

Raman-spektroskopische Untersuchung von natürlicher und künstlicher Verwitterung an graviertem Marmor

Bachelorarbeit im Fach Erdsystemwissenschaften
Mineralogisch-Petrographisches Institut

Leonie Tipp
7076308

Erstbetreuerin: Prof. Dr. Boriana Mihailova
Zweitbetreuer: Prof. Dr. Jochen Schlüter

Abgabe: 10. November 2020

Weathering processes in engraved marble
studied by Raman spectroscopy

Abstract

Marmor wird seit Jahrtausenden von Menschen beim Bau und der Herstellung von Denkmälern, Kunstwerken und Gebäuden verwendet. Diese Artefakte sind kulturhistorisch sehr wichtig. Marmor ist allerdings sehr anfällig für chemische Verwitterung, wobei die Integrität des Gesteins verloren geht. Ziel dieser Arbeit ist es, die Hypothese zu überprüfen, dass im Umfeld von Gravuren vermehrt verwitterungsbedingte Produkte abgelagert werden. Diese Hypothese basiert darauf, dass durch mechanische Bearbeitung von Gestein, wie beispielsweise durch das Gravieren einer Inschrift, Risse entstehen. Durch diese Risse vergrößert sich die Oberfläche, an der chemische Reaktionen ablaufen können und erleichtern damit die Einlagerung von mineralischen Fremdpartikeln und molekularen Einschlüssen in Hohlräumen, was zu mehr verwitterungsbedingten Produkten im Gestein führt. Letztere können direkt durch die chemische und strukturelle Veränderung des Marmors, durch die Einwirkung verschiedener Verwitterungseinflüsse, wie Regen, Säuren, Salze, Bioorganismen und Temperaturveränderungen entstehen. Verwitterungsbedingte Produkte können auch indirekt, in Form von organischen und anorganischen Einlagerungen in der veränderten Oberflächenschicht eines Gesteins abgelagert werden. Die Verteilung dieser Verwitterungsprodukte könnte dementsprechend Aufschlüsse über die ursprüngliche Oberfläche geben. Falls die Gravur einen signifikanten Einfluss auf die Verwitterung hat, könnten eventuell damit verwitterte Inschriften in Marmor rekonstruiert werden.

Diese Arbeit besteht aus zwei Teilen: Im ersten Teil wird ein authentisches Marmorartefakt auf den Mineralbestand einerseits unter einer Gravur und andererseits unter einem normalen Teil der Gesteinsoberfläche untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit werden isolierte Verwitterungsparameter (Säure und Temperatur) an frischen Oberflächen von drei verschiedenen Marmorproben simuliert und die Veränderung des Mineralbestands des Marmors wird untersucht.

Für die Untersuchung von Artefakten wird eine Methode benötigt, die zerstörungsfrei ist und keine Probenvorbereitung benötigt. Deswegen wird in dieser Arbeit Raman-Spektroskopie verwendet, um die verwitterungsbedingten Minerale zu identifizieren. Die Raman-Spektroskopie basiert auf der unelastischen Streuung von Licht an Materie.

Die Untersuchung des authentischen Artefakts hat ergeben, dass unter der Gravur im Verhältnis zu einer nicht gravierten Oberfläche mehr Verwitterungsprodukte (z.B. amorpher Kohlenstoff) vorhanden sind. Auf dieser Grundlage ist es empfehlenswert, weitere Untersuchungen an verwitterten Gravuren durchzuführen, um diese Hypothese weiter zu überprüfen. Die Experimente zur künstlichen Verwitterung haben ergeben, dass Schwefelsäure und Oxalsäure sehr wirkungsvoll bei der Mineralumwandlung von Calcit sind, dem hauptgesteinsbildenden Mineral des untersuchten Marmors. Salzsäure hingegen hat keine Mineralneubildung verursacht, die Raman-spektroskopisch messbar ist. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die Raman-Streuungsmethode Potential hat, um verwitterte Gravuren zu rekonstruieren, die durch die Verteilung von indirekten Verwitterungsprodukten, wie zum Beispiel Ruß in urbanen Bereichen, sowie von direkten Verwitterungsprodukten, die durch den Einfluss von Sulfiden in urbanen Gebieten oder durch Bioaktivität von Organismen, die Oxalsäure produzieren, entstehen.

Abstract

Marble has been used by mankind for thousands of years in the construction and production of monuments, artworks, and buildings. These artefacts are culturally and historically very important. However, marble is very susceptible to chemical weathering, through which the integrity of the rock is lost. The aim of this thesis is to test the hypothesis that more weathering-related products are deposited in the vicinity of engravings. This hypothesis is based on the assumption that cracks are formed by mechanical processing of rock, such as engraving an inscription. The cracks increase the surface on which chemical reactions can take place and facilitate the incorporation of foreign mineral particles and molecular inclusions in the voids, resulting in more weathering-related products. The latter can be direct, produced by the chemical and structural alteration of marble due to the action of various weathering agents, such as rainfall, acids, salts, bio-organisms and temperature changes, or indirect, in the form of inorganic and organic embeddings in the altered surface layer. The distribution of these weathering products could therefore provide information about the original engraved surface. If the engraving has a significant influence on the rate of weathering processes, the spatial distribution of the resulting weathering products could be used to possibly reconstruct lost inscriptions on marble, due to the erosion of the rock surface.

This thesis consists of two parts: In the first part an authentic marble artefact is examined for the mineral phases under an engraving and under a normal part of the rock surface. In the second part of this thesis isolated parameters of weathering (acidity and temperature) are simulated on three fresh surfaces of marble samples and the influence on the mineral content of the marble is investigated.

For the investigation of artefacts, a method is needed that is non-destructive and does not require sample preparation. Therefore, Raman-spectroscopy is used in this work to identify the weathering minerals. Raman spectroscopy is based on the inelastic scattering of light on matter.

The investigation of the authentic artefact has shown that relatively more weathering products (e.g. amorphous carbon) are present under the engraving than under an unengraved surface. On this basis, it is recommended to carry out further examinations on weathered engravings to further test the hypothesis. The experiments on artificial weathering have shown that sulfuric acid and oxalic acid are very effective in the mineral transformation of calcite, the main rock-forming mineral of the marble under study. Hydrochloric acid, on the other hand, has not produced extra mineral phases, that can be measured by Raman spectroscopy. Nevertheless, the result shows that the Raman-scattering method has potential to reconstruct weathered engravings via the distribution of indirect weathering products, such as soot in urban areas, as well as of direct weathering products formed upon the action of sulfidic agents in urban areas or due to the bio-activity of living organisms producing oxalate acid.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Marmor	1
1.2	Marmorartefakte	1
1.3	Marmorverwitterung	2
1.4	Mineralogische Analysemethoden	3
2	Aufbau und Ziel der Arbeit.....	4
3	Material und Methoden.....	5
3.1	Proben.....	5
3.1.1	Authentisches Artefakt – Marmor aus Kleinasien	5
3.1.2	Künstliche Verwitterung	6
3.2	Methode	8
3.2.1	Raman-Spektroskopie	8
4	Ergebnisse und Diskussion	14
4.1	Authentisches Artefakt – Marmor aus Kleinasien	14
4.1.1	Relative Verwitterungsintensität	16
4.2	Künstliche Verwitterung	17
4.2.1	Erhitzung:	17
4.2.2	Effekt der Säurebehandlung	18
4.2.3	Vergleich der Säurebehandlungen.....	25
4.2.4	Effekt von Schwefel.....	27
4.3	Diskussion aller Messungen	30
4.3.1	Verbesserungen für weitere Untersuchungen	31
4.3.2	Anwendbarkeit der Methode für echte Artefakte.....	31
5	Fazit.....	32
6	Literaturverzeichnis	33
7	Anhang	36

1 Einleitung

Diese Arbeit ist Teil des Exzellenzclusters „Understanding Written Artefacts“ der Universität Hamburg, bei dem Forscher die Entwicklung und Funktionen von Schriftartefakten in Manuskriptkulturen weltweit untersuchen. Eines der zugehörigen Forschungsprojekte befasst sich mit der Verwitterung und Kristallchemie der gesteinsbildenden Minerale, um ein besseres Verständnis von Schriftartefakten in anorganischen Materialien auf einer atomaren Skala zu erlangen. Das Hauptziel des Projektes ist es, eine neuartige Methode zu entwickeln, um mithilfe von Raman-Spektroskopie unleserliche Inschriften in Gesteinen zu entziffern. Die Methode basiert darauf, die Verteilung von Riss-amplifizierten Verwitterungsprodukten senkrecht unter der Gesteinsoberfläche zu kartieren. Außerdem werden die Verwitterungsprozesse von ausgewählten Gesteinen in verschiedenen künstlichen atmosphärischen Bedingungen analysiert [1]. Diese Bachelorarbeit wendet die zuvor beschriebene Methode auf Marmorgestein an.

Marmor wurde schon seit der Antike als Material für Bauwerke, Kunstwerke und Denkmäler verwendet. Diese Artefakte haben einen hohen kulturellen Wert. Allerdings unterliegt Marmor, so wie alle Karbonatgesteine, sehr stark der natürlichen Verwitterung. Damit diese Artefakte, und damit ein Erbe der Menschheit, nicht weiter der Verwitterung ausgesetzt sind, müssen diese konserviert werden. Manche Artefakte sind allerdings bereits verwittert. Deswegen befasst sich diese Arbeit mit einer zerstörungsfreien Untersuchungsmethode, mit der eventuell verwitterte Inschriften in Marmor rekonstruiert werden können. Es wird einerseits anhand eines authentischen Artefakts die Verteilung von Mineralneubildungen unter einer Gravur und entfernt von ihr untersucht. Andererseits werden bestimmte Parameter der Verwitterung künstlich nachgestellt und die entstandenen Mineralneubildungen untersucht.

1.1 Marmor

Es gibt unterschiedliche Definitionen für Marmor. In der Geologie ist Marmor ein „unter hohem Druck- und Temperaturbedingungen entstandenes metamorphes Umwandlungsprodukt von Kalksteinen und Dolomiten“ (Grotzinger und Jordan, 2017). In der Mineralogie gibt es verschiedene Definitionen, die sich im prozentualen Anteil des Karbonats unterscheiden. In dieser Arbeit wird die Definition von Marmor als metamorphes Gestein mit mehr als 80% Karbonat-Anteil (Markl, 2008) verwendet. Bei der Metamorphose rekristallisieren die Calcit-Minerale des Kalksteins und die Textur des Gesteins verändert sich. Mit fortschreitender Metamorphose kristallisieren die Minerale größer aus und bilden ein dichteres Gefüge (Sebastian, 2012).

1.2 Marmorartefakte

Artefakte sind Objekte, welche durch menschliche Einwirkung entstanden sind. Marmor wird seit der Antike als Material für Bau- und Kunstwerke genutzt; unter anderem für die Herstellung von Statuen, Monumenten und Inschriften (Koch, 2005). Klassischerweise wurde Marmor mit Hammer und Meißel bearbeitet. Besonders weißer, homogener und feinkörniger Marmor ist bei Bildhauern begehrt. Beispielweise Carrara Marmor aus Italien, der seit circa 2000 Jahren abgebaut wird (Herz und Dean, 1986). Besonders bekannt ist die Verwendung von Marmor in der griechischen Antike und im römischen Reich (Tegethoff, 2001). Aufgrund der kulturhistorischen Bedeutung der Marmorartefakte ist es wichtig, die Verwitterung von Marmor besser zu verstehen.

1.3 Marmorverwitterung

In den Geowissenschaften wird Verwitterung definiert als „Prozesse, die an oder nahe der Erdoberfläche, durch Kombination von mechanischer Zerkleinerung, chemischer Lösung oder biologischer Aktivität zum Zerfall und zur Zerstörung von Gesteinen und zur Bildung von Sedimentmaterial führen“ (Grotzinger und Jordan, 2017). Verwitterung kann in zwei Hauptarten unterteilt werden, der physikalischen und der chemischen Verwitterung. Bei der physikalischen Verwitterung kommt es durch mechanische Einwirkung zu einer Zerkleinerung des Gesteins ohne eine Veränderung der Zusammensetzung. Bei der chemischen Verwitterung hingegen kommt es zu einer Veränderung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Gesteins (Frings und Buss, 2019). Die Verwitterung ist abhängig von den Eigenschaften der gesteinsbildenden Minerale, der Zeitdauer und den äußeren Faktoren wie Exposition und Klima mit z.B. Temperatur und Feuchtigkeit.

In Marmor äußert sich die physikalische Verwitterung vor allem in Form von Temperaturverwitterung oder Salzsprengung. Bei Temperaturverwitterung führen Temperaturschwankungen zu verschiedenen starken Ausdehnungen im Gestein, wodurch sich innere Spannungen aufbauen. Wenn die Spannungen die Elastizitätsgrenze des Gesteins überschreiten, kommt es zu Bruchbildungen (Grunert, 1983). Die gesteinsbildenden Minerale von Marmor, Calcit und Dolomit, sind davon besonders betroffen, weil sich diese Minerale anisotrop ausdehnen (Koch, 2005). Mit anderen Worten, die Minerale besitzen eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit ihrer thermischen Ausdehnung (Rüdrich, 2003). Salzsprengung kommt im Fall von Marmor zum Beispiel durch die Hydratation von Anhydrit zu Gips vor. Die Auskristallisation von Gips führt zu einer Volumenerhöhung, die Druck auf das Gestein ausübt. Dieser Kristallisationsdruck führt zu Sprengungen oder Schalenbildung (Goralczyk, 1988).

Durch die physikalische Verwitterung von Gestein entsteht mehr Oberfläche, an der chemische Reaktionen ablaufen können. Bei Marmor spielt die chemische Verwitterung eine besonders große Rolle, weil Karbonatgesteine chemisch leicht löslich sind. Chemische Verwitterung ist abhängig von Wasser und den im Wasser gelösten Säuren. Niederschlagswasser führt zur Auflösung von oberflächennahen Gesteinsbereichen, besonders stark durch beigemengte Verbindungen wie CO_2 oder SO_2 (Goralczyk, 1988). Dementsprechend nimmt die Verwitterung von Marmor weiter zu, wenn das Gestein einer Atmosphäre mit erhöhten urbanen und industriellen Schadstoffmengen ausgesetzt ist (Dragovich, 2006). Karbonatgesteine sind besonders anfällig gegenüber Schwefeldioxid in der Atmosphäre (Gauri und Holdren, 1981). Bei der Reaktion von schwefelhaltigen Säuren und Calciumkarbonat entstehen Calciumsulfate. Wenn diese Produkte nicht von Niederschlagswasser abtransportiert werden, kann es zu einer Krustenbildung und Veränderung bis in eine Tiefe von 500 μm kommen (Moropoulou et al., 1998). Diese Kruste besteht hauptsächlich aus Gips, gemengt mit Umweltschadstoffen, wie zum Beispiel Ruß, durch die sich die Kruste schwarz färbt (Comite et al., 2020). Innerhalb der chemischen Verwitterung kann man die biochemische Verwitterung differenzieren, bei der es sich um die chemische Verwitterung durch biologische Einflüsse handelt. Mikroorganismen wie zum Beispiel Flechten, Bakterien und Algen bilden bei Stoffwechselprozessen organische Säuren, die das Gestein angreifen. Es wird Oxalsäure produziert, die mit dem Marmor zu Calciumoxalat reagiert und auch eine Kruste bilden kann.

Abhängig von der Körnung und Zusammensetzung verwittert Marmor unterschiedlich schnell. Bei feinkörnigem Marmor gibt es mehr Korngrenzen, an denen chemische Reaktionen ablaufen können, wodurch es zu einer stärkeren Verwitterung kommt. Durch die Bearbeitung des Marmors entstehen Rissvergrößerungen und dadurch eine größere Oberfläche mit mehr Angriffsmöglichkeiten. Außerdem verstärkt eine Rissausweitung an den Korngrenzen die Porosität des Gesteins und erhöht damit die

Möglichkeit des tieferen Eindringens von Niederschlagswasser. Aus diesen Gründen gibt es an Gravuren auch mehr Verwitterungsprodukte.

1.4 Mineralogische Analysemethoden

Die klassischen Untersuchungsmethoden in der Mineralogie sind Polarisationsmikroskopie, Elektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikrosonde, Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD), Röntgen-fluoreszenz (X-ray fluorescence, XRF), Infrarot-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie.

Die Untersuchungen sollen an Gesteinen von kulturhistorischem Wert anwendbar sein. Da diese erhalten bleiben müssen, ist eine Untersuchungsmethode erforderlich, die nicht destruktiv ist und keine Probenpräparation benötigt. Damit kommt die destruktive Methode der Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD), für die Proben als Pulver vorliegen müssen, nicht in Frage, obwohl mit dieser Methode kristallographischen Strukturen von Materialien identifiziert werden können (Zussman, 1967). Bei der Polarisationsmikroskopie können anisotrope Minerale auf Basis ihrer Doppelbrechung von polarisiertem Licht bestimmt werden. Bei isotropen Mineralen hingegen kommt es zu einer Auslöschung des polarisierten Lichtes. Um eine Probe mittels der Polarisationsmikroskopie zu untersuchen, muss diese allerdings in Form eines Dünnschliffs vorliegen. Auch bei der Elektronenmikroskopie ist eine extensive Probenpräparation für die Untersuchung notwendig. Die Elektronenstrahlmikrosonde wird verwendet, um die Elementkonzentrationen in Festkörpern zu bestimmen, durch das Messen von Röntgenstrahlungsemissionen. Dabei muss die Probe aber in Form eines Dünnschliffs vorliegen und mit einer leitenden Schicht, zum Beispiel Kohlenstoff, beschichtet werden.

Alle zuvor genannten Methoden benötigen Probenvorbereitungen, die mit Anwendung auf die Untersuchung von Artefakten nicht möglich wäre. Die Röntgenfluoreszenz (XRF) kann als eine nicht-destruktive Methode benutzt werden, die keine Probenpräparation benötigt. XRF dient zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und basiert auch auf der Emission durch Röntgenbestrahlung (Putnis, 1992). Mit XRF können aber keine leichten Atome detektiert werden, wie beispielsweise Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff. Aus diesem Grund ist diese Methode für die Untersuchung von Marmor nicht nützlich, der nach mineralogischer Definition aus mindestens 80% Calciumkarbonat besteht. Deswegen wird eine Methode benötigt, welche auch leichtere Atome erfassen kann.

Spektroskopie ist eine gängige Methode, um die Struktur von Proben festzustellen. Die Schwingungsspektroskopie dient zur Bestimmung der Struktur und chemischen Zusammensetzung von Proben. Dazu gehört die Infrarot-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie. IR-Spektroskopie basiert auf der Absorption der Photonen durch atomare Schwingungen (Phononen) und Raman-Spektroskopie auf der inelastischen Streuung der Photonen an den Phononen. Der Vorteil der Raman-Spektroskopie gegenüber der klassischen IR-Spektroskopie ist, dass alle Aggregatzustände von Materialien untersucht werden können und keine aufwändige Probenpräparation notwendig ist (Putnis, 1992). Damit ist diese Methode für die Untersuchung von Artefakten anwendbar.

Hauptgrund für die Verwendung Raman-Spektroskopie in dieser Arbeit ist die Möglichkeit der zerstörungsfreien Identifizierung der Mineralzusammensetzung, mit der fast alle Minerale und organische Verbindungen und sogar amorpher Verbindungen detektiert werden können.

2 Aufbau und Ziel der Arbeit

Die in zwei Teilen aufgebaute Arbeit befasst sich zunächst mit einem authentischen Marmorartefakt mit einer mindestens 2000 Jahre alten Gravur. Die Mineralzusammensetzung wird sowohl unter der Gravur als auch entfernt von der Gravur, unter einer nicht gravierten Oberfläche, Raman-spektroskopisch untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung ist, den Einfluss einer Gravur auf die natürliche Verwitterung und die Mineralbestand (Verwitterungsprodukte) in verwittertem Marmor zu ermitteln. Im Folgenden wird die Hypothese überprüft, dass mehr Verwitterungsprodukte unter einer Gravur als unter einer nicht gravierten Oberfläche vorliegen. Bei dem Artefakt soll untersucht werden, welche Veränderungen vorhanden sind und wie diese bezüglich der Gravur senkrecht unter der Oberfläche verteilt sind. Darüber hinaus wird auch überprüft, ob Verwitterungsprodukte vermehrt und tiefer unter Gravuren aufzufinden sind. Falls diese Hypothese bestätigt wird, könnte damit eine Methode entwickelt werden, um verwitterte Artefakte wiederherzustellen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Mineralveränderung durch künstliche Verwitterung an drei Marmorarten Raman-spektroskopisch untersucht. Der Einfluss von ausgewählten atmosphärischen Parametern wird durch Säurebehandlung und Erhitzung nachgestellt. Ziel des zweiten Teils ist es, die Mineralneubildung durch Erhitzung und die Behandlung mit drei verschiedenen Säuren zu analysieren. Bei der künstlichen Verwitterung soll untersucht werden, welche Verwitterungsprodukte durch die angewandten Säuren entstehen können. Vor allem der Effekt von Schwefelsäure auf Marmor wird bei Raumtemperatur und Erwärmung genauer untersucht.

Zusammen sollen die Messungen in dieser Arbeit weitere Aufschlüsse über Marmorverwitterung geben und besonders mögliche Verwitterungsproduktbildungen identifizieren.

3 Material und Methoden

3.1 Proben

Diese Arbeit untersucht zwei verschiedene Probearten, die voneinander unabhängig zu sehen sind. Bei der ersten Probenart handelt es sich um ein authentisches Marmorartefakt, das der natürlichen Verwitterung unterlag. Die zweite Art von Probe besteht aus drei Marmorgesteinen, an denen Verwitterung durch die Behandlung mit Säuren und in zwei Fällen auch durch Temperaturerhöhung unter Laborbedingungen künstlich nachgestellt wurde.

3.1.1 Authentisches Artefakt – Marmor aus Kleinasien

Diese Probe wurde vor mindestens 2000 Jahren in Kleinasien graviert. Kleinasien ist heutzutage als Anatolien bekannt und liegt in der Türkei. Das Gestein unterliegt seit mehreren tausend Jahren der natürlichen Verwitterung bei kontinentalem Klima. Kontinentales Klima zeichnet sich durch sehr heiße Sommer und sehr kalte Winter aus. Die Zusammensetzung des Marmors kann als grobkörnig und heterogen beschrieben werden. Teilweise sind Quarzkörner im Marmor vorhanden.



Abbildung 1 - Marmor aus Kleinasien (AM)
Foto: Stylianos Aspiotis



Abbildung 2 - Dünnschliff Marmor aus Kleinasien (AM)
Foto: Stylianos Aspiotis

Auch wenn die Raman-Spektroskopie grundsätzlich zerstörungsfrei angewendet werden kann, wird zur genauen Untersuchung unter der Gesteinsoberfläche in dieser Arbeit ein Dünnschliff angefertigt. Weil die Verwitterungsprodukte und deren räumliche Verteilung senkrecht unter einer Gravur gemessen werden sollen, muss der Dünnschliff aus einer Stelle mit einer noch erkennbaren Gravur hergestellt werden. Der Dünnschliff ist von der Gesteinsoberfläche aus gesehen 1 x 0,2 cm breit und geht circa 1 cm unter der Oberfläche in den Stein hinein. Der Dünnschliff wurde zur Konservierung in Harz eingebettet. Jede Probe wurde einmal ab der Gravur Oberfläche (L1) senkrecht nach unten und einmal ein paar Millimeter entfernt von der Gravur (L0) von der Gesteinsoberfläche gemessen.

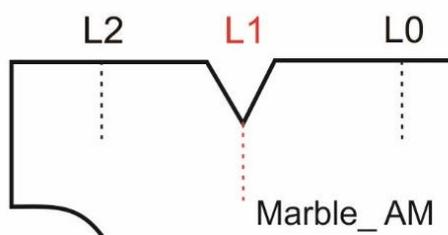


Abbildung 3 – Messlinien
Grafik: Stylianos Aspiotis

3.1.2 Künstliche Verwitterung

Zur Untersuchung der künstlichen Verwitterung wurden drei verschiedene Marmore aus Grabsteinen mit verschiedener Körnung, aber ähnlicher Zusammensetzung verwendet. Alle Marmore bestehen hauptsächlich aus Calcit. Nur bei Marmor B ist das Gestein nicht komplett homogen, sondern enthält auch sichtbare Einsprengungen von Glimmer. Die mineralische Zusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) und Wellenlängendispersive-Elektronenstrahlmikrosonde (wavelength-dispersive electron microprobe, WD-EMP) bestimmt (Aspiotis et al., 2019). Die Gesteine wurden vom Hamburger Friedhof Ohlsdorf bereitgestellt, wobei die genauere Herkunft der Marmore unbekannt ist.

Tabelle 1 - Übersicht der Marmorarten für die künstliche Verwitterung

Name	B	D	E
Herkunft	Hamburg, DE	Hamburg, DE	Hamburg, DE
Gravierungsjahr	1940	1967	1943
Farbe	Grau	Weiß	Grau
Zusammensetzung	Heterogen	Homogen	Homogen
Körnung	Grob	Grob	Fein
Haupt-Mineralie	Calcit, Quarz, Dolomit	Calcit, Quarz, Dolomit	Calcit, Quarz, Dolomit
Akzessorische-Mineralie	Apatit, Glimmer	Apatit	Apatit, Fluorit

Bei der Untersuchung zur künstlichen Verwitterung wurden die Behandlungen und Präparationen für alle drei Marmor-Gesteine B, D und E gleich durchgeführt. Aus den bereitgestellten Gesteinen vom Friedhof Ohlsdorf wurde jeweils eine neue Oberfläche hervorgelegt, damit keine alten Verwitterungseinflüsse das Experiment verfälschen. Auf der neuen Oberfläche wurde nach traditioneller Methode, mit Meißel und Hammer, eine frische Gravur eingemeißelt. Es wurden für jede Marmorart mehrere Dünnschliffe hergestellt, um diese mit mehreren verschiedenen Säuren einzeln zu behandeln. Wie auch bei dem Marmor aus Kleinasien sind die Dünnschliffe jeweils von einer Stelle mit einer Gravur (und in den Stein hinein) gemacht worden. Die Dünnschliffe haben jeweils Maße von circa 1 x 1 x 0,2 cm.

