als Proben aus den größeren Tiefen. In den vordersten Bohrkernscheiben konnte teilweise kein austauschbares Magnesium mehr gemessen werden, was für eine frühere

selektive Entfernung aus dem Gestein spricht. Durch eine Bestimmung der Konzentration des durch den Kationenaustausch eingebrachten Indexkations Strontium sowohl mit der RFA als auch der LA-ICP-MS konnte dies bestätigt werden. Auch Strontium wird von den verschiedenen Bohrkernproben in unterschiedlichem Maße adsorbiert, wobei hier in den vorderen Abschnitten des Bohrkerns nach dem Kationenaustausch deutlich weniger Strontium zu finden ist, was sich mit den zuvor ermittelten Kationenaustauschkapazitäten deckt. Ein Vergleich der Kationenaustauschkapazität in unterschiedlichen Tiefen kann also als Maß für eine Veränderung des Gesteins herangezogen werden. Bemerkenswerterweise sind die Veränderungen in den Kationenaustauschkapazitäten weitreichender, als es die Salzbelastungen der Bohrkernkerne vermuten lassen.

Ein Vergleich der Analysenergebnisse der RFA mit denen der LA-ICP-Methoden zeigte bis auf die leichten Elemente Natrium und Magnesium eine gute bis sehr gute Übereinstimmung. Erwartungsgemäß traten bei der RFA-Bestimmung der leichten Elemente aufgrund der niederenergetischen Fluoreszenzstrahlung Minderbefunde auf.

Die Direktablation der Bohrkernkerne ermöglicht gegenüber der Analyse der Boratschmelztabletten eine bessere Tiefenauflösung, allerdings schwanken die Analysenergebnisse auf Grund der Probeninhomogenität stärker und sind mangels eines homogen verteilten internen Standards auch mit größeren Fehlern behaftet. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass unterschiedliche Ablationseigenschaften der Boratschmelztabletten durch den Einsatz eines internen Standards sehr gut ausgeglichen werden können. Die bei der Direktablation der Gesteine als Folge der natürlichen Inhomogenitäten stärker schwankenden Analysenergebnisse können durch flächenförmige Abtragung der Probe in Verbindung mit einer internen Standardisierung anhand von Silicium teilweise ausgeglichen werden. Für die Kalibrierung der Direktablation von Gesteinsproben standen keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung. Es wurden deshalb verschiedene Sandsteine, deren Elementgehalte zuvor mit den anderen Methoden bestimmt wurden, als Standards verwendet.

Die Direktablation von Gesteinsproben wurde eingesetzt, um Tiefenprofile mit hoher Auflösung aus Längsschnitten der untersuchten Bohrkernkerne zu bestimmen. In der Regel wurden bei diesen Messungen recht gute Übereinstimmungen mit den Messungen an den Boratschmelztabletten erzielt. Auf Grund der höheren Auflösung bei der Direktablation gelang es allerdings, die extrem starken Gradienten einiger Elemente, z.B. Schwefel, Calcium und Eisen, an der Gesteinsoberfläche zu erfassen. Eine weitere Verbesserung der Auflösung konnte durch Direktablation der Bohrkernoberfläche erzielt werden. Zu diesem Zweck wurde

der Laser jeweils nach einer Abtragung auf die neue Probenoberfläche fokussiert und so schrittweise ein Krater von ca. 2 mm Tiefe erhalten. Durch diese im Vergleich zu der Laserablation der Bohrkernseite nochmaligen Verfeinerung der Tiefenauflösung konnten auf der unmittelbaren Bohrkernoberfläche Gipskrusten mit darin eingeschlossenen Metallionen nachgewiesen werden.

Abschließend wurden gezielte Untersuchungen zur Bestimmung der Seltenen Erdelemente in Gesteinsproben durchgeführt. Alle Messungen erfolgten an Boratschmelztabletten der Bohrkernscheiben unter Verwendung der LA-ICP-MS. Für die Kalibrierung wurde eine Mischung aus sechs synthetischen Standards und zehn zertifizierten Referenzmaterialien eingesetzt. Eine Überprüfung mit verschiedenen ZRM führte zu guten Wiederfindungsraten. Die LA-ICP-MS-Messung der Seltenen Erdmetalle in den Boratschmelztabletten von unbehandelten und nicht eluierten exponierten Sandsteinen zeigte für Cer Abweichungen von der natürlichen Häufigkeitsverteilung in verwitterten Bereichen der Gesteine. Nach dem Eluieren mit Wasser und einem Kationenaustausch konnten diese Abweichungen nicht mehr festgestellt werden.

Summary

The objective of this work was the development and application of analytical procedures in order to measure profiles of elemental concentrations and cation exchange capacities in weathered building sandstones.

An energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (Spectro Instruments X-Lab) was used for the elemental analysis of building stones. Particular emphasis was placed on the minimization of the amount of sample material required, which should preferentially not exceed 500 mg in order to keep at a minimum the sample size to be taken from cultural objects. For sample preparation the various sandstones and geological standards were ground and dissolved in a lithium borate melt in platinum crucibles. After solidification a homogeneous glass tablet is obtained which can be directly used for the XRF analysis. Additional synthetic standards were prepared in order to adjust the matrices to high concentrations of various salts often present in weathered building stones. The standards used covered a wide range of elemental concentrations and very good calibration curves were obtained for most elements. The detection limits proved to be sufficient for most of the major and minor and also some trace elements.

