

Experimente zur Salzverwitterung von Naturwerksteinen mittels Dehnungsmessungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sönke Asmussen
aus Hamburg

Hamburg 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: PD. Dr. N. Bings

Tag der Disputation: 07.12.2007

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theorie und Grundlagen	
2.1	Verdunstungsprozesse im Gestein	4
2.2	Hydratation durch Wasserdampf	6
2.3	Kristallisationsdruck	7
2.4	Kristallisation im Porenraum	9
2.5	Das System Na ₂ SO ₄ – H ₂ O	14
2.6	Salzsprengtests	16
3.	Methoden der Dehnungsmessung	
3.1	Kapazitive Dehnungsaufnehmer	19
3.2	Dehnungsmessstreifen	23
4.	Verwendete analytische Methoden	
4. 1	Flammen-Atomspektrometrie	29
4. 2	Ionenchromatographie	29
4. 3	Laserablations-ICP-Massenspektrometrie	30
5	Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente	
5.1.1	Verwendete Natursteinvarietäten	32
5.1.2	Die Experimentierkammer zur Durchführung der Experimente	33
5.2	Probenvorbereitung	34
5.2.1	Durchführung des Kationenaustausches	36
5.2.2	Durchführung der Tränkungen für die Dehnungsmessungen	39
5.2.3	Durchführung der Messungen mit Dehnungsmessuhren	40
5.3	In Situ-Entwicklung von Gips in Gesteinsroben	41
5.4	Durchführung von Dehnungsmessungen mit DMS	47
5.5	Verdunstungsexperimente	50
5.6	Messungen des Wachstums von belasteten Kristallen	51
6.	Ergebnisse und Diskussion	
6.1	Kationenaustauschprozesse	54
6.1.1	Kationenaustauschprozesse an Gesteinspulvern	55
6.1.2	Bestimmung der wasserlöslichen Anteile in Gesteinsprüfkörpern	61
6.1.3	Kationenaustauschprozesse durch Natriumionen und Strontiumionen	65
6.2	Messung der hygrischen Dehnung von Sandsteinen	68
6.2.1	Messung der hygrischen Dehnung	70
6.3	Messung der Dehnung durch Salzkristallisation	85
6.3.1	Messungen der Dehnung durch Natriumchlorid	86
6.3.2	Messungen der Dehnung durch Natriumsulfat	89
6.3.3	Messungen der Längenänderung an salzhaltigen Prüfkörpern bei Wasserdampfaufnahme	111
6.3.4	Messungen des Wachstums von Alaunkristallen aus übersättigter Lösung	112
6.4	Verdunstungsexperimente mit Na ₂ SO ₄ belasteten Gesteinsstangen	115
6.5	Schlussfolgerungen und Ausblick	131
7.	Zusammenfassung	133
8.	Summary	139
9.	Literatur	143
10.	Danksagung	
11.	Anhang	

1.) Einleitung und Problemstellung

Die Verwitterung von Gesteinen ist ein natürlicher geologischer Prozess. Er betrifft sowohl natürliche Felsformationen als auch von Menschen geschaffene Bauwerke. Beim Erbauen von Gebäuden wurden jedoch häufig lokal verfügbare Steinsorten verwendet, da der Transport von hochwertigeren Baumaterialien dann aus Kostengründen entfiel. Bedingt durch unterschiedlich beständige Steinsorten waren daraus erbaute Gebäude in der einen Region verwitterungsanfälliger als in anderen Regionen.

Baustoffe wie Natursteine, Ziegel, Terrakotta, Mörtel oder Beton werden durch Verwitterungsprozesse irreversibel geschädigt und zerstört und damit auch als Folge die aus oder mit diesen Baustoffen gebauten Kulturdenkmäler, so dass teure Renovierungsarbeiten fällig werden. Diese Art der Gebäudeschädigung tritt immer stärker ins Blickfeld der Öffentlichkeit, da die Sanierung des kulturellen Erbes aufwendig und teuer ist. Somit wäre es für die Zukunft wünschenswert, die Ursachen und die Mechanismen der Verwitterung weiter zu erforschen, um die Kulturbauten noch besser schützen zu können und somit Sanierungsmaßnahmen zu minimieren.

So kann ein Gestein durch die Reaktion mit Wasser reagieren und sich auflösen (chemische Verwitterung etwa durch sauren Regen), Wasser kann in Poren und Ritzen ins Gestein eindringen und im Winter gefrieren (Frostsprengung). Pflanzen können sich auf dem Gestein ansiedeln und den Zerfall beschleunigen. Salze, die im Gestein enthalten sind, kristallisieren im Gestein und führen so zu Schäden (Verwitterung durch Salze).

Untersucht werden sollten vor allem die Effekte, welche im Gestein durch die Salzverwitterung verursacht werden. Dabei sind Phasenumwandlungen von Salzen oder Salzmischungen im Porenraum die Ursache für diesen besonderen Verwitterungsprozess. Da alle makroskopisch sichtbaren Änderungen der Gesteinsoberfläche durch Vorgänge im Porenraum ausgelöst werden, war die Betrachtung dieser Vorgänge, welche durch Kristallwachstum ausgelöst wurden, ein wichtiger Hinweis für eine Schädigung. Aus den vielen verschiedenen verbauten Steinarten wurden für die Experimente dieser Arbeit Sandsteine ausgewählt, die eine unterschiedliche Verwitterungsresistenz repräsentieren.

Die Salze, die für die Verwitterung an Gebäuden verantwortlich sind, stammen aus verschiedenen Quellen. Arnold und Zehnder [1] beschrieben den Kapillartransport wässriger Salzlösungen aus den verschiedenen Bodenschichten oder dem Grundwasser. Weitere Quellen sind der Eintrag von Salzen durch ungeeignete Materialien bei früheren Sanierungen, die Auswirkungen der Luftverschmutzung durch Industrie und Verkehr in Form von saurem Regen und trockener Deposition, die schnell ablaufende Zerstörungsprozesse zur Folge haben. So wird SO_2 auf den Oberflächen abgeschieden und reichert sich nach der

Oxidation als Sulfat an der Gesteinsoberfläche an. Die gebildeten Sulfate können dann in gelöster Form, bei entsprechender Witterung, in das Gesteinsinnere wandern. Eine weitere Quelle für Salze in Gebäuden kann eine vormals andere Nutzung, z. B. als Salzlager oder Viehstall, sein.

Da Salze nur in gelöster Form im Gestein transportiert werden können, sind die Feuchtigkeitsverhältnisse der Umgebung ein wichtiger Aspekt. Die Feuchtigkeit, die entweder von der Gesteinsoberfläche durch Wetterkomponenten oder Kapillarkräfte aus dem Boden in das Gestein eindringt, löst und transportiert die verschiedenen Salze durch das Mauerwerk. Die im Gestein vorliegenden Salze nehmen Feuchtigkeit aus der Luft auf und halten diese fest, so dass die eintretenden Feuchtigkeitsänderungen als Grund für die ablaufenden Phasenumwandlungen betrachtet werden können. Durch den Wechsel von hoher und niedriger Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre ändert sich auch die Feuchtigkeit im Mauerwerk der Bauwerke. Bei Trockenheit kommt der Transport durch Verdunstung zum Erliegen und die gelösten Salze können dann im Mauerwerk kristallisieren.

Nach einer umfangreichen Literaturstudie haben Goudie und Viles [2] eine Zusammenstellung veröffentlicht, in der Salze auf ihre Schädlichkeit an Gesteinen untersucht wurden. In ihrer Arbeit steht Natriumsulfat an erster Stelle der schädlichen Salze und wird daher in dieser Arbeit auch sehr genau untersucht. Natriumsulfat wird auch in vielen Standardtestverfahren (z.B. nach DIN 52111 [3] oder nach ASTM C 88-5 [4]) zur Prüfung der Verwitterungsresistenz von Gesteinen eingesetzt.

Die Arbeiten von Correns und Steinborn [5], Taber [6], Becker und Day [7], und Brehler [8] zeigten bereits sehr früh, dass wachsende Kristalle in der Lage sind, auch gegen einen äußeren Widerstand weiter zu wachsen und so einen Druck aufzubauen. Bonnell und Nottage [9] untersuchten die Kristallisation von Salzen in porösen Materialien und konnten den Einfluss von Phasenumwandlungen auf die Längenänderungen zeigen. Mortensen [10] versuchte die starke Schädlichkeit des Natriumsulfates durch die Volumenvergrößerung bei der Phasenumwandlung von Thenardit (Na_2SO_4) zu Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) zu erklären. Der durch diese Volumenvergrößerung um etwa das Vierfache aufgebaute Druck wird von Mortensen als Hydratationsdruck bezeichnet und als eigentliche Schadensursache betrachtet. Diese These des Hydratationsdrucks wurde auch von Winkler und Wilhelm [11] zur Erklärung von Gebäudeschäden herangezogen. Duttlinger und Knöfel [12] wiesen in ihrer Literaturübersicht darauf hin, dass der Hydratationsdruck bei der Betrachtung von Schädigungen nach wie vor eine große Rolle spielt. Schließlich kommen Sperling und Cooke [13] durch experimentelle Beobachtungen zu dem Schluss, dass die Hydratation weniger effektiv bei der Schädigung von Gesteinen ist als die Kristallisation aus einer Lösung. In der neueren Literatur sind sich Autoren wie z.B. Chatterji und Jensen [14], Charola und Weber

[15], McMahon et al. [16], Doehne [17], Flatt [18] und Rodriguez-Navarro und Doehne [19]) weitgehend darüber einig, dass die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung der hauptsächliche Grund für das Zerstörungspotential des Natriumsulfats ist. Unklar ist bisher jedoch der genaue Ablauf der Kristallisation und der daraus resultierende Schadensmechanismus der Salzsprengung bei Kulturbauten. Da die Kristallisationsprozesse innerhalb des Porenraumes nicht von außen sichtbar sind, wurden Messungen der Dehnung bzw. der Schrumpfung der Gesteine als Indiz dafür genommen, dass eine Schädigung durch Kristallisation erfolgte. Dehnungsaufnehmer zur Aufzeichnung von Verformungseffekten bei Gesteinen wurden z.B. von Wendler und Rückert-Thümling [20] verwendet.

Hintergrund der Arbeit war, dass Salze die Hauptursache für die Schädigungen an Bauwerken darstellen. Daher sollte in dieser Arbeit die Kristallisation von Natriumsulfat aus übersättigter Lösung und die damit verbundenen Verformungseffekte im Gestein untersucht werden. Zu diesem Zwecke sollte die Kristallisation in dem Gestein durch die Messung der Verformung mit Hilfe von Dehnungsaufnehmern beobachtet werden. Die Hydratation von Natriumsulfat als Folge von Wasserdampfaufnahme konnte durch einen entsprechenden Versuchsaufbau weitgehend ausgeschlossen werden. Durch die in dieser Arbeit durchzuführenden Experimente sollte die Kristallisation aus übersättigter Lösung und die daraus erfolgten Verformungen genauer betrachtet und interpretiert werden.

2. Theorie und Grundlagen

2.1 Verdunstungsprozesse im Gestein

Damit die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung im Porenraum eines Gesteines stattfindet, sind noch weitere Faktoren notwendig. Verdunstet Wasser aus einer Salzlösung, so führt das immer zu einem Anstieg der Konzentration und möglicherweise zur Übersättigung. Lewin [21] beschreibt in seinem Modell Porenräume an der Gesteinsoberfläche und deren Verbindung mit dem Porensystem im Inneren des Gesteins. Dieses Modellsystem beschreibt die Vorgänge, welche beim Transport von Wasser oder Salzlösungen mit Hilfe von Kapillarkräften durch das Gestein ablaufen. Die Verdunstungsgeschwindigkeit bleibt an der Oberfläche konstant und der Ort der Verdunstung wird als Verdunstungshorizont bezeichnet. Gesetzt den Fall, dass kapillar an die Oberfläche mehr Lösung transportiert wird als dort verdampfen kann, so bildet sich nach Klopfer [22] ein Feuchtigkeitsfilm auf der Gesteinsoberfläche. Verdampft nun Wasser aus der Lösung an der Oberfläche, so erfolgt der kapillare Nachtransport von Lösung aus dem Inneren des Gesteins. Diese Phase der Trocknung wird als erster Trocknungsabschnitt bezeichnet. Verdampft mehr Wasser als durch Kapillartransport nachgeliefert werden kann, so ändert sich der Ort der Verdampfung [21]. Ab diesem Zeitpunkt beginnt der zweite Trocknungsabschnitt und der Verdampfungshorizont wandert in die Pore hinein. Nach Klopfer [22] verringert sich ab jetzt auch die Verdunstungsgeschwindigkeit, da in dieser Zone der Transport von Wasserdampf nur durch Diffusion aus dem Porenraum bewerkstelligt werden kann. Limitierend auf den Transport von Wasserdampf wirkt hier der Durchmesser der Poren. Eine Pore mit einem großen Durchmesser kann pro Zeit mehr Wasserdampf transportieren als eine Pore mit einem kleinen Durchmesser. Die Transportgeschwindigkeit wird ab dem Zeitpunkt herabgesetzt, da der Verdampfungshorizont die Gesteinsoberfläche verlässt und in den Porenraum wandert. Das ist der Fall, wenn die Verdunstungsgeschwindigkeit größer ist als das Volumen an Wasser, welches nachtransportiert werden kann (zweiter Trocknungsabschnitt). Eine Pore mit einem kleinen Durchmesser kann jedoch länger den Wassertransport aufrechterhalten, ohne dass der 2. Trocknungsabschnitt erreicht wird. In Poren mit großem Durchmesser wird sich der Verdampfungshorizont daher eher in die Pore zurückziehen als in Poren mit einem kleinen Durchmesser. Hier bleibt der Verdampfungshorizont länger an der Oberfläche. Daher wird bei einem konstant kleiner werdenden Volumen an flüssigem Wasser, der Wasserfilm zuerst in der Pore mit dem größeren Durchmesser abreißen. Reißt der Wasserfilm innerhalb der Pore ab, so muss das Wasser den restlichen Weg bis zur Oberfläche als Wasserdampf zurücklegen.

Betrachtet man nun den Fall, dass nicht nur Wasser im Porenraum transportiert wird, sondern auch gelöste Salze, so kommt den beschriebenen Transportprozessen eine wichtige Bedeutung zu. Solange der Transport an die Oberfläche ungestört vonstatten geht, wird das mitgeführte Salz auch an die Gesteinsoberfläche transportiert und erst dort kristallisieren, ohne jedoch Schaden anzurichten. Dieser Vorgang wird üblicherweise als Effloreszenz bezeichnet. Im zweiten Trocknungsabschnitt können die mitgeführten Salze nicht mehr bis an die Oberfläche transportiert werden und die Kristallisation innerhalb des Porenraumes wird als Subfloreszenz bezeichnet.

Leider besteht das Porensystem in Naturwerksteinen nicht aus zylinderförmigen Röhren, sondern aus einem Labyrinth von Poren unterschiedlicher Größe und Geometrie. Im Idealfall werden jedoch alle Poren als zylinderförmig betrachtet. Dabei können größere Poren dünne Verbindungskanäle zu den Nachbarporen haben. In diesen Teilen des Porensystems bleiben Lösungsreste zurück, weil sie z.B. nicht mehr den Transportprozessen unterliegen. Diese Lösungsreste können sich durch Verdampfung weiter aufkonzentrieren oder durch Kapillarkondensation verdünnen. Als Kapillarkondensation bezeichnet Hillel [23] das Phänomen, dass in Röhren mit sehr kleinen Durchmessern die Kondensation von flüssigem Wasser aufgrund der gekrümmten Grenzfläche zwischen Wasser und Wasserdampf bereits bei relativen Luftfeuchtigkeiten deutlich unterhalb von 100% stattfindet. Aus dem gleichen Grund trocknen kleine Poren auch erst bei niedrigeren Luftfeuchtigkeiten wieder aus. So bilden sich in dünnen Verbindungsporen bereits Wasserinseln, wenn die größeren Poren noch ausschließlich mit Wasserdampf gefüllt sind. Diese Wasserinseln können kleine Verbindungskanäle verschließen und so Transportprozesse von Luft und Wasserdampf behindern.

Die Abb. 1 zeigt den schematischen Ablauf der Effekte im Porenraum bei ansteigender relativer Luftfeuchtigkeit (RH). In dieser Abb. stellen die grauen Bereiche das Gestein dar, die weißen Bereiche zeigen den nicht mit Wasser gefüllten Porenraum und die blauen Bereiche stellen den mit Wasser gefüllten Porenraum dar. Bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit füllen sich die kleinsten Poren bereits bei relativen Luftfeuchtigkeiten weit unterhalb von 100%. Im Modellporensystem aus Abb. 1 ist beispielsweise bei einer relativen Luftfeuchte von 60% bereits der Sättigungsdampfdruck von Wasser für Poren mit dem kleinsten Radius erreicht, sodass Wasser in diesen Poren kondensiert. Als Folge entstehen bereits bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten gefüllte Kapillaren, die Wasserinseln zwischen Poren mit großem Durchmesser bilden. Steigt die Luftfeuchtigkeit weiter an, so füllen sich die Poren mit dem nächst größerem Durchmesser, beispielsweise bereits ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% in Abb. 1. Die größten Poren füllen sich erst bei Luftfeuchten nahe 100%. Trocknet umgekehrt der Porenraum langsam aus, so verläuft die Entleerung der

Poren in umgekehrter Reihenfolge. Die größten Poren trocknen sehr schnell aus, da sie eine relative Luftfeuchte von fast 100% zur Füllung benötigen. Unabhängig von der Porengröße würde eine Salzlösung verdampfen und das Salz auskristallisieren, sobald ihre Deliqueszenzfeuchte unterschritten wird. Ist der Porendurchmesser sehr groß, wird kein Druck auf die Porenwand ausgeübt, da die Kristalle noch viel zu klein sind, um die Porenwand zu erreichen.

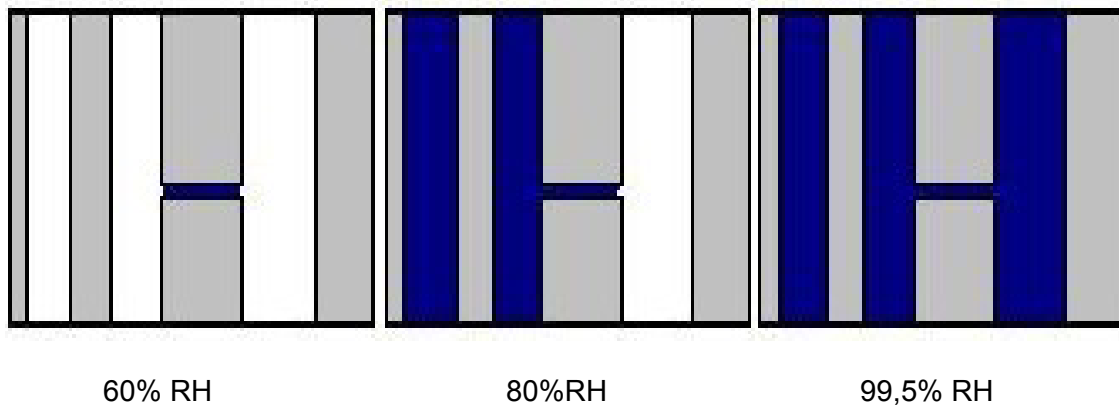


Abb. 1: Schematischer Ablauf der Kapillarkondensation.

In den kleineren Poren kann der Kristall dagegen die Porenwand erreichen und so Druck aufbauen. Das Wachstum des Kristalls in der Pore wird durch die zur Verfügung stehende Menge an Salz begrenzt. Wird weiterhin Salzlösung in die Pore nachgeliefert, dann können die Salzkristalle sehr lange weiter wachsen und auch in großen Poren Druck aufbauen. Dieser Parameter ist der entscheidende Punkt, den der Transport bestimmt, wie viel Salz sich in der Pore befindet und auch ob Druck auf die Porenwand ausgeübt werden kann.

2.2 Hydratation durch Wasserdampf

Als mögliche Schadensursache bei der Zerstörung von Baustoffen und Bauwerken wird neben der Kristallisation aus Lösungen auch die Hydratation angeführt. Bei der Hydratation wird Wasser als Wasserdampf von Salz aufgenommen und in das Kristallgitter eingebaut. Diese Reaktion ist mit einer Volumenvergrößerung verbunden. Gleichung (1) zeigt die Reaktionsgleichung der Hydratation des wasserfreien Na_2SO_4 (Thenardit) zum Dekahydrat Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).



Bei der Hydratation von Thenardit zu Mirabilit baut sich nach Mortensen [10] der Druck durch eine Volumenvergrößerung von ca. 300% auf. Folgende Reaktionsgleichung für die

Hydratation gilt für ein Salz allgemeiner Zusammensetzung der Kationen M und der Anionen X:



Mortensen [10] betrachtet die Hydratbildung aus wasserfreien Phasen und folgert, dass der Kristall durch Hydratation Arbeit verrichtet, indem er Druck auf die Porenwand des Gesteines ausübt. Der ausgeübte Hydratationsdruck kann nach Mortensen [10] wie folgt berechnet werden:

$$\Delta P_{Hydr} = \frac{v_0 RT}{\Delta V_m} \ln \left(\frac{P}{P_w} \right) \quad (3)$$

In der Gleichung (3) bezeichnet ΔP_{Hydr} den aufgebauten Hydratationsdruck. Die Größen R und T beschreiben die Gaskonstante und die absolute Temperatur. Der molare Anteil an Kristallwasser wird als v_0 angegeben. ΔV_m ist die Differenz der molaren Volumina der beiden Feststoffe. Der Wasserdampfdruck der Luft bei der Temperatur T wird mit P und der Gleichgewichtsdampfdruck über dem hydratisierten Salz bei der Temperatur T mit P_w genannt.

2.3 Kristallisationsdruck

Sicher ist heute, dass Salze durch Kristallwachstum im Porenraum in der Lage sind, Gefügeschäden zu verursachen und Baustoffe nachhaltig zu schädigen. Die Bildung eines Kristallkeimes ist jedoch die Voraussetzung zum Wachstum von Kristallen und zum Aufbau von Druck. Für die Bildung eines Kristallkeimes wird eine Übersättigung der Lösung benötigt. Vor der Keimbildung kann die Übersättigung als metastabiler Zustand beschrieben werden, denn eine spontane Nukleation setzt nicht ein. Für die Keimbildung muss erst eine Potenzialbarriere überschritten werden, damit sich durch zufällige Zusammenstöße Cluster bilden können. Diese Cluster lagern sich zu einem stabilen Kristallkeim zusammen. Die eigentliche Kristallisation setzt erst nach der Keimbildung ein und läuft so lange ab, wie es die Übersättigung gestattet. Bei der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der gesättigten Lösung und dem Kristall kommt das Kristallwachstum zum Erliegen.

Die Arbeiten von Correns und Steinborn [5], Taber [6], Becker und Day [7], und Brehler [8] zeigen, dass Kristalle aus einer übersättigten Lösung auch gegen einen äußeren Widerstand weiter wachsen und so einen Druck auf das sie umgebende Gefüge ausüben können. Correns und Steinborn [5] führten erstmals quantitative Versuche zum Wachstum mit Gewichten belasteter Kristalle durch und entwickelten konkrete Vorstellungen zum so genannten Kristallisationsdruck. Sie führten Experimente mit Kristallen aus Kaliumalaun

($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) durch, indem sie einen Kristall auf den Boden einer Glasschale legten, mit einem Gewicht belasteten und eine übersättigte, wässrige Lösung des Kaliumalaun zugaben, bis der Kristall vollständig bedeckt war. Durch die Zugabe von wenig Lösung aus $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnten die am Kaliumalaunkristall weiter wachsenden Bereiche durch Einbau des Kaliumchromsulfates grün gefärbt werden. Es zeigte sich, dass nicht nur die unbelasteten Seitenbereiche, sondern auch die Unterseite des Kristalls gefärbt waren. Daraus folgerten Correns und Steinborn, dass an der Unterseite der Einbau des Kaliumchromsulfates, sprich das Wachstum, auch gegen den Druck des Gewichtes erfolgt sein musste. Die Versorgung des Kristalls konnte nur durch einen dünnen Lösungsfilm zwischen der planen Kristallunterseite und dem Glasboden erfolgt sein.

Den Beweis, dass ein belasteter Kristall auch gegen den Druck in die Höhe wächst, erbrachten Correns und Steinborn [5] durch ein weiteres Experiment. Der Aufbau dieses Experimentes ist in Abb. 2 gezeigt. Der Kristall wurde in diesem Experiment mit einer Metallstange belastet, welcher über einen Hebelarm mit einem Spiegel verbunden war. Änderte der Kristall nun seine Höhe, so übertrug sich diese Bewegung auf den Spiegel und konnte auf der Skala abgelesen werden. Dieser Versuchsaufbau ist gleichzeitig eine der ersten Experimente, in welchen zur Messung von Längenänderungen bei Kristallen ein Dehnungsaufnehmer eingesetzt wurden. Correns und Steinborn entwickelten die erste Gleichung (4) zum Kristallisationsdruck

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (4)$$

In dieser Gleichung bezeichnet ΔP den aufgebauten Kristallisationsdruck. Die Größe c_0 gibt die Gleichgewichts- oder Sättigungskonzentration des Kristalls unter Umgebungsdruck (also der unbelasteten Kristallfläche) an. Die Gleichgewichts- oder Sättigungskonzentration des Kristalls unter erhöhtem Druck (also der belasteten Kristallfläche) gibt die Größe c an. Jedoch hat Correns nicht die Aktivität, sondern nur die Konzentration verwendet. Daher ist in der Gleichung (4) die Konzentration durch die Aktivität zu ersetzen, da sonst das nicht ideale Verhalten vernachlässigt wird. Das kann je nach Salz zu einem größeren oder kleineren Fehler führen. Correns vernachlässigt in seiner Gleichung die Tatsache, dass Salze dissoziieren. Beide Einflüsse sind ausführlich bei Steiger [24, 25] erläutert. Der Effekt der Vernachlässigung der Dissoziation wird ebenfalls bei Flatt et al. [26] in Form der Gleichungen (1) und (2) diskutiert. Die Übersättigung wird dann vom Term $\ln(a/a_0)$ der Gleichung (4) beschrieben. Der Term a_0 steht für die Gleichgewichts- oder Sättigungsaktivität der unbelasteten Kristallfläche. Für die belastete Fläche bezeichnet der Term a die Gleichgewichts- oder Sättigungsaktivität der Kristallfläche. Flatt et al. [26] geben die korrekte

Gleichung als Gleichung (5) an. Diese Gleichung (5) ist für die Interpretation der Messungen in dieser Arbeit wichtig, denn sie erlaubt es, die im Gestein auftretenden Drücke aus der Kenntnis der Übersättigung zu erklären.

$$\Delta P = \frac{RT}{V} \ln \frac{a}{a_0} \quad (5)$$

Findet bei einer weiteren Aufkonzentration der Lösung keine Keimbildung statt, oder wird die gesättigte Lösung sehr weit abgekühlt, so übersättigt die Lösung. Bei einer plötzlichen Keimbildung findet nun ein rasches Wachstum des Kristalls beispielsweise gegen einen äußeren Druck wie etwa eine Porenwand statt, bis wieder das Gleichgewicht erreicht ist.

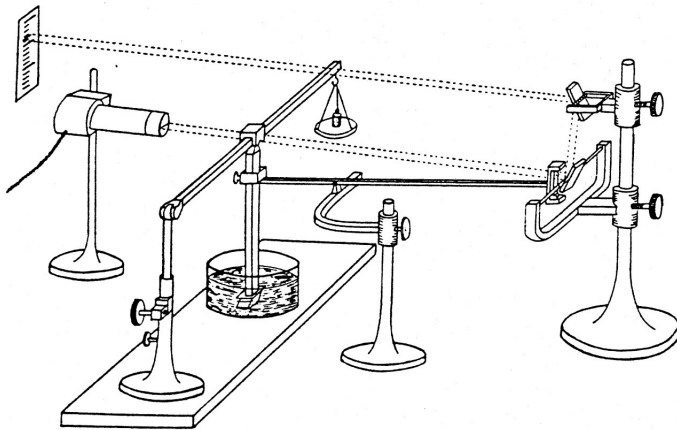


Abb. 2: Aufbau des Experimentes nach Correns [27].

Das Wachstum wird fortschreiten, bis der Kristall die Pore ganz ausgefüllt hat. Wird durch die Verbindungskanäle weitere übersättigte Lösung nachgeliefert, schreitet das Kristallwachstum fort, bis zwischen Porenwand und Kristall nur noch ein dünner Lösungsfilm besteht. Correns und Steinborn [5] haben diesen Lösungsfilm bereits beschrieben. Er ist nur wenige Nanometer dick und übernimmt nun alle Transportprozesse zwischen Pore und Kristall. Dieser Lösungsfilm bleibt bestehen, auch wenn ein sehr starker Druck auf die Porenwand ausgeübt wird. Jedoch lässt sich vermuten, dass diese Filme sich nur bis zu einem maximalen Kristallisationsdruck halten können. Reißt der Film durch diesen Druck, so erliegen alle Transportprozesse und es findet keine weitere Kristallisation mehr statt. Jedoch ist über diese Filme zu wenig bekannt, um genaue Aussagen über die Größe des maximalen Kristallisationsdruckes zu machen.

2.4 Kristallisation im Porenraum

Betrachtet man einen Kristall, welcher sich in einem Porenraum in einer übersättigten Lösung befindet, dann wird dieser Kristall wachsen. Als Modell verwendet man nun eine

große kugelförmige Pore mit jeweils zwei kleinen zylinderförmigen Verbindungskanälen mit gleichem, aber deutlich kleinerem Radius. Die Abb. 3 zeigt schematisch eine solche Modellpore.

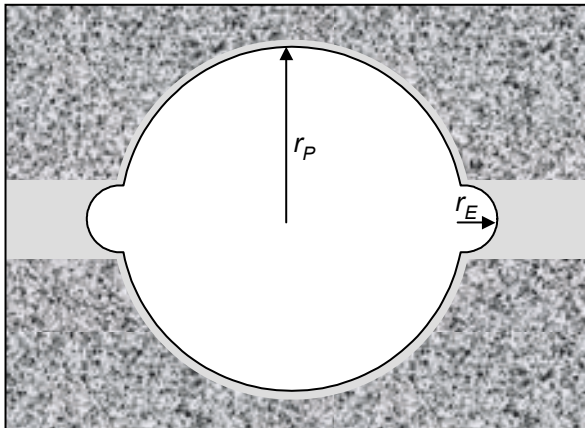


Abb. 3: Schematische Zeichnung eines Kristalls in einer kugelförmigen Pore nach Steiger [28].

In dieser Pore hat sich ein Kristall aus einer übersättigten Lösung gebildet. Dabei ist nach Scherer [29] und Everett [30] zu beachten, dass das chemische Potential des Kristalls bzw. der Kristallflächen, in einer großen Pore kleiner und in einer kleinen Pore größer ist. Jedoch ist bei der Betrachtung zu beachten, dass das Modell von Scherer [29] und Everett [30] nur für einen sehr kleinen Porendurchmesser bis etwa 100 nm gilt. Das liegt daran, dass bei Durchmessern bis etwa 100 nm das chemische Potential sehr schnell zunimmt und sich deutlich auswirkt. Everett zeigte als erster die Effekte der Kristallgröße auf den Kristallisationsdruck. Er vergleicht das chemische Potential zweier Eiskristalle mit unterschiedlicher Größe.

Setzt man das chemische Potential mit dem Grad der Übersättigung in Relation, so ist für das Wachstum eines Kristalls in einer Pore mit kleinem Radius eine deutlich höhere Übersättigung nötig als für einen vergleichbaren Kristall in einer Pore mit großem Radius. Das Wachstum des Kristalls wird solange weitergehen, wie es die Übersättigung der Lösung zulässt oder bis der Kristall gegen eine Porenwand stößt. Hat der Kristall die Pore vollständig ausgefüllt und reicht die konstante Übersättigung in der Pore noch für weiteres Wachstum, so wird jedoch kein Wachstum des Kristalls in die Seitenporen hinein erfolgen. Der große Kristall hat immer noch ein deutlich geringeres chemisches Potential verglichen mit den Kristallabschnitten, welche in die Verbindungskanäle wachsen würden. Ein geringer Anteil der Übersättigung wird also durch weiteres Wachstum des Kristalls in der Pore mit dem großen Durchmesser abgebaut, notfalls auch gegen den Druck der Porenwand, bevor es zu einem Wachstum in die Verbindungskanäle hinein kommt. Bedingt durch den Druck des

Kristalls auf die Porenwand steigt die zu einem weiteren Kristallwachstum notwendige Übersättigung zwar auf einen höheren Grad an, allerdings ist noch nicht die Übersättigung erreicht, welche zu Beginn des Wachstums in die Seitenporen notwendig wäre. Das bedeutet, dass der Kristall so lange wachsen wird, bis die Löslichkeitszunahme durch Druckerhöhung gerade so groß ist, dass der Kristall mit der Porenlösung im Gleichgewicht steht, also gesättigt ist.

Der von Kristallen aufgebaute Druck innerhalb einzelner Poren ist nach den Arbeiten von Everett [30], Scherer [29] und Steiger [28] verstanden worden und der theoretische Maximaldruck von Salzkristallen auf eine Porenwand kann so berechnet werden. Ihre Betrachtungen der thermodynamischen Vorgänge innerhalb der Poren bestätigen die an Bauwerken und in Laborexperimenten beobachteten Verwitterungseinflüsse von Salzen. Für die Ableitung nimmt man an, dass die Konzentration der Lösung gerade so groß ist, dass die kleine halbkugelförmige Kristallfläche am Poreneingang jetzt im Gleichgewicht mit der Lösung ist. Dann wächst der Kristall nicht in die kleine Pore hinein. Es wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem die Porenlösung eine Konzentration aufweist, die mit beiden Kristallflächen im Gleichgewicht steht. Würden beide Kristallflächen unter dem gleichen Druck stehen, dann wiesen die kleinen Kristallflächen die größere Löslichkeit auf. Die große Kristallfläche steht aber unter einem erhöhten Druck. Dieser Druck ist gerade so groß, dass beide Flächen im Gleichgewicht mit der Lösung stehen. Die Lösungen, die wir zuletzt betrachtet haben, sind übersättigt bezüglich der Löslichkeit des großen Kristalls unter hydrostatischem Druck. Die Porenlösung ist aber gerade gesättigt bezüglich der kleinen Kristallfläche an der Porenöffnung. Am Ende ist sie auch gerade gesättigt bezüglich der großen Kristallfläche, wenn diese unter dem entsprechenden Druck steht. Für die Größenunterschiede erhält man nach der Gleichung von Everett [30] folgenden Druckunterschied:

$$\Delta P = \gamma \cdot \frac{dA}{dV} \quad (6)$$

Es ist γ die Grenzflächenenergie der Grenzfläche Kristall–Lösung. Für die Porendurchmesser gibt der Ausdruck A die Oberfläche und der Ausdruck V das Volumen des Kristalls an. Für den in Abb.3 dargestellten Fall eines Kristalls in einer kugelförmigen Pore mit zylinderförmigem Eingang ergibt sich nach Steiger [28]:

$$\Delta P = 2\gamma \cdot \left(\frac{1}{r_P} - \frac{1}{r_E} \right) \quad (7)$$

Für die in Abb. 3 gezeigte Pore sind sowohl die Porendurchmesser der großen als auch der kleinen Pore relevant. Den Radius der großen Pore gibt r_P an, den Radius der kleinen Pore

gibt r_E an. Da die Konzentration der übersättigten Lösung mit dem unter Druck stehenden Kristall im Gleichgewicht steht, kann nach Steiger [24] abgeleitet werden, dass der Druck des Kristalls auf die Porenwand proportional zur Übersättigung der ihn umgebenden Lösung ist. Der maximal mögliche Druck ist damit durch den Übersättigungsgrad der Lösung nach oben hin begrenzt. Die Übersättigung einer Lösung wird aber auch zusätzlich noch durch die Temperatur der Lösung beeinflusst. Das heißt, die Lösung im Porenraum kann für eine bestimmte Temperatur nur den entsprechenden Übersättigungsgrad erreichen. Da der Druck des Kristalls von der Übersättigung der umgebenden Lösung direkt abhängt, kann also nicht mehr Druck auf die Porenwand aufgebaut werden, als es die Übersättigung der umgebenden Lösung erlaubt. Verringert sich die Übersättigung der Lösung durch Verdünnen oder Erwärmen, so baut sich durch Lösen des Kristalls auch der Druck auf die Porenwand in gleichem Maße ab. Es erfolgt eine erneute Einstellung des Gleichgewichts zwischen Kristall und Lösung. Da aber nur der Lösungsfilm für die Transportprozesse zur Verfügung steht, und diese Prozesse durch Diffusion ablaufen, verlaufen diese Phasenübergänge sehr langsam.

Nach der Kugelpore betrachten Scherer [29] und Steiger [28] als zweite Möglichkeit das Wachstum eines Kristalls in einer zylinderförmigen Pore mit konstantem Durchmesser. Die Abb. 4 zeigt schematisch die modellmäßige Betrachtung dieses Falls. Eine analoge Gleichung für eine zylinderförmige Pore wird von Steiger [28] abgeleitet. Auch hier gilt, dass diese Betrachtungen nur für einen Porendurchmesser bis zu einigen 10 nm relevant sind. Es wird der Fall eines kugelförmigen Kristalls (a) betrachtet, welcher dann in einer Pore zylindrisch weiter wächst (b). Betrachtet man diesen Fall der zylinderförmigen Pore, so gelten alle Aussagen, die bereits für die Kugelpore gemacht wurden. Ein Kristall wird aus einer übersättigten Lösung entstehen und weiter wachsen, bis er die Porenwand erreicht hat. Auch hier lässt sich der von Correns und Steinborn [5] bereits beschriebene Lösungsfilm beobachten. Ab jetzt sind jedoch zwei Effekte zu betrachten. Da durch den konstanten Porendurchmesser keine Limitierung erfolgen wird, kann der Kristall in zwei Richtungen wachsen. Einmal quer zum Porenradius und einmal parallel zum Porenradius. Die Kristallbereiche, welche senkrecht zur Pore wachsen, weisen, bedingt durch die geringere Krümmung ihrer Oberfläche, eine kleinere Löslichkeit auf als die Kristallbereiche, die parallel zur Pore wachsen. Ist die Konzentration der Porenlösung bzgl. der senkrechten Bereiche des Kristalls gerade im Gleichgewicht, so ist die Konzentration bezüglich der parallelen Bereiche des zylinderförmigen Kristalls kleiner als zur Kristallisation notwendig. An dieser Kristallfläche kann deshalb unter Druckabbau so lange Kristallauflösung stattfinden, bis sich die nun unter zunehmendem Druck stehende Fläche ebenfalls im Gleichgewicht mit der

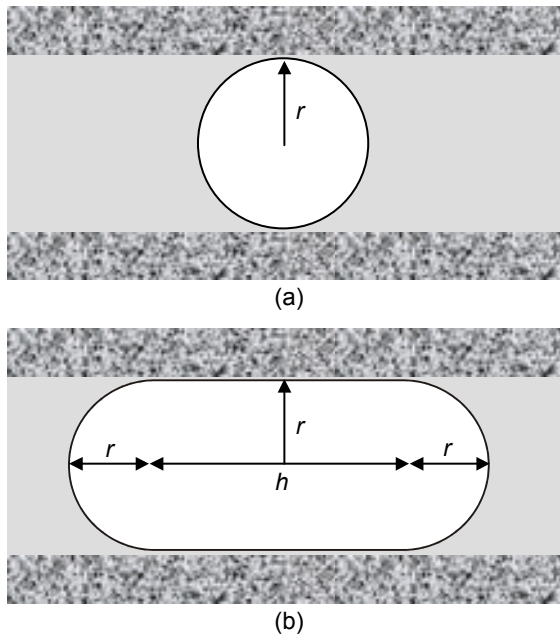


Abb.4: Schematische Zeichnung einer zylinderförmigen Pore nach Steiger [28]

Porenlösung befindet. Sperling und Cooke [13] haben bisher als einzige versucht, den Einfluss der Kristallisation und der Hydratation im Experiment getrennt zu erfassen. Rodriguez-Navarro und Doehne [19] haben bei ihren Experimenten die Hydratation durch definierte Versuchsbedingungen ausgeschlossen und erhielten trotzdem sehr große Schäden an den Prüfkörpern. In der vorliegenden Arbeit sollten die Kristallisationsprozesse im Porenraum ebenfalls durch definierte Versuchsbedingungen wie konstanter Temperatur und konstanter Luftfeuchtigkeit gesondert betrachtet werden. Nach Rodriguez-Navarro und Doehne [19] kann so die Hydratation von Natriumsulfat gezielt ausgeschlossen werden. Steiger [24] zeigt mit Berechnungen der Kristallisationsdrücke von NaCl, Mirabilit und Thenardit, dass die zu erwartenden Drücke von Mirabilit und Thenardit deutlich kleiner sind als die von einem Salz ohne Hydratbildung und mit nur geringer Neigung zur Bildung von übersättigten Lösungen, z.B. NaCl. Nach Steiger [24] gilt dieses Ergebnis nur bei der Betrachtung von übersättigten Lösungen der Salze. Als Ursache für auftretende Schädigungen am Probenmaterial kommt dann nur die Kristallisation aus übersättigten Lösungen als Ursache für Schädigungen am Gestein in Frage. Weiterhin sind hydratisierte Salze unter großem Druck nicht dauerhaft stabil und stabilisieren sich langsam durch Wasserabgabe. Wächst der hydratisierte Mirabilitkristall zum Beispiel gegen eine Porenwand und steht daher unter großem äußeren Druck, dann wird langsam eine teilweise Entwässerung der Oberflächen erfolgen. Steiger [24] zeigt, dass die Entlastung primär als Folge des Erreichens des maximalen Kristallisationsdruckes entsteht. Ein unter Druck stehender Mirabilitkristall gibt bei Erreichen dieser Grenze daher das Wasser wieder ab und

reduziert so sein Volumen, wodurch sich der Druck auf die Porenwand reduziert, da an den Grenzflächen zwischen Kristall und Porenwand eine Entlastung eintritt. Ein weiteres Kristallwachstum hätte aber gleichzeitig eine vermehrte Entwässerung und damit einen gleichzeitigen Abbau des Druckes zur Folge. Langfristig gesehen kann der Kristall keinen höheren Druck aufbauen als eben den Druck, bei dem er im Gleichgewicht mit Thenardit steht. Bei der Lagerung von Mirabilit an trockener Luft erfolgt ebenfalls eine sehr langsame Entwässerung, welche zum Abbau von Druck führt.

2.5 Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Natriumsulfat kommt bei Raumtemperatur in zwei Phasen vor, als wasserfreies Natriumsulfat (Thenardit) und als Natriumsulfat-Dekahydrat (Mirabilit). Die Stabilitätsbereiche der beiden Phasen sind aus dem in Abb. 5 dargestellten Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ersichtlich. Die Phasenumwandlung von Thenardit zur Lösung (Deliquescenz) erfolgt ab einer Temperatur von $32.4\text{ }^\circ\text{C}$ direkt. Unterhalb dieser Temperatur können in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit entweder Thenardit oder Mirabilit stabil sein. Bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten ist Thenardit stabil. Wird bei konstanter Temperatur die Luftfeuchtigkeit erhöht, so erfolgt zunächst die Hydratation zu Mirabilit. Diese Hydratation ist verbunden mit einer Volumenzunahme von etwa 300%. Bei weiterer Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit erfolgt schließlich die Deliquescenz von Mirabilit und die Bildung einer Natriumsulfatlösung. Der zu hydratisierende Kristall holt sich die notwendigen Wassermoleküle aus der ihn umgebenden feuchten Luft. Dafür ist aber ein relativ eng begrenzter Luftfeuchtigkeitsbereich notwendig. Unterhalb dieses Feuchtigkeitsbereiches erfolgt die erneute Entwässerung des Kristalls und oberhalb dieses Feuchtigkeitsbereiches verläuft die Deliquescenz zur Salzlösung.

Alle Phasenumwandlungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ hängen weiterhin stark von der Temperatur ab. Ursache hierfür ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Mirabilitlöslichkeit, die in Abb. 6 dargestellt ist. Auf Grund der starken Abnahme der Löslichkeit von Mirabilit mit sinkender Temperatur führt die Abkühlung einer konzentrierten Lösung sehr schnell zu großer Übersättigung. Daher ist die Kenntnis der Löslichkeit von Mirabilit bei entsprechenden Temperaturen eine wichtige Voraussetzung für die Einschätzung der Schadensprozesse. Natriumsulfat bietet sich für experimentelle Untersuchungen an, da es hier möglich ist, gezielt übersättigte Lösungen im Probenmaterial zu erzeugen. Wie bereits beschrieben, kann die Schädigung des Porenraumes und damit des Gesteines prinzipiell auf zwei Arten geschehen, durch Kristallisation oder durch Hydratation. Als erste Möglichkeit soll nachfolgend die Kristallisation aus übersättigter Lösung beschrieben werden. Beim Natriumsulfat können in Abhängigkeit von den

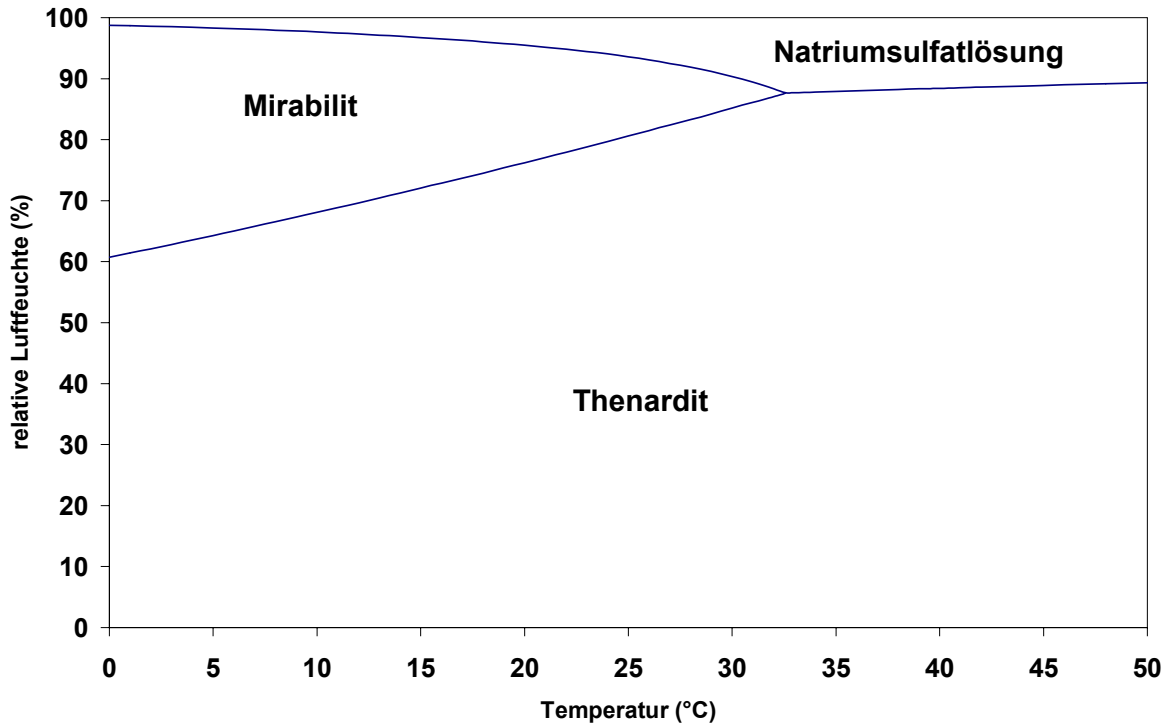


Abb. 5: Phasendiagramm für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ nach Steiger und Dannecker [32].

Umgebungsbedingungen sowohl Hydratation oder auch Kristallisation im Porenraum ablaufen. Geht man von einer Festphasenreaktion bei der Hydratation aus, so erfolgt keine Kristallisation. Zeunert [33] hat für Na_2SO_4 -Kristalle gezeigt, dass aber nicht notwendigerweise auch eine Hydratation stattfindet, wenn der relevante Luftfeuchtebereich erreicht wird. Charola und Weber [15] sowie Doehne [17] haben gezeigt, dass die Hydratation oft nicht vollständig abläuft, wenn die notwendige Luftfeuchte erreicht wurde. Bei solchen Bedingungen, welche eigentlich eine Hydratation auslösen müssten, konnten auch von Asmussen [34] keine Hydratation bzw. keine Dehnungseffekte festgestellt werden. Hierfür wurde die kinetische Hemmung der Hydratation durch Ausbildung einer Passivierungsschicht aus Mirabilit verantwortlich gemacht [34]. Linnow und Steiger [35] haben in deren Arbeit unter anderem auch den Einfluss der Kristallgröße auf die Deliqueszenz von Thenardit und Mirabilit untersucht. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Größe der Salzpartikel für die Hydratation eine wichtige Rolle spielt. Sehr kleine Partikel (im Bereich von 1 – 2 μm) lassen sich leicht hydratisieren, während deutlich größere Partikel bei der Hydratation die bereits beschriebene kinetische Hemmung aufweisen. Sperling und Cooke [13] zeigen den Vergleich der Ausmaße zwischen der Schädigung durch Kristallisation und der Schädigung durch Hydratation/Kristallisation. Da in ihren Experimenten die Schädigungen durch reine Lösungskristallisation immer größer waren als die Schädigungen durch Hydratation/Kristallisation, kommen Sperling und Cooke [13] zu dem Schluss, dass die Hydratation als

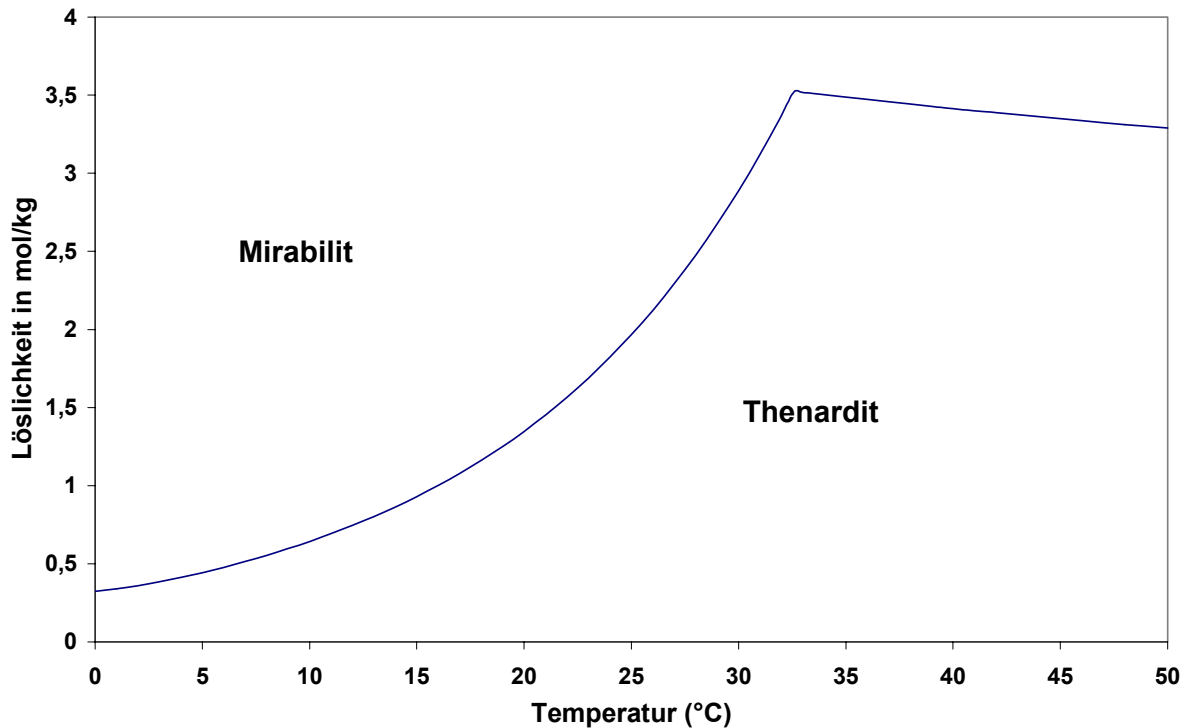


Abb. 6: Löslichkeiten von Mirabilit und Thenardit nach Steiger und Dannecker [32].

Mechanismus bei der Gesteinsschädigung weniger effektiv ist als die Kristallisation. Als Ursache hierfür wurde eine Hemmung der Reaktion durch Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Kristalloberfläche vermutet, durch die das Eindringen von Wasserdampf behindert wird. Erst die Zugabe von flüssigem Wasser zu den Prüfkörpern ergab ein rasches Wachstum von Mirabilitkristallen. Doehne [17] hat durch mikroskopische Untersuchungen mittels ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) gezeigt, dass selbst nach einer erfolgreichen Hydratation nur sehr kleine Mirabilitkristalle im Porenraum vorlagen, welche nicht mehr ausreichend Kontakt zu den Porenwänden hatten, um einen Schaden zu verursachen. Doehne [17] beobachtete unter dem Mikroskop den Zyklus der Dehydratation eines großen Mirabilitkristalls zu einem porösen Aggregat aus Thenarditkristallen. Hierbei konnten keine Kontakte zwischen Porenwand und Kristallen beobachtet werden. Bei der anschließenden Hydratation erfolgte zwar für jeden einzelnen Kristall die Volumenvergrößerung, jedoch vergrößerte sich das Gesamtvolumen nicht. Daher ist zu klären, ob eine vollständige Hydratation wirklich in der Lage ist große Schäden auszulösen.

2.6 Salzsprengtests

Goudie und Viles [2] haben aufgrund einer umfangreichen Literaturstudie eine Rangliste der Salze aufgestellt, welche sich in Laborexperimenten als besonders schädlich erwiesen

haben. Das Natriumsulfat steht an erster Stelle in dieser Liste. Aufgrund des hohen Schädigungspotentials wird Natriumsulfat auch in vielen Standardtestverfahren (z.B. nach DIN 52111 [3] oder ASTM C88-05 [4]) zur Prüfung der Verwitterungsresistenz von Gesteinen eingesetzt. Dazu werden die getrockneten zu prüfenden Gesteinswürfel mit einer 10%igen Natriumsulfatlösung getränkt und anschließend bei 105°C getrocknet. Dabei wird Mirabilit im Porenraum zu Thenardit dehydratisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte eine weitere Tränkung mit einer 10%igen Natriumsulfatlösung. Dabei erfolgt sowohl die Hydratation des Thenardits als auch eine weitere Salzanreicherung. Wie bereits beschrieben, ist diese Reaktion verbunden mit einer Volumenvergrößerung von ca. 300%. Jedoch spielt die Hydratation hier keine Rolle, denn genau genommen erfolgt hier eine Kristallisation aus einer übersättigten Lösung. Bei der Auflösung von Thenardit entsteht eine in Bezug auf Mirabilit stark übersättigte Lösung (vgl. Abb. 6), so dass es zur Kristallisation des Dekahydrats kommt. Dieses Procedere wird wiederholt und nach wenigen Tränkungs- und Trocknungszyklen ist der verfügbare Porenraum weitgehend mit Salz gefüllt. Bei jedem Zyklus wird der im Porenraum befindliche Thenardit gelöst und Mirabilit kristallisiert aus einer stark übersättigten Lösung. Aufgrund der hohen Übersättigung können wachsende Mirabilitkristalle einen großen Druck auf die Porenwand ausüben, so dass es innerhalb weniger Zyklen zu einer Schädigung der Gesteinsprüfkörper kommt.

Geht man davon aus, dass die eben geschilderten Kristallisationsprozesse in vielen Poren gleichzeitig ablaufen, so ist zu verstehen, wie eine Gefügebelastung im Gestein zustande kommt. Diese Spannungszustände im Gefüge sind verantwortlich für die Dehnungen von Naturwerksteinen. Messungen von Alfes [36] haben ergeben, dass die Festigkeit von Naturwerksteinen bei Zugbelastung deutlich geringer ist als Druckbelastung. Die beim Kristallwachstum im Porenraum entstehende Belastung gleicht einer Zugbeanspruchung des Gesteins, als deren Folge sich im Gefüge Mikrorisse bilden, die zu einem Verlust der Gesamtstabilität führen, da sich die Anzahl der Kornkontakte verringert.

Die Festigkeit von Naturwerksteinen ist nach Grimm [37] abhängig von der Korngröße, der Korngrößenverteilung und der Form der Körner. Die Anzahl und Art der Kontakte zwischen den Körnern macht dabei die eigentliche Festigkeit aus. Fest gefügte regellose Körner und innig verwachsene Mineralverbände sind in der Regel widerstandsfähiger gegenüber Belastungen. Sichtbare Strukturen, wie Schichtungen, wirken entfestigend auf das Gefüge. Als wichtige Größen speziell im Zusammenhang mit den durchgeführten Dehnungsmessungen sind der E-Modul und die Zugfestigkeit zu nennen. Sie dienen als objektive Messgrößen für die Festigkeit des Gesteins. Bei der Betrachtung der Festigkeit von Gesteinen ist allerdings noch zu beachten, dass diese Eigenschaften sehr stark materialabhängig sind. Ein von innen auf den Porenraum ausgeübter Druck kann die eine

Gesteinsart bereits stark schädigen, während eine andere noch keine sichtbaren Schäden zeigt. Messungen der Zugfestigkeit lassen solche Schwachstellen erkennen.

Weiterhin ist zu beachten, dass Naturwerksteine, welche Tonminerale enthalten, bereits bei der Lagerung in Wasser geringe Dehnungseffekte zeigen. Die Lage der Tonminerale im Gestein und ihr Verhalten wird von Sneath [38] auch als Kartenhausstruktur bezeichnet. Als reversibler Spannungszustand kann die Aufnahme von Wasser in die Kartenhausstruktur von Sandsteinen bezeichnet werden. Hier werden Wassermoleküle zwischen die Tonminerale eingelagert und verursachen so ein Aufquellen des Gesteines. Das Aufquellen ist mit einer Umlagerung der Tonminerale verbunden. Der Grad der Quellung wird durch den Gehalt an Salzen im Gestein bzw. im Tonmineral beeinflusst. So dehnt der Sander Schilfsandstein in destilliertem Wasser stärker, als wenn er mit gesättigter Natriumchloridlösung behandelt wird [38]. Entfernt man das Wasser wieder aus dem bruchfrischen Gestein, so schrumpft es auf seine ursprüngliche Größe und die Tonminerale gehen in ihre alte Anordnung zurück. Dieses Verhalten ist mit einer Feder zu vergleichen, welche gedehnt wird und sich wieder zusammenzieht. Jedoch wird von Hilbert und Wendler [39] die Frage aufgeworfen, ob ein häufiger Wechsel der Umgebungsfeuchtigkeit doch langfristige Gefügeschäden an Bauwerken durch die Dehnungs–Schrumpfungs-Prozesse hervorrufen kann.

3. Methoden der Dehnungsmessung

Da Kristallisationsprozesse innerhalb des Porenraumes nicht von außen sichtbar sind, musste eine indirekte Methode verwendet werden, um kleine Verformungen von Prüfkörpern als Folge des Kristallwachstums im Porenraum zu detektieren. Die Messung der Dehnung bzw. der Schrumpfung eines Gesteinsprüfkörpers kann als Indiz für eine mechanische Beanspruchung durch Kristallisation bzw. eine Entspannung durch Auflösung von Kristallen angesehen werden. Viele Autoren, z.B. Wendler und Rückert-Thümling [20], Alfes [36], Ruedrich und Kirchner [40], Correns und Steinborn [5], Kirchner und Worch [41] setzten zur Auswertung von Experimenten Aufnehmer zum Erkennen von Längenänderungen ein. Correns und Steinborn [5] verfügten bei Ihren Experimenten noch nicht über moderne Dehnungsaufnehmer und verwendeten den in Kap. 2.3 beschriebenen Aufbau. Bei diesem rein mechanischen System wurde die Dehnung über ein Hebelgestell verstärkt und so sichtbar gemacht. Wendler und Rückert-Thümling [20] benutzten kapazitive Dehnungsaufnehmer, wie sie in Kap. 3.1 beschrieben werden, zur Messung von Verformungseffekten. Alfes [36] führte die Beobachtung seiner Zug-Dehnungs-Experimente Messungen mit Hilfe von Dehnungsmessstreifen durch. Das Prinzip dieser Dehnungsaufnehmer wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Kirchner und Worch [41] verwendeten ein Dilatometer, bei dem die Dehnung der Probe auf einen Quarzglasstab mit daran befestigtem Eisenkern übertragen wird. Die Erfassung der Dehnung erfolgt dann induktiv.

3.1 Kapazitive Dehnungsaufnehmer

Die in dieser Arbeit zur Dehnungsmessung verwendeten Messuhren des Typs 1083 und 1085 wurden von der Firma Mahr (Esslingen) bezogen. Mit diesen Messuhren werden die Bewegungen im Gestein erfasst und die Längenänderungen der Probenkörper über einen beweglichen Stempel kapazitiv auf die Elektronik in der Uhr übertragen. Je nach dem Typ der Messuhr sind Abfragen von vier (bei 1083) bis zu acht Uhren (bei 1085) gleichzeitig möglich. Sie können von einem Rechner über ein Interface abgefragt oder über das Display direkt abgelesen werden. Die Abfrage erfolgt durch eine ebenfalls von Mahr gelieferte Software. Die von den Messuhren ermittelten Daten werden vom Rechner ausgelesen und konvertiert. Die Auswertung erfolgt dann graphisch. Abb. 7 zeigt eine Messuhr des verwendeten Typs. In dieser Arbeit wurden Experimente in einer Probenkammer (vgl. Kap. 5.2) mit bis zu vier Messuhren gleichzeitig durchgeführt. Damit konnten eventuell erforderliche Wartungsarbeiten in der Probenkammer ohne Berührung der Probenkörper, also ohne Verfälschung der Ergebnisse, durchgeführt werden.

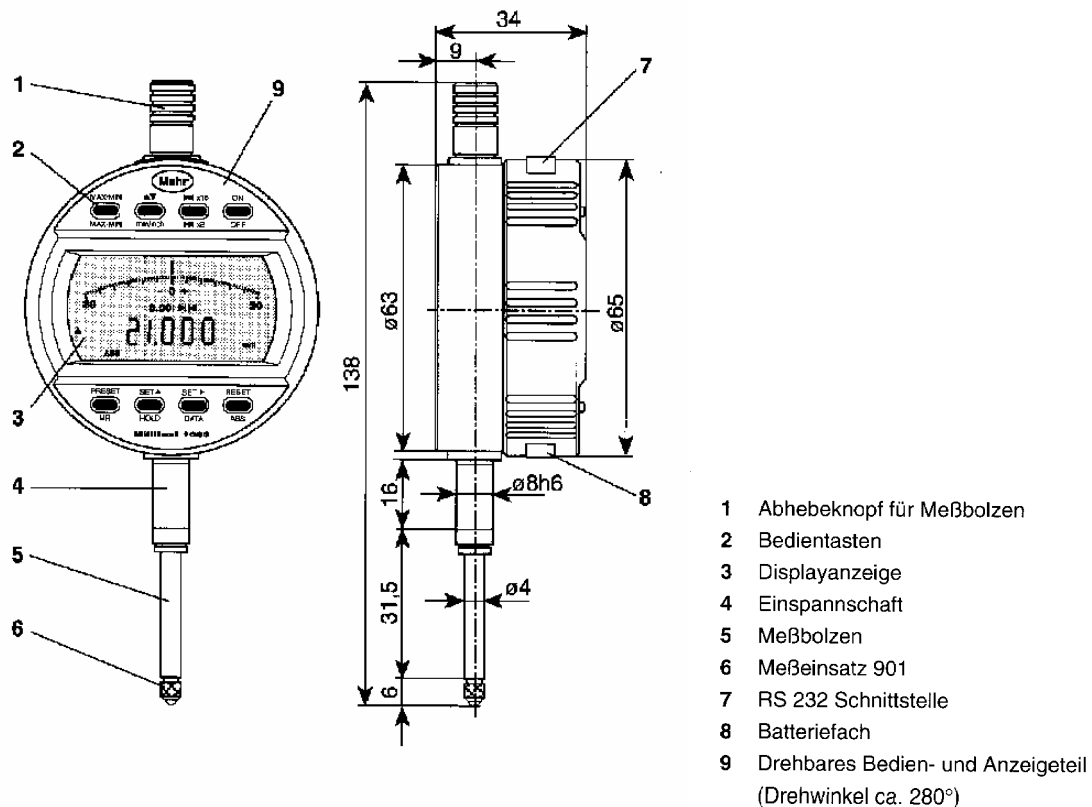


Abb.7 : Messuhr der Firma Mahr

Der Zeitpunkt zwischen den Abfragen ist durch die Software frei wählbar und wurde je nach Fragestellung auf ein Intervall von 1 Messwert / Minute oder 1 Messwert / 5 Minuten gesetzt. Messintervalle von einer Minute haben sich bewährt, da die relevanten Änderungen in der Längenausdehnung oft innerhalb weniger Minuten ablaufen. So konnten auch schnelle Längenänderungen der Gesteinsprüfkörper noch exakt erfasst werden. Lediglich für die Beantwortung einiger besonderer Fragestellungen und für die Durchführung von Langzeitmessungen wurde die Messrate auf einen Messwert / 5 Minuten heraufgesetzt. Bei einem Intervall von 1 Messwert / Minute werden dabei die Datenmengen sehr groß und sind schwer zu verarbeiten. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 8 dargestellt.

Bei der Verwendung von Dehnungsmessuhren sind Nachmessungen oder weiterführende Messungen nicht möglich, wenn die Probenkörper einmal entnommen worden sind, da der genaue Messpunkt nicht wieder exakt einstellbar ist. Auch ist diese Messmethode empfindlicher gegen Erschütterungen von außen als zum Beispiel bei Versuchsaufbauten mit Dehnungsmessstreifen. Schließlich ist für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen noch eine weitere Fehlerquelle zu beachten.

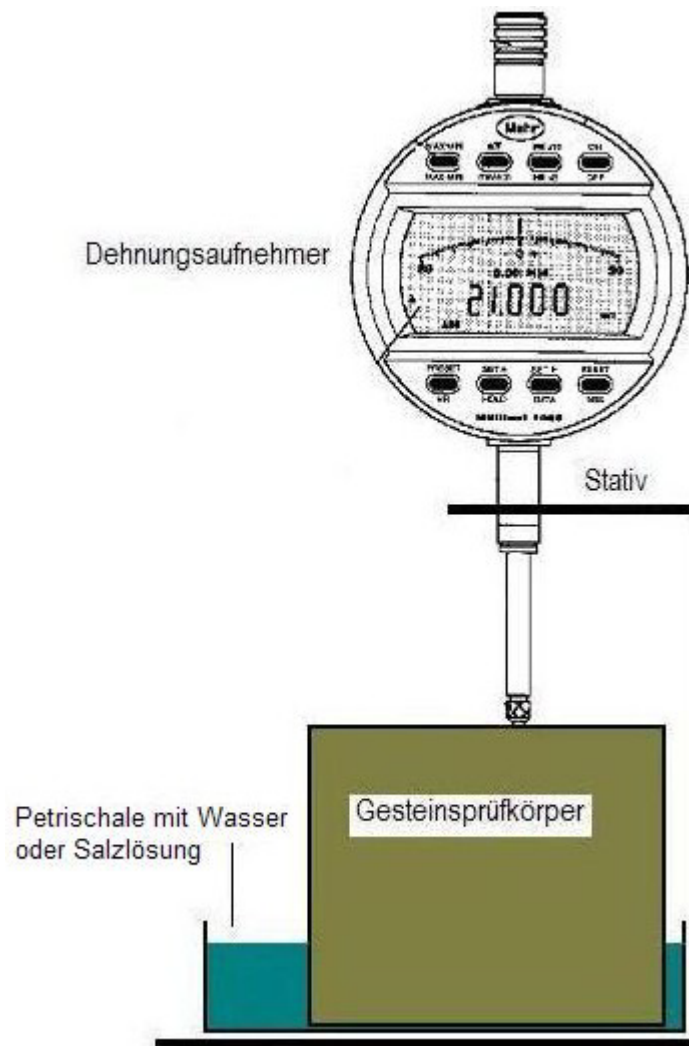


Abb. 8: Skizze des Versuchsaufbaus für die Dehnungsmessungen

So kann es bei den Messungen mit Salzen zur Kristallisation zwischen dem Stempel der Messuhr und der Oberfläche des Prüfkörpers kommen. Damit würde der Kristall den Stempel bewegen und das Wachstum an der Oberfläche würde eine Dehnung des Prüfkörpers vortäuschen. Die grauen Bereiche in der in Abb. 9 dargestellten Skizze deuten mögliche Kristallisationen außerhalb des Prüfkörpers an und zeigen, dass solche Fehler zu Dehnungen führen, die nicht im Prüfkörper stattfinden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde jeweils zu Beginn ein definiertes Volumen an Wasser oder Salzlösung zu jedem Prüfkörper gegeben (vgl. Abb. 8). Dieses Lösungs- bzw. Wasservolumen war jedoch so gering bemessen, dass es im Experiment die Gesteinsoberseite mit dem Stempel der Dehnungsmessuhr nicht erreichen konnte. Daher können Ausblühungen in der Nähe des Stempels weitgehend ausgeschlossen werden. Bei den ersten durchgeführten Experimenten erfolgte zudem zur Überprüfung an jedem fünften Messtag die Wassergabe nicht in die Petrischale, sondern auf die Gesteinsoberseite, so dass eventuell vorhandene oberflächliche Ausblühungen aufgelöst worden wären, was sich

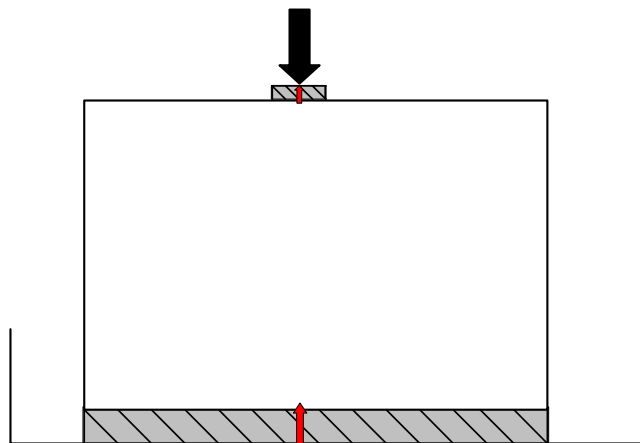


Abb. 9: Fehlerquellen durch Kristallisation außerhalb der Prüfkörper

in einer abrupten Längenabnahme geäußert hätte. Vergleiche der Messwerte vor und nach der Wassergabe von oben haben jedoch keinerlei Längenänderung ergeben. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden in einem Experiment gezielt Ausblühungen erzeugt und dann die Effekte von Ausblühungen als Fehlerquelle auf die Messwerte untersucht. Dazu wurde der Prüfkörper mit sehr viel Salzlösung und Wasser getränkt und so deutliche Ausblühungen um den Stempel herum gezielt herbeigeführt. Die Ausblühungen führten in diesem Fall tatsächlich zwischen Gesteinsoberfläche und Messuhrstempel zu starken Dehnungen, welche jedoch bei den Gaben von Wasser oder Salzlösung direkt nach der Gabe wieder verschwanden. Im Laufe des Experiments brach bei der täglichen Wassergabe das oberste Fünftel des Prüfkörpers ab und der Stempel hing frei in der Luft. Jedoch war der Prüfkörper zu diesem Zeitpunkt bereits sehr stark geschädigt und Transportvorgänge nach oben waren bereits durch die Schädigung im Gestein unterbunden. Deshalb kann für die Experimente, welche unter den oben erwähnten, kontrollierten Bedingungen durchgeführt wurden, eine Kristallisation zwischen Stempel und Gesteinsoberfläche als Fehlerquelle vernachlässigt werden.