Als Kontrollgruppe wurde jeweils ein unbehandelter Dünnschliff jedes Marmorgesteins untersucht. Um den Einfluss von erhöhten Temperaturen auf Marmor zu untersuchen, wurden die Gesteine bei 90°C für 48 Stunden erhitzt. Alle anderen Proben wurden ohne vorherige Behandlung direkt in ein Becherglas mit der jeweiligen Säure gelegt. Es wurde Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure jeweils mit einem pH-Wert von 1 verwendet. Die Dünnschliffe wurden für sieben Tage in der Säure belassen. Nach der Säurebehandlung konnten die Proben für eine Woche trocknen. Danach wurden alle Proben mit dem Raman-Spektroskop untersucht. Nach der Untersuchung wurde die mit Schwefelsäure behandelten Proben zusätzlich noch für 48 Stunden bei 90°C erhitzt und danach untersucht.

In Tabelle 2 sind die Marmorart und Behandlung (Säure und Temperatur) mit dem zugehörigen Probenamen aufgelistet.

Tabelle 2 - Künstliche Verwitterung Probenamen und Behandlungen: Säure für 7 Tage, Erhitzung für 48 Stunden

Probenname	Marmor	Säure Behandlung	Start pH	End pH	Temperatur Behandlung
B_Dry_RT*	B	-	-	-	-
B_Dry_90	B	-	-	-	90°C
B_HCl_RT	B	HCl	1	~4	-
B_C ₂ H ₂ O ₄ _RT	B	C ₂ H ₂ O ₄	1.28	~2.5	-
B_H ₂ SO ₄ _RT	B	H ₂ SO ₄	0.97	~2	-
B_H ₂ SO ₄ _90	B	H ₂ SO ₄	0.97	~2	90°C
D_Dry_RT*	B	-	-	-	-
D_Dry_90	D	-	-	-	90°C
D_HCl_RT	D	HCl	1	~4	-
D_C ₂ H ₂ O ₄ _RT	D	C ₂ H ₂ O ₄	1.28	~2.5	-
D_H ₂ SO ₄ _RT	D	H ₂ SO ₄	0.97	~2	-
D_H ₂ SO ₄ _90	D	H ₂ SO ₄	0.97	~2	90°C
E_Dry_RT*	E	-	-	-	-
E_Dry_90	E	-	-	-	90°C
E_HCl_RT	E	HCl	1	~4	-
E_C ₂ H ₂ O ₄ _RT	E	C ₂ H ₂ O ₄	1.28	~2.5	-
E_H ₂ SO ₄ _RT	E	H ₂ SO ₄	0.97	~2	-
E_H ₂ SO ₄ _90	E	H ₂ SO ₄	0.97	~2	90°C

*Messung von (Aspiotis et al., 2019)

3.1.2.1 Versuchserklärung der künstlichen Verwitterung

Die Behandlungen mit Salzsäure und Schwefelsäure dienen der experimentellen Nachahmung von chemischer Verwitterung und die Behandlung mit Oxalsäure zur Nachahmung von biochemischer Verwitterung. Das Erhitzen simuliert die physikalische Verwitterung auf die Mineralstruktur und verkürzt die benötigte Behandlungszeit. Verwitterung kann durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Temperatur kann anhand der Arrhenius Gleichung beschrieben werden.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeit, E_a die Aktivierungsenergie, T die absolute Temperatur in Kelvin und der Rest sind Konstanten. Der einzige nicht konstante Faktor, von der die Aktivierungsenergie abhängig ist, ist also die Temperatur. Deswegen können durch eine Erhöhung von Temperatur mehr Reaktionen in weniger Zeit ablaufen. Nach dieser Theorie kann die Dauer von Verwitterung durch erhöhte Temperaturen verkürzt werden.

3.2 Methode

3.2.1 Raman-Spektroskopie

Spektroskopische Methoden untersuchen die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie und der damit verbundenen Energieumverteilung. Die Wechselwirkung ist nur bei bestimmten, definierten Frequenzen möglich. Bei der Schwingungsspektroskopie, zu der IR- und Raman-Spektroskopie gehören, werden Molekülschwingungen mittels elektromagnetischer Strahlung angeregt. Atome, die in Molekülen gebunden sind, schwingen mit einer Frequenz zwischen 10^{12} und 10^{14} Hz. Dies entspricht der Frequenz von elektromagnetischer Strahlung im Infrarot Bereich. Bei der IR-Spektroskopie wird Strahlung mit einer Frequenz im IR-Bereich verwendet, wodurch Photonen absorbiert werden. Bei der Raman-Spektroskopie wird hingegen Licht im sichtbaren Bereich verwendet, was zu einer Streuung von Licht führt (Putnis, 1992).

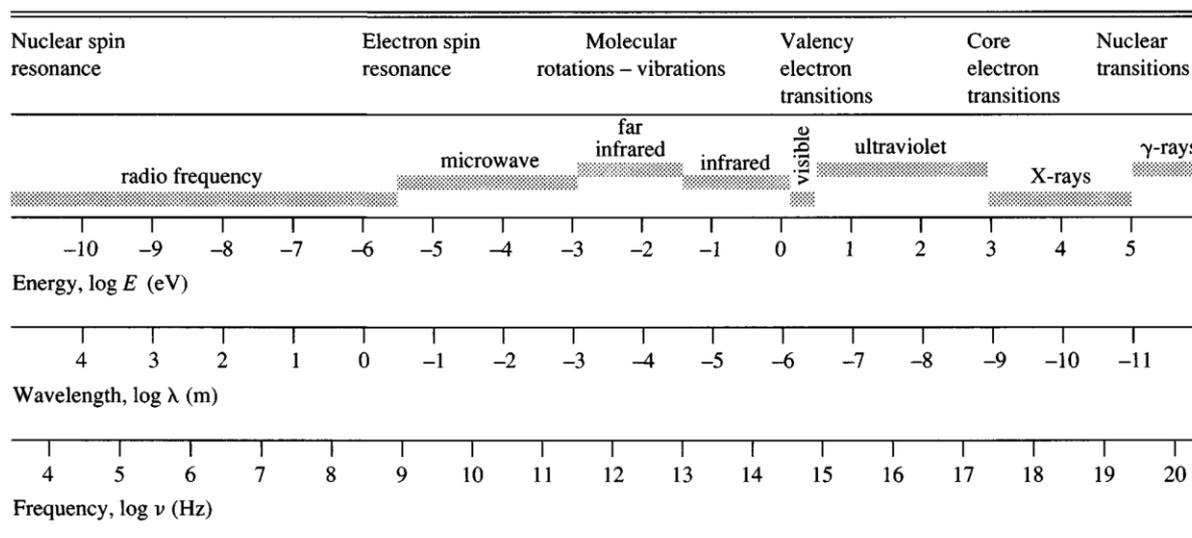


Abbildung 4 - Elektromagnetisches Spektrum und Absorptions-Phänomene (Putnis, 1992)

Die Molekülschwingungen sind für jedes Molekül einzigartig und können damit zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Struktur von Proben dienen. Moleküle können vereinfacht in einem Ball-Feder-Modell beschrieben werden, in dem die Atome durch Bälle und die Bindungen des Moleküls als Sprungfedern repräsentiert werden (Putnis, 1992).

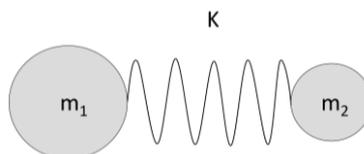


Abbildung 5 - Molekül als Ball-Feder-Modell

Die möglichen Schwingungszustände eines Moleküls sind abhängig von seiner Symmetrie. Ein Molekül kann entweder durch eine Veränderung der Bindungslängen zwischen den Atomen schwingen (Valenzschwingung) oder durch eine Veränderung der Bindungswinkel (Deformationschwingung).

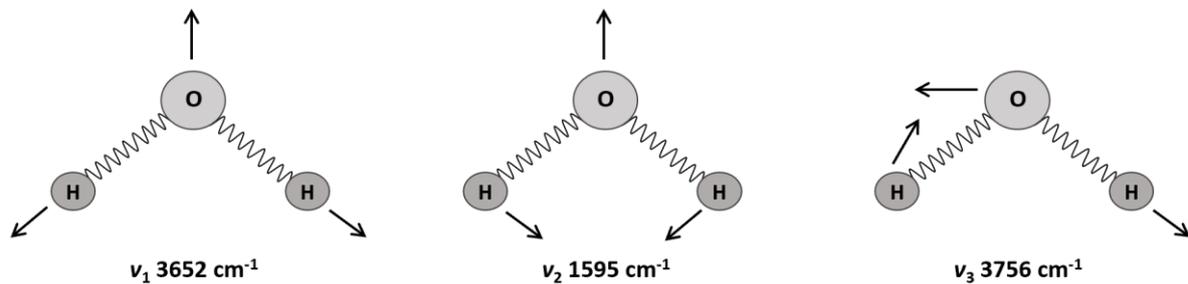


Abbildung 6 - Normalschwingungsmoden eines Wassermoleküls. ν_1 : Symmetrischer Valenzschwingung, ν_2 : Deformationschwingung, ν_3 : Antisymmetrische Valenzschwingung (nach Putnis, 1992)

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6 die Normalschwingungen eines Wassermoleküls (H_2O) dargestellt. Bei ν_1 symmetrisch und bei ν_3 antisymmetrisch ändert sich die Bindungslänge zwischen den Atomen, dementsprechend handelt es sich um Valenzschwingung. Bei ν_2 hingegen ändert sich der Bindungswinkel zwischen den Atomen, dementsprechend handelt es sich um Deformationschwingung (Putnis, 1992).

Die Schwingungsfrequenz der Moleküle kann dann mit der Formel für harmonische Oszillation beschrieben werden.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Dabei ist K die Kraftkonstante der atomaren Bindungen, die bei der Schwingung beteiligt sind und μ ist die reduzierten Masse der Atome.

$$\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}$$

Die Formel zeigt den Zusammenhang zwischen einer höheren Schwingungsfrequenz ν bei stärkeren Bindungskraften K und einer niedrigeren Schwingungsfrequenz bei einer höheren reduzierten Masse (Lambert, 2012).

Bei der Raman-Spektroskopie wird elektromagnetische Strahlung mit einer höheren Frequenz als von Molekülschwingungen verwendet. Dadurch werden diese nicht komplett angeregt, sondern gehen in ein virtuelles Stadium über und fallen dann wieder in ein Grundstadium zurück, welches bei einer Wechselwirkung die Energieumverteilung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Schwingungszuständen im System widerspiegelt.

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der unelastischen Streuung von Licht an Materie, der Raman-Streuung. Wenn ein Photon, also ein Quant der elektromagnetischen Strahlung, mit der Energie $E = h\nu$ mit Materie wechselwirkt, wird der Großteil der eingehenden Strahlung ohne eine Energieveränderung gestreut. Diese elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein sehr geringer Teil der Strahlung wechselwirkt mit der Materie und verändert dabei sein Energieniveau, es handelt sich um inelastische Streuung. Wenn das Photon bei der Wechselwirkung Energie an die Materie abgibt, handelt es sich um Stokes-Streuung. Wenn das Photon hingegen Energie von der Materie aufnimmt ist es Anti-Stokes-Streuung. Da bei normalen Temperaturen mehr Moleküle im nicht angeregten Zustand vorliegen ist es wahrscheinlicher, dass das Photon Energie an die Materie abgibt. Bei der Raman-Spektroskopie wird deswegen üblicherweise die Stokes-Streuung gemessen (Putnis, 1992).

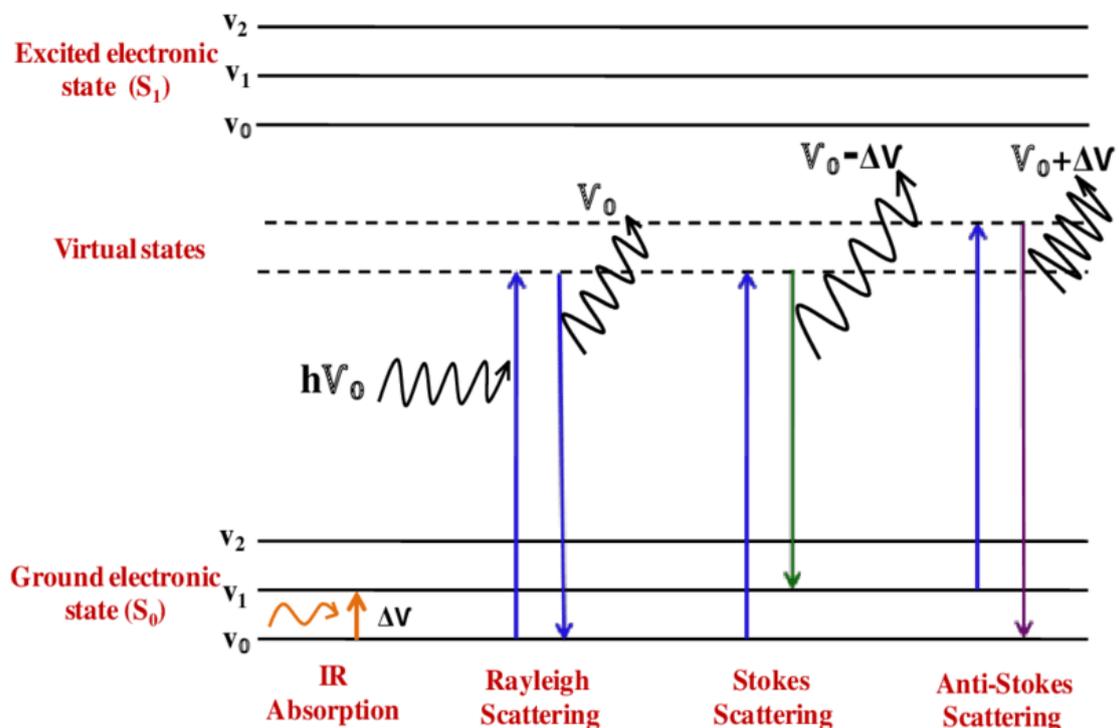


Abbildung 7 - Rayleigh- und Raman-Streuung (Gautam, 2014)

Auf Grund der niedrigen Anzahl an Stokes-Streuungen wird eine sehr starke Lichtquelle benötigt. Deswegen wird bei der Raman-Spektroskopie monochromatisches Laserlicht auf die Probe gestrahlt. Das Spektrum der Raman-Spektroskopie stellt die Peaks der Stokes-Streuung dar und wird in der Verschiebung der Wellenzahl von der eingehenden Strahlung dargestellt.

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

Die Wellenzahl ist die reziproke Wellenlänge, und wird verwendet damit das Ergebnis proportional zur Energie $E = h\nu$ ist (Lambert, 2012).

3.2.1.1 Peak-Zuordnung im Raman-Spektrum von Calcit

Calcit (CaCO_3) ist das hauptgesteinsbildende Mineral der in dieser Arbeit verwendeten Marmorproben. Deswegen wird in diesem Abschnitt die Herkunft der charakteristischen Calcit Peaks erklärt. Die Position ist abhängig von den Bindungskräften und der reduzierten Masse von den bei der Schwingung agierenden Atome des Moleküls.

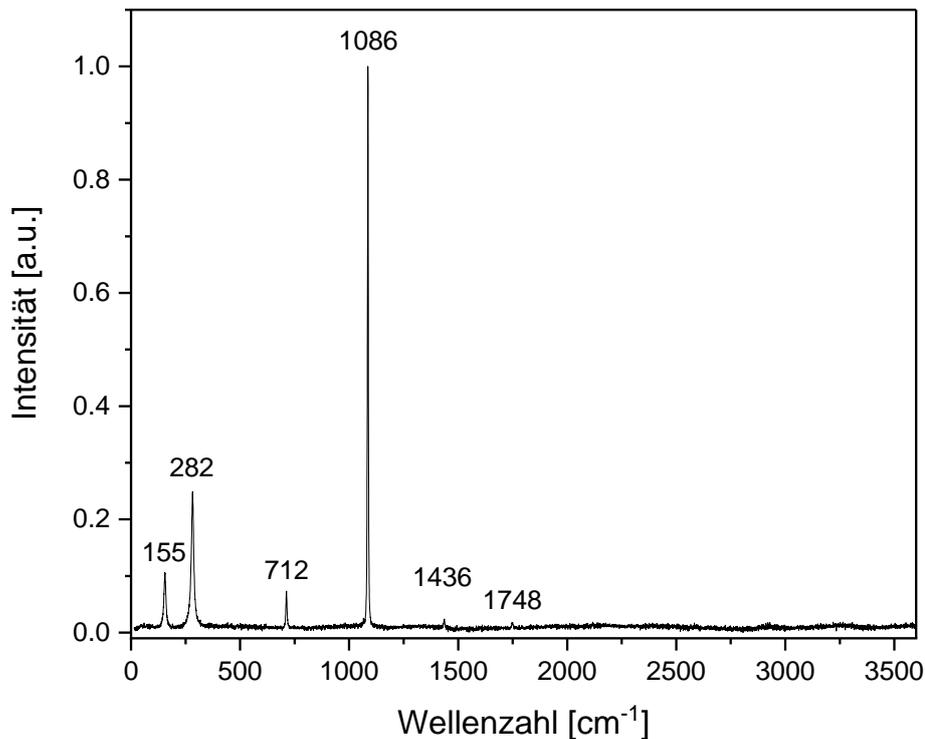


Abbildung 8 - Beschriftetes Raman-Spektrum von Calcit

Jedes Molekül besitzt eine Grundschiwingung. Abhängig von der Symmetrie des Moleküls sind bestimmte Schwingungsmoden möglich, die Peaks im Raman-Spektrum erzeugen. Im Fall von Calcit ist die innere Schwingung von CO_3 verantwortlich für die Peaks bei der Raman-Verschiebung von 712, 1086 und 1436 cm^{-1} . Es handelt sich jeweilig um in-plane Deformationsschiwingung, Symmetrische Valenzschwiwingung und Antisymmetrische Valenzschwiwingung. Die niedrigeren Peaks bei 155 und 282 cm^{-1} werden von Externen- bzw. Gitterschiwingungen erzeugt. Es handelt sind jeweils um Translation und Rotation. Der Peak bei 1748 cm^{-1} entsteht durch einen Oberton von einem IR-aktivem Mode bei 874.5 cm^{-1} (Bischoff et al., 1985).

Tabelle 3 - Begründung der Raman Peak-Positionen von Calcit

Peak (cm^{-1})	Bezeichnung	Begründung
155	<i>Tr</i>	CO_3 -Translation gegen das Ca^{2+} Kationen
282	<i>Rot</i>	CO_3 -Rotation
712	ν_4	In-plane Deformationsschiwingung (Interne Schwiwingung von CO_3)
1086	ν_1	Symmetrischer Valenzschwiwingung (Interne Schwiwingung von CO_3)
1436	ν_3	Antisymmetrischer Valenzschwiwingung (Interne Schwiwingung von CO_3)
1748	$2\nu_2$	Oberton von einem IR-aktivem Mode

(Bischoff et al., 1985) (Raman Modes of vibration in rhombohedral carbonates (after White, 1974))

3.2.1.2 Versuchsbedingungen

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Horiba Jobin Yvon T64000 Tripelmonochromator-Spektrometer mit einem Olympus BX4 Konfokalmikroskop durchgeführt. Die Raman-Spektren wurden mit 50x LWD Mikroskop Objektiv gemessen. Als Lichtquelle wurde ein Argon Laser mit einer Wellenlänge von 514.532 nm verwendet. Die Laserleistung betrug 7.9 mW und der Durchmesser des Laserflecks war circa 2 µm. Die Messungen wurden im Regelfall mit 5 Loops mit einer Dauer von 15 Sekunden gemacht. Die Rohdaten wurden mit LabSpec gesammelt und mit der Software Origin 2019b ausgewertet. In Origin wurden die Baselines korrigiert, um teilweise vorhandene Fluoreszenz zu entfernen und die Peaks besser sichtbar zu machen. Nach der Korrektur der Baseline wurden Peak Fittings mit der Lorenz-Funktion gemacht, eine angenäherte Beschreibung der natürlichen Resonanzen.

3.2.1.3 Datenauswertung

In dieser Arbeit wird immer der Wellenzahl-Bereich von 15 bis 1800 cm⁻¹ gemessen. Bei der Raman-Spektroskopie ist dieser Bereich charakteristisch für die hier zu untersuchenden Minerale. Der untere Teil des Spektrums ist von der Rayleigh Strahlung überlagert. Der Bereich bis circa 1800 cm⁻¹ kann zur Mineralphasenbestimmung benutzt werden. Oxide, zu denen auch Karbonate gehören, sind aufgrund ihrer starken Bindungskraft in einem Wellenzahlbereich um 1000 cm⁻¹ zu erwarten. Bei der Schwefelbehandlung wird der Bereich bis 3800 cm⁻¹ gemessen, um zusätzlich das Vorkommen von Wasser zu untersuchen. Die Bestimmung der Moleküle erfolgt über Literaturnachweisen und Referenzspektren bereitgestellt von *Stylianos Aspiotis* und aus der Ruff Datenbank (Laufente et al., 2015).

Die Fläche der Raman Peaks ist von der Quantität der vorkommenden Minerale anhängig. Die Intensität des gesamten Spektrums kann allerdings durch verschiedene physikalische Eigenschaften verringert werden. Zum Beispiel resultiert eine unebene Oberfläche in einem höheren signal-to-noise-ratio, wodurch vorhandene Peaks von Mineralen schlechter zu differenzieren sind und damit niedriger sein können. Deswegen wird in dieser Arbeit nur das Verhältnis der Peakflächen zueinander in jeder Messung bestimmt, um vergleichbare Werte zu bekommen. Um bei dem Artefakt einen quantifizierbaren Wert für die Verwitterung zu bekommen, wird die relative Intensität des Hauptpeaks vom amorphen Kohlenstoff (1598 cm⁻¹) zu dem Hauptpeak von Karbonat (1086 cm⁻¹) berechnet.

Bei der künstlichen Verwitterung kann nicht die gleiche Berechnung gemacht werden, weil teilweise kein Karbonat mehr auf der Oberfläche messbar ist. Stattdessen wird der „Verwitterungsproduktanteil“ berechnet. Dafür wird die Summe aller Peakflächen, außer die von Calcit, durch die Summe absolut aller Peakflächen geteilt.

$$\text{Verwitterungsproduktanteil} = \frac{\sum \text{Peakflächen}(Total - \text{Calcit})}{\sum \text{Peakflächen}(Total)} * 100$$

Durch die Multiplikation mit 100 erhält man den prozentualen Anteil an Mineralen oder Molekülen, die nicht Calcit sind und damit wahrscheinlich nicht auf der ursprünglichen Marmoroberfläche vorkamen und somit „Verwitterungsprodukte“ sind.

3.2.1.4 Darstellung der Auswertung:

Zu jeder Probe wird die Auswertung als Linienprofil mit den korrigierten Spektren dargestellt. Dabei werden alle Messpunkte ab der Oberfläche von einer Probe mit einem Y-Versatz dargestellt. Jede Linie entspricht einem Messpunkt, der mit korrigierter Baseline dargestellt wird. Von jeder in dieser Arbeit diskutierten Probe gibt es jeweils zwei Linienprofile; eins direkt unterhalb der Gravur und eins entfernt von der Gravur. Für die Darstellung bei der künstlichen Verwitterung ist jede Messung normiert [0,1] auf ein Minimum von 0 und Maximum von 1. Alle Linienprofile sind im Anhang zu finden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Authentisches Artefakt – Marmor aus Kleinasien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Marmorartefakt aus Kleinasien Raman-spektroskopisch untersucht. Das Raman-Spektrum der Messungen unterhalb der vor mindestens 2000 Jahren entstandenen Marmorgravur aus Kleinasien ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Messungen wurden mit einem besonderen Blick auf amorphen Kohlenstoff (1594 cm^{-1}) gemacht.

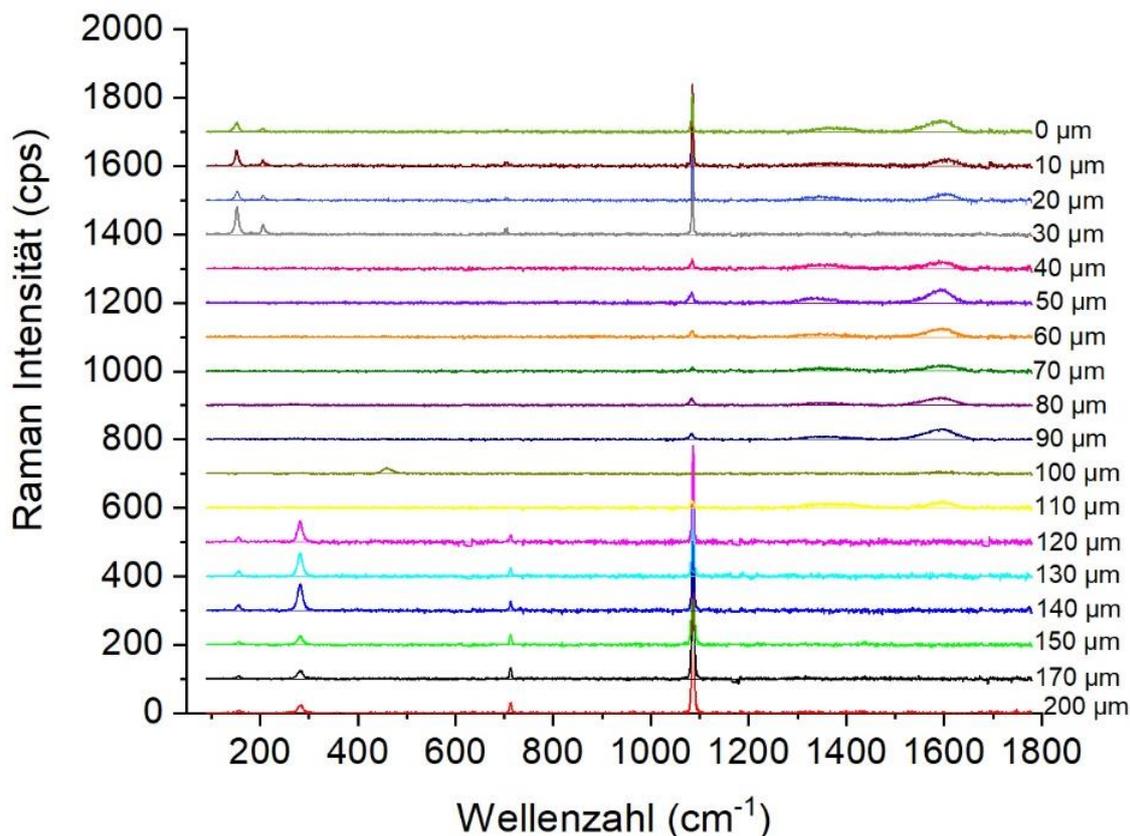


Abbildung 9 – Raman-Spektrum mit korrigierter Baseline von Messung unterhalb der Gravur. Zur verständlicheren Darstellung sind die Spektren mit Y-Versatz von 100 dargestellt.