In order to validate the XRF measurements and also to analyze additional trace elements, laser ablation (LA) of the borate fusion tablets with subsequent elemental analysis using inductively coupled plasmas mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) were carried out. It was planned to use an IR-Laser (1064 nm) for the ablation of the borate glass tablets. However, the difficulties in the laser sampling of IR-transparent materials are well described in the literature. Nonetheless, in the present work it was shown that addition of a small amount (45 mg) of ammonium iodide to the borate melt just before pouring it into the mould was sufficient to obtain glass tablets that can be ablated with an IR laser without surface crushing or any other undesirable effects. Microscopic examination of the ablated glass tablets revealed craters without cracks indicating that a plasma evolved at the surface as it is usually observed with IR absorbing materials.

An Elan 500 ICP-MS (Sciex/Perkin Elmer) was used as detector for the determination of the elemental concentrations in the ablated materials. However, due to detector saturation most of the major elements could not be measured using ICP-MS and were, therefore, analyzed using a Plasma 2000 ICP-AES (Perkin Elmer). The calibration of the LA-ICP-techniques was

carried out with certified reference materials and was extended by the use of synthetic standards that were prepared from a simulated sandstone matrix (quartz and calcite powder) by addition of various amounts of standard solutions and subsequent preparation of the borate glass tablets as described before. Matrix effects on the ablation characteristics of the borate tablets were corrected by addition of the internal standards indium for ICP-MS and yttrium for ICP-AES detection, respectively. The calibration curves obtained proved to be very satisfactory with respect to dynamic ranges, linearity and reproducibility. Both, ICP-MS and ICP-AES proved to be supplementary for the determination of a large number of major, minor and trace elements in geological materials. A disadvantage of the analytical procedure described so far is the fact, that the glass tablets had to be ablated twice in order to measure all elements of interest. Hence, it would be worthwhile to operate both, the ICP-MS and the ICP-AES detectors simultaneously. In order to do so, the argon gas flow carrying the ablated material mainly as very fine aerosol particles was split up in two separate carrier gas flows to the plasma torches of the two instruments. In effect, the resulting gas flows to the ICP-instruments cannot be individually optimized any more and a compromise total gas flow had to be used. However, apart from slightly increased detection limits the compromise conditions proved to be sufficient and satisfactory calibrations were obtained when both ICP instruments were used simultaneously.

A comparative analysis of certified reference materials and three sandstone varieties was carried out using XRF, LA-ICP-MS and LA-ICP-AES. In addition to the laser ablation techniques the samples were also analyzed with conventional ICP-AES and ICP-MS of aqueous solutions obtained after digestion of the samples with a mixture of nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid. In most cases very good agreement between the various techniques and with the certified reference values is obtained. The main advantage of the combination of the methods developed in this work lies in the fast and simple sample preparation steps.

Laser ablation of the borate glasses and subsequent elemental analysis with ICP-MS and ICP-AES, respectively, is a typical application of laser ablation for bulk analysis. However, the direct laser ablation of the original sandstone sample without any sample preparation steps would offer the additional advantage of a microprobe technique yielding a substantially increased spatial resolution in the determination of the elemental concentrations. However, direct laser ablation of sandstones might be strongly affected by sample inhomogeneities. The same sandstones that have been already characterized with the bulk analysis techniques were

also analyzed by direct LA-ICP-MS and LA-ICP-AES, respectively. As expected, the inhomogeneity of the sandstone samples causes a substantial increase of the relative standard deviations, which, to some extent, can be reduced if silicon as a major constituent of the sandstone is used for internal standardization.

The elemental composition of weathered sandstones might be affected by the sorptive properties of mineral surfaces. Elements mobilized by the chemical weathering of mineral constituents might subsequently be subject to cation exchange processes at the mineral surfaces. A rapid and efficient single-extraction procedure for measuring the cation exchange capacity (CEC) in sandstones has been developed and tested. The method is based on the use of a SrCl_2 (0.25 mol/L) solution to displace the exchangeable cations. In numerous preliminary experiments strontium was selected as the saturating cation and an appropriate extraction procedure was optimized including experiments varying the concentration of SrCl_2 and other salts (NH_4Cl , NH_4OAc , BaCl_2 , NaCl), the extraction time and the ratio of sample mass and extraction volume.

Drill-core samples were taken from weathered sandstone specimen that were exposed for about 12 years at a polluted site in Duisburg (Ruhr area) and subsequently analyzed to determine weathering profiles. For bulk analysis, the determination of CEC and the concentration of water-soluble salts, the drill-cores were cut into slices (3 mm each). These measurements revealed a strong enrichment of calcium, sulfate, iron and some trace elements close to the exposed surface. Additional measurements with direct laser ablation revealed the presence of a gypsum crust not penetrating to greater depth than 0.5–1 mm. Enrichments of iron, chromium and other trace elements are embedded in the gypsum crusts. The measurement of profiles of CEC in weathered sandstones revealed a significant decrease of CEC to depths of at least about 20 mm, most likely reflecting the partial dissolution of clay minerals due to acid attack. CEC measurements appear to be a very sensitive indicator of chemical weathering profiles, which could not be obtained from the profiles of the elemental concentrations or the water soluble ions alone. Finally, the profiles of the concentrations of the rare earth elements (REE) revealed an anomaly. The concentrations of cerium did not follow the pattern of abundances of the remaining REE and showed enrichments in some depth indicating a fractionation of the REE as a result of partial dissolution and mobilization of cerium into greater depth with rain water penetrating into the stones.