Analoge Kristallisationsprozesse können sich auch auf der Unterseite zwischen Prüfkörper und Petrischale ergeben. Auch diese Fehlerquelle ist zu Beginn der Experimente untersucht worden. Wird dem Prüfkörper zu Beginn der Messungen eine Salzlösung zugeführt, so kann es zur Kristallisation zwischen Prüfkörper und Petrischale kommen. Diese Dehnung wird jedoch spätestens am nächsten Tag durch die Zugabe von reinem Wasser beseitigt. Es besteht zwar die Möglichkeit, dass es durch eine lokale Übersättigung zu einer kurzfristigen Kristallisation kommen kann, jedoch ist der Wasserstrom in das Gestein und das Wasservolumen groß genug, um den Kristall zu lösen und eine Übersättigung schnell

abzubauen. Der eventuell vorhandene Kristall würde sich im Wasser lösen und die aufgezeichnete Dehnung müsste innerhalb kurzer Zeit zusammenbrechen. Ein entsprechendes Verhalten konnte bei den Experimenten allerdings nicht beobachtet werden. Weiterhin würde eine Kristallisation zwischen dem Prüfkörper und der Unterlage nur die Messwerte des ersten Tages verfälschen, da ab dem zweiten Tag nur noch reines Wasser zugegeben wurde. Es gäbe dann keine ausreichende Salzmenge mehr an der Unterseite, um relevante Dehnungen zu erzeugen. Daher können Kristallisationen als Fehler sowohl zwischen der Unterlage und dem Prüfkörper als auch zwischen Prüfkörperoberseite und Stempel ausgeschlossen werden.

3.2 Dehnungsmessstreifen

Geschichte, Funktionsweise und Handhabung von Dehnungsmessstreifen werden ausführlich bei Hoffmann [42] beschrieben. Die ersten Dehnungsmessstreifen (DMS) bestanden aus einem Stahldraht, welcher in Windungen auf ein Kunststoffplättchen geklebt war. Durch Zug- oder Stauchungsbelastungen verformt sich der Draht in seinem Querschnitt und somit ändert sich auch sein spezifischer Widerstand. Die Auswertung einer Messung mit DMS basiert nun auf einer genauen Widerstandsmessung nach dem Prinzip der Wheatstone-Brückenschaltung (vgl. Abb. 10). Dabei wird zur Messung eine Schaltung mit vier Widerständen verwendet. Zwei der Widerstände haben einen bekannten, festen Widerstand, der dritte ist regelbar und als vierter und letzter Widerstand wird der DMS eingesetzt. Der regelbare Widerstand wird von einer hochpräzisen Schaltung so geregelt, dass kein Strom in der Brückenschaltung fließt. Je nachdem, mit welcher Intention gemessen werden soll, stehen dem Anwender der DMS mehrere Optionen zur Verfügung. Es können bis zu vier DMS (Vollbrücke) zur dreidimensionalen Dehnungsmessung verwendet werden. In dieser Arbeit wurden immer jeweils zwei DMS (Halbbrücke) zur Dehnungsmessung verwendet.

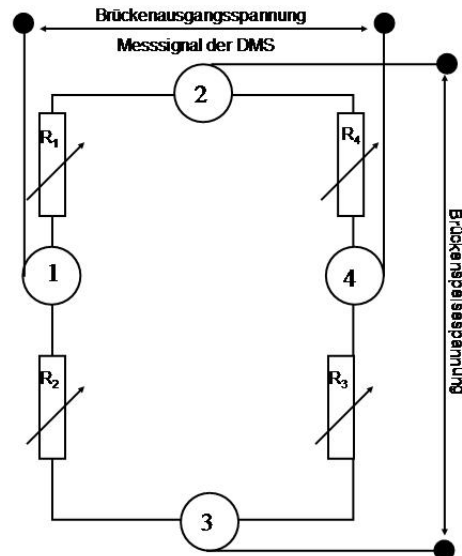


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Wheatstone-Brückenschaltung

Die ersten Messungen mit DMS konnten nur eindimensional, also in Längsrichtung durchgeführt werden. Eine Ausdehnung quer zur Messrichtung änderte zwar ebenfalls den spezifischen Widerstand des Drahtes, jedoch in den Windungen und nicht in der Länge. Diese Dehnungen wurden fälschlicherweise als Längsdehnung und nicht aber als Querdehnung interpretiert. Daher waren die ersten Messungen mit DMS sehr fehlerhaft und auch die enge Form der Drahtwindungen brachte keine Verbesserung des Messverhaltens. Im Laufe der Zeit wurde deshalb versucht, das Problem der Querdehnung zu entschärfen. Die Abb. 11 zeigt verschiedene Formen im Verlauf der Entwicklung der DMS.

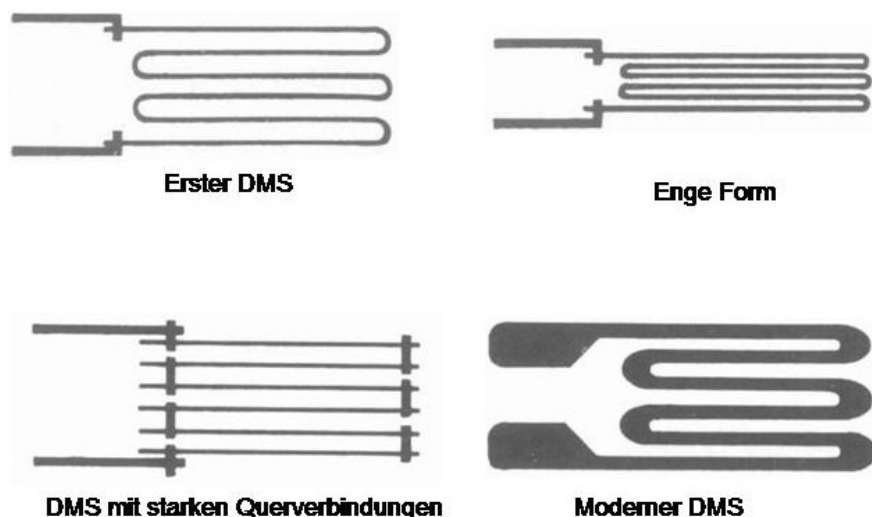


Abb. 11: Verschiedene Bauformen von Dehnungsmessstreifen

Durch die Verwendung besonders dicker Verbindungen zwischen den Drähten ist es gelungen, eine Änderung des spezifischen Widerstandes durch eine Querdehnung zu

umgehen, aber erst die Ätztechnik führte zu den heutigen DMS. Es konnte eine sehr dünne, empfindliche Längsdehnung mit einer dicken, unempfindlichen Querdehnung kombiniert und somit eine wichtige Fehlerquelle bei Dehnungsmessungen ausgeschlossen werden. In Abb. 12 ist ein DMS der Firma HBM (Darmstadt) vom Typ 120LY41 gezeigt, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde.

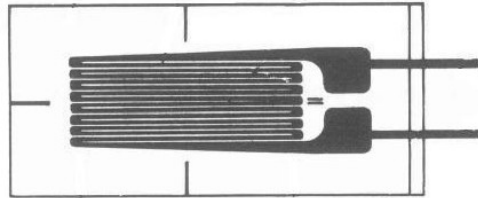


Abb. 12: Dehnungsmessstreifen der Firma HBM (Typ 120LY41)

Das Aufkleben der DMS auf die Gesteinsoberfläche erfolgte mit dem Zweikomponentenkleber C-60 der Firma HBM (Darmstadt) auf die entfettete Oberfläche. Fehlerhafte Verklebungen schleppen sich durch die gesamten Messungen und verfälschen diese, da nicht die tatsächliche Dehnung gemessen wird, sondern nur ein Bruchteil davon. Ein zu weicher Kleber dehnt sich nur selbst und überträgt die Dehnung nicht auf den Messstreifen. Es wird keine oder eine zu geringe Dehnung erhalten. Daher sollte der Kleber hart genug sein, damit die Dehnung auch auf den DMS übertragen wird. Ein zu harter Kleber wird die Bewegungen des Prüfkörpers nicht mitmachen und möglicherweise sogar reißen. Die Längenänderung des Prüfkörpers wird jedoch nicht auf den DMS übertragen. Der Kleber der Firma HBM wurde für diesen Zweck entwickelt und besitzt die erforderlichen mechanischen Eigenschaften. Der Kleber ist starr genug, um die Dehnung auf den DMS zu übertragen, aber so elastisch, dass er nicht im untersuchten Temperaturbereich reißt. In den folgenden beiden Abbildungen wird die Dehnung des aufgeklebten DMS skizziert. Abb. 13 zeigt den Vorgang der Verklebung mit einem ungeeigneten Klebemittel vor der Dehnung (links) und nach der Dehnung (rechts). Der Kleber dehnt sich nur an der Klebefläche auf dem Probenkörper. Da er elastisch ist, wird die Dehnung nicht an den DMS weitergegeben. Daher ist keine Dehnung messbar und das Ergebnis wird verfälscht.

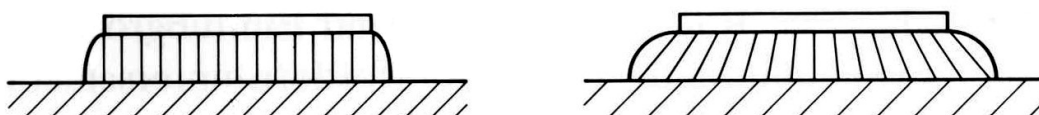


Abb. 13: Fehler durch Verklebung von DMS mit einem zu weichen Kleber

Die Abb. 14 zeigt eine Verklebung mit einem geeigneten Kleber. Gezeigt ist der Zustand vor der Dehnung (links) und nach der Dehnung (rechts). Hier überträgt der Kleber die Dehnung auf den DMS, eine fehlerfreie Messung kann somit durchgeführt werden. Eine weitere Fehlerquelle ist die Dicke des Klebefilms; je dicker dieser Film ist, desto schlechter werden die Verformungen der Prüfkörperoberfläche auch an den DMS weitergegeben. Daher ist auf einen möglichst dünnen Klebefilm zu achten. Die Verklebung des DMS mit dem zu prüfenden Material ist für die Qualität der Messergebnisse sehr wichtig. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Prüfkörpern aus Gestein oder Glasfilterplatten war die Oberfläche immer genügend porös, um eine ausreichende Verklebung sicher zu stellen. Glatte Oberflächen wie z.B. bei Stahl hätten eine Vorbehandlung wie das Aufrauen der Oberfläche erfordert, damit die Verklebung eine ausreichende Festigkeit für fehlerfreie Messungen erreicht. Die Empfindlichkeit der DMS gegenüber Erschütterungen ist sehr gering, da die Befestigung zum Prüfkörper durch eine feste Verklebung erfolgt. Die DMS weisen einen Fehler durch Temperaturänderungen auf, jedoch wird dieser Fehler vom Hersteller für jede Charge auf dem Datenblatt angegeben.

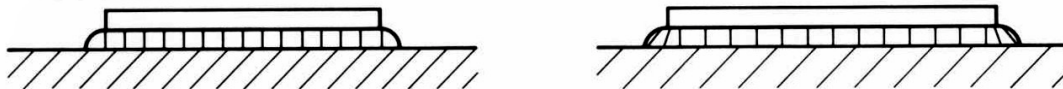


Abb. 14: Verklebung von DMS mit einem geeigneten Kleber

Der Fehler wird durch die thermische Ausdehnung des DMS Materials verursacht (der spezifische Widerstand ändert sich damit) und kann bei höheren Temperaturen signifikant werden, bei Raumtemperatur ist dieser Fehler zu vernachlässigen. Die Temperaturabhängigkeit ist in Vorversuchen überprüft worden. Bei isothermen Messungen konnte kein messbarer Temperatureinfluss für die DMS gefunden werden. Der Temperatureinfluss trat erst bei Änderung der Temperatur auf. Eventuelle Längenänderungen bei isothermen Experimenten stammen von den Prüfkörpern, nicht aber von den DMS. Da bei den Experimenten in dieser Arbeit isotherm gemessen wurde, ist diese Fehlerquelle zu vernachlässigen. Es ist jedoch noch zu beachten, dass bei der Kristallisation von Salzen und bei der Verdunstung von Wasser sich kurzfristig Änderungen der Temperatur ergeben können, auch wenn die Lufttemperatur geregelt ist. Diese Effekte sind aber nur sehr kurzzeitig und fallen bei langen Messungen daher nicht ins Gewicht. Die DMS haben noch den Vorteil, dass Fehler durch Kristallisation von Salzen nicht betrachtet werden müssen. Der Porenraum unter dem DMS wird durch den Kleber verschlossen. So erfolgen in

diesem Oberflächenbereich keine Transportvorgänge von Salzen und es findet keine Kristallisation unterhalb des DMS statt. Problematisch ist hier die Tatsache, dass durch Aufsaugversuche mit Tinte nachgewiesen werden konnte, dass die Transportvorgänge in Sander Schilfsandstein und Obernkirchner Sandstein überwiegend an der Oberfläche ablaufen (vgl. Diskussion in Kap. 6.4). Daher ist damit zu rechnen, dass eine Dehnung im Zentrum der Gesteinsoberfläche in der Regel nur bedingt oder gar nicht erfasst wird.

Da Messaufnehmer und Probenmaterial fest miteinander verbunden sind, bleiben die Messpunkte immer fixiert und Nachmessungen älterer Probenkörper sind jederzeit möglich. Feuchtigkeit war bei den in dieser Arbeit verwendeten DMS keine nennenswerte Fehlerquelle. Leider erwies sich die Korrosion der Anschlüsse als bedeutendes Problem, welchem aber durch gekapselte DMS oder die Verwendung von Abdecklacken begegnet werden konnte. In gekapselten DMS ist der Dehnungsaufnehmer in einer Schicht aus Silikongummi wasserdicht eingebettet. Diese gekapselten DMS haben sich bei den durchgeführten Messungen sehr gut bewährt, während ebenfalls erprobte Abdecklacke Korrosionsprozesse zwar verlangsamen, aber nicht stoppen konnten.

Die Verbindung zwischen DMS und der Wheatstone-Brückenschaltung erfolgt durch Lötens an ein 5-poliges Kabel. Mit diesem Kabel werden die DMS mit der Speisespannung versorgt. Der spezifische Widerstand der Kabel und deren Länge verändert die Spannung im Kabel. Da die Wheatstone-Brückenschaltung die Änderung des spezifischen Widerstandes im DMS misst, ist es wichtig, dass der Spannungsverlust im Kabel durch den inneren Widerstand der Versorgungskabel bei den Messungen kompensiert wird, um die Messungen korrekt durchzuführen. Das Gerät Spider-8 der Firma HBM enthält nicht nur eine elektronische Wheatstone-Brückenschaltung, sondern kann auch gleichzeitig den spezifischen Widerstand der Versorgungskabel ermitteln und kompensieren. Zur Messung und Kompensation von Spannungsabfällen wird ein 5-poliges Kabel benötigt. So werden Spannungsabfälle im Kabel korrigiert und es können sehr kleine Längenänderungen der DMS, etwa im $\mu\text{m}/\text{m}$ -Bereich, erfasst werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Messanordnung ist in Abb. 15 gezeigt und bestand aus dem Auswerterechner, der auch als Messwertspeicher diente, und dem Messgerät Spider-8, das bis zu acht Dehnungsmessungen (Messkanäle) gleichzeitig abfragen und verwalten kann. Die Frequenz der Abfrage ist mit der benutzerdefinierten Steuersoftware von einem Messwert pro Tag bis hin zu mehreren tausend Werten pro Sekunde programmierbar. Die Änderung des spezifischen Widerstands der DMS wird mittels der Wheatstone-Brücke des Spider-8 ermittelt und nach Kompensation des Spannungsabfalls im Kabel und Verstärkung im Messkanal ausgegeben. Die so aufgenommenen Messwerte wurden graphisch aufbereitet und ausgewertet.

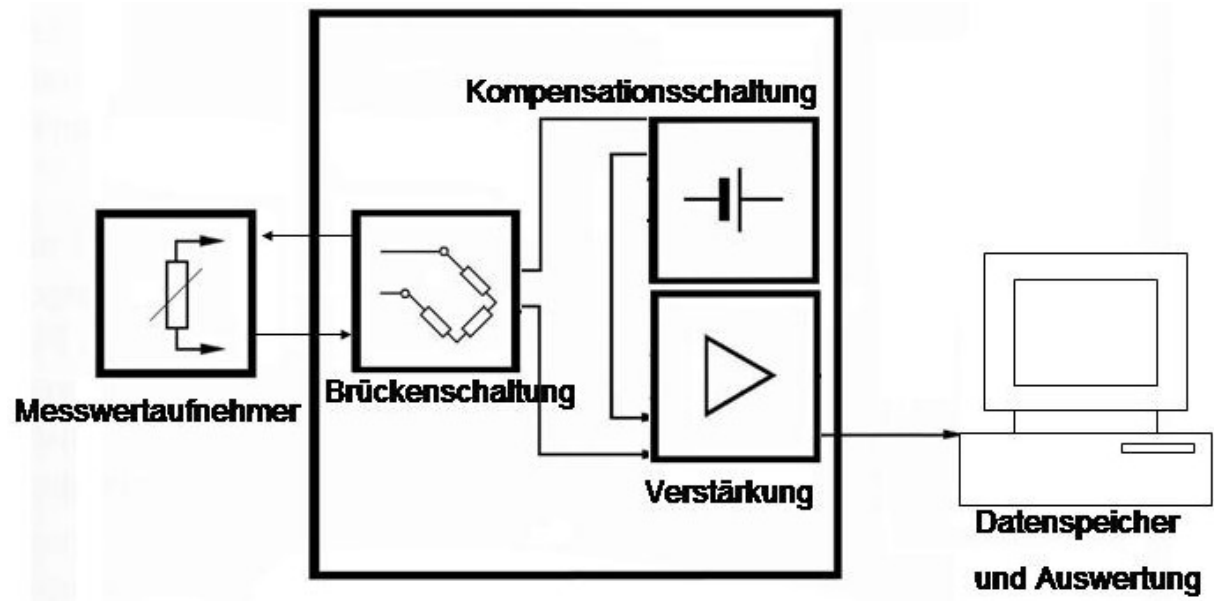


Abb. 15: Schematischer Aufbau der Messanordnung

4. Verwendete analytische Methoden

4.1 Flammen-Atomspektrometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten atomspektrometrischen Methoden sind ausführlich bei Welz und Sperling [43] beschrieben. Sie wurden in dieser Arbeit für die im Rahmen der Versuche zum Kationenaustausch in Gesteinen erforderlichen Messungen verwendet. Die Messung der Konzentrationen an Natrium und Kalium in den wässrigen Eluaten erfolgte mittels Flammen-Atomemissionsspektrometrie (F-AES). Die Konzentrationen an Eisen, Kalium, Magnesium, Calcium und Strontium in den Lösungen wurden mittels Flammenatomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) bestimmt. Standardmäßig wurden alle Proben- und Kalibrierlösungen angesäuert und mit einer Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung versetzt. Zur Messung wurde das Atomspektrometer PE 25 (Perkin Elmer, Überlingen) verwendet. Die Messparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1 : Zusammenstellung der Messparameter bei F-AES bzw. F-AAS

Zu messendes Element:	K	Na	Ca	Fe	Mg	Sr
Methode:	F-AES	F-AES	F-AAS	F-AAS	F-AAS	F-AAS
Wellenlänge [nm]	766.5	589.0	422.7	248.3	285.2	460.7
Spaltöffnung [nm]	0.04	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
Zusammensetzung der jeweiligen Flamme:						
Anteile Luft:	41	51	41	41	41	41
Anteile Acetylen:	45	45	45	45	51	45
niedrigster Standard [mg/L]	0.5	0.5	0.1	1.0	0.1	1.0
höchster Standard [mg/L]	2.0	2.0	0.5	5.0	0.5	5.0

4.2 Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie (IC) ist bei Weiß [44] ausführlich beschrieben, so dass hier lediglich kurz das verwendete chromatographische System vorgestellt werden. Die IC diente in dieser Arbeit zur Messung der Chloridgehalte in wässrigen Gesteinseluaten und damit zur Bestimmung von Tiefenprofilen der mit NaCl-Lösung getränkten Gesteinsproben. Die Messungen wurden an einer IC 2010i der Firma Dionex (USA) durchgeführt. Die Firma Dionex lieferte weiterhin den Leitfähigkeitsdetektor CDM-I, das Suppressorsystem ASRS Ultra sowie die Software. Es wurden die Vorsäule AG-10 und die Trennsäule AS9-SC der Firma Dionex mit einem Säulendurchmesser von 4 mm verwendet. Weiterhin wurden eine Pumpe P1000 (Thermo Separation Products, USA) und ein Autosampler BT 7041 (Biotronik Eppendorf, Hamburg) verwendet. Die Suppression erfolgte elektrochemisch mit einem ASRS-Ultra Suppressor der Firma Dionex in Verbindung mit einem SRS-Steuergerät im

Autosuppressions-Recycle-Mode und der Stromstärke 300 mA. Die Messungen wurden mit einem Fluss von 1.9 mL/min durchgeführt. Der Eluent bestand aus einer entgasten Lösung von 0.75 mmol/L NaHCO₃ und 2 mmol/L Na₂CO₃. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der Software AI-450 Version 3.33 der Firma Dionex.

4.3 Laserablations-ICP-Massenspektrometrie

Eine gute Übersicht über die Laserablation (LA) als Probenzuführung wird in den Arbeiten von Moenke-Blankenburg et al. [45] und Günther [46] gegeben. Weiterhin wird die ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) ausführlich bei Jarvis et al. [47] sowie bei Hattendorf et al. [48] beschrieben. Daher soll hier nur kurz das in dieser Arbeit verwendete LA-ICP-MS-Gerätesystem angeführt werden. Es handelt sich um den Laser Sampler 320 (Perkin Elmer SCIEX) und dem ICP-Massenspektrometer Elan 25 (Perkin Elmer).

Die als Proben eingesetzten Gesteinsplättchen werden in einer Kammer von einem ständigen Argonstrom umspült und zur Probennahme mit dem IR-Laser der Wellenlänge 1064 nm ablatiert. Es wurde mit einer Pulsfolge von 50 ms im Q-switched Modus gemessen. Die Energie der Blitzlichtlampe betrug 60J. Schäfer [49] hat die Art, den Abtrag von Aerosol als Probe und die entstehenden Krater an der Gesteinsoberfläche in Abhängigkeit von der Laserenergie eingehend untersucht. Ein UV-Laser ist in der Lage, bedingt durch seine hohe Energiedichte, die beschossene Probe direkt zu verdampfen. Die Energiedichte des IR-Lasers ist nicht hoch genug, um eine direkte Verdampfung zu erzeugen. Daher erfolgt die Abtragung der Probe nicht direkt, sondern über das Plasma, welches vom Laser an der Probenoberfläche induziert wird.

Die abgetragene Probe liegt nun als partikelförmiges Aerosol vor und kann mit dem Argonstrom transportiert werden. Nach Reinhardt [50] können jedoch zu große Partikel den dauerhaften Betrieb stören, da sie Filter verstopfen und so die Analysenbedingungen verändern können. Die Störung, welche sich am stärksten auf die Analysenbedingungen auswirkt, ist die Veränderung des Trägergasstromes, der gleichzeitig das Probenaerosol enthält. Die Veränderung des Trägergasstromes bedeutet eine ungleiche Zuführung an Probenmaterial. Der Einsatz eines Zyklonabscheiders beseitigt dieses Problem. Der Trägergasstrom transportiert die kleineren Partikel dann weiter zum Argonplasma. Im Plasma, in welchem eine Temperatur bis zu 10.000 K herrscht, erfolgt die Atomisierung und Ionisierung der Proben. Das Plasma wird durch ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt. Die Detektion der Einzelmassen erfolgt durch ein Massenspektrometer. Das Massenspektrometer wurde nicht kalibriert, da hier nur die Änderungen der Gehalte von Interesse waren und keine absoluten Gehalte bestimmt werden sollten. In dieser Arbeit

wurde die LA-ICP-MS zur Bestimmung der Elementverteilungen in Gesteinsproben verwendet. Gemessen wurden die Gehalte von Strontium, Magnesium und Calcium.

5. Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente

5.1.1 Verwendete Natursteinvarietäten

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Naturwerksteine verwendet:

- Sander Schilffsandstein (San)
- Obernkirchner Sandstein (Obk)
- Ebenheider Sandstein (Ebh)
- Rüthener Sandstein (Rüt)

Diese Gesteinsvarietäten sind ausführlich bei Grimm [37] beschrieben. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 2 aufgeführt. Beim Sander Schilffsandstein ist eine Schichtung makroskopisch nicht erkennbar. Das Gestein ist mäßig, teils gut verwitterungsresistent. Typische Schadensbilder sind Absanden, Abbröckeln sowie Schuppen und Rissbildung. Im Salzsprengtest zeigt der Sander Schilffsandstein starken Zerfall. Der Obernkirchner Sandstein ist ungeschichtet und homogen. Seine Verwitterungsbeständigkeit ist gut bis sehr gut und nur selten abschalend. Der Ebenheider Sandstein ist geschichtet und Mineraleinlagerungen sind erkennbar. Das Gestein ist mäßig, teils gut verwitterungsresistent. Typische Schadensbilder sind Absanden, Abbröckeln sowie Abblättern, besonders parallel zur Schichtung. Beim Rüthener Sandstein ist eine Schichtung im Gestein makroskopisch nicht erkennbar, das Gestein ist jedoch porig. Seine Verwitterungsbeständigkeit ist gut, typische Schadensbilder sind Absanden, dünnschaliges Abschalen sowie Verkrustung.

Tab. 2: Vergleich der Eigenschaften der verwendeten Probengesteine nach Grimm [37]

Gestein	Porenraum ¹	Porosität [%]	Porengröße ² [mm]	Atmosphär. Aufnahme ³	Vakuum. Aufnahme ⁴	Resistenz ⁵
San	14	20.0	0.15	6.5	9.4	mäßig – gut
Obk	16	20.6	0.02–0.05	5.1	9.8	gut – sehr gut
Ebh	22	21.1	0.15	5.7	10.0	mäßig – gut
Rüt	21	24.0	0.2	7.0	11.6	gut

1 Anteil des im Dünnschliff sichtbarer Porenraums [%]

2 Mittlere sichtbare Porengröße [mm]

3 Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck [Gew. %]

4 Wasseraufnahme im Vakuum [Gew. %]

5 Verwitterungsresistenz

Die in Tab. 2 aufgeführte mittlere Porengröße stellt einen Mittelwert dar. Als Vergleichsmaterial wurden zusätzlich poröse runde Glasfilterplatten (Fritten) der Firma Schott verwendet. Der Durchmesser der Filterplatten betrug 5 cm und die Dicke 0.5 cm. Es wurden die beiden folgenden Sorten eingesetzt:

- Porosität P0 mit den Porendurchmessern zwischen 160 bis 250 μm (F0)
- Porosität P4 mit den Porendurchmessern zwischen 10 bis 16 μm (F4)

5.1.2 Die Experimentierkammer zur Durchführung der Dehnungsmessungen

Die Experimentierkammer besteht aus Plexiglas und besitzt die Abmessungen 70 cm x 20 cm x 24.5 cm (Länge x Breite x Höhe), einem Volumen von 34.3 L entspricht. Eine Skizze der Kammer ist in Abb. 16 gezeigt. Die Regelung des trockenen Luftstromes (50 L/min) erfolgte mit einem Massendurchflussregler 5851 und dem Steuergerät 5878 der Firma Brooks Instrument B.V. (Veenedal, Niederlande). Die Luft wurde vor dem Eintritt in die Kammer mit einer Presslufttrocknungsanlage G7DX der Firma Zander (Hamburg) getrocknet und auf Kammertemperatur gewärmt. Somit konnte sichergestellt werden, dass im gesamten Kammerbereich eine konstante relative Luftfeuchtigkeit von nahezu 0% vorlag. Zur Vermeidung von Totvolumina in Ecken wurden außerdem zwei Ventilatoren in der Kammer angebracht, um für zusätzliche Verwirbelung zu sorgen.

Die Abb. 16 zeigt den schematischen Versuchsaufbau der Experimente. Die genaue Positionierung von Gebläsen und Prüfapparaturen wurde durch Vorversuche ermittelt und mit Hilfe eines kapazitiven Feuchtefühlers Typ 0636.9767 der Firma Testotherm (Lenzkirch) kontrolliert. So konnte ausgeschlossen werden, dass die Prüfkörper unterschiedlich starken Anströmverhältnissen unterlagen. Bei einem durchgesetzten Luftvolumen von 50 L/min bei einem Kammervolumen von 34 L, bedeutet das, dass in jeder Minute das Kammervolumen ca. 1.5 Mal ausgetauscht wird. Die in der Abbildung beschriebenen Messuhren wurden in der Kammer an Winkelprofile angeschraubt. Zur Stromversorgung wurde ein selbst entwickeltes Versorgungssystem von Asmussen [34] verwendet, da die vom Hersteller empfohlenen Knopfzellen eine zu geringe Lebensdauer hatten. Der mit dem Knopfzellentausch verbundene Ausbau der Messuhren bedeutete gleichzeitig einen Verlust des Messpunktes und damit nicht aussagekräftige Messwerte. Mit den Knopfzellen hätten Langzeitmessungen daher nicht durchgeführt werden können. Auch war der Aspekt der Abfallvermeidung und die Korrosion der Kontakte bei sehr feuchten Messbedingungen als weiterer Grund für die Entwicklung der Permanentstromversorgung ausschlaggebend.

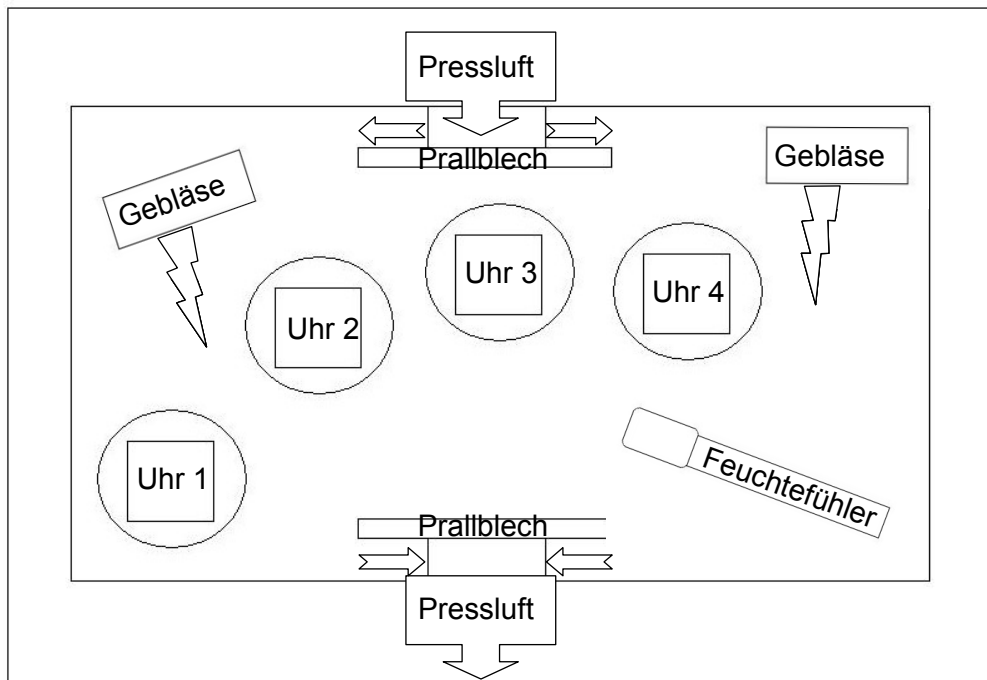


Abb. 16: Skizze der Kammer mit Messuhren, Ventilatoren und Feuchtefühler

Alle Messuhren konnten über ein Interface mit einem Rechner angesteuert werden. Dazu war jede Messuhr mit einem Optokoppler ausgerüstet, der vom Rechner ausgelesen werden konnte. Die Optokoppler, die Stromversorgung für Messuhren und Ventilatoren sowie die Zuleitung zum Feuchtefühler wurden luftdicht durch den Deckel der Kammer geführt. Die Software ermöglichte die parallele Verwendung von bis zu acht Messuhren. Aus Platzgründen in der Kammer konnten allerdings nur vier Messuhren kontinuierlich betrieben werden. Die Messkammer befand sich in einem Klimaschrank KWP-500/40 (Weiss Klimatechnik, Reiskirchen) mit einer eingebauten Temperaturregelung. Die Temperatur konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ geregelt werden. Temperaturkonstanz im Klimaschrank war notwendig, weil die Löslichkeit von Natriumsulfat im Temperaturbereich von $10\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ stark variiert und bei einer schlechten Temperaturregelung mit einer Verfälschung der Messwerte zu rechnen war.

5.2 Probenvorbereitung

Die Probenkörper aus den verschiedenen Naturwerksteinen lagen zu Beginn der Arbeit in Form von Platten mit definierter Schichtungslage vor. Die Dicke der Platten betrug entweder 3 cm oder 5 cm. Die Platten der Dicke 5 cm wurden von der Firma Kalläwe (Hamburg) in

Stäbe mit einer Grundfläche von 5 cm x 5 cm gesägt. Die Abb. 17 zeigt schematisch die Schnittfolge für eine Gesteinsplatte.

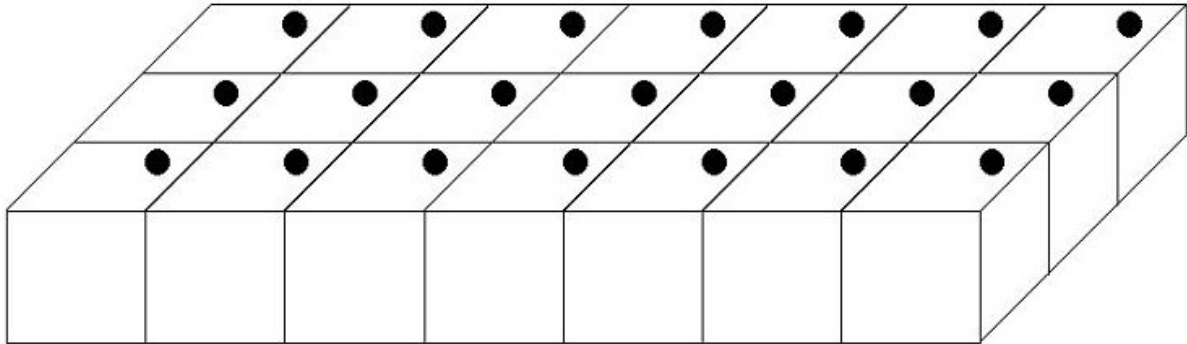


Abb. 17: Skizze der Gesteinsplatte mit Schnittlinien und Kennzeichnung der Lage der Probenkörper

Die Weiterverarbeitung zu Probenkörpern in verschiedenen Maßen erfolgte mit Hilfe einer Steinsäge der Firma Conrad (Clausthal-Zellerfeld). Es wurde je nach Probenmaterial nass, mit Wasserkühlung oder trocken aus dem vorhandenen Material gesägt. Die schwarzen Punkte in der rechten oberen Ecke jedes Probenkörpers symbolisieren die einzelne Gesteinsbezeichnung, so dass später jederzeit die exakte Lage des einzelnen Probenkörpers in der Ausgangsplatte zu lokalisieren war. Bei dem stangenförmigen Material wurden die einzelnen Stangen ihrer Lage entsprechend bezeichnet, so dass auch in diesem Fall die Lokalisierung jedes einzelnen Probenkörpers nachträglich problemlos erfolgen konnte. Nach dem Sägen wurden die Probenkörper unter fließendem Wasser mit einer groben Bürste von Sägestaub und Abrieb gereinigt, anschließend mit entionisiertem Wasser gründlich gespült und für 24 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurden die Proben stangenweise luftdicht verpackt und bis zum Kationenaustausch bei Raumtemperatur zwischengelagert.

Es wurden Probenkörper dreier verschiedener Abmessungen verwendet:

- große Würfel 5 x 5 x 4.5 cm³ - für die Wasseraufnahmeexperiment
- kleine Würfel mit den Kantenmaßen: 3 x 3 x 3 cm³ – für die durchgeführten Dehnungsexperimente
- Quader mit den Kantenmaßen: 3 x 1.5 x 4.5 cm³ – für Vorversuche und Dehnungsmessungen mit Na₂SO₄ bei 7°C und 15°C.

Andere Probenkörper, z.B. mit den Kantenmaßen: 1 x 1 x 3 cm³, stammten aus Altbeständen und wurden ebenfalls nur für Vorversuche verwendet.

5.2.1 Durchführung des Kationenaustausches

Eine wichtige Eigenschaft von Tonmineralen beruht auf ihrer Fähigkeit zum Kationenaustausch. Die Grundlagen sind bei Scheffer und Schachtschabel [51] beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Sandsteine enthalten nach Schäfer [31], bis auf den Obernkirchner Sandstein, erhebliche Mengen an austauschbaren Kationen wie Magnesium, Natrium, Kalium und Calcium. Daher wurde bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Experimenten mit den Sandsteinen zuerst ein Ionenaustausch durchgeführt. Ohne diese Maßnahme wäre es im Probenmaterial während der Tränkungs Vorgänge zu unkontrollierten Austauschprozessen gekommen. Es hätte dadurch ein Salzgemisch im Gestein vorgelegen und auftretende Effekte hätten nicht exakt einem Salz bzw. einer Fragestellung zugeordnet werden können. Die Auswertung der Verwitterungsexperimente wäre durch solche Effekte stark erschwert worden. Zu ihrer Vermeidung wurden zunächst die ursprünglich im Gesteinsmaterial vorhandenen Kationen vollständig gegen Natrium ausgetauscht, bevor die Gesteinsprüfkörper mit der Lösung eines Natriumsalzes getränkt und für die nachfolgenden Dehnungsexperimente vorbereitet wurden.

Für den Kationenaustausch mit Natriumionen wurden die Probenkörper zuerst trocken gewogen und die Kantenmaße mit einer Schublehre bestimmt. Die Probenkörper wurden dann in einem 2 L-Becherglas so über Eck auf ein Plastikgitter geschichtet, dass sie mit einer möglichst geringen Fläche auf einander standen. So konnte erreicht werden, dass eine minimale Oberfläche der Probenkörper für die Lösung nicht erreichbar war. Das Gitter diente als Auflagefläche über einem 5 cm langen Magnetrührstäbchen. Zur Aufrechterhaltung der maximalen Konzentrationsgradienten wurde die Lösung mit dem Magnetrührstäbchen gerührt.

Für den Kationenaustausch wurde eine Natriumchloridlösung der Konzentration 14.6 g/L (0.25 mol/L) verwendet. Die erste Zugabe der Lösung auf die noch trockenen Probenkörper erfolgte so, dass die Gesteinsprüfkörper sich mit der Lösung voll saugen konnten und die Lösung am Ende der Befüllung etwa 2 cm über der obersten Gesteinskante lag. Der Lösungswechsel mit Probennahme erfolgte alle 24 Stunden mit neuer NaCl-Lösung. Die Proben wurden mit der F-AAS auf den Gehalt an Calcium- und Magnesiumionen untersucht. Abb. 18 zeigt den Verlauf der Messwerte über einen Zeitraum von 14 Tagen. Der Austausch mit Natriumionen wurde jeweils nach 14 Tagen abgebrochen, da die abgegebenen Konzentrationen an Calcium und Magnesium sich auf einen konstanten Wert eingependelt hatten.

Nach dem Kationenaustausch erfolgte das Waschen mit bidest. Wasser, um alle nicht fixierten Natriumionen zu entfernen.

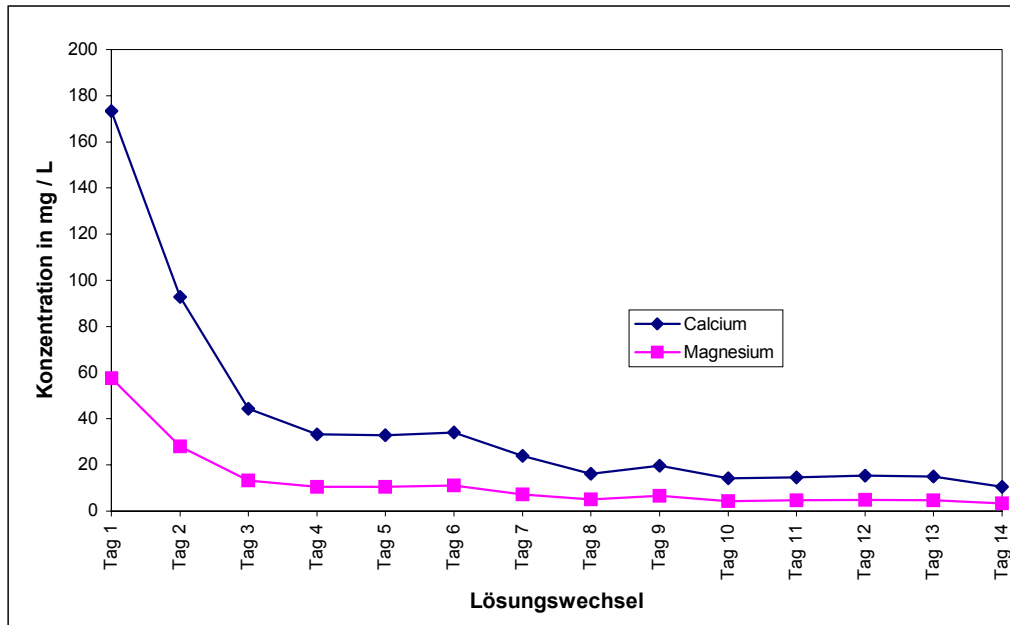


Abb.18: Abgabe von Calcium- und Magnesiumionen durch Ionenaustausch in Sander Sandstein mit 0.25 mol/L NaCl-Lösung

Wie beim Kationenaustausch erfolgte der Wasserwechsel und die Probennahme alle 24 Stunden über einen Zeitraum von 14 Tagen. Das Waschwasser wurde ebenfalls bei jedem Wechsel für Konzentrationsmessungen von Natriumionen mit der F-AES untersucht. Die Konzentrationen im Waschwasser über einen Zeitraum von 14 Tagen wird in Abb. 19 gezeigt. Nach dem Waschen wurden die nassen Probenkörper erneut gewogen und dann bei 120 °C für 24 Stunden getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator wurden die Probenkörper in Plastikfolie eingeschweißt und bis zu ihrer Verwendung bei Raumtemperatur gelagert.

Für alle Sandsteine wurde der Kationenaustausch in der beschriebenen Weise durchgeführt. Lediglich zur Klärung einer besonderen Fragestellung wurde die Durchführung des Kationenaustausches wie folgt geändert. Bei einigen Probenkörpern aus Ebenheider Sandstein wurde der Kationenaustausch mit 0.25 mol/L SrCl_2 -Lösung anstelle der NaCl-Lösung durchgeführt. Die weitere Probenbehandlung erfolgte aber wie bereits beschrieben. Zur Optimierung der Dauer des Austauschprozesses wurden die Gesteinsorten Sander Schilfsandstein und Obernkirchner Sandstein ausgewählt. Da diese Prozesse von den Dicken der Probenkörper abhängen, wurden von jeder Gesteinsorte Plättchen der Kantenlängen $3 \times 3 \text{ cm}^2$ und den Dicken 0.5 cm, 1.0 cm, 1.5 cm und 2.0 cm verwendet. Diese Plättchen wurden wie zuvor beschrieben gesägt und gewaschen, sie wurden jedoch nicht dem Ionenaustausch unterzogen. Die erste Versuchsreihe wurde analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise mit NaCl-Lösung ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) durchgeführt.

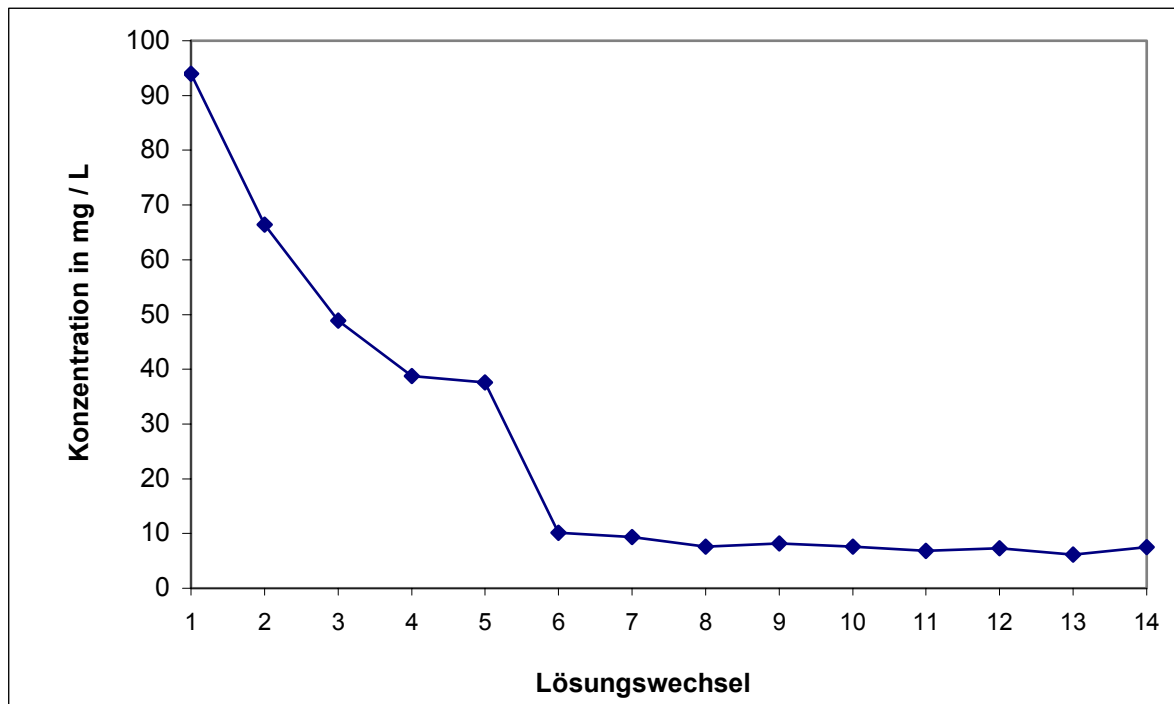


Abb. 19: Eluierung von nicht fixierten Natriumionen aus dem Sander Schilfsandstein mit bidest. Wasser.

Es wurde jeweils von jeder Gesteinsart die Austauschreaktion mit zwei Probensätzen in der Salzlösung und ein weiterer Satz in bidest. Wasser als Blindwert durchgeführt. Die Probennahme für jede Gesteinsart erfolgte mit dem täglichen Lösungswechsel. Nach 14 Tagen wurde diese Messreihe beendet und die erhaltenen Lösungen mit der F-AAS bzw. der F-AES auf Kalium, Magnesium und Calcium untersucht. Das zweite Experiment wurde mit SrCl_2 -Lösung der Konzentration 0.25 mol/L, analog zu der vorher beschriebenen Weise, durchgeführt. Auch die Probennahme erfolgte analog, allerdings wurden die erhaltenen Proben mit der F-AES zusätzlich auf Natrium untersucht.

Für weitere Vorversuche wurde fein gemahlener Sander Schilfsandstein (Korngröße $<40 \mu\text{m}$) eingesetzt. Wie bei Schäfer [48, 25] beschrieben, wurden sechsmal 500 mg Pulver eingewogen und mit jeweils 20 mL SrCl_2 -Lösung der Konzentration 0.25 mol/L versetzt. Abweichend von Schäfer [31] wurden lediglich die Probenahme dahingehend verändert, dass gleich zu Beginn die erste Probe entnommen wurde, anschließend nach 5 Minuten, nach 15 Minuten und nach 75 Minuten. Danach erfolgten weitere Probennahmen nach 2 Stunden, nach 3 Stunden, nach 4 Stunden und zuletzt nach 6 Stunden. Zu Vergleichszwecken wurden erneut sechsmal 500 mg Gesteinspulver eingewogen und mit jeweils 20 mL ZnCl_2 -Lösung ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) versetzt. Die Probennahme erfolgt genau wie bei der Messreihe mit SrCl_2 . Beide Lösungen wurden mittels F-AAS bzw. F-AES vermessen

und die freigesetzten Konzentrationen der Ionen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Eisen ermittelt.

Dreiwertige Kationen wie Fe(III) und Ce(III) konnten für Austauschreaktionen nicht verwendet werden, weil diese Metallionen in Wasser Kationensäuren bilden. Daher wäre eine Vergleichbarkeit zu den Experimenten mit den zweiwertigen Kationen nicht gegeben, da sich hier der pH-Wert deutlich abgesenkt hätte.

In weiteren Versuchen wurde ferner der Rücktausch von zweiwertigen Kationen gegen Natriumionen untersucht. Durch Zugabe von 10 mL Na₂EDTA-Lösung (c = 0.25 mol/L) sollten die freigesetzten mehrwertigen Kationen nach dem Austausch gegen Natriumionen komplexiert und so die Rückreaktion unterbunden werden. Die Untersuchung der ausgetauschten Kationen erfolgte sowohl mit F-AAS bzw. F-AES als auch versuchsweise als Summenparameter durch eine Rücktitration der EDTA mit Zn²⁺-Lösung (c = 0.1 mol/L) und Eriochromschwarz T als Indikator. Die gefundenen Mengen an Strontium waren aber für eine Rücktitration zu gering, so dass Experimente in diese Richtung nicht weiter verfolgt wurden.

5.2.2 Durchführung der Tränkungen für die Dehnungsmessungen

Die Tränkungsprozedur wurde standardisiert und für alle durchgeführten Experimente beibehalten, damit Fehler durch abweichende Probenvorbehandlungen ausgeschlossen werden konnten. Die Tränkung aller Probenkörper mit Salzlösung wurde wie folgt durchgeführt. Verwendet wurden meist Proben, bei welchen der Ionenaustausch nach Kapitel 5.2.2 vorgenommen war und die in Folie eingeschweißt gelagert wurden. Für Vergleiche der Dehnung zwischen ausgetauschten und nicht ausgetauschten Probenkörpern war es notwendig, auch noch nicht ausgetauschte Gesteinsproben im Lager zu haben. Jeweils vier Steine wurden für eine Vierfachbestimmung eingesetzt. Das Volumen der Prüfkörper ist durch Messung aller drei Kantenlängen mit einer Schieblehre bestimmt worden. Die Bestimmung der Lösungsaufnahme bei den Kationenaustauschexperimenten erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften DIN 52102 (Bestimmung der Rohdichte von Baustoffen) [52] und DIN 52103 (Bestimmung der Wasseraufnahme) [53].

Jeder der Gesteinsprobenkörper wurde mit der gleichen Lösung getränkt. Die Tränkung der Proben mit den Salzlösungen, je nach Experiment entweder mit NaCl oder Na₂SO₄, erfolgte durch 48-stündiges Schütteln in Kunststoffbechern mit einem Volumen von 100 mL auf einer Schüttelmaschine RS 500 (Firma IKA, Staufen). Damit die Lösung eine maximale Fläche am Stein benetzen konnte, wurden die Steine während der Tränkung auf einem Kunststoffrost gelagert. Anschließend wurde die Salzlösung dekantiert und die an der Probe anhaftenden Lösungsreste durch Schütteln entfernt.

5.2.3 Durchführung der Messungen mit Dehnungsmessuhren

Die noch feuchten Probenkörper wurden bei 120 °C für 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator in die Kammer eingesetzt. Alle Experimente wurden als Vierfachbestimmung durchgeführt. Zur Abklärung besonderer Fragestellungen, wie z.B. die Untersuchungen mit Calciumsulfat, wurden einzelne Probenkörper auch direkt nach der Tränkung, in feuchtem Zustand in die Kammer eingesetzt und mit den Dehnungsexperimenten begonnen, indem die Stempel der Messuhren in die Mitte der Probenkörper positioniert wurden. Zur Aufnahme von Lösungen lagen die Gesteinsproben in Einmalpetrischalen mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Kantenhöhe von 1 cm. Die Dauer einer einzelnen Messung innerhalb des Experimentes betrug in der Regel 24 Stunden, jedoch wurde für einige Experimente (z.B. Trocknungsvorgänge) die Messdauer variiert. Solche Änderungen sind bei den später vorgestellten Auswertungen entsprechend kommentiert.

Alle Messungen wurden isotherm durchgeführt. Waren alle Probenkörper unter den Uhren positioniert, wurden die Messungen im entsprechenden Zeitintervall gestartet. Die weitere Handhabung ist in Kapitel 3 beschrieben. Die Zugabe von Wasser oder einer wässrigen Salzlösung erfolgte gleichzeitig mit dem Start einer Messung, damit alle Messungen untereinander vergleichbar waren und zu einem definierten Zeitpunkt begonnen wurden. Volumen und Konzentration der zugegebenen Lösungen waren bekannt und wurden innerhalb eines Experimentes nicht verändert. Das Wasser und alle verwendeten Lösungen wurden im Klimaschrank entsprechend temperiert, um durch Temperaturänderungen verursachte Fehler zu vermeiden. Auch in diesem Fall werden Abweichungen von dieser Vorgehensweise an entsprechender Stelle beschrieben.

Das standardmäßig hinzugefügte Volumen von 15 mL Wasser oder Lösung wurde entsprechend der Messtemperatur angepasst. Dies geschah, um sicherzustellen, dass das Wasser innerhalb von 24 Stunden vollständig verdampft war und somit davon ausgegangen werden konnte, dass der Gesteinsprüfkörper kein flüssiges Wasser mehr enthielt. Deshalb musste bei niedrigen Temperaturen das zugegebene Volumen an Wasser verringert und bei höheren Temperaturen erhöht werden. Für jeden Messtag wurden der Startwert und der letzte Messwert jeder Messuhr sowie die Temperatur des Klimaschranks und das zugegebene Volumen an Lösung bzw. Wasser protokolliert.

Da Wasser allein bereits eine Dehnung verursacht, war es notwendig, zunächst diese hygrische Dehnung als Blindwert zu ermitteln. Deshalb erfolgte auch eine Probenvorbereitung und Tränkung der Probenkörper mit reinem Wasser. Die Messungen

wurden analog zum beschriebenen Verfahren durchgeführt. Allerdings dauerten diese Messreihen in der Regel nur 7–8 Tage.

Die Temperaturen bei den verschiedenen Dehnungsmessungen lagen zwischen 5 °C und 55 °C, um einen möglichst breiten Temperaturbereich, in dem die Phasenumwandlungen zwischen Mirabilit und Thenardit ablaufen, abzudecken. Neben Natriumsulfat wurden analoge Experimente auch mit Natriumchlorid durchgeführt. Die genauen Konzentrationen, Temperaturen und sonstigen Versuchsbedingungen werden bei der Diskussion der Ergebnisse (Kap. 6) detailliert vorgestellt.

5.3 In Situ-Entwicklung von Gips in Gesteinsproben

Da auch Gips an Bauwerken als Ausblühung beobachtet werden konnte z.B. von Steiger [54, 25, 26], sollten im Rahmen der eigenen Untersuchungen auch Messungen des Dehnungsverhaltens von Gesteinsprüfkörpern unter dem Einfluss der Kristallisation von Gips aus übersättigter Lösung durchgeführt werden. Diese Untersuchungen erforderten jedoch ein etwas anderes Vorgehen bei der Probenvorbereitung, da die geringe Löslichkeit von Gips von 2 g/L (0.015 mol/L) eine Anreicherung durch Tränkung mit einer Lösung ausschloss. Daher wurde eine zweistufige Probenvorbehandlung gewählt. Zunächst wurde durch Tränkung mit Natriumsulfatlösung und anschließende Trocknung die Sulfatkomponente in die Probenkörper eingebracht. Anschließend wurde das Gestein mit einer Calciumchlorid-Lösung getränkt, so dass sich im Porenraum Gips bilden konnte. Auf diese Weise sollte versucht werden, hohe Übersättigungen an Gips in den Poren zu erhalten.

Alle Versuche zum Gipswachstum wurden bei 15 °C durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Experimente zu gewährleisten. Die dabei zu erwartende Übersättigung im Gestein ist größer als bei den Experimenten mit Natriumsulfat, so dass auch größere Dehnungen zu erwarten waren. Für alle Experimente wurden jeweils vier Würfel der Kantenlänge 3 x 3 x 3 cm³ aus Ebenheider Sandstein verwendet, deren austauschbare Kationen zuvor durch Natriumionen ersetzt wurden. Die im Einzelnen durchgeführten Experimente sind in Tab. 3 aufgelistet.

Das erste Experiment diente lediglich als Vorversuch. Es erfolgte die Lagerung der Würfel in Na₂SO₄-Lösung (c = 0.5 mol/L) für einen Zeitraum von 48 Stunden. Danach wurden die Probenkörper 6 Stunden bei 120 °C getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgten das Auswiegen der Probenkörper und die Zugabe der CaCl₂-Lösung. Für zwei Probenkörper wurden zur Tränkung 20 mL einer CaCl₂-Lösung der Konzentration c = 0.1 mol/L verwendet. Die beiden anderen Probenkörper wurden mit 20 mL einer CaCl₂-Lösung der Konzentration c = 0.5 mol/L getränkt. In diesem Experiment erfolgte anschließend keine weitere Zugabe von Lösung oder Wasser.

Unmittelbar nach Zugabe der Lösungen wurde mit den Dehnungsmessungen begonnen. Die Dehnung wurde über einen Zeitraum von 48 Stunden mit einer Auflösung von 1 Messwert/Minute gemessen. Im Verlauf der Dehnungsmessung traten an der Gesteinsoberfläche weiße Ausblühungen auf. Die Ausblühungen wurden von einem der Prüfkörper, die mit der CaCl_2 -Lösung geringerer Konzentration getränkt waren, abgekratzt und röntgendiffraktometrisch vermessen. Im Salzgemisch konnte durch Auswertung der Reflexe überwiegend NaCl nachgewiesen werden, daneben auch $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und etwas $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Eine Dehnung trat nur in den Prüfkörpern auf, die mit der CaCl_2 -Lösung der Konzentration $c = 0.1 \text{ mol/L}$ getränkt waren. Es wird vermutet, dass bei der höheren Konzentration durch den schnellen Ablauf der Gipsbildung die Gesteinsporen verstopften und daher keine weiteren Transportprozesse mehr ablaufen konnten. Die Konzentration der CaCl_2 -Lösung wurde deshalb in den nachfolgenden Experimenten zunächst auf $c = 0.1 \text{ mol/L}$ herabgesetzt.

Für das zweite Experiment wurden die Probenkörper wie oben beschrieben behandelt. Die Lagerung erfolgte jetzt bei allen vier Probenkörpern in Na_2SO_4 -Lösung ($c=0.5 \text{ mol/L}$) für einen Zeitraum von 48 Stunden, mit anschließender Trocknung bei 120°C für 6 Stunden und Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur. Der einzige Unterschied zum ersten Experiment bestand in der Zugabe von 15 mL einer CaCl_2 -Lösung der Konzentration $c = 0.1 \text{ mol/L}$ bei allen vier Probenkörpern. Die Dehnungsmessungen wurden analog zum ersten Experiment durchgeführt. Allerdings konnten auch nach Verringerung der CaCl_2 -Konzentration ($c=0.1 \text{ mol/L}$) kaum messbare Dehnungen festgestellt werden, vermutlich weil der Salzgehalt im Porenraum zu gering war. Daher wurden weitere Versuche zur Optimierung der Probenvorbereitung mit dem Ziel einer höheren Salzanreicherung im Porenraum bei gleichzeitig möglichst geringer Beeinträchtigung des Lösungstransportes angestellt.

Im dritten Experiment wurde zunächst die beschriebene Probenvorbereitung beibehalten und auch die Konzentration und das Volumen der CaCl_2 -Lösung aus dem zweiten Experiment wurden übernommen. Allerdings wurde die Reaktionsdauer von 2 auf 8 Tage verlängert. Analog zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Dehnungsmessungen mit Na_2SO_4 erfolgte bei der Durchführung außerdem zusätzlich eine tägliche Zugabe von 15 mL Wasser, um die Mobilität der Ionen zu erhöhen. Die erhaltenen Dehnungen konnten nicht einem einzigen Salz zugeordnet werden. Daher wurde ein viertes Experiment durchgeführt.

Beim vierten Experiment mit Gips wurde schließlich die Konzentration der Na_2SO_4 -Lösung erhöht ($c = 0.8 \text{ mol/L}$), um einen ausreichenden Sulfatgehalt in den Probenkörpern sicherzustellen. Die Dauer der Lagerung betrug weiterhin 48 Stunden. Ansonsten wurden die gleichen Versuchsbedingungen wie beim dritten Experiment gewählt, d.h. die Konzentration

der CaCl_2 -Lösung von 0.1 mol/L wurde beibehalten. Die Messdauer wurde auf 15 Tage verlängert, wobei wiederum täglich 15 mL Wasser zugegeben wurden. Lediglich an den Tagen 1, 9 und 11 wurde erneut mit einer CaCl_2 -Lösung getränkt, am ersten und neunten Tag jeweils mit 10 mL einer Lösung von $c = 0.1$ mol/L und am elften Tag mit 15 mL Lösung der Konzentration $c = 0.5$ mol/L. Alle diese Experimente konnten zu keinen auswertbaren Ergebnissen führen, da nicht eindeutig ermittelt werden konnte, welches Salz für die gemessenen Dehnungen verantwortlich war. Die erhaltenen Dehnungskurven sollen nachfolgend kurz vorgestellt und diskutiert werden.

Tabelle 3: Übersicht über die durchgeführten Gipsexperimente

Experiment	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	Dauer in Tagen	Wassergabe in mL
Gips01	0.5 mol/L	0.5 mol/L	1	Keine
Gips02	0.1 mol/L	0.5 mol/L	2	Keine
Gips03	0.1 mol/L	0.5 mol/L	8	täglich 15 mL
Gips04	0.1 mol/L	0.8 mol/L	14	täglich 15 mL

In Abb. 20 sind die Ergebnisse dieses Vorversuches dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei Tränkung mit 0.5 mol/L CaCl_2 keine nennenswerten Dehnungen zu Beginn der Messungen aufgetreten sind. Nach einer Dauer von ca. 6.5 Stunden ist lediglich bei einer Kurve eine geringe Dehnung feststellbar. Diese Dehnung stellte jedoch einen Artefakt dar und war nicht wiederholbar. Es ist zu vermuten, dass entweder die Reaktion von Sulfat im Gestein und der als CaCl_2 -Lösung zugeführten Calciumkomponente bereits an der Grenzfläche zwischen Lösung und Gesteinsoberfläche begonnen hatte und durch die Kristallisation die Porenräume verstopfte, so dass kein weiterer Transport der CaCl_2 -Lösung mehr erfolgen konnten. Allerdings konnten an den Verdunstungsoberflächen innerhalb von 24 Stunden weiße Ausblühungen beobachtet werden. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Ausblühungen zum größten Teil um Halit (NaCl) handelt. Daneben wurden noch geringe Mengen an Gips und etwas Mirabilit gefunden. Demnach hat ein Transport stattgefunden, es können aber keine Aussagen über die Vollständigkeit des Umsatzes gemacht werden.

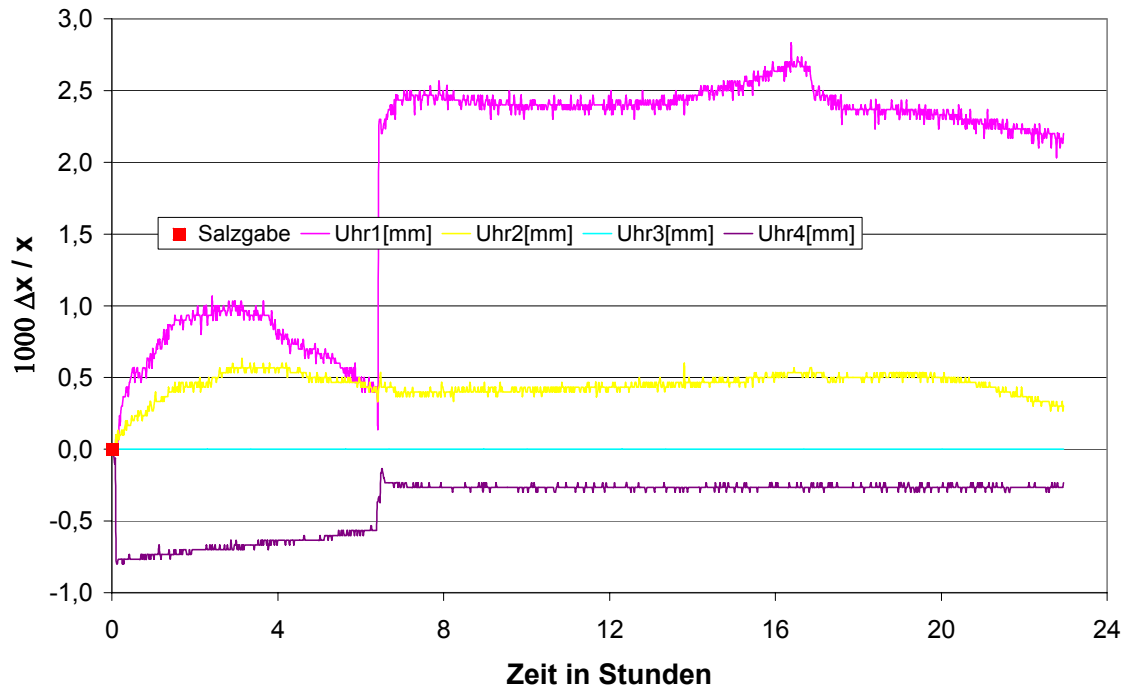


Abb. 20.: Bestimmung der Dehnung von Ebenheider Sandstein bei der in situ-Entwicklung von Gips

Die Bildung von Halit lässt sich leicht verstehen, wenn berücksichtigt wird, dass der recht schwerlösliche Gips kontinuierlich aus der Porenlösung, die Natriumsulfat und Calciumchlorid enthält, auskristallisiert. Da Kochsalz sehr gut in Wasser löslich ist (etwa 6.2 mol/kg), wird es mit der kapillar aufsteigenden Feuchtigkeit nach oben transportiert. Nicht mit den Calciumionen abreagiertes Natriumsulfat war ebenfalls zu erwarten gewesen, ebenso wie Gips, der aufgrund seiner geringeren Löslichkeit gegenüber dem Kochsalz auch in weit geringerer Konzentration vorlag. Jedoch ist kein CaCl_2 aus der Calciumkomponente nachweisbar gewesen. Entweder hat alles Calcium vollständig mit dem Sulfat reagiert, dafür würde die hohe Konzentration an Kochsalz sprechen, oder eine mögliche Verstopfung der Porenräume an der Probenkörperbasis haben die Transportvorgänge so massiv behindert, dass kaum Calciumlösung zur Reaktion kommen konnte. Dafür würde die deutlich längere Zeit sprechen, die benötigt wurde, damit die Calciumlösung aus der Petrischale verdampfen konnte. Dieser Effekt ist besonders bei der höheren Konzentration an Calcium sichtbar gewesen. So lässt sich auch das schlechte Dehnungsverhalten erklären, denn solche Effekte decken sich mit Vorversuchsergebnissen von Carstens [55].

Die Erklärung für diese Ergebnisse ist aber darin zu sehen, dass die im Gestein gemessene Dehnung durch NaCl-Kristallisation im Porenraum verursacht wurde. Deshalb wurde beim zweiten Experiment die Konzentration der Calciumlösung auf 0.1 mol/L herabgesetzt, um

eine Blockierung der Poren zu minimieren. Die erhaltenen Messkurven zeigten ebenfalls keine nennenswerten Dehnungen.

Das dritte Gipsexperiment wurde über einen Zeitraum von 8 Tagen durchgeführt. Die letzten zwei Tage des Experimentes dienten nur zur Beobachtung der Trocknungsvorgänge bei der Kristallisation von Gips im Gestein. Dieses Experiment unterschied sich dadurch, dass alle 24 Stunden die Wassergabe von 15 mL erfolgte, außer an den Tagen 9 und 10. Es waren keine Schäden makroskopisch sichtbar und auch die Filtration des Waschwassers und die Auswaage des Filters ergaben keine Absandungen und daher keinen Anhaltspunkt für eine Schädigung. Das vierte Experiment wurde 19 Tage lang durchgeführt, die Abb. 21 zeigt die graphische Auswertung der Messwerte. Zuerst war die sehr große Dehnung auffällig, bei der nächsten Wasserzugabe erfolgte keine Dehnungsrückstellung der Probenkörper auf den Ausgangswert. Bei den erhaltenen Dehnungen fällt auf, dass diese bei der Wasserzugabe sofort zusammenbrechen und die Dehnung erst langsam wieder aufgebaut wird. Dieses Verhalten erinnert an die Kristallisation von NaCl. Die Abb. 22 zeigt einen Messzyklus in hoher zeitlicher Auflösung. Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, dass sofort nach der Wassergabe das Lösen der Kristalle und eine Verringerung der Dehnung im Gestein erfolgte. Mit zunehmender Verringerung des Wassergehaltes im Porenraum begann die Kristallisation des im Gestein enthaltenen NaCl. Der Verdunstungsprozess zog sich über einen Zeitraum von 48 Stunden hin. Da alle Experimente isotherm bei 15 °C durchgeführt wurden, war die Verdunstungsgeschwindigkeit niedrig und daher dauerte es einige Zeit, bis die Kristallisation eingesetzt hatte. In dieser Zeit war es möglich, einen Teil des NaCl an die Gesteinsoberfläche zu transportieren. Dafür sprechen auch die Ausblühungen von NaCl, die röntgendiffraktometrisch gefunden wurden. Es konnten auch hier keinerlei Schäden beobachtet werden. Eine Anreicherung und Dehnung durch Gips bei den durchgeführten Experimenten konnte nicht beobachtet werden. Die gemessenen Dehnungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Kristallisation von NaCl zurückzuführen. Nach Auswertung der oben beschriebenen Experimente sollte durch eine veränderte Versuchsführung jetzt versucht werden, die kontinuierliche Kristallisation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Gestein durch eine gleichzeitige und kontinuierliche Zugabe von Natriumsulfat- und Calciumchlorid-Lösung zu erreichen. Weiterhin sollte so eine langfristige Anreicherung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden flankenversiegelte Prüfkörper aus Sander Schilfsandstein mit den Maßen $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ verwendet. Da bei diesen Prüfkörpern vier von sechs Seiten mit einer Kunststoffschicht versiegelt waren, hätte die Dauer des Kationenaustausches den zeitlichen Rahmen gesprengt, so dass darauf verzichtet wurde. Die Unterseite der Prüfkörper wurde mit Polyurethanlack PU 120 der Firma HBM versiegelt, die Oberseite wurde mit dem Hydrophobierungsmittel Fungosil SL der Firma Remmers beschichtet.