Es sind insgesamt fünf unterschiedliche Minerale vorhanden: Karbonat, Aragonit, Calcit, Quarz und amorpher Kohlenstoff. In der folgenden Tabelle sind die zugeordneten Minerale mit ihren Peaks aufgelistet. Die in den Messungen vorhandenen Peaks, die übereinstimmen, sind **fett** markiert.

Tabelle 4 - Peak Positionen der zugeordneten Minerale des Marmorartefakts aus Kleinasien

Mineral	Peaks (cm^{-1})
Karbonat (CO_3 Symmetrischer Stretch)	1086
Aragonit	143, 154 , 162 , 180 , 207 , 249, 258, 705 , 1086 , 1477
Calcit	155 , 282 , 712 , 1086 , 1436, 1748
Quarz*	128, 206, 265, 356, 394, 404, 452, 466 , 696, 795, 806, 1063, 1082, 1160, 1230
Amorpher Kohlenstoff	~1600

*(Krishnamurti, 1958)

Das Ergebnis kann in fünf Bereiche unterteilt werden. Von 0 bis 20 µm unter der Oberfläche liegt Aragonit und amorpher Kohlenstoff vor. Bei 30 µm liegt nur Aragonit vor. Von 40 bis 110 µm, mit der Ausnahme von einer Messung bei 100 µm, liegt Karbonat und amorpher Kohlenstoff vor. Bei 100 µm ist Quarz gemessen worden und von 120 bis 200 µm liegt nur Calcit vor.

Tabelle 5 – Bereichsaufteilung der Mineralbestände unterhalb der Gravur des Marmorartefakts aus Kleinasien

Tiefe unter Gravur (in µm)	Mineralphasen
0-20	Aragonit, amorpher Kohlenstoff
30	Aragonit
40-110 (ohne 100)	Karbonat, amorpher Kohlenstoff
100	Quarz
120-200	Calcit

Aragonit ist ein Polymorph von Calcit mit einem orthorhombischen Kristallsystem. Aragonit ist ein metastabiles Mineral, welches bei hohem Druck und niedrigeren Temperaturen stabil ist. An der Erdoberfläche ist Calcit stabiler. Normalerweise kommt es zu einer Transformation in das stabilere Mineral. Es kann vermutet werden, dass Aragonit bei der Verwitterung entstanden ist. **Amorpher Kohlenstoff** kann zum Beispiel Ruß sein und wird in dieser Arbeit als ein mögliches Verwitterungsprodukt angesehen. Im Bereich unter 30 µm ist nicht mehr differenzierbar, um welches **Karbonat** es sich handelt, weil die Intensität der Peaks zu niedrig ist; nur der Hauptpeak von Karbonat bei 1086 cm⁻¹ ist erkennbar. Es könnte sich wieder um Aragonit oder auch Calcit handeln. Das bei 100 µm auftretende **Quarz** ist wahrscheinlich ein natürlicher Teil des Marmors, weil Quarz ein sehr verwitterungsbeständiges Mineral ist und wahrscheinlich nicht durch Verwitterung entstanden ist. Ab 120 µm wurde nur noch **Calcit** messbar. Es ist auffällig, dass der amorphe Kohlenstoff nur in Verbindung mit Aragonit und undefinierbarem Karbonat gemessen wurde. Mit weiteren Untersuchungen könnte überprüft werden, ob amorpher Kohlenstoff vielleicht durch die Umwandlung von Calcit zu Aragonit entsteht.

Messungen entfernt von der Gravur

In der Messung entfernt von der Gravur gab es unter der Oberfläche keine besonderen Funde. Bis 100 µm unter der Gesteinsoberfläche ist auch amorpher Kohlenstoff vorhanden. Die genauen Werte für das relative Verhältnis des amorphen Kohlenstoffs zu dem Karbonat werden auf der nächsten Seite verglichen.

Diskussion

Amorpher Kohlenstoff ist in der Literatur nicht oft als Verwitterungsprodukt oder überhaupt als Bestandteil von Gesteinen beschrieben. Dies kann an den geringen Vorkommen und an der schweren Messbarkeit liegen. Die Hauptfrage beim Vorkommen vom amorphen Kohlenstoff ist, ob er sich durch eine Reaktion bzw. Umwandlung des Karbonats bildet, oder sich einfach auf der Oberfläche ablagert. Unabhängig von der Ablagerung kann amorpher Kohlenstoff als Verwitterungsprodukt bezeichnet werden, weil er nicht in frischem Marmor vorzufinden ist und eine direkte Korrelation zwischen Tiefe und Vorkommen besteht. Amorpher Kohlenstoff könnte damit möglicherweise zur Rekonstruktion von verwitterten Gravuren dienen.

4.1.1 Relative Verwitterungsintensität

Da amorpher Kohlenstoff nicht in frischem, unverwittertem Marmor vorhanden ist, kann dieser als Verwitterungsprodukt bezeichnet werden. Zum Vergleich bzw. Quantifizieren der Verwitterung dient die relative Verwitterungsintensität. Zur Berechnung wird die Fläche des amorphen Kohlenstoff Peaks (1594 cm^{-1}) durch die Fläche des Karbonat Peaks (1086 cm^{-1}) geteilt. Das Ergebnis ist in Abbildung 10 dargestellt.

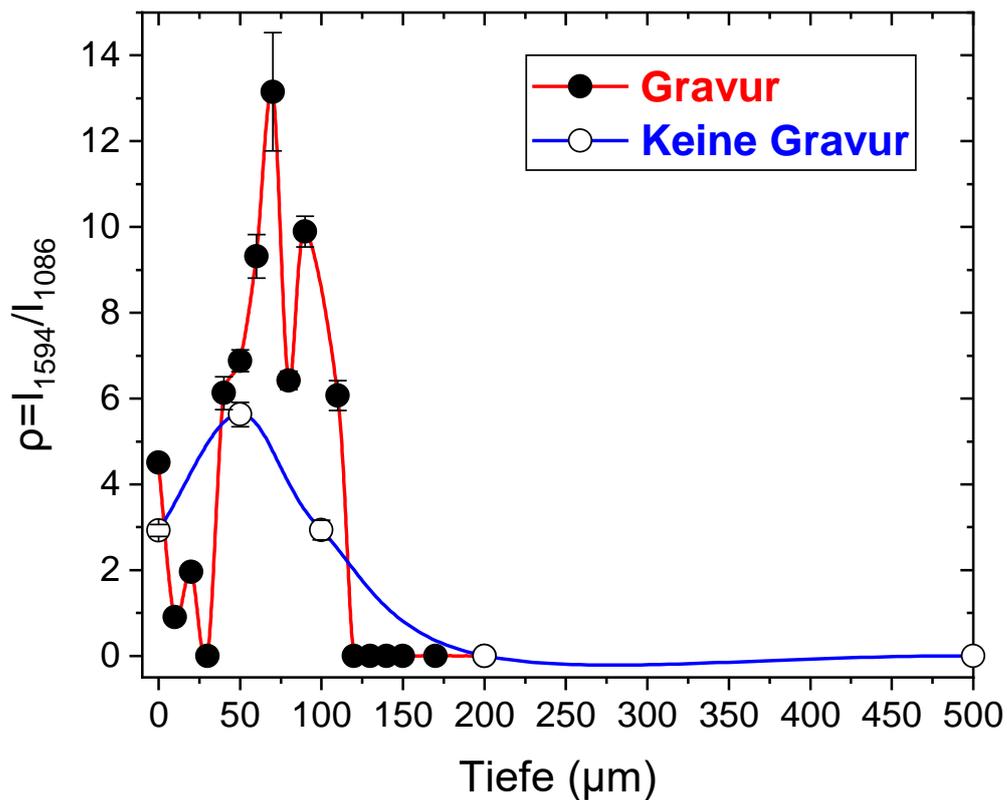


Abbildung 10 - Intensitätsverhältnis von amorphem Kohlenstoff und Calcit Peaks bei und entfernt von einer Gravur

Das Ergebnis zeigt, dass das Verhältnis von amorphem Kohlenstoff zu Karbonat an jedem vergleichbaren Messpunkt (0, 50, 100, 200) unter der Gravur höher ist als unter einer nicht gravierten Stelle in der Nähe. Der relative Anteil an Verwitterungsprodukten ist also direkt unter der Gravur höher als entfernt davon. Die genaue Tiefe, bis in die der amorphe Kohlenstoff vorhanden ist, kann aufgrund größerer Messabstände bei den Messungen entfernt von der Gravur nicht genau verglichen werden. Das Vorkommen unter der unbehandelten Oberfläche kann in den Bereich zwischen 100 und 200 μm eingegrenzt werden. Unter der Gravur ist amorpher Kohlenstoff bis in eine Tiefe zwischen 110 und 120 μm einzugrenzen.

Das Ergebnis dieser Messungen unterstützt die Theorie, dass sich direkt unterhalb von einer Gravur im Verhältnis mehr Verwitterungsprodukte befinden als unter einer Oberfläche, die nicht bearbeitet wurde.

4.2 Künstliche Verwitterung

Für die künstliche Verwitterung werden ausgewählte Parameter von Umwelteinflüssen auf Marmor nachgestellt. Es werden Erhitzung, Säurebehandlungen und eine Kombination aus Säurebehandlung und Erhitzung untersucht und diskutiert.

4.2.1 Erhitzung:

In der folgenden Abbildung sind Messungen von Marmor B einmal komplett unbehandelt (BLO_Dry) und einmal für 48 Stunden bei 90°C erhitzt (BLO_Dry_90) dargestellt.

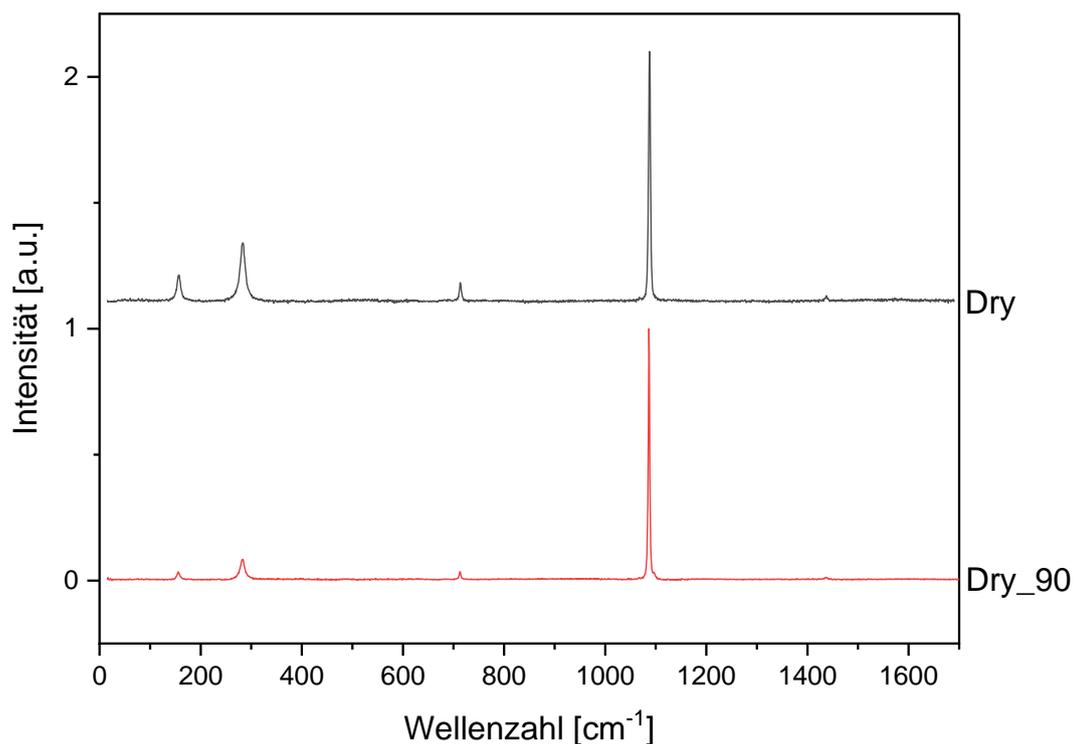


Abbildung 11 - BLOa100_dry90 und BLO_dry

In Tabelle 7 sind die Raman Peaks von dem erhitzten Marmor (Dry_90) und dem unbehandelten Marmor (Dry), welcher einer Calcit Referenz entspricht, aufgelistet. Alle Peaks, die Calcit zugehören sind **fett** markiert.

Tabelle 6 – Peaks des Marmors nach der Erhitzung

Messung	Peaks (cm ⁻¹)
Marmor nach 48h Erhitzung bei 90° (Dry_90)	155, 282, 712, 1086, 1436, 1748
Unbehandelter Marmor (Dry) / Calcit	155, 282, 712, 1086, 1436, 1748

Alle Peaks stimmen überein, also hatte die 48-stündige Erhitzung auf 90°C keine Einwirkung auf das Raman-Spektrum des Marmors. Daraus ist zu schließen, dass sich die lokale Struktur und chemische Zusammensetzung des Marmors, beziehungsweise des gesteinsbildenden Minerals Calcit, nicht verändert hat.

4.2.2 Effekt der Säurebehandlung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Säurebehandlung bei Raumtemperatur präsentiert und diskutiert. Anhand von drei Marmorarten wird der Einfluss von Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure beschrieben. Außerdem wird der Einfluss der Marmorart und Gravur auf die Mineralneubildung bei der Säurebehandlung betrachtet. Die Säurebehandlung soll den Effekt der chemischen Verwitterung rekonstruieren. Salzsäure und Schwefelsäure repräsentieren die normale chemische Verwitterung und Oxalsäure repräsentiert die biochemische Verwitterung.

Verschiedene Faktoren sind bei den Messungen zu künstlicher Verwitterung zu betrachten, unter anderem die verschiedenen Säurebehandlungen, die Marmorprobe selbst, die Entfernung der Messung von der Gravur und die Distanz der Messung von der ursprünglichen Gesteinsoberfläche. Der Einfluss der Distanz zur ursprünglichen Gesteinsoberfläche kann nicht direkt interpretiert werden, weil der komplette Dünnschliff und nicht nur die ursprüngliche Gesteinsoberfläche mit Säure reagiert haben. Damit können die Messpunkte bei verschiedenen Tiefen einfach als eine erhöhte Stichprobenanzahl gesehen werden.

Alle Ergebnisse werden nach dem gleichen Schema präsentiert. Als erstes wird eine Abbildung mit dem Spektrum der Messung des Marmors nach der genannten Säurebehandlung und Vergleichsspektren der zugeordneten Minerale gezeigt. Die Messung der Marmorprobe ist mit der Formel für die in der Behandlung benutzte Säure beschriftet. Danach folgt die zu erwartende Reaktionsgleichung, um das Ergebnis zu erklären und am Ende wird das Ergebnis diskutiert.

4.2.2.1 Salzsäure

In Abbildung 12 ist eine repräsentative Messung von Marmor nach der Behandlung mit Salzsäure (BL0a100_HCl) im Vergleich zu einer Messung des gleichen unbehandelten Marmors (BL0_Dry) dargestellt.

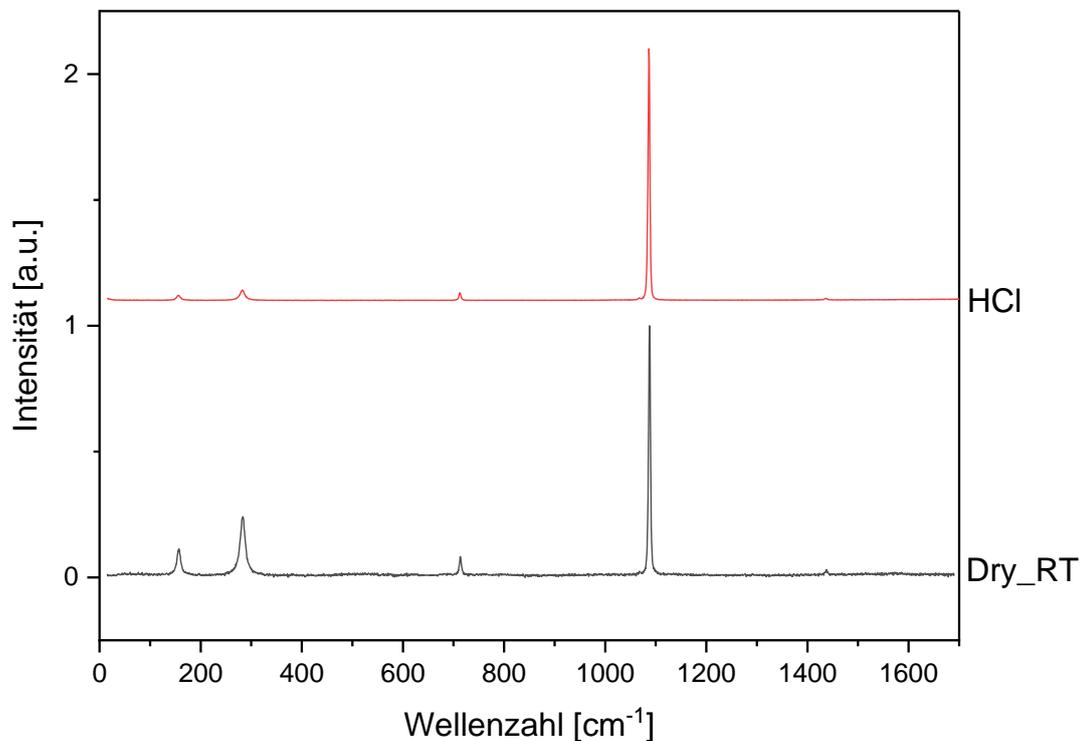


Abbildung 12 - HCl Behandlung und unbehandelter Marmor (BL0)

In Tabelle 7 sind die Raman Peaks von dem mit Salzsäure behandelten Marmor und dem unbehandelten Marmor (Calcit) aufgelistet. Alle Peaks, die Calcit zuzuordnen sind, sind **fett** markiert.

Tabelle 7 - Peaks des Marmors nach der Salzsäure Behandlung

Messung	Peaks (cm ⁻¹)
Marmor nach Behandlung mit Salzsäure (HCl)	155, 282, 712, 1086, 1436
Unbehandelter Marmor (Dry_RT) / Calcit	155, 282, 712, 1086, 1436

Bei allen Messungen, außer einer der verschiedenen Marmorproben nach der Behandlung mit Salzsäure, stimmen alle Peaks der Messungen mit denen der Kontrollgruppe bzw. der Calcit-Referenz überein. Die Oberfläche des Marmors hat sich schlussfolgernd in der Mineralzusammensetzung durch die Salzsäure nicht verändert. Die einzige sich leicht unterscheidende Messung ist bei Marmor D, 10 µm unter der Gravur, welche einen zusätzlichen Peak bei 1593 besitzt, welcher von amorphem Kohlenstoff hervorgerufen wird.

Im Versuch hat die Salzsäure mit dem Marmor reagiert. Innerhalb von einer Woche ist der pH-Wert der Säure im Becherglas von anfangs 1 auf 4 gestiegen. Nach der Reaktionsgleichung sollten bei der Reaktion von Calciumkarbonat mit Salzsäure die Produkte Calciumchlorid, Kohlenstoffdioxid und Wasser entstehen.



Bei der Reaktion zwischen dem Marmor und der Salzsäure ist kein Raman-spektroskopisch messbares Verwitterungsprodukt auf der Marmoroberfläche entstanden.

Diskussion

CaCl_2 ist laut der Literatur Raman-aktiv und besitzt, aufgrund der schwachen Bindungskräfte zwischen Calcit und Chlor, Peaks im unteren Wellenbereich bis circa 300 cm^{-1} (Martinez-Uriarte et al., 2014). Dass nach der Behandlung mit Salzsäure kein Produkt Raman-spektroskopisch messbar ist, kann daran liegen, dass etwas anderes als das zu erwartende Calciumchlorid entstanden ist. Ein anderer Grund könnte sein, dass möglicherweise das entstandene Produkte vom Gestein abgetragen worden und in die Lösung gegangen oder während der Trocknungszeit verdampft sind. Bei einem erneuten Versuch könnte die Säure nach der Reaktion untersucht werden, um mögliche gelöste Reaktionsprodukte zwischen dem Marmor und der Säure zu finden. Falls das entstandene Produkt nicht Raman-aktiv ist, könnte es mit anderen Analysemethoden untersucht werden. Beispielsweise mit der IR-Spektroskopie, der komplementären Schwingungsspektroskopie zu Raman.

Salzsäure beziehungsweise Chlorid ist in der Atmosphäre nicht in hohen Mengen vorzufinden. Nennenswerte Mengen sind nur direkt in der Umgebung von Vulkanausbrüchen vorzufinden. Deswegen spielt der Einfluss von Salzsäure auf Marmor meistens keine große Rolle.

4.2.2.2 Oxalsäure

In der folgenden Abbildung 13 ist eine repräsentative Messung von Marmor nach der Oxalsäure Behandlung (DL0a100_C₂H₂O₄) mit Referenzen für Calcit (Dry_RT), und Whewellit aus der Ruff Datenbank (Laufente et al., 2015) dargestellt.

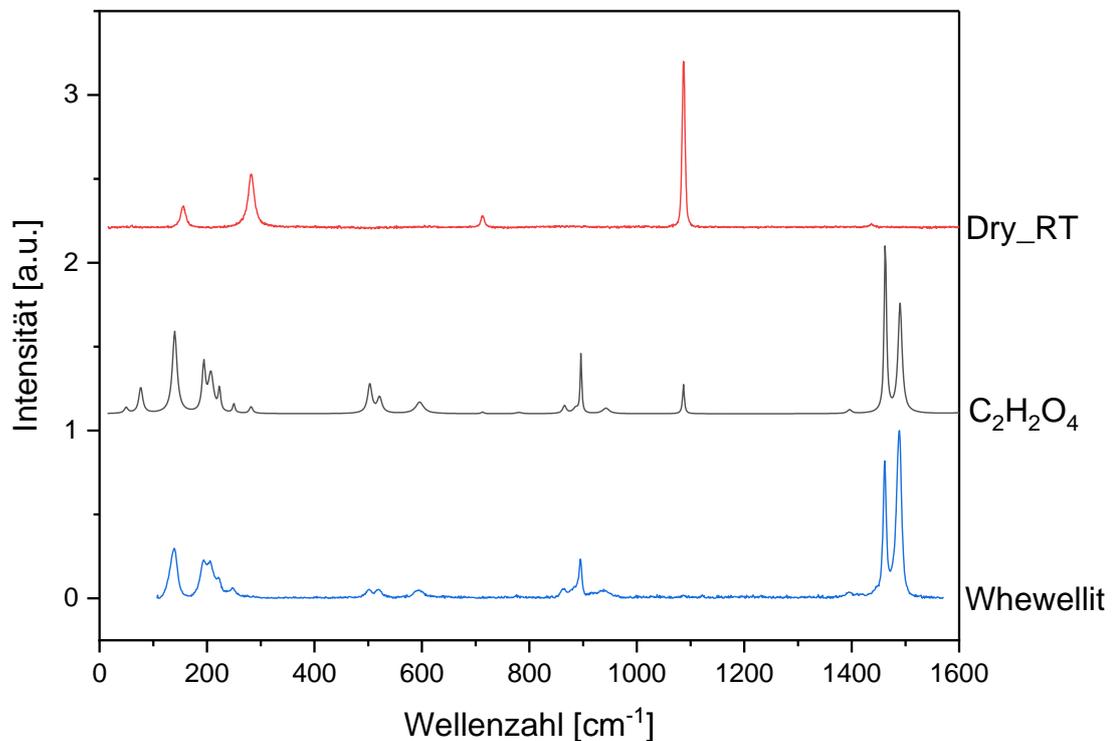


Abbildung 13 – Marmor nach Oxalsäure Behandlung (DL0a100_C₂H₂O₄) mit Referenzen für Calcit (Dry_RT) und Whewellit

Alle gemessenen Peaks des mit Oxalsäure behandelten Marmors sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Peaks unter 100 cm⁻¹ und über 1600 cm⁻¹ sind in der Referenz nicht vorhanden, weil in der Datenbank die Messungen erst ab einen Spektralbereich von 100 cm⁻¹ anfangen. Alle Peaks die Whewellit zuzuordnen sind, sind **fett** markiert.