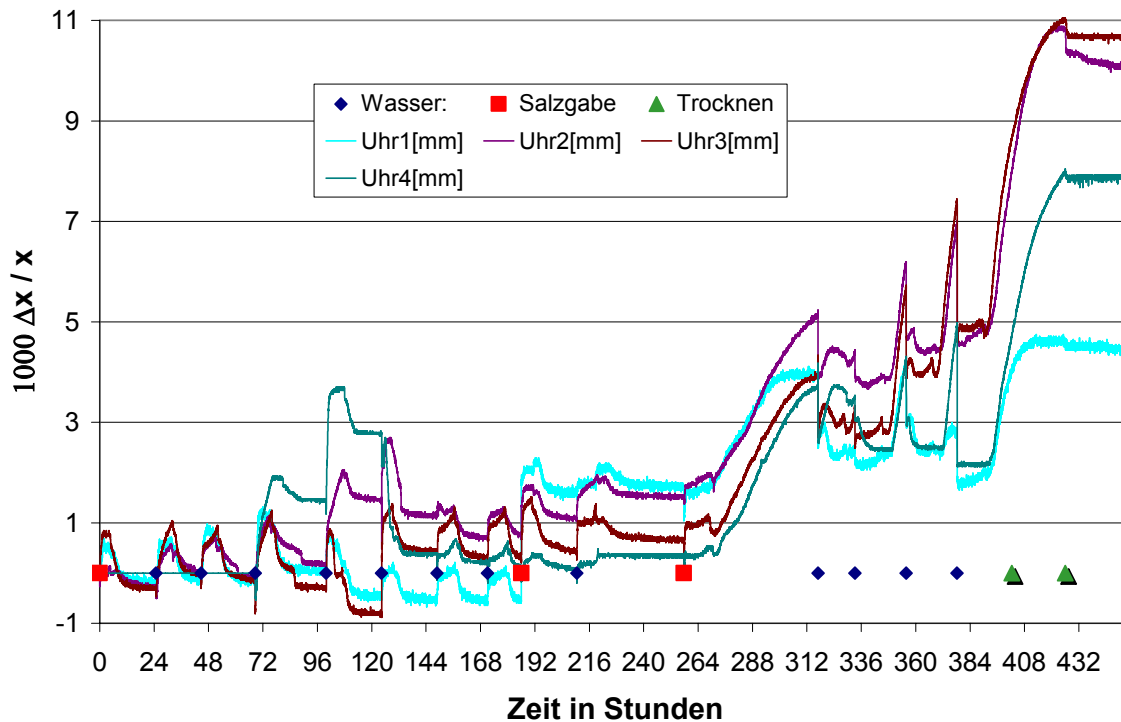


Abb. 21: Dehnung durch in-situ-Entwicklung von Gips im Ebenheider Sandstein innerhalb von 19 Tagen

Wasser konnte die Hydrophobierung nur als Dampf passieren, für Salzlösungen war diese Schicht undurchlässig. In alle Probenkörper wurde in einer Höhe von 1 cm über dem Boden auf jeweils zwei gegenüberliegenden Seiten ein Loch mit dem Durchmesser 9 mm und einer Tiefe von 10 mm gebohrt. In diese Bohrungen wurden Schlaucholiven aus Kunststoff eingepasst und mit Zweikomponentenkleber (Uhu) wasserdicht verklebt. Über ein Schlauchsystem war es möglich, jede Bohrung der Probenkörper mit einer anderen Salzlösung zu versorgen. Die Dehnungen wurden jeweils mittels einer Dehnungsmessuhr aufgezeichnet. Die Aufzeichnungsrate wurde mit einem Messwert pro 5 Minuten sehr grob gewählt, um zu große Datenmengen zu vermeiden. Bei diesem Versuchsaufbau sollten die Salzlösungen erst in der Mitte des Probenkörpers aufeinander treffen und Gips bilden. So konnten die Verstopfungseffekte, die bei den ersten Experimenten aufgetreten waren, vermieden werden. Der Transport von Wasser wurde durch die Hydrophobierung an der Oberseite der Probenkörper auf Wasserdampf beschränkt. Es wurden zwei Probenkörper eingesetzt, von denen einer nur mit Na_2SO_4 -Lösung (1 mol/L), der andere mit Na_2SO_4 -Lösung und gleichzeitig mit CaCl_2 -Lösung (jeweils 1 mol/L) getränkt wurde.

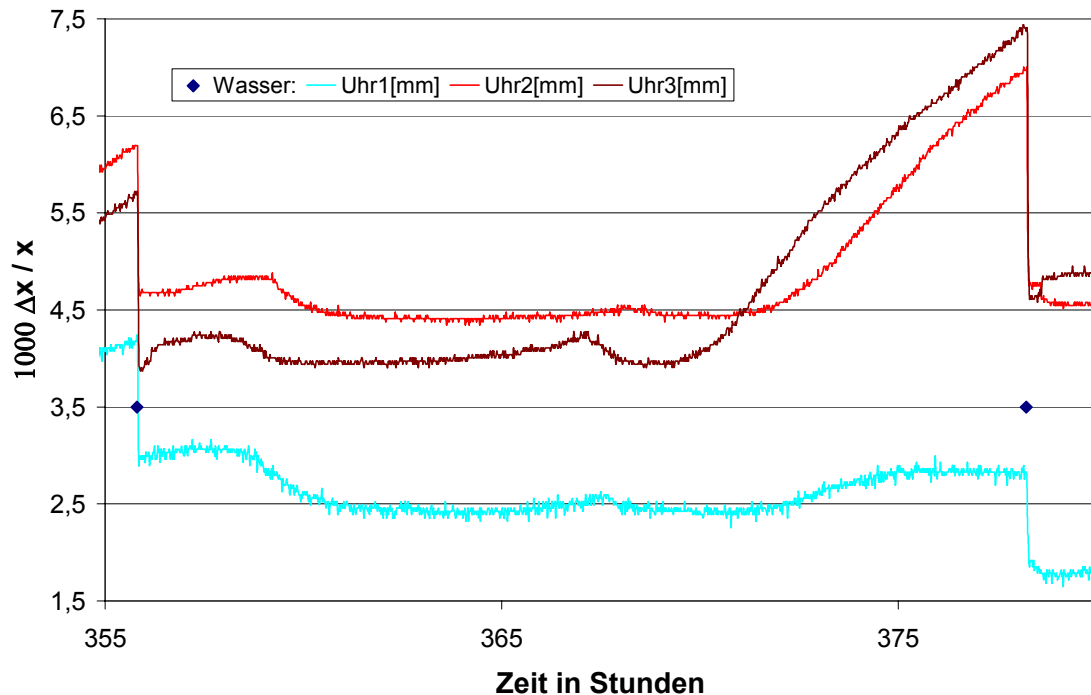


Abb. 22: Darstellung eines Messzyklus aus Abb. 21 in hoher zeitlicher Auflösung

Auf diese Weise sollten die Wirkung der Kristallisation von Natriumsulfat und Gips miteinander verglichen werden. Auch diese Experimente konnten keine Ergebnisse zeigen und wurden nicht weiter verfolgt.

5.4 Durchführung von Dehnungsmessungen mit DMS

Die Vorbehandlung der Proben für Dehnungsmessungen mittels DMS erfolgte in gleicher Weise wie bei den Messungen mit den Dehnungsmessuhren. Abweichungen gab es erst bei der Tränkung der Probenkörper mit Lösung. Da die DMS auf die Probenkörper aufgeklebt werden und bei der Tränkung mit Salzlösungen in Kontakt kommen, bestand die Gefahr von Korrosion, welche die Messungen verfälschen könnten. Ein Aufkleben nach der Tränkung würde eine vorherige Trocknung beinhalten und damit eine Veränderung der Salzeigenschaften im Gestein. Ferner bestand die Möglichkeit, dass eine dünne Salzkruste die Haftung des Klebers auf der Gesteinsoberfläche herabsetzt, wodurch die Messungen stark beeinflusst werden könnten. Diese Fehlerquellen konnten durch Verwendung der gekapselten DMS (vgl. Kap. 3.2) beseitigt werden. Die Befestigung der DMS erfolgte nach dem Ionenaustausch an den getrockneten Proben. Die Klebeflächen wurden mit etwas Aceton entfettet. Geklebt wurde mit dem Zweikomponentenkleber X-60 (HBM), welcher für jeden DMS neu angerührt wurde. Zur Abschätzung des Einflusses von Fehlern, welche

durch Quellen des Klebers in feuchter Umgebung entstehen konnten, wurde ein Vorversuch durchgeführt. Dazu wurde zusätzlich auch ein Vergleichskleber (Plus–Schnellfest, Uhu) verwendet. Beide Kleber wurden nach der Packungsvorschrift angerührt und gleichmäßig auf jeweils 5 Objektträger verteilt. Als Blindwert diente ein unbehandelter Objektträger. Nach dem Aushärten der Kleber über Nacht wurden die Objektträger gewogen. Die konstanten Feuchten in der Kammer wurde durch gesättigte Lösungen reiner Salze erhalten. Die Objektträger wurden im Exsikkator über gesättigten Salzlösungen bei Raumtemperatur gelagert. Eine gesättigte Lösung mit Bodensatz von K_2CO_3 wurde zur Einstellung einer Luftfeuchte von 43.2% gewählt. Für die Luftfeuchtigkeit von 85.1% wurde eine gesättigte KCl-Lösung mit Bodensatz verwendet. Die Luftfeuchten wurden der Arbeit von Greenspan [56] entnommen. Anschließend erfolgte noch eine Lagerung über bidest. Wasser bei einer Luftfeuchte von nahezu 100%. Zur Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichtes im Exsikkator wurde die feuchte Luft mit einem Gebläse verwirbelt, so dass in der gesamten Kammer keine signifikanten Feuchtigkeitsgradienten angenommen werden konnten. Nach jeweils 24 Stunden wurde erneut gewogen, eine Massenzunahme wurde als Quellung interpretiert.

Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 4. Es konnten keine signifikanten Änderungen der Masse beobachtet werden, daher wurde das Experiment nach 10 Tagen abgebrochen. Der Blindwert zeigte keine Veränderung seiner Masse. Für den X-60 konnte nach 10 Tagen keine signifikante Wasserzunahme und damit keine Quellung gefunden werden. Der Vergleichskleber von Uhu zeigte eine geringfügige Gewichtszunahme. Daher wurde der X-60 als Kleber verwendet. Die DMS (HBM, ungekapselter Typ 120LY41) wurden auf zwei gegenüber liegenden, entfetteten Seiten der Probenkörper so aufgeklebt, dass die Lötflächen nach oben zeigten. Das Aushärten des Klebers erfolgte durch zweistündige Lagerung im Trockenschrank bei 50 °C. Anschließend erfolgte die Verschaltung durch Lötten der beiden DMS als Halbbrückenschaltung und die Inbetriebnahme wie in Kap. 3 beschrieben. Nach Funktionstest der DMS wurden die verkabelten Probenkörper in die Kammer gebracht und die Messung gestartet. Die Messwerte wurden jede Minute erfasst, die graphische Aufbereitung erfolgte dann mit einem handelsüblichen Tabellenkalkulationsprogramm. Genau wie bei den Messungen mit den Dehnungsmessuhren dauerte auch hier eine Messung etwa 24 Stunden, soweit keine besonderen Fragestellungen untersucht werden sollten. Da auch hier auftretende Korrosion zu Problemen führte, wurden nur die Vorversuche mit ungekapselten DMS durchgeführt. Auch bei den Messungen mit Dehnungsmessstreifen wurden zunächst Messungen der hygri-schen Dehnungen der Gesteine mit bidest. Wasser durchgeführt.

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Quellversuche der Kleber

Wägungen:	Feuchte:	BLW	HBM - Kleber X 60			Uhu Plus		
			KI-1	KI-2	KI-3	KII-1	KII-2	KII-3
			HBM-1	HBM-2	HBM-3	Uhu Plus-1	Uhu Plus-2	Uhu Plus-3
1. Wägung	50%	3,2707	3,8184	3,7172	3,5658	3,7114	3,5744	3,6674
2. Wägung	50%	3,2707	3,8187	3,7173	3,566	3,7122	3,5751	3,6684
3. Wägung	50%	3,2707	3,8185	3,7173	3,566	3,7132	3,5759	3,669
4. Wägung	75%	3,2698	3,8169		3,5664	3,6988	3,5747	
5. Wägung	75%	3,27	3,8171		3,5667	3,6993	3,5753	
6. Wägung	75%	3,2697	3,8174		3,5669	3,7	3,5757	
7. Wägung	75%	3,2698	3,8176		3,5671	3,7008	3,5762	
8. Wägung	75%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
9. Wägung	98%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
10. Wägung	98%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
11. Wägung	98%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
12. Wägung	98%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
13. Wägung	98%	3,27	3,8178		3,5671	3,7014	3,5766	
14. Wägung	98%	3,27	3,8194		3,5685	3,7081	3,5816	

Ein Vorteil bei der Verwendung von DMS liegt auch darin, dass sowohl die hygri sche Dehnung als auch Verformungen unter dem Einfluss von Salzen ohne Veränderung des Versuchsaufbaus ermittelt werden können, da einfach die Tränkungs lösung ersetzt werden kann. So sind direkte Vergleichsmessungen zwischen rein hygri scher und der durch Salzkristallisation verursachten Dehnung möglich. Bei den Messungen mit den Dehnungsmessuhren konnte die hygri sche Dehnung der Gesteinswürfel bei Wassergabe nur sehr schwer ermittelt werden, da sich die hygri schen Längenänderungen kaum signifikant von den methodischen Streuungen unterschieden.

Zur Messung der hygri schen Dehnung mittels DMS wurden jeweils ein Probenkörper aus Ebenheider und Obernkirchner Sandstein in der beschriebenen Weise mit zwei DMS bestückt und in je einen Kunststoffbecher gebracht. Es wurde soviel temperiertes bidest. Wasser zugegeben, bis das Wasser im Becher mit den Probenkörpern jeweils etwa 1 cm hoch stand. Dabei wurde darauf geachtet, dass der DMS nicht vom Wasser berührt wurde. Danach wurde der Deckel lose aufgelegt und die Messung gestartet. Diese Testmessungen zeigten eine deutlich bessere Auswertbarkeit als die Messungen mit den Dehnungsmessuhren. Allerdings traten bereits nach kurzer Zeit Korrosionsprobleme mit den ungekapselten DMS

auf, was längere Messungen schwierig machte. Daher wurden alle weiteren Experimente mit wasserdicht gekapselten DMS (HBM Type:120LV41) durchgeführt.

Bei den Experimenten, die eine Salzzugabe erforderten, erfolgte die Salzzugabe zu Beginn der ersten DMS-Messung in Form einer für jedes Experiment definierten Salzlösung unter Zugabe eines definierten Volumens der Lösung mit der gewünschten Konzentration. Beim Start jeder weiteren Messung erfolgte, wie bereits im vorigen Kapitel für die Dehnungsmessuhren beschrieben, die weitere Zugabe eines definierten Volumens von Wasser oder der Salzlösung.

Durch die Verwendung der gekapselten DMS war es möglich, die Probenkörper vollständig unter Wasser zu lagern und so die hygrische Dehnung störungsfrei zu beobachten. Der Probelauf erfolgte mit einem Probenkörper aus Sander Schilfsandstein mit $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ Kantenlänge. Auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Prüfkörpers wurde jeweils ein DMS angebracht. Auch für diese DMS wurden Vorversuche durchgeführt, um typische Streuungen bei DMS-Messungen zu bestimmen. Dies geschah durch doppelte Vermessung eines Prüfkörpers. Es konnten keine Abweichungen der Messwerte gefunden werden. Die Tränkung erfolgte analog zur Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck nach DIN 52103. Die Messungen fanden in einem 120 mL-Plastikgefäß mit Schraubdeckel statt. Der Probenkörper wurde darin auf ein Kunststoffgitter gelegt und zu etwa zwei Drittel unter Wasser gesetzt. Nach einer Stunde wurde der Wasserspiegel ca. 1.5 cm über die Gesteinsoberfläche angehoben und die Messung gestartet. Der Deckel wurde locker aufgelegt und verdampftes Wasser jeden Tag ersetzt.

5.5 Verdunstungsexperimente

Rodriguez-Navarro und Doehne [19] konnten bei ihren Verdunstungsexperimenten die Hydratation ausschließen und erhielten trotzdem sehr große Schäden an den Gesteinsprüfkörpern durch Salzkristallisation. Die Motivation für die Durchführung analoger Experimente im Rahmen dieser Arbeit war es, ein Vergleichsexperiment durchzuführen, bei dem die Salzkristallisation unter anderen Bedingungen abläuft und separat erfasst werden kann. Bei den bisher beschriebenen Experimenten wurde gezielt die Kristallisation von Mirabilit aus einer stark übersättigten Lösung erzwungen, indem Thenardit im Porenraum mit Wasser behandelt wurde. Bei Verdunstungsexperimenten hingegen kann eine hohe Übersättigung nur dann entstehen, wenn Wasser schneller verdunstet als Salz auskristallisiert. Deshalb ist dieser Versuch ein interessantes Vergleichsexperiment.

Aus den Arbeiten von Rodriguez-Navarro und Doehne [19] ist bekannt, dass tatsächlich bei Verdunstungsexperimenten hohe Übersättigungen erzielt werden können. In der genannten Arbeit wurden die Experimente bei Raumtemperatur und niedrigen Luftfeuchtigkeiten

durchgeführt. Unter diesen Bedingungen beobachteten die Autoren sowohl die Kristallisation von Thenardit als auch von Mirabilit, so dass prinzipiell das Kristallwachstum beider Phasen als Ursache der beobachteten Schäden in Betracht kommt. In dieser Arbeit wurden deshalb auch zusätzliche Experimente bei erhöhter Temperatur durchgeführt, bei denen also die Kristallisation von Mirabilit ausgeschlossen werden konnte.

Zur Durchführung der Experimente wurden vier Stäbe aus Ebenheider Sandstein mit den Kantenlängen $3.0 \times 3.0 \times 40 \text{ cm}^3$ verwendet. Diese Probenkörper wurden vor Versuchsbeginn trocken gewogen und in die leere Messkammer gebracht. Pro Experiment wurde jeweils nur ein Stab verwendet, der zu Beginn des Experimentes aufrecht so in eine 500 mL-Kristallisierschale mit gesättigter Natriumsulfatlösung gestellt wurde, dass etwa 5 cm der Stange in der Lösung standen. Die Oberfläche der Lösung wurde mit Paraffinöl gegen Verdunstung geschützt und verbrauchte Lösung bei Bedarf ersetzt. Während der gesamten Versuche wurde getrocknete Luft mit einem Volumenstrom von 50 L/min durch die Kammer geleitet. Alle Experimente wurden isotherm bei 28 °C, 32 °C und 40 °C durchgeführt. Der Verlauf der Experimente wurde täglich fotografisch dokumentiert.

5.6 Messungen des Wachstums von belasteten Kristallen

Correns und Steinborn [5] haben in ihren Arbeiten gezeigt, dass Kristalle in der Lage sind, gegen einen äußeren Druck zu wachsen. Mit Hilfe der kapazitiven Dehnungsaufnehmer sollte versucht werden, den zeitlichen Verlauf des Kristallwachstums zu ermitteln. In Abb. 23 ist der dabei verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Belastung der Prüfkristalle, es wurde Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) verwendet, erfolgte mit einem Stahlwürfel der Kantenlänge 1 cm und polierter Unterseite, der in der Werkstatt des Departments Chemie gefräst worden war. Damit immer der exakte gleiche Messpunkt für die Dehnungsmessuhren gewählt werden konnte, wurde in der Mitte der Würfeloberseite eine Vertiefung gefräst. Die Masse des Würfels beträgt 8.05 g. Auf einem Glasfilter mit Vorratsgefäß wurden die Kristalle gelagert. Aus dem Vorratsgefäß konnte erschütterungsfrei übersättigte Lösung mit Hilfe eines Bürettenhahns so exakt dosiert werden, dass die Lösung langsam durch die Glasfilterplatte drang und den Kristall erreichte, ohne mit Staub oder anderen Kristallisationskeimen in Berührung zu kommen. Da die Übersättigung der Lösung durch Wachstum des Kristalls schnell abgebaut wird, war es notwendig, die Lösung durch hohe Verdunstungsraten möglichst lange im übersättigten Zustand zu halten. Daher wurde das Experiment bei 32°C durchgeführt, Wasser konnte so schnell aus der übersättigten Lösung verdampfen und die Übersättigung konnte lange aufrechterhalten werden.

Für die Durchführung war weiterhin eine kristallisationskeimfreie, heiß übersättigte Salzlösung des gemessenen Kristalls erforderlich.

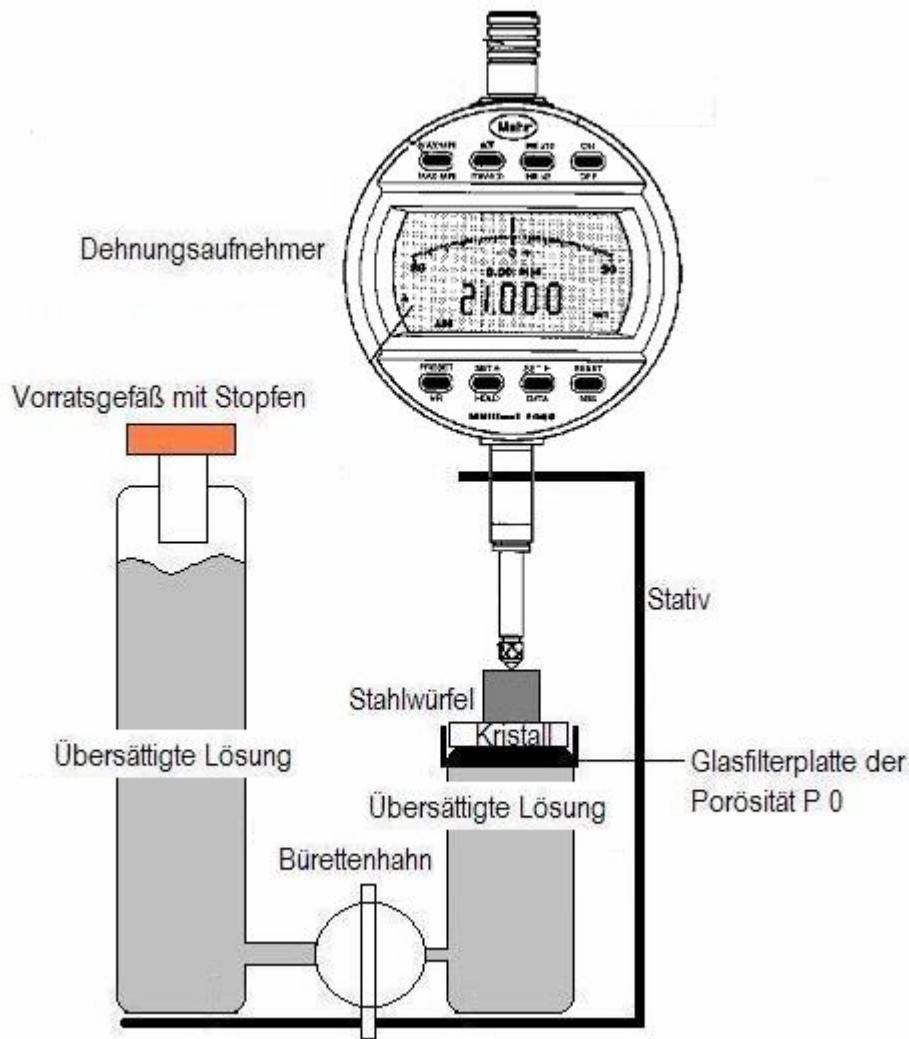


Abb. 23: Aufbauskitze des Kristallwachstumsexperimentes

Diese Lösung wurde durch Filtrieren in eine 100 mL-Spritzflasche und Lagerung bei 32 °C in der Klimakammer erhalten. Die Temperatur wurde ausgewählt, da einmal die Verdunstungsgeschwindigkeit groß genug sein sollte, um auch einen schnellen Abbau der Übersättigung zu kompensieren. Andererseits sollte das Wasser nicht so schnell verdampfen, dass eine unkontrollierte Kristallisation ohne messbare Dehnung stattfindet. Diese Lösung sollte sicherstellen, dass immer eine ausreichende Sättigung der belasteten Kristalloberfläche vorlag, da es ansonsten zu Auflösungen am Kristall kommen konnte. Mit der Spritzflasche konnte die Lösung staubfrei in das Vorratsgefäß überführt und so eine Kristallisation und ein Abbau der Übersättigung vermieden werden.

Die Darstellung der Kaliumalaunkristalle erfolgte aus einer bei 80 °C hergestellten Lösung aus äquimolaren Mengen an Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat. Die Lösung wurde heiß filtriert und dann bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Kaliumalaun

kristallisiert als Oktaeder. Kristalle ohne sichtbare Fehler wurden entnommen, durch Abtupfen mit Küchenpapier von Lösungsresten befreit und im Exsikkator aufbewahrt. Alle anderen Kristalle wurden erneut in der Mutterlauge gelöst und erneut kristallisiert. Für die einzelnen Experimente wurde zu Beginn jeweils ein Kaliumalaunkristall verwendet. Die Salzlösung bestand aus einer heiß übersättigten Kaliumaluminiumsulfat Lösung, welche 48 Stunden bei 32 °C temperiert wurde. Analog zu den Dehnungsexperimenten mit Gesteinsprüfkörpern wurde auch hier bei den Dehnungsexperimenten mit Kristallen eine Gliederung in Teilschritten vorgenommen. Die Art der Datenaufnahme wurde von den Messungen mit den Gesteinsprüfkörpern komplett übernommen und ist im Kapitel 3 bereits beschrieben worden. Es wurde jedoch nur mit einer einzigen Messuhr gemessen. Das einzelne Experiment gliederte sich ebenfalls in Teilschritte von jeweils 24 Stunden. Als einziger Unterschied zu den Messungen mit Gesteinsprüfkörpern begann hier jeder Messzyklus mit der Zugabe von Lösung aus dem Vorratsgefäß und dem Start der Datenerfassung. Durch Drehen am Bürettenhahn wurde alle 24 Stunden soviel Lösung ergänzt, dass die Lösung etwa 1 mm über dem Boden des Glasfilters stand. Die Messrate der Dehnungsmessuhr betrug 1 Messwert pro 5 Minuten. Der Lösungspegel sank innerhalb von 24 Stunden und der Kristall hatte nach etwa 12 Stunden keinen Kontakt mehr zur Lösung.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Kationenaustauschprozesse

Die in dieser Arbeit verwendeten Gesteinsarten wie Sander Schilfsandstein und Ebenheider Sandstein weisen einen deutlichen Anteil an Tonmineralen auf. Tonminerale sind in der Lage, Kationen zu fixieren und gegen andere Kationen auszutauschen. Diese Fähigkeit wird als Kationenaustausch bezeichnet. Der Austausch ist nach Scheffer und Schachtschabel [51] schematisch in Abb. 24 dargestellt. Zum Vergleich von Austauschkapazitäten verschiedener Gesteinsarten wird die Kationenaustauschkapazität (cation exchange capacity, cec) bestimmt. Sie gibt den Anteil an austauschbarer Ladungsequivalente in meq/kg an.

Die in dieser Arbeit verwendeten Gesteinsarten besitzen nach Schäfer [49], abgesehen vom Obernkirchner Sandstein, erhebliche Mengen an austauschbaren Kationen wie Kalium, Magnesium, Natrium und Calcium. Daher wurde bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Experimenten mit dem Sander Schilfsandstein zunächst ein Ionenaustausch gegen Natriumionen durchgeführt. Dieser Austausch beeinflusst die weiteren Experimente dieser Arbeit. Es schien deshalb notwendig, die Vollständigkeit des Austausches zu überprüfen und eventuell zu optimieren. Bevor jedoch die Untersuchungen des Kationenaustausches bei den Gesteinsprüfkörpern vorgenommen wurden, waren einige Experimente mit Gesteinspulver durchzuführen. Hierbei sollten folgende Fragestellungen untersucht werden. Inwieweit unterscheiden sich Pulver und Gesteinsprüfkörper in ihrer Kationenaustauschkapazität? Ist die Übertragung von Austauschkapazitäten von Pulvern auf Gesteinsprüfkörper möglich und sinnvoll?

Um die Ergebnisse der Austauschexperimente an den Gesteinsprüfkörpern deuten und zum Gesamtgehalt an austauschbaren Kationen einordnen zu können, war ein homogenes Pulver die Voraussetzung. Da Naturwerksteine fast immer inhomogen sind, war die Homogenisierung durch Aufmahlen eine Möglichkeit, eine einheitliche Probe zu erhalten. Nach dieser Form der Aufarbeitung wurde davon ausgegangen, dass nur beim Gesteinspulver alle austauschfähigen Bestandteile auch erreicht werden, während in festen Gesteinsprüfkörpern nur die austauschfähigen Bestandteile an der Porenoberfläche erreicht werden können.

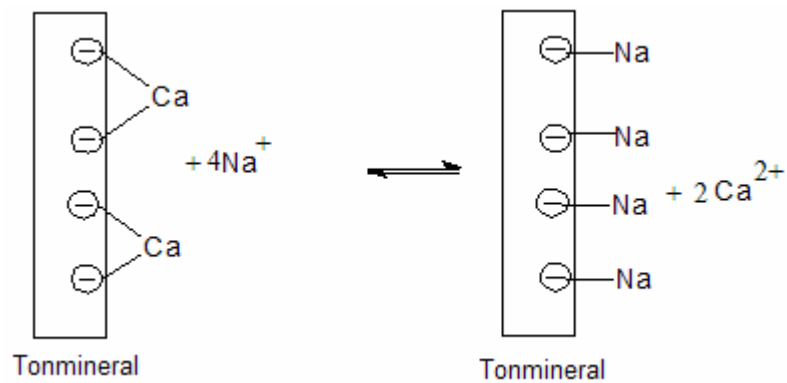


Abb.24: Schematischer Kationenaustausch an einer Tonmineraloberfläche

Es sollte untersucht werden, ob die in Gesteinswürfeln gefundenen Austauschkapazitäten in einer vergleichbaren Größenordnung liegen wie die gefundenen Austauschkapazitäten von Pulverproben. Aus diesen Ergebnissen können dann Aussagen über die Vollständigkeit des Kationenaustausches als Probenvorbereitung gemacht werden.

6.1.1 Kationenaustauschprozesse an Gesteinspulvern

Die Untersuchung des Kationenaustausches von Gesteinspulvern diene nicht nur zum Überprüfen der Methode für die Probenvorbereitung, es sollte auch gleichzeitig versucht werden, ein Kation zu finden, welches ebenso leicht eingetauscht wird wie das Strontium. Schäfer und Steiger [57] haben Experimente mit dem Austausch von Kationen gegen Strontiumionen im Gesteinspulver durchgeführt, so dass ein Vergleich der Ergebnisse sehr leicht möglich war. Analog zu Schäfers Experimenten wurden in dieser Arbeit ebenfalls Experimente mit zwei Pulvern (Pulver I und II) des Sander Schilfsandsteines (Partikelgröße < 40 µm) durchgeführt. Pulver I wurde aus der grünen Varietät, Pulver II aus der gelbgrünen Varietät gewonnen.

Als Austauschpartner wurden analog zu Schäfer Strontiumionen in Form von Strontiumchlorid und als weiteres zweiwertiges Kation Zink(II)-Ionen in Form von Zinkchlorid verwendet. Die Methode mit Strontiumionen zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinspulvern wird bei Schäfer [49] beschrieben. Eine genaue Beschreibung der Durchführung dieser Messungen findet sich in Kapitel 5, die einzelnen Messwerte sind im Anhang vollständig dokumentiert.

Zur Einschätzung der Kationenaustauschkapazität bei Gesteinswürfeln wurde hier zum Vergleich ein Pulver aus Sander Schilfsandstein untersucht. Damit nur die tatsächlich durch Ionenaustausch gegen Strontium freigesetzten Kationengehalte bestimmt werden konnten, erfolgte gleichzeitig auch die Ermittlung der durch Wasser löslichen Anteile der

verschiedenen Kationen im Pulver und im Gestein. Es wurde statt Salzlösung das gleiche Volumen an bidest. Wasser zugesetzt, die Behandlung der Proben erfolgte analog. Nach der Filtration wurden alle Probelösungen mittels AAS auf die Gehalte an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium hin untersucht. Jedoch konnten die gefundenen Natriumgehalte sowohl bei den Experimenten mit Zn-Ionen als auch bei den Experimenten mit Sr-Ionen bestätigt werden. Es wurden ebenfalls etwa 0.5 g des Pulvers genau eingewogen und jeweils Lösungen von Sr-Ionen oder Zn-Ionen der Konzentration $c = 0.25 \text{ mol/kg}$ verwendet. Abweichend von Schäfer und Steiger [57] wurden lediglich die Probenahme dahingehend verändert, dass gleich zu Beginn die erste Probe gezogen wurde, anschließend nach 5 Minuten, nach 15 Minuten und nach 75 Minuten. Danach erfolgten weitere Probennahmen nach 2 Stunden, nach 3 Stunden, nach 4 Stunden und zuletzt nach 6 Stunden. So konnten gleichzeitig Aussagen über die zeitliche Einstellung des Austauschgleichgewichts gemacht werden. Schäfer hat einen Zeitraum von 45 Minuten als völlig ausreichend für den Kationenaustausch beschrieben.

Von den Kationen Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ und Na^+ wurden die Konzentrationen nach dem Kationenaustausch gegen Strontiumionen bestimmt und in die Ladungsequivalente umgerechnet. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Tabelle 4. Bei dem Vergleich der Messwerte fällt als erstes der große Unterschied in der Gesamtaustauschkapazität auf. Es wurden in dieser Arbeit zwischen den einzelnen Pulvern deutlich unterschiedliche Werte für Natrium und Magnesium gefunden. Diese Werte konnten mit den Zinkexperimenten bestätigt werden, so dass eine Inhomogenität im Pulver nicht wahrscheinlich scheint. Die untersuchten Pulver stammen von zwei unterschiedlichen Varietäten des Gesteins. Betrachtet man für das Pulver I nun die einzelnen Messwerte, so liegen alle Werte für eine natürliche Matrix gut zusammen. Das Pulver II zeigt gute Übereinstimmung mit den, in dieser Arbeit verwendeten Gesteinsprüfkörpern.

Tabelle 4: Kationenaustauschkapazitäten von Sander Schilfsandsteinpulver

Austausch gegen		Pulver I Sr-Ionen	Pulver I Zn-Ionen	Pulver II Sr-Ionen	Gestein Sr-Ionen
Kation	Na^+ [meq/kg]	14,3	12,8	6,6	2,3
	K^+ [meq/kg]	3,1	3,0	1,5	1,3
	Mg^{2+} [meq/kg]	19,2	19,0	2,0	2,7
	Ca^{2+} [meq/kg]	35,4	44,4	3,7	2,4
	Cec[meq/kg]	72,0	79,1	13,8	8,8

Das Pulver II zeigt nur einen Bruchteil der Kationenaustauschkapazität, welche beim Pulver I zu finden war. Noch geringer wird die Austauschkapazität beim festen Gestein. Dies ist erklärbar, da beim festen Gestein nur ein Bruchteil der Pulveroberfläche für die Austauschprozesse zur Verfügung steht. Betrachtet man die Ergebnisse, welche in Abb. 25

dargestellt werden, so fällt auf, dass sich die Konzentrationen an ausgetauschten Ionen in Abhängigkeit von der Zeit nur wenig unterscheiden. Der Austausch läuft sehr schnell ab und zeigt nach spätestens 60 Minuten kein Anstieg der Konzentration mehr. Der erste Messwert in Abb. 25 ist auf eine Kontamination bei der Probennahme zurückzuführen. Er konnte bei weiteren Experimenten nicht mehr bestätigt werden und wird aus diesem Grund in der Abbildung nicht berücksichtigt. Die Größenordnung der gefundenen Gehalte an Calcium, Magnesium und Kalium entsprechen den Werten bei Schäfer [49]. Eisen wurde ebenfalls gemessen, konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Als Alternative zum Austausch von Kationen mit Strontium wurde nach anderen mehrwertigen Kationen gesucht. Strontium bildet mit Sulfationen ein sehr schwerlösliches Salz, daher wird beim Austausch mit Strontiumionen der Einsatz von z.B. Natriumsulfat unmöglich gemacht. Dreiwertige Kationen wie Cer, Chrom oder Eisen bilden in Wasser Kationensäuren und der stark abgesenkte pH-Wert verhindert eine gezielte Betrachtung der Austauschprozesse. Unter den zweiwertigen Kationen waren nur solche für Austauschreaktionen interessant, die im Gestein nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, wie etwa Zink. Analoge Messungen zur Bestimmung des Kationenaustausches wie mit SrCl_2 -Lösungen wurden deshalb auch mit ZnCl_2 -Lösungen durchgeführt. Weiterhin erfüllt Zink noch die Bedingung, dass der natürlich vorkommende Gehalt in den untersuchten Gesteinsarten sehr gering ist. Eine Bestimmung der Verteilung im Gestein z.B. mittels LA-ICP-MS wäre hier also durchaus möglich. Als weiterer Effekt konnte gleichzeitig ermittelt werden, welchen Einfluss die Elutionsdauer auf den Austausch hat und ab welcher Dauer sich keine Änderung mehr einstellt. Das Experiment konnte zeigen, dass die von Schäfer gefundene optimale Elutionszeit von 45 Minuten vollkommen ausreicht und sich auch bei einer Elutionsdauer von 6 Stunden keine nennenswerten Änderungen in der Menge der rückgetauschten Strontiumionen ergeben. Diese Ergebnisse sind wichtig für die Planung von Experimenten mit Gesteinsprüfkörpern, da hier im Vergleich zum Pulver eine geringere Oberfläche zur Verfügung steht als beim Pulver. Es ist anzunehmen, dass die eigentliche Austauschreaktion am Mineral sehr schnell abläuft. Das würde für einen Gesteinsprüfkörper bedeuten, dass der eigentliche Austausch ebenfalls relativ schnell ablaufen sollte.

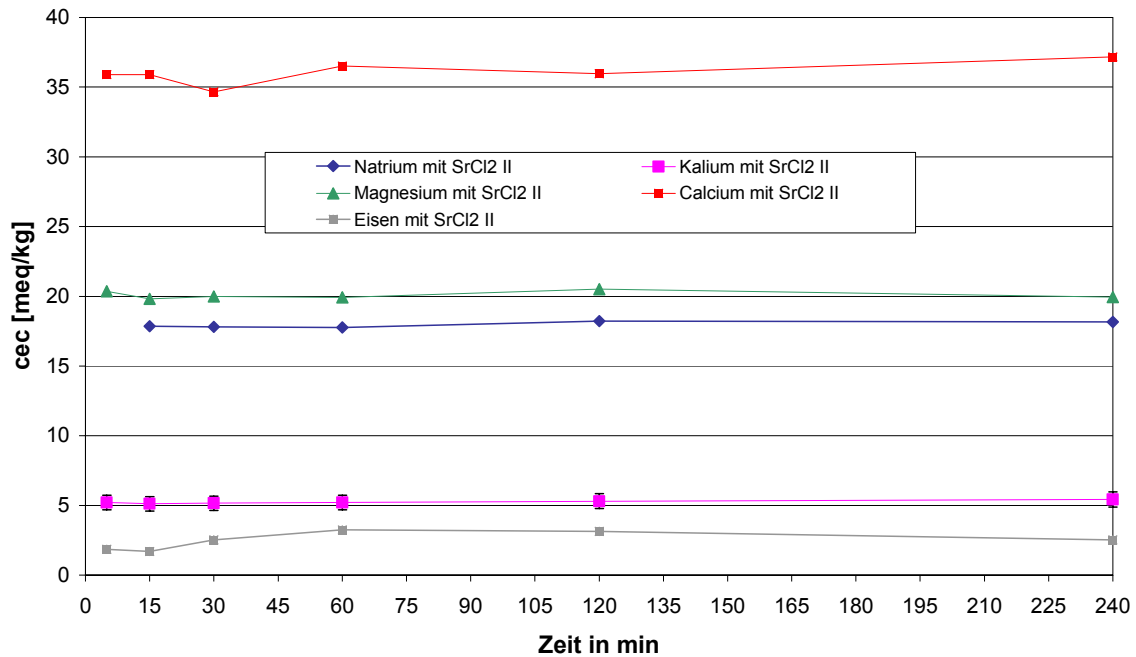


Abb. 25: Kationenaustausch gegen Strontium in gemahlene Proben aus Sander Schilfsandstein

Den Vergleich der Messwerte nach Austausch mit Strontiumchlorid bzw. Zinkchlorid der jeweiligen Konzentration ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) für Natrium und Kalium stellt die Abb. 26, für Magnesium und Calcium die Abb. 27 dar. Die Abb. 26 zeigt, dass die Mengen an ausgetauschten Natrium- und Kaliumionen mit Zink- oder Strontiumionen etwa gleich sind. Hier ist Zink eine Alternative zum Strontium, da es ebenso viel Kationen freisetzt, jedoch keine schwerlöslichen Sulfate bildet. Diese Sulfate würden spätestens bei der Tränkung mit Natriumsulfatlösung auftreten und die Dehnungsergebnisse beeinflussen. Vergleicht man die Gehalte an ausgetauschtem Magnesium und Calcium in der Abb. 25, so lässt sich für das Magnesium ebenfalls kein Unterschied zwischen Zink und Strontium erkennen.

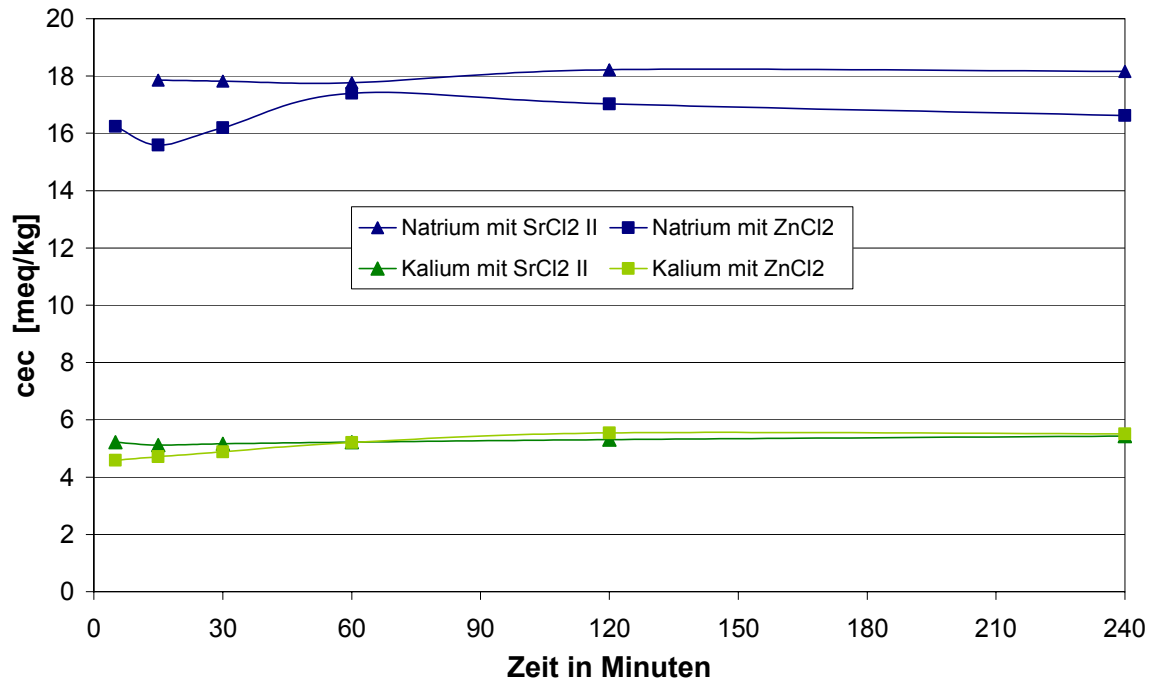


Abb. 26: Vergleich des Kationenaustausches von Natrium und Kalium gegen Strontium und Zink in Sander Schilfsandsteinpulver

Betrachtet man den Austausch von Calcium, so lässt sich eine etwa gleiche Menge des ausgetauschten Calciums durch Zink und Strontium erkennen. Zink wäre also eine Möglichkeit, Strontium als Austauscher zu ersetzen, ohne Gefahr der Bildung eines schwerlöslichen Salzes. Für den Kationenaustausch gegen Strontium wurden als Kationenaustauschkapazität 80 meq/kg für das Sander Schilfsandsteinpulver ermittelt. Dieser Wert liegt, bedingt durch die höhere Konzentration an gefundenen Natriumionen, über den von Schäfer [49] ermittelten 60 meq/kg. Daher wurde in einem weiteren Experiment versucht, das Strontium zurückzutauschen, um somit auf diese Weise die Austauschkapazität für den Rücktausch ermitteln zu können. Daher wurde nach einem Weg gesucht, um das Rücktauschgleichgewicht zu beeinflussen. Eine Möglichkeit, das Gleichgewicht für die Austauschprozesse zu beeinflussen, ist die Fixierung des ausgetauschten Kations. Es wurde deshalb gezielt versucht, zurückgetauschtes Strontium zu fixieren. Dies kann entweder durch Komplexierung mit Na_2EDTA oder durch Fällung von Strontiumsulfat mit Magnesiumsulfatlösung erreicht werden.

Der Eintausch von Strontium gegen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium ergab einen Wert von 80 meq/kg. Beim Rücktausch mit Na_2EDTA war jedoch nur eine Kationenaustauschkapazität von 60 meq/kg erhalten worden.

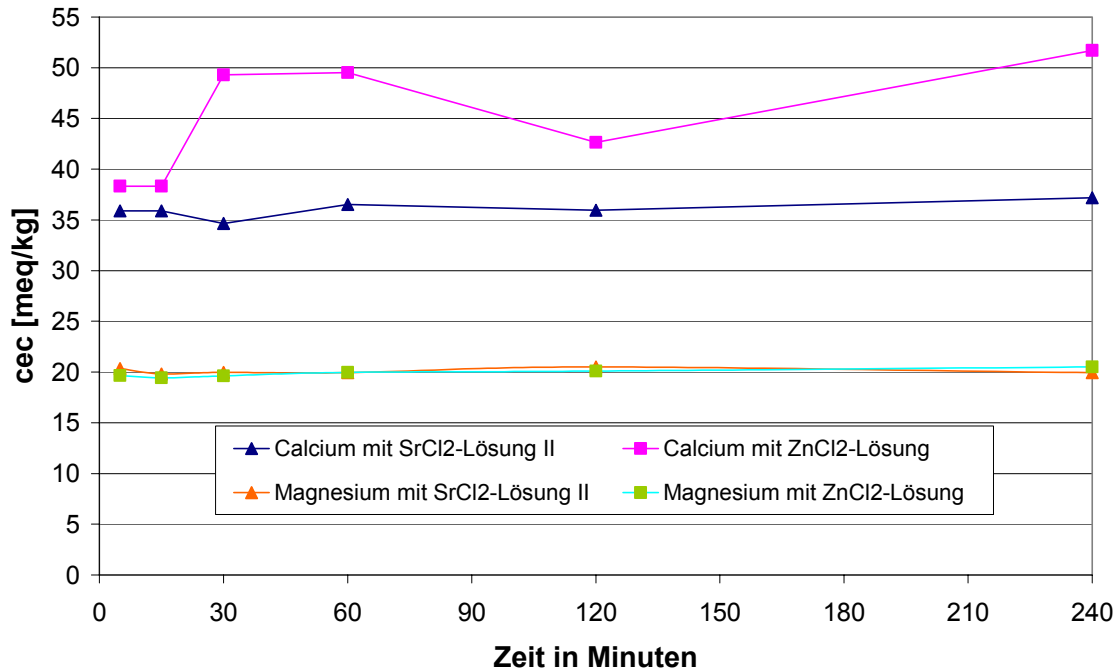


Abb. 27: Vergleich des Kationenaustausch von Calcium und Magnesium gegen Strontium und Zink in Sander Schilfsandsteinpulver

Schäfer gibt hier ebenfalls einen Wert für die Kationenaustauschkapazität von 60 meq/kg an. Diese Differenz stammt aus den unterschiedlichen Konzentrationen an Natrium, welche gefunden wurden. Die als Komplexierung durchgeführte Variante des Rücktausches ergibt deutlich höhere Gehalte an austauschbarem Strontium, also eine höhere Austauschkapazität als das Magnesiumsulfat. Gegen das Magnesiumsulfat als Austauschreagenz sprechen folgende Gründe. Die Fällung von Strontiumsulfat setzt nur etwa die Hälfte (25 meq/kg) des Strontiums frei, das durch Komplexierung (60 meq/kg) messbar geworden ist. Die Reaktion von Strontium mit den Sulfationen zum Strontiumsulfat ist zwar vollständig, aber es besteht die Gefahr, dass sich Oberflächenporen mit dem gebildeten Salz zusetzen und so den Transport unterbrechen. Daher könnte der geringe Wert für den Rücktausch erklärt werden. Diese Gefahr ist bei der Komplexierung nicht gegeben, da das gebildete SrEDTA löslich bleibt.

Das Austauschgleichgewicht Mg/Sr wird durch Zugabe von Sulfat und Ausfällung von SrSO₄ verschoben. Vermutlich lagert sich das Strontiumsulfat in den Poren ab und verstopft diese und verhindert so die Austauschprozesse. Versuche mit Magnesiumsulfat konnten diese Beobachtungen bestätigen. Es wurden deshalb weitere Messungen des Kationenaustausches unter Verwendung einer Na₂EDTA-Lösung (c= 0.25 mol/L) durchgeführt. Neben der Komplexierung mit Na₂EDTA wurde die Fällung als Strontiumsulfat untersucht. Das

Sulfat wurde als Magnesiumsulfatlösung ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) zugegeben. Durch die Fixierung der Strontiumionen wird die Rückreaktion verhindert, so dass eine vollständige Freisetzung von Strontium durch Austausch gegen die in der Lösung vorhandenen Natrium- oder Magnesiumionen zu erwarten war.

Eine Verschiebung der Austauschgleichgewichte durch Fällung kann nicht empfohlen werden, da durch das Salz Poren verstopfen können und so die Transportvorgänge behindert werden. Die Verwendung von EDTA eignet sich sehr gut zum Rücktausch von Strontiumionen gegen z.B. Natriumionen. In den durchgeführten Experimenten konnten die bei Schäfer beschriebenen Kationenaustauschkapazitäten erreicht werden. Unterschiedlich waren bei den ausgetauschten Kationen die erhaltenen Gehalte an Natrium, welche sehr stark mit den Werten von Schäfer differierten. Diese Natriumgehalte ergeben auch die bereits erwähnten höheren Kationenaustauschkapazitäten der in dieser Arbeit gemessenen Pulver. Die Untersuchungen zeigen jedoch sehr deutlich, dass bei den untersuchten Gesteinsvarietäten mit sehr unterschiedlichen Austauschkapazitäten gerechnet werden muss. Vergleicht man die Kationenaustauschkapazitäten von Gesteinspulver und massiven Gesteinsprüfkörpern, so wird im Gegensatz zum Pulver nur ein Bruchteil der Kationen im Gesteinsprüfkörper ausgetauscht. Als ein Grund kann die größere Oberfläche des Pulvers angeführt werden, da so eine viel größere Menge an austauschbaren Kationen erreicht werden kann als im massiven Gestein. Hier liegt nur ein geringer Teil aller austauschbaren Kationen im oberflächennahen Bereich und kann ausgetauscht werden.

6.1.2 Bestimmung der wasserlöslichen Anteile in Gesteinsprüfkörpern

Für die Untersuchung des vollständigen Kationenaustausches bei der Probenvorbehandlung war es notwendig, lösliche und ausgetauschte Anteile des Gesteins klar zu trennen. Die löslichen Bestandteile des Gesteins wurden mit Wasser aus dem Gestein herausgelöst und mit der AAS untersucht. Alle in den Austauschexperimenten ermittelten Konzentrationen wurden durch das Abziehen der entsprechenden löslichen Bestandteile korrigiert und werden als Austauschkapazitäten dargestellt.

Die zeitliche Abnahme der Konzentration beim Kationenaustausch von Calcium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen im Sander Schilfsandstein wurde bereits in Kap. 5 in den Abb. 18 und 19 gezeigt. Zur Absicherung des in Kap. 5 beschriebenen Verfahrens zur Durchführung des Kationenaustausches erfolgten methodische Voruntersuchungen. Es wurden Elutionen mit einer Dauer von 24 Stunden durchgeführt. Wichtig war die Klärung der Frage, ob eine Anzahl von 12 aufeinander folgenden Elutionen für den vollständigen Kationenaustausch der Prüfkörper ausreichend war. Untersucht wurde die Vollständigkeit des Kationenaustausches für die in dieser Arbeit verwendeten Würfel der Abmessungen

3.0 x 3.0 x 3.0 cm³, was einem Volumen von 27 cm³ entspricht. Zu klären war weiterhin, ob die Menge an ausgetauschten Kationen von der Größe des Prüfkörpers abhängig ist. Dazu wurden verschiedene Gesteinsprüfkörper mit einer Grundfläche von jeweils 3.0 x 3.0 cm² verwendet. Diese Prüfkörper wurden in Stärken von 0.5 cm, 1.0 cm, 1.5 cm und 2.0 cm verwendet, so dass der Einfluss des Probenvolumens auf den Austauschprozesses untersucht werden konnte. Da jedoch bereits Wasser in der Lage ist Ionen aus den Gesteinsbestandteilen heraus zu lösen, war die Ermittlung des durch Lösungsvorgänge verursachten Anteils der einzelnen Kationen wichtig.

Tabelle 5: Wasserlösliche Anteile von Obernkirchner Sandstein

Kation	Blw-0,5	Blw-1,0	Blw-1,5	Blw-2,0
Na ⁺ [meq/kg]	2,25	0,94	0,64	0,40
K ⁺ [meq/kg]	0,35	0,14	0,11	0,10
Mg ²⁺ [meq/kg]	0,04	0,01	0,01	---
Ca ²⁺ [meq/kg]	0,07	0,01	0,01	---
meq/kg gesamt:	2,7	1,1	0,8	0,5

Die Tabelle 5 zeigt die Summe aller gefundenen wasserlöslichen Anteile, die zur besseren Vergleichbarkeit bereits in meq/kg umgerechnet wurden. Vergleicht man die die gefundenen Werte der Gesteinsplatten mit denen von Schäfer, so fällt auf, dass das Gesteinspulver mehr Magnesium und Calcium freisetzt als das Gestein. Das liegt an der besseren Zugänglichkeit der Tonminerale im Pulver. Für Kalium geben Gestein und Pulver etwa die gleiche Menge an Kalium ab. Generell ist auffällig, dass der Prüfkörper mit der geringsten Dicke die größte Menge an Kationen freisetzt. Dies könnte daran liegen, dass die Proben nicht vom selben Gestein genommen wurden und Schwankungen innerhalb der Varietäten auftreten können. Aus der Vielzahl von Messungen der wasserlöslichen Bestandteile sollen in der Abb. 28 nur beispielhaft die Kurvenverläufe von Magnesiumionen für Obernkirchner Sandstein dargestellt werden. Die Verläufe für Kalium, Natrium und Calcium entsprechen dem in der Abb. 28 gezeigten Verlauf. In Abb. 29 wird der Kurvenverlauf für die wasserlöslichen Anteile an Magnesiumionen des Sander Schilfsandsteines dargestellt. Es ist zu beobachten, dass der Verlauf der Messwerte in Abb. 28 von der ersten zur zweiten Elution hin stark abfällt. Als Grund können Kontaminationen beim Sägen der Gesteinswürfel oder Salzreste im Porenraum vermutet werden. In den ersten vier Elutionen löst das Wasser alle leicht löslichen Magnesiumionen aus den Gesteinsplättchen heraus. Der Sander Schilfsandstein besitzt Tonminerale und ist somit zwar in der Lage Kationen auszutauschen, jedoch finden hier keine Austauschprozesse statt. In dieser Abbildung fällt auf, dass die Menge des heraus gelösten Magnesiums beim Sander Schilfsandstein kaum größer ist als beim Obernkirchner Sandstein.

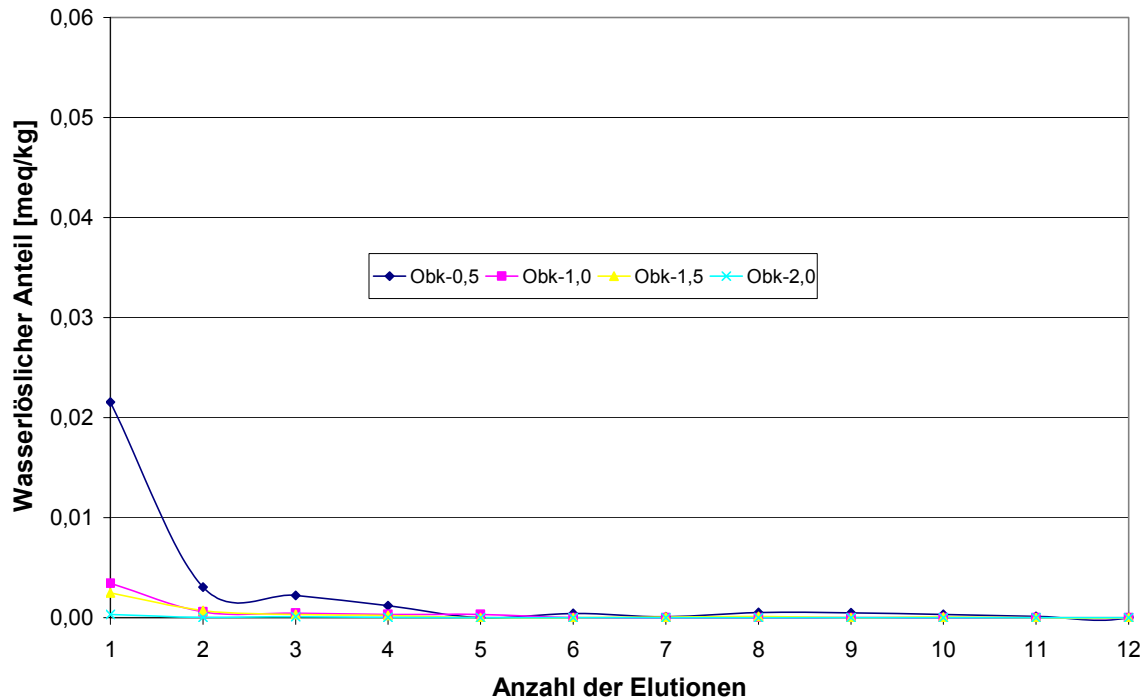


Abb. 28: Wasserlöslicher Anteil an Magnesiumionen des Obernkirchner Sandsteines

Das konnte bei den anderen untersuchten Kationen bestätigt werden und kann also nicht mit den Tonmineralen erklärt werden, welche Magnesiumionen freisetzen. Die gefundenen Konzentrationen der Kationen sind vermutlich auf Auflösungsprozesse zurückzuführen und nicht auf Kationenaustausch. Auch bei dem Sander Schilfsandstein fallen die Mengen an gelöstem Magnesium von der ersten Elution zur zweiten Elution stark ab und bleiben ab der fünften Elution fast konstant. Der Sander Schilfsandstein zeigt ebenso wie der Obernkirchner Sandstein, dass der Prüfkörper mit der geringsten Dicke die meisten löslichen Kationen aufweist. Die Verläufe für Kalium, Natrium und Calcium haben einen sehr ähnlichen Verlauf und werden im Anhang 2 bis 5 dargestellt. Die Tabelle 6 zeigt die Summe aller gefundenen wasserlöslichen Anteile des Sander Schilfsandsteines.

Tabelle 6: Wasserlösliche Anteile von Sander Schilfsandstein

Kation	Blw-0,5	Blw-1,0	Blw-1,5	Blw-2,0
Na ⁺ [meq/kg]	3,06	1,65	1,29	1,07
K ⁺ [meq/kg]	1,01	0,42	0,30	0,22
Mg ²⁺ [meq/kg]	0,20	0,08	0,06	0,04
Ca ²⁺ [meq/kg]	0,15	0,06	0,05	3,30
meq/kg gesamt:	4,4	2,2	1,7	4,6

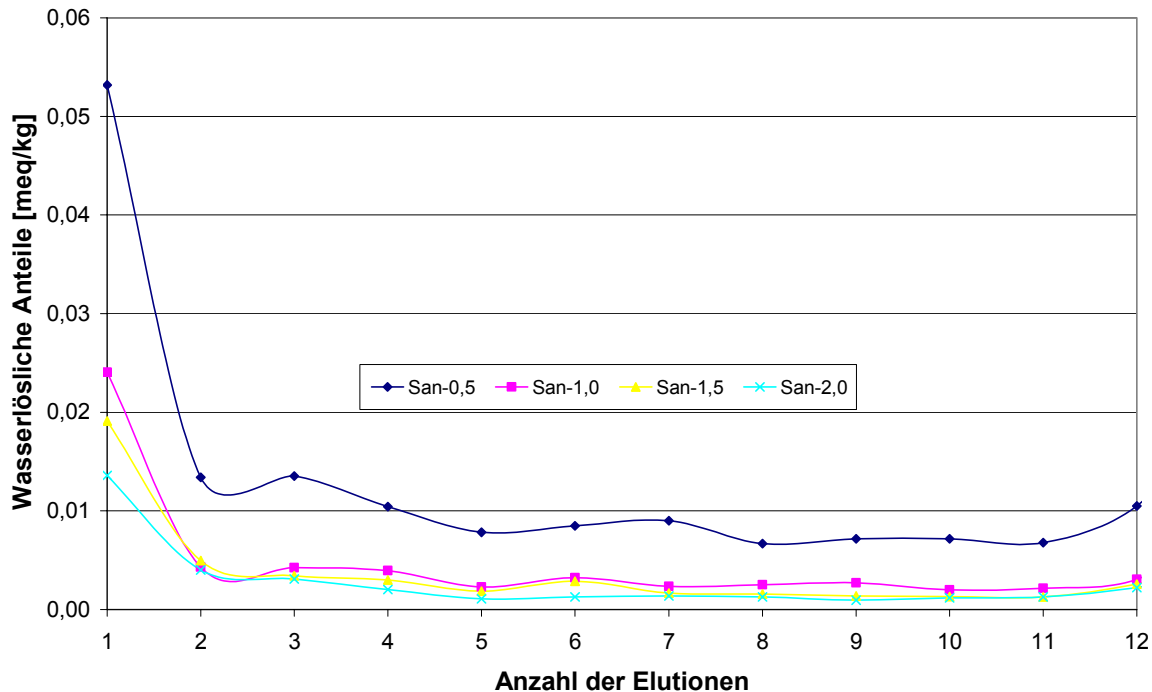


Abb. 29: Wasserlösliche Anteile an Magnesiumionen des Sander Schilfsandsteines

Die erhaltenen Messwerte sind sehr gering und spielen außer bei der Korrektur der Austauschprozesse keine Rolle. Jedoch ist der Beitrag abhängig von der untersuchten Varietät des Gesteins. Das wird deutlich, wenn die wasserlöslichen Anteile der untersuchten Pulver betrachtet werden. Die Unterschiede in den herausgelösten Mengen an Magnesium lassen sich nicht durch die unterschiedliche Größe der Oberfläche und des Volumens der Prüfkörper erklären, da insgesamt der Austausch pro Kilogramm Material betrachtet wurde. Auffällig ist jedoch, dass immer der kleinste Gesteinsprüfkörper die größte Menge an Ionen und der größte Prüfkörper immer die kleinste Menge an Ionen freigesetzt hat. Es ist seit langem bekannt, dass Ionen im Gestein nicht gradlinig wandern können, sondern dem Verlauf des Porenraumes folgen müssen. Daher ist der real zurückgelegte Weg deutlich größer als der theoretische Weg. Bei der Beschreibung von Transportprozessen wird diesem Phänomen üblicherweise durch Einführung eines Umwegfaktors Rechnung getragen. Buchwald [58] hat Diffusionsuntersuchungen an Naturwerksteinen durchgeführt und den Umwegfaktor für einige Gesteinsarten bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Diffusion von Ionen zwischen der Austauscherlösung und der Gesteinsoberfläche sehr schnell abläuft, wird nun einen dünner und einen dicker Prüfkörper miteinander verglichen. Weiter wird angenommen, dass der eigentliche Austauschprozess sehr schnell abläuft. Bei einem dünnen Prüfkörper kann ein Kation der Austauscherlösung schneller ein Tauschpartner im Gestein finden, da sein Weg kürzer und das Verhältnis von Volumen des

Prüfkörpers zu seiner Oberfläche größer ist. Ein ausgetauschtes Kation wird daher bei einem dünnen Prüfkörper schneller wieder die Gesteinsoberfläche erreichen, da sein Weg zur nächsten erreichbaren Oberfläche kürzer ist als bei einem dicken Prüfkörper. Je dicker der Prüfkörper war, umso länger konnte ein messbarer Austausch beobachtet werden. Im Eluat wurde nur die Konzentration der Ionen gemessen, die an der Oberfläche oder in der Lösung waren. Ionen, die sich in Lösung noch im Porenraum des Gesteins befanden, wurden nicht erfasst. In einem untersuchten Pulver entfällt dieser zurückzulegende Weg fast vollständig, es werden alle ausgetauschten Ionen erfasst und daher werden bei Pulver auch höhere Austauschkapazitäten gemessen als bei festem Gestein.

6.1.3 Kationaustauschprozesse durch Natriumionen und Strontiumionen

Als Fortführung der im Kapitel 6.1.1 beschriebenen Experimente wurde nun die Kationaustauschkapazität von Sander Schilfsandstein und Obernkirchner Sandstein gegen Natriumionen (in Form von Natriumchlorid) und Strontiumionen (in Form von Strontiumchlorid) untersucht. Das erste Experiment wurde mit NaCl-Lösung ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) als Doppelbestimmung für jeden Prüfkörper beider Gesteinsarten durchgeführt. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Kap. 5.2.1 beschrieben. Zunächst wurden die Bestimmungen des Gehaltes der austauschbaren Kationen Magnesium, Calcium und Kalium gegen Natrium durchgeführt. Es wurden die schon im Kapitel 6.1.2 bezeichneten Prüfkörpergeometrien verwendet. Das zweite Experiment wurde mit einer Strontiumlösung ($0.25 \text{ mol/L SrCl}_2$) und gleichen Prüfkörpergeometrien durchgeführt. In der Abb. 30 wird Verlauf der Messwerte für die ausgetauschten Anteile an Magnesium für den Obernkirchner Sandstein und den Sander Schilfsandstein dargestellt. Die im Kapitel 6.1.1 ermittelten löslichen Bestandteile wurden in meq/Kg umgerechnet und von den ermittelten Kationaustauschkapazitäten abgezogen. Dies geschah für jeden Elutionstag. Die Durchführung ist im Kapitel 5 beschrieben, daher wird hier auf eine Beschreibung verzichtet. Der Obernkirchner Sandstein sollte keine Austauschreaktionen zeigen, da er nur sehr wenig austauschfähige Mineralien enthält. Da ein Ionenaustausch nur in einem geringen Maße stattfindet, lassen sich die sehr kleinen Messwerte durch die sehr geringe Konzentration an ausgetauschten Kationen erklären. Bereits ab der siebten Elution konnten nur noch Auflösungsprozesse beobachtet werden, die sich auf ein konstantes, sehr geringes Niveau einpendeln.

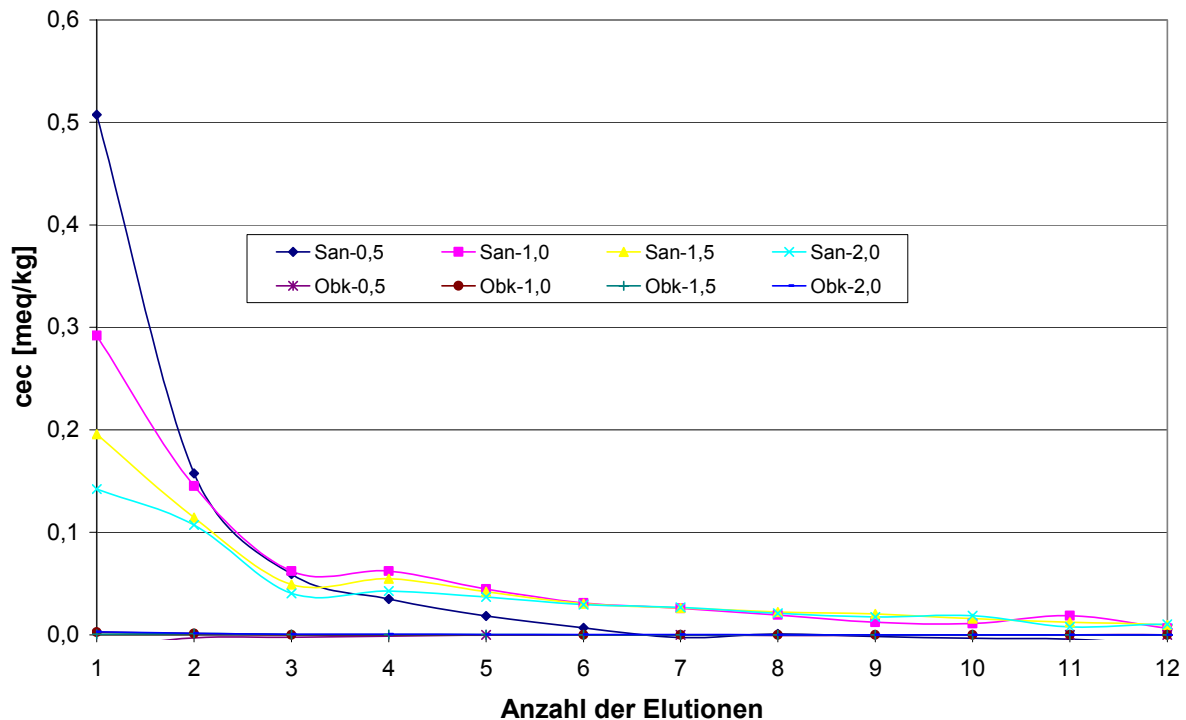


Abb. 30: Gegen Natriumionen ausgetauschte Magnesiumionen des Obernkirchner Sandsteins und des Sander Schilfsandsteins

Der Sander Schilfsandstein besitzt Tonminerale und diese sind in erster Linie für die Kationenaustauschreaktionen verantwortlich. Für den Sander Schilfsandstein ist der Anteil an austauschbarem Magnesium deutlich sichtbar und es ist zu erkennen, dass erst ab der siebten Elution ein konstanter Bereich erreicht wird. Die ausgetauschten Mengen an Magnesium sind deutlich größer als beim Obernkirchner Sandstein. Der dünnste Prüfkörper zeigt auch hier die größte Menge an freigesetzten Ionen. Die Kurvenverläufe der Messwerte für Kalium und Calcium zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf und werden im Anhang 2 bis 5 gezeigt.