Tabelle 8 - Peaks des Marmors nach der Oxalsäure Behandlung

Messung	Peaks (cm ⁻¹)
Marmor nach Behandlung mit Oxalsäure (C ₂ H ₂ O ₄)	50, 76, 141, 197, 223, 250 , 282, 503, 521, 596, 713, 865, 887, 896, 943 , 1087, 1396, 1463, 1490
Whewellit	138, 195, 208, 220, 246, 501, 519, 594, 882, 895, 935, 937, 1461, 1488
Unbehandelter Marmor (Dry_RT) / Calcit	155, 282, 712, 1086, 1436

Die Verschiebung der Peak Position um circa 2 cm⁻¹ zwischen dem Marmor nach der Säure und der Referenz aus der Datenbank kann durch unterschiedliche Messparameter erklärt werden. Alle Peaks, außer der bei 1396 cm⁻¹ können durch eine Kombination aus Whewellit und Calcit erklärt werden.

Bei allen Marmorgesteinen, die mit Oxalsäure behandelt wurden, ist Whewellit $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$ entstanden. Bei der Reaktion von Calciumkarbonat und Oxalsäure entsteht Calciumoxalat, welches in der Natur in den Mineralen Whewellit und Weddellit auftritt.



Der prozentuale Anteil der Verwitterungsprodukte nach der Behandlung mit Oxalsäure liegt im Durchschnitt bei circa 90%. Die Verwitterungsprodukte haben fast die komplette Oberfläche bedeckt.

Diskussion

Mit Oxalsäure können biochemische Verwitterungsprozesse simuliert werden. Oxalsäure ist eine organische Säure, die bei Stoffwechselprozessen entsteht. In Bezug auf Marmor ist das Vorkommen von Oxalsäure und das durch die Reaktion mit Marmor entstehende Produkt Whewellit auf Flechten und Pilze zurück-zuführen (Sabbioni und Zappia, 1991). Whewellit kann sich, so wie Gips, auch auf Marmor als Kruste ablagern.

4.2.2.3 Schwefelsäure

In der folgenden Abbildung 14 ist eine repräsentative Messung vom Marmor nach der Behandlung mit Schwefelsäure (BL0a100_H2SO4_RT) im Vergleich zu der Kontrollgruppe (BL0_Dry_RT) und einer Gips Referenz aus der Ruff Datenbank (Laufente et al., 2015) dargestellt.

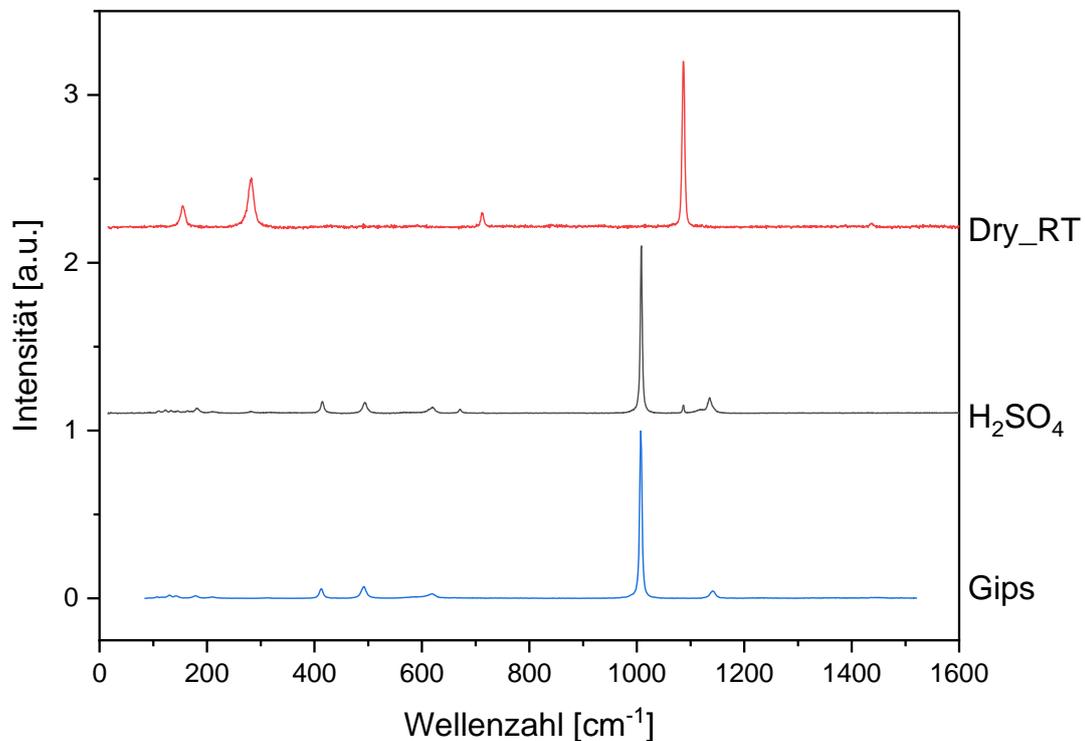


Abbildung 14 –Marmor nach Schwefelsäurebehandlung (BL0a100_H2SO4_RT) mit Referenz für Calcit (BL0_Dry_RT) und Gips

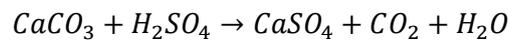
In Tabelle 9 sind die Hauptpeaks des Marmors nach der Behandlung mit Schwefelsäure (H₂SO₄) mit den Referenzen für Gips und Calcit (Dry_RT) aufgelistet. Die Peaks, die Gips zuzuordnen sind, sind **fett** markiert.

Tabelle 9 - Peaks des Marmors nach der Schwefelsäure Behandlung

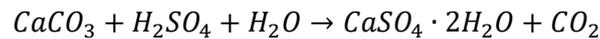
Messung	Peaks (cm ⁻¹)
Marmor nach Behandlung mit Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	181, 413, 494, 620, 668, 1008, 1086, 1135
Gips	182, 142, 212, 414, 494, 619, 1008, 1142
Unbehandelter Marmor ((Dry_RT) / Calcit)	155, 282, 712, 1086, 1436, 1748

Alle Peaks, außer dem kleinen Peak bei 668 cm⁻¹, können durch eine Kombination aus Gips und Calcit Vorkommen erklärt werden.

Bei allen Messungen der mit Schwefelsäure behandelten Marmore, ist das Calciumsulfat Gips vorhanden. Bei der Reaktion von Calciumkarbonat mit Schwefelsäure entsteht laut der Reaktionsgleichung Calciumsulfat, Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Gips ist wasserhaltiges Calciumsulfat, auch Calciumsulfat-Dihydrat genannt und hat die Formel $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Im Kristallgitter sind dementsprechend pro Teil Calciumsulfat zwei Teile Wasser gebunden und die Formel muss um ein Teil Wasser vergrößert werden.



Der Gips dominiert die Oberfläche, aber es sind noch geringe Anteile an Calcit messbar. Der Verwitterungsproduktanteil liegt nach der Schwefelsäurebehandlung bei circa 97.7 %.

Diskussion

Gips bildet häufig Krusten auf Marmor, wenn er nicht abgetragen wird. In einer Arbeit von Moropoulou et al. (1995) wurden verschiedenen Krustenbildungen im Zusammenhang mit Gips beschrieben. Die Kruste auf Kalkstein in Atmosphären mit viel Luftverschmutzung bildet sich meistens weiß oder schwarz aus. Die weiße Kruste bildet sich durch die Lösung von Calcit und der Ausfällung von Gips auf der Oberfläche. Eine schwarze Kruste bildet sich an Stellen, die vor Niederschlagswasser geschützt sind. Die schwarze Kruste ist meistens reich an amorphen Ablagerungen von Schwefel, Silizium, Eisen und kohlenstoffhaltigen Partikeln. Diese Kruste besitzt ein anomales Relief mit hoher Brüchigkeit (Moropoulou et al., 1995). Gips erodiert schneller als Marmor und durch die Brüchigkeit kann die physikalische Verwitterung von Marmor weiter fortgetrieben werden. Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit sind Schwefeleinflüsse bei der Verwitterung von Marmor sehr wichtig.

Der Einfluss von Schwefelsäure wird im Abschnitt 4.2.4 „Effekt von Schwefel“ genauer diskutiert. Dort wird auch der Einfluss von Erhitzung auf die Mineralneubildungen nach der Schwefelsäurebehandlung betrachtet.

4.2.3 Vergleich der Säurebehandlungen

In der folgenden Abbildung 15 sind alle einfachen Säure-Behandlungen mit Salzsäure (BLO_a100_HCl), Schwefelsäure (BLO_a100_H2SO4_RT) und Oxalsäure (BLO_a100_C2H2O4) im Vergleich dargestellt. Jede Messung ist von Marmor B, circa 5 mm entfernt von der Gravur, und bei einer Tiefe von 100 µm gemacht worden.

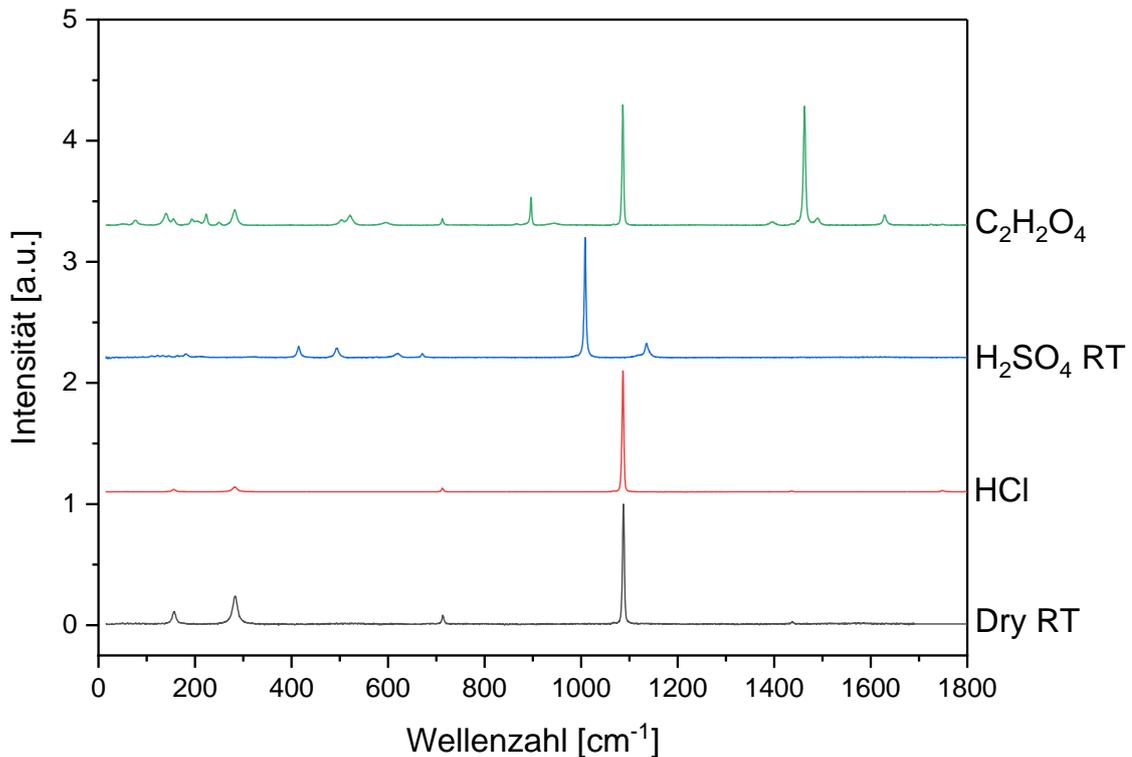


Abbildung 15 - Vergleich der Säurebehandlungen bei Marmor B, entfernt von Gravur, 100 µm von ehemaliger Oberfläche entfernt

Zusammenfassend ist durch die Behandlung mit der Salzsäure keine messbare Mineralneubildung vorgekommen. Die Behandlung mit Schwefelsäure hat das Calciumsulfat Gips produziert und die Behandlung mit Oxalsäure hat das Calciumoxalat Whewellit erzeugt.

Die „Verwitterungsraten“ der verschiedenen Säurebehandlungen sind in

Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 – Verwitterungsproduktanteil der verschiedenen Säurebehandlungen

Säure	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
Durchschnitt (%)	9.95	97.70	84.76

Die Mineralneubildung war bei der Behandlung mit Schwefelsäure am höchsten, die Oberfläche ist fast komplett mit Mineralneubildungen bedeckt. Oxalsäure hat auch den Hauptteil der Oberfläche bedeckt, aber das Verhältnis von Mineralneubildungen zu Calcit ist etwas geringer. Nach der Salzsäurebehandlung ist kaum etwas anderes als Calcit an der Oberfläche vorzufinden, nur an vereinzelten Stellen wurde amorpher Kohlenstoff gemessen.

4.2.3.1 Einfluss der Marmorart

Die Säurebehandlung dominiert die Mineralneubildung so sehr, dass die Marmorart keine statistische Wichtigkeit besitzt. Der Durchschnitt aller Verwitterungsraten der Marmore B, D und E weichen bei einem Wert von 71% mit weniger als einem Prozent zwischen den Marmorarten ab.

Tabelle 11 – Durchschnittliche Verwitterungsproduktanteil aller Säuren der Marmorarten B, D und E in Prozent

Marmorart	B		D		E	
Messstart	L0	L1	L0	L1	L0	L1
0 µm	90.19	76.65	74.90	73.76	74.41	76.28
10 µm	67.18	66.81	89.40	64.62	68.15	66.27
50 µm	68.77	72.66	73.90	60.78	75.55	73.73
100 µm	67.49	76.75	78.92	68.79	71.13	74.25
200 µm	67.87	69.58	72.75	68.74	70.73	70.37
300 µm	69.59	73.03	69.23	70.26	69.49	68.53
Durchschnitt	71.85	72.58	76.52	67.82	71.58	71.57

Die leichten Unterschiede in der Zusammensetzung, der Körnung und den akzessorischen Mineralen hatten in diesen Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss. Es ist nur zu notieren, dass Marmor D teilweise fluoresziert hat.

4.2.3.2 Einfluss der Gravur

In der folgenden Abbildung 14 sind die Verwitterungsraten bei und entfernt von einer Gravur bei den verschiedenen Behandlungen und Tiefen aufgelistet.

Tabelle 12 – Verwitterungsproduktanteil in Prozent entfernt von einer Gravur (L0) und direkt unter einer Gravur (L1)

Messpunkt	L0			L1		
Säure	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
0 µm	28.84	99.84	92.26	9.49	98.64	96.17
10 µm	25.08	99.87	-	1.09	98.46	-
50 µm	5.89	99.62	86.65	11.52	90.01	79.17
100 µm	8.94	99.46	83.82	7.66	98.38	90.12
200 µm	0.92	98.89	83.10	12.38	94.74	73.38
300 µm	1.13	98.26	80.08	6.44	96.19	82.86
Durchschnitt	11.80	99.32	85.18	8.10	96.07	84.34

(Die Werte für 10 µm von C₂H₂O₄ fehlen, weil keine Messungen an dieser Stelle gemacht wurden. Alle Ergebnisse sind sehr ähnlich). Im Durchschnitt ist das Verhältnis der Mineralneubildung entfernt von der Gravur (L0) mit 65,4% höher als direkt unter der Gravur (L1) mit 62,8%. Die Differenz ist aber nicht hoch genug, um statistisch von Bedeutung zu sein.

4.2.3.3 Einfluss der Tiefe / Entfernung zur Kante

Bei dem Experimentaufbau ist die Tiefe unter der Gravur nicht aussagekräftig. Es kann höchstens zum Interpretieren des Einflusses der Bruchintensität benutzt werden. Dafür fehlen allerdings quantitative Daten für die Intensität des Bruchs. Relativ betrachtet nimmt die Intensität mit der Tiefe ab. In dieser Arbeit werden die Messpunkte einfach als größerer Datenpool für die jeweilige Behandlung angesehen.

4.2.4 Effekt von Schwefel

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Schwefelsäure mit und ohne weitere Erhitzung genauer betrachtet. Im Vergleich zu den Proben aus den Kontrollgruppen sind bei den Proben mit der Schwefelsäurebehandlung eindeutige Mineralneubildungen entstanden.

In Abbildung 16 sind repräsentative Messungen von der Schwefelsäurebehandlung, ohne (BL0a100_H₂SO₄_RT) und mit zusätzlicher Erhitzung (BL0a100_H₂SO₄_90) mit Referenzen von Anhydrit $CaSO_4$ und Gips $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ dargestellt. Für Bassanit $Ca(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ ist kein Referenzspektrum vorhanden.

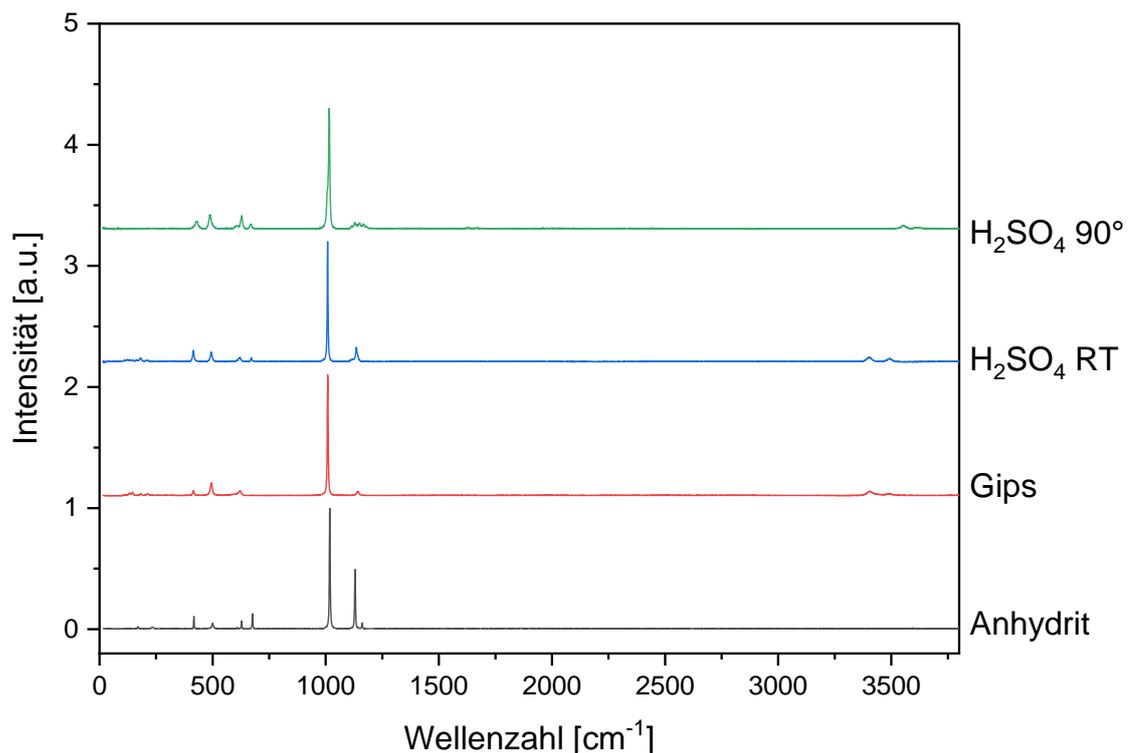


Abbildung 16 - Vergleich der Schwefelbehandlungen mit Gips und Anhydrit als Referenz

Die Abbildung zeigt, dass nach beiden Schwefelsäure-Behandlungen, mit und ohne zusätzliche Erhitzung, Calcit und Calciumsulfat vorhanden sind. Es sind leichte Unterschiede in den Peak Positionen zu sehen. Zu einer besseren Untersuchung ist in Abbildung 17 der Bereich um den Hauptpeak von Sulfat (SO₄), mit dem das bestimmte Calciumsulfat identifiziert werden kann, vergrößert und genauer definiert.

Es ist zu erkennen, dass die Probe nach der Schwefelsäurebehandlung ohne Erhitzung (H₂SO₄_RT) ausschließlich aus Calcit (1086 cm⁻¹) und Gips (1008 cm⁻¹) besteht. Die Probe nach der Erhitzung (H₂SO₄_90) besteht auch aus Calcit und Gips, aber ein Großteil des Gipses hat sich in Bassanit (1015 cm⁻¹) umgewandelt. Das eventuell auch erwartete Anhydrit (1018 cm⁻¹) ist nur bei einer einzigen Messung bei Marmor D unter der Gravur gefunden worden.

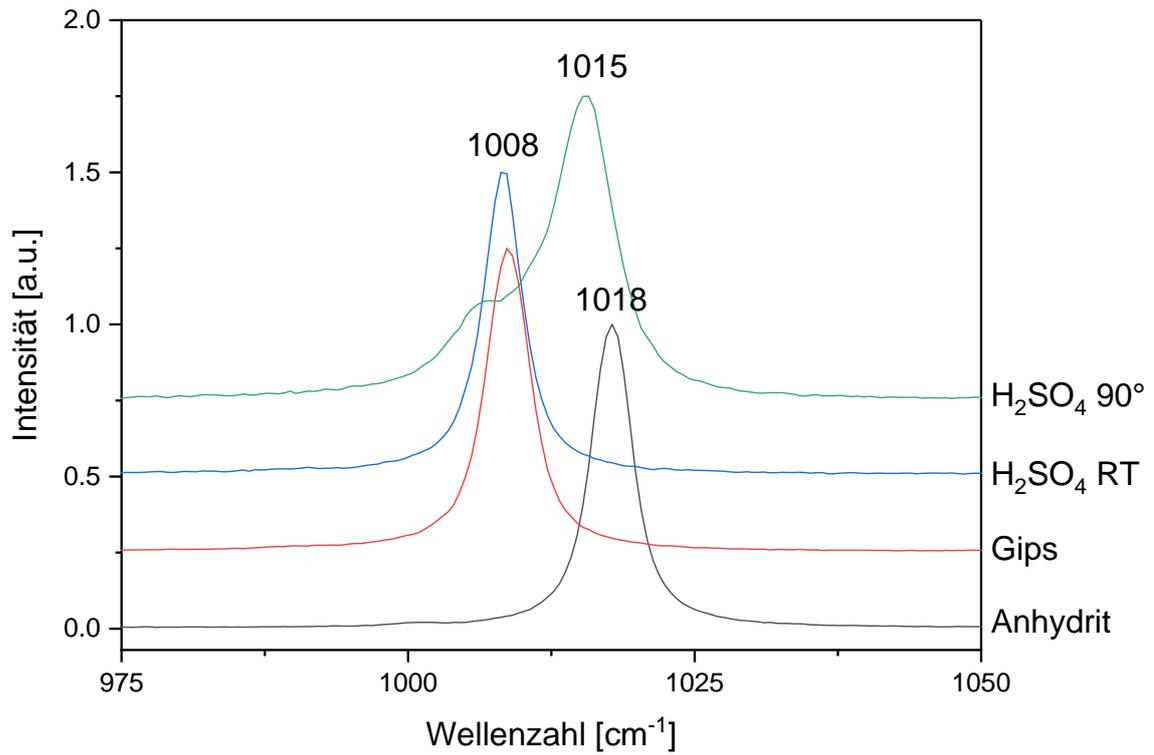


Abbildung 17 – Vergrößerter Sulfat Bereich: Vergleich Schwefelsäurebehandlungen mit Gips und Anhydrit als Referenz

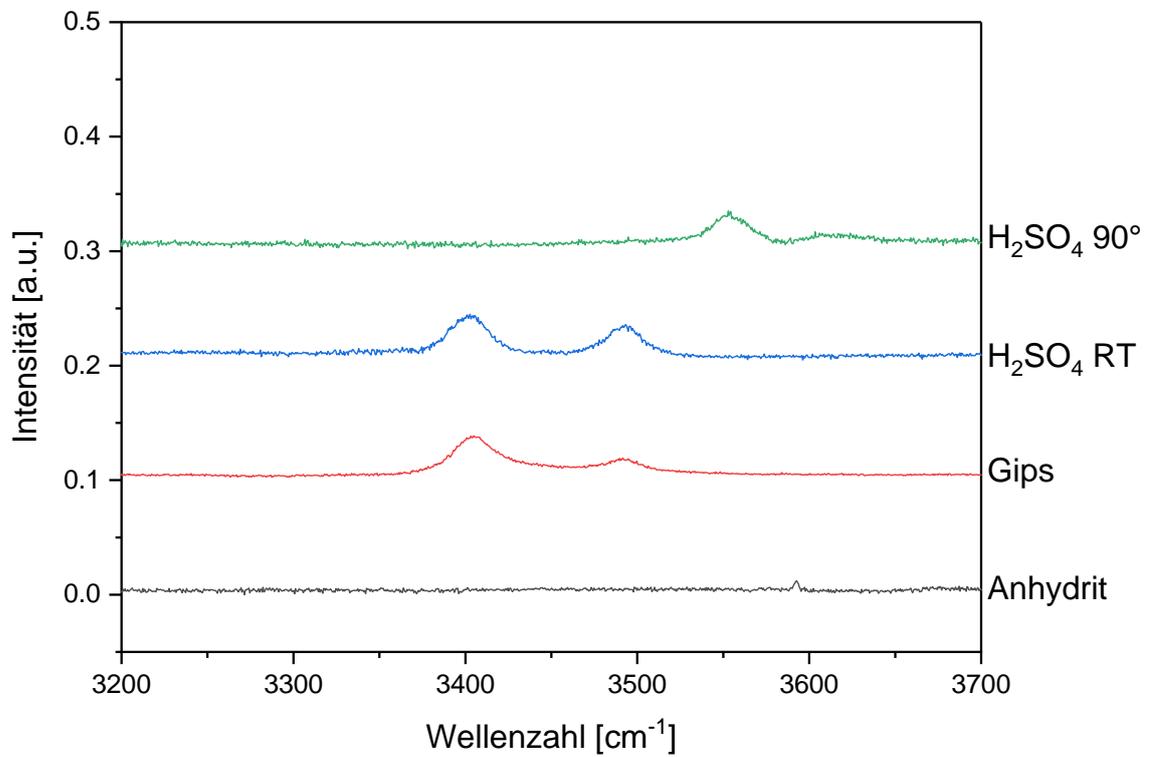
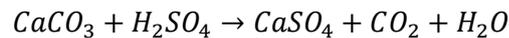


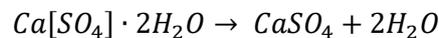
Abbildung 18 - Vergrößerter Wasser Bereich: Vergleich Schwefelsäurebehandlungen mit Gips und Anhydrit als Referenz

Die verschiedenen Calciumsulfate unterscheiden sich im Wassergehalt. Deswegen ist in Abbildung 18 der charakteristische Spektralbereich von Wasser (bzw. OH Gruppen) vergrößert dargestellt. In einer Arbeit von Pinnelli und Pradhan (2001) wurde bereits entdeckt, dass die charakteristischen Wasserpeaks von Gips bei 3401 und 3489 cm^{-1} bei erhöhten Temperaturen verschwinden und stattdessen Peaks bei 3552 cm^{-1} und 3611 cm^{-1} erscheinen.

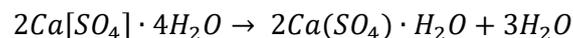
Die Reaktionsgleichung von Calciumkarbonat und Schwefelsäure besagt, dass sich bei der Reaktion Calciumsulfat, Kohlenstoffdioxid und Wasser bildet.



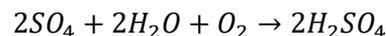
Es gibt drei Calciumsulfate, die sich nur an der Menge von Wasser, das im Kristallgitter gebunden ist, unterscheiden. Das am weitesten verbreitete Mineral ist Gips und bei der Dehydratation von Gips entsteht entweder Bassanit oder Anhydrit. Da es von der Menge an Wasser im Kristallsystem abhängig ist, welches Mineral entsteht, kann bei der Erwärmung erwartet werden, dass der Gips in Bassanit oder Anhydrit übergeht und das zuvor gebundene Wasser aus der Kristallstruktur austritt.



Bassanit ist ein Halbhydrat bei dem nur ein Wassermolekül pro zwei Calciumsulfat im Kristallsystem gebunden ist. Bei Kontakt mit Wasser wandelt sich Bassanit schnell unter Abgabe von chemischer Wärme wieder zu Gips um. Es handelt sich dabei um eine exotherme Reaktion. Gips ist die hydratisierte Form von Anhydrit, also wasserhaltiges Calciumsulfat. Schwefel in der Atmosphäre kann in Form von Schwefeloxiden oder Schwefelsäure vorliegen.



In der Literatur ist weit bekannt, dass SO_2 der Hauptverursacher der Verwitterung von Marmor ist. In der Atmosphäre kann durch die Reaktion von Schwefeloxid mit Wasser und Sauerstoff Schwefelsäure entstehen.



Weil sich Schwefelsäure aus Schwefeldioxid in der Atmosphäre bilden kann, ist die Verwitterung durch Schwefelsäure ein bedeutender Faktor bei der Verwitterung von Marmor in einer urbanen Atmosphäre.

Generell gilt, dass bei höheren Temperaturen, wie hier bei der Erhitzung auf 90°C, Reaktionen leichter ausgelöst werden, weil die benötigte Aktivierungsenergie für eine Reaktion häufiger vorhanden ist. Dadurch werden endotherme Reaktionen begünstigt. Pure Erhitzung ist allerdings nicht direkt repräsentativ für die natürliche Verwitterung. Die Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht sind bei der natürlichen Verwitterung ausschlaggebend. Durch die Erhitzung können Mineralphasen entstehen, die unter normalen Temperaturen nicht vorkommen. In der Literatur wird fast ausschließlich von Gips als Verwitterungsprodukt gesprochen. Selbst wenn Anhydrit oder Bassanit bei der Verwitterung entsteht, würden diese bei dem ersten Kontakt mit Wasser hydratisieren und zu Gips umgewandelt werden.

Als Zusammenfassung ist zu sagen, dass Schwefel einen starken Einfluss auf die Verwitterung von Marmor hat. Calcit und Schwefelsäure sind sehr reaktiv miteinander und bilden bei der Reaktion Calciumsulfate. Bei normalen Temperaturen bildet sich das Dihydrat Gips und bei einer Erhitzung gibt das Mineral Wasser aus seinem Kristallgitter ab und es kommt zu einer Umwandlung in das Halbhydrat Bassanit.

4.3 Diskussion aller Messungen

Die Untersuchung des Marmorartefaktes hat gezeigt, dass das Verhältnis von amorphem Kohlenstoff zu Calcit unter einer Gravur höher ist, als entfernt davon. Es ist auffällig, dass amorpher Kohlenstoff nur zusammen mit Aragonit bzw. Karbonat messbar ist. Es ist aber unwahrscheinlich, dass amorpher Kohlenstoff bei einer Umwandlung von Calcit zu Aragonit entstanden ist. Es müssen weitere Untersuchungen gemacht werden, um dies zu überprüfen. Im Artefakt sind keine der Mineralneubildungen gefunden worden, die bei der künstlichen Verwitterung mit Schwefelsäure bzw. Oxalsäure entstanden sind. Daher ist zu vermuten, dass dieser Marmor kaum mit Schwefel oder Oxalsäure reagiert hat. Weitere Untersuchungen an Proben, die z.B. höherer Luftverschmutzung ausgesetzt waren, könnten wichtige zusätzliche Ergebnisse liefern.

Alle Messungen zur künstlichen Verwitterung sind zum Vergleich in Abbildung 19 zu sehen. Bei dem unbehandelten Marmor (Dry), dem auf 90°C erhitzten Marmor (Dry 90) und dem mit Salzsäure behandelten Marmor (HCl) sind im Raman-Spektrum nur Calcit-Peaks gemessen worden. Das Spektrum des mit Schwefelsäure und nicht erhitzten Marmor (H₂SO₄) zeigt ausschließlich Gips. Der zusätzlich erhitzte Marmor nach der Schwefelsäure Behandlung (H₂SO₄ 90) zeigt das Spektrum Bassanit und der mit Oxalsäure behandelte Marmor (C₂H₂O₄) zeigt in allen Spektren Whewellit. Die Experimente ergaben, dass Schwefel die größte Rolle bei der Bildung von Verwitterungsprodukten spielt. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure war die Oberfläche des Marmors fast komplett vom Verwitterungsprodukt Gips bedeckt. Bei der Erhitzung der mit Schwefelsäure behandelten Proben ist der zuvor erhaltene Gips zum metastabilen Bassanit umgewandelt worden. Die Behandlung mit Salzsäure hat keine Mineralneubildung erzeugt, die in dieser Arbeit mit dem Raman-Spektroskop gemessen werden konnte. Oxalsäure hat zusammen mit Calcit zu Whewellit reagiert. Die Marmorart hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Mineralneubildung.

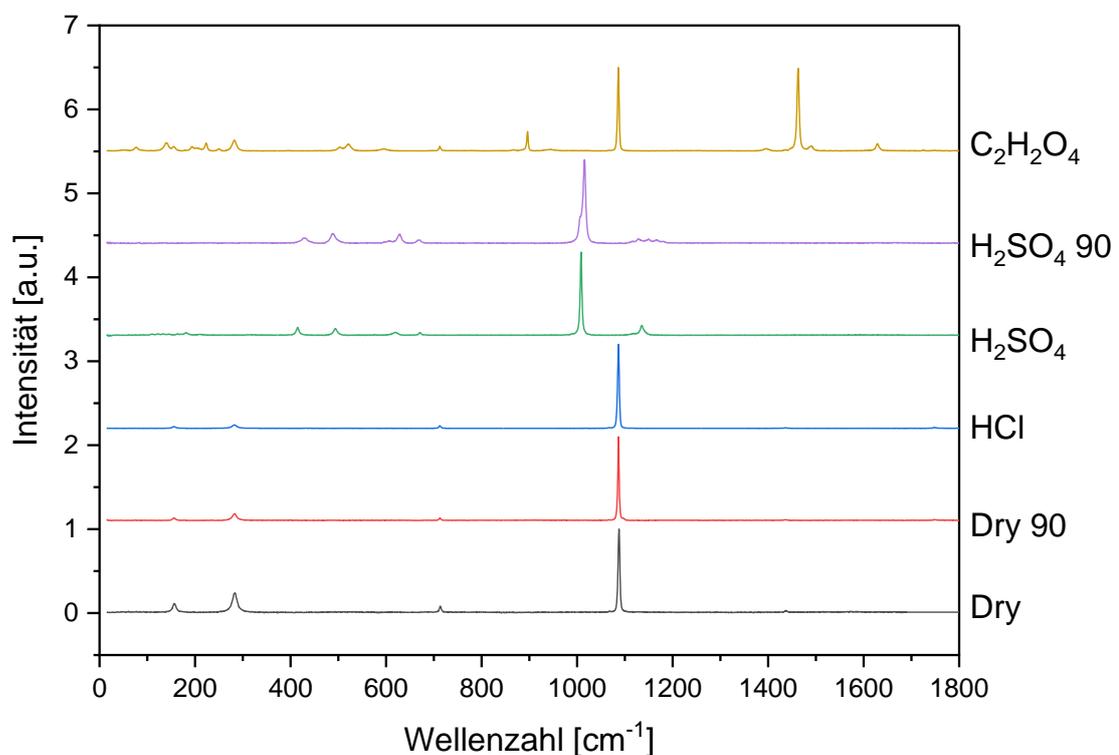


Abbildung 19 – Vergleichsspektren aller Marmor Behandlungen der künstlichen Verwitterung

4.3.1 Verbesserungen für weitere Untersuchungen

Durch den Probenaufbau, dass direkt der Dünnschliff mit Säure behandelt wurde und nicht der gesamte Stein, kann das Ergebnis zum Einfluss der Gravur und dessen Tiefe nicht direkt als solches interpretiert werden. Weitere Untersuchungen zu künstlicher Verwitterung mit einem anderen Versuchsaufbau sind wichtig, um den Einfluss der Gravierung und der räumlichen Verteilung von Verwitterungsprodukten zu erforschen. Weitere Optimierungsmöglichkeiten gibt es bei der Simulation der physikalischen Verwitterung, da diese stärker durch Temperaturwechsel inklusive Frost als allein durch erhöhte Temperaturen bestimmt wird. Allerdings sind Veränderungen auf die Struktur, die Raman-spektroskopisch messbar wären, nicht zu erwarten.

4.3.2 Anwendbarkeit der Methode für echte Artefakte

Raman-Spektroskopie an sich ist zerstörungsfrei und benötigt keine Probenvorbereitung. Allerdings besteht ein Problem bei der Untersuchung unterhalb der Oberfläche und den damit verbundenen Dünnschliffen. Es gibt mit der sogenannten „spatially offset Raman-spectroscopy“ (SORS) schon Ansätze, um durch Materialien hindurch direkt unter der Oberfläche zu messen. Diese Methode, auf einer Mikrometer Skala (micro-SORS), wird bereits für die Untersuchung von dünnen Farbschichten auf Artefakten verwendet. Allerdings hat die Methode noch Schwierigkeiten unter opaken Materialien zu messen (Conti et al., 2015).

Zusätzlich muss für die Untersuchung direkt an archäologischen Fundstellen das Raman-Spektroskop mobil sein. Micro-SORS hat das Potential, um in eine portable Methode entwickelt zu werden. Eine zusätzliche Verbesserung in der Methode wäre eine Impulse Raman-Spektroskopie, die bei Proben mit hoher Fluoreszenz angewendet werden kann, und somit analysierbare Spektren liefert, die nicht von der Fluoreszenz überlagert sind.

5 Fazit

Die Untersuchungen des Marmorartefaktes unterstützen die Hypothese, dass sich mehr Verwitterungsprodukte direkt unterhalb einer Gravur befinden als unterhalb einer nicht bearbeiteten Oberfläche. Die relative Verwitterungsintensität und die Tiefe der Verwitterungsproduktvorkommen sind an der Gravur größer als entfernt davon. In dieser Arbeit war das auffälligste Verwitterungsprodukt amorpher Kohlenstoff. Die Probenmenge ist zu klein, um ein statistisch bedeutsames Ergebnis zu ermöglichen und lässt somit weitere Forschungen offen. Weitere Untersuchungen können dabei helfen, verwittrte Gravuren besser zu rekonstruieren und gegebenenfalls sogar wiederherzustellen.

Das Ergebnis der Versuche zur künstlichen Verwitterung zeigt, dass Schwefelsäure und Oxalsäure sehr stark die Oberfläche von Marmor angreifen und dabei Gips und Whewellit entstehen. Die Behandlung mit Salzsäure hat kein Raman-spektroskopisch messbares Verwitterungsprodukt erzeugt. Aus beiden Ergebnissen ist zu schließen, dass das Marmorartefakt bei der Verwitterung wahrscheinlich nicht einer Umwelt mit viel Schwefeleinfluss und biologischen Säuren ausgesetzt war.

Das Produkt, das bei der Reaktion von Marmor und Salzsäure entsteht, kann in zukünftigen Forschungen genauer untersucht werden. Außerdem können weitere Versuche zu künstlicher Verwitterung gemacht werden, bei denen die Gravur, durch einen anderen Versuchsaufbau, auch mit in Betracht gezogen wird. Sinnvoll ist auch die Untersuchung weiterer Parameter bei der Simulation der Verwitterung. Zusätzliche Untersuchungen von natürlicher Verwitterung von Marmor können weitere Aufschlüsse über die möglichen Verwitterungsprodukte und Verwitterungseinflüsse bringen. Damit kann die künstliche Verwitterung an Marmor besser nachgestellt werden.

Zusammenfassend haben die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt, dass Raman-Spektroskopie eine sinnvolle Methode für die Untersuchung von verwittrtem Marmor ist. Das Vorkommen der Verwitterungsprodukte ist unterhalb von einer Gravur erhöht und anhand dieser besteht das Potential, verwittrte Gravuren zu rekonstruieren. Die in dieser Arbeit gefundenen Verwitterungsprodukte sind direkt durch den Einfluss von Schwefel und der organischen Oxalsäure entstanden, oder indirekt abgelagert worden, wie zum Beispiel Ruß aus der Luft.

6 Literaturverzeichnis

ASPIOTIS, S., SCHLÜTER, J., HARTER-UIBOPUU, K. UND MIHAILOVA, B. (IN PREPARATION): CRACK-ENHANCED WEATHERING IN INSCRIBED MARBLE: A POSSIBLE APPLICATION IN EPIGRAPHY.

BISCHOFF, W. D., SHARMA, S. K. UND MACKENZIE, F. T., (1985): CARBONATE ION DISORDER IN SYNTHETIC AND BIOGENIC MAGNESIAN CALCITES: A RAMAN SPECTRAL STUDY. AMERICAN MINERALOGIST, V. 70, PP. 581-589.

CHENG, R. J., JUNG, J. R. H UND LEU, K. S (1987): DETERIORATION OF MARBLE STRUCTURES – THE ROLE OF ACID RAIN. ANALYTICAL CHEMISTRY., 59, PP. 104-106.

COLTHUP, N., DALY, L., WIBERLEY, S., (1975): INTRODUCTION TO INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY. VOL. 2.

COMITE, V., RICCA, M., RUFFOLO, S. A., GRAZIANO, S. F., ROVELLA, N., RISOPOLI, C., GALLO, C., RANDAZZO, L., BARCA, D., CAPPELLETTI, P. UND LA RUSSA, M. F., (2020): MULTIDISCIPLINARY APPROACH FOR EVALUATING THE GEOCHEMICAL DEGRADATION OF BUILDING STONE RELATED TO POLLUTION SOURCES IN THE HISTORICAL CENTER OF NAPLES (ITALY).

COMPTON, R. G., WALER, C. T., UNWIN, P. R. UND HOUSE, W. A., (1990): DISSOLUTION KINETICS OF CARRERA MARBLE, PORTLAND STONE AND SEVERAL LIMESTONES IN ACID WATERS.

CONTI, C., COLOMBO, C., REALINI, M. UND MATOUSEK, P., (2015): SUBSURFACE ANALYSIS OF PAINTED SCULPTURES AND PLASTERS USING MICROMETRE-SCALE SPATIALLY OFFSET RAMAN SPECTROSCOPY (MICRO-SORS)

COOKE, R. U., INKPEN, R. J. UND WIGGS, G. F. S., (1995): USING GRAVESTONES TO ASSESS CHANGING RATES OF WEATHERING IN THE UNITED KINGDOM. EARTH SURFACE PROCESSES AND LANDFORMS, V. 20, PP. 531-546.

DRAGOVICH, D., (2006): MARBLE WEATHERING IN AN INDUSTRIAL ENVIRONMENT, EASTERN AUSTRALIA.

FEDDEMA, J. J. UND MEIERDING, T. C. (1986): MARBLE WEATHERING AND AIR POLLUTION IN PHILADELPHIA. ATMOSPHERIC ENVIRONMENTS., 21, PP. 143-157.

FRINGS, P., BUSS, H. L., (2019): THE CENTRAL ROLE OF WEATHERING IN THE GEOSCIENCES. ELEMENTS, 15, 4, PP. 229—234.

GAURI, K. L. UND HOLDREN, G. C., (1981): POLLUTANT EFFECTS ON STONE MONUMENTS: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, V. 15, PP. 386-390.

GAUTAM, R., (2014): VIBRATIONAL MICROSPECTROSCOPIC STUDIES OF BIOMEDICAL CONDITIONS USING MEDEL SYSTEMS.

GORALCZYK, P., BEEGER, D. UND MATERNA, H., (1988): ZUR VERWITTERUNG UND KONSERVIERUNG VON SKULPTUREN AUS CARRARA-MARMOR (SCHLOßBRÜCKENSKULPTUREN UND HUMBOLDT-DENKMALE IN BERLIN).

GROTZINGER, J. UND JORDAN, T., (2017): ALLGEMEINE GEOLOGIE, 7. AUFLAGE.

GRUNERT, S., (1983): EINE THEORIE ZU DER AN MARMORSKULPTUREN BEOBACHTETEN INNENVERWITTERUNG.

HARTMANN, J., WEST, A. J., RENFORTH, P., KÖHLER, P., DE LA ROCHA, C. L., WOLF-GLADROW, D. A., DÜRR, H. H. UND SCHEFFRAN, J., (2013): ENHANCED CHEMICAL WEATHERING AS A GEOENGINEERING STRATEGY TO REDUCE ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE, SUPPLY NUTRIENTS, AND MITIGATE OCEAN ACIDIFICATION. REV. GEOPHYS., 51, PP. 113-149.

HERZ, N. UND DEAN, N. E., (1986): STABLE ISOTOPES AND ARCHAEOLOGICAL GEOLOGY: THE CARRARA MARBLE, NORTHERN ITALY. APPLIED GEOCHEMISTRY, V. 1, PP. 139-151.

- KOCH, A., (2006): DEFORMATION VON FASSADENPLATTEN AUS MARMOR - SCHADENSKARTIERUNGEN UND GESTEINSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR VERWITTERUNGSDYNAMIK VON MARMORFASSADEN.
- KRISHNAMURTI, D., (1958): THE RAMAN SPECTRUM OF QUARTZ AND ITS INTERPRETATION. PROCEEDINGS OF THE INDIAN ACADEMY OF SCIENCES - SECTION A, 47, PP. 276-291.
- LAMBERT, J., GRONERT, S., SHURVELL, H. UND LIGHTNER, D., (2012): SPEKTROSKOPIE – STRUKTURAUFKLÄRUNG IN DER ORGANISCHEN CHEMIE, 2. AUFLAGE.
- LEONTAKIANAKOS, G., BAZIOTIS, I., PROFITIS, E., CHATZITHEODORIDIS, E., UND TSIMAS, S. (2013): ASSESSMENT OF THE QUALITY OF CALCINATION OF MARBLES FROM THASSOS ISLAND USING RAMAN SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION. BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE., 47, PP. 2040-2049.
- MARKL, G., (2008): MINERALE UND GESTEINE – MINERALOGIE – PETROLOGIE – GEOCHEMIE, 2. AUFLAGE.
- MARTINEZ-URIARTE, L., DUBESSY, J., BIHANNIC, I., BOULET, P. UND ROBERT, P., (2014): REFERENCE RAMAN SPECTRA OF $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ SOLIDS (N=0, 2, 4, 6).
- MOROPOULOU, A., BISBIKOU, K., TORFS, K., VAN GRIEKEN, R., ZEZZAM F. UND MACRI, F., (1998): ORIGIN AND GROWTH OF WEATHERING CRUSTS ON ANCIENT MARBLES IN INDUSTRIAL ATMOSPHERE.
- NAGORE PRIETO-TABOADA, OLIVIA GÓMEZ-LASERNA, IRANTZU MARTÍNEZ-ARKARAZO, MARÍA ÁNGELES OLAZABAL, AND JUAN MANUEL MADARIAGA (2014): RAMAN SPECTRA OF THE DIFFERENT PHASES IN THE $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEM.
- OKRUSCH, M. UND MATTHES, S., (2013): MINERALOGIE – EINE EINFÜHRUNG IN DIE SPEZIELLE MINERALOGIE, PETROLOGIE UND LAGERSTÄTTENKUNDE, 9. AUFLAGE.
- PINNA, D., GALEOTTI, M., UND RIZZO, A., (2015): BROWNISH ALTERATIONS ON THE MARBLE STATUES IN THE CHURCH OF ORSANMICHELE IN FLORENCE: WHAT IS THEIR ORIGIN? HERITAGE SCIENCE.
- PINNELLI, S. P. UND PRADHAN, A., (2001): IN SITU MICRO-RAMAN INVESTIGATION OF DEHYDRATION MECHANISM IN NATURAL GYPSUM
- PRASAD, P. S. R., PRADHAN, A. UND GOWD, T. N., (2001): IN SITU MICRO-RAMAN INVESTIGATION OF DEHYDRATION MECHANISM IN NATURAL GYPSUM. CURRENT SCIENCE, V. 80, NO. 9.
- PUTNIS, A., (1992): INTRODUCTION TO MINERAL SCIENCES.
- RÜDRICH, J., (2003): GEFÜGEKONTROLLIERTE VERWITTERUNG NATÜRLICHER UND KONSERVIERTER MARMORE.
- SABBIONI, C. UND ZAPPÀ, G., (1991): OXALATE PATINAS ON ANCIENT MONUMENTS: THE BIOLOGICAL HYPOTHESEIS. AEROBIOLOGIA, 7, PP. 31-37
- SEBASTIAN, U., (2012): GESTEINSKUNDE – EIN LEITFADEN FÜR EINSTEIER UND ANWENDER, 2. AUFLAGE.
- TEGETHOFF, F. W., (2001): MARMOR UND KALKSTEIN
- TWILLEY, J., (2006): RAMAN SPECTROSCOPY INVESTIGATIONS OF THE WEATHERING ALTERATION OF A PREDAZZITE MARBLE MOUFLON OF THE INDUS VALLEY CULTURE. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY., V. 37, PP. 1201-1210.
- ZUSSMAN, J., (1967): PHYSICAL METHODS IN DETERMINATIVE MINERALOGY.