Nach Schäfer [49] sind Strontiumionen bessere Austauscher als Natriumionen. Daher wurde ein weiteres Experiment mit Strontiumionen durchgeführt. In diesem Experiment wurde eine größere Menge an ausgetauschten Kationen erwartet als bei dem Natriumexperiment. In Abb. 31 wird der Verlauf der Messwerte für den Austausch von Strontiumionen gegen Magnesiumionen dargestellt. Für den Obernkirchner Sandstein konnte kein ausgetauschtes Magnesium gefunden werden. Für den Sander Schilfsandstein wurden messbare Mengen an Magnesiumionen gefunden. Das bedeutet, dass sich in den mit Natrium ausgetauschten Probenkörpern noch austauschbare Magnesiumionen befinden. Da

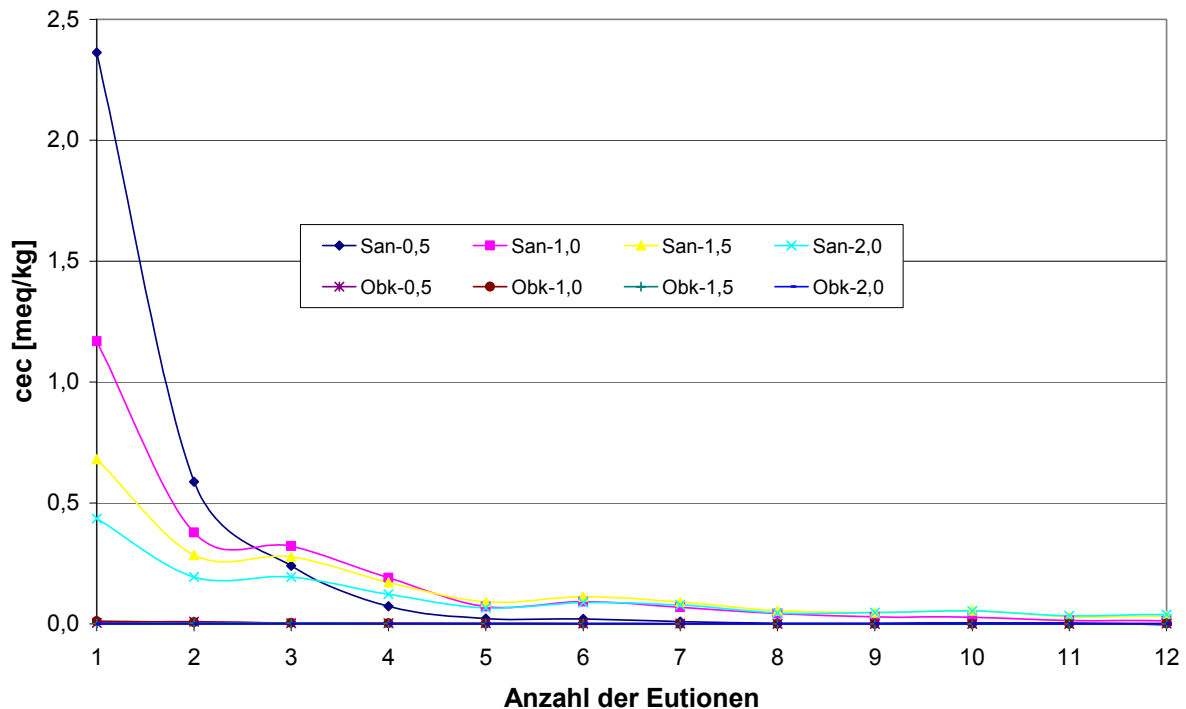


Abb. 31: Gegen Strontiumionen ausgetauschte Magnesiumionen des Obernkirchner Sandsteins und des Sander Schilfsandsteins

bei der im Kapitel 5 beschriebenen Probenvorbereitung ebenfalls nur Natriumverbindungen eingesetzt wurden, ist dieser Punkt für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht relevant. Wie bereits bei den anderen Experimenten setzen auch hier die dünnsten Prüfkörper die größte Menge an Ionen frei und die dicksten Prüfkörper die geringste Menge. Dieses Verhalten konnte bei den Natriumexperimenten und bei den Strontiumexperimenten beobachtet werden. Es scheint auch hier die Größe der Prüfkörper für die Mengen an ausgetauschten Ionen, besonders nach den ersten Elutionen, von Bedeutung zu sein. Es konnte bei allen Experimenten der beschriebene Effekt beobachtet werden.

Damit stellt sich die Frage, ob die Diffusionsprozesse der Kationenaustauschexperimente hier nur noch in den ersten Elutionen des Experimentes gelten und ab wann die Menge an freigesetzten Ionen nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Größe der Prüfkörper zeigt. Diese Fragen wurden aus Zeitmangel jedoch nicht weiter verfolgt.

Der Vergleich der Austauschkapazitäten von Sander Schilfsandstein und Obernkirchner Sandstein ergibt, dass der Obernkirchner Sandstein kaum über austauschbare Anteile an Kationen verfügt. Beim Sander Schilfsandstein sieht die Sache etwas anders aus; bei dieser Gesteinsart wird bei allen Prüfkörpern innerhalb der zwölf Elutionen des Experimentes ein vollständiger Austausch nicht erreicht. Die Experimente zeigen nach zehn Elutionen noch eine messbare, wenn auch geringe Austauschkapazität des Gesteins. Für die in dieser

Arbeit verwendeten Prüfkörper mit den Kantenlängen $3.0 \times 3.0 \times 3.0 \text{ cm}^3$ wurde der Austausch von Kationen gegen Natrium jedoch nach 14 Elutionen abgebrochen.

Daher kann der Kationenaustausch mit Natrium als generelle Probenvorbereitung als einfacher Weg betrachtet werden, um eine definierte Belegung der Tonmineraloberfläche mit nur einer Kationensorte zu erhalten. Jedoch wäre noch zu untersuchen, warum der Austausch mit Natriumionen eine Änderung der Festigkeit des Gesteins mit sich bringt, wie sie bei den Austauschexperimenten mit Strontium festgestellt werden konnte. Bei den Strontiumexperimenten scheinen die Kationenaustausch- und Lösungsprozesse in den Prüfkörpern aus Sander Schilfsandstein mit einer signifikanten Verminderung der Festigkeit der Prüfkörper einher zu gehen. So wurde bei der Probenvorbereitung für LA-ICP-MS Messungen ein stark verändertes Sägeverhalten des Sander Schilfsandsteines beobachtet. Der Prüfkörper mit der Dicke von 0.5 cm konnte mit der Hand durchgebrochen werden, was bei den mit Natriumionen ausgetauschten Prüfkörper nicht möglich war. Die Intensitäten (Pulsrate und Pulsdauer) der Laser-Ablation mussten bei den Messungen stark verringert werden, da sonst das Massenspektrometer überladen worden wäre. Die Intensitäten wurden durch einer Verringerung der Laserenergie und eine Verkürzung der Applationsdauer verringert.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Kationenaustauschprozesse im Rahmen der Probenvorbereitung für die Dehnungsmessungen kann festgehalten werden, dass die Austauschdauer von 14 Tagen für die verwendeten Prüfkörper ausreichend ist. In dem Zeitraum von 14 Tagen ist der Kationenaustausch noch nicht vollständig abgeschlossen, jedoch soweit fortgeschritten das eine Verfälschung der Dehnungsmesswerte durch bei der Tränkung ablaufende Austauschreaktionen vernachlässigt werden kann. Für die in dieser Arbeit als Prüfkörper verwendeten Würfel konnte nach dem Natriumaustausch keine Änderung in der Festigkeit beobachtet werden, weder beim Obernkirchner Sandstein noch beim Sander Schilfsandstein. Der Grund für die Entfestigung scheint in der Austauschreaktion mit Strontium zu liegen. Der genaue Grund konnte jedoch nicht ermittelt werden.

6.2 Messung der hygrischen Dehnung von Sandsteinen

Bevor die eigentlichen Dehnungsmessungen mit Salzen bzw. Salzlösungen durchgeführt werden konnten, war es notwendig, die allein durch Wasser verursachten Längenänderungen der Gesteinsprüfkörper (sog. hygrische Längenänderungen) genauer zu betrachten. Dieses Verhalten wurde bereits in Kap. 2 kurz beschrieben. Durch das Quellen der im Gestein vorhandenen Bestandteile und die damit verbundene Änderung der Lage im Gestein können hygrische Dehnungen und Schrumpfungen ausgelöst werden. Aufgrund

seines geringen Gehaltes an Tonmineralien (Grimm [37]) ist beim Obernkirchner Sandstein nur eine sehr geringe hygrische Dehnung zu erwarten. Der Ebenheider Sandstein besitzt dagegen einen höheren Gehalt an Tonmineralien, so dass eine größere hygrische Dehnung als beim Obernkirchner Sandstein zu erwarten ist. Daher ist bei dieser Gesteinssorte eine stärkere hygrische Dehnung zu erwarten. Die Messung des hygrischen Dehnungsverhaltens der verschiedenen Gesteine war im Rahmen dieser Arbeit erforderlich, um den Beitrag der hygrischen Dehnung zu bestimmen, der bei den später vorgestellten Dehnungsmessungen mit Salzen bzw. Salzlösungen als Blindwert zu berücksichtigen war. Da die Salzdehnungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, musste auch eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Blindwerte bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit Ebenheider Sandstein bei 5 °C, 15 °C, 31 °C und 45 °C durchgeführt. Des Weiteren wurden mit Obernkirchner Sandstein bei den Temperaturen 5 °C, 15 °C und 45 °C Vergleichsmessungen durchgeführt. Grimm [37] gibt für den Ebenheider Sandstein im sichtbaren Porenraum die häufigste Porengröße mit 0.15 mm an. Für den Obernkirchner Sandstein wird die häufigste Porengröße mit 0.02–0.05 mm angegeben. Daher können diese beiden Gesteine als typische Vertreter von kleinporigen (Obernkirchner Sandstein) und mittelporigen Sandsteinen (Ebenheider Sandstein) angesehen werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der hygrischen Dehnung unterscheiden sich stark von der üblichen Vorgehensweise bei solchen Messungen, bei denen zur Bestimmung der hygrischen Dehnung die Gesteinsprüfkörper solange unter Wasser gelagert werden, bis keine weitere Dehnungsänderung mehr messbar ist (z.B. Ruedrich und Kirchner [40]). Blöchl et al. [59] führten weiterhin ihre hygrischen Dehnungsmessungen bei Luftfeuchten nahe 100% durch, um Verdunstungseffekte auszuschließen. Dieses Procedere war jedoch zur Bestimmung der Anteile der hygrischen Dehnung für die Experimente in dieser Arbeit nicht sinnvoll. Da später bei den Messungen der durch Salze verursachten Dehnungen den Prüfkörpern nur geringe Volumina der verwendeten Salzlösungen (10 – 20 mL) angeboten wurden, sollte auch die rein hygrische Dehnung unter gleichartigen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Daher wurde auch bei den hygrischen Dehnungsmessungen das Volumen des zugegebenen Wassers auf 10–20 mL beschränkt. Mit der Zugabe des Wassers setzten gleichzeitig Verdunstungseffekte ein, die bei den Salzexperimenten allerdings ebenfalls auftraten. Auf eine Durchführung der Messungen bei hoher Luftfeuchtigkeit wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen deshalb verzichtet.

6.2.1 Messung der hygrischen Dehnung

Als eine mögliche Ursache für eine hygrische Dehnung von Gesteinen wird die in Kapitel 2 beschriebene Quellung und damit verbundene Veränderung der Lage von Tonmineralen im Gestein angesehen. Entsprechend der von Hilbert und Wendler [39] gemachten Beobachtungen erfolgt eine Dehnung bei Wasserzugabe und eine Schrumpfung beim Trocknen. Nach der Theorie wird die hygrische Dehnung durch Einlagern von Wasser in die Tonmineralkörper, genauer in die Zwischenräume, hervorgerufen und muss daher auch reversibel sein. Die Schrumpfung wird als Rückstellung der Tonminerale in ihre ursprüngliche Ausgangsposition gewertet. Die Lage der Tonminerale wird von Sneath [38] als Kartenhausstruktur bezeichnet. Dieses Modell geht davon aus, dass Tonminerale als Plättchen (z.B. Schichtsilicate) im Gestein orientiert sind wie die Karten in einem Kartenhaus. Durch äußere Einflüsse, können die einzelnen Tonminerale ihre Lage im Gestein verändern. Eine Einlagerung von Wasser wird die Lage der Tonminerale im Gestein ändern und so als Folge eine messbare Längenänderung ergeben. Stellt man sich in einem vollkommen wasserfreien Gestein die Tonminerale als Plättchen vor, welche sich im Gestein im trockenen, wasserfreien Zustand befinden, so wird das erste Wasser kapillar in die Zwischenräume zwischen die Tonminerale gesaugt. Als Folge bildet sich nach Wendler [20] kurz ein Unterdruck, welcher die Minerale zusammen drückt. Dies geschieht nur solange, wie keine vollständige Sättigung im Gestein vorliegt, bei einer vollständigen Sättigung verschwindet der Unterdruck wieder. Durch das einströmende Wasser wird der kapillare Zwischenraum der Tonminerale aufgefüllt und die kapillaren Anziehungskräfte lassen nach. Passiert dieser Vorgang bei sehr vielen Plättchen, so wird sich das Volumen des Gesteins kurzfristig verringern. Alternativ ist auch denkbar, dass sich eine bereits vorhandene Spannung durch die Wassergabe löst. Eine mögliche Ursache solcher Spannungen im Gestein könnte in Salzresten bestehen, die entweder während der Entstehungsphase oder durch den als Probenvorbereitung vorgenommenen Kationenaustausch in das Gestein gelangt sind. In den sehr kleinen Poren zwischen den Tonmineralen verbleibt Wasser bei der Trocknung am längsten, dort werden sich also auch die gelösten Bestandteile aufkonzentrieren und nach der endgültigen Trocknung verbleiben. Somit könnten sich Salzkristalle anreichern und eine Spannung aufbauen. Die Zugabe von Wasser würde die Kristalle lösen und die Spannung abbauen. Bei weiterer Wasserzugabe beginnen die Tonminerale im Laufe der Zeit zu quellen.

Ein weiterer Effekt, der zum Tragen kommt, ist der osmotische Druck. Die Abb. 32 stellt den Ablauf des Quellens durch Osmose dar. Im wasserfreien Gestein sind die Kationen (hier als K^+ dargestellt) an den Oberflächen der Tonminerale längs der Porenräume gebunden. Das Wasser, welches sich im Gestein befindet, versucht die Konzentration der Kationen durch

Einströmen in den Porenraum zu abzubauen. Da der Konzentrationsunterschied zwischen dem Wasser und den Kationen an der Tonmineraloberfläche sehr groß ist, wird mehr Wasser in die Pore eindringen als die Pore normalerweise fassen kann. Als Folge des vermehrten Eindringens von Wasser werden die Tonminerale und damit die Pore auseinander gedrückt. Der Gesteinsprüfkörper wird unter diesem Druck anfangen, sich zu dehnen. Bei Gesteinen, wie dem Sander Schilfsandstein, die einen größeren Anteil an Tonmineralien besitzen, dehnen sich somit viele Tonteilchen gleichzeitig, so dass auch eine größere Dehnung erhalten werden kann. Wird das Wasser durch Verdunsten nun langsam wieder entfernt, so verschwinden die Wassermoleküle im Porenraum, damit geht auch die Quellung der Tonmineralien zurück und die Dehnung bricht zusammen. Jedoch wird scheinbar keine völlige Wasserfreiheit im Porenraum mehr erreicht, die völlige Rückstellung der Tonminerale wird möglicherweise wieder durch Salzkristalle zwischen den einzelnen Mineralen verhindert. Wären die kapillaren Anziehungskräfte dominierend, so hätte eine Schrumpfung am Ende der Experimente beobachtet werden müssen, wenn eine völlige Wasserfreiheit erreicht worden ist. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn diese letzte Schrumpfung durch Salzkristalle blockiert wird. Es ist allerdings davon auszugehen, dass im Bereich der kapillaren Porenräume, aufgrund der Kapillarkondensation, immer noch Wasser im Porenraum vorhanden ist. Bei Gesteinen mit einem geringen mittleren Porendurchmesser wird daher eine völlige Durchtrocknung der Prüfkörper nur sehr schwer zu erreichen sein.

In den folgenden Diagrammen werden die hygri-schen Dehnungen der oben genannten Gesteinsarten bei den beschriebenen Temperaturen gezeigt. Wie im Kapitel 3 bereits beschrieben wurde, ist in allen Diagrammen statt der absoluten Dehnung Δx (in mm) die relative Dehnung $1000 \Delta x/x$ (in mm/m) dargestellt. Die hier gezeigten Messungen setzten sich aus mehreren Teilmessungen zusammen. Jede Teilmessung betrug etwa 24 Stunden und beinhaltete zu Beginn der Messung eine Wassergabe für jeden Prüfkörper und einen Neustart der Messuhren. Die blauen Rauten im Diagramm geben den Zeitpunkt der jeweiligen Wasserzugabe und den Beginn einer neuen Teilmessung an. Die Messungen erfolgten in der Regel als Drei- oder Vierfachbestimmungen, um die durch Gesteins-inhomogenitäten verursachten Abweichungen beurteilen zu können. Zeigten mehrere Messkurven eine ähnlichen Form und Verlauf, so wurden diese als auswertbar angesehen. Einzelne Messkurven, die einen deutlich anderen Verlauf zeigen als die Mehrheit der Messkurven, wurden als experimentelle Abweichungen bezeichnet und bei der Auswertung vernachlässigt. Entstanden diese Ausreißer durch Fehler der Dehnungsmessuhren, so wurden die Fehler behoben und die Messwerte wurden, sofern möglich, rechnerisch korrigiert.

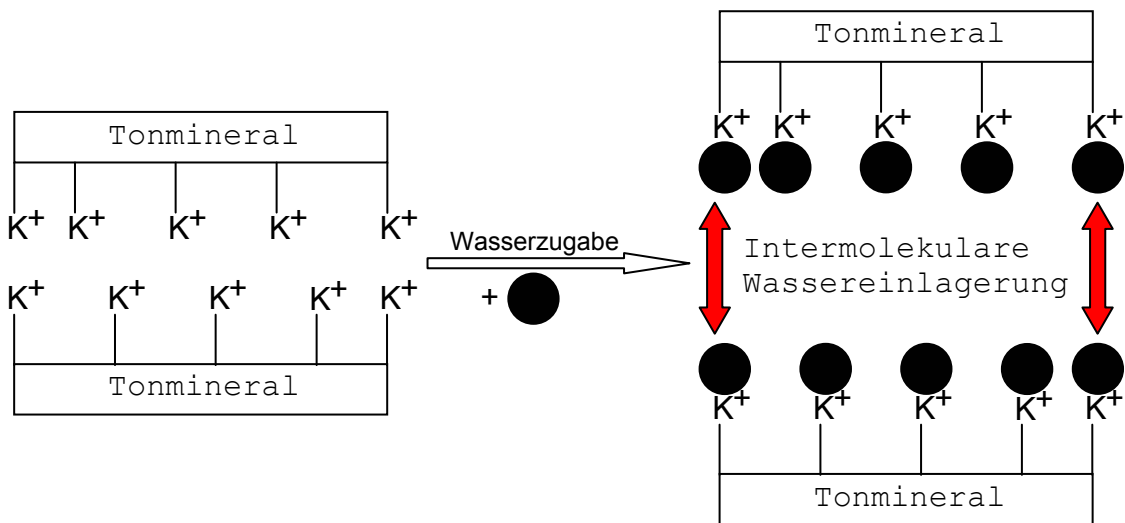


Abb. 32: Wassereinlagerung zwischen Tonmineralpartikeln und schematische Darstellung der hygrischen Dehnung durch osmotische Effekte

Mögliche Fehler waren Kontaktprobleme mit der Stromversorgung oder dem Interface zum Rechner. Schwergängige Stempel wurden mit einem Tropfen Öl wieder leichtgängig gemacht. Bei Inhomogenitäten der Prüfkörper wurden die erhaltenen Messwerte nicht in die Auswertung einbezogen. Diese konnten durch die Bestimmung der Rohdichte bzw. durch Wiegen festgestellt werden. Wenn ein Prüfkörper von der mittleren Rohdichte der Gesteinscharge deutlich ab, so wurden abweichende Messkurven dieses Prüfkörpers nicht berücksichtigt. In dieser Arbeit wurden alle Messungen senkrecht zur Gesteinsschichtung durchgeführt. Ruedrich und Kirchner [40] beschreiben die hygrische Dehnung von 18 Naturwerksteinen bei Raumtemperatur und Lagerung unter Wasser.

Die Abb. 33 zeigt den Verlauf der Messkurven der hygrischen Dehnung für Ebenheider Sandstein bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ mit allen auftretenden Fehlermöglichkeiten. Die blaue Kurve zeigt eine Messung, bei der der Stempel im Verlauf der Messung sich nicht bewegt hat. Die Messwerte der einzelnen Kurven schwanken immer um etwa $\pm 0.1\text{ mm/m}$, wie in der blauen Kurve zu sehen ist. Diese Streuungen der Messwerte sind allein durch das Rauschen der Messuhren verursacht und zeigten sich bei allen durchgeführten Dehnungsmessungen von Gesteinsprüfkörpern. Überlagert wird das Rauschen zusätzlich von Sprüngen, die besonders bei den Messungen bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ und $15\text{ }^\circ\text{C}$ auftraten. Diese Sprünge können durch Erschütterungen oder Stöße ausgelöst worden sein. Nach Auswertung dieser Fehlerquellen wurde die Messgrenze für die Messung der Längenänderung von Gesteinsprüfkörpern auf einen Wert von 0.5 mm/m festgelegt, so dass bei den weiteren Auswertungen nur größere

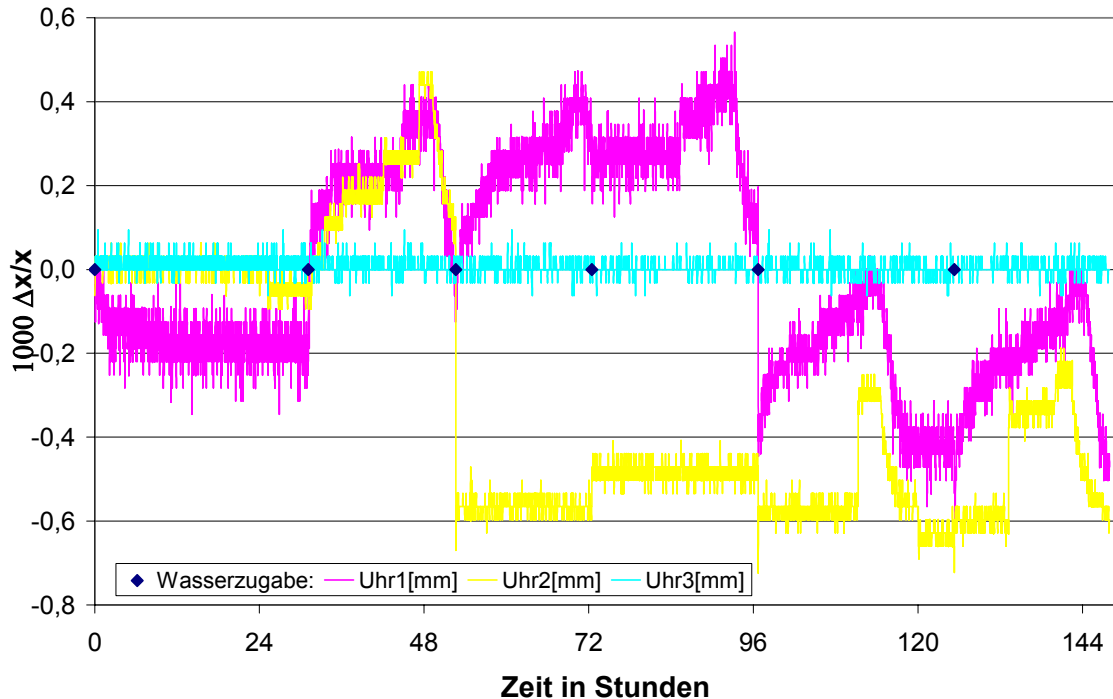


Abb. 33: Mit Dehnungsmessuhren bestimmte hygrische Dehnung von Ebenheider Sandstein bei 5 °C

Werte als Dehnung interpretiert wurden. In der Abb. 33 fällt zunächst der ungleiche Verlauf der einzelnen Messkurven auf. Der Kurvenverlauf zeigt, dass am ersten Messtag keinerlei Dehnung zu beobachten war. Erst ab dem zweiten Messtag konnte eine Dehnung registriert werden. Jedoch dehnen sich nicht alle Gesteinsprüfkörper gleich und auch der Kurvenverlauf innerhalb einer Messreihe ist nicht reproduzierbar. Sprünge dieser Art konnten nur beim Ebenheider Sandstein bei 5 °C und 15 °C beobachtet werden. Rein optisch waren die Prüfkörper bei dieser Temperatur oberflächlich abgetrocknet; es war nicht auszuschließen, dass im Porenraum auch am Ende des Messvorgangs noch flüssiges Wasser vorhanden war. Eine Überprüfung durch Entfernen der Probenkörper aus der Dehnungsmessapparatur hätte eine Weitermessung verhindert. Die weitere Lagerung bei 5 °C ohne weitere Wasserzugabe zeigte keine weiteren Änderungen der Volumenausdehnung, daher läuft der Trocknungsprozess entweder sehr langsam ab oder es gab wirklich keine messbare Dehnung.

Im Gegensatz zu Ebenheider Sandstein verfügt der Obernkirchner Sandstein über keine bis sehr wenig Tonminerale in seinem Gefüge. Daher entfällt das Quellen von Tonmineralen als Grund für eine Dehnung, und es ist zu erwarten, dass die Dehnungseffekte kleiner ausfallen als bei dem Ebenheider Sandstein. Abb. 34 zeigt den Verlauf der hygrischen Dehnung von

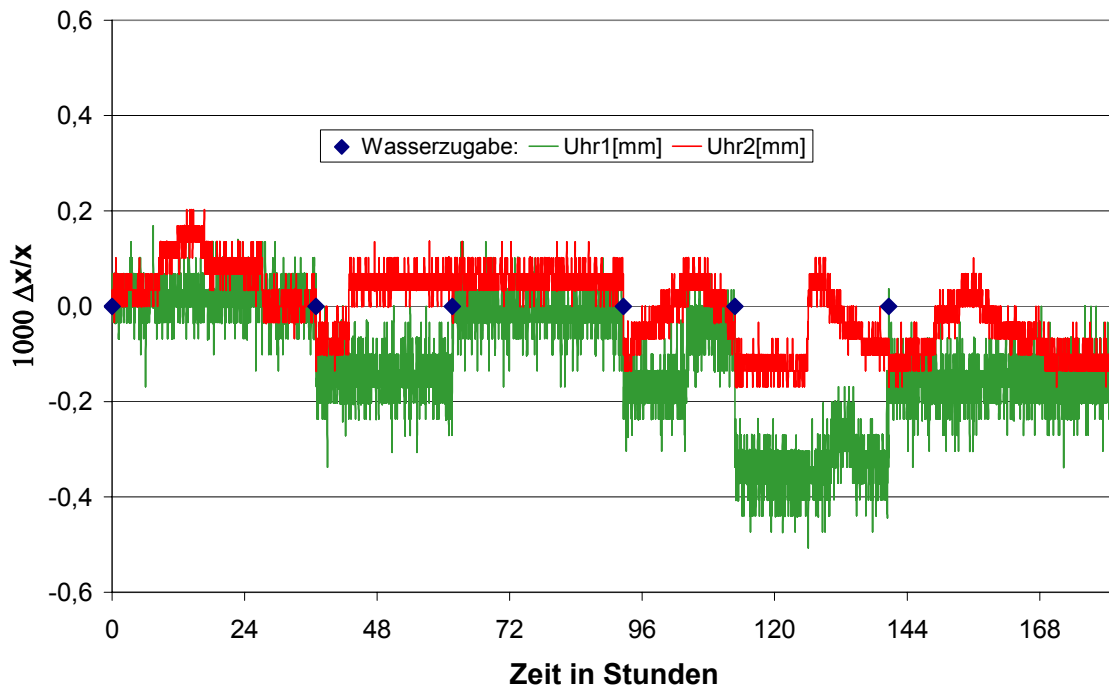


Abb. 34: Mit Dehnungsmessuhren bestimmte hygri sche Dehnung von Obernkirchner Sandstein bei 5 °C

Obernkirchner Sandstein bei 5 °C. Es bestätigt sich, dass die gemessenen Dehnungen beim Obernkirchner Sandstein in der Tat deutlich kleiner sind als beim Ebenheider Sandstein. Vergleicht man die Kurvenverläufe, so kann festgestellt werden, dass es bei den Messungen bei 5 °C vom Obernkirchner Sandstein, genau wie beim Ebenheider Sandstein, keinen reproduzierbaren Verlauf der hygri schen Dehnung gibt. Werden diese Messungen genauer betrachtet, so muss leider gesagt werden, dass die Messungenaugigkeit der Dehnungsmessuhren, und damit der Gerätefehler, sehr groß ist. Die Messung geringer Dehnungen ist also mit einem relativ großen Fehler behaftet. Deshalb sind die Messungen bei 5 °C nur als bedingt aussagefähig zu betrachten. Die Gesamtdehnung beträgt lediglich ± 0.2 mm/m und ist damit um die Hälfte kleiner als die Gesamtdehnung des Ebenheider Sandsteins (± 0.4 mm/m) bei dieser Temperatur. Der Maximalwert der Dehnung überschreitet auch hier nicht ± 0.2 mm/m und wird nicht als Dehnung interpretiert, sondern nur als Hintergrundrauschen.

Sowohl beim Ebenheider Sandstein als auch beim Obernkirchner Sandstein fallen die hygri schen Dehnungen bei 5 °C so gering aus, dass sie unterhalb der Messgrenze der Dehnungsmessuhren liegen. Diese Dehnungen werden als Hintergrundrauschen betrachtet und bei allen weiteren Auswertungen vernachlässigt. Zur Ermittlung der hygri schen Dehnung wurden weitere Messungen mittels DMS durchgeführt. Dabei wurden jeweils ein Prüfkörper

aus Sander Schilfsandstein, Ebenheider Sandstein, Obernkirchner Sandstein und porösem Glas der Porosität P4 mit einem Porendurchmesser zwischen 10 bis 16 μm verwendet. Es wurde erwartet, dass die Glasfilterplatten (GFP) nur eine sehr kleine hygrische Dehnung aufweisen. Sie wurden deshalb nur zu Vergleichszwecken eingesetzt.

Eine thermische Verfälschung der Messwerte von außen sollte in diesen Experimenten durch isotherme Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Die von den GFP bereits bekannte thermische Dehnung wurde auf Anfrage von den Firmen Schott und Robu mit 0,0033 mm/m/K angegeben. Da Glas einen relativ großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, war es notwendig, von außen kommende thermische Veränderungen zu überwachen. Dazu wurden zwei DMS ebenfalls angeschlossen, jedoch nicht aufgeklebt und neben die Prüfkörper gebracht und dort während der Messungen belassen. Die DMS zeigen eine Empfindlichkeit der Messwerte gegenüber Temperaturänderungen. Daher wurden die beiden nicht aufgeklebten DMS zur Temperaturkontrolle verwendet. Von außen kommende thermische Effekte, wie Abkühlung oder Aufheizen, hätten eine veränderte Leitfähigkeit der DMS zur Folge und die Messungen könnten entsprechend korrigiert werden. Da allerdings zu keiner Zeit von diesen DMS Längenänderungen angezeigt wurden, muss es sich bei allen gemessenen Längenänderungen um reale Effekte in den Prüfkörpern handeln. Ob dieser Effekt thermischer oder hygrischer Natur ist, kann zunächst nicht unterschieden werden. Hier wäre eine Temperaturmessung direkt an den DMS eine sehr gute Möglichkeit, thermische Effekte zu detektieren.

Die Abb. 35 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei 5 °C. Zum Zeitpunkt Null erfolgte bei allen Prüfkörpern die einmalige Zugabe von 10 mL Wasser und der Start der Datenaufnahme. Diese Messreihe wurde zweimal durchlaufen. Die schwarzen Kurven geben die Messwerte der Temperaturblindwert-DMS wieder. Sie zeigen keine nennenswerten Änderungen der Länge bzw. der Temperatur an. Der Obernkirchner Sandstein zeigte keine sichtbaren Dehnungen und ist deshalb nicht dargestellt. Die Messwerte für den Sander Schilfsandstein werden in den grünen Kurven dargestellt. Dieser Prüfkörper dehnt sich zu Beginn der Messungen etwas, bleibt aber immer im Bereich von unter $\pm 0,15$ mm/m. Daher sind seine Längenänderungen mit den Dehnungsmessuhren nicht zu erfassen.

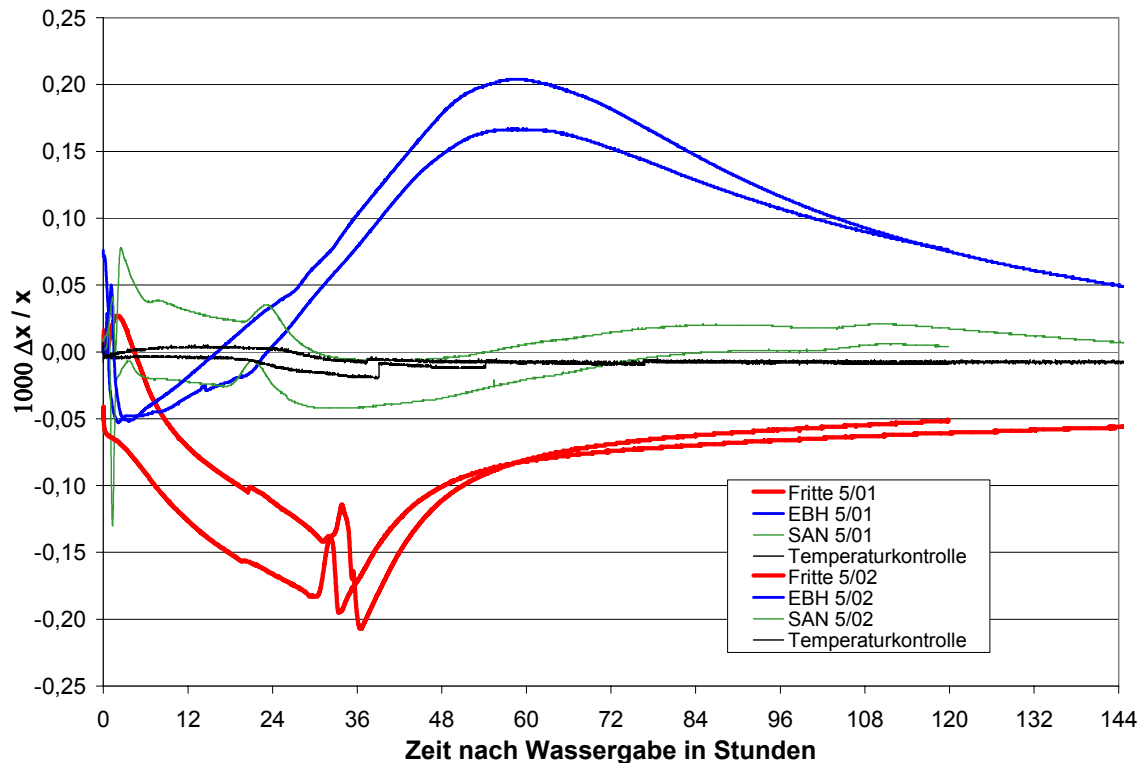


Abb. 35: Mit DMS bestimmte hygri sche Dehnungen von Sandsteinen und Glasfiltern bei 5 °C

Die pinkfarbenen Kurven geben die Messwerte für den Ebenheider Sandstein wieder. Überraschenderweise dehnte sich dieser Prüfkörper am stärksten von allen untersuchten Prüfkörpern.

Die Messwerte der Glasfilterplatten sind rot dargestellt. Unterschiede im Dehnungsverhalten gab es zwischen den Gesteinsprüfkörpern und der Glasfilterplatte. Die Glasfilterplatte zeigte jeweils nach der Wasserzugabe eine kurze, starke Dehnung, welche in eine konstante Schrumpfung übergeht. Danach erfolgt eine weitere, sehr abrupte Schrumpfung von geringer Dauer. Nach Durchlaufen eines Minimums kann dann erneut eine Dehnung beobachtet werden. Diese Dehnung verläuft zuerst steil, flacht dann immer weiter ab und erreicht nach 144 Stunden den Ausgangswert der Messungen. Bei der Glasfilterplatte führt die Wasserzugabe, trotz temperiertem Wasser, zu einer leichten Dehnung. Das Wasser an der Oberfläche beginnt zu verdunsten, die Plattenoberfläche kühlt sich ab und ab hier beginnt die Schrumpfung des Prüfkörpers. Da Wasser aus dem Inneren nachgeliefert wird, erfolgt durch die Verdunstungskälte eine langsame, konstante Abkühlung der Oberfläche bis zu dem Zeitpunkt, zu dem das Wasser nicht mehr schnell genug an die Oberfläche gebracht wird. Der zweite Verdampfungspunkt ist nach etwa 30 Stunden erreicht und die weitere Abkühlung erfolgt sehr viel schneller als bisher. Damit schrumpft die Platte kurzzeitig stärker zusammen als während der konstanten Abkühlphase. Wird weniger Wasser

nachgeliefert als verdunsten kann bzw. ist alles Wasser verdunstet, so erwärmt die Umgebungsluft die Platte langsam wieder, bis die Ausgangstemperatur und damit auch die Ausgangslänge wieder erreicht worden ist.

Zusammenfassend lässt sich über die Messungen bei 5 °C sagen, dass die hygrischen Dehnungen aller untersuchten Prüfkörper deutlich unterhalb der Messgrenze der Dehnungsmessuhren lagen. Weiterhin überschreitet die Trocknungsdauer bzw. der Zeitpunkt, an dem die Dehnungen der Prüfkörper wieder ihren Ausgangswert erreicht haben, bei weitem die in den Experimenten angesetzte Zeit von 24 Stunden. Daher sind die Messungen der Dehnungsmessuhren mit einem Zeitintervall von 24 Stunden zu kurz bemessen worden. Die beobachteten hygrischen Dehnungen bei dieser Temperatur sind vernachlässigbar klein.

Ein weiteres Experiment wurde mit gleicher Versuchsanordnung bei 10 °C durchgeführt. Die in Abb. 36 dargestellten Kurven der hygrischen Dehnung zeigen den gleichen Verlauf wie bei 5 °C. Bedingt durch die höhere Temperatur wurde bei 10 °C ein etwas schnellerer Ablauf der Dehnungen gefunden. So erreicht der Ebenheider Sandstein bei 5 °C seine maximale Ausdehnung nach 60 Stunden und bei 10 °C bereits nach 48 Stunden. Auch in diesem Experiment liegen die erhaltenen Dehnungen unterhalb der Messgrenze der Dehnungsmessuhren und können bei der Betrachtung weiterer Experimente vernachlässigt werden. Die Trocknungsdauer, d.h. die Zeit bis zum Erreichen der Ausgangsdehnung, zeigt auch bei 10 °C einen deutlich längeren Zeitraum als 24 Stunden.

Bei 15 °C wurden ebenfalls Messungen der hygrischen Dehnung von Sander Schilfsandstein, Ebenheider Sandstein und Obernkirchner Sandstein mit den Dehnungsmessuhren durchgeführt, jedoch lagen die ermittelten Dehnungen ebenfalls unterhalb der Messgrenze oder waren durch Sprünge nicht auswertbar. Daher kann für die hygrische Dehnung bei den Temperaturen 5 °C und 15°C festgestellt werden, dass diese bei den untersuchten Sandsteinen so gering ausfällt, dass sie vernachlässigt werden kann.

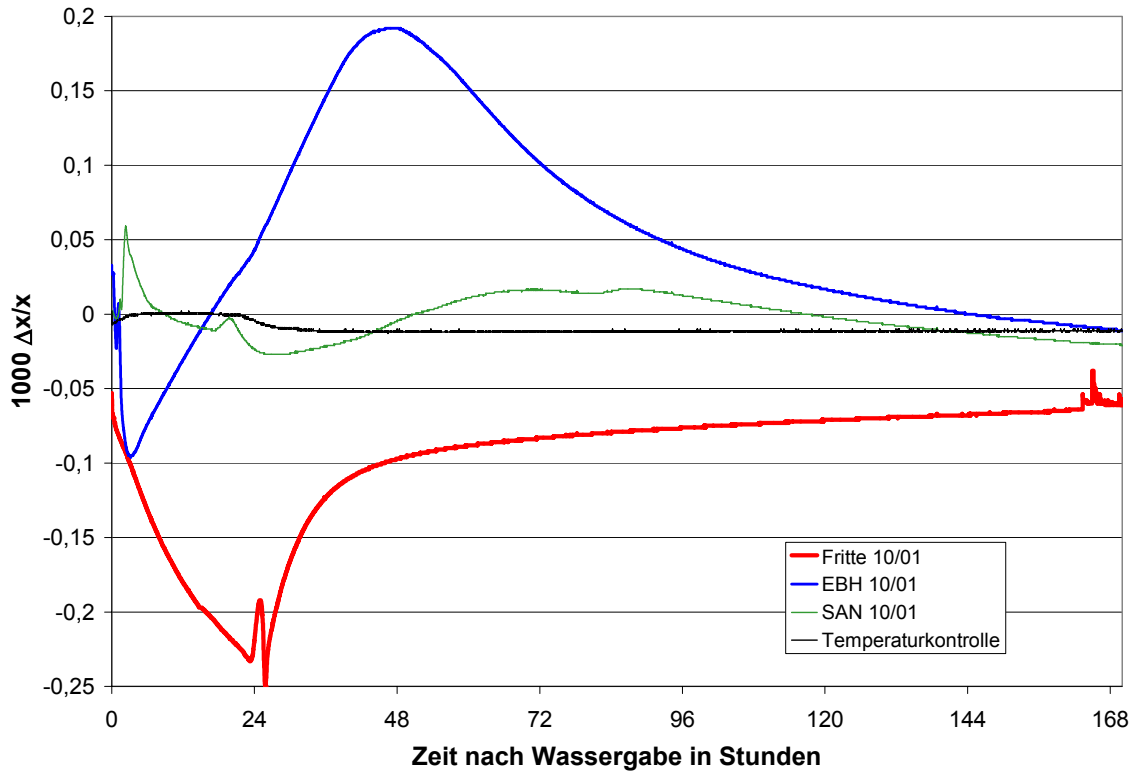


Abb. 36: Hygrische Dehnungen von Sandsteinen bei 10°C, mit DMS gemessen

Betrachtet man den generellen Verlauf der hygrischen Dehnungskurven über 30°C, so fällt nach der Wassergabe eine kurze Dehnungsphase mit anschließendem Rückgang auf dem Ausgangswert der Messung auf. Dieses Verhalten konnte sowohl bei den Messungen bei 31°C als auch bei 45°C beobachtet werden. Die Dauer des Dehnungsvorganges ist von der Verdunstungsgeschwindigkeit und damit von der Temperatur abhängig. Je größer die Temperatur, desto kürzer waren die gemessenen Dehnungsvorgänge. Die Abb. 37 zeigt den Kurvenverlauf der Messungen bei 31 °C. Wie in dieser Abbildung deutlich zu erkennen ist, zeigen alle Messkurven einen sehr ähnlichen Verlauf. Es fällt aber auf, dass bei jeder Einzelmessung der Endwert etwas tiefer liegt als der Startwert. Die Ursache ist vermutlich in einer Drift der Messwerte zu sehen und konnte bei allen Messungen beobachtet werden.

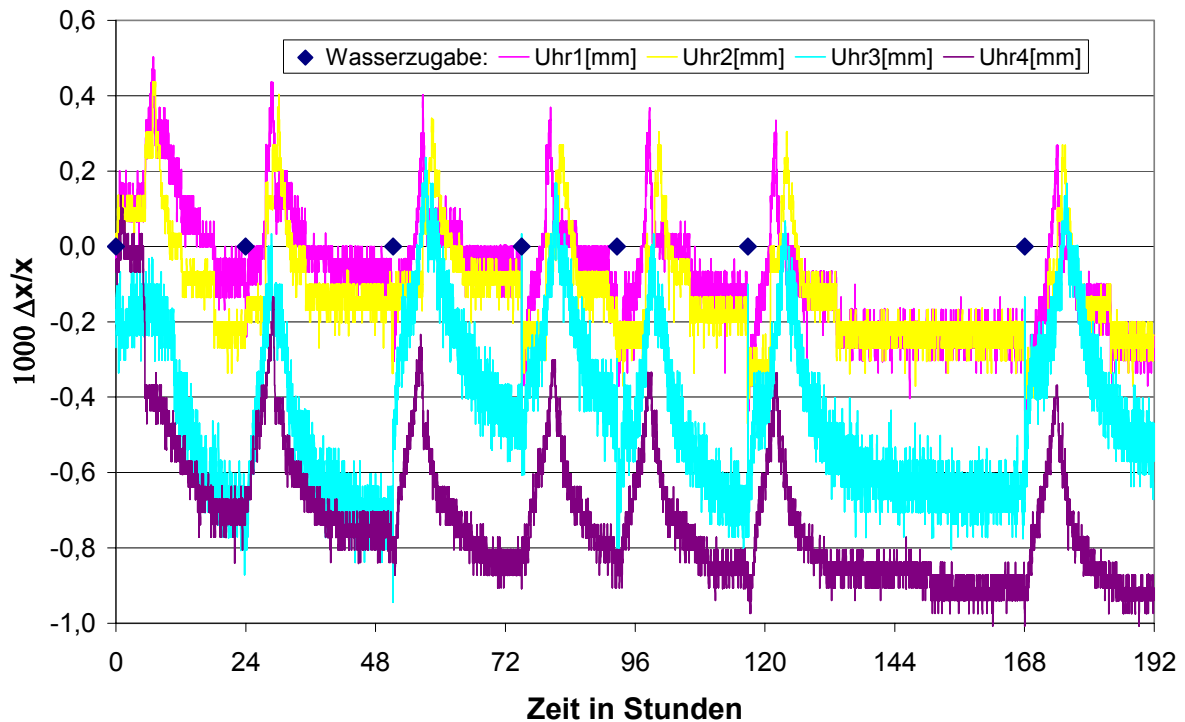


Abb. 37: Hygrische Dehnung von Ebenheider Sandstein bei 31 °C, mit Dehnungsmessuhren bestimmt

Der Grund könnte in den verwendeten Dehnungsmessuhren liegen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Salzreste, welche durch die Probenvorbereitung im Gestein verblieben sind, durch die Wassergaben im Experiment an die Oberfläche transportiert wurden und so diese leichte Verschiebung ergaben. Einen Vergleich der Übereinstimmung der einzelnen Messkurven des 31°C Experimentes zeigt die Abb. 38. In dieser Abbildung werden Einzelmesskurven des hygrischen Dehnungsexperimentes bei 31°C übereinander gelegt. Die Messkurven der anderen Experimente zeigten ebenfalls eine sehr gute Vergleichbarkeit untereinander und sollen hier nur noch für die 45°C-Messungen gezeigt werden. Im Unterschied zu den bisherigen Diagrammen werden hier ausgewählte Einzelmessungen verschiedener Messuhren und Zeitpunkte (Messung M1 – M5) aus den Kurvenverläufen der Abb. 37 miteinander verglichen. Damit die Kurven, trotz eventuell auftretender Messartefakte vergleichbar sind, wurden alle Messwertkurven in dieser Abbildung rechnerisch auf den Ausgangswert Null gesetzt. Zum Zeitpunkt Null wurde die Messung gestartet, und es erfolgte die jeweilige Wassergabe.

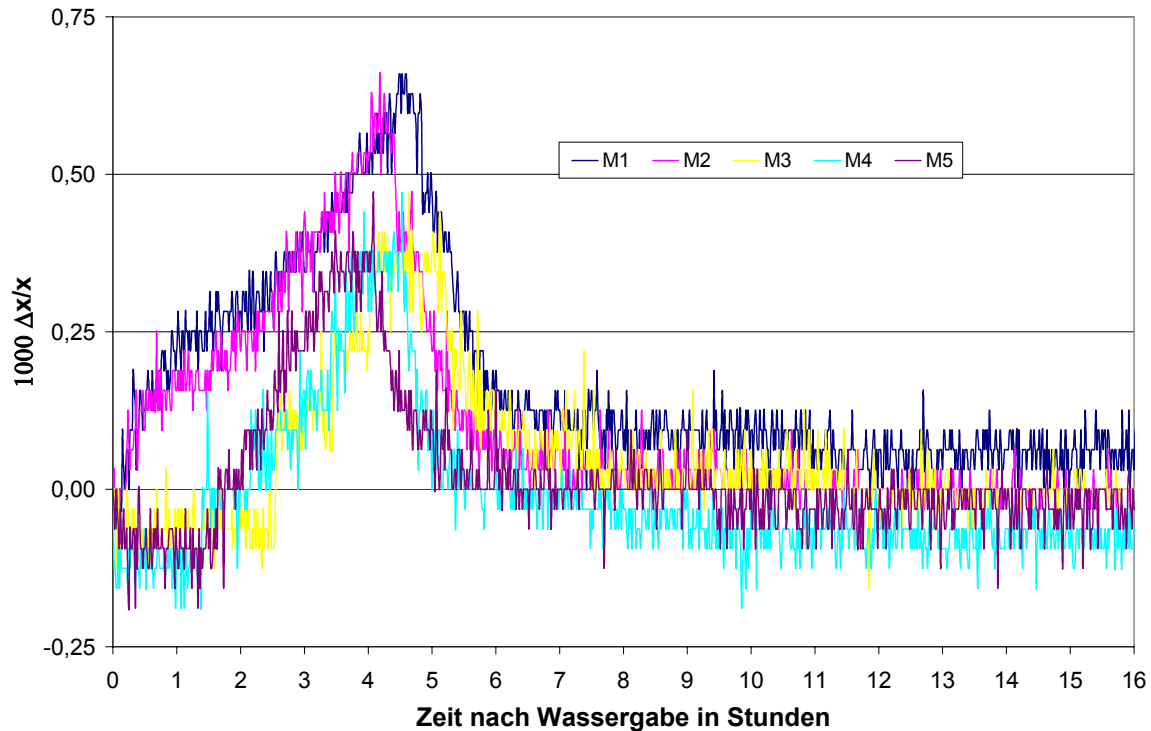


Abb. 38: Vergleich der Übereinstimmung der hygri-schen Dehnungen bei 31 °C des Ebenheider Sandsteins, mit Dehnungsmessuhren bestimmt

Sowohl die Dehnung als auch das Erreichen des Ausgangswertes laufen deutlich schneller ab als bei den Kurvenverläufen unterhalb von 15 °C. Nach Ablauf der Dehnung wurde eine längere Phase ohne eine Längenänderung gemessen. Dieser bei den hygri-schen Dehnungsmessungen bei 31 °C erhaltene Kurvenverlauf wird auch durch die Messungen bei 45 °C bestätigt, welche in Abb. 39 dargestellt werden.

Die Abb. 40 zeigt einen hoch aufgelösten Ausschnitt der bei 45 °C aufgenommenen Messkurve. Die Dauer beträgt bei 45°C zwischen 4 und 5 Stunden bis zum Erreichen des Maximalwertes, bei 31°C waren es ca. 7 Stunden.

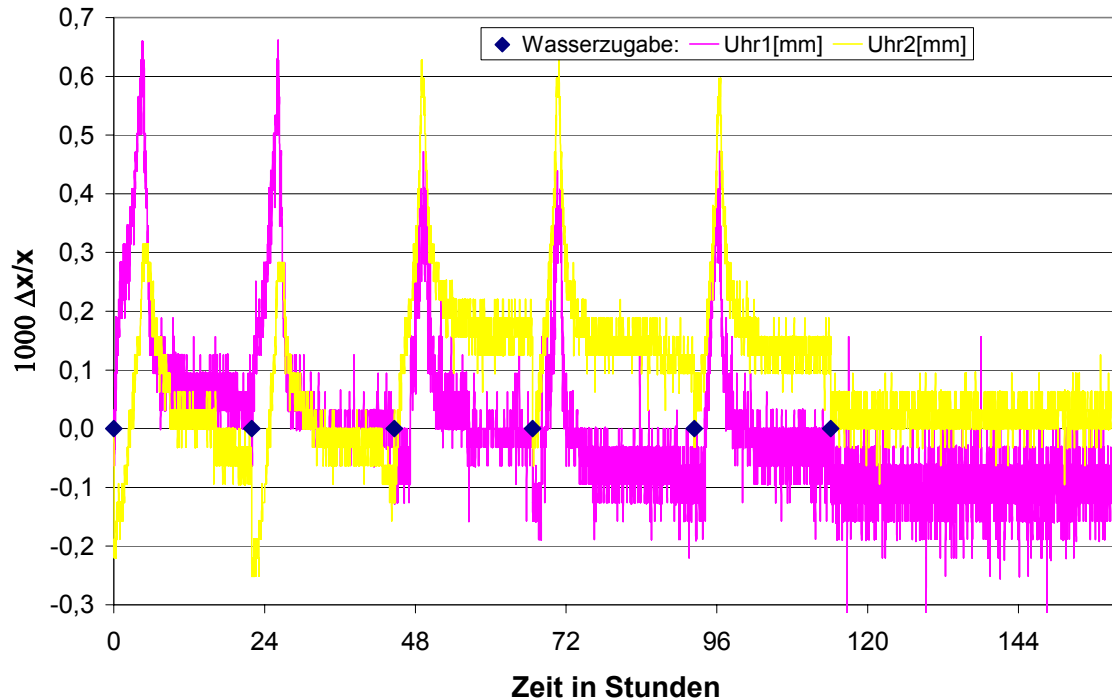


Abb. 39: Hygrische Dehnung von Ebenheider Sandstein bei 45 °C, mit Dehnungsmessuhren bestimmt

Bei allen untersuchten Temperaturen über 30 °C konnte für den Ebenheider Sandstein eine fast vollständige Rückstellung auf den Ausgangswert beobachtet werden. Das Verhalten der Kurvenverläufe stimmte sehr gut überein, und somit lässt sich festhalten, dass die hygrische Dehnung von Ebenheider Sandstein oberhalb von 30°C reversibel erfolgt. Das belegt die Abb. 41, hier wurde die Übereinstimmung der Messkurven des hygrischen Dehnungsexperimentes bei 45°C geprüft.

Vergleicht man die Ergebnisse der bisher gezeigten Messungen, so lässt sich zeigen, dass tonmineralhaltige Gesteine, wie der Ebenheider Sandstein, allein durch die Zugabe von Wasser sich dehnen. Die Dehnung ist allein abhängig von der Temperatur und damit von der Verdunstungsgeschwindigkeit. Bei Temperaturen über 30°C konnte bei allen durchgeführten Messungen ein Rückgang der Dehnung auf den Ausgangswert festgestellt werden. Die Übereinstimmung der Messkurven der jeweiligen Experimente war als sehr gut zu bezeichnen.

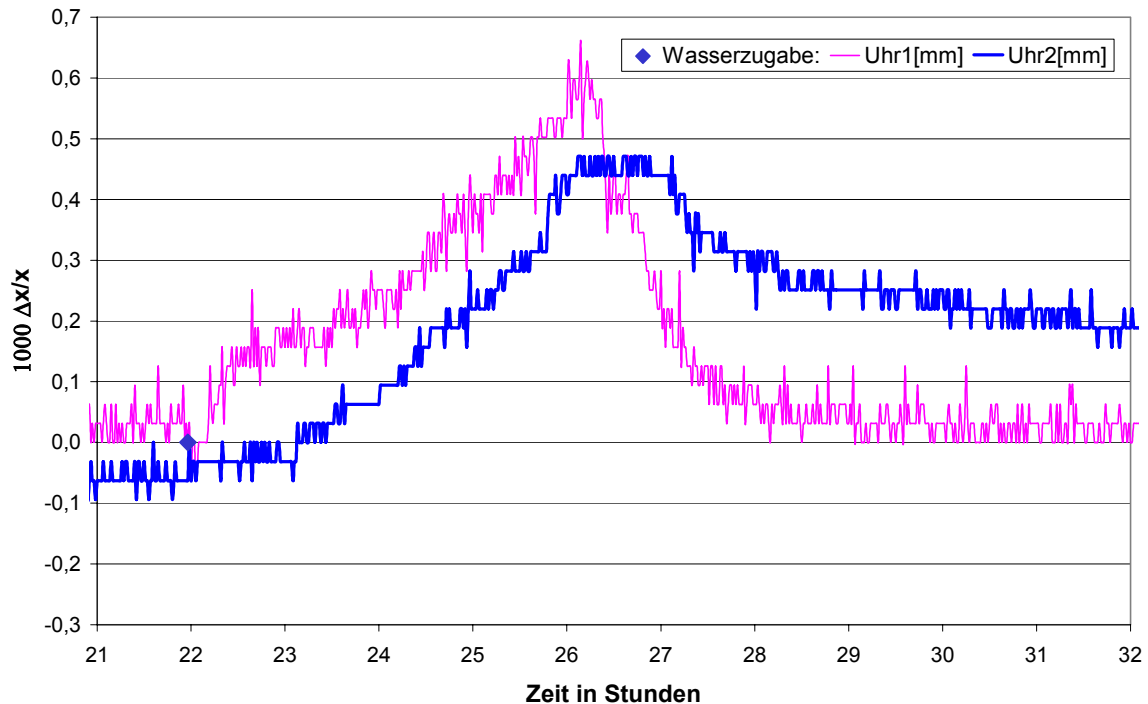


Abb. 40: Hochaufgelöste hygri sche Dehnung von Ebenheider Sandstein bei 45 °C, mit Dehnungsmessuhren bestimmt

In einem weiteren Experiment wurde die hygri sche Dehnung des Obernkirchner Sandsteins bei 45 °C ermittelt. Abb. 42 zeigt den erhaltenen Kurvenverlauf. Wie bereits bei den Messungen bei 5 °C beschrieben, sind die Dehnungen beim Obernkirchner Sandstein auch bei 45 °C relativ gering. Die Messungen werden von einem starken Rauschen überlagert, so dass die eigentlichen Dehnungen nur schwer zu erkennen sind. Es finden zwar keine Sprünge der Messwerte statt, jedoch liegen diese Messungen unterhalb der Messgrenze und werden nicht weiter berücksichtigt. Wie gering die Dehnungen des Obernkirchner Sandsteins gegenüber dem Ebenheider Sandstein sind, wird in der Abb. 43 dargestellt. Der Obernkirchner Sandstein zeigt kaum eine Längenänderung im gesamten Verlauf des Experimentes. Eventuelle Dehnungen gehen im Rauschen der Messung unter.

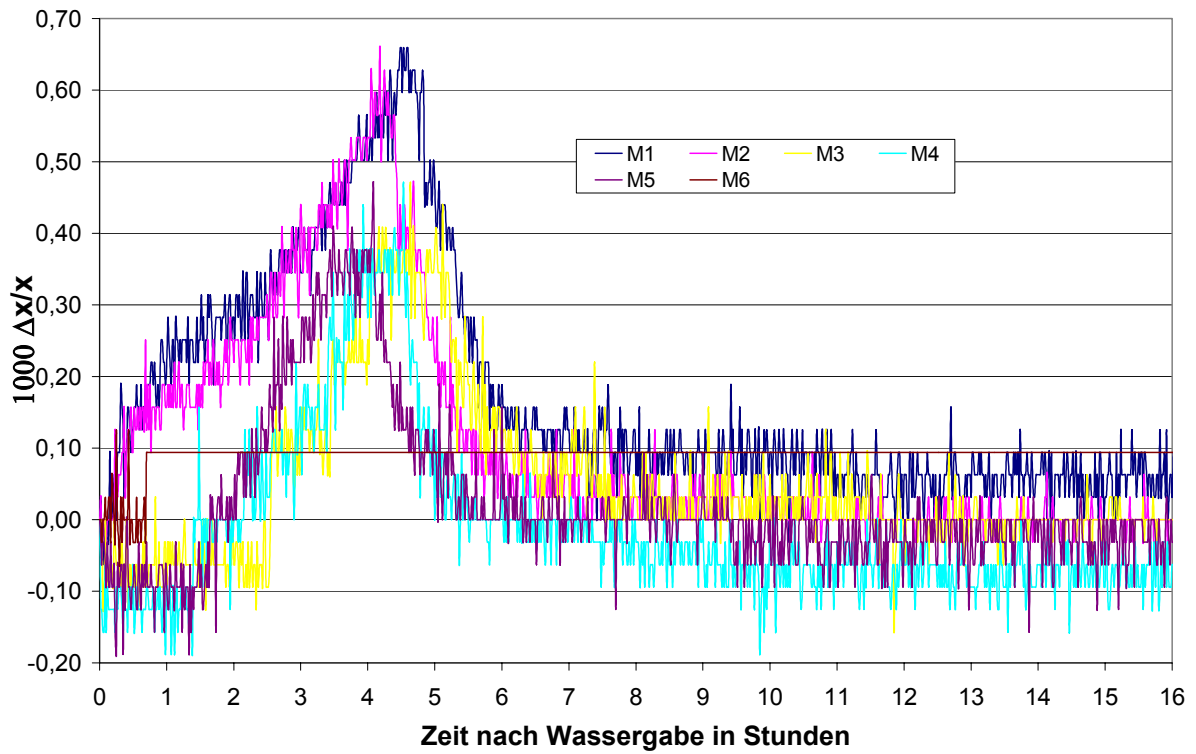


Abb. 41: Reproduzierbarkeit der hygri-schen Dehnungen bei 45 °C des Ebenheider Sandsteins

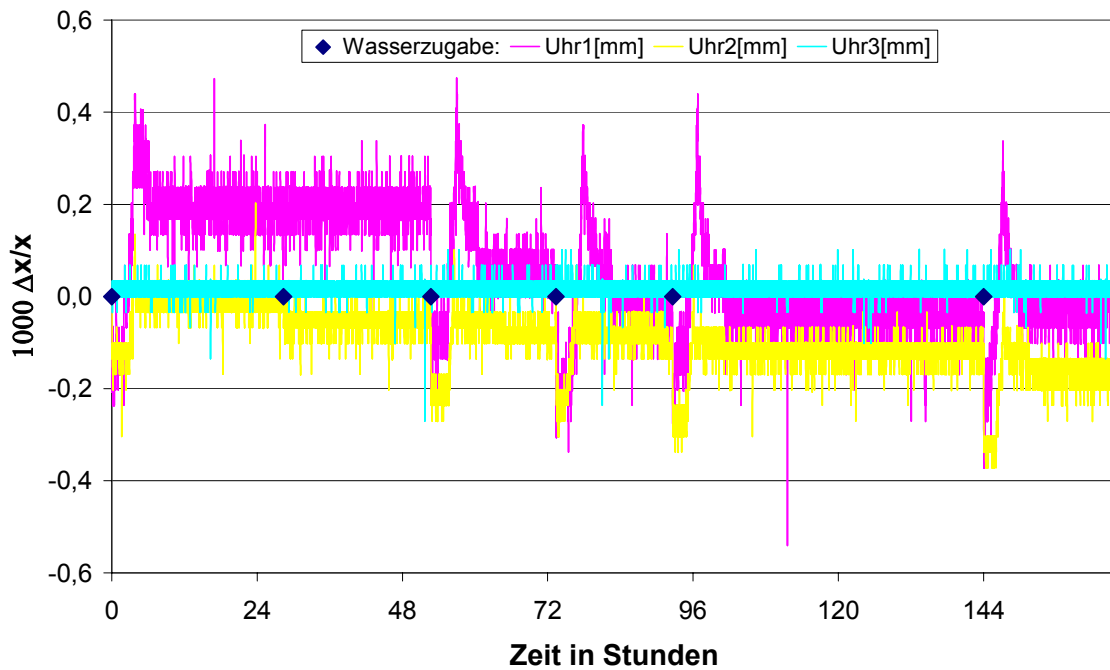


Abb. 42: Hygrische Dehnung von Obernkirchner Sandstein bei 45 °C, mit Dehnungsmessuhren bestimmt

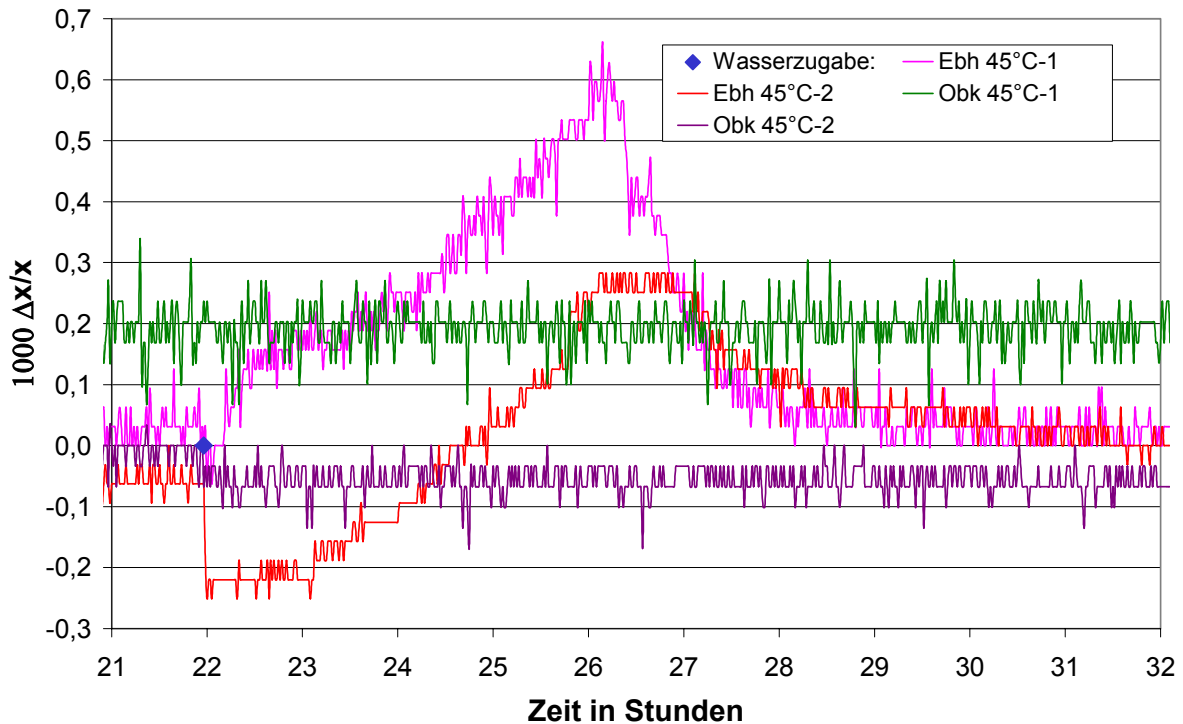


Abb. 43: Vergleich der hoch aufgelösten hygri-schen Dehnung von Obernkirchner Sandstein und Ebenheider Sandstein bei 45 °C

Der Ebenheider Sandstein zeigt hingegen sehr deutlich eine Dehnung und das Erreichen des Ausgangswertes nach einigen Stunden. Die erreichte maximale Dehnung ist nicht abhängig von der Temperatur, denn sowohl bei 31 °C als auch bei 45 °C wurde eine mittlere Maximaldehnung von 0,6 mm/m gefunden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur hygri-schen Dehnung zeigen, dass die gemessenen Dehnungen sehr gering waren und teilweise im Rauschen untergingen. Jedoch ist festzustellen, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur das Dehnungsverhalten beeinflusst. Je größer die Umgebungstemperatur war, desto höher die Verdunstungsgeschwindigkeit und desto schneller liefen die Dehnungsprozesse ab, und es wurden größere Dehnungen gemessen. Nach der Trocknung wurde immer ein vollständiger Rückgang auf den Anfangswert der Messungen beobachtet, so dass bei den hygri-schen Dehnungen von reversiblen Dehnungen gesprochen werden kann. In Bezug auf die folgenden Untersuchungen waren die gemessenen hygri-schen Dehnungen zwar so klein, dass sie vernachlässigt werden konnten. Es wäre aber zu klären, ob nicht ein sehr schneller Wechsel von Feuchte- und Trockenzyklen (z.B. Gezeiten im Hamburger Hafen) in der Lage ist, Schädigungen an Bauwerken allein durch die hygri-sche Dehnung zu verursachen.