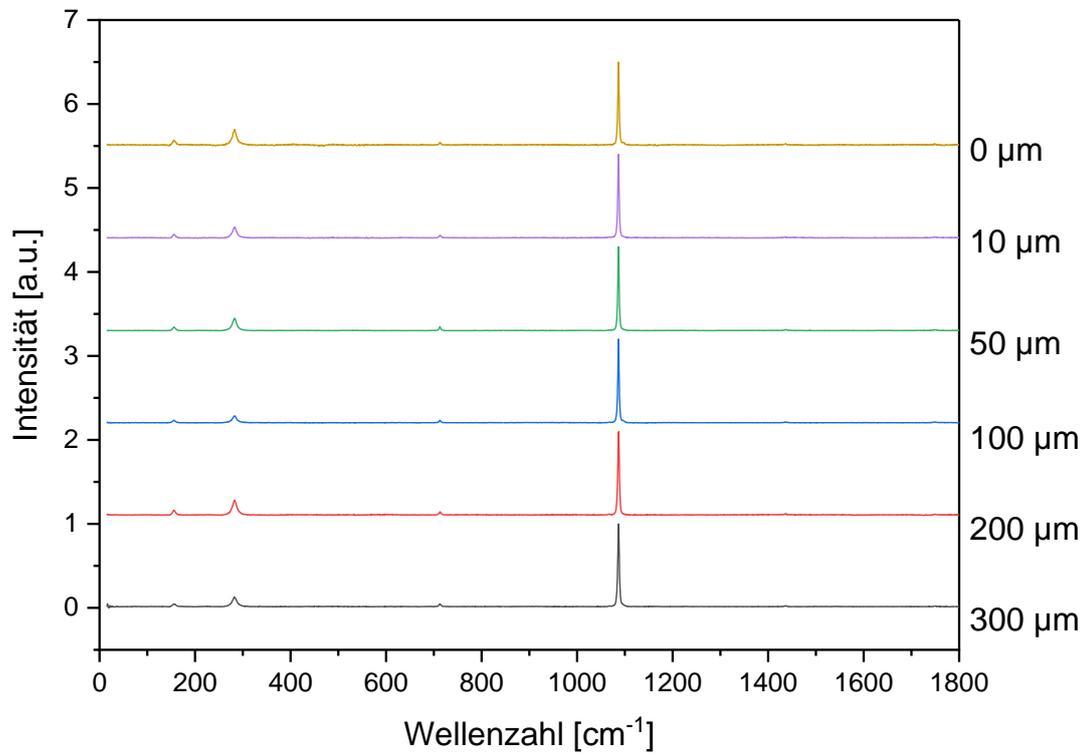
Internetquellen

[1]([HTTPS://WWW.UNI-HAMBURG.DE/FORSCHUNG/FORSCHUNGSPROFIL/EXZELLENZCLUSTER/UNDERSTANDING-WRITTEN-ARTEFACTS.HTML](https://www.uni-hamburg.de/forschung/forschungsprofil/exzellenzcluster/understanding-written-artefacts.html))

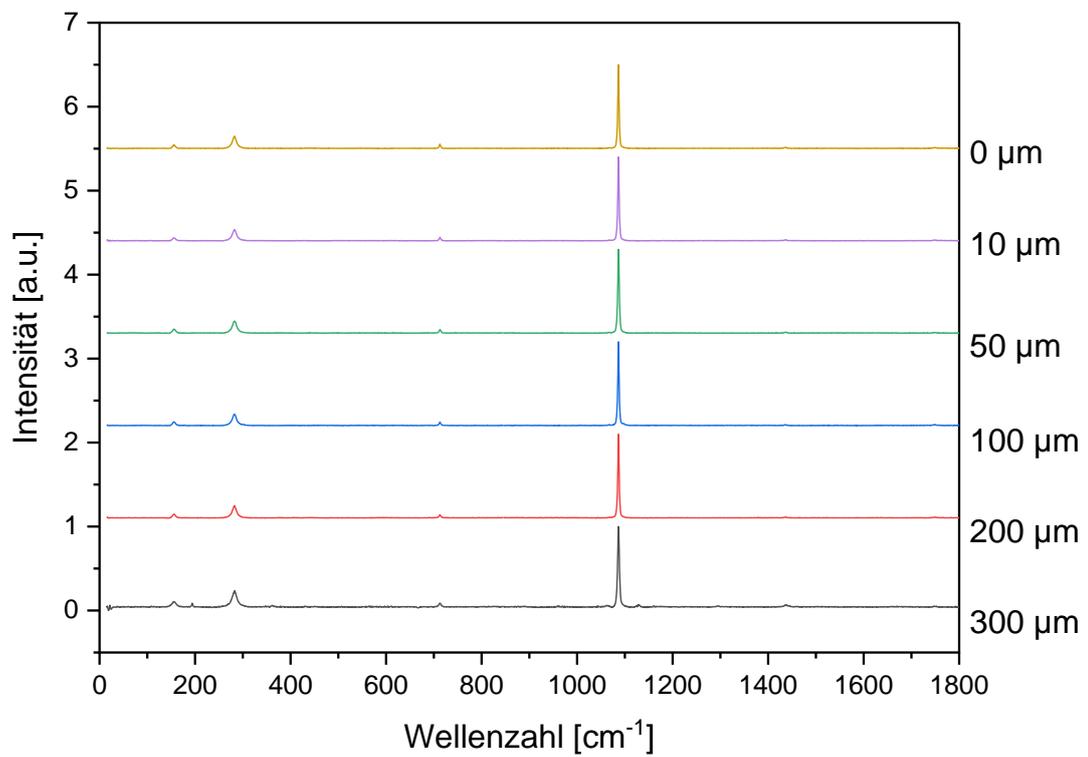
LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H., STONE, N., (2015): THE POWER OF DATABASES: THE RRUFF PROJECT. IN: HIGHLIGHTS IN MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY, T ARMBRUSTER AND R M DANISI, EDS. BERLIN, GERMANY, W. DE GRUYTER, PP 1-30