6.3 Messungen der Dehnung durch Salzkristallisation

Die beiden bei den Experimenten verwendeten Salze NaCl und Na₂SO₄ unterscheiden sich in ihrem Kristallisationsverhalten sehr stark. NaCl bildet im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 55 °C keine Hydrate und seine Löslichkeit ist über diesen Temperaturbereich fast konstant. Seine Deliqueszenzfeuchte liegt bei 75% relativer Luftfeuchtigkeit, beim Überschreiten dieser Feuchte nimmt der Kristall spontan Wasser aus der Umgebungsluft auf und geht in Lösung. Beim Unterschreiten der Deliqueszenzfeuchte erfolgt die erneute Kristallisation von NaCl. Die Neigung zur Bildung von stark übersättigten Lösungen ist sehr gering und die Kristallisation findet bereits bei einer sehr geringen Übersättigung statt. Damit wäre NaCl auf den ersten Blick ein für Bauwerke eher weniger schädliches Salz. Steiger [24] hat jedoch berechnet, dass NaCl auch bei sehr geringer Übersättigung in der Lage ist, einen großen Druck bei der Kristallisation aufzubauen. Die Tatsache, dass Prozesse wie Lösung und Kristallisation von NaCl bei entsprechenden klimatischen Bedingungen bereits innerhalb eines Tages stattfinden können, lässt eine genaue Untersuchung notwendig erscheinen. In dieser Arbeit dient das NaCl weiterhin zur Untersuchung von Dehnungen durch reine Kristallisationsprozesse, ohne dass eine störende Hydratbildung zu berücksichtigen ist.

Natriumsulfat kommt bei Raumtemperatur in zwei Phasen vor, als wasserfreies Natriumsulfat (Thenardit) und als Natriumsulfat-Dekahydrat (Mirabilit). Die Löslichkeit ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Die Phasenumwandlung von Thenardit zur Lösung (Deliqueszenz) erfolgt ab einer Temperatur von 32.4 °C direkt. Unterhalb dieser Temperatur können, in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit, entweder Thenardit oder Mirabilit stabil sein. Bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten ist Thenardit stabil. Wird bei konstanter Temperatur die Luftfeuchtigkeit erhöht, so erfolgt zunächst die Hydratation zu Mirabilit; eine Lösung entsteht bei weiterer Erhöhung der Luftfeuchtigkeit durch Deliqueszenz von Mirabilit. Beim Abkühlen heiß gesättigter Lösungen oder durch Verdunsten von Wasser entstehen oft stark übersättigte Lösungen. Die Phasendiagramme (Abb.5 und 6) in Kapitel 2 zeigten noch eine weitere Möglichkeit zur Bildung von übersättigten Lösungen. Löst sich Thenardit auf, so ist die gebildete Lösung bereits übersättigt in Bezug auf Mirabilit. Bei den genannten Phasenübergängen erfolgt also Kristallisation aus übersättigten Lösungen. Nach Steiger [24] ist die zum Aufbau von einem Druck des Kristalls notwendige Übersättigung größer als beim NaCl. Aufgrund der ausgeprägten Neigung des Natriumsulfats zur Bildung übersättigter Lösungen kann jedoch ein ähnlich hoher Druck aufgebaut werden. Oberhalb des Umwandlungspunktes von 32.4°C findet keine Hydratbildung mehr statt und das Natriumsulfat verhält sich bei der Kristallisation ähnlich wie das NaCl. Es existiert nur noch der Phasenübergang zwischen Feststoff und Lösung. Der Unterschied zwischen beiden Salzen besteht darin, dass auch Thenardit leichter zur Bildung übersättigter Lösungen neigt.

6.3.1 Messungen der Dehnung durch Natriumchlorid

Bei den ersten Dehnungsmessungen am NaCl-belasteten Sander Schilfsandstein wurde die Luftfeuchtigkeit zwischen 90% relativer Luftfeuchte oberhalb und 40% relativer Luftfeuchte unterhalb der Deliqueszenzfeuchte variiert. So konnten die Längenänderungen während der Lösungs- und Kristallisationsphasen beobachtet werden. Unterhalb der Deliqueszenzfeuchte kristallisiert NaCl aus der Lösung aus. Der Kristall kann beim Weiterwachsen gegen die Porenwand stoßen und einen Druck aufbauen. Übersteigt die Luftfeuchtigkeit 75%, so wird das Salz in den Gesteinsprüfkörpern in Lösung gehen und die Dehnung zusammenbrechen, da sich die Salzkristalle, die das Gefüge aufweiten, aufgelöst haben. Unterhalb von 75% ist mit einer langsamen Dehnung zu rechnen, da sich durch Verdunstung die Lösung aufkonzentriert und schließlich die Kristallisation beginnt.

Abb. 44 zeigt das Ergebnis einer Dehnungsmessung von Sander Schilfsandstein mit NaCl bei 15°C und wechselnden Luftfeuchten. Der Verlauf der Dehnungskurven und die Abhängigkeit von der Luftfeuchte ist gut zu erkennen. Bei Absinken der Luftfeuchte unterhalb von 75% wird eine Dehnungsphase erhalten, welche beim Überschreiten der Deliqueszenzfeuchte schnell zusammenbricht. Wie im Kapitel 3 bereits beschrieben, wird für alle gezeigten Diagramme die relative Dehnung ($1000 \Delta x/x$) in mm/m angegeben.

Der Ebenheider Sandstein zeigte ein ähnliches Verhalten wie der Sander Schilfsandstein mit Natriumchlorid und Lagerung bei wechselnder Luftfeuchtigkeit. Verdunstet das Wasser langsam aus dem Porenraum, so beginnt die Kristallisation des NaCl und damit auch die Dehnung. Die weiteren Experimente wurden in leicht abgeänderter Form unter Verwendung von Ebenheider Sandstein durchgeführt, dessen Farbe eine leichtere Identifizierung von Ausblühungen auf den Prüfkörperoberflächen ermöglichen sollte. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse erfolgte die Wassergabe nicht mehr in Dampfform durch Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit, sondern durch direkte Zugabe von 20 mL flüssigem Wasser jeweils nach 24 Stunden. Der Verlauf der Dehnungskurven ist in Abb. 45 dargestellt. Prinzipiell zeigt sich wiederum ein ähnlicher Verlauf. Die Prüfkörper dehnen sich während der Verdunstungsphase; nach der Wasserzugabe bricht auch hier die Dehnung zusammen, da sich die Salzkristalle auflösen.

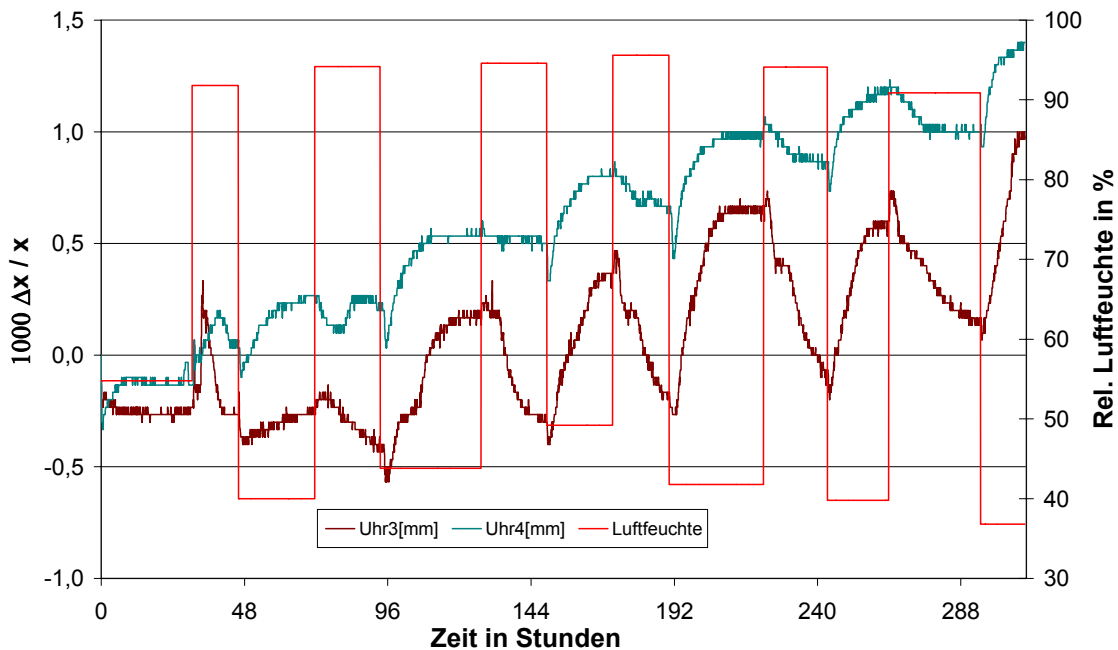


Abb. 44: Dehnung von Sander Schilfsandstein bei 15 °C nach Tränkung mit NaCl-Lösung

Die bei der Zugabe von flüssigem Wasser erhaltenen Dehnungen sind um den Faktor 3 – 5 größer als bei der Gabe von Wasserdampf. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die Messergebnisse aus Abb. 44 auf einer einzigen Tränkung mit Natriumchloridlösung beruhen, während die in Abb. 45 dargestellten Dehnungen auf einer Tränkung vor dem Experiment und zwei weiteren Salzgaben im Verlauf des Experimentes beruhen. Allerdings wurde nur eine halb so konzentrierte NaCl-Lösung verwendet. Die Zugabe von flüssigem Wasser und die Durchführung der Verdunstungsphase in trockener Luft ermöglicht weiterhin einen schnelleren Ablauf der Lösungs- und Kristallisationsprozesse. Daher zeigen sich bei dieser Art der Experimente sehr viel stärkere Dehnungen. Nach etwa acht Messzyklen setzte statt der bisher beobachteten reversiblen Dehnung eine irreversible Dehnung ein. Damit gingen die Messkurven bei der Wassergabe nicht mehr auf den Ausgangswert zurück, sondern verblieben in einer gedehnten Form. Der Anstieg der Gesamtdehnung ist auf bleibende Gefügeveränderungen durch Rissbildung zurückzuführen. Diese Gefügeveränderungen schreiten immer weiter fort, und so werden auch immer weitergehende Dehnungen erhalten. Eine Dehnung durch Ausblühungen auf der Oberseite der Prüfkörper konnte, wie bereits in Kap. 5 beschrieben wurde, ausgeschlossen werden. Die Uhren 2-4 zeigen einen sehr gut reproduzierbaren Verlauf innerhalb der Messungen, so dass sich der Wechsel zur irreversiblen Dehnung in der Mehrfachbestimmung gut belegen lässt.

Alfes [36] nimmt Zug-Spannungs-Kurven von Sandsteinen ohne Salztränkung auf und kommt bei seinen Messungen zu ähnlichen Ergebnissen. Die von Alfes durchgeführten Zug-Spannungs-Kurven zeigten, dass bei diesen ebenfalls zwei Arten von Dehnungen auftreten

können. Eine reversible Dehnung tritt zu Beginn der Messungen auf und im weiteren Verlauf wird dann eine irreversible Längenänderung sichtbar. Solche irreversiblen Dehnungen wurden von Alfes auch gezielt durch Einkerbungen der Prüfkörper herbeigeführt und dann durch Aufnahme von Zug–Spannungs-Kurven untersucht. Durch das Einkerbungen wurde die Festigkeit des Gefüges so verändert, dass die bisher vorhandene Elastizität im Gestein verloren geht und eine Ausdehnung nicht mehr reversibel ist. Daher lässt sich der in der Abb. 44 gezeigte Anstieg als irreversible Dehnung betrachten. Das bedeutet für den Prüfkörper einen Verlust der Elastizität und der Stabilität des Gefüges, damit befindet sich der Prüfkörper auf dem Weg einer fortschreitenden Gefügezerstörung und Schädigung.

In der Abb. 45 ist eine starke Abweichung des Verhaltens von Prüfkörper 1 zu sehen. Diese Abweichung liegt wahrscheinlich in den Inhomogenitäten innerhalb des Gesteinsgefüges begründet. Teilweise können solche Inhomogenitäten durch die Ermittlung der Rohdichte erkannt und die betreffenden Prüfkörper aussortiert werden. Feine Risse und andere Gefügeschäden können so jedoch nicht festgestellt oder von außen mit dem bloßen Auge nicht gesehen werden und zeigen sich erst im Experiment als Abweichungen.

Unabhängig von der verwendeten Gesteinssorte sollte Natriumchlorid bei der Kristallisation im Porenraum einen Druck auf die Porenwand ausüben und damit zu einer beobachtbaren Dehnung des Gesteins führen. Die Gültigkeit dieser Erwartungen konnte mit den durchgeführten Experimente belegt werden. Im Unterschied zu den Experimenten mit Natriumsulfat wurden bei den Experimenten mit Natriumchlorid jedoch nur Dehnungen beobachtet, die sich langsam aufgebaut haben. Dies ist damit zu erklären, dass NaCl keine stark übersättigten Lösungen bilden kann. Bei NaCl baut sich die Dehnung nur relativ langsam auf, weil sich erst durch Verdunstung nach und nach eine Übersättigung aufbauen kann und außerdem die wachsenden NaCl-Kristalle eine Zeit benötigen, bis sie den Porenraum so weit aufgefüllt haben, dass sie Druck aufbauen können.

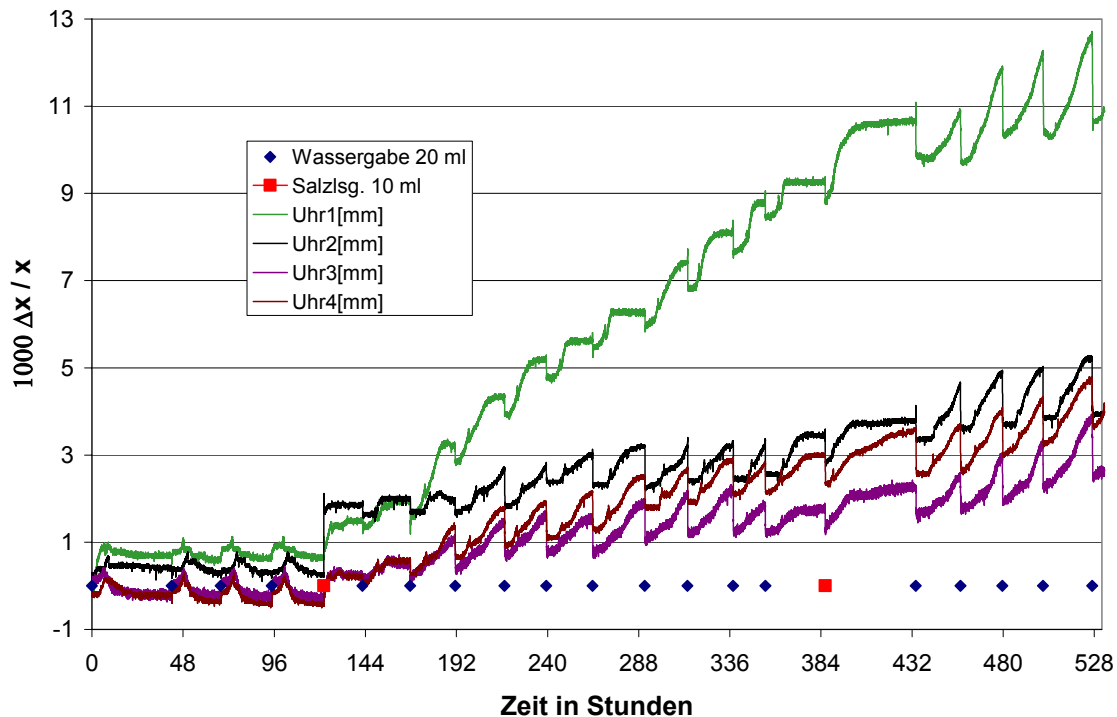


Abb. 45: Verlauf der Dehnungsmesswerte von vier Prüfkörpern aus Ebenheider Sandstein bei 15 °C nach Tränkung mit NaCl-Lösung

6.3.2 Messungen der Dehnung durch Natriumsulfat

Natriumsulfat wird in der Literatur z.B. von Goudie und Viles [2] als sehr schädlich für Bauwerke eingestuft und in Salzsprengtests, z.B. nach DIN 52 111, eingesetzt. Unklar war einige Zeit hingegen die Frage, ob für den sich im Gestein aufbauenden Druck und damit für die Schäden an Gebäuden oder Prüfkörpern die Volumenvergrößerung bei der Hydratation oder die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung verantwortlich ist. In der neueren Literatur sind sich Chatterji und Jensen [14], Charola und Weber [15], McMahon et al. [16], Doehne [17], Flatt [18] sowie Rodriguez-Navarro und Doehne [19] weitgehend darüber einig, dass die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung der hauptsächliche Grund für das Zerstörungspotential des Natriumsulfats ist. Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Messungen war es, einen Beitrag zu leisten zur Beantwortung dieser Fragestellung und die zuletzt genannten Autoren zu bestätigen. Die Probenvorbehandlung erfolgte wie in Kapitel 5 beschrieben. Wie bei den zuletzt vorgestellten Messungen erfolgte auch hier die Zugabe von Wasser in flüssiger Form, an die sich eine Trocknungsphase anschloss.

Auch bei den Messungen mit Natriumsulfat konnten zwei Phasen im zeitlichen Verlauf der Dehnungsmessungen unterschieden werden. Während der ersten Dehnungsphase blieben

die Probenkörper ohne erkennbare mechanische Schäden und Rissbildung. Während dieser Phase lassen sich reversible Dehnungen mit geringen Ausmaßen beobachten, die wieder auf den Ausgangswert der Messungen zurückgehen. Die zweite Dehnungsphase ist interessanter und zeigt den Dehnungsverlauf bei Probenkörpern mit beginnender mechanischer Schädigung oder Rissbildung. Diese Kurvenverläufe und ihre Ursachen sollen im weiteren Verlauf im Detail diskutiert werden. Beispielhaft für die typischen Kurvenverläufe der Messwerte sollen an dieser Stelle aus der Vielzahl von Messungen nur die repräsentativen Dehnungsmessungen bei 7 °C, bei 15 °C und bei 35 °C gezeigt werden. Die übrigen Messungen sind im Anhang 8 dargestellt. Die Messungen bei 7°C und 15°C wurden mit Prüfkörpern der Abmessungen 3 x 1.5 x 4.5 cm³ durchgeführt, alle anderen Messungen mit der Abmessung 3 x 3 x 3 cm³.

In Abb. 46 sind die Messungen bei 7 °C dargestellt. Betrachtet man den Verlauf der Dehnungsmesswerte, so fällt auf, dass nach jeder Wasserzugabe zunächst eine kurze, starke Schrumpfung erfolgt. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass eine zu Beginn nach Tränkung und Trocknung vorhandene Spannung im Gestein durch Salzkristalle abgebaut wurde, da sich die Kristalle aufgelöst haben. Allerdings wurden solche Effekte auch bei den hygrischen Dehnungsexperimenten bereits beobachtet. Es ist daher zu vermuten, dass es sich bei den Schrumpfungen zu Beginn jeder Messung um eine Überlagerung zweier parallel ablaufender Vorgänge handelt, einem hygrischen Anteil und einem Beitrag durch Auflösung von Kristallen. Der hygrische Anteil ist nach den Ergebnissen aus dem Kapitel 6.2 zu vernachlässigen, da er für die gemessenen Dehnungen praktisch keine Rolle spielt. Die Dehnungskurven bei 7 °C zeigen während der ersten 5 Tage einen reversiblen Verlauf. Danach lässt sich der Beginn einer irreversiblen Dehnung erkennen. Ab hier ist das Gefüge im Gestein bereits durch Mikrorisse geschädigt und kann sich bei einer Entlastung nicht mehr in die Ausgangsposition zurückbegeben. Ab diesem Zeitpunkt waren Schäden auch mit bloßem Auge sichtbar. So konnte ein Absanden beobachtet werden und im Verlauf des Experimentes auch eine Rissbildung.

Während dieser ersten Phase fallen die Dehnungen während der einzelnen Zyklen allerdings relativ klein aus, da die Verdunstung des zugegebenen Wassers nur langsam vonstatten ging und die Prüfkörper innerhalb von 24 Stunden nicht vollständig austrocknen konnten. Zwischenzeitlich ist sogar ein leichter Rückgang der Dehnungen zu beobachten. Erst nach ca. 20 Zyklen und zwei weiteren Tränkungen mit Salzlösung ist ein sehr starkes Aufschaukeln der Dehnungen zu beobachten. Ab diesem Zeitpunkt sind die Prüfkörper bereits stark geschädigt und die entstandenen sichtbaren Risse sind mit Salz gefüllt, so dass eine massive Gefügezerstörung zu beobachten ist. Da sich auf den ersten Blick die Kurven-

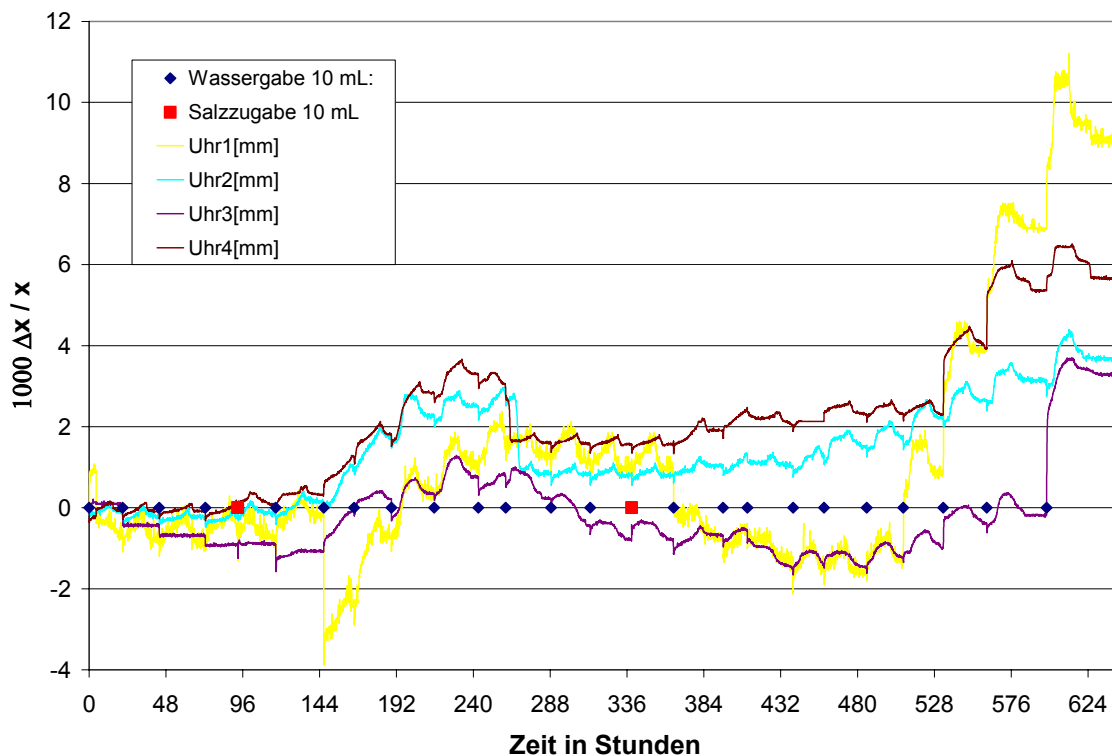


Abb. 46: Verlauf der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein nach Tränkung mit Na_2SO_4 -Lösung bei 7 °C

verläufe während der einzelnen Zyklen stark von einander unterscheiden, war eine Betrachtung der Reproduzierbarkeit der Kurven sinnvoll. Dazu wurden alle Kurven der Zyklen einer Messreihe jeweils übereinander gelegt. Dabei beschreibt der Zeitpunkt Null jeweils den Zeitpunkt der Wasserzugabe, und die Dehnung zu diesem Zeitpunkt wurde gleich Null gesetzt. Die so aufbereiteten Messkurven bei 7 °C sind in Abb. 47 gezeigt. Die Verläufe der einzelnen Kurven sind, bedingt durch die Methode, sehr unruhig und ungleichmäßig. Bei Betrachtung der verschiedenen Messkurven ist ein ähnliches Dehnungsverhalten zu beobachten. Die Messwerte können in drei Gruppen unterteilt werden. Die erste größere Gruppe umfasst die blauen Messkurven, die keine Dehnung zeigen. Diese Messkurven wurden zu Beginn der Messungen aufgenommen. Die Messkurven, die in der Mitte des Experimentes gefunden wurden, sind grün gefärbt und zeigen eine geringe Dehnung. Nur während der Zyklen am Ende des Experimentes (rote Messkurven) ist eine deutliche Dehnung zu erkennen. Während viele der Messungen kaum eine Dehnung zeigen, lässt sich bei einigen Messungen nach 4 Stunden eine leichte Dehnung um etwa 3 mm/m erkennen.

Zieht man die Löslichkeiten von Mirabilit zur Erklärung dieses Verhaltens heran, so ist die Löslichkeit bei 7 °C, verglichen mit den anderen Temperaturen, relativ klein. Es sollte eine

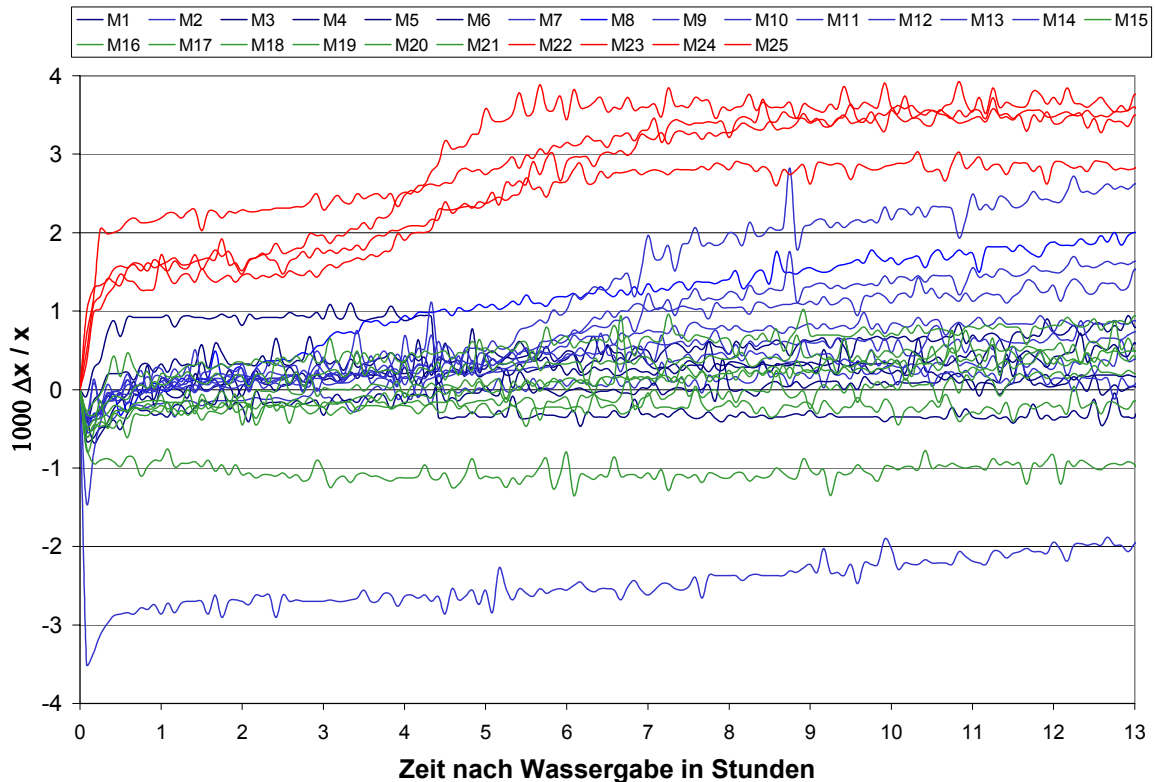


Abb. 47: Dehnungsverlauf während der einzelnen Messzyklen nach der Wassergabe (7°C) von Ebenheider Sandstein.

starke Übersättigung von Mirabilit und damit eine große Dehnung zu erwarten sein. Die Ausbildung einer großen Übersättigung wird allerdings durch zwei Prozesse limitiert. Einerseits führt Kristallwachstum in den nicht belasteten Bereich des Porenraumes zu einem Abbau der durch Verdunstung erzielten Übersättigung. Eine Übersättigung, die groß genug ist für einen Druckaufbau, kann so gar nicht erreicht werden. Daneben erfordert die Ausbildung einer großen Übersättigung schnelle Verdunstungsraten. Dies ist allerdings bei 7°C nicht zu erwarten. Die Übersättigung wird also nur sehr langsam aufgebaut und kann durch die Kristallisation im unbelasteten Bereich wieder abgebaut werden, so dass der Aufbau von Druck im Porenraum bei dieser Temperatur erschwert ist. Als Folge der nur sehr langsam ablaufenden Verdunstungsprozesse kann das Salz im Gestein sehr lange in der gelösten Form vorliegen. Der zweite Trocknungspunkt wird nur sehr langsam erreicht, deshalb wird auch das Salz, welches im Porenraum enthalten ist, mit dem Wasser an die Porenoberfläche transportiert. Belegen lässt sich diese Vermutung durch ein sehr frühes Auftreten von Ausblühungen an den Seiten der Prüfkörper. Der Ausblühungshorizont endete etwa 1cm unterhalb der Gesteinsoberseite. Da die Abhängigkeit der Dehnungsmesswerte von der Trocknungsdauer als bestimmendem Faktor vermutet wurde und über den Einfluss der Übersättigung keine Aussagen gemacht werden konnten, wurden weitere Experimente

bei 15 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 48 dargestellt. Auf Grund der schnelleren Trocknung sollte eine höhere Übersättigung erreicht werden. Gleichzeitig musste jedoch eine höhere Löslichkeit von Mirabilit in Kauf genommen werden. Beim Vergleich der Abb. 46 und 48 lässt sich tatsächlich ein etwas anderer Verlauf der Dehnungskurven bei 15 °C feststellen. Die Schrumpfungen zu Beginn der Messungen werden von den stärker werdenden Dehnungseffekten überlagert und verschwinden unter ihnen. Nach 288 Stunden ändert sich auch das Aussehen der Kurvenform. Bisher wurden reversible Dehnungen gemessen. Jetzt werden irreversible Dehnungen mit einer kurzen, schnellen Dehnung erhalten, die danach ein Plateau erreichen und auf diesem Level verbleiben. Die beginnenden Gefügeschäden sind hier deutlich am stufenförmig aussehenden Verlauf der Dehnungen zu erkennen. Dieser Verlauf steigt während des Experimentes immer weiter an.

Der Vergleich des Kurvenverlaufs der Dehnungen während der einzelnen Zyklen bei 15 °C ist in Abb. 49 gezeigt. Verglichen mit den Messungen bei 7° C ist die irreversible Dehnungsphase am Ende der Experimente deutlich ausgeprägter. Es fällt bei genauerer Betrachtung der Abb. 49 auch ein anderer Verlauf der Messkurven während der einzelnen Zyklen auf. Die blauen Messkurven beschreiben die ersten Messungen des Experimentes. Die grünen Messkurven geben die Messungen im mittleren Bereich des Experimentes an, während die roten Messkurven den letzten Teil der Messungen darstellen. Der Beginn der Kurven ist bei beiden Temperaturen in etwa gleich. Es wird eine kurze Schrumpfung mit nachfolgender Dehnung erhalten. Dieser Dehnung folgt bei 7 °C eine Phase, in der sich die Länge der Prüfkörper nicht oder nur wenig ändert. Bei 15 °C wird eine Verkürzung der Phase, in der sich die Dehnung kaum ändert, und eine stärkere zweite Dehnung beobachtet. Dieser Verlauf ist zwar auch bei 7 °C zu beobachten, ist dort aber deutlich schwächer ausgeprägt. Als wichtiger Unterschied ist die maximal erreichte Dehnung zu nennen, bei 15 °C beträgt sie 2.5 mm/m, während bei 7 °C stattliche 6 mm/m erreicht werden.

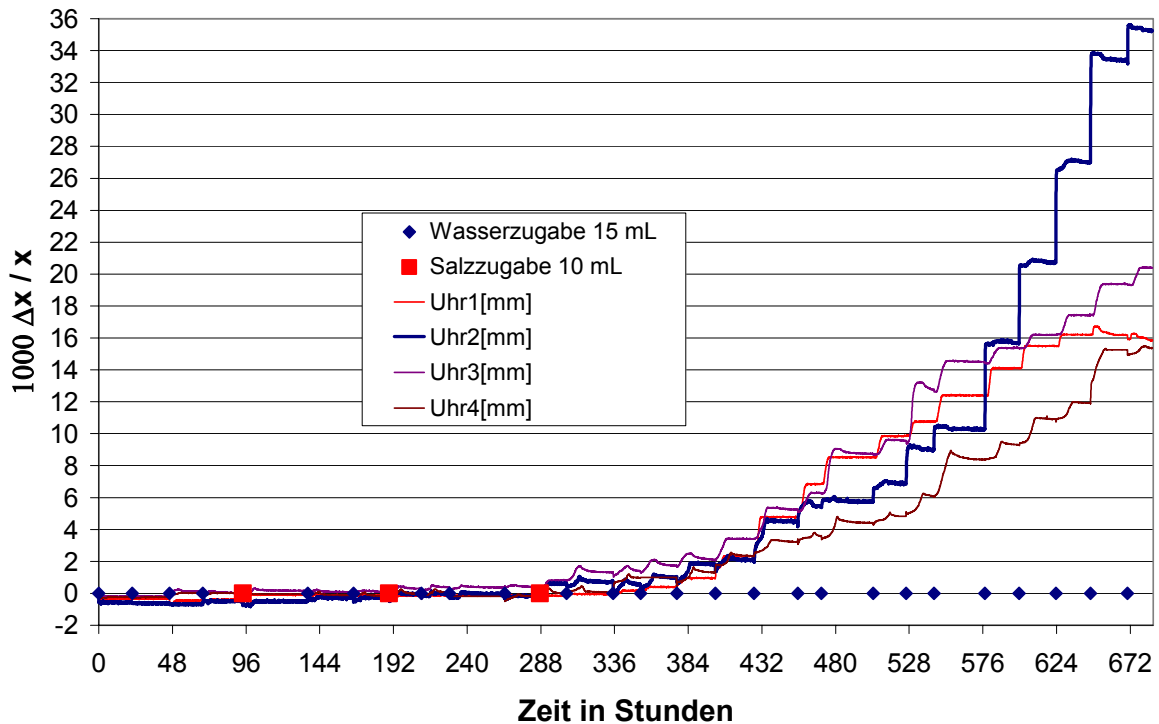


Abb. 48: Verlauf der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein nach Tränkung mit Na_2SO_4 -Lösung bei 15 °C

Wird nur die Löslichkeit und nicht die Verdunstungsrate betrachtet, so kann gezeigt werden, dass die Übersättigung bei niedrigen Temperaturen, wie in der Theorie erwartet, größer ist als bei 15 °C. Dass für die zweite Dehnung trotzdem die gleiche Werte erhalten werden, liegt am Einfluss der Temperatur bzw. der Verdunstungsgeschwindigkeit auf den Aufbau der Übersättigung und deren Erhaltung. Die Löslichkeit von Natriumsulfat ist bei 7 °C geringer als bei 15 °C, daher wird die erhaltene Übersättigung der Lösung größer werden als bei 15 °C. Die Verdunstungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ist jedoch sehr gering, so dass sie nichts zum Erhalt der Übersättigung beitragen kann. Die Kristallisation wird solange erfolgen, bis die Übersättigung abgebaut ist. Durch Verdunstung wird keine neue Übersättigung erhalten, daher bleibt es bei dieser einen, schnellen Dehnung. Da jedoch das Wasser nur sehr langsam verdunstet, wird der weitere Abbau einer durch Verdunstung aufgebauten Übersättigung auch zuerst durch Wachstum des unbelasteten Kristallteils erfolgen. Daher kann in dieser Phase auch nur noch bedingt ein weiterer Druck aufgebaut werden.

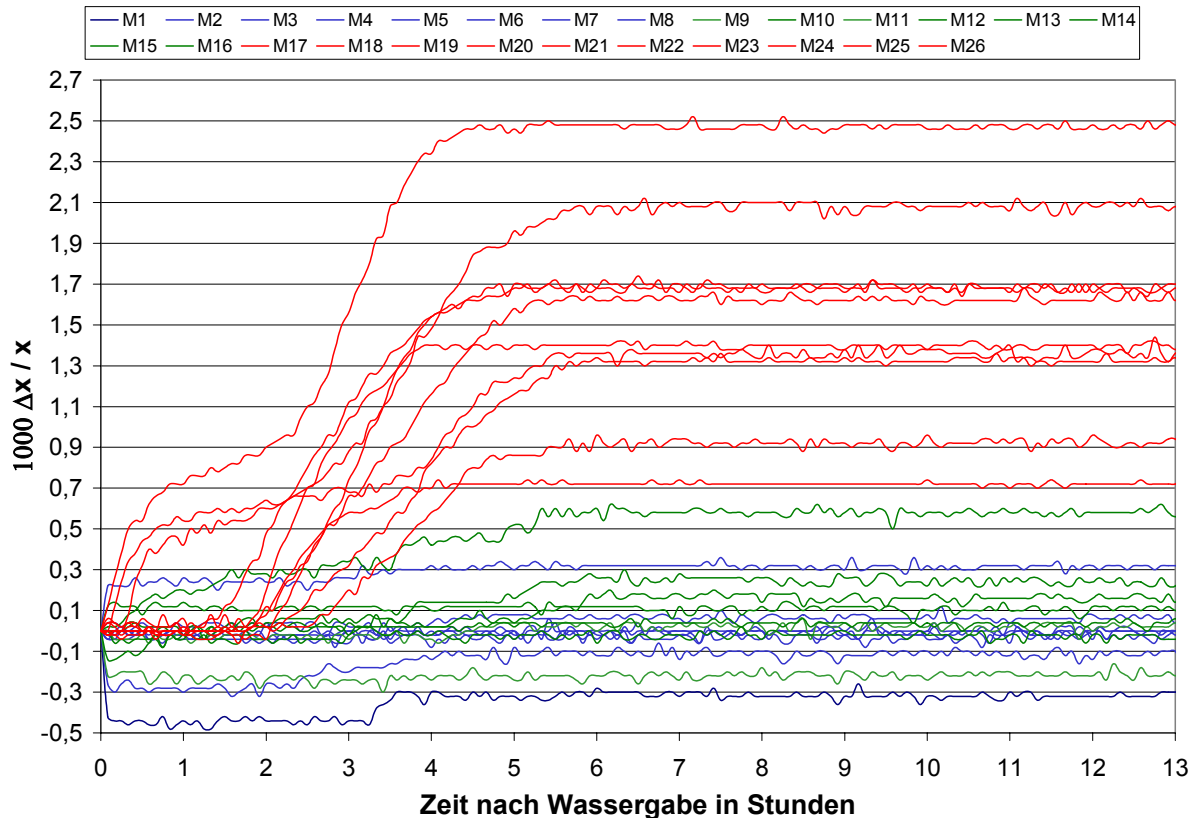


Abb. 49: Dehnungsverlauf während der einzelnen Messzyklen nach der Wassergabe (15°C) von Ebenheider Sandstein.

Bei 15 °C ist zwar die Löslichkeit größer und damit die erhaltene Übersättigung der Lösung geringer als bei 7 °C, jedoch kann hier durch eine größere Verdunstungsrate die Übersättigung längere Zeit aufrecht erhalten werden. Ein Abbau der Übersättigung durch Kristallisation erfolgt über einen längeren Zeitraum als bei 7 °C. Damit soll grundsätzlich gezeigt werden, dass die erhaltenen Dehnungen von der Löslichkeit des Salzes und der Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers abhängig sind. Bei den 7°C-Messungen erfolgt nach dem Schrumpfen zu Beginn ein langsamer kontinuierlicher Verlauf der Dehnung bis zum Ende der Messung. Erklärt werden kann dieser Vorgang wie folgt: Zu Beginn der ersten Messung befindet sich aufgrund der Vorbehandlung im Porenraum nur Thenardit. Bei der Wassergabe löst sich der Thenardit soweit wie möglich auf und es wird eine gesättigte Lösung erhalten, die aber bereits übersättigt ist bezüglich des Mirabilites. Es wird also immer zuerst eine Kristallisation des Mirabilites erfolgen, bis die Übersättigung abgebaut ist. Solange noch eine Übersättigung vorliegt, kann Druck auf die Porenwand aufgebaut werden. Verdunstet nun Wasser aus dieser Lösung, so beginnt diese Lösung sich wieder zu übersättigen und Mirabilit kristallisiert weiter aus. Da die Verdunstungsrate von Wasser bei dieser Temperatur nur sehr gering ist, wird auch nur ein geringer Beitrag zur Übersättigung

erfolgen. Die Übersättigung wird durch Kristallisation schneller abgebaut werden als die Verdunstung die Übersättigung aufrecht halten kann. Bei diesem Experiment wird nur eine Dehnung beobachtet. Diese Dehnung wird durch die Auflösung des Thenardits und der Kristallisation des Mirabilites aus der Übersättigten Lösung erhalten. Die Verdunstung spielt keine Rolle.

Bei 15°C herrscht ein anderer Verlauf vor. Nach der Tränkung wird zuerst eine kurze, starke Dehnung erhalten. Hervorgerufen wird diese Dehnung ebenfalls durch das Auflösen des Salzes und die nachfolgende Kristallisation von Mirabilit aus der dabei gebildeten übersättigten Lösung. Nachdem die Übersättigung durch Kristallisation bis zum Gleichgewichtszustand abgebaut worden ist, bildet sich zwischenzeitlich ein Plateau aus. Damit ist der Bereich gemeint, in dem die Dehnung zeitweilig nicht weiter ansteigt. Bei den 7°C-Messungen konnte nur eine sehr geringe, weitere Dehnung beobachtet werden. Bei 15°C kommt nach dem Erreichen des Plateaus die schnellere Verdunstung zum Tragen, wobei sich die Lösung aufzukonzentrieren beginnt. Sofern die Verdunstung schneller abläuft als die Kristallisation, wird dabei eine weitere Übersättigung erzeugt. Diese Übersättigung kann so lange aufrecht erhalten werden, bis das Wasser im Porenraum vollständig verdunstet ist. Dabei führt die Übersättigung sowohl zu Wachstum an unbelasteten wie auch an belasteten Kristallflächen. Wachstum im belasteten Bereich verursacht eine weitere, stärkere Dehnung als zu Beginn der Messungen, die fast stufenförmig ausgebildet ist (vgl. Abb. 49). Diese zweite Dehnungsphase hält zeitlich länger an, und es wird eine größere Dehnung als während der ersten Dehnungsphase erreicht. Das Aufschaukeln der Messwerte mit irreversiblen Dehnungen hat seinen Grund in den entstandenen Gefügeschäden im Gestein. Diese Risse verhindern eine völlige Rückformung des Gesteins. Der Dehnungsverlauf würde keine Schrumpfung zeigen, sondern auf einem konstanten Endwert verbleiben, wie er bei den 7 °C-Experimenten beobachtet werden konnte. Ansonsten müsste die Dehnung bei einer erneuten Wassergabe zusammenbrechen und den Ausgangswert erreichen. Daher wird eine bleibende Dehnung bei der Wassergabe als Schaden betrachtet.

Die bei 27°C durchgeführten Messungen gleichen im Dehnungsverlauf prinzipiell den Messungen bei 15°C (vgl. Abb. 50 und Abb. 51). Es werden ähnliche Verformungen zu Beginn der Messungen erhalten. Durch die höhere Temperatur laufen die Verdunstungsprozesse noch schneller ab als bei 15°C, auch beginnt der Anstieg der Dehnungskurven durch Risse im Gefüge früher (Abb. 50). Bei der Betrachtung der Kurven in Abb. 51 fällt im Verlauf eines Zyklus zunächst eine kontinuierliche Zunahme der Gesamtdehnung auf, die zu noch größeren Dehnungen als bei 15 °C führt. Im weiteren Verlauf nimmt die Dehnung dann wieder etwas ab, bevor nach ca. 8.5 Stunden eine konstante Enddehnung erreicht wird. Die Differenz zwischen der maximalen Dehnung und der

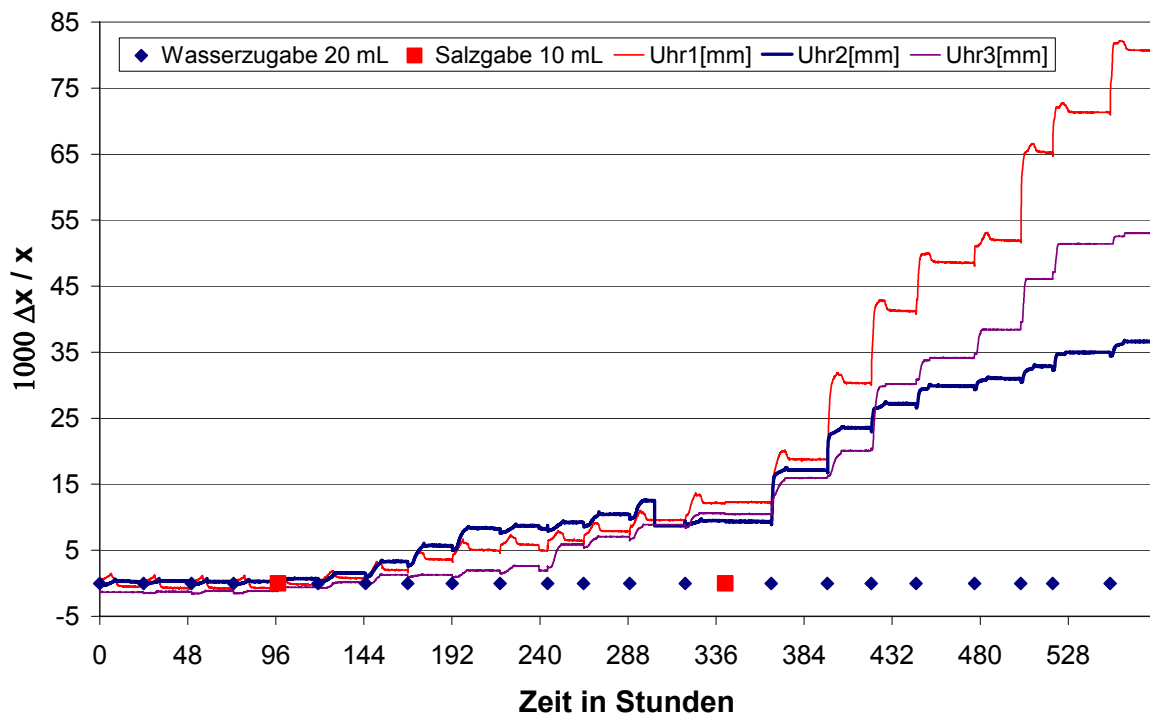


Abb. 50: Verlauf der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein nach Tränkung mit Na_2SO_4 -Lösungen bei 27 °C

konstanten Enddehnung beträgt im Mittel 1.5 mm/m. Ein analoges Verhalten konnte weder bei 7°C noch bei 15°C beobachtet werden. Erklären lässt sich der Verlauf dadurch, dass Mirabilit unter Druck entwässert. Daher ist anzunehmen, dass ab einer bestimmten Übersättigung ein so großer Druck erhalten wird, dass der Kristall teilweise wieder entwässert. Durch die Wasserabgabe wird Druck abgebaut, da die Dehydratation mit einer Volumenverringerung einhergeht. Das bedeutet, dass der Druck, den der Kristall aufbauen kann, in seiner Höhe limitiert ist. Bei Erreichen des maximalen Grenzdruckes erfolgt eine Stabilisierung durch Entwässerung des Kristalls ohne weiteren Druckanstieg. Doehne [17] hat gezeigt, dass bei einer Entwässerung von großen Mirabilitkristallen viele kleine Thenarditkristalle übrig bleiben. Dadurch ist nur der Rückgang der Dehnungen zu Beginn der Messungen zu erklären. Diese kleineren Kristalle sind aber nicht in der Lage, einen ähnlichen Druck aufzubauen, weil die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, dass sie die Porenwand erreichen. Gegen Thenardit spricht weiterhin, dass ein Thenarditkristall weder durch Druck noch durch trockene Luft entwässert werden kann und daher ein ähnliches Dehnungsverhalten wie NaCl zeigen müsste. Eine einmal aufgebaute Dehnung wird nicht wieder zurückgehen. Ein solches Verhalten konnte jedoch bei den bisher durchgeführten

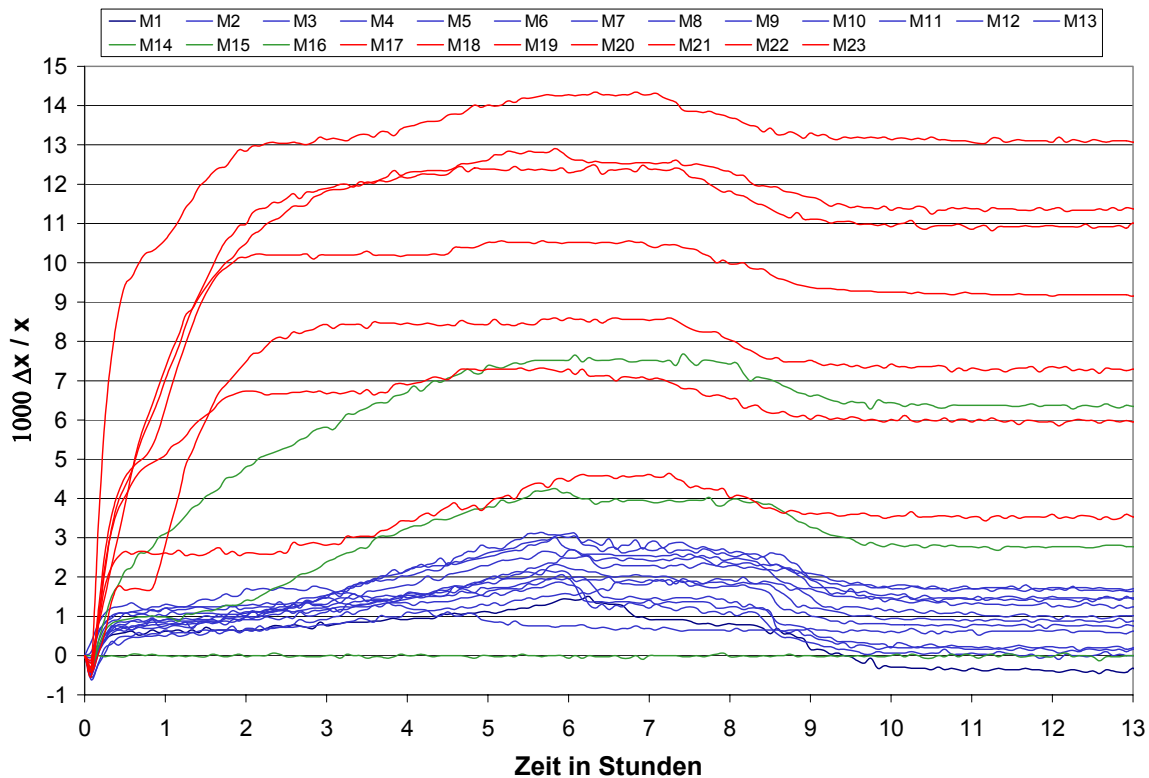


Abb. 51: Dehnungsverlauf während der einzelnen Messzyklen nach der Wassergabe (27°C) von Ebenheider Sandstein.

Messungen nicht gefunden werden. Genau wie in der Abb. 49 ist auch in der Abb. 51 ein Unterschied im zeitlichen Verlauf der Kurven zu beobachten. Die Messungen zu Beginn werden wieder durch blaue Kurven bezeichnet. Die Messungen in der Mitte des Experimentes sind grün und die Messungen zum Schluss rot dargestellt.

In beiden Abbildungen wird im fortgeschrittenen Stadium des Experimentes eine zweite, sehr starke Dehnung beobachtet. Die erste Dehnung wird durch eine Kristallisation von Mirabilit oder von Thenardit aus einer übersättigten Lösung hervorgerufen. Thermodynamisch betrachtet ist die Löslichkeit von Mirabilit in diesem Temperaturbereich kleiner als die von Thenardit, und unter diesen Bedingungen wird auch das Mirabilit zuerst auskristallisieren und die Übersättigung im gleichen Maße abbauen, wie die Lösung durch eine weitere Verdunstung von Wasser aufkonzentriert wird. Kinetisch ist es jedoch ebenso möglich, dass Thenardit zuerst auskristallisiert und die Übersättigung abbaut. Dieser Effekt ist bei Linnow et al. [35] und Rodriguez-Navarro und Doehne [19] beschrieben worden. Durch die fortschreitende Verdunstung wird auch in diesen Fall eine Übersättigung weiter aufrecht erhalten.

Im Löslichkeitsdiagramm (Abb. 6) in Kapitel 2 wählt man eine beliebige Temperatur unterhalb von 32.4°C aus. Wird nun die Konzentration der Lösung langsam erhöht, so wird

die Lösungsgrenze erreicht und beim Überschreiten der Grenze erfolgt die Kristallisation. Die Erhöhung der Konzentration wird durch die immer weiter fortschreitende Verdunstung bewirkt. Erhöht sich die Konzentration schneller als sie durch Kristallisation abgebaut werden kann, so wird eine übersättigte Lösung erhalten.

Neben der Entwässerung durch Druck ist eine teilweise Entwässerung durch die Lagerung und Austrocknung des Porenraumes im Luftstrom mit etwa 10% relativer Luftfeuchtigkeit sehr wahrscheinlich. Dabei wird nach Scherer [60] langsam auch der dünne Lösungsfilm verschwinden, der bisher die Transportprozesse übernommen hat. Die umgebende trockene Luft sorgt ab jetzt für eine Entwässerung des Mirabilitkristalls. Bei zunehmender Entwässerung des Kristalls verringert sich sein Volumen an der Kristalloberfläche und der Druck auf die Porenwand wird ebenfalls abgebaut. Dieser Abbau von Druck auf die Porenwand müsste dann als geringer werdende Dehnung sichtbar werden. Der Grenzdruck wäre jedoch abhängig von der Verdunstungsrate, denn je schneller das Wasser verdunstet, desto leichter wird auch der Kristall entwässert. Daher wäre ein völliger Rückgang der Dehnung zu erwarten gewesen. Vergleichsmessungen mit Wasser bei 27 °C können einen groben Anhaltspunkt darüber geben, ab wann das reine Wasser aus dem Gestein verschwunden ist. Zu beachten ist jedoch, dass die Verdunstung von reinem Wasser mit anderer Geschwindigkeit verläuft als die Verdunstung einer Salzlösung.

Liegen der Zeitpunkt der vollständigen Verdunstung und der Zeitpunkt des Einbrechens der Dehnung zusammen, so lässt sich daraus schließen, dass es sich beim beobachteten Einbrechen der Dehnung in Abb. 51 tatsächlich um eine Entwässerung handelt. Innerhalb von 9 Stunden erfolgt bei den hygri-schen Dehnungsmessungen eine fast vollständige Entfernung des Wassers aus den Prüfkörpern. Der graphische Vergleich der hygri-schen Messungen und der Dehnungen durch Natriumsulfat bei 27 °C ist in der Abb. 52 zu sehen. In dieser Abbildung ist auf der linken Achse die Dehnung für Na_2SO_4 und auf der rechten Achse die Dehnung von reinem Wasser gegen die Zeit aufgetragen.

Sowohl die hygri-schen Dehnungsmessungen als auch die Dehnungen durch Natriumsulfat zeigen übereinstimmende Verläufe, wenn der Trocknungsverlauf betrachtet wird. Geht man davon aus, dass reines Wasser eine größere Verdunstungsgeschwindigkeit hat als eine Salzlösung, dann können die hygri-schen Dehnungskurven als Indikator eingesetzt werden. So lässt sich der Zeitpunkt ermitteln, an dem das reine Wasser aus dem Porenraum verschwunden ist. Die Kurvenverläufe der hygri-schen Dehnungsmessungen zeigen nach etwa 15 Minuten die ersten Dehnungen. Nach 90 Minuten wird das Plateau erreicht, von dem nach etwa 4 Stunden die weitere Dehnung erfolgt, deren Maximaldehnung nach 6 Stunden erreicht wird. Bei den Dehnungen des Natriumsulfates beginnen die Dehnungen ebenfalls nach einer Viertelstunde. Die Abb. 51 zeigt, dass nach Erreichen der hygri-schen

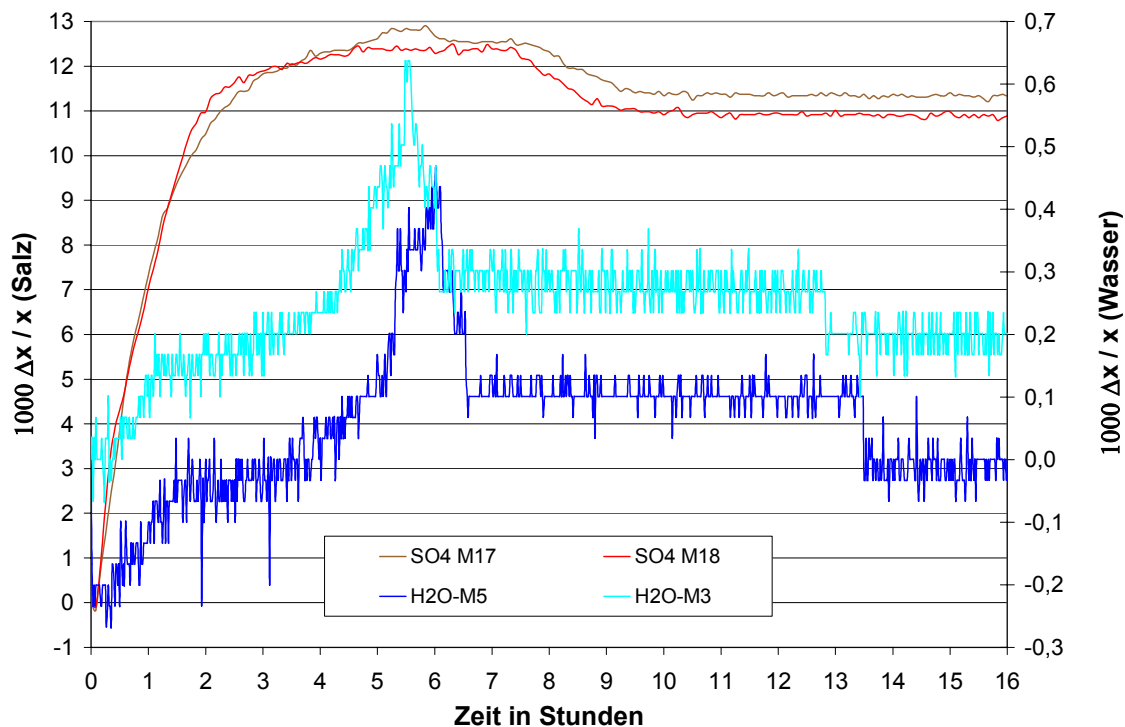


Abb. 52: Vergleich der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein mit Na_2SO_4 (linke Achse) und Wasser (rechte Achse) bei 27 °C

Maximaldehnung sich noch etwa 2-3 Stunden flüssiges Wasser als Salzlösung im Porenraum befinden könnte. Daher kann eine Entwässerung als Ursache für den Einbruch sehr wohl in Frage kommen. Eine Entwässerung aufgrund der Überschreitung des Grenzdruckes ist unwahrscheinlich, da hierfür noch Wasser in Porenraum vorliegen müsste, und das scheint nicht der Fall zu sein. Wenn Mirabilit für die beobachteten Dehnungen verantwortlich ist, dann sollten oberhalb von 32,4 °C durchgeführte Messungen einen völlig anderen Kurvenverlauf zeigen. Die Messungen bei 35 °C, 45 °C und 55 °C liegen oberhalb des Umwandlungspunktes von Mirabilit und wurden durchgeführt, um das Dehnungsverhalten von Mirabilit und Thenardit getrennt experimentell zu erfassen. Die Messungen bei 35 °C sind in Abb. 53 dargestellt. Tatsächlich unterscheiden sich die Kurvenverläufe der Messungen unterhalb von 32,4°C (Abb. 48 und Abb. 50) vollständig von den Kurvenverläufen der Messungen über 32,4°C. Zu Beginn der Messungen, kurz nach der Wassergabe, erfolgt zunächst eine ähnliche Schrumpfung wie auch bei den Messungen unterhalb von 32,4°C. Alle folgenden Prozesse laufen temperaturbedingt sehr viel schneller ab, da die Verdunstungs-geschwindigkeit noch höher ist als bei den bisherigen Experimenten.

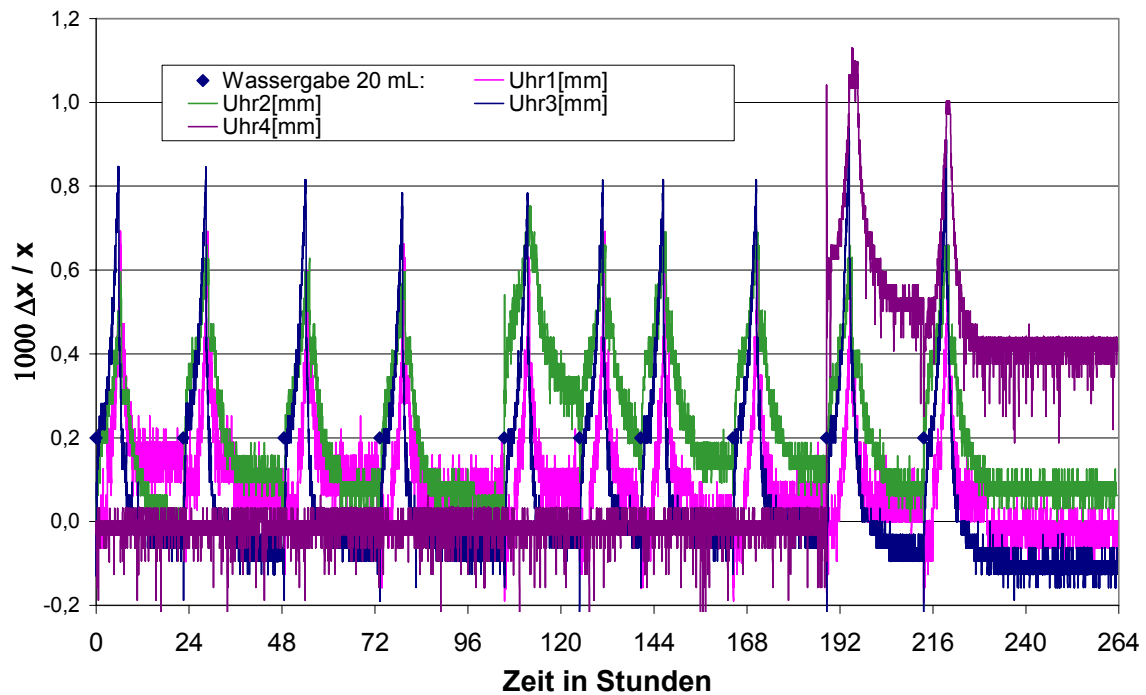


Abb. 53: Verlauf der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein nach Tränkung mit Na_2SO_4 -Lösung bei $35\text{ }^\circ\text{C}$

Zur Bestätigung des beschriebenen Dehnungsverhaltens oberhalb der Umwandlungstemperatur wurden noch Messungen bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ und $55\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Dehnungsverläufe bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abb. 54 dargestellt. Die Messungen bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben einen nahezu identischen Kurvenverlauf, auf eine graphische Darstellung der Messwerte wird daher verzichtet. Es werden erneut kurze Dehnungen erhalten, die nach einigen Stunden wieder vollständig zusammenbrechen. Dieses Verhalten ist von den Messungen bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ bereits bekannt. Aufgrund der höheren Temperatur laufen die Vorgänge bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ noch schneller ab.

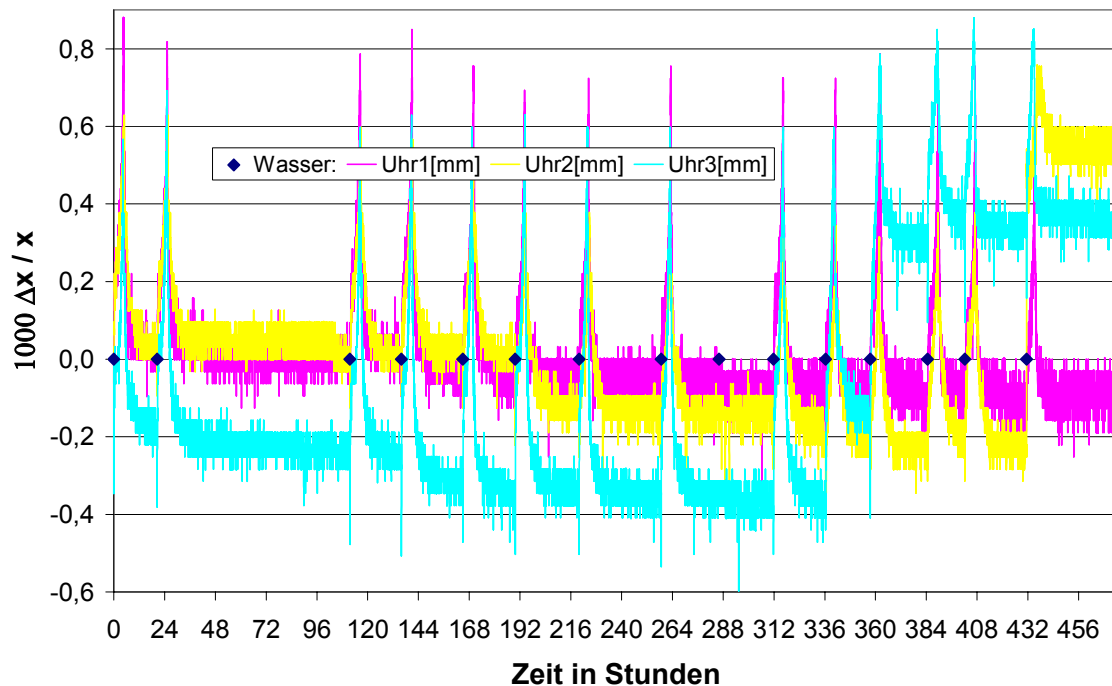


Abb. 54: Verlauf der Dehnungsmesswerte von Ebenheider Sandstein nach Tränkung mit Na_2SO_4 -Lösung bei $45\text{ }^\circ\text{C}$

Beim Vergleich mit Messkurven von Messungen unter $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich, dass eine vollständige Rückbildung der Dehnung erfolgt. Diese Dehnung kann also nicht nur durch Kristallisation hervorgerufen worden sein. Verglichen mit den Messwertkurven unterhalb von $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich deutlich zeigen, dass die erhaltene Gesamtdehnung der Prüfkörper über dem Umwandlungspunkt nur einen Bruchteil der Dehnungen beträgt, die unterhalb des Umwandlungspunktes auftraten. Der Aufbau der Dehnung und deren Zusammenbruch ist jedoch sehr gut reproduzierbar, wie die Abb. 55 für das $35\text{ }^\circ\text{C}$ - und die Abb. 56 für das $45\text{ }^\circ\text{C}$ -Experiment zeigen. Verglichen mit Messungen unterhalb von $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ können die einzelnen Zeitpunkte der Messungen nicht unterschieden werden.

Der Vergleich der Messkurven des $35\text{ }^\circ\text{C}$ - und der $45\text{ }^\circ\text{C}$ -Experimente zeigte einen fast identischen Verlauf der Dehnungskurven. Es konnte nur eine Abhängigkeit von der Temperatur gefunden werden. Daher wurden Dehnungskurven des Natriumsulfat-experimentes bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ und hygrische Dehnungskurven der Blindwertmessungen bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ korreliert. Das Ergebnis wird in der Abb. 57 gezeigt.

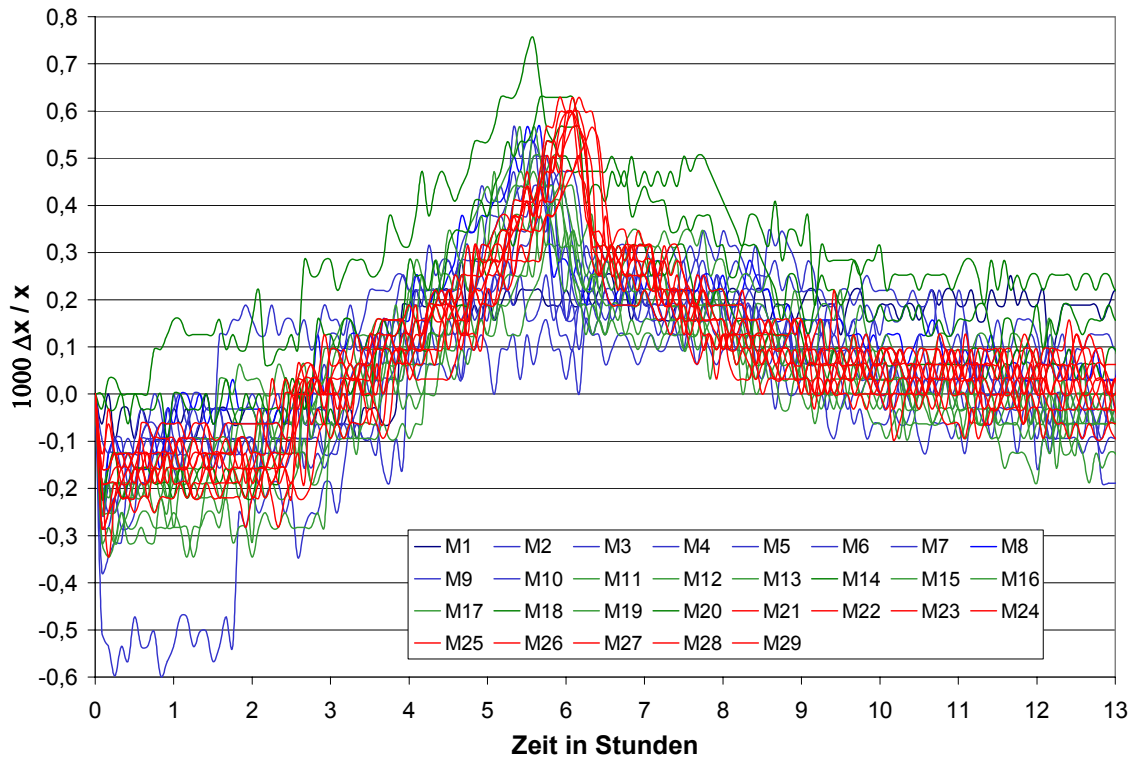


Abb. 55: Dehnungsverlauf während der einzelnen Messzyklen nach der Wassergabe (35°C) von Ebenheider Sandstein.