7 Anhang

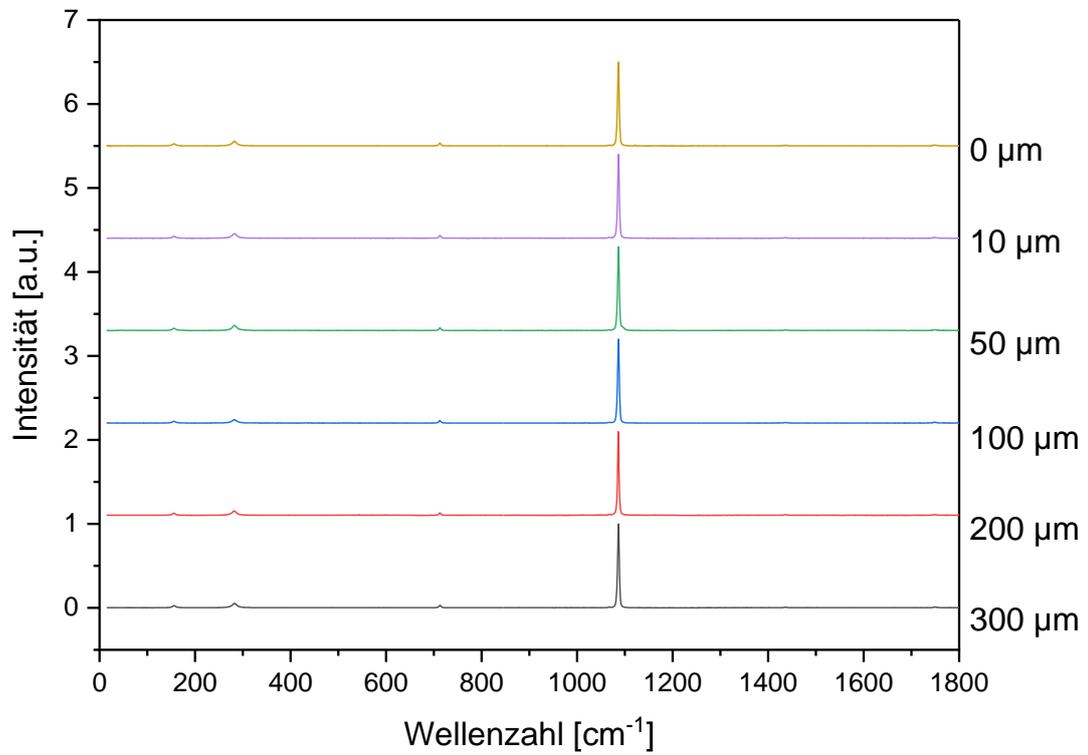
BL0_Dry



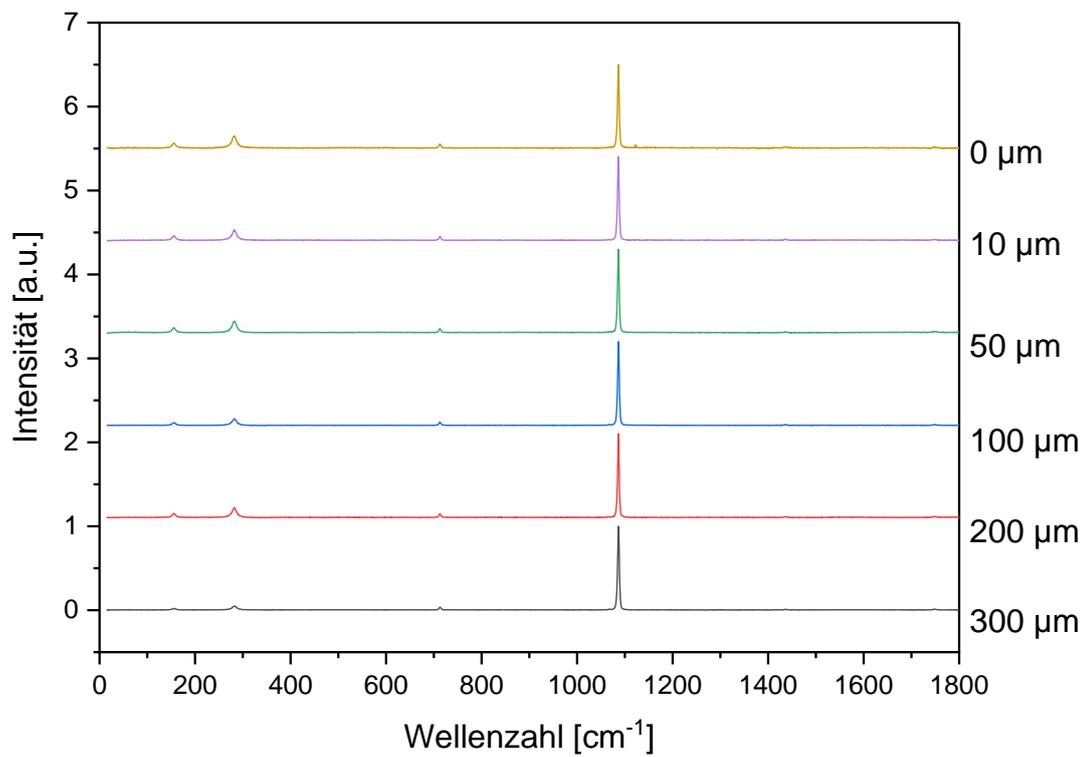
BL1_Dry



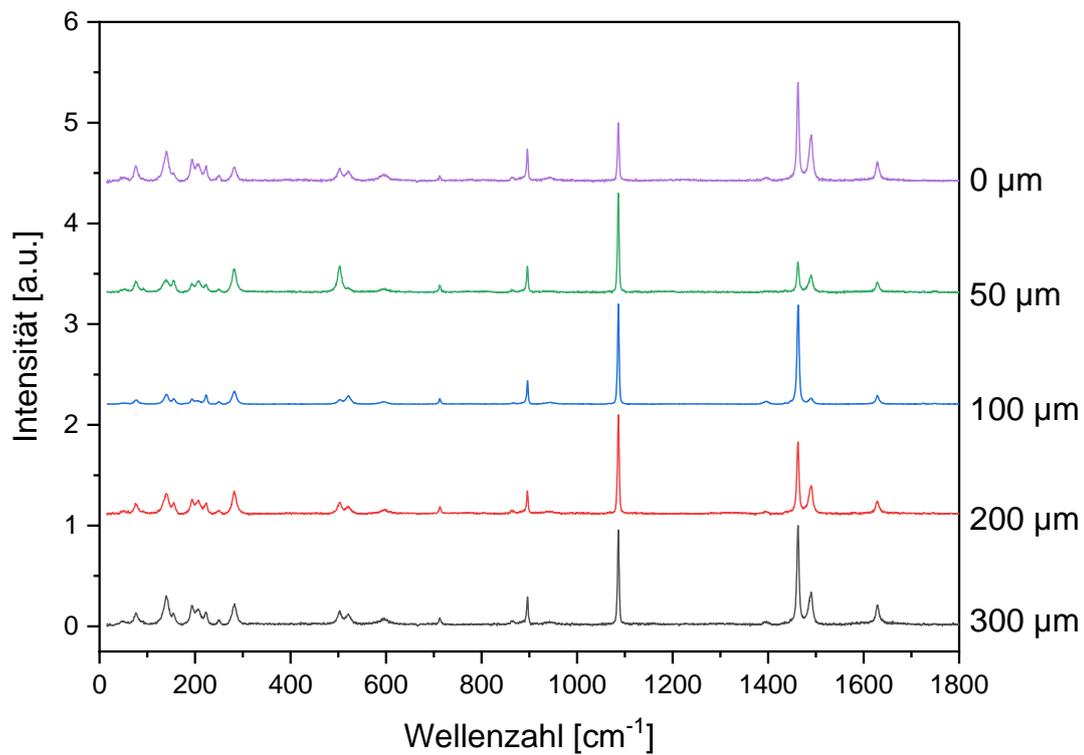
BLO_HCI



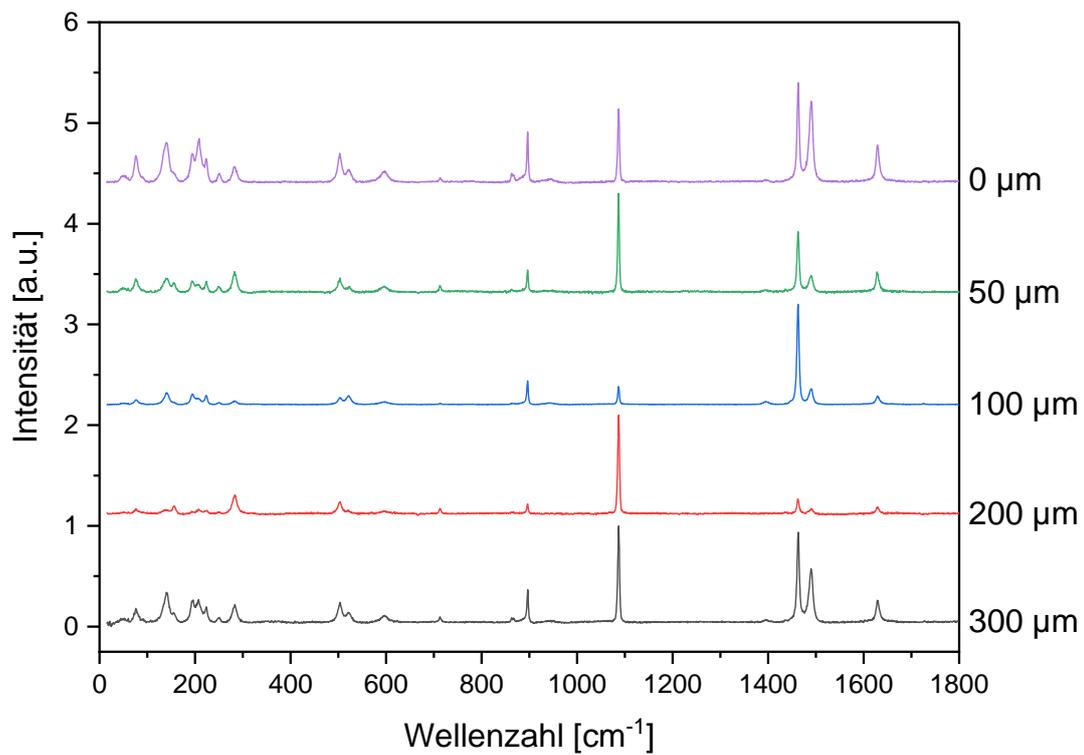
BL1_HCI



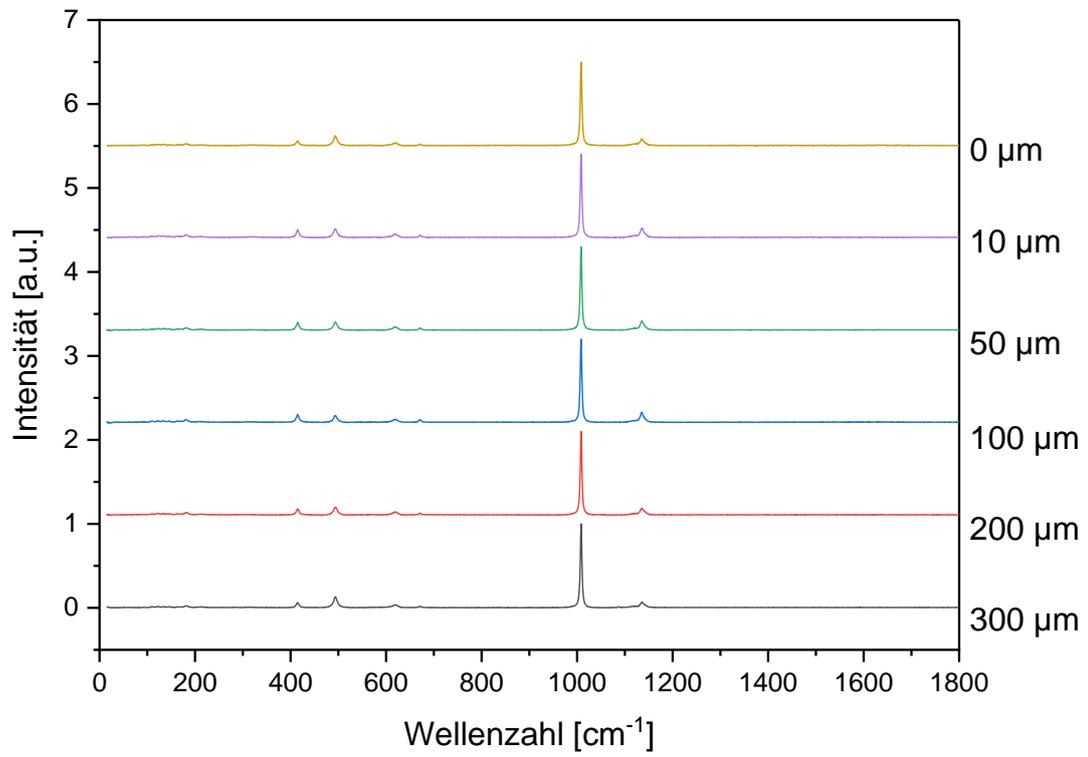
BL0_C₂H₂O₄



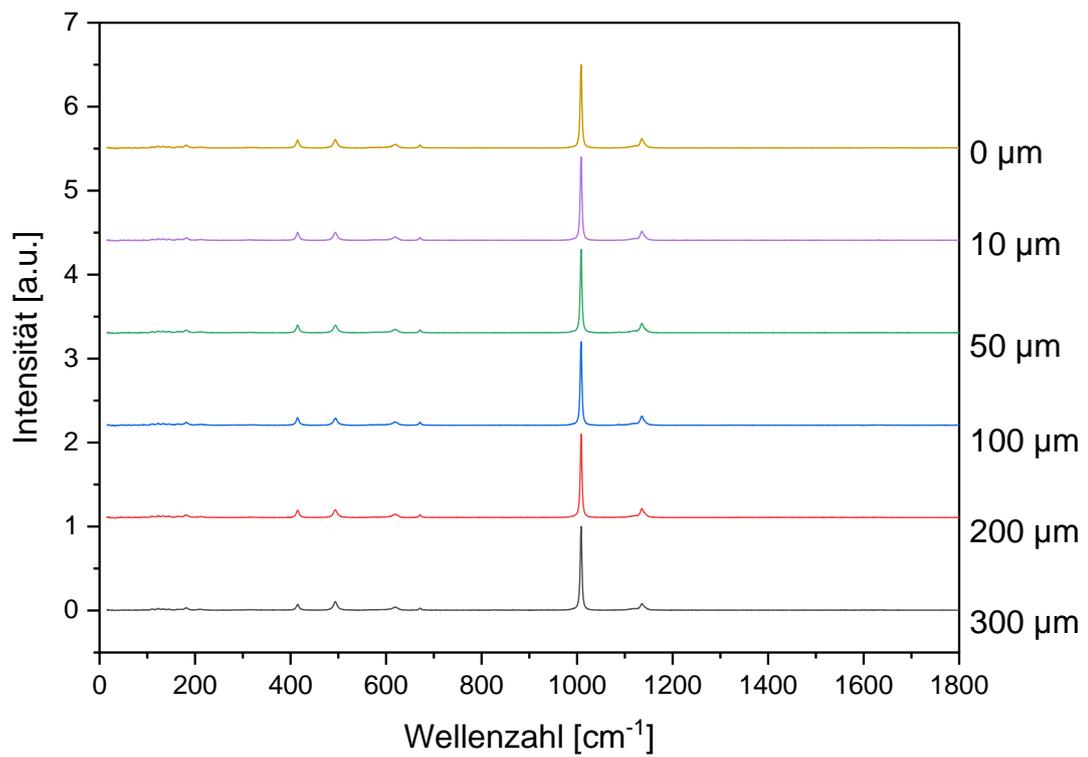
BL1_C₂H₂O₄



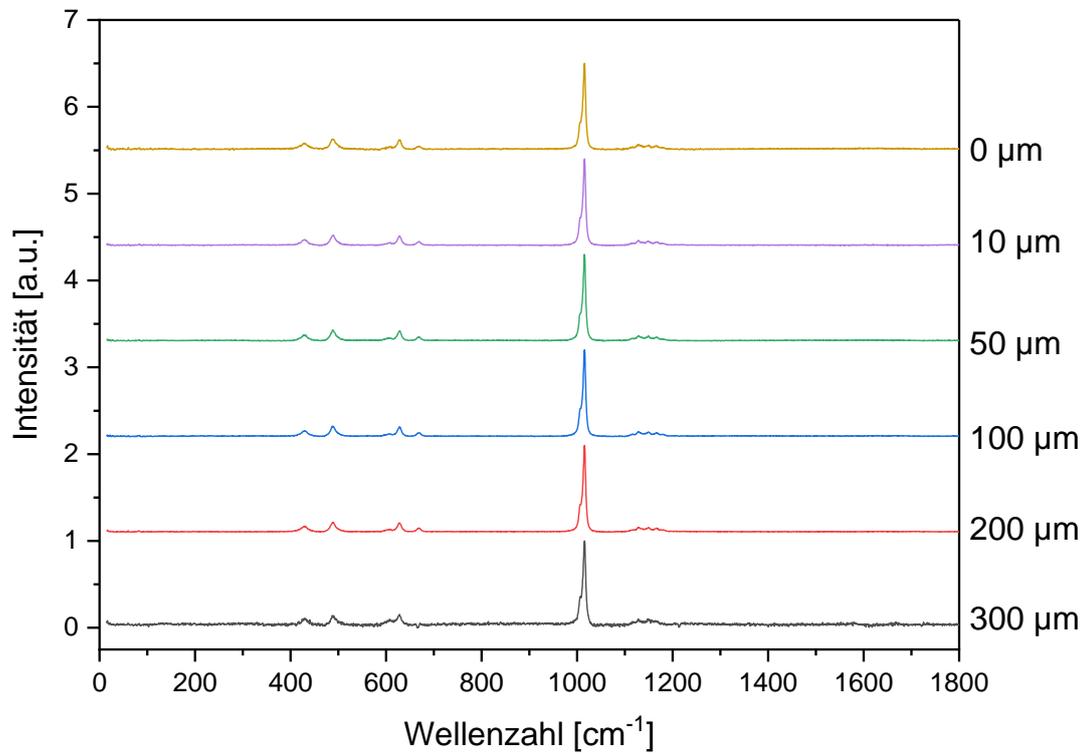
BLO_H₂SO₄_RT



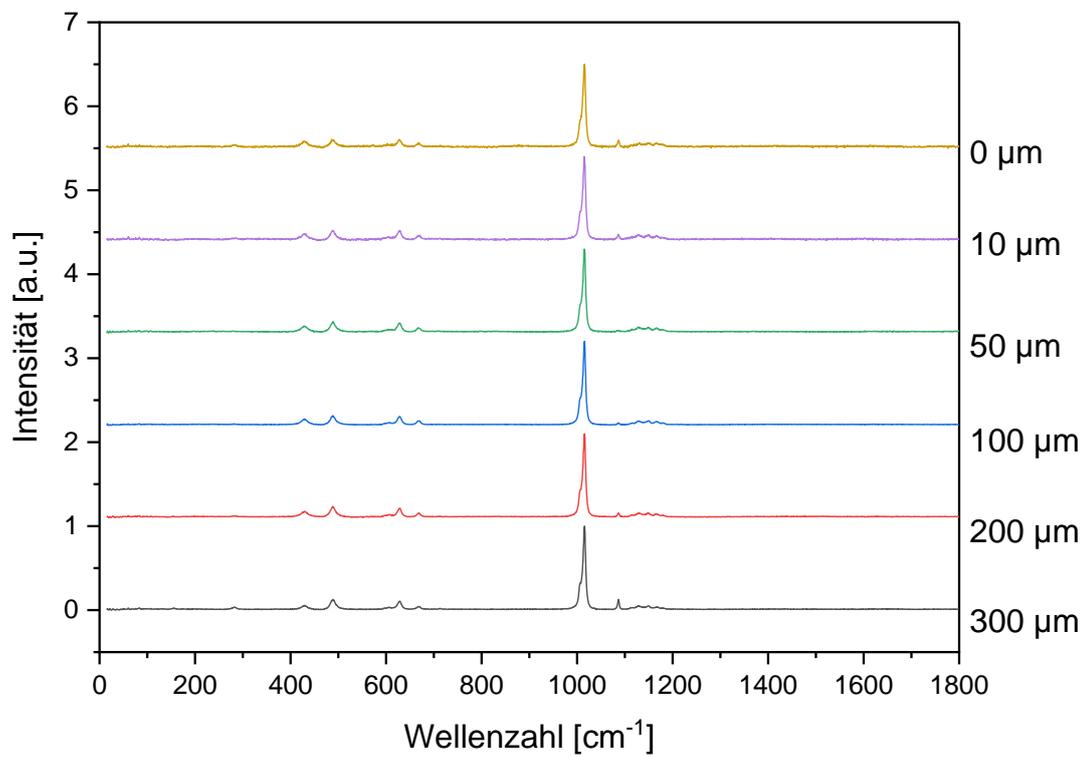
BL1_H₂SO₄_RT



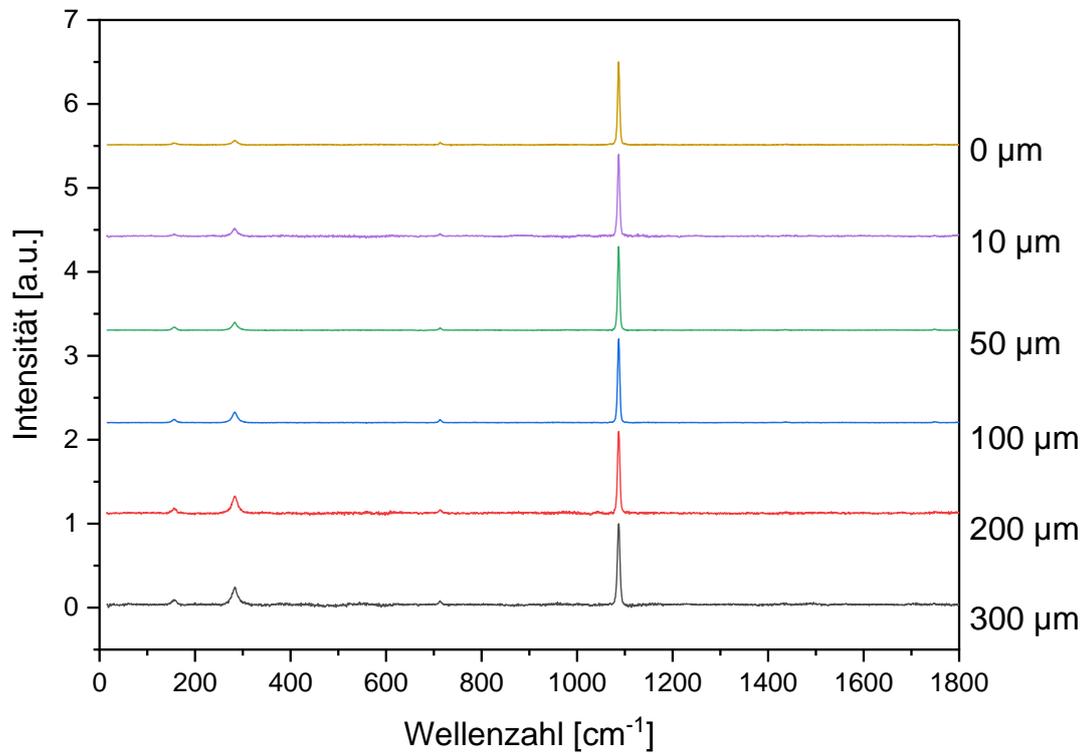
BLO_H₂SO₄_90



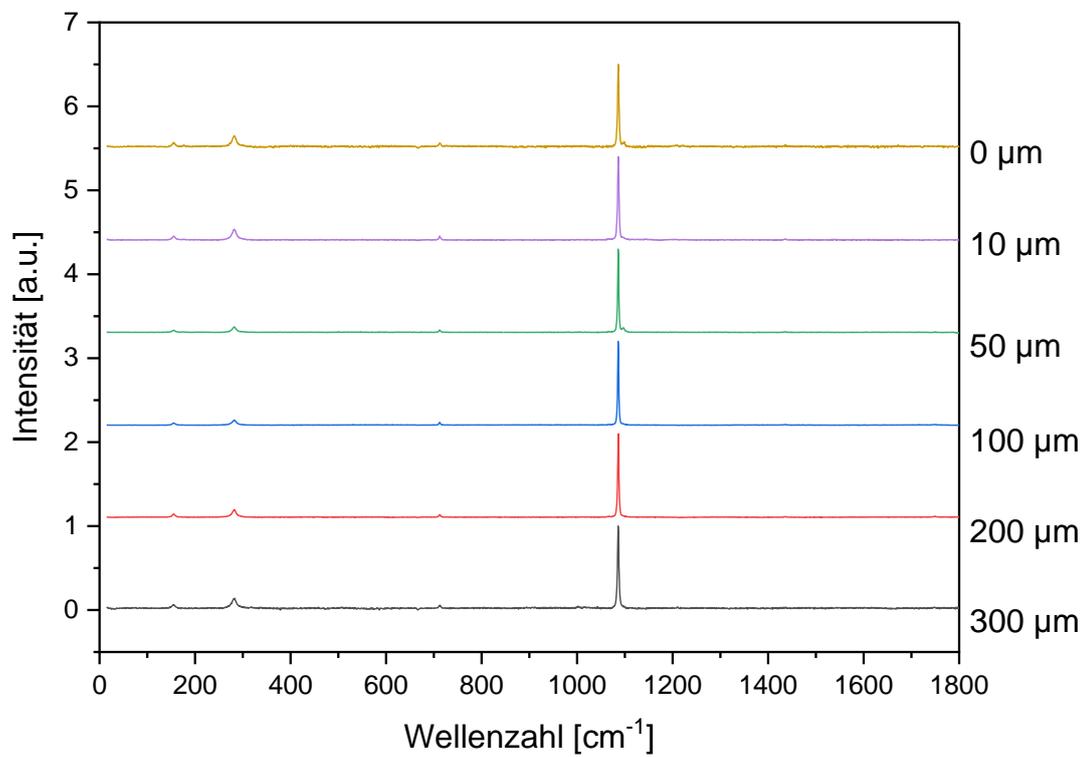
BL1_H₂SO₄_90



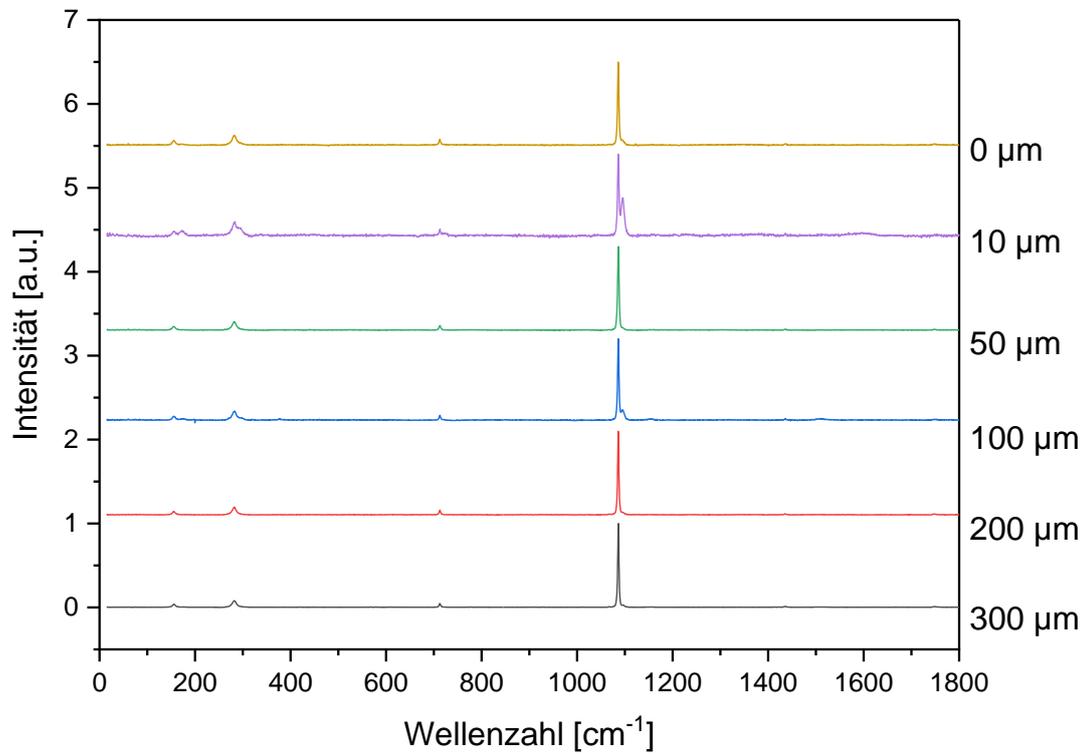
DL0_Dry



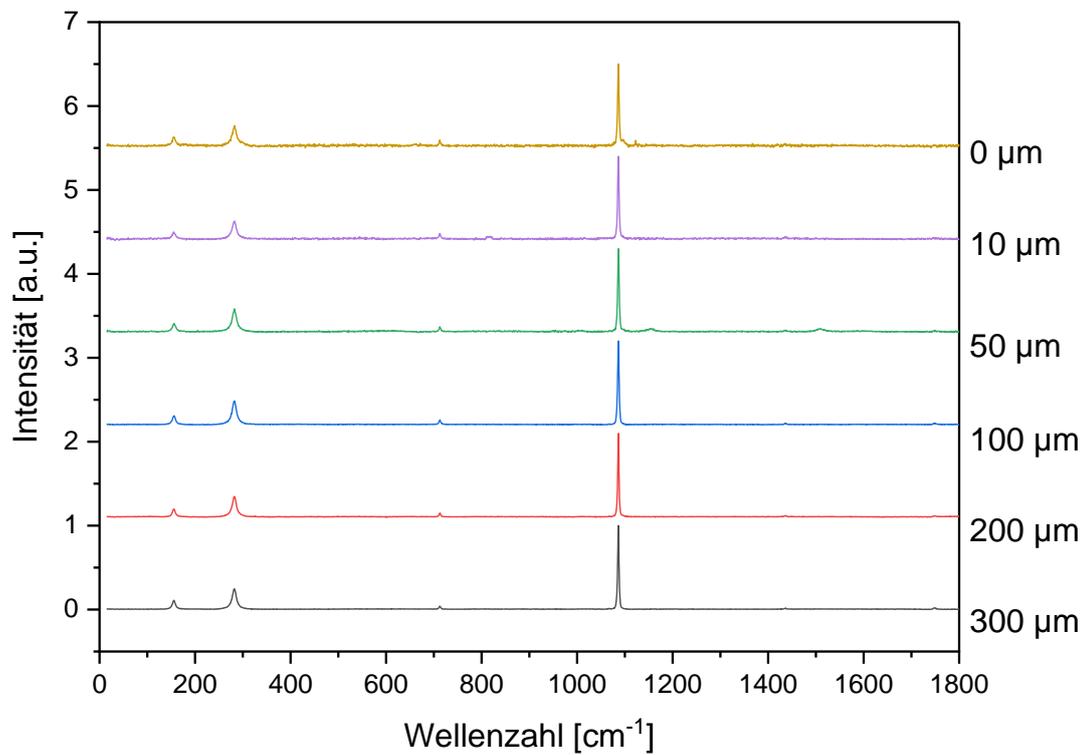
DL1_Dry



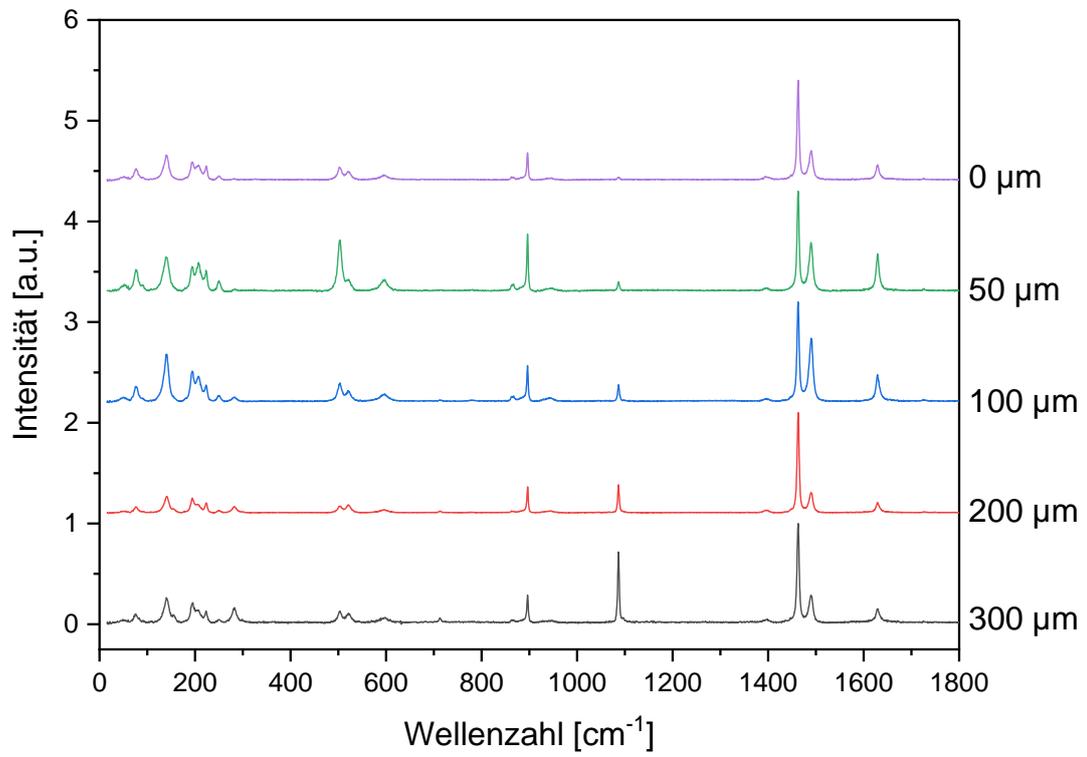
DLO_HCl



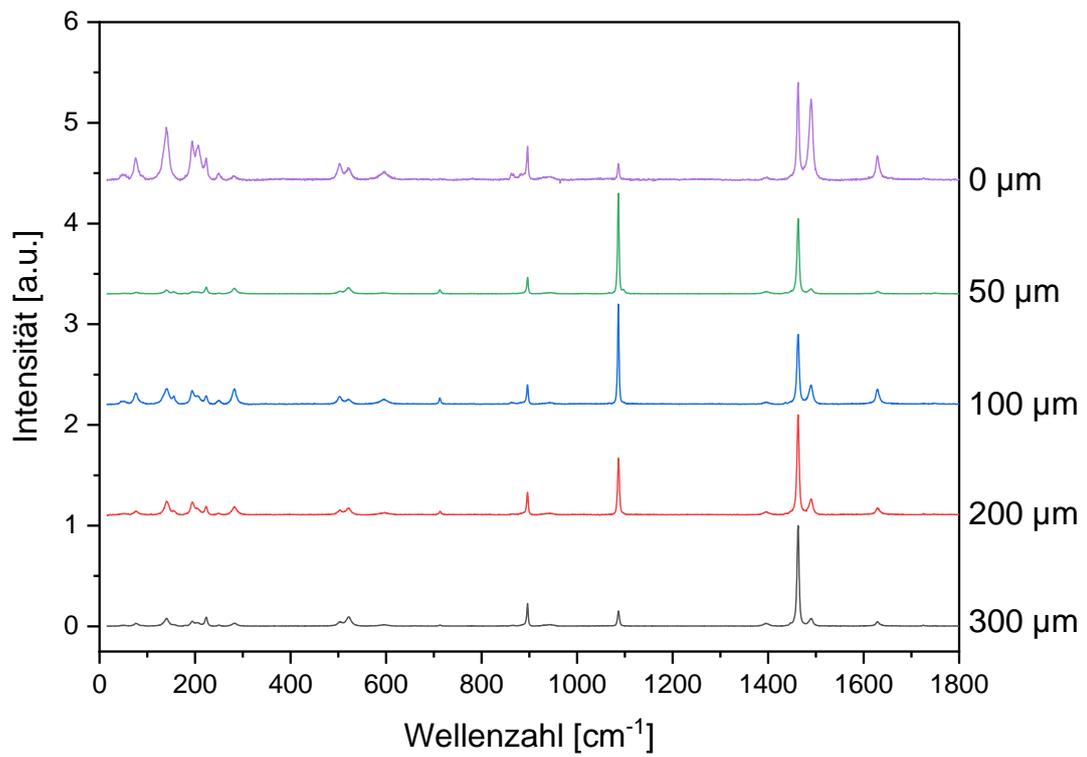
DL1_HCl



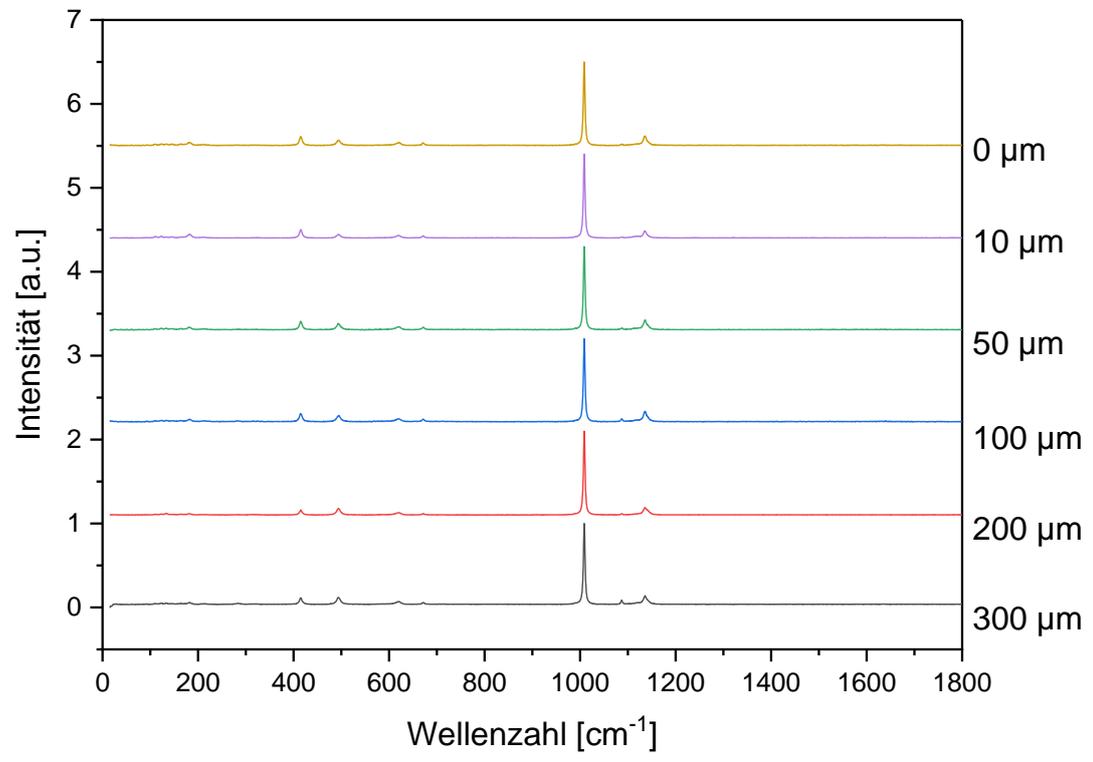
DL0_C₂H₂O₄



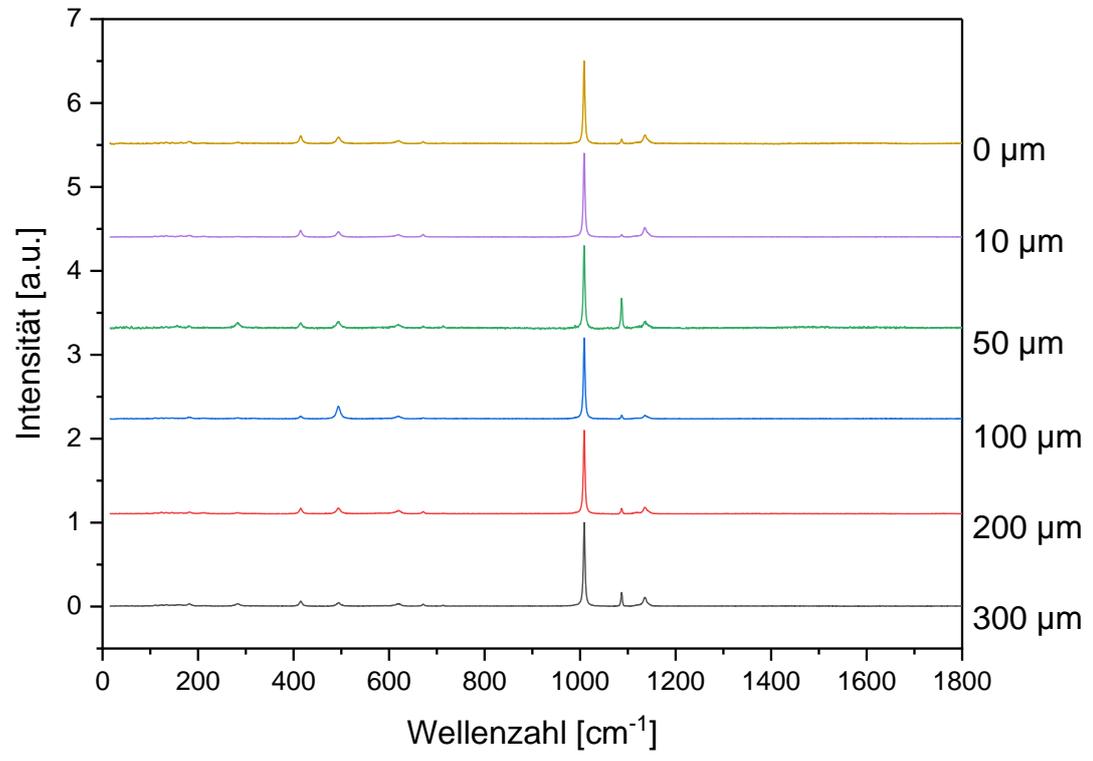
DL1_C₂H₂O₄



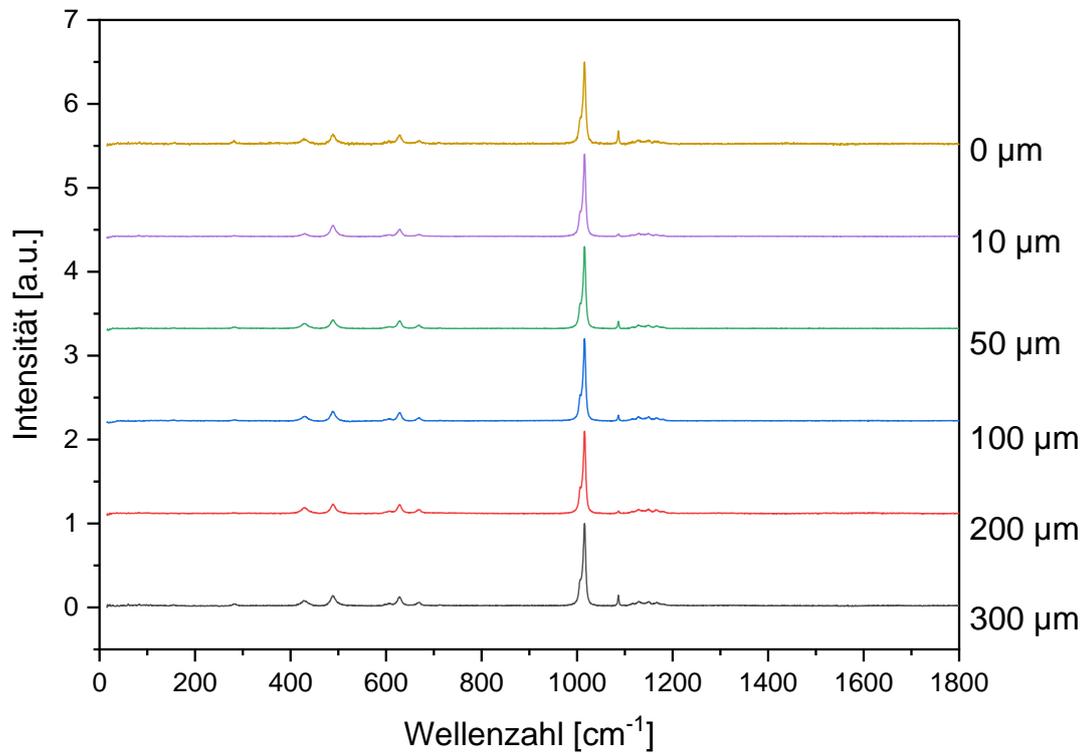
DLO_H₂SO₄_RT



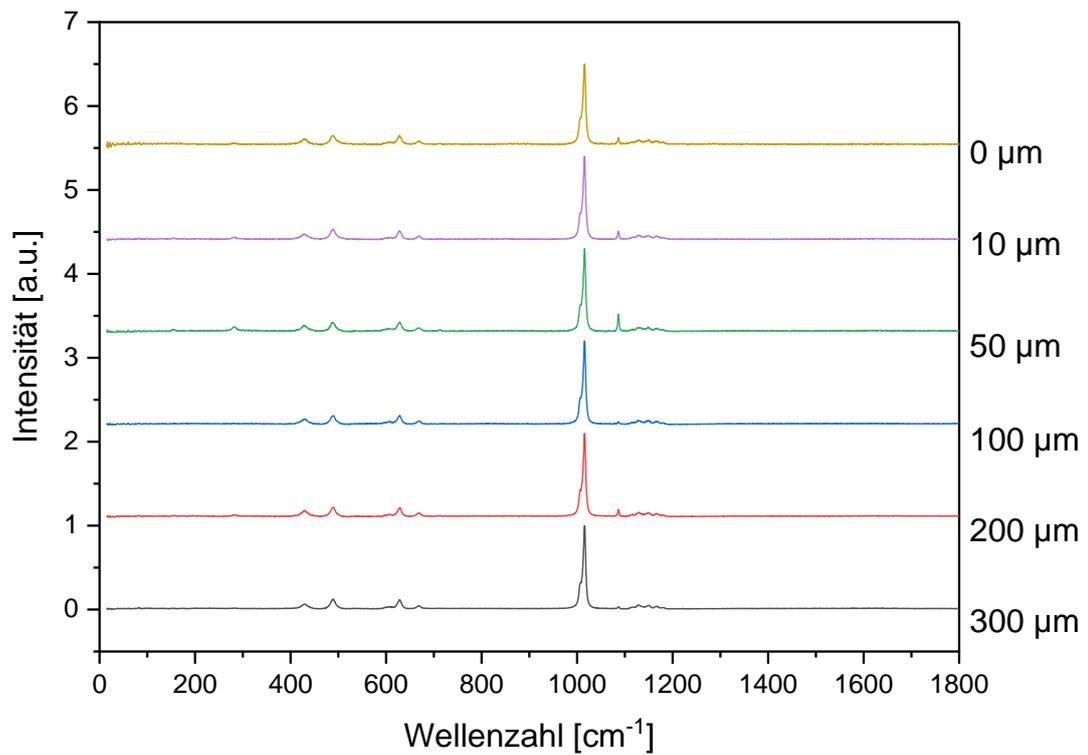
DL1_H₂SO₄_RT



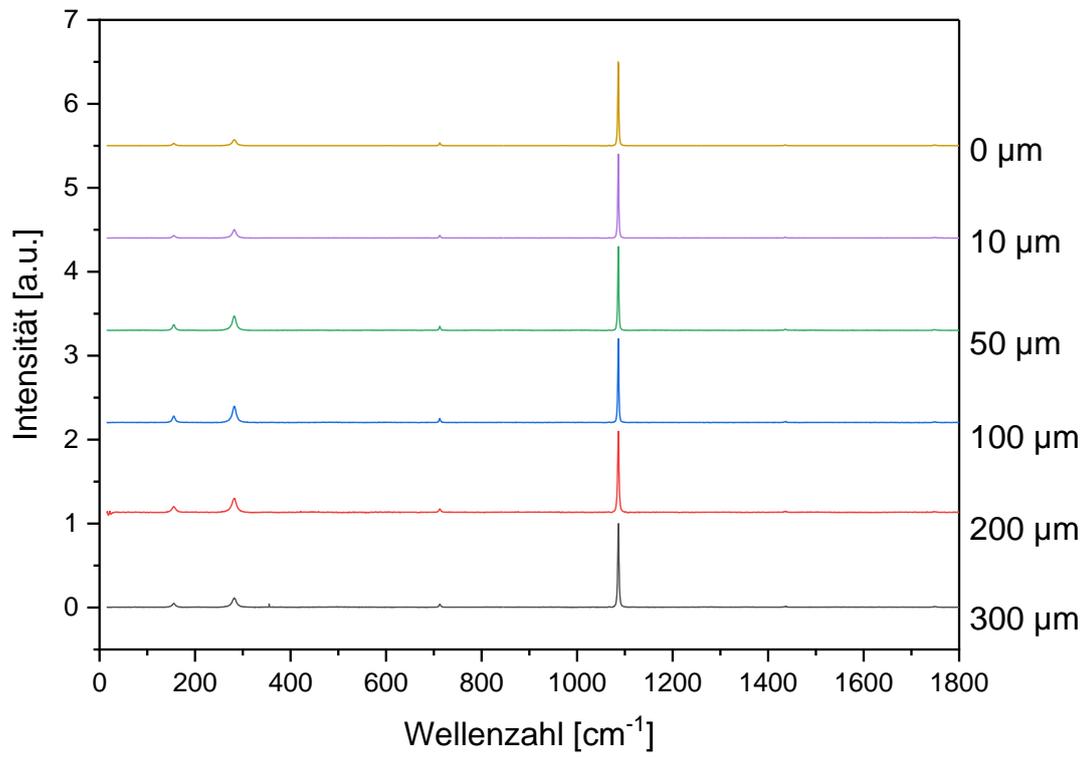
DL0_H₂SO₄_90



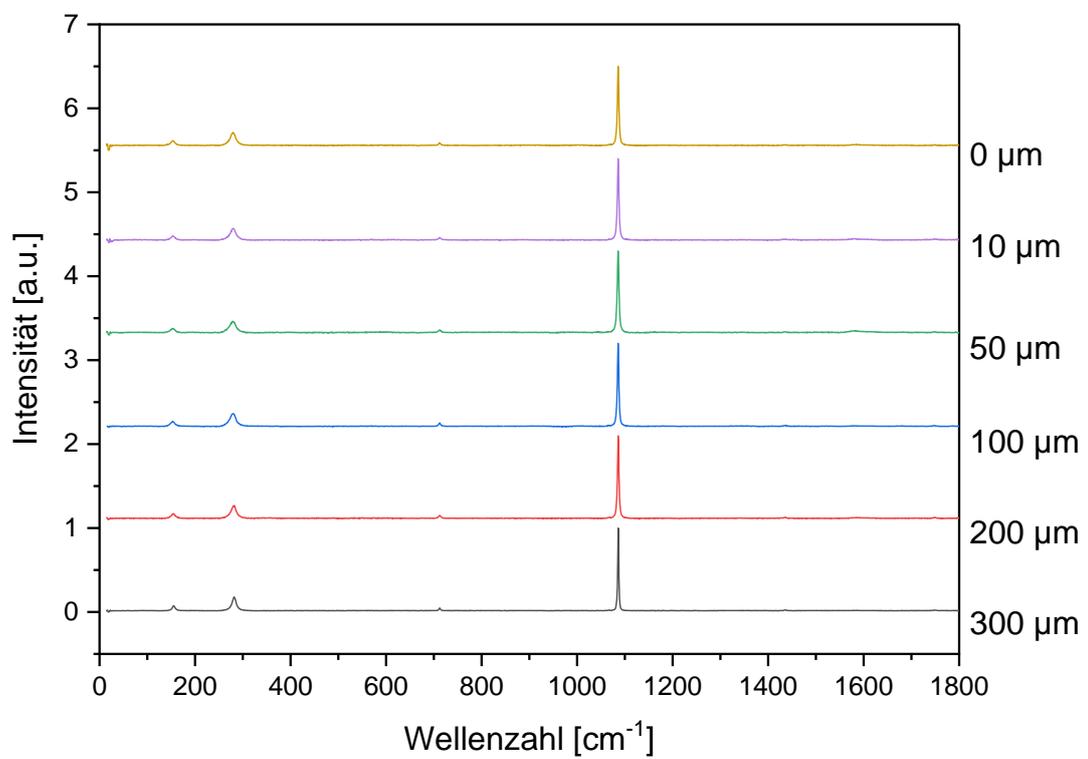