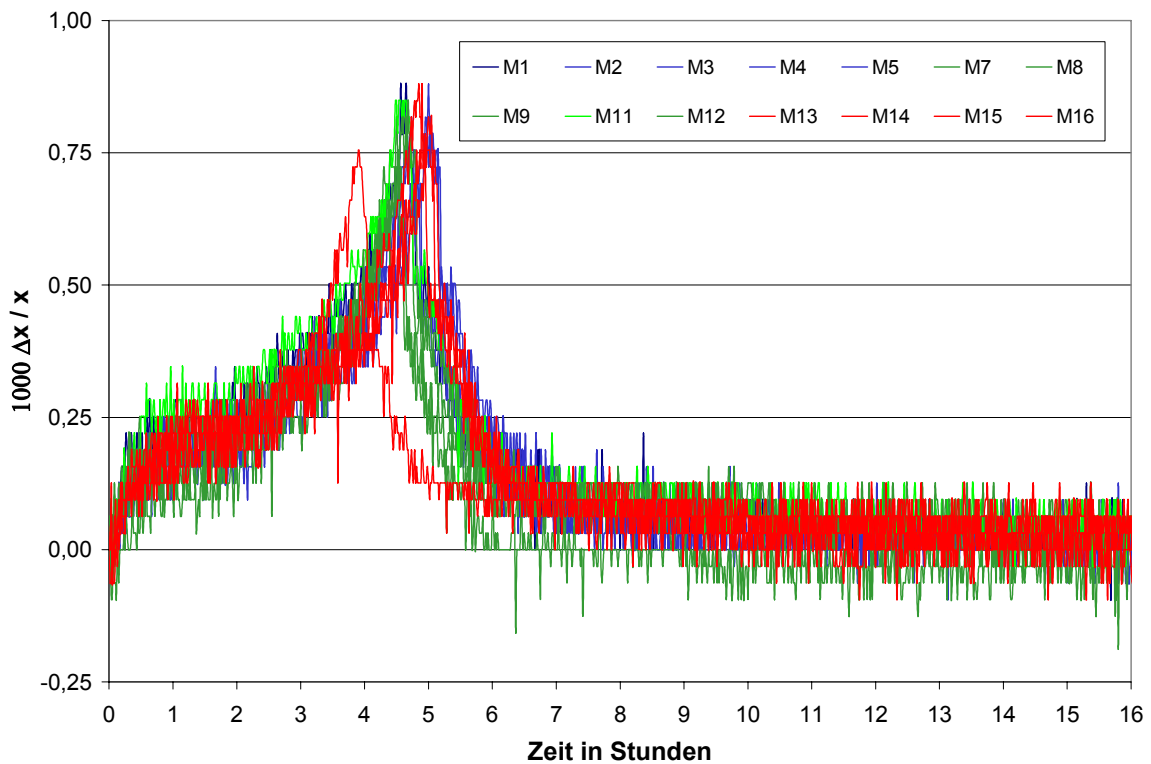


Abb. 56: Dehnungsverlauf während der einzelnen Messzyklen nach der Wassergabe (45°C) von Ebenheider Sandstein.

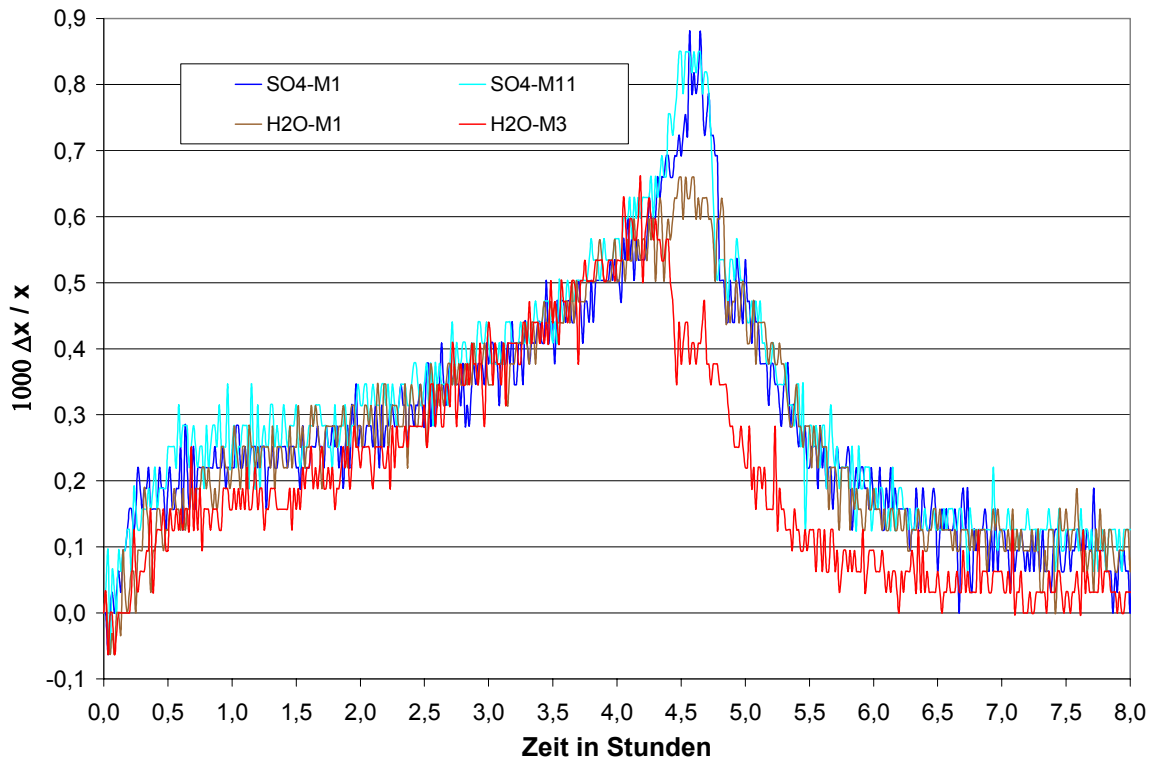


Abb. 57: Vergleich der Dehnungsmesswerte von salzfreiem und mit Na_2SO_4 -Lösung getränktem Ebenheider Sandstein bei 45°C .

Auf den ersten Blick lässt sich erkennen, dass sich bei beiden Experimenten nahezu identische Kurvenverläufe ergeben. Es ist lediglich bei den Messungen der salzbelasteten Prüfkörper eine um 0.2 mm/m größere Maximaldehnung zu sehen. Diese geringe zusätzliche Dehnung ist vermutlich durch Kristallisation von Thenardit verursacht. Da der Beitrag der Thenarditkristallisation an der Gesamtdehnung sehr klein ist, sinkt die Dehnung nach der vollständigen Verdunstung des Wassers auch wieder auf den Anfangswert ab. Da bei beiden Experimenten nahezu identische Kurvenverläufe beobachtet werden, liegt der Schluss nahe, dass es sich bei den Dehnungen der salzbelasteten Prüfkörper oberhalb von 32.4°C ausschließlich um hygrische Dehnungen handelt. Diese Aussage lässt sich anhand der Abb. 58 weiter belegen.

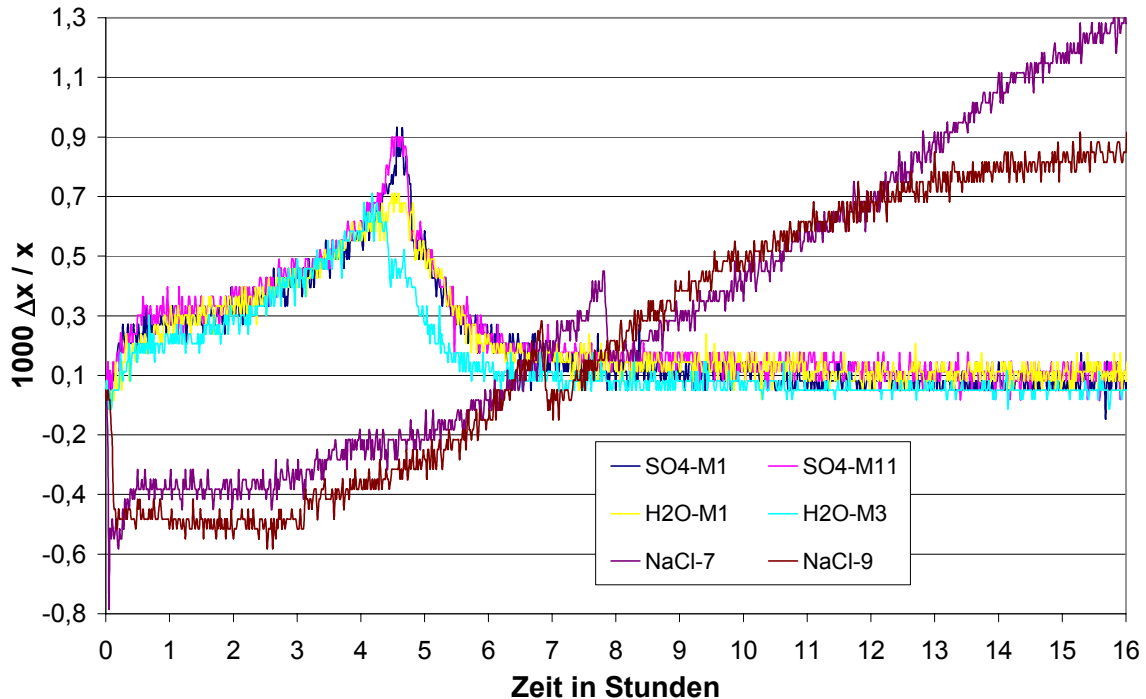


Abb. 58: Vergleich der Dehnungsmesswerte von salzfreiem, mit NaCl-Lösung und mit Na_2SO_4 -Lösung getränktem Ebenheider Sandstein bei 45 °C.

In Abb. 58 wird sehr gut gezeigt, dass sowohl für die hygri sche Dehnung als auch für die Dehnung der mit Sulfat getränkten Proben eine vollständige Rückstellung der Messwerte auf den Ausgangswert der Messungen erfolgt und daher keine Kristallisation vorliegen kann. Anders verläuft die Messkurve bei den mit Natriumchlorid getränkten Proben, hier ist ein langsamer, aber deutlicher Anstieg der Messwerte zu sehen. Der Anstieg ist durch eine Kristallisation zu erklären, welche durch das Verdunsten der Lösung hervorgerufen wird.

Eine Zusammenfassung der Dehnungsmessungen zeigt die Abb. 59. Dargestellt sind die Dehnungsverläufe bei den Temperaturen 7 °C, 15 °C, 27 °C, 35 °C, 45 °C und 55 °C. Zunächst ist festzustellen, dass kurze Schrumpfungsprozesse zu Beginn bei einigen Temperaturen ablaufen. Danach ist eine kurze, starke Dehnung zu sehen. In Abhängigkeit von der Temperatur und der damit verbundenen Verdunstungsrate steigt die Kurve dann mehr oder minder stark an.

Wenn die Schrumpfung zu Beginn der jeweiligen Messungen als Auflösung von Salzkristallen und die nachfolgende Dehnung als Kristallisation aus einer übersättigten Lösung aufgefasst wird, so ist die Dauer der Aufrechterhaltung der Übersättigung der entscheidende Faktor für die Größe der erhaltenen Dehnungen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der beobachtete Effekt nur von der Temperatur und damit vermutlich von der Verdunstungsrate im Gestein beeinflusst wird. Betrachtet man die unter-

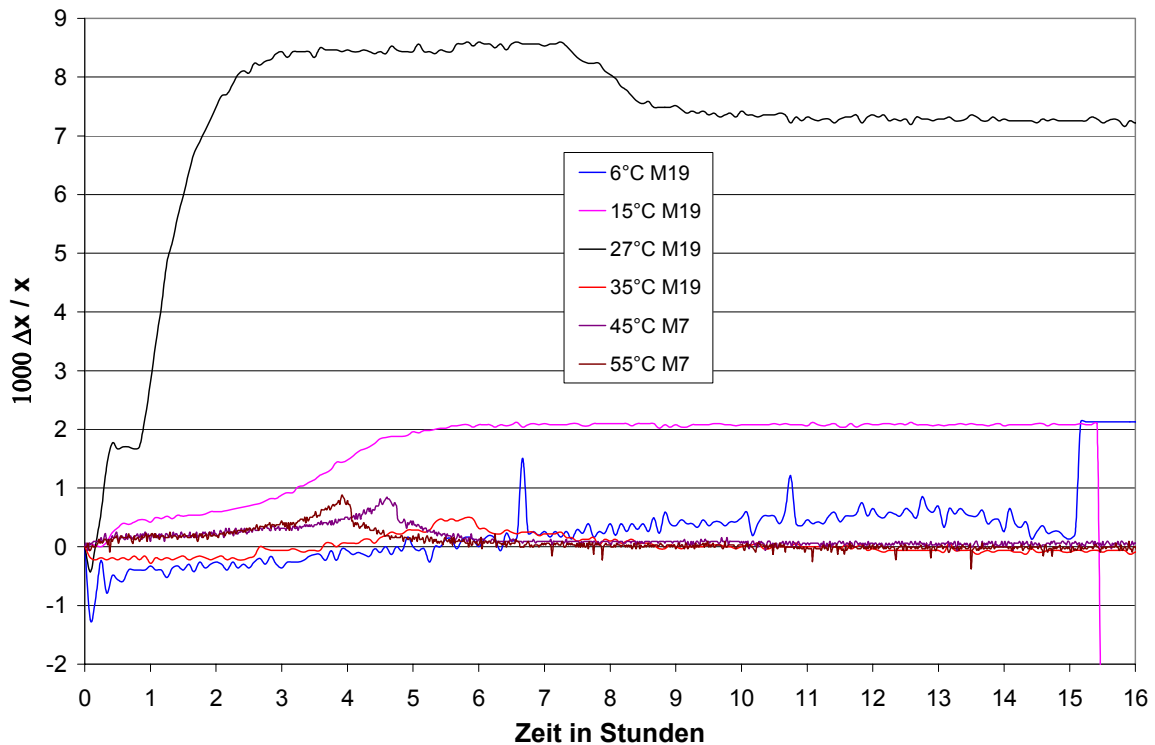


Abb. 59: Zusammenfassender Verlauf der Dehnungsmesswerte der mit Na_2SO_4 -Lösung getränkten Prüfkörper aus Ebenheider Sandstein bei verschiedenen Temperaturen.

schiedlichen Temperaturen, so ist bei 7°C festzustellen, dass Wasser bei dieser Temperatur nur sehr langsam verdunstet und daher es nicht sicher ist, ob der Trocknungsprozess innerhalb der 24 Stunden beendet war. Sollte das nicht der Fall gewesen sein, dann ist davon auszugehen, dass eine mögliche Übersättigung sehr langsam aufgebaut wurde. Dadurch könnten die Konkurrenzprozesse ablaufen, die bereits beschrieben wurden. Als Fazit lässt sich hier sagen, dass trotz einer erheblich langsameren Verdunstung immerhin Dehnungen erhalten wurden.

In der Abb. 60 wird der typische Verlauf der Dehnungsmessungen dargestellt. Zu Beginn der meisten Messungen werden Schrumpfungen sichtbar. Diese Schrumpfungen sind in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder minder gut sichtbar und dauern zwischen 5 und 15 Minuten. Sie zeigen, dass eine im Gestein enthaltene Spannung abgebaut wird. Bei der hygrischen Dehnung ist der Grund noch nicht vollständig geklärt, da dort keine Salze vorliegen sollten. Im Fall der Dehnung der salzbelasteten Prüfkörper wird die Schrumpfung als das Auflösen von Kristallen interpretiert. Diese Phase kann auch als Lösungsphase bezeichnet werden. Der Punkt 1 zeigt das Ende dieser Phase und den Beginn der ersten, starken Dehnung bis hin zum Punkt 2. Diese Dehnung erfolgt durch Kristallisation aus einer übersättigten Lösung. Bei niedrigen Temperaturen ist die Übersättigung groß, da die ent-

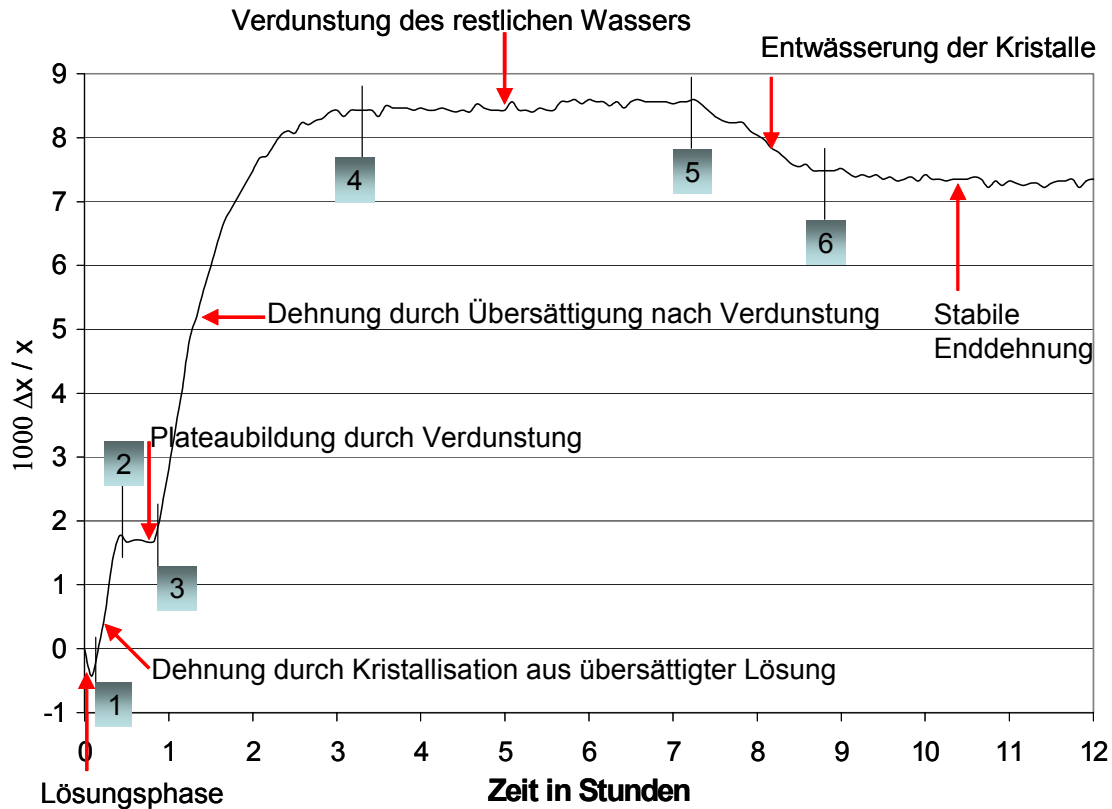


Abb. 60: Schematischer Verlauf der Dehnungsmesswerte der mit Na_2SO_4 -Lösung getränkten Prüfkörper aus Ebenheider Sandstein.

sprechende Löslichkeit kleiner wird. Diese Übersättigung ist abhängig von der Temperatur und dem verwendeten Salz. Nachdem die Übersättigung abgebaut worden ist, zeigt die Kurve eine Plateaubildung. Von jetzt an bestimmt die Temperatur und damit die Verdunstungsrate im Gestein, ob sich eine weitere Übersättigung aufbauen kann und wie lange diese bestehen bleibt. Da bei niedrigen Temperaturen die Verdunstung jedoch nur sehr langsam abläuft, kann nur eine geringe Übersättigung aufgebaut werden. Dadurch kommt die Kristallisation in den unbelasteten Porenraum als Konkurrenzreaktion in Betracht, um die Übersättigung abzubauen. Wahrscheinlich wird die geringe Übersättigung bereits durch die Kristallisation wieder abgebaut und kann keinen Druck erzeugen, so dass bei den Experimenten keine oder nur eine sehr geringe Gesamtdehnungen erhalten werden konnten.

Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit größer und damit die durch Auflösung von Thenardit erzielbare Übersättigung kleiner. Allerdings kann bei höherer Temperatur das Wasser schneller aus der Lösung verdunsten. Zwischen den Phasen 2 und 3 in Abb. 60 liegt ein Bereich, in dem die Dehnung fast zum Erliegen kommt. Die Kristallisation aus der übersättigten Lösung ist beendet und eine Übersättigung abgebaut. Hier findet man deshalb bei allen Experimenten keine weitere Längenänderung. Bedingt durch die weiterhin ablaufende Verdunstung konzentriert sich die vorhandene Salzlösung im Porenraum

allerdings immer mehr auf. So kann eine weitere, größere Übersättigung aufgebaut werden. Der Bereich zwischen den Phasen 3 und 4 zeigt die weitere Dehnung infolge einer Übersättigung durch Verdunstung. Natürlich fällt auch hier die Kristallisation in dem nicht belasteten Porenraum ins Gewicht, aber die erhaltene Übersättigung ist groß genug und hält lange genug an, um ein Kristallwachstum zu erhalten und einen Druck auf die Porenwand aufzubauen.

Im Temperaturbereich kurz unter 32.4 °C sind die Übersättigungen deutlich geringer, da die Löslichkeit von Natriumsulfat weiter zunimmt. Die Begründung für die deutlich größeren Messwerte der anschließenden Dehnung ist in der schnelleren Verdunstung des Wassers zu sehen, da so die notwendigen Übersättigungen aufgebaut werden können. Mit Erreichen der Phase 4 der Abb. 60 ist die Übersättigung durch Kristallisation an der Maximalkonzentration und der Maximaldehnung angekommen. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der restlichen Lösung und den unter Druck stehenden Kristallen im Porenraum ein. Die unter Druck stehenden Flächen und die Lösung stehen im Gleichgewicht. Das bedeutet aber, dass die Lösung bzgl. der freien (also nicht unter Druck stehenden) Flächen noch immer übersättigt ist. Dort wird der Kristall weiter wachsen und verbraucht dann auch Konzentration. Das bedeutet, die Übersättigung würde weiter abnehmen und der Druck nachlassen. Es kann daher angenommen werden, dass nach dem Erreichen vom Punkt 4 die Konzentration konstant bleibt. Das bedeutet, dass der Konzentrationsabbau durch Wachstum an den freien Flächen durch die Konzentrationszunahme durch Verdunstung gerade kompensiert sein muss. Alternativ kann man aber auch annehmen, dass in dieser Phase der Maximaldruck erreicht ist, d.h. ein weiterer, höherer Druck ist auch bei höherer Übersättigung wegen der Entwässerung nicht möglich. Die Dauer der Entwässerung ist ebenfalls temperaturabhängig. Je näher die Temperatur an 32.4 °C liegt, desto schneller entwässert das Salz im Porenraum.

Der Punkt 5 in Abb. 60 bezeichnet das Ende des Verdunstungsprozesses. Zwischen den Punkten 5 und 6 ist eine Schrumpfung zu beobachten. Diese Schrumpfungen haben bei allen Messungen gleicher Temperatur einen fast gleichen Wert, weiterhin sind sowohl der Zeitpunkt des Beginns der Schrumpfungen als auch das Ende fast identisch. Da das Experiment in sehr trockener Luft durchgeführt wurde, können mehrere Möglichkeiten zur Erklärung herangezogen werden. Gesetzt den Fall, dass der dünne Flüssigkeitsfilm zwischen Kristall und Porenwand noch intakt ist, dann würde beim Abbau der Übersättigung eine Auflösung der Kristallbereiche erfolgen, die Druck aufbauen. Der Transport würde dann über diesen Flüssigkeitsfilm erfolgen. Dieses Auflösen kann aber nur solange beobachtet werden, wie der Lösungsfilm auch intakt ist. Sollte der Film durch weiteres Verdunsten verschwinden, so muss nach einem anderen Grund für die beobachteten Kurvenverläufe

gesucht werden. Mirabilit entwässert ebenfalls unter Druck, jedoch würde eine solche Entwässerung zuerst nur die Randbereiche des Kristalls betreffen. Wenn das passiert, dann wird der Kristall gerade so weit entwässern, dass sich wieder der Maximaldruck einstellt. Die Folge wäre also ein konstanter Druck und damit auch eine konstante Dehnung. Der Druck würde nicht vollständig zusammenbrechen, sondern sich auf einen konstanten Wert einpendeln.

Bei Entwässerungen unter Druck kann nur der maximale Grenzdruck der Entwässerung erreicht werden, beim Überschreiten würde automatisch eine weitere Entwässerung von Kristallbereichen erfolgen. Bei der genauen Betrachtung des Verhaltens von Mirabilit ist aber bisher von Doehne [17] keine oder nur eine vollständige Entwässerung, allerdings keine teilweise Entwässerung beobachtet worden. Jedoch hat Doehne auch keine Kristalle untersucht, die unter anisotropem Druck stehen. Daher ist nach dem vollständigen Verschwinden des Wassers durch Verdunstung auch mit einer teilweisen Entwässerung des Mirabilits zu rechnen. Unterstützen lässt sich auch das durch die Beobachtungen von Doehne [17], der bei Entwässerung von Mirabilit nur sehr kleine Thenarditkristalle im Porenraum gefunden hat. Das würde bedeuten, dass sich bei der teilweisen Entwässerung von Mirabilit das Volumen des Kristalls im entwässerten Bereich verkleinert und daher der Druck auf die Porenwand abnimmt. Konsequenz zu Ende gedacht heißt das, dass die Mirabilitkristalle im Verlauf ihres Wachstums wahrscheinlich gegen Porenwände wachsen und so den Druck aufbauen. Die nach der teilweisen Entwässerung von Mirabilit erhaltenen Kristalle sind kleiner und daher nicht mehr in der Lage, den gleichen Druck aufzubauen bzw. aufrecht zu erhalten. Die Folge ist eine Verringerung des Druckes und ein Einbruch in der Dehnung. Dieses geschieht zwischen Phase 5 und Phase 6. Ab der Phase 6 bleibt die Dehnung bis zum Ende der Messungen nach 24 Stunden stabil. Daraus ist zu folgern, dass alle Entwässerungen bis hier vollständig abgelaufen sind. Das Verbleiben einer Restdehnung erklärt sich durch bereits im Gestein enthaltene mechanische Schädigungen, die irreversibel sind.

Werden die Kurvenverläufe der Längenänderungen zum Zeitpunkt der Kristallisation von Natriumchlorid und Natriumsulfat betrachtet, so zeigt das Natriumchlorid einen langsamen Anstieg der Dehnung, weil die Kristallisation aus der Lösung durch Unterschreiten der Deliqueszenzfeuchte vor sich geht. Den Vergleich zwischen dem Kurvenverlauf der Dehnung von Natriumchlorid und Natriumsulfat zeigt die folgende Abb. 61. NaCl bildet nur sehr gering

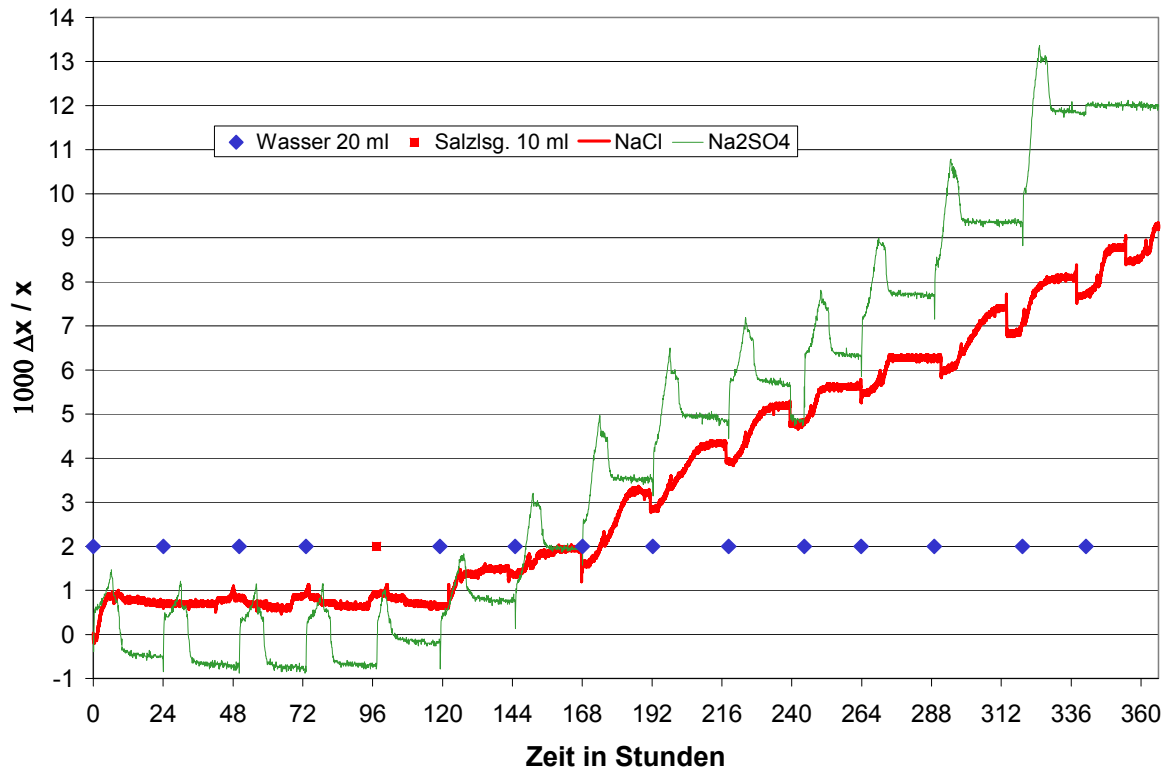


Abb. 61: Vergleich der Dehnungsmesswerte der mit Na_2SO_4 -Lösung und NaCl -Lösung getränkter Prüfkörper aus von Ebenheider Sandstein bei 29°C

übersättigte Lösungen und baut eine lokale Übersättigung sofort durch spontane Kristallisation ab. Steiger und Dannecker [32] haben jedoch gezeigt, dass beim NaCl nur sehr kleine Übersättigungen ausreichen, um einen hohen Druck aufbauen zu können. Eine durch Verdunstung erzeugte Übersättigung wird sofort in Kristallisation und damit in eine kontinuierliche Dehnung umgesetzt. Eine solche starke Dehnung lässt sich auch durch Unterschreiten der Deliqueszenzfeuchte erhalten. Der Kurvenverlauf für NaCl entspricht genau den Erwartungen, denn nach jeder Wassergabe bricht die Dehnung als Folge der Auflösungsprozesse zusammen und es wird eine Schrumpfung erhalten. Die Kristallisation erfolgt durch eine fortschreitende Übersättigung, die kontinuierlich abgebaut wird und so zur Dehnung führt. Die Dehnung schreitet so lange fort, bis die Lösung vollständig verdunstet und die Kristallisation beendet ist.

Die Kurvenverläufe mit Natriumsulfat zeigen den bekannten Verlauf. Es wird eine sehr starke Dehnung erhalten, welche nach einiger Zeit infolge der Entwässerung wieder einbricht. Die Geschwindigkeit der Entwässerung ist von der Temperatur abhängig. Bei beiden Salzen lässt sich ein Aufschaukeln der Dehnungen von Zyklus zu Zyklus zeigen, welches als irreversible mechanische Schädigung im Gestein interpretiert wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Alfes [36] lässt sich daraus folgern, dass bei einer entsprechenden

Vorschädigung das Gestein seine Festigkeit verliert und anfälliger für weitere Schädigungen wird.

6.3.3 Messungen der Längenänderung an salzhaltigen Prüfkörpern bei Wasserdampfaufnahme

Die im Gestein enthaltenen hygroscopischen Salze entziehen der Umgebung Wasserdampf und gehen bei Überschreiten der Deliqueszenzfeuchte spontan in Lösung. Bei steigender Luftfeuchtigkeit wird jedoch weiterhin Wasserdampf aus der Umgebung aufgenommen und das Volumen der Lösung im Porenraum nimmt zu. Da jedoch nur ein begrenztes Porenvolumen für das immer größer werdende Volumen an Lösung im Porenraum verfügbar ist, ist es denkbar, dass es zum Aufbau eines kurzfristigen Druckes kommen kann. Dieser Druck kann allerdings nur solange aufrecht erhalten werden, bis die überschüssige Lösung durch die Öffnungen an der Gesteinsoberfläche herausgedrückt wird.

Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden Experimente unter Verwendung von NaCl durchgeführt und die Längenänderungen mit Hilfe von DMS aufgenommen. Die Abb. 62 zeigt die Ergebnisse eines Experimentes mit einem Prüfkörper aus Sander Schilfsandstein. Nach der Theorie würde der mit NaCl-Lösung getränkte und abschließend getrocknete Prüfkörper bei Überschreitung der Deliqueszenzfeuchtigkeit von NaCl spontan Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft unter Auflösung der NaCl-Kristalle aufnehmen. Verbunden mit dem Lösungsprozess sollte auch der nach der Trocknung durch Kristallwachstum im Gestein vorhandene Spannungszustand rasch abnehmen und eine Schrumpfung erkennen lassen. Tatsächlich ist deutlich zu sehen, dass direkt nach dem Einbringen des Prüfkörpers in die mit Wasserdampf gesättigte Kammer eine starke Schrumpfung einsetzt. Diese kann mit den Lösen der Kristalle und dem verbundenen Abbau von Druck erklärt werden.

Vermutlich erfolgt während der weiteren Wasserdampfaufnahme eine Verteilung der Lösung im Porenraum. Dieser langsamere Anstieg erreicht nach 48 bis 60 Stunden seine maximale Dehnung und danach entlasteten sich die Prüfkörper durch den Austritt von Lösung aus den Poren an der Gesteinsoberfläche. Diese Lösung tropfte auch in die Petrischale, in denen sich die Prüfkörper befanden. In der klaren Lösung konnten keine Anzeichen für eine Kristallisation gefunden werden. Die Kristallisation erfolgte erst, nachdem am Ende des Experimentes trockene Luft in die Kammer geleitet wurde. Diese Entlastung dauerte an, bis die Prüfkörper in etwa die Ursprungslänge wieder erreicht hatten. Das zweite Experiment wurde am unveränderten Prüfkörper durchgeführt, daher befand sich zu Beginn des Experimentes bereits ein Teil des NaCl, das sich im ersten Experiment noch im Gestein befunden hatte, jetzt entweder an der Gesteinsoberfläche oder es ist im ersten Experiment

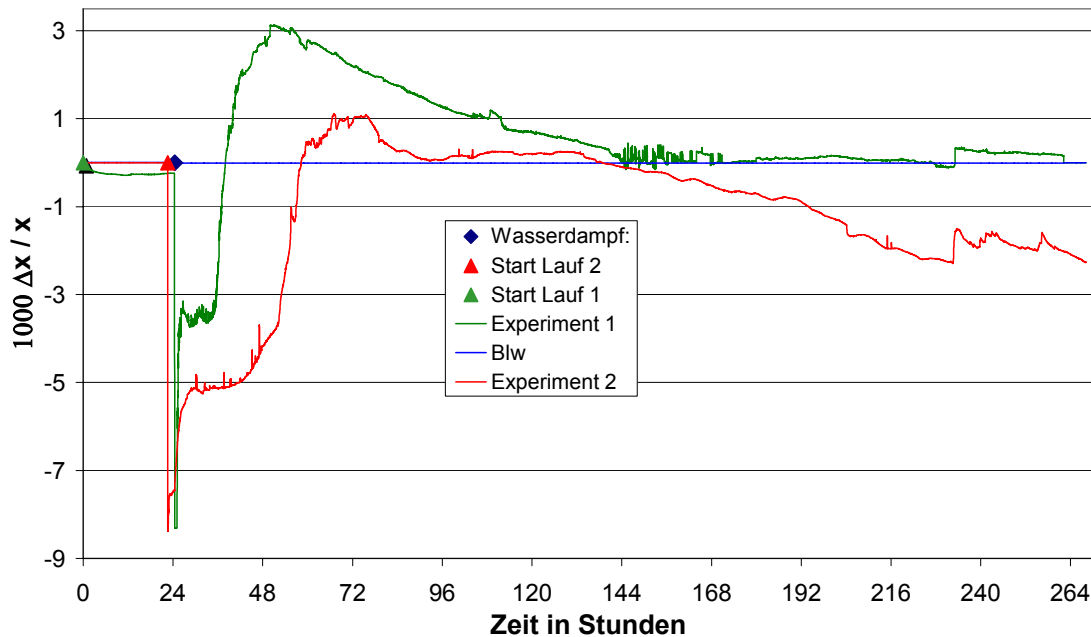


Abb. 62: Mit DMS gemessene Dehnung durch Wasserdampfaufnahme von NaCl getränktem Sander Schilfsandstein.

bereits ausgetreten. So lassen sich die geringere Dehnung und das etwas abweichende Verhalten während der Entlastung erklären. Als Ergebnis der beiden Experimente lässt sich festhalten, dass sich durch osmoseähnliche Vorgänge im Gestein kurzfristig eine Dehnung aufbauen lässt. Diese Dehnung ist größer als rein hygrische Dehnungen, jedoch kleiner als die durch Salzkristallisation verursachten Dehnungen. Da im Laufe des Experimentes ein Teil des Schadsalzes aus dem Gestein an die Oberfläche transportiert wird, schwächt sich das Schadenspotential von Zyklus zu Zyklus ab.

6.3.4 Messungen des Wachstums von Alaunkristallen aus übersättigter Lösung

Für dieses Experiment nach Correns und Steinborn [5] wurden Alaunkristalle verwendet. Der Versuchsaufbau wurde im Kapitel 5 in der Abb. 23 dargestellt. Die Alaunlösung wurde bei 80 °C gesättigt und danach auf die Experimenttemperatur abgekühlt. Zur Vermeidung von Kristallisationskeimen wurde die Lösung vor dem Gebrauch noch einmal filtriert. Die Abb. 63 zeigt einen typischen Verlauf einer Messkurve. Die blauen Rauten zeigen jeweils die Lösungszugabe. Nach den Beobachtungen von Correns und Steinborn [5] wächst ein Kristall in einer übersättigten Lösung auch gegen eine Belastung weiter. Diese Belastung war in diesem Experiment ein Stahlwürfel mit einer Masse von 8.05 g. und einer Kantenlänge von 1 cm. Der genaue Verlauf des Experimentes lässt sich am besten in der hoch aufgelösten

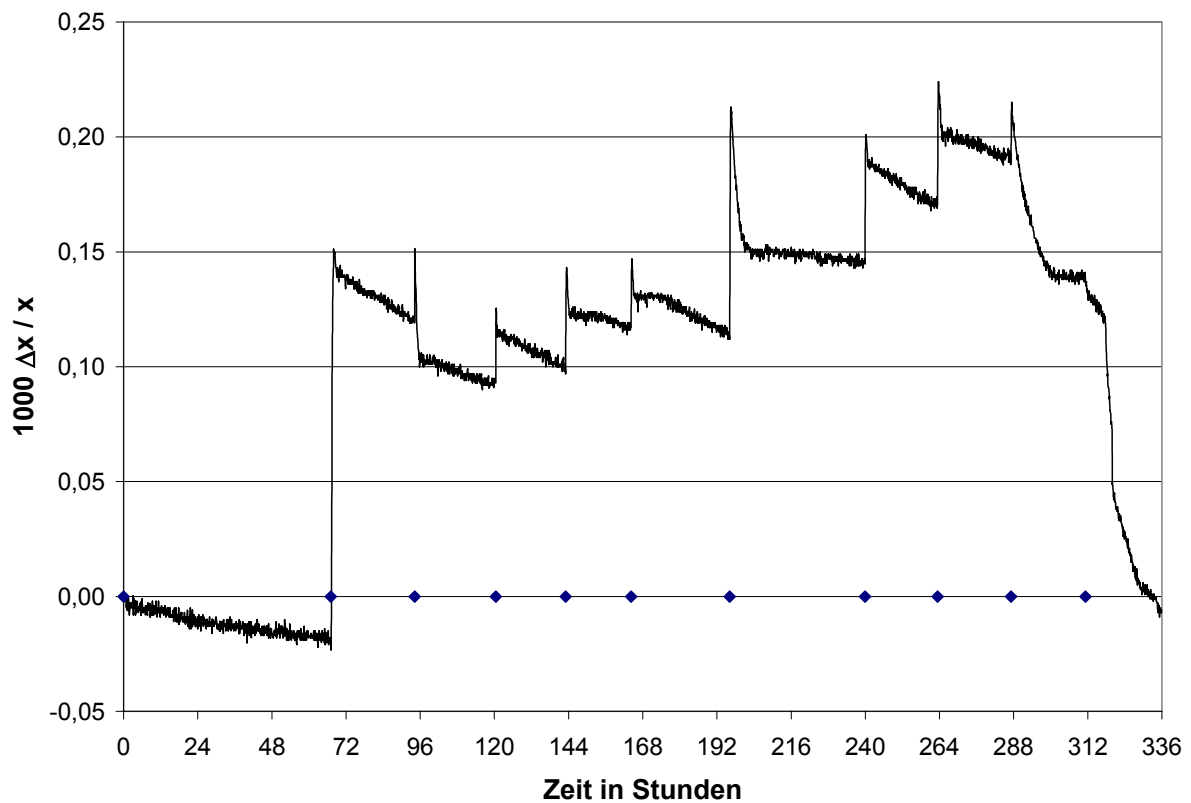


Abb. 63: Wachstum eines Alaunkristalls bei Kontakt mit einer übersättigten Lösung

Form beobachten. Diese wird in der Abb. 64 dargestellt. Bei der Lösungszugabe wirkt der bestehende Kristall als Kristallisationskeim für die übersättigte Lösung und eine sehr schnelle Kristallisation ergibt ein Wachstum des Kristalls und damit eine Dehnung. Punkt 1 gibt diesen Zeitpunkt in der Abb. 64 an. Die Übersättigung ist so groß, dass sowohl am unbelasteten als auch am belasteten Bereich ein Wachstum durch Kristallisation zu beobachten ist. Da für ein Wachstum am belasteten Bereich eine größere Übersättigung notwendig ist und durch die Kristallisation die Übersättigung abgebaut wird, stellt der belastete Bereich sein Wachstum früher ein als der unbelastete Bereich. Punkt 2 gibt den Beginn dieser Phase an. Die Übersättigung ist für die unbelasteten Bereiche noch groß genug, um ein weiteres Wachstum hervorzurufen. Die Übersättigung wird weiterhin durch Wachstum der nicht belasteten Flächen abgebaut und die Konzentration der Lösung verringert sich stetig. Ab Punkt 3 im Diagramm wird die Phase erreicht, in der sich im Bereich der belasteten Fläche der Kristall teilweise auflöst. Der belastete Bereich des Kristalls steht unter Druck und daher ist dort die Löslichkeit größer als an den unbelasteten Bereichen. In dem Maß, wie sich die Übersättigung der Lösung abbaut, löst sich der Kristall an der belasteten Fläche wieder auf. Dieses ist als Rückgang der Dehnung zu erkennen. Dieser

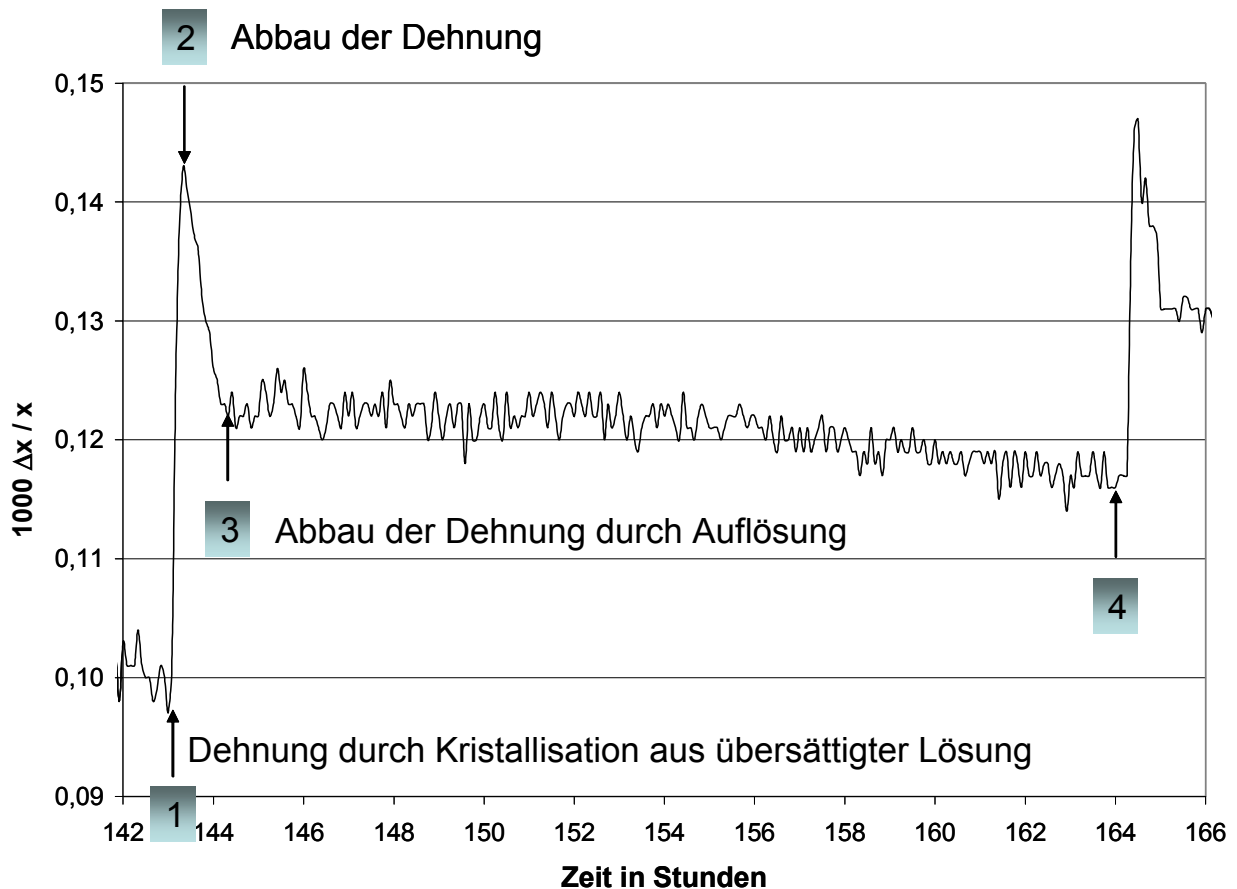


Abb. 64: Hochaufgelöster Verlauf des Dehnungsexperiments nach Correns mit Alaun

Prozess verläuft nur sehr langsam, weil der Lösungsfilm, der den Transport bewerkstelligt, nur sehr dünn ist und eine geringe Transportkapazität hat. Trocknet der Lösungsfilm ebenfalls aus, so kommt der Prozess zum Erliegen und die Dehnung bleibt konstant. Bei der erneuten Lösungszugabe, dem Punkt 4, wird jedoch durch Kristallisation mehr Volumen aufgebaut, als durch die Auflösung wieder entfernt wurde. Daher lässt sich eine Steigerung der Dehnung im Laufe des Experimentes beobachten. Der Abfall der Dehnung am Ende des Experimentes ist auf das Wachstum des Kristalls in die Glasfilterplatte hinein zurückzuführen. Daher konnte kaum noch Lösung an die Oberfläche gelangen und es fand dazu noch eine Kristallisation im Vorratsgefäß statt. Daher war die zuletzt zugegebene Lösung nicht mehr gesättigt und es fand nur noch ein Auflösungsprozess statt.

Die durchgeführten Experimente mit Alaunkristallen zeigen deutlich, dass die von Correns und Steinborn [5] gemachten Beobachtungen wichtige Voraussetzungen für das Verstehen von Dehnungsprozessen an Bauwerken sind. In diesem Experiment erfolgte die Dehnung

durch Kristallisation aus übersättigter Lösung nur innerhalb eines kurzen Zeitraumes. Trotzdem wurde der Metallwürfel im Verlauf des Experimentes angehoben. Bei den mit Natriumsulfat durchgeführten Experimenten konnte die zum Wachstum notwendige Übersättigung durch Verdunstung sehr viel länger aufrecht erhalten werden, daher war es möglich, deutlich größere Dehnungen zu messen. Überträgt man die Ergebnisse der Alaun-Experimente auf den Porenraum von Gesteinsproben, so lässt sich leicht verstehen, dass ein im Porenraum wachsender Kristall im Laufe seines Wachstums eine Porenwand erreicht. Wenn es die Übersättigung der ihn umgebenden Salzlösung zulässt, dann wird der Kristall weiter wachsen und Druck auf die Porenwand aufbauen. Wird die Übersättigung z.B. durch Verdunstung lange aufrecht erhalten, dann kann der Kristall längere Zeit weiter wachsen und einen großen Druck auf das Gestein aufbauen. Dieser Druck führt dann zur Dehnung des Gesteins oder im Alaun-Experiment zum Anheben des Stahlwürfels.

6.4 Verdunstungsexperimente mit Na₂SO₄ belasteten Gesteinsstangen

Natriumsulfat wird in der Literatur, z.B. von Goudie und Viles [2], als besonders schädlich für Werksteine beschrieben. Die Frage, ob für den im Gestein sich aufbauenden Druck und damit für die Schäden an Gebäuden oder Prüfkörpern ausschließlich die Kristallisation von Mirabilit aus der übersättigten Lösung oder auch die Kristallisation von Thenardit verantwortlich sind, konnte mit einem leicht modifizierten Experiment nach Rodriguez-Navarro und Doehne [19] untersucht werden. Dabei sollten die aufgestellten Thesen noch einmal anhand eines bekannten Experimentes überprüft werden. Der Versuchsaufbau und die Durchführung sind in Kapitel 5.3.4 beschrieben.

Für die Interpretation der Versuchsergebnisse war es weiterhin wichtig, die Frage zu klären, welches Feuchtigkeitsprofil sich in einem Gesteinsprüfkörper durch eine kapillar aufsteigende Lösung einstellt. Die Art des Profils liefert wichtige Erklärungsmöglichkeiten für die bei den Verdunstungsexperimenten auftretenden Schäden. Zwei denkbare Profile sind in Abb. 65 dargestellt. Im Profil vom Typ A würde die Lösung in der Gesteinsmitte am stärksten steigen. Beim kapillaren Saugen muss die eindringende Lösung die Luft im porösen Körper verdrängen. Gegen das Profil A spricht deshalb der weitere Weg der Lösung zur nächsten Oberfläche, so dass die verdrängte Luft nur langsam entweichen kann. Ausblühungen dürften kaum in Erscheinung treten, da das Salz im Gestein kristallisieren würde. Demgegenüber war zu erwarten, dass die Lösung in den Randbereichen des Prüfkörpers schneller aufsteigen kann, da die Luft aus dem Porenraum in der Nähe der Gesteinsoberfläche leichter zu verdrängen ist (Profil Typ B). Untersuchungen zur Wasseraufnahme nach DIN bei Rütthener Sandstein haben gezeigt, dass selbst nach einer

Lagerung unter Wasser nach 24 Stunden noch deutlich messbare Volumina an Luft im Porenraum verblieben waren. Dies konnte durch Anlegen von Vakuum und anschließendem Auswiegen gezeigt werden. Die Prüfkörper wurden zuerst trocken gewogen und anschließend für eine Stunde teilweise in dest. Wasser gelagert. Danach folgte das Überschichten mit dest. Wasser und die Lagerung für 24 Stunden. Nach Ablauf der Zeit wurden die Prüfkörper aus dem Wasser genommen, durch Schütteln von anhaftenden Tropfen befreit und gewogen. Als nächster Schritt wurden die Prüfkörper wieder in das Wasser zurückgegeben und unter Vakuum weitere 3 Stunden gelagert. Das Auswiegen erfolgte wiederum nach Abschütteln von Wassertropfen. Nach dem Wiegen wurden die Prüfkörper bei 120 °C im Trockenschrank 24 Stunden getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Dieses Experiment wurde jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt und insgesamt 5-fach wiederholt.

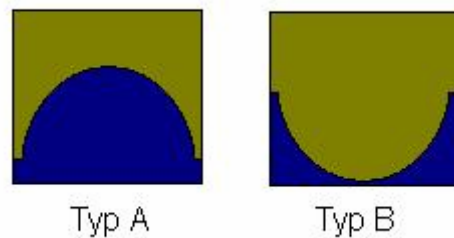


Abb. 65: Schematische Darstellung möglicher Feuchtigkeitsprofile beim kapillaren Saugen

Bei weiteren Untersuchungen mit Rühener Sandstein wurden zwei Prüfkörper mit einer vertikalen Bohrung (Durchmesser 10 mm) versehen. Mit diesen Prüfkörpern wurde erneut die Wasseraufnahme unter Normaldruck und unter Vakuum nach dem beschriebenen Verfahren untersucht. Abb. 66 zeigt eine Skizze der Prüfkörper mit Bohrung, in Abb. 67 sind die Ergebnisse des Experimentes dargestellt.

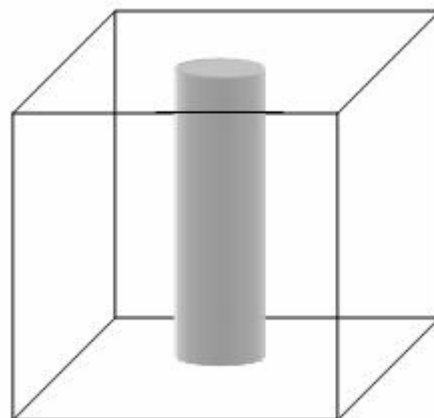


Abb. 66: Skizze der verwendeten Prüfkörper mit Bohrung

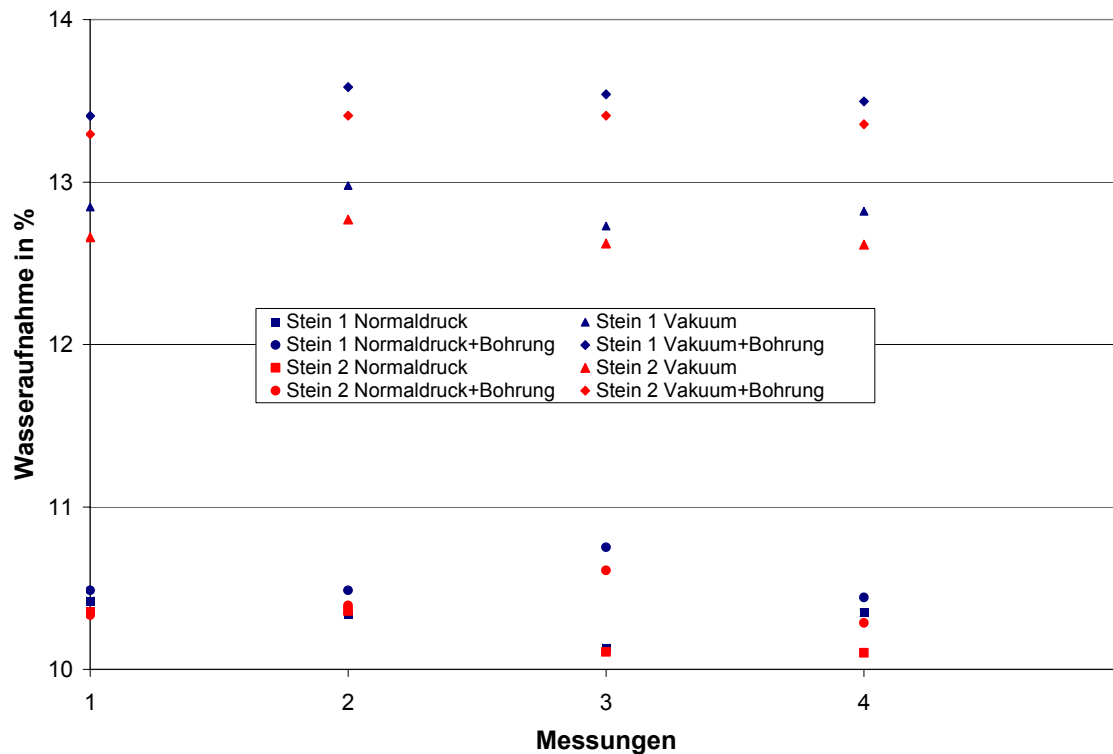


Abb. 67: Ergebnisse der Wasseraufnahmeexperimente mit Prüfkörpern aus Rüthener Sandstein

Bei den Wasseraufnahmen unter Vakuum zeigten sich sowohl bei den nicht durchbohrten als auch bei den durchbohrten Prüfkörpern deutlich höhere Wasseraufnahmen als unter Normaldruck. Dieses ist damit zu erklären, dass im Gestein die Luft nicht immer frei entweichen kann, sondern z.B. in so genannten Sackporen gefangen ist. Erst unter Vakuum werden diese Poren entlüftet und können vom Wasser gefüllt werden. Weiterhin zeigt sich auch eine höhere Wasseraufnahme der durchbohrten Prüfkörper. Dies wäre hingegen nicht zu erwarten, wenn Aufsaugprofil A vorliegen würde.

Zur weiteren experimentellen Klärung des Aufsaugprofils wurde jeweils ein würfelförmiger Prüfkörper aus Obernkirchner Sandstein und Sander Schilfsandstein mit Kantenlängen von 3 cm verwendet und mit Tinte (Firma Pelikan, Hannover) getränkt. Die Tinte wurde mit zwei Teilen bidest. Wasser verdünnt. Nach dem Erreichen einer von außen sichtbaren Steighöhe etwa in der Mitte der Prüfkörper wurden diese mit einem Meißel quer zur Saugrichtung gespalten und fotografiert.

Die Ergebnisse sind in Abb. 68 (Obernkirchner Sandstein) und Abb. 69 (Sander Schilfsandstein) dokumentiert. In der linken Abbildung ist jeweils die von außen sichtbare Steighöhe der unversehrten Prüfkörper von etwa 1 cm zu sehen. In dieser Höhe wurde der Prüfkörper dann gespalten. Auf der rechten Seite ist die sich dann ergebende Aufsicht auf

die getränkte Prüfkörperhälfte zu erkennen. Der durch die Tinte blau gefärbte Bereich zeigt sich ganz deutlich nur am Rand des Prüfkörpers. Die durch die gepunktete Linie eingegrenzte Fläche in der Mitte des Prüfkörpers war vollkommen trocken.

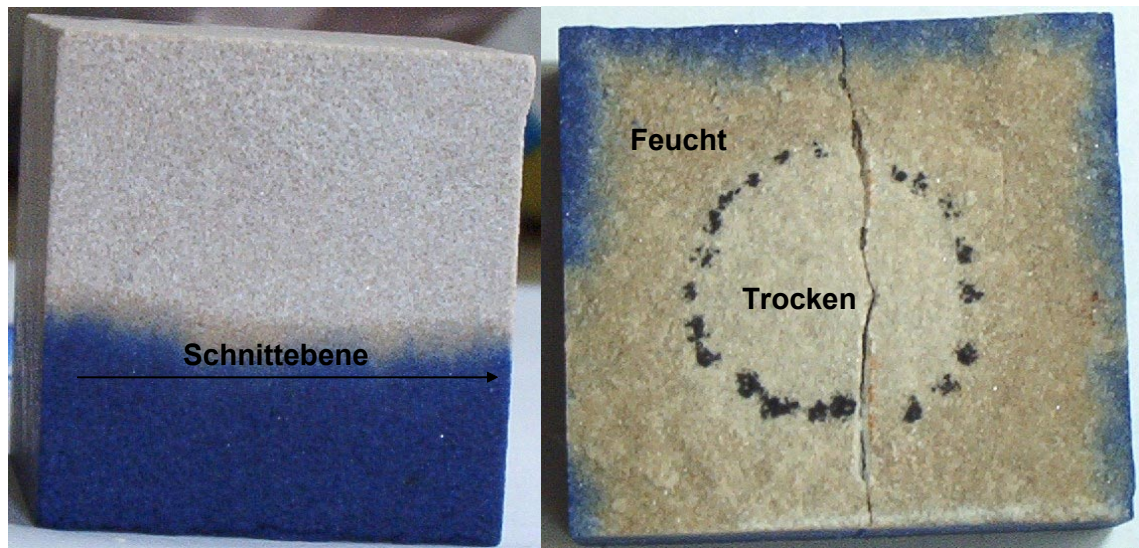


Abb. 68: Fotografische Darstellung des Aufsaugprofils beim Obernkirchner Sandstein

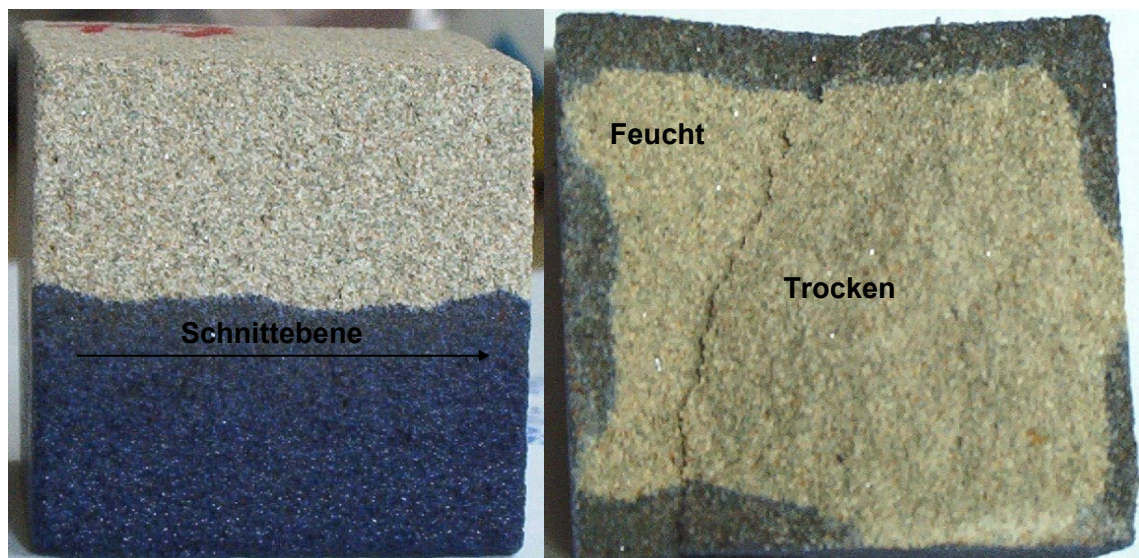


Abb. 69: Fotografische Darstellung des Aufsaugprofils beim Sander Schilfsandstein

Der Sander Schilfsandstein wurde gleichermaßen behandelt und auch hier zeigt sich der gleiche Verlauf des Aufsaugprofils. Jedoch hat der Sander Schilfsandstein die Tintenlösung höher aufgesaugt als der Obernkirchner Sandstein. Bedauerlicherweise ist der Sander Schilfsandstein beim Spalten des Unterteils zerbrochen, so dass in der Abbildung nur das zusammengesetzte Stück zu sehen ist. Beim Sander Schilfsandstein ist kein vollkommen

trockener Bereich in der Mitte des Prüfkörpers zu erkennen. Die Feuchtigkeit nimmt vielmehr von außen nach innen kontinuierlich ab. Es liegt also auch beim Sander Schilfsandstein eindeutig ein Aufsaugprofil des Typs B vor.

Nachdem bei beiden Gesteinsarten ein gleicher Verlauf des Aufsaugprofils gezeigt werden konnte, erfolgten die eigentlichen Verdunstungsexperimente nach Rodriguez-Navarro und Doehne [19]. Es wurden Versuche mit Ebenheider Sandstein bei 28 °C, 32 °C und 40 °C durchgeführt. Gesteinsprüfkörper mit der Grundfläche 3 x 3 cm² und einer Höhe von ca. 40 cm wurden in eine bei der entsprechenden Temperatur gesättigte Natriumsulfatlösung gestellt und die Verwitterungen photographisch dokumentiert. Eine fotografische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt die Abb. 70.



Abb. 70: Fotografische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Die Prüfkörper wurden mit einer Faserstiftmarkierung im Abstand von 1 cm versehen, damit die Größe der Schäden besser dokumentiert werden konnte. Die Oberfläche der Lösung wurde mit Paraffinöl abgedeckt, um Verdunstungen zu vermeiden. Das Hochsaugen von Paraffinöl in die Prüfkörper konnte nicht beobachtet werden. Im Experiment verbrauchte Lösung wurde aus einem temperierten Vorratsgefäß ersetzt. Der Luftdurchsatz in der Kammer betrug 50 L/min mit temperierter, trockener Luft. Die Prüfkörper wurden jeweils isotherm bei den genannten Temperaturen gelagert.

Die Veränderungen an den Prüfkörpern wurden fotografisch festgehalten. Dabei wurde besonders auf folgende Schadensbilder geachtet: Ausblühungen, Beulenbildung, sichtbare feuchte Bereiche und sichtbare Rissbildung. Die Abb. 71 zeigt beispielhaft einen Prüfkörper

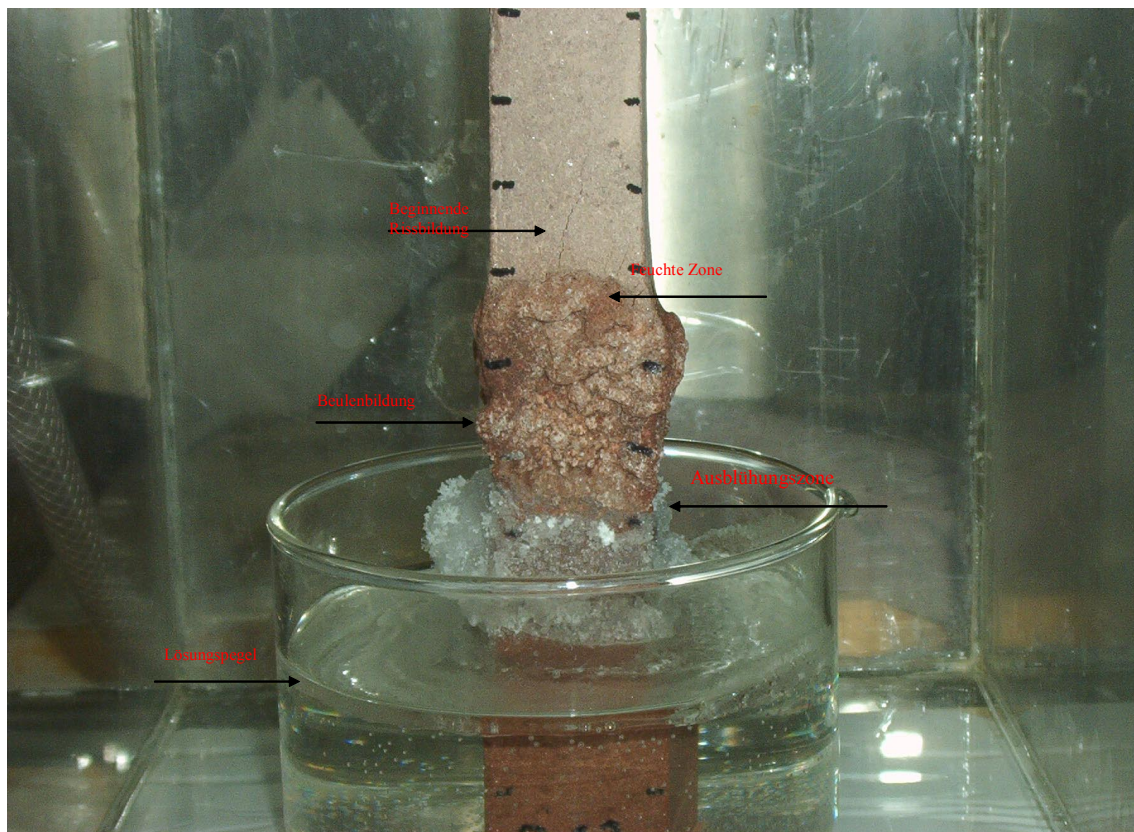


Abb. 71: Photographische Darstellung von Schadensbildern beim Ebenheider Sandstein

mit den entsprechenden Schadensbildern. Als Ausblüfung wurde eine Kristallisation von Salz auf der unbeschädigten Gesteinsoberfläche bezeichnet. Beulenbildung wurde in den Bereichen der Prüfkörper festgestellt, in denen sich die Oberfläche nach außen gewölbt hatte. Feuchte Bereiche an den Prüfkörpern konnten durch eine dunklere Färbung der Oberfläche bezeichnet werden. Die beginnende Rissbildung wurde zu dem Zeitpunkt als gegeben betrachtet, wenn ein sichtbarer Riss eine Länge von ca. 0.5 cm überschritten hatte. Die Abb. 72 zeigt ein Beispiel für eine Rissbildung im Gestein.

Während des Experimentes bei 28 °C konnten bereits nach 2 Tagen deutliche Ausblühungen und eine Ausbildung von Beulen beobachtet werden. Die Abbildungen 73 bis 75 zeigen die beobachteten Schäden im Laufe des Experimentes. Abb. 73a zeigt den Zustand des Prüfkörpers etwa 10 Minuten nach dem Beginn des kapillaren Saugens. Die ersten Ausblühungen waren bereits nach einem Tag sichtbar (Abb. 73b). Ab dem zweiten Tag des Experimentes traten erste Beulen (Abb. 73c) und eine beginnende Rissbildung (Abb. 73d) auf.

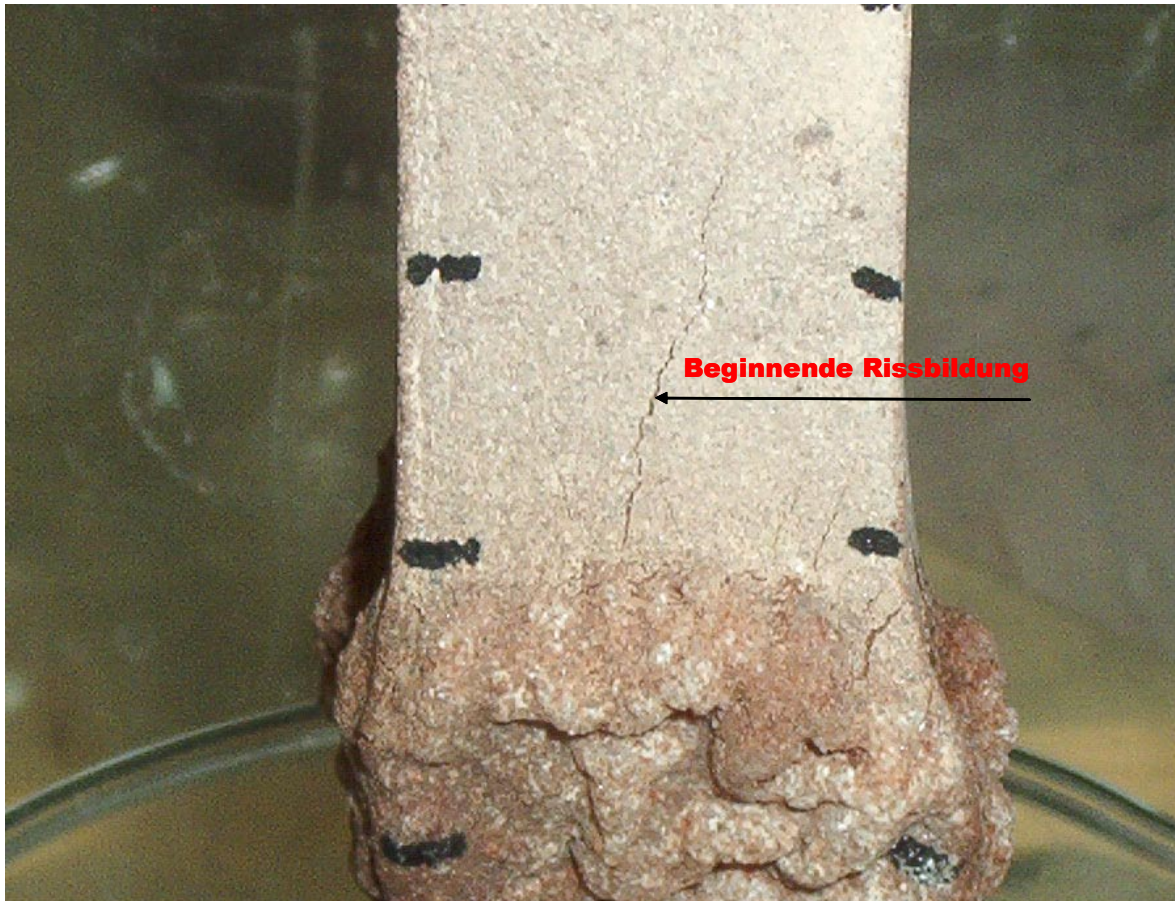


Abb. 72: Beginnende Rissbildung beim Ebenheider Sandstein

Die Rissbildung verstärkte sich anschließend von Tag zu Tag und erreichte nach 5 Tagen die Spitze des Prüfkörpers (Abb. 73e). Ähnliche Schäden hat auch Kiencke [61] bei seinen Untersuchungen von Ziegeln gefunden. Ab dem neunten Tag wurde die beginnende Bildung von Schalen an der Oberfläche sichtbar (Abb. 73f). Nach Erreichen des elften Tages ließ sich ein beginnendes Abschalen (Abb. 73g), anschließend ein fortschreitendes Abschalen (Abb. 73h) beobachten. Dieser Prozess setzte sich bis zur Ablösung mehrerer Schichten des Prüfkörpers fort (Abb. 73i). Nach 19 Tagen erfolgte schließlich ein massiver Materialverlust. Zu diesem Zeitpunkt lösten sich größere Gesteinsbruchstücke aus dem Prüfkörper (Abb. 73j), was letztlich zum völligen Stabilitätsverlust (Abb. 73k) und zu seiner Zerstörung (Bruch in der Mitte, Abb. 73l) führte.

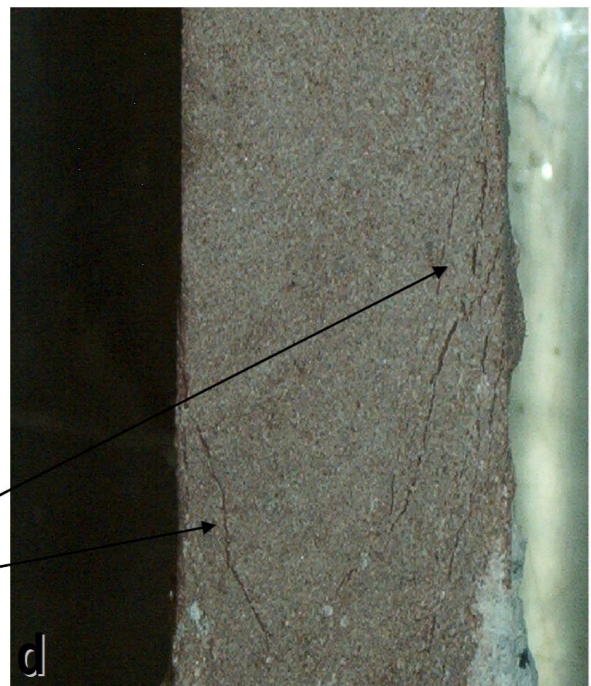
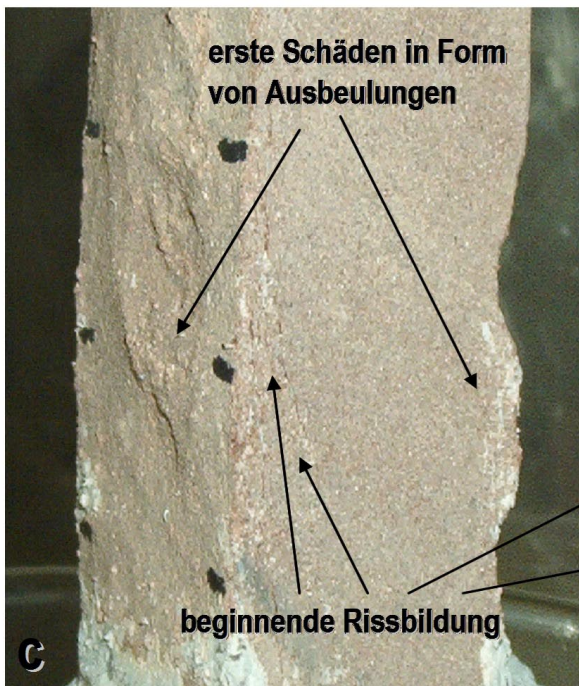
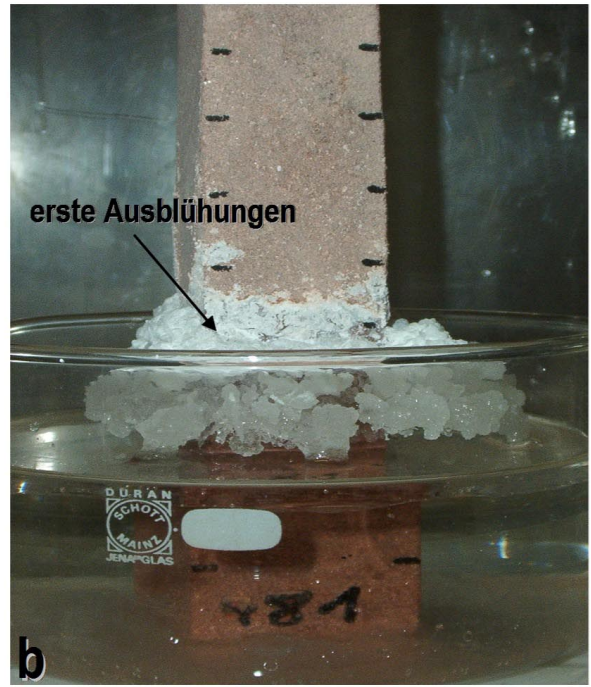
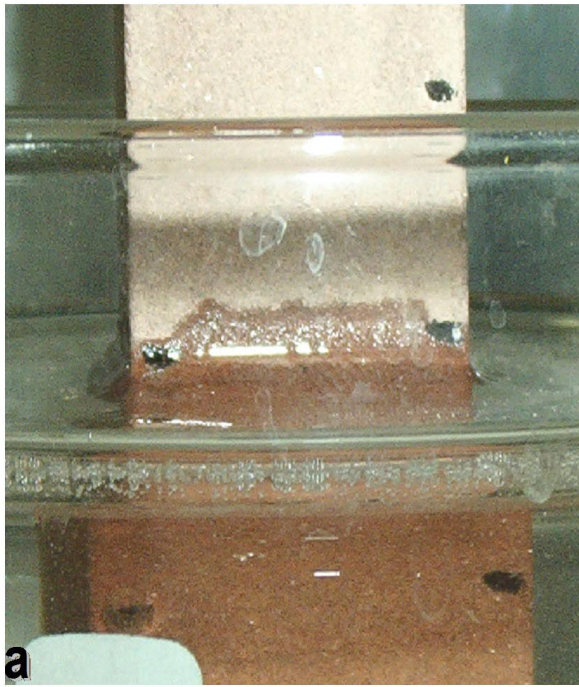


Abb. 73a-d: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 28 °C



Abb. 73e-h: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 28 °C

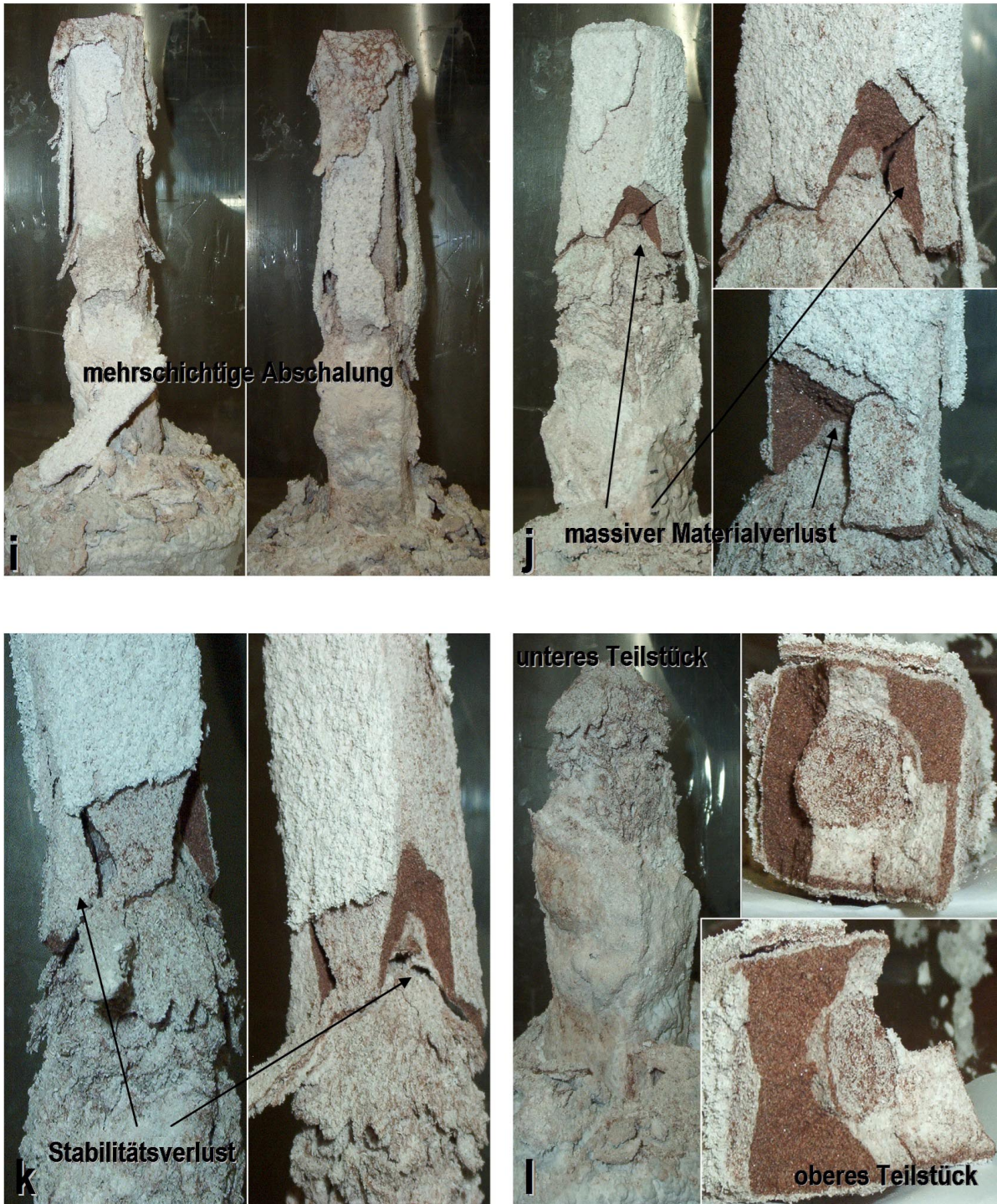


Abb. 73i-l: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 28 °C

Die Entwicklung der Schäden im Verlauf des Experimentes bei 32 °C ist in den Abb. 74a-d gezeigt. Bei dieser Temperatur ist Mirabilit gerade noch stabil, allerdings nur bei hoher Luftfeuchtigkeit. Ausblühungen konnten ebenfalls ab dem zweiten Tag festgestellt werden (Abb. 74a). Anschließend dauerte es jedoch weitere 10 Tage, bis bei diesem Experiment eine Beulenbildung und erste Risse zu beobachten waren. Diese Schäden traten räumlich

begrenzt auf und veränderten ihre Lage während des gesamten Experimentes nicht. Schalenbildung trat bei dieser Temperatur überhaupt nicht auf. Das Absenken der Temperatur auf 28 °C erfolgte nach einer Dauer von achtzehn Tagen. Nach dem Absenken hingegen wurden innerhalb von zwei Tagen eine sehr viel stärkere Rissbildung sichtbar (Abb. 74b). Die tiefen Risse verliefen senkrecht zum Gestein und waren deutlich sichtbar mit Salzkristallen gefüllt (Abb. 74c). Die Anreicherung von Natriumsulfat fand nur in einem recht kleinen Bereich des Prüfkörpers statt. Die Kristallisation auf sehr begrenztem Raum erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass der Kristall gegen eine Porenwand wächst. So wurde im Schadensbereich das Gestein nach außen gedrückt und der Prüfkörper zerstört. Diese Zerstörung wurde 5 Tage nach dem Absenken der Temperatur auf 28 °C erhalten (Abb. 74d).

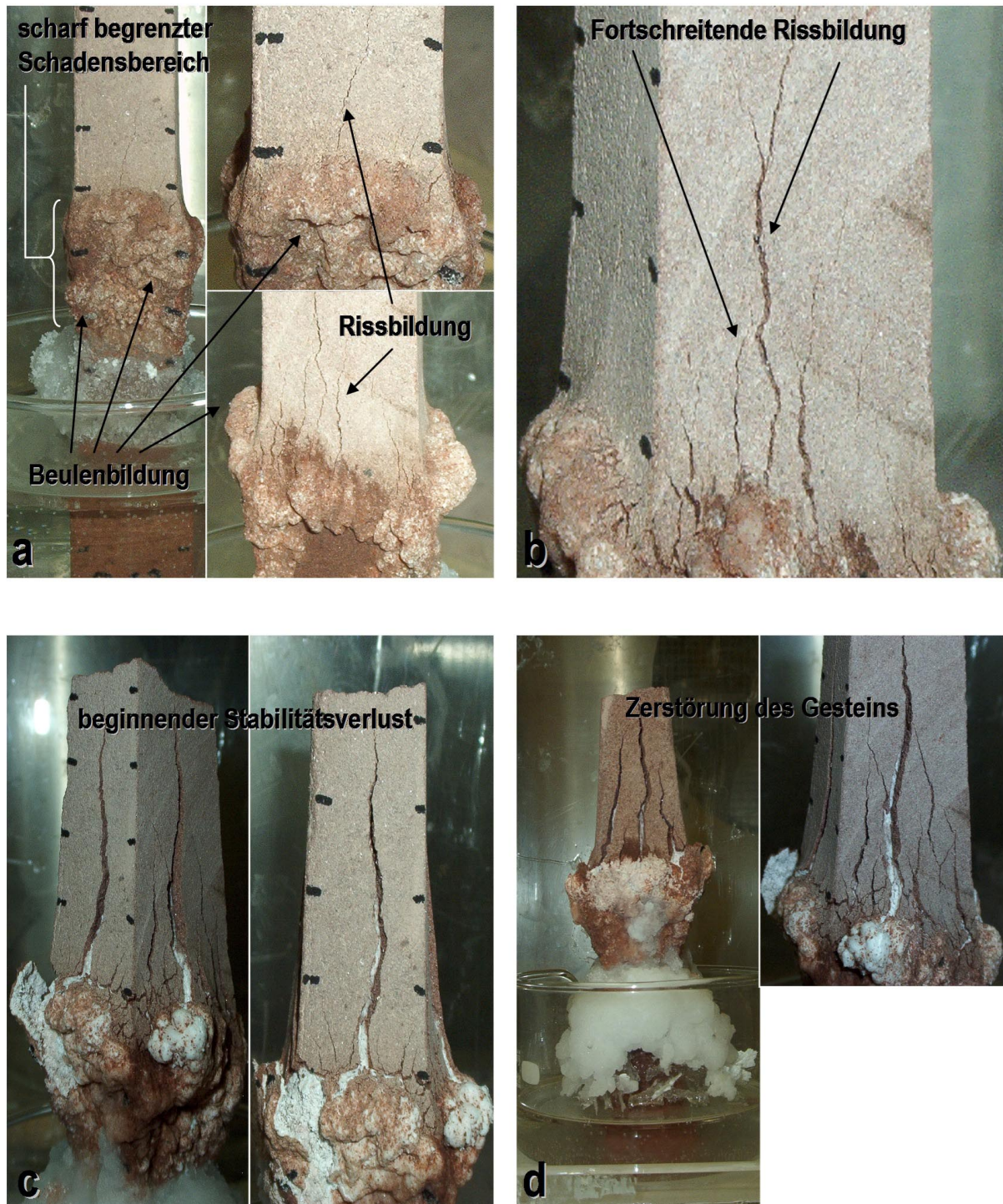


Abb. 74a-d: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 32 °C bzw. nach Absenkung auf 18°C nach 18 Tagen

Abb. 74a: nach 2 Tagen sowie nach 12 Tagen

Abb. 74b: nach 18 Tagen Absenkung auf 28°C: fortschreitende Rissbildung nach 2 Tagen

Abb. 74c: nach 20 Tagen; beginnender Stabilitätsverlust

Abb. 74d: nach weiteren 5 Tagen bei 28°C; Zerstörung des Gesteins

Wenn Mirabilit die Hauptverantwortung für die Schädigung an Bauwerken trägt, dann sollte bei einer Temperatur über 32.4 °C nur noch eine geringe Schädigung zu beobachten sein, da bei diesen Temperaturen nur noch Thenardit stabil ist. Daher wurde ein weiteres Experiment bei 40 °C durchgeführt. Der Verlauf der Schadensentwicklung ist in den Abb. 75a-h dargestellt. Das Aufsaugprofil am dritten Tag zeigte den gleichen Verlauf wie bei den Experimenten mit Tinte (Abb. 75b). Ausblühungen zeigten sich ab dem zweiten Tag auf den Oberflächen des Prüfkörpers (Abb. 75c). Erst nach 14 Tagen konnten allerdings erste Risse und eine leichte Beulenbildung beobachtet werden (Abb. 75d). Diese Schäden traten nur in einem eng begrenzten Bereich auf, der seine Lage im Laufe des Experimentes nicht veränderte. Eine Schalenbildung konnte nicht beobachtet werden. Nach 40 Tagen verstärkte sich die Rissbildung langsam (Abb. 75f), aber erst nach 50 Tagen wurden stärkere, immer lokal begrenzte Risse sichtbar (Abb. 75g). Das Experiment wurde nach 51 Tagen vor der vollständigen Zerstörung des Prüfkörpers abgebrochen (Abb. 75h).

Die Ausbildung der begrenzten Schadensbereiche bei den Temperaturen von 32 °C und 40 °C lässt sich mit den Trocknungspunkten im Prüfkörper erklären. Die Salzlösung verdunstet ständig, während sie im Gestein hochsteigt. Der Verdunstungsgradient ist, bedingt durch die hohe Temperatur, in diesen beiden Experimenten so stark, dass die Salzlösung sich nicht mehr über den gesamten Prüfkörper verteilen kann. Damit beeinflusst die Temperatur die Steighöhe über die Verdunstung. Für eine vollständige Tränkung des Prüfkörpers kann nicht genug Lösung nachgeliefert werden, daher kann sich Thenardit in einem relativ scharf begrenzten Bereich anreichern und dort auskristallisieren. Bei 32 °C erfolgt in diesem Bereich die Kristallisation von Mirabilit, was zu einer extremen Belastung und Zerstörung des Prüfkörpers führt.

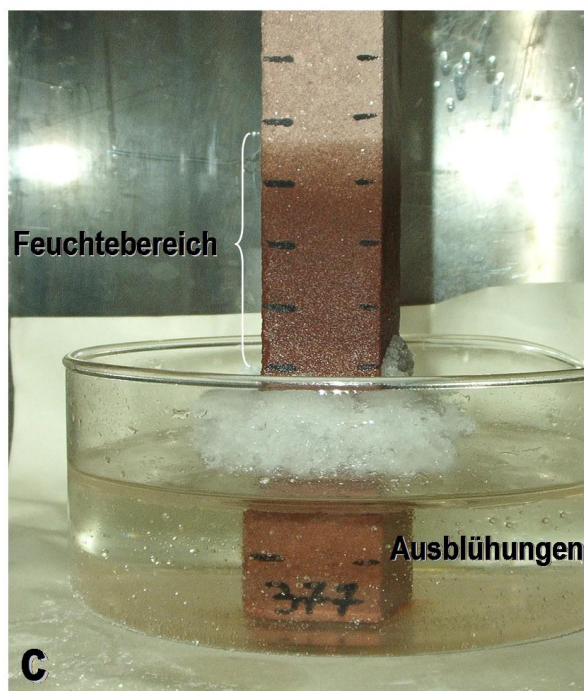
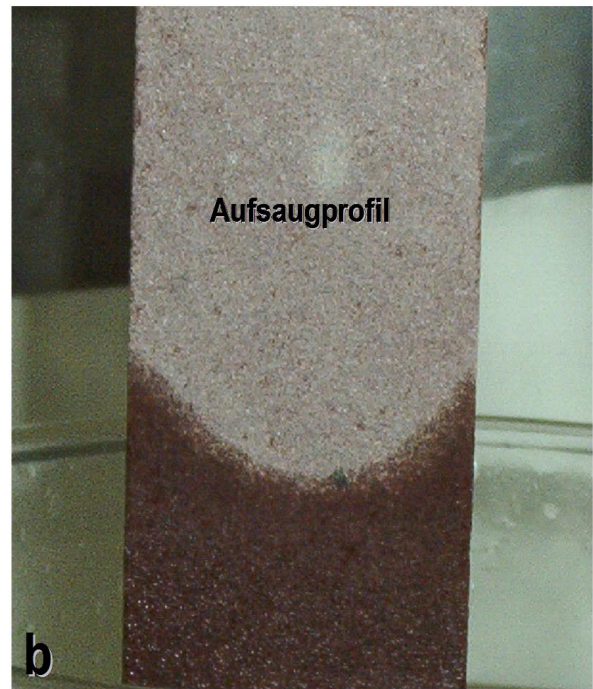
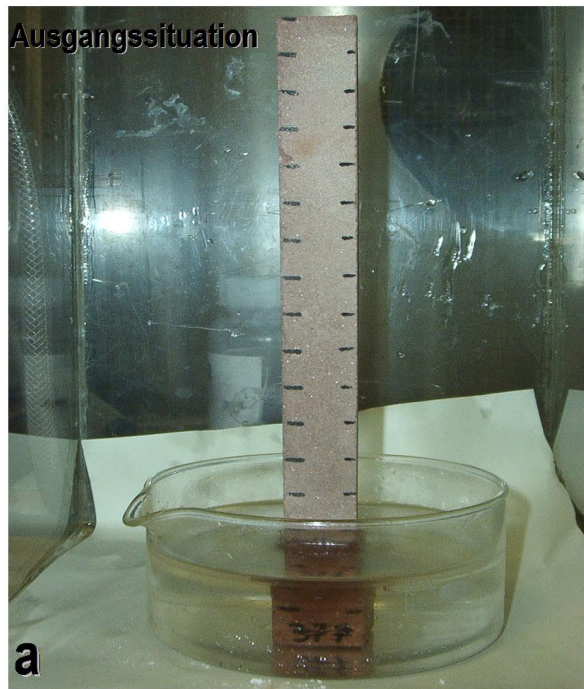


Abb. 75a-d: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 40 °C

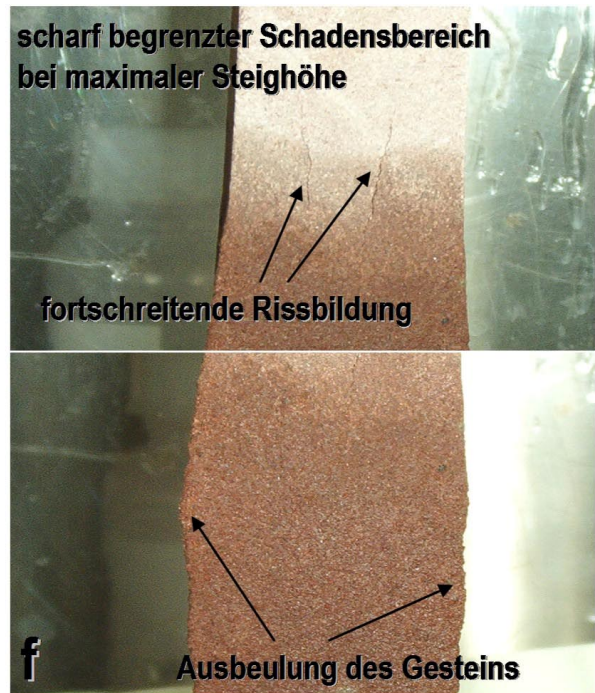
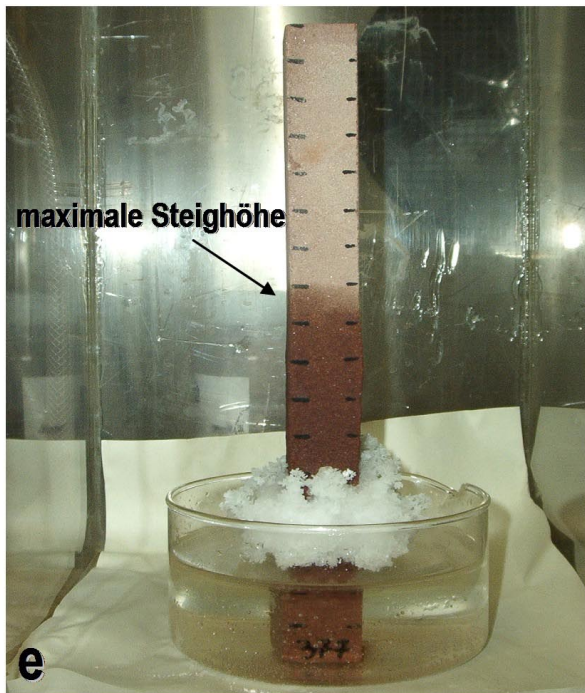


Abb. 75e-h: Fotografische Darstellung des experimentellen Verlaufs bei 40 °C

Da bei 40 °C nur noch Thenardit stabil ist und dieses Salz ein viel geringeres Molvolumen hat als Mirabilit, war viel mehr Salz notwendig, um den Porenraum zu füllen und so das Gestein zu schädigen. Daher hat es auch viel länger gedauert, bis sich eine entsprechende Menge an Salz angereichert hat und bei 40 °C ähnliche Schäden aufgetreten sind wie bei

den anderen Experimenten. Die Tabelle 7 gibt eine Zusammenfassung der drei Experimente und der beobachteten Schäden am Prüfkörper.

Tabelle 7: Übersicht der beobachteten Schäden an Prüfkörpern

Schäden am Gesteinsprüfkörper:					
Temperatur	Ausblühungen	Beulen	Rissbildung	Schalenbildung	Stabilitätsverlust
28 °C	ab Tag 2	ab Tag 2	ab Tag 3	ab Tag 9 Bildung ab Tag 11 Ablösung der Schalen	ab Tag 19 massiver Materialverlust Tag 22 Zerstörung
(1) 32 °C bzw. 28 °C	ab Tag 3	ab Tag 13	ab Tag 13 ab Tag 20 massive	wurde nicht beobachtet	ab Tag 23 Zerstörung durch massive Rissbildung (Tag 5 nach dem Absenken)
40 °C	ab Tag 2	ab Tag 14 sehr gering	ab Tag 14 sehr gering	wurde nicht beobachtet	wurde nicht beobachtet

(1) ab Tag 18 Absenken auf 28 °C

Zusammenfassend kann nach diesen Experimenten gesagt werden, dass im Temperaturbereich über 32.4 °C deutlich geringere Schädigungen beobachtet werden konnten als unterhalb dieser Temperatur. Es dauerte oberhalb 32 °C sehr viel länger, bis Schädigungen am Gestein auftraten. In diesem Temperaturbereich ist ausschließlich Thenarditkristallisation die Ursache der Schäden. Bei Temperaturen unterhalb 32 °C ist die Kristallisation von Mirabilit die Hauptschadensursache und führt in sehr kurzer Zeit zu einer stärkeren Schädigung der Gesteinsprüfkörper.

Erklären lassen sich die in diesem Kapitel beobachteten Schäden durch Kristallisation aus einer übersättigten Lösung. Die Übersättigung wird durch das Verdunsten von Wasser aus der Lösung hervorgerufen. Die Kristallisation baut hingegen die Übersättigung wieder ab. Ist die Verdunstungsrate so groß, dass mehr Wasser verdunstet als nachgeliefert werden kann, so bleibt der Verdunstungsbereich in der Mitte des Prüfkörpers stehen. Bei 28 °C konnte genug Wasser geliefert werden, damit der komplette Prüfkörper mit der Lösung getränkt wurde. Bei der Temperatur von 40 °C blieb der Verdunstungsbereich in einer Höhe von ca. 15 cm stehen. Abhängig von der Temperatur ist die Verdunstungsrate im Bereich von 28 °C bis 40 °C groß genug, um eine Übersättigung zu erzeugen, die nicht sofort durch Kristallisation abgebaut werden kann. Diese Übersättigung ermöglicht es dem Kristall, auch gegen einen äußeren Widerstand wie die Porenwand weiter zu wachsen. Die Anreicherung von Mirabilit erfolgte im gesamten Bereich des Prüfkörpers. Da die Mirabilitkristalle ein größeres Volumen einnehmen als die Thenarditkristalle, kam es schon nach drei Tagen zu

den beschriebenen Schäden. Durch ständige Anreicherung von Salz im Gestein füllen sich die Porenräume mit den Kristallen und es wird ein kontinuierlicher Druck über den gesamten Probenkörper, ähnlich der Salzsprengtests, aufgebaut. Infolge der aufrecht erhaltenen Lösungszugabe konnte auch weiterhin eine fortschreitende Verdunstung von Wasser aus der Lösung und eine damit verbundene Anreicherung beobachtet werden. Diese zeigt sich in der Schalenbildung und dem Abschalen der Oberflächen. Die Schädigungen werden dann so groß, dass größere Materialverluste auftreten, die zum Verlust der Stabilität führen. Bei 32 °C muss mit einer Entwässerung von Mirabilit zum Thenardit gerechnet werden. Thenardit hat ein kleineres Molvolumen als Mirabilit und daher wird eine größere Menge an Kristallen und eine längere Zeit zur Anreicherung benötigt. So traten bei 32 °C auch nicht so schnell Schäden am Gestein auf wie bei 28 °C. Bei der Absenkung der Temperatur von 32 °C auf 28 °C waren die Porenräume sehr wahrscheinlich bereits vollständig mit Thenarditkristallen gefüllt. Als die Temperatur abgesenkt wurde, erfolgte in den bereits gefüllten Porenräumen die Kristallisation von Mirabilit aus der übersättigten Lösung in einem bereits gefüllten Porenraum. So konnte in sehr kurzer Zeit ein so starker Druck aufgebaut werden, der den Prüfkörper innerhalb von zwei Tagen zerstörte.

Bei 40 °C konnte bedingt durch die hohe Verdunstungsrate nur eine maximale Steighöhe von ca. 15 cm ermittelt werden. In diesem Bereich fand die Anreicherung des Thenardits statt. Da hier Thenarditkristalle im Porenraum vorliegen, wird ebenfalls eine längere Zeit benötigt, um den Porenraum soweit zu füllen, dass ein Druck aufgebaut werden kann. Dieser Druck ist jedoch viel kleiner als der Druck, den Mirabilit aufbauen kann; das zeigt ein Vergleich der Schadensbilder und der Zeit, wann diese Schäden aufgetreten sind.

Kapitel 6.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Schädigung von Bauwerken durch die Kristallisation von Natriumsulfat wurde bisher entweder der Volumenausdehnung infolge einer Hydratation oder aber der Kristallisation aus einer übersättigten Lösung zugeschrieben. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente konnte bewiesen werden, dass die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung als wichtigste Ursache für die Schädigungen an porösen Naturwerksteinen anzusehen ist. Die Hydratation läuft zwar in Form einer Volumenvergrößerung bei der Phasenumwandlung von Thenardit (Na_2SO_4) zu Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ab, jedoch ist die Kristallisation aus der übersättigten Lösung der Parameter, der die Schädigung auslöst. Diese Schädigung wurde als Dehnung aufgezeichnet und ausgewertet. Da im Rahmen dieser Arbeit nur drei der verschiedenen Naturwerksteine untersucht werden konnten, bleiben Fragen bezüglich der Widerstandsfähigkeit anderer Naturwerksteine offen.

Die hygrische Dehnung der Gesteine infolge des Quellens durch Wasser wurde zu Beginn untersucht. Diese Dehnung konnte jedoch als so gering betrachtet werden, dass eine Vernachlässigung der Dehnungen zulässig ist. Untersucht wurden weiterhin Schädigungen von Gesteinsprüfkörpern durch Natriumsulfat bei verschiedenen Temperaturen. Im Temperaturbereich zwischen 7 °C und 32.4°C konnten bleibende Schädigungen am Gestein beobachtet werden. Je höher die Temperatur war, bei der das Experiment durchgeführt wurde, desto größer waren auch die messbaren Dehnungen. Oberhalb von 32.4 °C konnte keine Schädigung mehr nachgewiesen werden. Leider war es nicht möglich, Messungen am Gefrierpunkt und kurz darüber durchzuführen. Für den Temperaturbereich unter 7° C konnten die Dehnungsmessuhren nicht eingesetzt werden, da mechanische Probleme aussagekräftige Messungen nicht zuließen. Für diesen Temperaturbereich bieten die Messungen mit den Dehnungsmessstreifen eine gute Methode zur Durchführung weiterer Experimente. Auch Messungen der Dehnung durch Frostsprengung könnten so durchgeführt werden. Als Veränderung im Versuchsaufbau wäre eine direkte Messung der Temperatur an der Gesteinsoberfläche vorzuschlagen. So könnte der Übergang zwischen den einzelnen Trocknungsabschnitten mit beobachtet werden und wertvolle zusätzliche Informationen liefern.

Im Verlauf der Dehnungsexperimente wurden nach dem Auftreten von starken Dehnungen nach einem bestimmten Zeitpunkt Einbrüche dieser starken Dehnungen gemessen. Erklären lassen sich diese Einbrüche durch die Entwässerung des Kristalls unter Druck und durch Luft mit einer geringen Luftfeuchte, welche die Prüfkörper umströmte. Diese Effekte traten umso deutlicher hervor, je weiter sich die Temperatur dem Umwandlungspunkt von 32.4 °C näherte. Auch hier könnte eine direkte Messung der Temperatur am Prüfkörper weitere Daten zum Verständnis der Abläufe im Gestein liefern.

7. Zusammenfassung

In der Literatur ist Natriumsulfat seit langem als das Salz bekannt, welches die größten Schädigungen an Bauwerken auslöst. Der eigentliche Mechanismus der Schädigungen war jedoch lange Zeit umstritten. Sowohl Hydratation als auch Kristallisation wurden als Schadensmechanismen in Betracht gezogen. Die Hydratation und die damit verbundene Volumenvergrößerung wurde lange Zeit als die Hauptschadensursache angesehen. In neuerer Zeit rückte jedoch die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung als eigentliche Schadensursache in das Blickfeld.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Schadensmechanismus nur durch Kristallisation aus einer übersättigten Salzlösung. Deshalb sollte die Hydratation durch Aufnahme von Wasserdampf durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Zur experimentellen Erfassung der Schädigung salzbelasteter Naturwerksteine wurden Dehnungsmessungen durchgeführt. Untersucht wurde die Dehnung durch Kristallisation von Natriumsulfat und Natriumchlorid aus übersättigter Lösung. Als Probenmaterial wurde der Ebenheider Sandstein verwendet.

Die untersuchte Gesteinsart war in der Lage, Kationen mehr oder minder gut zu fixieren und auszutauschen. Damit die Dehnungsmessungen nicht durch ein nicht quantifizierbares Salzgemisch gestört und überlagert wurden, war ein Kationenaustausch als Probenvorbereitung notwendig. Um die austauschbaren Kationen im verwendeten Sandstein vollständig durch Natrium zu ersetzen, wurden Prüfkörper der Abmessungen $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ für 14 Tage in einer NaCl-Lösung (0.25 mol/L) gelagert. Die Lösung wurde jeden Tag komplett gewechselt, um einen maximalen Austauschgradienten zu gewährleisten. Danach erfolgte das 14-tägige Waschen in bidest. Wasser, wobei auch hier täglich das Wasser erneuert wurde. Die Prüfkörper wurden bei 105°C getrocknet und waren dann unbegrenzt lagerfähig. So konnte sichergestellt werden, dass in den nachfolgenden Experimenten die gemessenen Dehnungen allein durch die verwendeten Natriumsalze hervorgerufen wurden.

Die Tränkung der Prüfkörper mit der Prüfsalzlösung erfolgte durch eine 24-stündige Lagerung in der entsprechenden Lösung und anschließendem Trocknen bei 105°C für 24 Stunden. Es konnte durch Rücktauschexperimente gezeigt werden, dass die durchgeführte Probenvorbereitung durch den Kationenaustausch von Kalium-, Magnesium- und Calciumionen gegen Natriumionen in den oberen Gesteinsschichten vollständig ablief. Eine Tränkung mit Natriumsulfatlösung oder Natriumchloridlösung hätte ohne den vorhergehenden Kationenaustausch zu einem Gemisch von Salzen im Gestein geführt. Eine gemessene Dehnung wäre daher nicht einem Salz zuzuordnen gewesen. Durch den als

Probenvorbereitung durchgeführten Kationenaustausch sind die Messungen nicht durch solche Störungen beeinträchtigt worden.

Die Schädigung der Gesteinsprüfkörper wurde anhand ihrer Dehnung ermittelt. Für die Dehnungsmessungen wurden einerseits Dehnungsmessuhren verwendet, die nach dem Prinzip eines beweglichen Stempels arbeiten, dessen Längenänderungen mechanisch aufgenommen, in elektronische Signale umgewandelt und von einem Computer ausgelesen werden. Daneben kamen auch Dehnungsmessstreifen aus einer Metallfolie zum Einsatz, deren Querschnitt sich bei einer Längenänderung verändert. Dadurch ändert sich auch der spezifische Widerstand der Metallfolie, welcher mit einer Wheatstone'schen Brückenschaltung sehr genau gemessen werden kann. Durch Kenntnis der Widerstandsänderung lässt sich die erfasste Längenänderung berechnen. Der Einsatz von mit Silikongummi gekapselten Dehnungsmessstreifen erlaubte auch die Messung der Quellung von Gesteinsprüfkörpern unter Wasserlagerung. Die gemessenen hygrischen Dehnungen der untersuchten Gesteinsprüfkörper waren jedoch so gering, dass sie vernachlässigt werden konnten und für die erhaltenen Dehnungen durch Kristallisation von Natriumsulfat und Natriumchlorid keine Rolle spielten.

Eine zentrale Bedeutung in dieser Arbeit kam der Fragestellung zu, ob Kristallwachstum bei der direkten Hydratation oder bei der Kristallisation aus einer übersättigten Lösung als Schadensmechanismus der Bauwerkszerstörung verantwortlich ist.

Generell kann eine übersättigte Salzlösung und die daraus folgende Kristallisation auf drei Wegen erreicht werden. Eine Lösung wird abgekühlt und so die Löslichkeit an Salz verringert, als Folge bildet sich eine übersättigte Lösung. Wird Wasser durch Verdunstung aus einer Salzlösung entfernt, so wird die Lösung immer konzentrierter und übersättigt sich schließlich ebenfalls. Bei der Übersättigung durch Verdunstung sind die Temperatur und Verdunstungsgeschwindigkeit die entscheidenden Faktoren. Je höher die Temperatur der Umgebung ist, desto größer wird die Löslichkeit der Salzlösung, gleichzeitig steigt auch die Verdunstungsgeschwindigkeit der Salzlösung. Verdunstet das Wasser sehr schnell aus der Lösung, so werden sehr große Übersättigungen erhalten. Diese können über einen langen Zeitraum aufrecht erhalten werden, wenn die Verdunstung schneller abläuft als ein Abbau durch Kristallisation. Schließlich führt das Auflösen eines metastabilen Salzes ebenfalls zu einer übersättigten Lösung.

In dieser Arbeit wurden die Übersättigungen durch Verdunstung und durch Auflösen einer metastabilen Phase erzeugt. Zu diesem Zweck wurden die Gesteinsprüfkörper zunächst mit Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentrationen bei Raumtemperatur getränkt und anschließend bei 105°C getrocknet. Unter diesen Trocknungsbedingungen erhält man das

wasserfreie Salz Thenardit. Zur Verhinderung der direkten Hydratation der Proben aus der Luft wurden die nachfolgenden Experimente bei relativer Luftfeuchtigkeit von etwa 10% durchgeführt, so dass keine direkte Wasseraufnahme aus der Gasphase erfolgen konnte. Stattdessen wurde flüssiges Wasser durch kapillares Saugen des Gesteins zum Natriumsulfat transportiert, so dass sich die Salzkristalle im Porenraum auflösen. Löst sich Thenardit auf, so ist die Lösung bezüglich Mirabilit übersättigt und die Kristallisation von Mirabilit erfolgt aus einer übersättigten Lösung. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass die beobachteten Schädigungen durch wachsende Mirabilitkristalle hervorgerufen worden sind, die in Kontakt mit einer übersättigten Lösung stehen.

Alle unterhalb von 32.4°C durchgeführten Dehnungsmessungen folgen einem einheitlichen Kurvenverlauf. Jede Messkurve beginnt mit einem Längeneinbruch, hervorgerufen durch das Auflösen der Kristalle während der Wassergabe am Beginn jedes Messzyklus. Die erste gemessene Dehnung während der Tränkungsphase erfolgt durch die Kristallisation von Mirabilit durch eine hoch übersättigte Salzlösung. Die Temperatur bestimmt die Löslichkeit von Mirabilit und somit auch die Übersättigung. Durch den Abbau der Übersättigung kommt die gemessene Dehnung zum Stillstand. Danach wurde eine zweite, lang anhaltende Dehnung beobachtet. Bei erhöhten Temperaturen der Umgebung ist die Verdunstungsgeschwindigkeit groß genug, um die Lösung weiter aufzukonzentrieren. Die Folge ist eine weitere Übersättigung der Lösung, da das Wasser schneller verdunstet als die Übersättigung durch Kristallisation abgebaut werden kann. Diese lang anhaltende Übersättigung ist der Grund für eine zweite Phase starker Dehnung, die bei den Experimenten zu beobachten ist.

Erst nachdem das Wasser aus dem Porenraum vollständig verdunstet ist, kommt auch diese Dehnung zum Erliegen. Eventuell auftretende Einbrüche der Dehnung werden entweder durch Erreichen des Maximaldruckes mit anschließender, teilweiser Entwässerung hervorgerufen oder vor allem durch die Entwässerung der Mirabilitkristalle durch die trockene Umgebungsluft. Es konnte beobachtet werden, dass eine stabile Enddehnung erreicht wurde. Das Gestein befindet sich nun in einem gespannten Zustand und Ermüdungserscheinungen wie Mikrorisse im Gestein führen dazu, dass bei der nächsten Wassergabe die Spannungen nicht wieder vollständig abgebaut werden, sondern nur teilweise. Als Folge davon wurde ein kontinuierlicher Anstieg im Verlauf der Dehnungsmesswerte beobachtet.

Bei Temperaturen bis 15°C war der Einfluss der Verdunstungsgeschwindigkeit hingegen offensichtlich zu klein, um in nennenswertem Umfang zu einer hohen Übersättigung beitragen zu können. Die Übersättigung wurde nur durch die Löslichkeit des Salzes bestimmt. Es konnte aber gezeigt werden, dass die gemessenen Dehnungen umso größer

werden, je weiter sich die Messtemperatur dem Punkt von 32.4°C nähert. Obwohl mit steigender Temperatur die bei der Auflösung von Thenardit erhaltenen Übersättigungen kleiner werden, kann durch die stark gestiegene Verdunstungsrate doch eine hohe Übersättigung aufrechterhalten werden, auch gegen den Abbau durch Kristallwachstum. Diese größere Übersättigung konnte als große Dehnung gemessen werden. Es wurde gezeigt, dass die Umwandlung von Thenardit zu Mirabilit unterhalb von 32.4°C als reine Kristallisation aus einer übersättigten Lösung die eigentliche Ursache für die Verwitterungsschäden an den Prüfkörpern ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit unter Laborbedingungen beobachteten Zyklen sind sehr gut auf Bauwerke übertragbar, welche sich in der Nähe von Flüssen oder Seen befinden und deren Fundamente Kontakt zum Grundwasser haben. Während der kühleren Nacht wird das Wasser in den Porenraum transportiert und löst die Salzkristalle auf. Eine Kristallisation aus einer übersättigten Lösung erfolgt jetzt unabhängig von der Verdunstung. Steigt die Temperatur während des Tages an, so erhöht sich die Verdunstungsgeschwindigkeit stark und der Aufbau von Übersättigung durch Verdunstung wird zum Hauptmechanismus. Unter diesen Bedingungen verdunstet Wasser schneller, als es durch Kapillartransport nachgeliefert werden kann. Daher kommt es weiterhin noch zu Anreicherungseffekten von Salzen im Porenraum.

Oberhalb von 32.4°C konnte die hygri sche Dehnung als Hauptursache für die gemessene Expansion an Prüfkörpern identifiziert werden. Diese Dehnungen waren deutlich kleiner und stellten sich am Ende jedes Zyklus wieder auf den Anfangswert zurück. Als Gründe dafür lassen sich anführen, dass sich oberhalb 32.4°C bei der Auflösung von Thenardit keine übersättigte Lösung mehr bildet. Bei der Verdunstung kann sich zwar eine Übersättigung bilden, aber wir betrachten jetzt die Kristallisation einer anderen Phase (Thenardit statt Mirabilit), die offenbar weniger wirksam ist. Eine Erklärung könnte in dem geringeren Molvolumen von Thenardit liegen, d.h. der Porenfüllungsgrad ist kleiner und die Wahrscheinlichkeit, dass Kristalle beim Wachstum auf die Porenwand treffen, ist geringer als im Falle von Mirabilit.

Aus Vergleichsgründen wurden auch Dehnungsmessungen mit Natriumchlorid durchgeführt. Im Gegensatz zu Natriumsulfat können sich während der Tränkungsphase bei Natriumchlorid keine übersättigten Lösungen bilden. Weiterhin neigt Natriumchlorid auch bei der Verdunstung nur in einem sehr geringen Maß zur Ausbildung einer starken Übersättigung. Aufgrund des fehlenden Kristallwachstums während der Tränkungsphase schreitet die bei den Experimenten mit Natriumchlorid gemessene Dehnung mit der Verdunstung des Wassers aus der Salzlösung einher und erreicht die maximale Dehnung bei Trocknung des Porenraumes. Es konnte kein Einbruch der Dehnung durch Erreichen des

Maximaldruckes oder durch Entwässerung beobachtet werden. Zum anderen konnte bei den mit Natriumchlorid belasteten Proben durch die Wasserzugabe sehr schnell der Längeneinbruch durch Auflösung der Salzkristalle beobachtet werden.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit auch Dehnungsmessungen beim Wachstum von Gipskristallen im Porenraum durchgeführt. Durch sequentielle Tränkung von Gesteinsprüfkörpern mit Calciumchloridlösung und Natriumsulfatlösung sollte dabei in situ eine hohe Übersättigung von Gips im Porenraum erreicht werden. Leider konnten die Störungen der Messungen durch auftretende Transporteffekte nicht eliminiert werden, so dass diese Messungen keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferten. Als Hauptproblem erwies sich die Verstopfung des oberflächennahen Porenraumes durch Gips und die dadurch verursachte Behinderung der weiteren Lösungsaufnahme.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Temperatur auf die Verdunstungsrate mit Gesteinsstangen bei den Temperaturen 28°C und 40°C überprüft. Dazu wurden die 40 cm langen Gesteinsstangen 5 cm in eine bei der entsprechenden Temperatur gesättigte Natriumsulfatlösung gestellt. Die umgebende Luft hatte eine relative Luftfeuchtigkeit von weniger als 10% und der Transport der Lösung erfolgte im Gestein durch kapillares Saugen. Die Dokumentation der Experimente erfolgte täglich fotografisch. Bei 28°C konnte eine schnell fortschreitende Schädigung gezeigt werden. Die Anreicherung durch die Verdunstung von Wasser aus der Salzlösung im Porenraum ging bei 28°C sehr schnell voran, daher füllte sich der Porenraum auch sehr schnell. Die zur Dehnung notwendige Übersättigung im Porenraum konnte lange Zeit aufrecht erhalten werden. Trotz der Kristallisation von Mirabilit im Porenraum, die zum Abbau der Übersättigung führt, war die Verdunstungsgeschwindigkeit groß genug für eine weitere Aufrechterhaltung der Übersättigung. Oberhalb von 32.4°C ist Mirabilit hingegen nicht stabil, daher konnte bei 40°C nur eine sehr viel geringere Schädigung beobachtet werden. Auf Grund des sehr viel kleineren molaren Volumens von Thenardit ist für einen vergleichbaren Füllungsgrad des Porenraumes eine deutlich größere Salzmenge notwendig.

Zur besseren Einschätzung der beobachteten Schadensverläufe wurden Gesteinswürfel von der Unterseite mit Tinte getränkt und der Verlauf des Aufsaugprofils betrachtet. Es konnte ein U-förmiges Profil mit größeren kapillaren Steighöhen in den Randzonen der Prüfkörper beobachtet werden. Der Anreicherungsbereich der Tinte an der Gesteinsoberfläche erstreckt sich bis in eine Tiefe von etwa 2 mm. Diese Beobachtung deckt sich mit den beim Verdunstungsversuch beobachteten Schäden, die genau in diesem Tiefenbereich auftraten. Es konnten hingegen keine Schäden in der Gesteinsmitte festgestellt werden.

Abschließend wurden in dieser Arbeit Experimente mit Alaunkristallen durchgeführt, um die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung makroskopisch zu betrachten. Eine bei 80°C gesättigte Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und kurz vor der Zugabe noch einmal filtriert, um Kristallisationskeime zu entfernen. Im Verlauf dieser Experimente konnte ein Stahlwürfel mit der Masse von 8.05 g durch den Alaunkristall, der in Kontakt mit seiner übersättigten Lösung gebracht wurde, angehoben werden.

Abschließend ist festzustellen, dass es durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gelungen ist, die Schädigung der Prüfkörper auf die Kristallisation von Natriumsulfat aus einer übersättigten Lösung zurückzuführen und den Prozess der Verwitterung von Naturwerksteinen besser zu verstehen.

8. Summary

For many years sodium sulfate has been considered the cause of the weathering of masonry made of natural stone or other porous materials such as brick and concrete. However, the mechanism for the process of deterioration has been a subject of debate: the increase of volume during hydration was held to be the major cause for weathering, today the focus of research has shifted to the study of crystallization from supersaturated solutions.

For the thesis at hand, the effect of crystallization from a supersaturated solution of sodium chloride and sodium sulfate was studied. The effects of the direct hydration of an anhydrous salt by water vapour were excluded by using pre-dried air. Damage was observed by using strain measuring methods. Ebenheider Sandstone was used in all experiments.

As Ebenheider Sandstone can bind and exchange cations from the surface of mineral grains, e.g. clay minerals, the samples were prepared by cation exchange with sodium to avoid interference by other sulfates when measuring strain. The material was cut into cubes of $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$. The cubes were placed in a sodium chloride solution (0.25mol/L) for 14 days. The solution was replaced daily to obtain a maximum rate of cation exchange. Following the exchange procedure the cubes were washed in distilled water and replaced daily, for another 14 days. The samples were dried at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ and stored at room temperature. This sample preparation process insures that the measured effect is caused solely by the loaded salt. To load the stone with a salt, the dried samples were placed in the salt solution for 24 hours and dried for another 24 hours at $105 \text{ }^\circ\text{C}$. The procedure insured that the strain measured in the subsequent experiments is only caused by the sodium salts used.

The strain measurements were carried out using two different methods: the first one uses capacitive digital indicators, the second one uses strain gauges. The digital indicators employ a plunger that records a change of strain, mechanically submitting it to an electronic processing unit. The strain gauges are made of a thin metal film. Changing the length increases or decreases the inner diameter of the film leading to a change of its electric resistance. The change in electric resistance can be measured by a Wheatstone bridge and can be used to calculate the difference in length. Silicone coated strain gauges allowed experiments under water without the risk of corrosion. Thus it was possible to determine the hygric expansion of samples. These strains, however, were so insignificant that they did not have to be considered in further measurements.

A central issue in this thesis is the question whether hydration or crystallization from a supersaturated solution is the cause of the weathering of buildings made of natural stone.

There are three ways to create a supersaturated solution. One way is to cool down a saturated solution. Another way is to allow water evaporate from a solution so that it becomes more concentrated and supersaturated. In this process, temperature and the rate of evaporation are the main factors. An increased rate of evaporation leads to a large increase in supersaturation that can last for a long time if the rate of evaporation is faster than the process of crystallization.- Finally, the dissolution of a metastable salt also leads to a supersaturated solution.

For the purpose of this study supersaturated solutions were created by the dissolution of a metastable phase and by evaporation of water from solutions. After the drying process, there will only be anhydrous salt (thenardite) when using a Na_2SO_4 loaded stone. The experiments designed and described in this thesis exclude the hydration of Na_2SO_4 by using dry air (<10% relative humidity). Thus, there can not be any direct hydration from the air. Instead, liquid water was transported by capillary suction into the stone dissolving the crystals in the pores. When dissolving thenardite, the solution is supersaturated with respect to mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), thus, mirabilite crystallises from a highly supersaturated solution and may cause damage.

All strain measurements below 32.4 °C show a similar chronological sequence. The first process of strain observed was caused by supersaturation from dissolving the metastable thenardite. During this initial phase the degree of supersaturation is controlled by temperature due to the strong decrease in mirabilite solubility with decreasing temperature. After removal of the supersaturation via continuous crystallization of mirabilite no further strain could be observed. Subsequently, a second period of strain was observed which was, most likely, caused by an increase in supersaturation due to the evaporation of the pore solution. There is a considerable increase in the rate of evaporation with increasing temperature. The actual supersaturation is therefore controlled by the superimposing of the solubility and the rate of evaporation effects. The second phase of strain had a much longer duration than the first one and came to a halt after the water had evaporated from the pores. Some decrease of the strain curves may have been a result of dehydrating the crystals by having stored them in dry air or it was caused by dehydration upon reaching the maximal pressure of the crystals. At the end of each experiment a stable strain was reached. The stones, now, were in stress, small cracks developed and the dried samples were damaged. When dissolving the crystals again, only a part of the strain in the stone was relaxed. This resulted in a continual rise of the strain curves.

At temperatures below 15 °C the solubility of the salt controls the supersaturation and only an insignificant influence of the rate of evaporation on supersaturation could be found. It could be shown however, that higher temperatures, i.e. approaching 32.4 °C, will lead to

more extensive strains. Although the mirabilite solubility increases with temperature resulting in smaller supersaturations, the effect of a greater rate of evaporation leads to higher supersaturations in the end. These supersaturations could be measured as large strains in the experiments. It has been shown that below 32.4 °C the transformation of thenardite to mirabilite as a crystallization process from supersaturated solutions is the main cause for the weathering of stone samples.

The experiments described in this thesis correspond to conditions of buildings located near rivers or lakes. At night, the crystals in the pores are dissolved by water transported in the capillaries. A crystallization from the supersaturated solution will take place without the effects of evaporation. During the day the temperature and with it the rate of evaporation rises. Under these conditions the rate of evaporation is faster than the capillary transport leading to an accumulation of salt in the pores: supersaturation caused by evaporation becomes the main mechanism of damage.

At temperatures above 32.4 °C the mechanism of hygric swelling was identified as the cause for the dilatations. The differences found were reversible and much smaller than below 32.4 °C. The curves measured above 32.4 °C were caused by hygric swelling and not by the dilatation from salt loaded stones. When thenardite is dissolved above 32.4 °C it no longer forms a supersaturated solution. During the evaporation supersaturation may evolve, the crystallizing phase is thenardite rather than mirabilite. Thenardite was found to be less destructive than mirabilite which may be due to the lower molar volume of thenardite which causes the pores to fill at a lower level and the chance that crystals, when growing, reach the walls of the pores, is less likely than when using mirabilite.

Next, the strain results of sodium sulfate were compared with a salt, sodium chloride, that did not form supersaturated solutions during the loading of the samples. Even under the condition of evaporation a solution of sodium chloride did not form major supersaturation. During the loading of the stone no crystallization could be detected. The strain depended solely on the rate of evaporation, the maximum strain was measured when the pores ran dry. A collapse of strain caused by dehydration or when reaching maximal pressure could not be shown in the experiments. The dissolution of crystals and the ensuing breakdown of strain was very fast.

Further experiments were carried out to study the behaviour of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the pores. First the samples were loaded with calcium chloride and afterwards with sodium sulfate to create a high degree of supersaturation with gypsum in the pore solution. Unfortunately, it was not possible to eliminate the transport problems caused by pore

clogging on the surface of the samples. The results of the dilatation measurements could not be evaluated.

The influence of temperature on the rate of evaporation was tested in further experiments using stone samples of 40 cm length at temperatures of 28 °C and 40 °C. Each of these samples was placed in a solution of 7 cm height. The transport of the solution within the sample was achieved by capillary effects. The humidity of the surrounding air was below 10% and the salt solution was saturated at the same temperatures as mentioned above. The experiments were designed in such a way that only a crystallization from a supersaturated solution in the pores of the sample could be the cause of damage to the sample. Photographs were taken daily to analyze the experiments. A very fast process of damaging was visible in the 28 °C experiment showing complete destruction of the sample within 14 days. The experiment at 40 °C showed much less damage to the samples. In contrast to mirabilite which is only stable below 32.4°C thenardite crystallizes at 40 °C. Its molar volume is much smaller than that of mirabilite which means that for an equal degree of pore space filling with thenardite crystals much more salt needs to be accumulated. This may be the reason for the much slower evolution of visible damage.

To compare the results of damage done to the samples in these experiments, two cubic samples of different sandstone materials were placed with their bottom side into an ink solution to determine the liquid profile evolving during the capillary rise inside the material. The result was a U-shaped profile of ink with greater capillary rise height near the vertical surfaces of the specimens. It follows that salt enrichment is also more effective in a zone up to 2 mm from the surfaces. This finding compares nicely with the results with the salt experiments where damage occurred near the stone surface.

Finally some experiments using alum crystals were carried out to observe the crystallization from a supersaturated solution on a macroscopic scale. An alum solution saturated at 80 °C was cooled to room temperature and filtrated to remove seed crystals. During this experiment a steel cube of 8.05 g weight was lifted by the growing alum crystal which was in contact with a supersaturated solution.

In conclusion, the results of the experiments employed for this thesis show that crystallization from supersaturated solutions is a major cause of damage to stone samples and other building materials. This study helps to better understand the effects of the weathering damage to buildings and monuments and can lead to preserving our cultural heritage in the future.

9. Literatur:

- [1] Arnold A.; Zehnder K.: Salt weathering on monuments. In: Zezza F. (Hrsg.): *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 1st international symposium*. Bari, (1989) 31-58.
- [2] Goudie A. ;Viles H.: *Salt weathering hazards*, John Wiley & Sons, Chichester (1997). 4. Kapitel.
- [3] DIN 52111 (Salzsprengtest), Beuth Verlag GmbH, Berlin, (1986).
- [4] ASTM C88-05 (Standard Test Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate), ASTM International, West Conshohocken, PA, (1996 – 2006).
- [5] Correns C.W.; Steinborn W.: Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, *Z. Krist.* **101** A (1939) 117-135.
- [6] Taber S.: The origin of veins of the asbestiform minerals, *Am. J. Sci.* **191** (1916) 659-646.
- [7] Becker G.F.; Day A.L.: Note on the linear force of growing crystals, *Proc. Wash. Acad. Sci.* **75** (1916) 313-333.
- [8] Brehler B.: Über das Verhalten gepreßter Kristalle in ihrer Lösung, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, (1951), 110-131.
- [9] Bonnell D.G.R.; Nottage M.E.: Studies in porous materials with special reference to building materials.I. The crystallisation of salts in porous materials, *J. Soc. Chem. Ind.* **58A** (1939) 16-21.
- [10] Mortensen H.: Die Salzsprengung und ihre Bedeutung für die Regionalklimatische Gliederung der Wüsten, *Petermanns Geograph. Mitt.* **79** (1933) 130-135.
- [11] Winkler E.M.; Wilhelm E.J.: Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere, *Geol. Soc. Am. Bull.* **81** (1970) 567-572.
- [12] Duttlinger W.; Knöfel D.: Salzkristallisation und Salzschaadesmechanismen. In: Sneathlage R. (Hrsg.): *Jahresberichte Steinzerfall–Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin. (1991) 197-213.
- [13] Sperling R.U.; Cooke C.H.B.: Laboratory Simulation of Rock Weahtering by Salt Crystallization and Hydration Processes in Hot, Arid Environments, *Earth Surf. Proc. Landforms* **10** (1985) 541-555.
- [14] Chatterji S.; Jensen A.D.: Efflorescences and breakdown of building materials. *Nord. Concr. Res.* **8** (1989) 56-61.
- [15] Charola E.; Weber J.: The Hydratation-Dehydration Mechamisms of Sodium Sulphate, *Proceeding 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Delagado Rodrigues J. ; Henriques F. ; Telmo Jeremias F. (Hrsg.): (Lisbon 1992) 581–590.
- [16] McMahon D.J. ;Sandberg P.; Folliard K.; Metha P.K.: Deterioration mechanisms of sodium sulphate. *Proceeding 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Delagado Rodrigues J.; Henriques F.; Telmo Jeremias F. (Hrsg.): (Lisbon 1992) 705-714.

- [17] Doehne E.: In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observation at high magnification using the environmental scanning electron microscope, *III international Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Zezza F. (Hrsg.) Venice (1994).
- [18] Flatt R.J.: Salt damage in porous materials: how high supersaturation are generated, *J.Cryst. Growth* **242** (2002) 435–454.
- [19] Rodriguez–Navarro C.; Doehne E.: Salz weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallisation pattern, *Earth, Surf. Landforms* **24** (1999) 191–209.
- [20] Wendler E.; Rückert–Thümling R.: Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten Sandstein unter hygrischer Wechselbelastung. In: *Werkstoffwissen und Bausanierung*, Wittmann F.H. (Hrsg.) (Expert Verlag, Ehningen) (1992) 1818-1830.
- [21] Lewin, S. Z.: *The Mechanism of Masonry Decay Through Crystallization, Conservations of Historic Stone Buildings and Monoments*, Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monoments (Hrsg.) National Academy Press, Washington D.C., (1982) 120–143.
- [22] Klopfer H.: *Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen*, Bauverlag Wiesbaden und Berlin (1974).
- [23] Hillel D.: *Environmental soil physics*, Academic Press, San Diego (CA) (1998).
- [24] Steiger M.: Crystal growth in porous materials-I: Crystalization pressure of large pores; *J.Cryst. Growth* **282** (2005) 455–469.
- [25] Steiger M.: Crystal growth in porous materials: Influence of supersaturation and crystal size, In: Fort R.; Alvarez de Buergo M.; Gomez-Heras M.; Vazquez-Calve C. (Hrsg.) *Heritage, weathering and conservation*; Taylor & Francis Group, London (2006).
- [26] Flatt R.J.; Scherer G.W.; Steiger M.: A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure. *Environ.Geol.* **52** (2007) 187-203.
- [27] Correns C.W.: Growth and dissolution of crystals under linear pressure, *Disc. Faraday Soc.* **5** (1949) 267–271.
- [28] Steiger M.: Crystal growth in porous materials-II:Influence of crystal size on the crystalization pressure, *J.Cryst. Growth* **282** (2005) 470–481.
- [29] Scherer, G. W.: Crystallization in pores, *Cem. Concr. Res.*; **29** (1999) 1347–1358.
- [30] Everett D.H.: The thermodynamics of frost damage to porous buildings, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **57**, (1961) 1541-1551.
- [31] Schäfer M.: *Optimierung und Anwendung eines Verfahrens zur Bestimmung austauschbarer Kationen in verwitterten Schilfsandsteinen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (1997), unveröffentlicht.
- [32] Steiger M.; Dannecker W.: Die Bedingungen für die Kristallisation verschiedener Salzhydrate am Beispiel Thenardit/Mirabilit. In: Sneathlage H. (Hrsg.): *Jahresberichte Steinzerfall– Steinkonservierung*, Verlag Fraunhofer IRB (1994 – 1996).

- [33] Zeunert A.: *Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie; Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme*; Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (2000),
- [34] Asmussen S.: *Experimente zur Simulation der Salzverwitterung von Sedimentgesteinen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (1999), unveröffentlicht.
- [35] Linnow K.; Zeunert A.; Steiger M.: Investigations of sodium sulfate phase transitions in a porous material using humidity- and temperature-controlled X-ray diffraction, *Anal. Chem* **78** (2006) 4683-4689.
- [36] Alfes C.: *Bruchmechanisches Werkstoffverhalten von Sandsteinen unter Zugbeanspruchung*, Schriftenreihe Aachener Beiträge zur Bauforschung, Verlag der Augustinus Buchhandlung Aachen (1993).
- [37] Grimm W.D.: *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*, Bayrisches Landesamt für Denkmalpflege, Verlag Lipp M. München (1990).
- [38] Snethlage R.: Geologische und mineralogische Eigenschaften als Festigkeitsparameter von Gesteinen, Denkmalpflege und Naturwissenschaften im Gespräch–Workshop Fulda (1990).
- [39] Hilbert G.; Wendler E.: *Zur Reduzierung des Hygrischen Quellens Anwendung und Forschung* Zielgerechte Natursteinkonservierung **3** (1995) 60–64.
- [40] Ruedrich J.; Kirchner D.: Beanspruchung von Naturwerksteinen durch Salz- und Eiskristallisation im Porenraum sowie hygrische Dehnungsvorgänge. *Z. dt. Ges. Geowiss.* **156/1** (4/2005) 59-73.
- [41] Kirchner D.; Worch A.: Physikalische Vorgänge bei der Salzkristallisation. *Bautenschutz und Bausanierung* **16** (1993) 101-103.
- [42] Hoffman K.: *Eine Einführung in die Technik des Messens mit Dehnungsmessstreifen*. Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH Darmstadt (1987).
- [43] Welz B.; Sperling M.: *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Aufl. Verlag VCH Wiley Weinheim (1997).
- [44] Weiß J.: *Ionenchromatographie*, 2.Aufl. VCH Weinheim (1991).
- [45] Moenke-Blankenburg L.; Elvig P.J.; Winefordner J.D.: *Laser microanalysis in chemical analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [46] Günther D.; Horn I.; Hattendorf B.: Recent trends and developments in laser ablation-ICP-MS, *Fres. J. Anal. Chem.*, **4** (2000) 4-14.
- [47] Jarvis K.E.; Gray A.L.; Houk R.S.: *Handbook of Inductively Coupled Mass Spectrometry*, Blackie & Son Ltd, Glasgow / London (1992).
- [48] Hattendorf B.; Latkoczy C.; Günther D.: Laser Ablation ICP-MS, *Anal. Chem.*; (2003) 341A-347A.
- [49] Schäfer M.: *Entwicklung und Modifizierung von Methoden zur Bestimmung von Element-Tiefenprofilen Sedimentgesteinen*, Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (2002).

- [50] Reinhardt H.: *Untersuchungen zur Elementbestimmung in Werksteinproben mit energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz- und Laser-ICP-Atommassen-Spektrometrie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie (1998), unveröffentlicht.
- [51] Scheffer F.; Schachtschabel P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*, 14. Aufl., F. Enke Verlag Stuttgart (1998).
- [52] DIN 52102 (Bestimmung der Rohdichte von Baustoffen) Beuth Verlag GmbH, Berlin, (2006).
- [53] DIN 52103 (Bestimmung der Wasseraufnahme) Beuth Verlag GmbH, Berlin, (1986).
- [54] Steiger M.: Salts and crusts, In Brimblecombe P. (Hrsg.): *The Effects of Air Pollution on the Built Environment*; Imperial College Press London (2003) Chapter 5; 133–175.
- [55] Carstens M.: persönliche Mitteilungen
- [56] Greenspan L.: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **31 A** (1977) 89-96.
- [57] Schäfer M.; Steiger M.: A rapid method for the determination of cation exchange capacities of sandstones: preliminary data, *Geol. Soc. Spec.* **205** (2000) 331-339.
- [58] Buchwald A.: *Ionentransportprozesse zur Verminderung von Schadsalzgehalten in porösen, feuchten Mauerwerksbaustoffen*. Dissertation. Bauhaus Universität Weimar. Aachen. Shaker Verlag (2000).
- [59] Blöchl B.; Kirchner D.; Stadlbauer E.: Die hygri sche Dehnung von Baumberger Kalksandstein – tonmineralogische und gesteinsphysikalische Aspekte. *Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* **15** (1998) 46-53.
- [60] Scherer G. W.: Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.*, **34** (2004) 1613–1624.
- [61] Kiencke S.: *Beanspruchungsmechanismen und kritischer Gehalt von Salzen in porösen Materialien*; Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, (2005).

10.) Danksagung

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2000 bis Januar 2005 im Arbeitskreis von Dr. M. Steiger am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

Herrn Dr. M. Steiger danke ich für die Überlassung des Themas, dem stetigen Interesse am Fortgang der Arbeit, für die zahlreichen wertvollen Diskussionen und für ein immer offenes Ohr.

Herrn Prof. Dr. Dannecker danke ich für die wohlwollende Unterstützung und die kritische Durchsicht der Arbeit.

Dem Arbeitskreis Dannecker / Steiger danke ich für die sehr freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit sowie den vielen Tipps, Anregungen, Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit.

Frau Zeise und der Werkstatt des Departments danke ich für die Anfertigung von Bauteilen. Den Glasbläsern Jens Köster und Thorsten Roth danke ich für Beratung und die Anfertigung von speziellen Glasgeräten. Frau Torborg Krugmann danke ich für die AAS und AES Messungen. Frau Angela Schlenker danke ich für die LA-ICP-MS Messungen.

Allen Studenten der Fachbereiche Chemie, Pharmazie, Medizin und Zahnmedizin, die ich betreuen durfte, danke ich für die gute Zusammenarbeit und hoffe, dass sie ein wenig Spaß an der Chemie hatten.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie für die perfekte Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion. Ein großes Dankeschön geht an Ingo und Barbara Kreuzer für die Durchsicht der Summary.