DL1_H₂SO₄_90



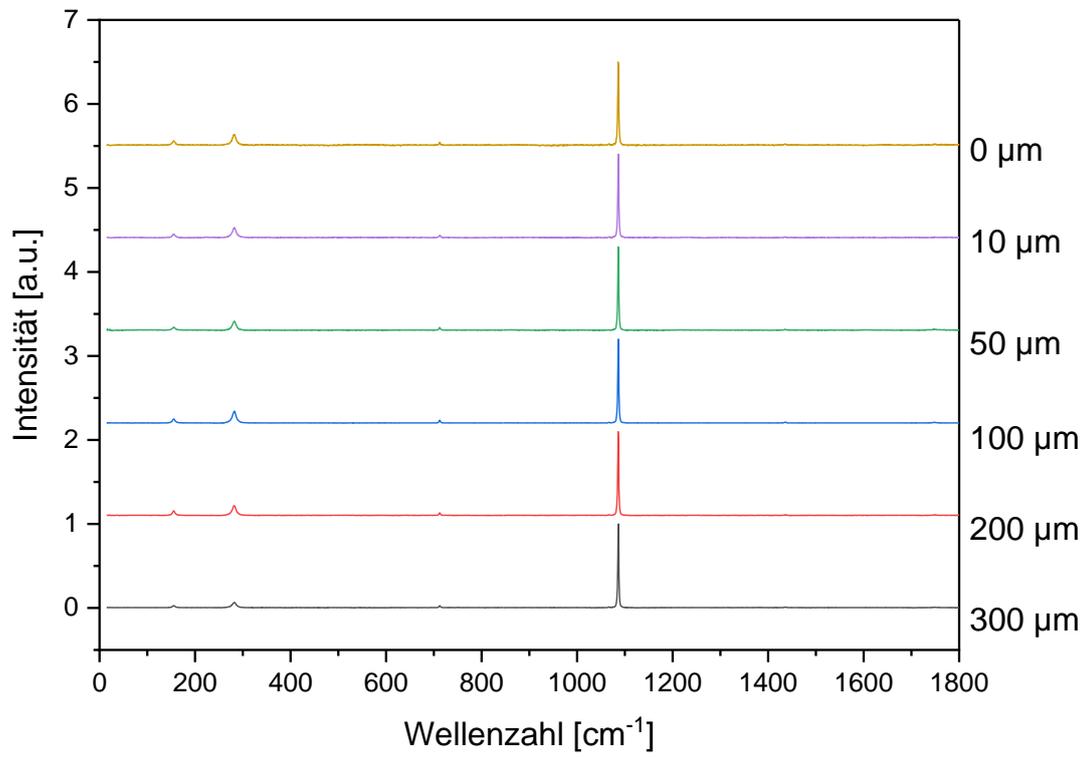
EL0_Dry



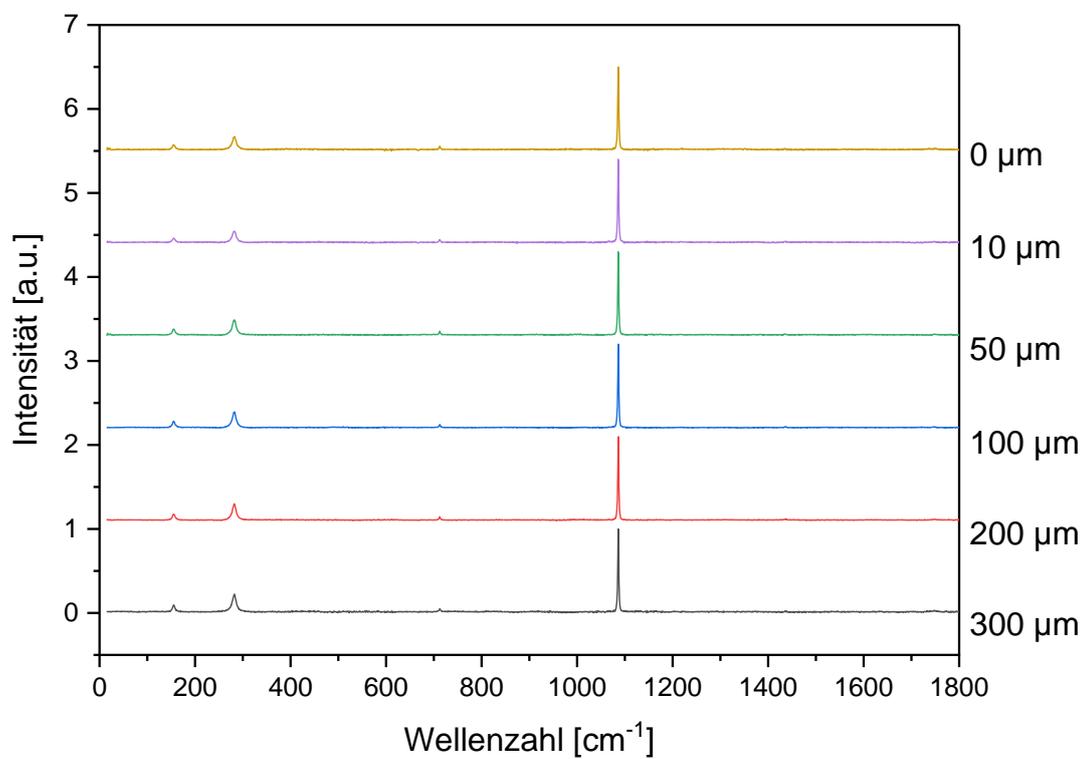
EL1_Dry



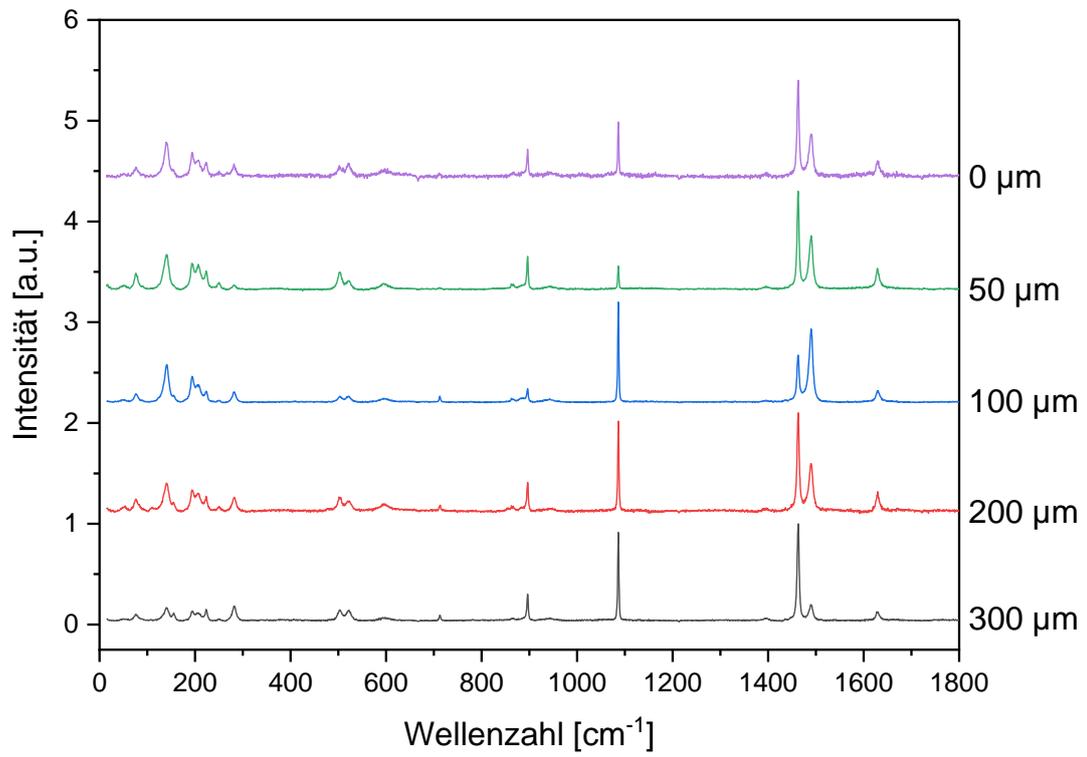
ELO_HCl



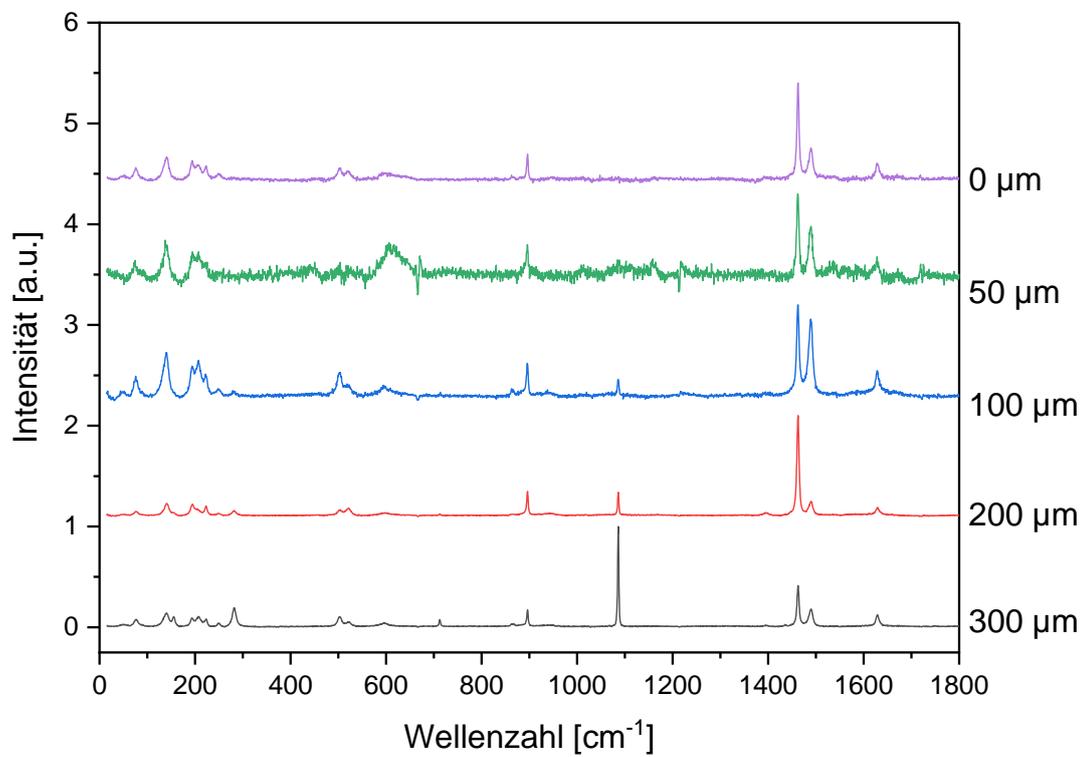
EL1_HCl



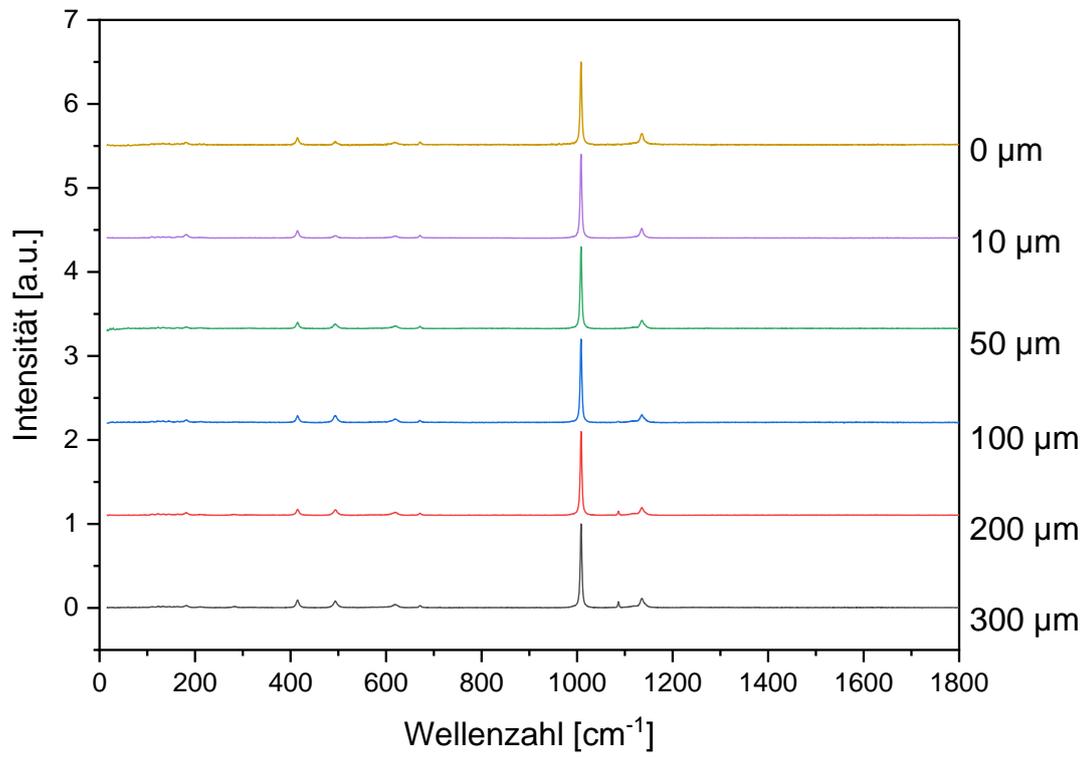
EL0_C₂H₂O₄



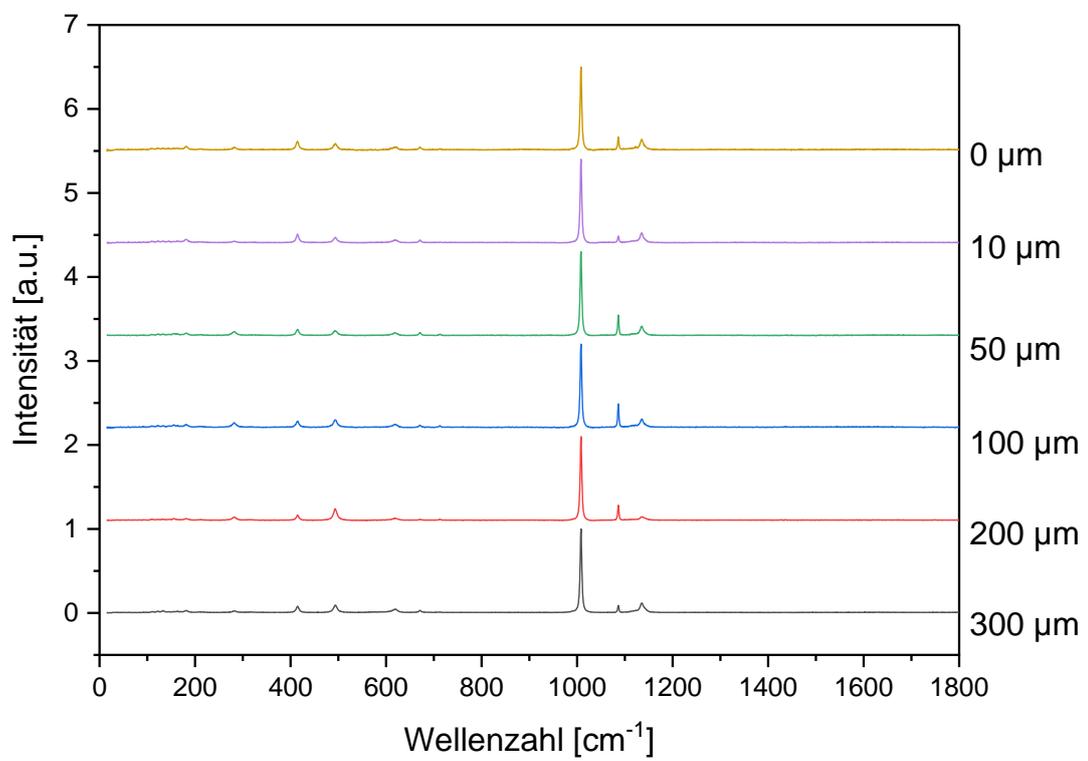
EL1_C₂H₂O₄



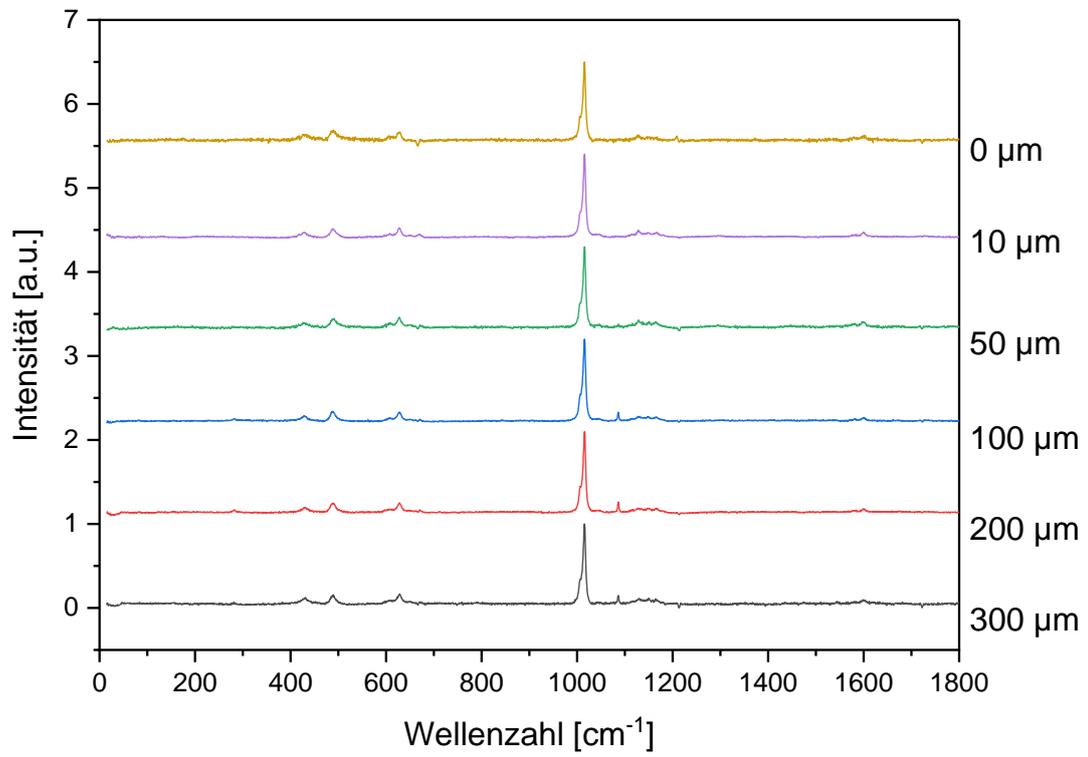
ELO_H₂SO₄_RT



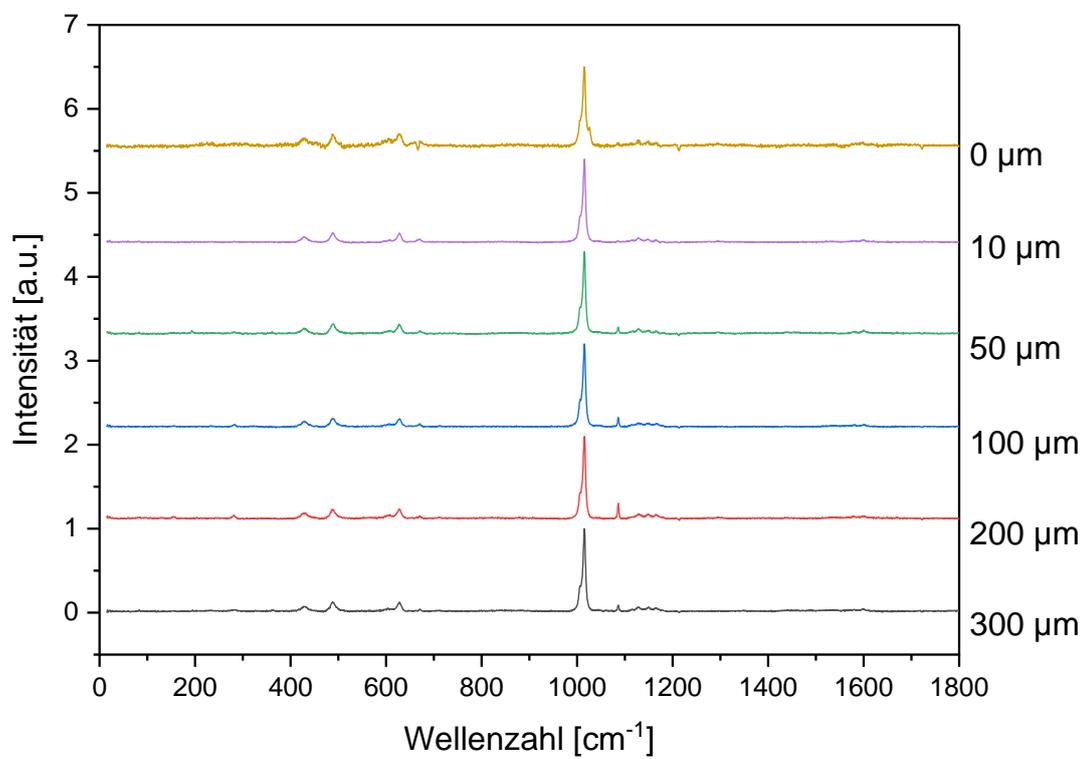
EL1_H₂SO₄_RT



ELO_H₂SO₄_90



EL1_H₂SO₄_90



Versicherung an Eides statt

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit im Studiengang Erdsystemwissenschaften B. Sc. selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel – insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass ich die Arbeit vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht habe und die eingereichte schriftliche Fassung der auf dem elektronischen Speichermedium entspricht.

Einer Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit in der zuständigen Fachbibliothek des Fachbereichs stimme ich nicht zu.

Hamburg, _____