Weiterhin ein großes Dankeschön für die Unterstützung, die aufbauenden Worte und die schöne Zeit im Studium und neben der Uni geht für den Soundtrack an Ulf Klapperstück, Christian Ihrens und Familie, Caner Yöruk und Familie, Olaf Fiedler, Frank Lührs.

Dr. Sven Dabek und Familie sowie Dr. Heiko Reinhardt und Familie (für die schöne Zeit im Studium und vieles mehr), Dipl.-Chem. Hassan Iznaguen und Apotheker Dennis Lass (für das positive Denken und immer einen Grund zu haben, fröhlich zu sein) Dipl.-Chem. Arne Kiera und Familie, Dipl.-Chem. Verena Kraehmer und Dipl.-Chem. Matthias Wulf (für das supertolle Arbeitsklima im Mediziner- und Zahnmedizinerpraktikum). Margarethe Winnicki (für das Fotolayout). Nikias Chaskas für die Grundlagen in Zahnheilkunde und Björn Asmussen für die Verplanung meiner Zeit.

Last but not least ein besonderes Dankeschön an Angela Schlenker für die Diskussionen, den Tee und die schöne Zusammenarbeit.

11.) Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

Anhang 1:	Verwendete Chemikalien und Entsorgung	Seite 3
Anhang 2:	AAS-Messwerte der Probenvorbereitung an Gesteinsplättchen zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten der wasserlöslichen Kationen	Seite 4
Anhang 3:	Graphische Darstellung der Messwerte von löslichen Kationen in Sander Schilfsandsteinen	Seite 8
Anhang 4:	Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Kalium gegen Natrium im Sander Schilfsandstein	Seite 11
Anhang 5:	Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten von Natrium gegen Strontium in Sander Schilfsandstein und Obernkirchner Sandstein	Seite 12
Anhang 6:	AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationenaustauschprozesse von Sander Schilfsandsteinpulver ausgetauscht gegen Strontiumionen (erstes Experiment)	Seite 14
Anhang 7:	AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationentrücktauschprozesse von Strontiumionen mit Na_2EDTA und MgSO_4 als Tauschpartner	Seite 19
Anhang 8:	Graphische Darstellung der hygrischen Dehnung von Sander Schilfsandstein bei 15 °C	Seite 20
Anhang 9:	Graphische Darstellung der Dehnung durch Natriumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 55 °C	Seite 21
Anhang 10:	Graphische Darstellung der Dehnung durch Calciumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 15 °C	Seite 22
Anhang 11:	Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Calciumsulfat (1. Experiment) bei 15°C mit Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein	Seite 24
Anhang 12:	Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 5°C mit Dehnungsmessuhren beim Obernkirchner Sandstein	Seite 26
Anhang 13:	Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 5°C mit Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein	Seite 29
Anhang 14:	Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 15°C mit Dehnungsmessuhren beim Sander Schilfsandstein	Seite 44

Anhang 1:

Verwendete Chemikalien und Entsorgung:

Alle verwendeten Salze (NaCl , Na_2SO_4 , KCl und K_2CO_3) wurden von der Firma MERCK in p.a.-Qualität bezogen.

Natriumchlorid (NaCl):

Kennzeichnung: Keine

R und S-Sätze: Keine

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Natriumsulfat (Na_2SO_4):

Kennzeichnung: Keine

R und S-Sätze: Keine

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Kaliumchlorid (KCl):

Kennzeichnung: Keine

R und S-Sätze: Keine

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Kaliumcarbonat (K_2CO_3):

Kennzeichnung: Xn (Gesundheitsschädlich)

R und S-Sätze:

R: 22-36

R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

R 36: Reizt die Augen

S: 22-26

S 22: Staub nicht einatmen

S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Kaliumsulfat (K_2SO_4):

Kennzeichnung: Keine

R und S-Sätze: Keine

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$):

Kennzeichnung: Xn (Gesundheitsschädlich)

R und S-Sätze: R: 37/38-41-68

R 37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut

R 41: Gefahr ernster Augenschäden

R 68: Irreversibler Schaden möglich

S: 26-36/37/39

S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

MAK-Wert: 6 mg/m^3

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Kaliumaluminiumsulfat-Dedecahydrat [Kaliumalaun] ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$):

Kennzeichnung: Keine

R und S-Sätze: Keine

MAK-Wert: keiner

Entsorgung: Sammelbehälter für neutrale anorganische Salze

Anhang 2:

AAS-Messwerte der Probenvorbereitung an Gesteinsplättchen

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten des wasserlöslichen Natriums

Sander Schilffsandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	3,33	1,55	1,10	0,93
Tag 2	0,81	0,40	0,32	0,25
Tag 3	0,63	0,34	0,26	0,21
Tag 4	0,48	0,29	0,23	0,19
Tag 5	0,32	0,18	0,18	0,14
Tag 6	0,32	0,20	0,17	0,13
Tag 7	0,25	0,17	0,13	0,12
Tag 8	0,24	0,16	0,13	0,12
Tag 9	0,20	0,14	0,12	0,10
Tag 10	0,22	0,13	0,12	0,10
Tag 11	0,21	0,14	0,10	0,11
Tag 12	0,21	0,12	0,11	0,09
Tag 13	0,22	0,14	0,12	0,11
Tag 14	0,21	0,14	0,14	0,09

Obernkühner Sandstein:

	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	2,85	1,05	0,66	0,24
Tag 2	0,27	0,19	0,17	0,11
Tag 3	0,20	0,13	0,11	0,09
Tag 4	0,20	0,11	0,09	0,08
Tag 5	0,15	0,07	0,06	0,06
Tag 6	0,18	0,09	0,07	0,06
Tag 7	0,20	0,09	0,06	0,05
Tag 8	0,15	0,08	0,05	0,04
Tag 9	0,38	0,08	0,05	0,04
Tag 10	0,25	0,08	0,05	0,04
Tag 11	0,22	0,09	0,06	0,06
Tag 12	0,20	0,10	0,06	0,04
Tag 13	0,19	0,11	0,06	0,05
Tag 14	0,16	0,08	0,05	0,05

Bestimmung der Kationenaustauschkapazitäten des wasserlöslichen Kaliums

Sander Schilffsandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,49	0,22	0,16	0,11
Tag 2	0,20	0,08	0,07	0,05
Tag 3	0,20	0,08	0,06	0,04
Tag 4	0,18	0,07	0,05	0,04
Tag 5	0,14	0,05	0,04	0,03
Tag 6	0,16	0,06	0,05	0,03
Tag 7	0,15	0,05	0,04	0,03
Tag 8	0,13	0,06	0,04	0,03
Tag 9	0,13	0,06	0,03	0,02
Tag 10	0,12	0,05	0,03	0,03
Tag 11	0,13	0,05	0,03	0,03
Tag 12	0,14	0,05	0,04	0,03
Tag 13	0,18	0,08	0,05	0,04
Tag 14	0,18	0,08	0,05	0,04

Obernkichner Sandstein:

	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,41	0,10	0,08	0,07
Tag 2	0,09	0,04	0,03	0,02
Tag 3	0,03	0,02	0,02	0,01
Tag 4	0,03	0,02	0,02	0,01
Tag 5	0,03	0,02	0,01	0,01
Tag 6	0,03	0,02	0,02	0,01
Tag 7	0,03	0,02	0,01	0,01
Tag 8	0,03	0,02	0,01	0,01
Tag 9	0,03	0,02	0,01	0,01
Tag 10	0,03	0,01	0,01	0,01
Tag 11	0,02	0,01	0,01	0,01
Tag 12	0,03	0,02	0,01	0,01
Tag 13	0,03	0,02	0,02	0,01
Tag 14	0,03	0,02	0,02	0,02

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten des wasserlöslichen Magnesiums

Sander Schilffsandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,13	0,06	0,05	0,03
Tag 2	0,03	0,01	0,01	0,01
Tag 3	0,03	0,01	0,01	0,01
Tag 4	0,03	0,01	0,01	0,01
Tag 5	0,02	0,01	0,00	0,00
Tag 6	0,02	0,01	0,01	0,00
Tag 7	0,02	0,01	0,00	0,00
Tag 8	0,02	0,01	0,00	0,00
Tag 9	0,02	0,01	0,00	0,00
Tag 10	0,02	0,00	0,00	0,00
Tag 11	0,02	0,01	0,00	0,00
Tag 12	0,03	0,01	0,01	0,01
Tag 13	0,05	0,02	0,01	0,01
Tag 14	0,06	0,02	0,01	0,01

Obernkihner Sandstein:

	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,05	0,01	0,01	0,00
Tag 2	0,01	0,00	0,00	0,00
Tag 3	0,01	0,00	0,00	0,00
Tag 4	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 5	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 6	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 7	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 8	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 9	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 10	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 11	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 12	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 13	0,01	0,00	0,00	0,00
Tag 14	0,01	0,00	0,00	0,00

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten des wasserlöslichen Calciums

Sander Schilffsandstein:

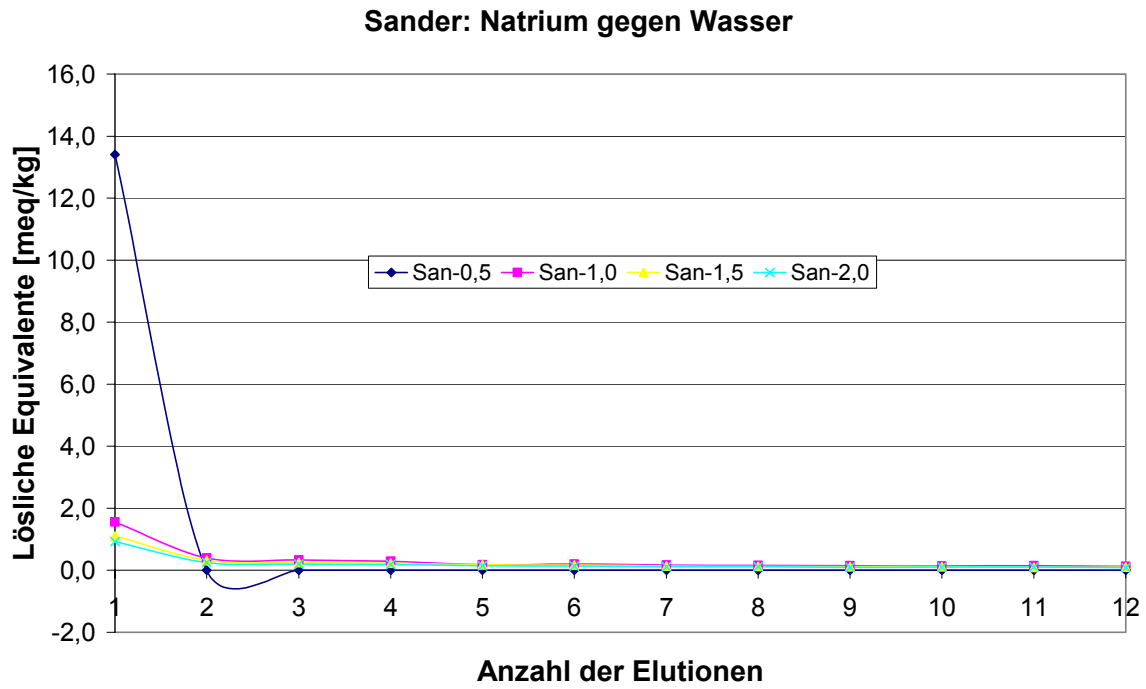
	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,17	0,08	0,06	2,82
Tag 2	0,03	0,01	0,02	1,12
Tag 3	0,02	0,00	0,01	0,92
Tag 4	0,01	0,00	0,00	0,74
Tag 5	0,00	0,00	0,00	0,39
Tag 6	0,00	0,00	0,00	0,53
Tag 7	0,01	0,00	0,00	0,51
Tag 8	0,00	0,00	0,00	0,30
Tag 9	0,00	0,00	0,00	0,30
Tag 10	0,00	0,00	0,00	0,33
Tag 11	0,00	0,00	0,00	0,17
Tag 12	0,00	0,00	0,00	0,04
Tag 13	0,07	0,03	0,01	0,03
Tag 14	0,07	0,03	0,02	0,03

Obernkihner Sandstein:

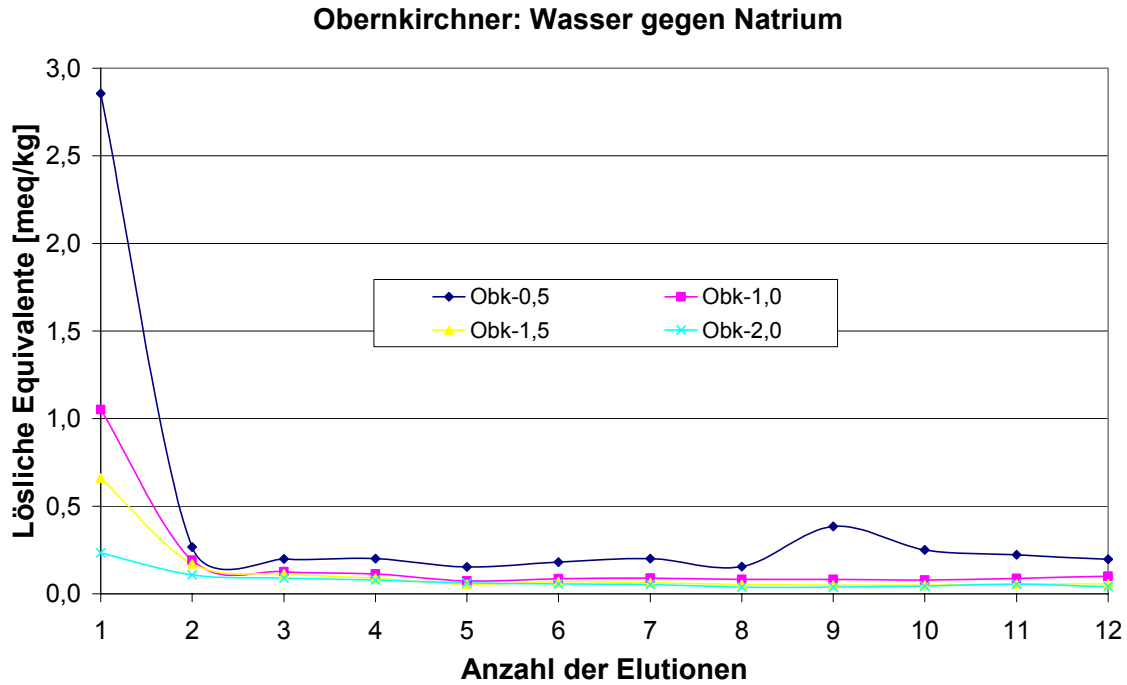
	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]	cec [meq/kg]
Tag 1	0,15	0,02	0,02	0,01
Tag 2	0,01	0,00	0,00	0,00
Tag 3	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 4	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 5	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 6	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 7	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 8	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 9	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 10	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 11	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 12	0,00	0,00	0,00	0,00
Tag 13	0,01	0,00	0,00	0,00
Tag 14	0,01	0,00	0,00	0,00

Anhang 3:

Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Natrium in Sander Schilfsandsteinen

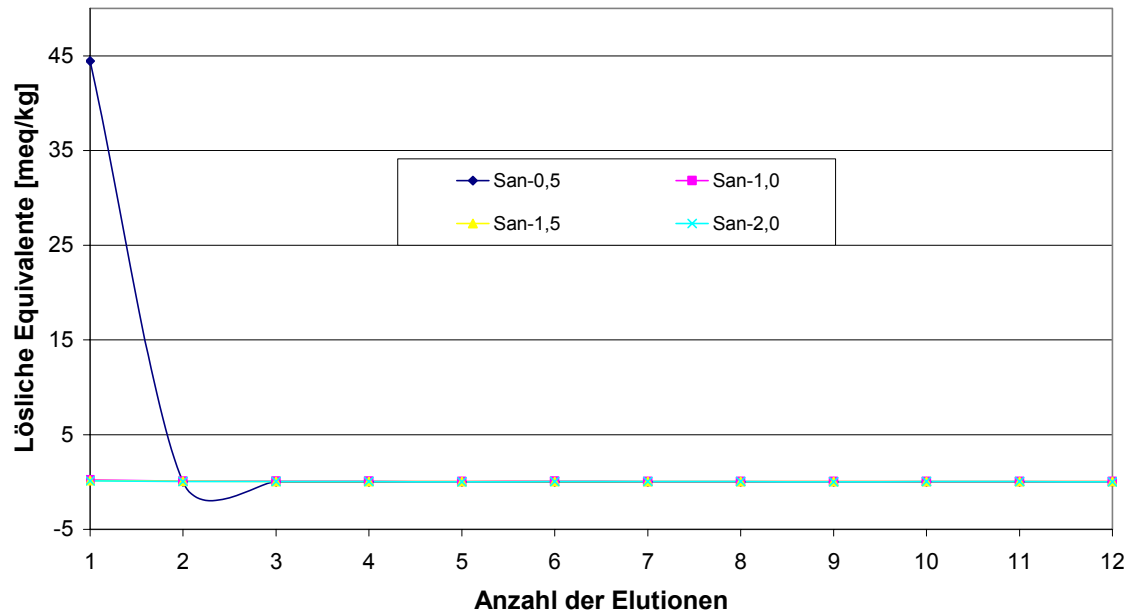


Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Natrium in Obernkirchner Sandsteinen



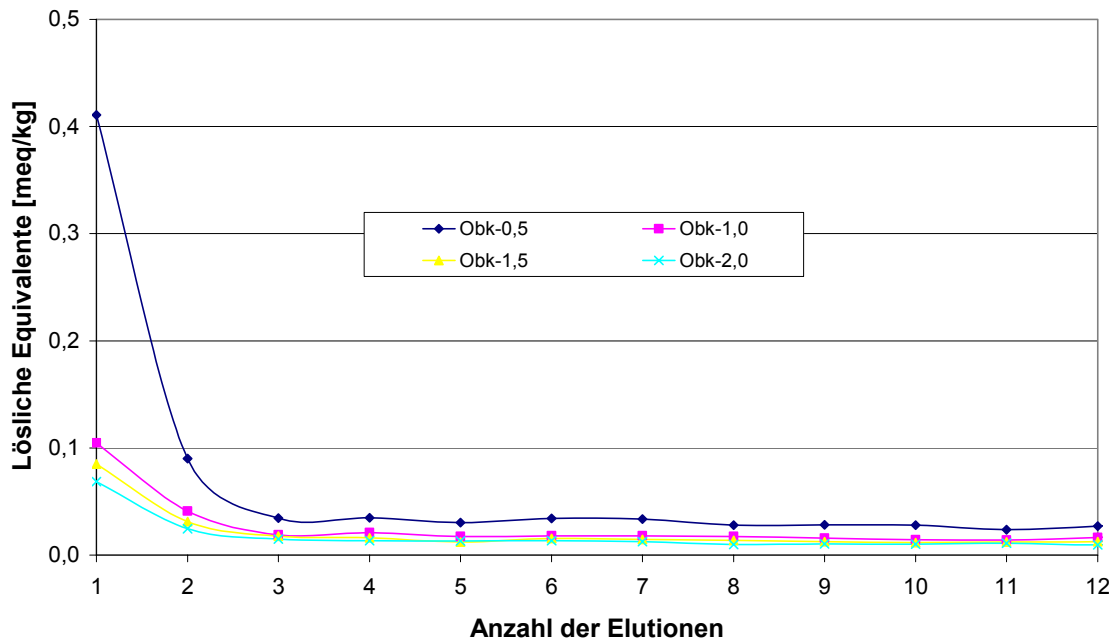
Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Kalium in Sander Schilfsandsteinen

Sander: Wasser gegen Kalium

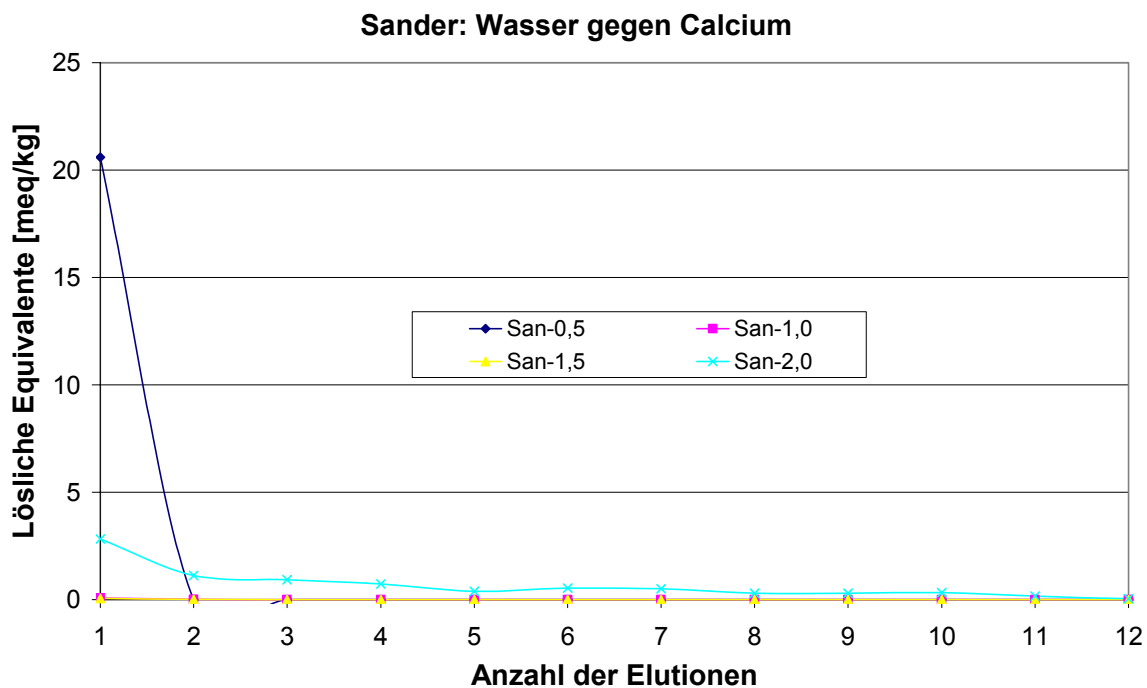


Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Kalium in Obernkirchner Sandsteinen

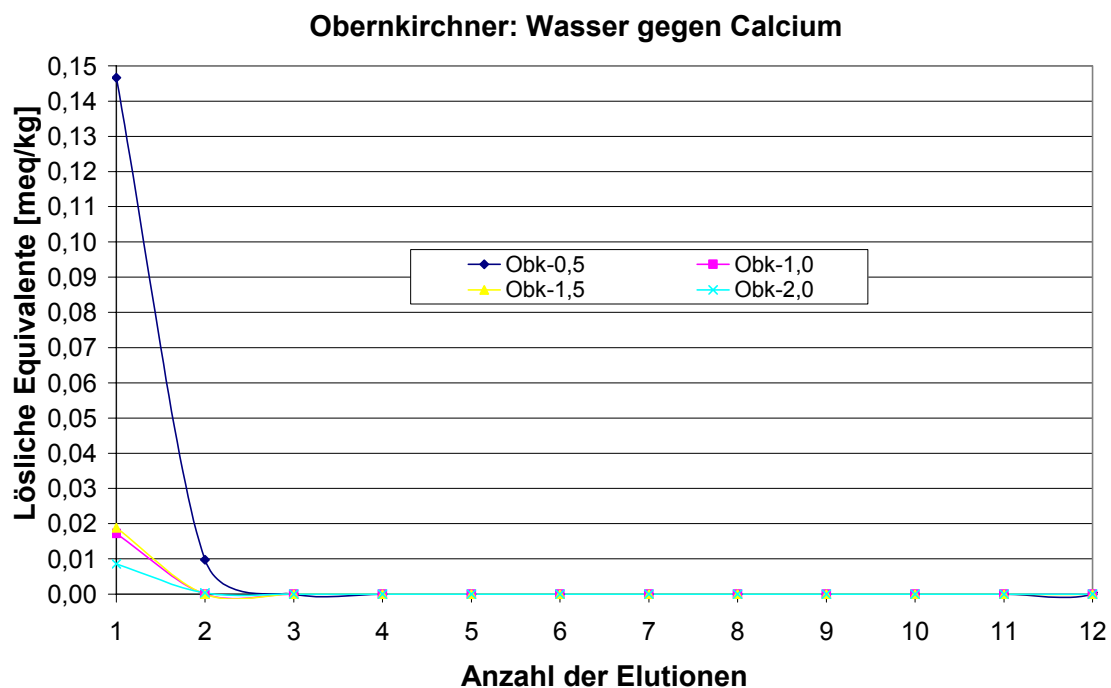
Obernkirchner: Wasser gegen Kalium



Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Calcium in Sander Schilfsandsteinen



Graphische Darstellung der Messwerte von löslichem Calcium in Obernkirchner Sandsteinen



Anhang 4:

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Kalium gegen Natrium im Sander Schilfsandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]
Tag 1	-43,54	0,28	0,201	0,157	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 2	0,46	0,19	0,162	0,108	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 3	0,26	0,07	0,053	0,044	0,004	0,002	0,000	0,001
Tag 4	0,21	0,08	0,056	0,032	0,003	0,007	0,008	0,000
Tag 5	0,17	0,06	0,049	0,045	Messfehler, daher auf Null gesetzt			
Tag 6	0,00	0,03	0,019	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 7	0,00	0,03	0,024	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 8	0,00	0,02	0,022	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 9	0,00	0,02	0,029	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 10	0,00	0,02	0,026	0,022	0,005	0,001	0,000	0,000
Tag 11	0,00	0,01	0,020	0,014	0,007	0,000	0,001	0,000
Tag 12	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 13	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 14	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Magnesium gegen Natrium im Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]
Tag 1	-7,774	0,720	0,482	0,350	0,000	0,006	0,001	0,007
Tag 2	0,422	0,358	0,282	0,265	0,000	0,003	0,003	0,004
Tag 3	0,180	0,153	0,122	0,099	0,000	0,000	0,001	0,001
Tag 4	0,112	0,153	0,135	0,106	0,000	0,000	0,001	0,001
Tag 5	0,065	0,110	0,104	0,091	0,000	0,000	0,001	0,001
Tag 6	0,038	0,077	0,075	0,073	0,000	0,000	0,000	0,001
Tag 7	0,015	0,064	0,065	0,066	0,000	0,000	0,000	0,001
Tag 8	0,019	0,048	0,055	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 9	0,014	0,030	0,050	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 10	0,010	0,027	0,039	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 11	0,006	0,046	0,030	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 12	0,000	0,016	0,024	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 13	0,000	0,000	0,008	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 14	0,000	0,000	0,005	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Calcium gegen Natrium im Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]
Tag 1	-17,707	1,474	1,011	0,000	0,000	0,058	0,021	0,030
Tag 2	1,035	0,721	0,547	0,000	-0,007	0,020	0,023	0,015
Tag 3	0,592	0,391	0,305	0,000	0,000	0,002	0,007	0,006
Tag 4	0,241	0,360	0,309	0,000	0,000	0,002	0,006	0,004
Tag 5	0,106	0,268	0,251	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002
Tag 6	0,083	0,205	0,180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Tag 7	0,068	0,139	0,138	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001
Tag 8	0,056	0,106	0,119	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 9	0,044	0,093	0,105	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 10	0,034	0,080	0,091	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 11	0,033	0,079	0,085	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 12	0,019	0,032	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 13	0,011	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 14	0,017	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Anhang 5:

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Natrium gegen Strontium in Sander Schlifsandstein

und Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5 [meq/kg]	San-1,0 [meq/kg]	San-1,5 [meq/kg]	San-2,0 [meq/kg]	Obk-0,5 [meq/kg]	Obk-1,0 [meq/kg]	Obk-1,5 [meq/kg]	Obk-2,0 [meq/kg]
Tag 1	-5,46	2,57	1,365	0,876	1,174	0,753	0,517	0,653
Tag 2	3,56	1,75	1,410	0,891	2,413	1,163	0,798	0,554
Tag 3	3,27	1,32	1,096	0,815	1,727	0,784	0,500	0,371
Tag 4	2,81	1,10	0,856	0,608	2,065	1,013	0,752	0,533
Tag 5	2,85	1,29	0,824	0,598	2,516	1,286	0,824	0,591
Tag 6	2,80	1,16	0,924	0,605	2,388	1,015	0,682	0,459
Tag 7	2,17	0,91	0,640	0,465	1,471	0,751	0,708	0,569
Tag 8	2,25	0,93	0,639	0,454	1,540	0,748	0,523	0,338
Tag 9	2,27	0,94	0,704	0,472	1,292	0,770	0,507	0,342
Tag 10	2,31	0,98	0,710	0,475	1,538	0,771	0,501	0,337
Tag 11	3,01	1,25	0,916	0,606	2,767	1,130	0,871	0,642
Tag 12	3,07	1,37	0,959	0,642	2,797	1,406	0,888	0,628
Tag 13	3,66	1,65	1,157	0,772	3,505	1,726	1,053	0,737
Tag 14	3,85	1,73	1,155	0,819	3,609	1,805	1,091	0,773

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Kalium gegen Strontium in Sander Schlifsandstein und Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5 [meq/kg]	San-1,0 [meq/kg]	San-1,5 [meq/kg]	San-2,0 [meq/kg]	Obk-0,5 [meq/kg]	Obk-1,0 [meq/kg]	Obk-1,5 [meq/kg]	Obk-2,0 [meq/kg]
Tag 1	-41,87	1,11	0,658	0,430	0,041	0,139	0,074	0,046
Tag 2	1,17	0,48	0,342	0,224	0,063	0,039	0,032	0,022
Tag 3	0,89	0,40	0,319	0,219	0,127	0,070	0,052	0,229
Tag 4	0,68	0,26	0,231	0,159	0,100	0,054	0,039	0,029
Tag 5	0,40	0,17	0,141	0,100	0,095	0,048	0,033	0,021
Tag 6	0,39	0,21	0,167	0,111	0,102	0,053	0,033	0,024
Tag 7	0,29	0,15	0,140	0,098	0,071	0,037	0,025	0,018
Tag 8	0,21	0,10	0,098	0,064	0,105	0,036	0,022	0,017
Tag 9	0,20	0,08	0,089	0,066	0,080	0,043	0,020	0,014
Tag 10	0,19	0,10	0,101	0,072	0,075	0,035	0,021	0,014
Tag 11	0,19	0,08	0,082	0,053	0,107	0,053	0,026	0,018
Tag 12	0,19	0,09	0,089	0,068	0,107	0,054	0,031	0,023
Tag 13	0,21	0,07	0,071	0,052	0,204	0,067	0,038	0,025
Tag 14	0,22	0,10	0,098	0,072	0,151	0,073	0,040	0,025

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Magnesium gegen Strontium in Sander Schlifsandstein und Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]
Tag 1	-3,117	2,922	1,704	1,088	0,011	0,026	0,004	-0,001
Tag 2	1,502	0,944	0,711	0,485	0,022	0,017	0,005	0,000
Tag 3	0,633	0,804	0,692	0,486	0,006	0,012	0,006	0,000
Tag 4	0,207	0,476	0,429	0,307	0,006	0,006	0,004	0,000
Tag 5	0,073	0,179	0,226	0,165	0,007	0,003	0,002	0,000
Tag 6	0,074	0,231	0,280	0,218	0,004	0,004	0,002	0,000
Tag 7	0,046	0,172	0,228	0,197	0,003	0,002	0,001	0,000
Tag 8	0,025	0,106	0,137	0,115	0,001	0,001	0,000	0,000
Tag 9	0,026	0,073	0,117	0,117	0,000	0,001	0,001	0,000
Tag 10	0,028	0,070	0,139	0,134	0,001	0,001	0,000	0,000
Tag 11	0,028	0,036	0,074	0,081	0,001	0,001	0,001	0,000
Tag 12	0,015	0,032	0,079	0,095	0,004	0,002	0,001	0,000
Tag 13	0,000	0,000	0,038	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000
Tag 14	0,000	0,014	0,088	0,100	0,000	0,000	0,000	0,000

Bestimmung der Kationaustauschkapazitäten von Calcium gegen Strontium in Sander Schlifsandstein und Obernkirchner Sandstein:

	San-0,5	San-1,0	San-1,5	San-2,0	Obk-0,5	Obk-1,0	Obk-1,5	Obk-2,0
	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]	[meq/kg]
Tag 1	-7,46	6,62	3,953	0,000	0,148	0,112	0,017	0,033
Tag 2	3,10	1,74	1,550	0,000	0,135	0,086	0,062	0,042
Tag 3	1,42	1,54	1,250	0,000	0,109	0,065	0,054	0,039
Tag 4	0,48	1,10	0,982	0,000	0,209	0,107	0,072	0,054
Tag 5	0,31	0,55	0,550	0,000	0,230	0,116	0,075	0,055
Tag 6	0,32	0,62	0,687	0,000	0,236	0,118	0,077	0,057
Tag 7	0,21	0,48	0,624	0,000	0,190	0,096	0,061	0,045
Tag 8	0,14	0,27	0,372	0,000	0,182	0,090	0,056	0,041
Tag 9	0,10	0,23	0,273	0,000	0,177	0,089	0,056	0,041
Tag 10	0,19	0,22	0,357	0,000	0,181	0,089	0,057	0,043
Tag 11	0,07	0,16	0,181	0,000	0,243	0,122	0,076	0,054
Tag 12	0,04	0,06	0,031	0,000	0,240	0,121	0,075	0,054
Tag 13	0,02	0,00	0,017	0,000	0,281	0,146	0,090	0,065
Tag 14	0,04	0,03	0,007	0,000	0,287	0,147	0,092	0,065

Anhang 6:

AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationenaustauschprozesse von Sander Schilfsand-
steinpulver ausgetauscht gegen Strontiumionen (erstes Experiment)

Natrium				
Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	Mittel CEC [meq/kg]
1.	71,77	76,12	0,00	74
2.	71,77	73,95	5,00	73
3.	67,42	71,77	15,00	70
4.	71,77	73,95	75,00	73
5.	71,77	71,77	120,00	72
6.	71,77	71,77	180,00	72
7.	67,42	73,95	240,00	71
8.	71,77	73,95	360,00	73

Kalium				
Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	Mittel CEC [meq/kg]
1.	8,96	9,35	0,00	9
2.	9,99	9,35	5,00	10
3.	9,48	9,22	15,00	9
4.	10,24	10,12	75,00	10
5.	7,43	7,17	120,00	7
6.	9,86	9,60	180,00	10
7.	9,86	9,48	240,00	10
8.	10,24	9,86	360,00	10

Magnesium				
Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	Mittel CEC [meq/kg]
1.	20,57	21,14	0,00	21
2.	20,98	21,22	5,00	21
3.	21,55	22,29	15,00	22
4.	22,79	22,13	75,00	22
5.	22,54	23,03	120,00	23
6.	23,03	24,35	180,00	24
7.	24,10	23,77	240,00	24
8.	24,84	24,51	360,00	25

Eisen			
Probe	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	Mittel CEC [meq/kg]
1.	1,61	0,00	3223
2.	2,95	5,00	5909
3.	1,88	15,00	3760
4.	2,69	75,00	5372
5.	4,03	120,00	8058
6.	2,95	180,00	5909
7.	2,15	240,00	4297
8.	4,03	360,00	8058

Calcium				
Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	Mittel CEC [meq/kg]
1.	37,92	40,42	0,00	39
2.	42,42	43,66	5,00	43
3.	41,17	43,41	15,00	42
4.	44,41	45,16	75,00	45
5.	44,91	44,16	120,00	45
6.	47,41	45,91	180,00	47
7.	48,15	46,91	240,00	48
8.	46,91	49,65	360,00	48

AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationenaustauschprozesse von Sander Schilfsandsteinpulver ausgetauscht gegen Strontiumionen (zweites Experiment)

Natrium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R33	59,31	54,75	55,0	5,0	56,35
R34	17,3	18,38	--	15,0	17,86
R35	17,7	17,95	--	30,0	17,82
R36	17,4	18,16	--	60,0	17,77
R37	18,3	18,15	--	120,0	18,22
R38	17,8	18,49	--	240,0	18,16

Kalium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R33	5,21	5,22	5,0	5,22
R34	5,18	5,06	15,0	5,12
R35	5,09	5,23	30,0	5,16
R36	5,12	5,31	60,0	5,21
R37	5,31	5,29	120,0	5,30
R38	5,24	5,62	240,0	5,43

Magnesium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R33	21,2	21,3	5,0	20,4
R34	21,1	20,3	15,0	19,8
R35	21,5	20,3	30,0	20,0
R36	21,2	20,5	60,0	19,9
R37	21,1	21,7	120,0	20,5
R38	20,8	20,9	240,0	20,0

Calcium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R33	35,39	36,39	5,0	35,89
R34	35,89	35,89	15,0	35,89
R35	34,40	34,90	30,0	34,65
R36	36,38	36,63	60,0	36,51
R37	36,46	35,46	120,0	35,96
R38	37,18	37,18	240,0	37,18

Eisen

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R33	2,95	3,49	5,0	3,22
R34	1,88	2,41	15,0	2,15
R35	1,88	3,49	30,0	2,68
R36	1,88	1,61	60,0	1,74
R37	4,84	2,42	120,0	3,63
R38	0,81	2,15	240,0	1,48

AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationenaustauschprozesse von Sander Schilfsandsteinpulver ausgetauscht gegen Zink(II)ionen

Natrium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R40	15,88	16,61	5,0	16,25
R41	16,20	14,97	15,0	15,59
R42	16,19	16,19	30,0	16,19
R43	16,68	18,11	60,0	17,39
R44	16,86	17,20	120,0	17,03
R45	16,26	16,99	240,0	16,63

Kalium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R40	4,50	4,68	5,0	4,59
R41	4,78	4,65	15,0	4,72
R42	4,93	4,83	30,0	4,88
R43	5,14	5,27	60,0	5,21
R44	5,58	5,51	120,0	5,54
R45	5,41	5,60	240,0	5,51

Magnesium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R40	20,8	20,3	5,0	19,6
R41	20,4	20,3	15,0	19,4
R42	20,4	20,6	30,0	19,6
R43	21,5	20,3	60,0	20,0
R44	21,4	20,6	120,0	20,1
R45	21,7	21,1	240,0	20,5

Calcium

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R40	38,69	37,96	5,0	38,33
R41	38,19	38,44	15,0	38,32
R42	51,88	46,69	30,0	49,28
R43	52,53	46,51	60,0	49,52
R44	44,95	40,34	120,0	42,64
R45	54,42	48,98	240,0	51,70

Eisen

Probe	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	Zeit t [min]	CEC [meq/kg]
R40	n.b.	1,85	5,0	1,85
R41	2,62	0,79	15,0	1,70
R42	2,39	2,66	30,0	2,53
R43	4,41	2,08	60,0	3,24
R44	3,66	2,62	120,0	3,14
R45	1,86	3,20	240,0	2,53

Anhang 7:

AAS-Messwerte der Rücktauschprozesse an Sander Schilfsandsteinpulver:

AAS-Messwerte zur Bestimmung der Kationenrücktauschprozesse von Strontiumionen mit Na_2EDTA und MgSO_4 als Tauschpartner

Strontium mit Na_2EDTA

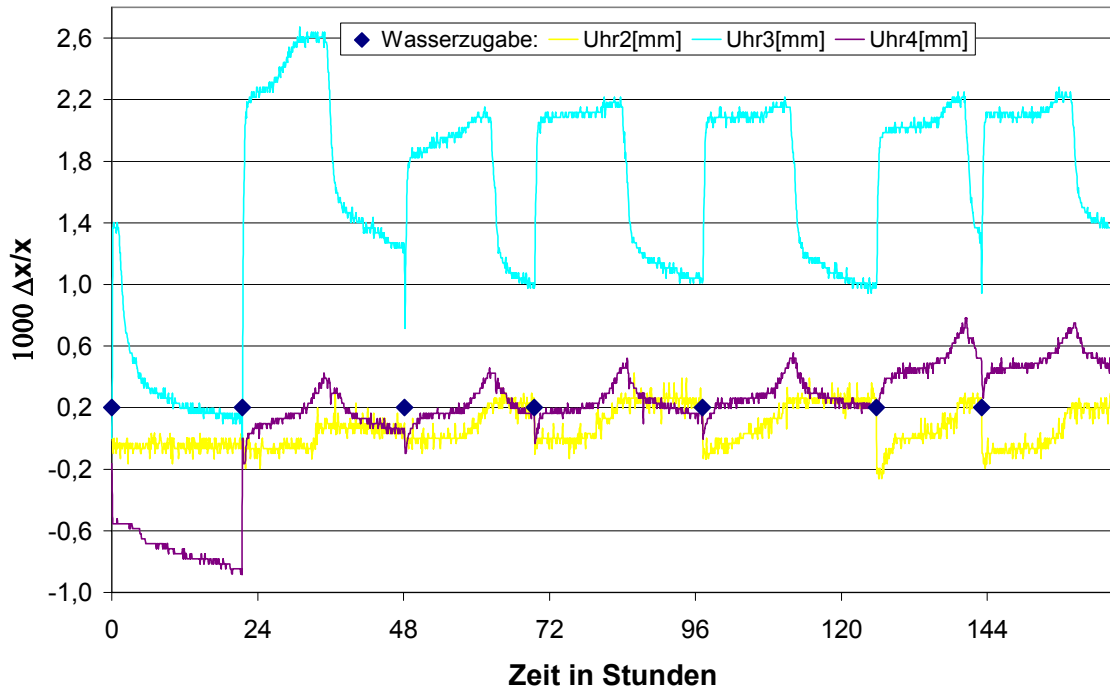
Probe	Zeit t [min]	Mittel 1:20	Mittel unverd.	unverd. Mittel – BW(5,53)
		CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg]
R8	30,00	2,88	57,67	52,14
R9	60,00	2,89	57,76	52,23
R10	120,00	2,84	56,89	51,36
R11	180,00	2,95	59,09	53,56
R12	240,00	2,96	59,12	53,59
R13	360,00	3,06	61,24	55,71

Strontium mit MgSO_4

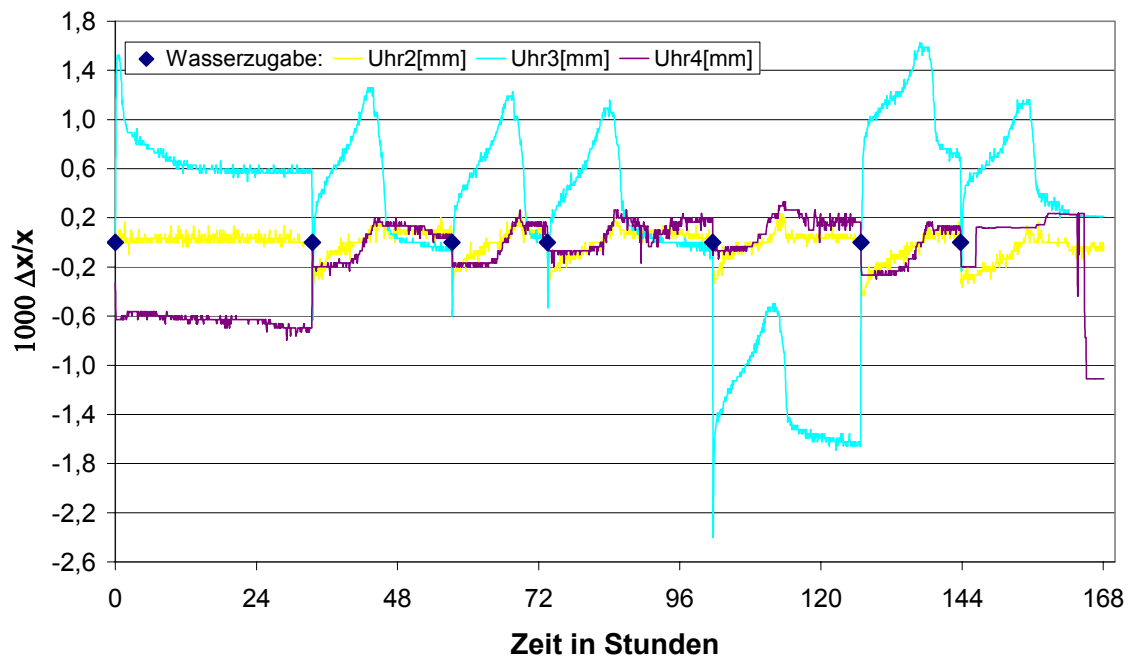
Probe	Zeit t [min]	Mittel 1:5	Mittel unverd	unverd. Mittel – BW(5,53)
		CEC [meq/kg]	CEC [meq/kg].	CEC [meq/kg]
R1	30,00	5,06	25,28	19,75
R2	60,00	4,98	24,91	19,38
R3	120,00	4,82	24,08	18,55
R4	180,00	4,35	21,75	16,22
R5	240,00	4,37	21,84	16,31
R6	360,00	4,65	23,26	17,73

Anhang 8:

Graphische Darstellung der hygri-schen Dehnung von Sander Schilfsandstein bei 15 °C

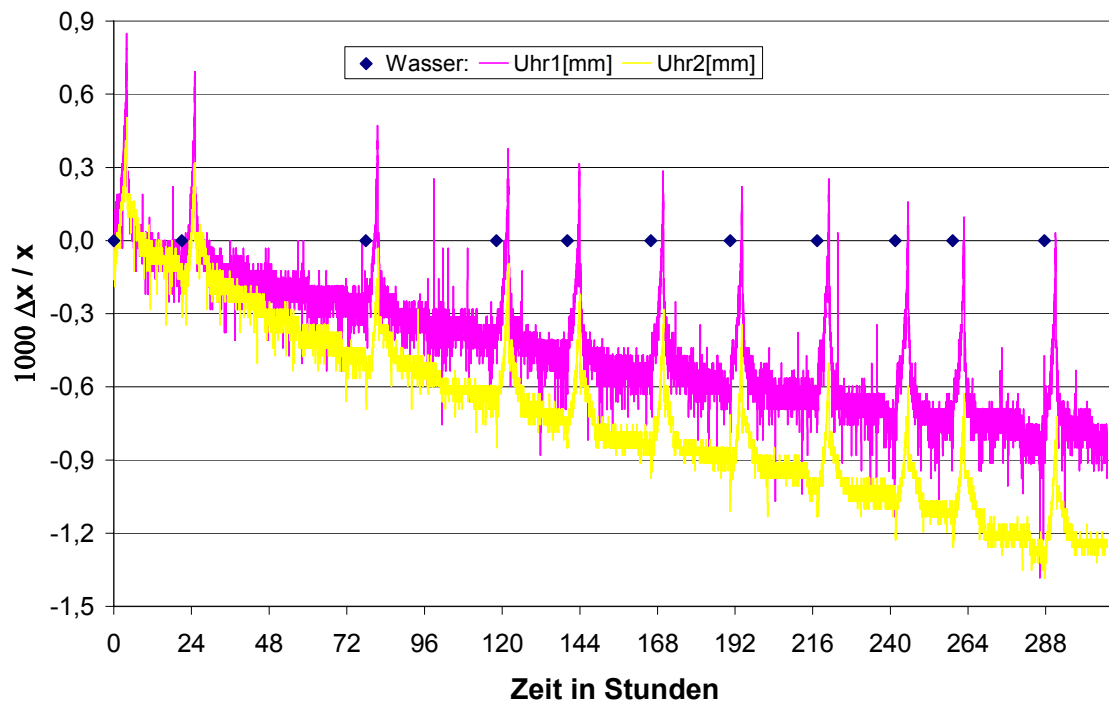


Graphische Darstellung der hygri-schen Dehnung von Obernkirchner Sandstein bei 15°C



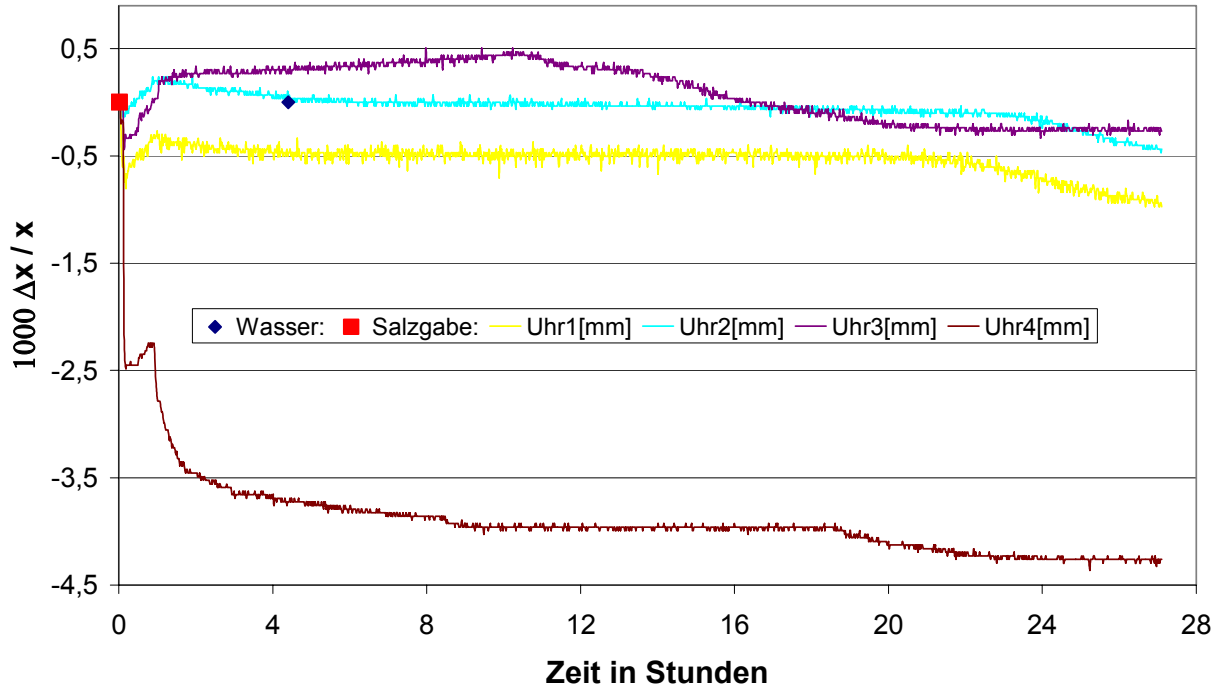
Anhang 9:

Graphische Darstellung der Dehnung durch Natriumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 55 °C

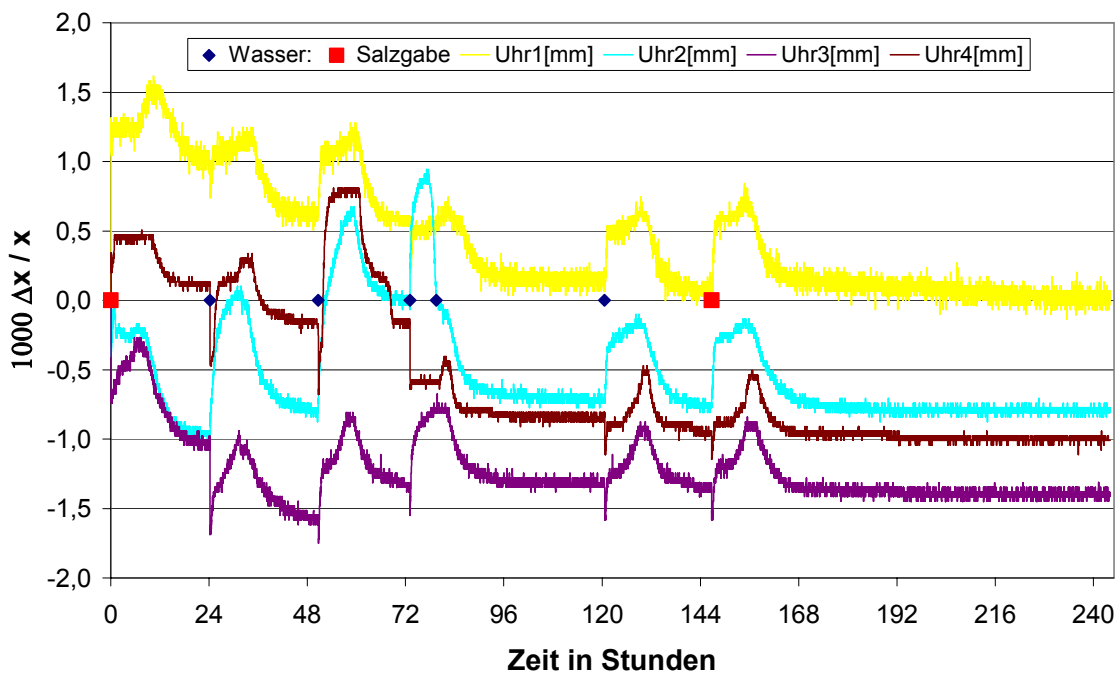


Anhang 10:

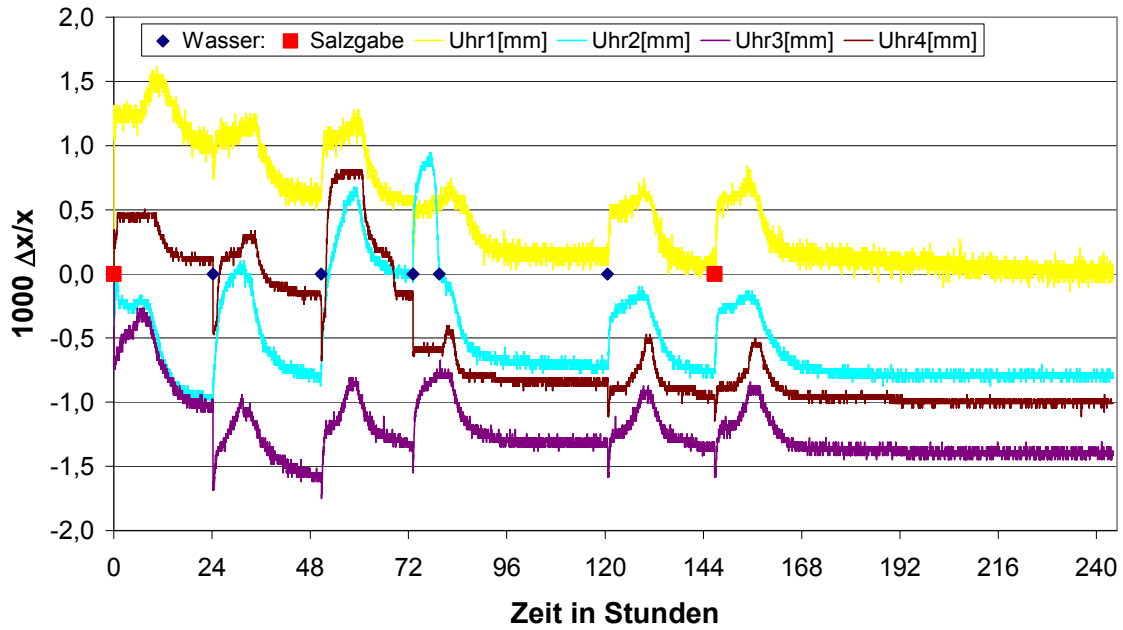
Graphische Darstellung der Dehnung durch Calciumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 15 °C



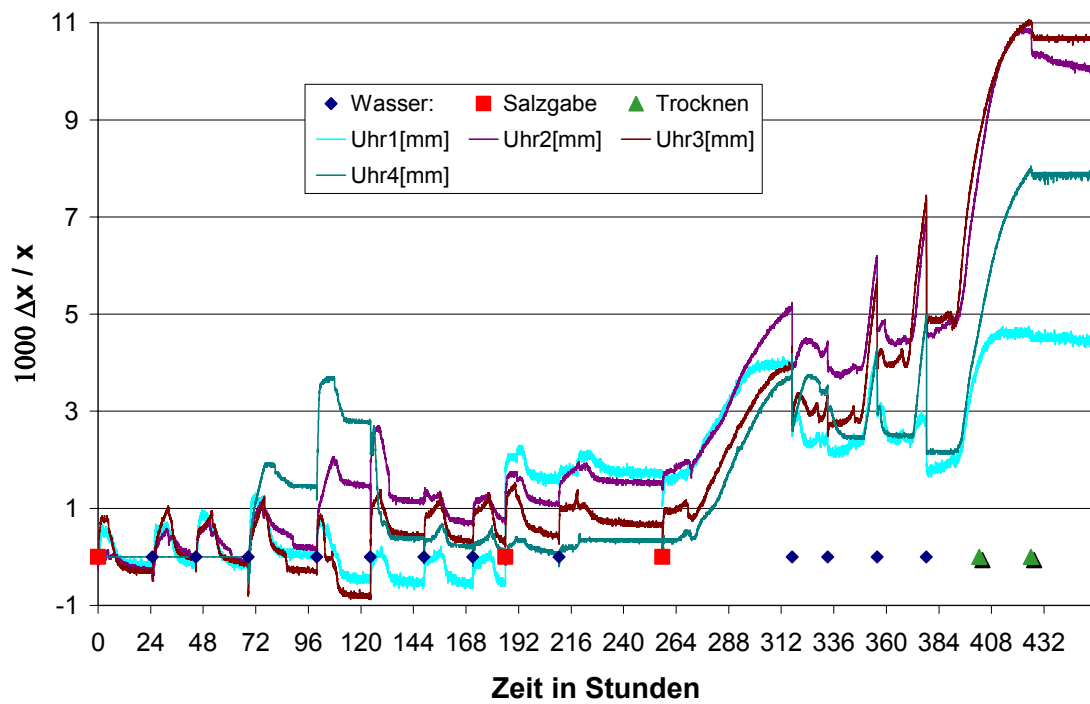
Graphische Darstellung der Dehnung durch Calciumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 15 °C (Experiment 2)



Graphische Darstellung der Dehnung durch Calciumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 15 °C (Experiment 3)



Graphische Darstellung der Dehnung durch Calciumsulfatbelastung von Ebenheider Sandstein bei 15 °C (Experiment 4)



Anhang 11:

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Calciumsulfat (1. Experiment) bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	Temperatur
Zugabe:		10 ml	10 ml	10 ml	10 ml		
Konz:		0,1 mol/kg	0,1 mol/kg	0,5 mol/kg	0,5 mol/kg		
Erster Wert		-0,001	-0,001	0,000	-0,001	W.-zugabe	16,5°C
Letzter Wert		0,012	0,013	0,000	-0,017		10 ml
Erster Wert		0,012	0,013	0,000	-0,017	W.-zugabe	
Letzter Wert		0,068	0,009	0,000	-0,007		20 ml
			nicht trocken		nicht trocken		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Calciumsulfat (2. Experiment) bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	-0,001	W.-zugabe	20/0,1
		Letzter Wert	-0,015	0,003	0,009	-0,111		
Nr.2		Erster Wert	-0,014	0,001	0,009	-0,111	W.-zugabe	
		Letzter Wert	-0,029	-0,013	-0,008	-0,127		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Calciumsulfat (3. Experiment) bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1		Erster Wert	-0,001	0,001	0,000	0,000	W.-zugabe	15 ml/0,1Ca
		Letzter Wert	0,030	-0,028	-0,031	0,003		
Nr.2		Erster Wert	0,030	-0,029	-0,031	0,003	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,018	-0,023	-0,047	-0,005		
Nr.3		Erster Wert	0,018	-0,023	-0,047	-0,005	W.-zugabe	15 ml
	Stromausfall	Letzter Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler		
Nr.4	Neustart + Umrechnung	Erster Wert	0,019	-0,021	-0,046	-0,006	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,017	-0,001	-0,040	-0,005		
Nr.5		Erster Wert	0,017	-0,002	-0,039	-0,005	W.-zugabe	15 ml oben auf Stein
		Letzter Wert	0,017	0,002	-0,023	-0,017		
Nr.6		Erster Wert	0,017	0,001	-0,024	-0,017	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,004	-0,021	-0,039	-0,025		
Nr.7		Erster Wert	0,004	-0,020	-0,039	-0,024	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,002	-0,023	-0,040	-0,028		
Nr.8		Erster Wert	0,000	-0,022	-0,040	-0,028	W.-zugabe	10 ml+5ml 0,1Ca
		Letzter Wert	0,001	-0,023	-0,042	-0,030		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Calciumsulfat (4. Experiment) bei 15°C mit den
Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger	
Nr.1		Erster Wert	-0,001	-0,001	0,000	0,000	W.- zugabe	10 ml/0,1	10 ml M- Blau1/4
		Letzter Wert	-0,007	-0,009	-0,010	0,000			
Nr.2		Erster Wert	-0,005	-0,009	-0,009	0,000	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,004	0,001	-0,001	0,000			
Nr.3		Erster Wert	-0,007	0,001	-0,001	0,000	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,003	-0,004	0,000			
Nr.4	U4 Blockade gelöst	Erster Wert	-0,005	-0,003	-0,004	0,000	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	0,002	0,005	-0,008	0,043			
Nr.5		Erster Wert	0,001	0,006	-0,009	0,043	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,015	0,043	-0,024	0,083			
Nr.6	Wasser von Oben	Erster Wert	-0,013	0,044	-0,023	0,083	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,016	0,034	0,011	0,011			
Nr.7		Erster Wert	-0,016	0,034	0,012	0,011	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,016	0,021	0,009	0,007			
Nr.8		Erster Wert	-0,017	0,021	0,007	0,007	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	-0,016	0,023	0,009	0,003			
Nr.9		Erster Wert	-0,016	0,023	0,009	0,003	W.- zugabe	10 / 0,1	10 ml
		Letzter Wert	0,047	0,032	0,013	0,003			
Nr.10	Wasser von Oben	Erster Wert	0,045	0,032	0,012	0,003	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	0,051	0,045	0,019	0,010			
Nr.11		Erster Wert	0,051	0,045	0,020	0,011	W.- zugabe	15 / 0,5	10 ml
		Letzter Wert	0,116	0,152	0,116	0,110			
Nr.12		Erster Wert	0,117	0,152	0,116	0,110	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	0,074	0,131	0,098	0,104			
Nr.13		Erster Wert	0,077	0,131	0,099	0,104	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	0,124	0,184	0,169	0,126			
Nr.14		Erster Wert	0,126	0,184	0,170	0,127	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert	0,084	0,207	0,220	0,147			
Nr.15	Wasser von Oben	Erster Wert	0,084	0,207	0,219	0,148	W.- zugabe	15 ml	10 ml
		Letzter Wert							

Anhang 12: Dehnungsmessungen beim Obernkirchner Sandstein

Messergebnisse der hygri-schen Dehnungsmessungen bei 5°C mit den Dehnungsmessuhren beim Obernkirchner Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	F. Ersis:
Blw105-1		Erster Wert	0,000	0,001	0,001	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	0,000	0,000	0,000	Temperatur: 5°C
Blw105-2		Erster Wert	-0,002	0,000	0,000	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	-0,003	0,001	0,000	Temperatur: 5°C
Blw105-3		Erster Wert	-0,004	0,002	0,000	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	0,000	0,002	0,000	Temperatur: 5°C
Blw105-4		Erster Wert	0,000	0,002	0,000	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	-0,001	0,000	-0,001	Temperatur: 5°C
Blw105-5		Erster Wert	-0,001	-0,001	0,000	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	-0,010	-0,002	0,000	Temperatur: 5°C
Blw105-6		Erster Wert	-0,01	0,00	0,00	W.-zugabe 10 mL
		Letzter Wert	-0,01	0,00	0,00	Temperatur: 5°C

Messergebnisse der hygri-schen Dehnungsmessungen bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Obernkirchner Sandstein

Mess-Nr:			Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Obkbw001		Erster Wert	-0,003	0,000	0,001	-0,010	W.-zugabe	0 ml
		Letzter Wert	Fehler	0,000	0,017	-0,021		
Obkbw002	Neustart	Erster Wert	-0,005	0,000	0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,006	0,003	-0,002	0,001		
Obkbw003		Erster Wert	0,000	0,000	-0,003	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,005	0,001	0,000	0,004		
Obkbw004		Erster Wert	-0,003	0,002	0,000	0,004	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	0,001	-0,002	Fehler		
Obkbw005	Neustart	Erster Wert	0,009	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	0,001	Fehler	Fehler		
Obkbw006	Neustart	Erster Wert	-0,023	-0,006	0,003	-0,004	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,017	0,003	0,021	0,003		
Obkbw007		Erster Wert	-0,010	0,002	0,021	0,003	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	-0,001	Fehler	Fehler		

Messergebnisse der hygri-schen Dehnungsmessungen bei 45°C mit den Dehnungsmessuhren
beim Obernkirchner Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	F. Ersis:	F. Logger
Blw105-1		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,004	0,000	0,000	Temperatur:	45°C
Blw105-2		Erster Wert	0,007	-0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,005	-0,002	0,000	Temperatur:	45°C
Blw105-3		Erster Wert	0,005	-0,002	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,002	0,000	0,001	Temperatur:	45°C
Blw105-4		Erster Wert	-0,005	-0,005	0,002	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	-0,003	0,001	Temperatur:	45°C
Blw105-5		Erster Wert	-0,001	-0,004	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	-0,003	0,001	Temperatur:	45°C
Blw105-6		Erster Wert	-0,001	-0,004	0,002	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,003	-0,005	0,001	Temperatur:	45°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 15°C mit den

Dehnungsmessuhren beim Obernkirchner Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
OBK101		Erster Wert	0,000	0,000	-0,001	-0,001	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,015	-0,007	-0,006		
OBK102		Erster Wert	-0,007	-0,015	-0,008	-0,006	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,010	-0,020	-0,007		Siehe OBK102	
OBK103		Erster Wert	-0,009	-0,018	-0,008	-0,016	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,012	-0,020	-0,004	-0,016		
OBK104		Erster Wert	-0,013	-0,026	-0,004	-0,021	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	-0,013	-0,018	-0,003	-0,008		
OBK105	Neustart	Erster Wert	-0,002	-0,002	0,000	-0,001	W.-zugabe	10 ml Na2SO4 Lsg: 0,8 mol/kg
		Letzter Wert	0,000	0,000	0,008	0,006		
OBK106	Vent. aus	Erster Wert	0,000	0,000	0,007	0,006	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,011	0,013	0,015	0,023		
OBK107		Erster Wert	-0,002	-0,004	0,002	0,006	W.-zugabe	keins
		Letzter Wert	-0,002	-0,007	0,000	0,003		
OBK108		Erster Wert	0,003	-0,002	0,000	0,003	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,001	-0,007	-0,003	0,003		
OBK109		Erster Wert	0,002	-0,003	-0,004	0,003	W.-zugabe	keins
		Letzter Wert	-0,002	-0,010	0,002	0,002		
OBK110	Vent. an	Erster Wert	-0,003	-0,009	0,003	0,001	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	-0,001	-0,006	-0,004	0,013		
OBK111		Erster Wert	0,000	-0,006	-0,005	0,013	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,005	-0,001	-0,004	0,012		
OBK112		Erster Wert	0,006	0,000	-0,005	0,011	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	-0,001	0,001	-0,005	0,008		
OBK113	48h trocken	Erster Wert	-0,001	0,001	-0,005	0,008	W.-zugabe	keins
		Letzter Wert	-0,004	-0,004	0,007	0,005		
OBK114		Erster Wert	-0,004	-0,005	0,007	0,004	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	-0,007	-0,007	0,007	0,004		
OBK115	U3 verändert	Erster Wert	-0,006	-0,007	0,007	0,005	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert						
OBK116		Erster Wert	-0,005	-0,009	0,005	0,004	W.-zugabe	keine
		Letzter Wert	-0,003	-0,010	0,004	0,007		
OBK117		Erster Wert	-0,003	-0,014	0,001	0,001	W.-zugabe	10 ml Na2SO4 Lsg: 0,25 mol/kg
		Letzter Wert	-0,005	-0,007	0,007	0,010		
OBK118		Erster Wert	-0,005	-0,006	0,007	0,011	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert						
			Totalausfall aller Uhren		Totalausfall aller Uhren			
OBK119		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,005	0,01	-0,002		Ausfall	
OBK120	Neustart	Erster Wert	0,000	0,001	0,000	0,001	W.-zugabe	Keins
		Letzter Wert	0,000	-0,005	0,000		Fehler	
OBK121		Erster Wert	-0,001	0,000	0,000	-0,009	W.-zugabe	10ml/0,25
		Letzter Wert	0,000	0,000	0,000		Fehler	
OBK122	Neustart	Erster Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,005	0,008	0,002	0,007		
OBK123		Erster Wert	0,004	0,008	0,001	0,007	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,006	0,006	0,001	0,006		
OBK124		Erster Wert	0,007	0,006	0,001	0,005	W.-zugabe	Keins
		Letzter Wert	0,007	0,007	0,007	0,006		
OBK125		Erster Wert	0,006	0,006	0,005	0,006	W.-zugabe	10ml/0,25
		Letzter Wert	0,005	0,011	0,004		Fehler	

Anhang 13: Dehnungsmessungen beim Ebenheider Sandstein

Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 5°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	F. Ersis:	F. Logger
Blw205-1		Erster Wert	0,000	-0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,002	0,001	Temperatur:	5°C
Blw205-2		Erster Wert	-0,007	-0,001	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	0,003	0,000	Temperatur:	5°C
Blw205-3		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,011	-0,018	0,000	Temperatur:	5°C
Blw205-4		Erster Wert	0,009	-0,018	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,003	-0,016	0,000	Temperatur:	5°C
Blw205-5		Erster Wert	0,006	-0,015	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,014	-0,021	0,000	Temperatur:	5°C
Blw205-6		Erster Wert	-0,014	-0,021	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,015	-0,019	0,000	Temperatur:	5°C

Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Ebhbw001		Erster Wert	-0,009	0,000	0,000	-0,005	W.-zugabe	0 ml
		Letzter Wert	Fehler	-0,002	0,004	-0,027		
Ebhbw002	Neustart	Erster Wert	0,004	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,033	0,002	0,038	0,002		
Ebhbw003		Erster Wert	-0,008	0,003	0,037	0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,005	0,008	0,031	0,005		
Ebhbw004		Erster Wert	0,005	0,007	0,030	0,005	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,004	0,007	0,031	0,003		
Ebhbw005		Erster Wert	0,004	0,007	0,031	0,005	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,008	0,030	0,007		
Ebhbw006		Erster Wert	0,021	0,007	0,031	0,006	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,008	0,041	Fehler		
Ebhbw007	Neustart U4	Erster Wert	-0,001	0,005	0,029	0,015	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,007	0,006	0,041	Fehler		

Messergebnisse der hygri-schen Dehnungsmessungen bei 27°C mit den Dehnungsmessuhren

beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhSr2701	Wasserdehnung	Erster Wert	0,000	0,001	-0,008	-0,002	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	-0,007	-0,021	-0,021	Temperatur:	
EbhSr2702	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,006	-0,005	-0,021	-0,019	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,007	-0,008	-0,021	-0,023	Temperatur:	
EbhSr2703	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,007	-0,010	-0,022	-0,024	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	-0,002	-0,014	-0,024	Temperatur:	
EbhSr2704	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,005	-0,007	-0,015	-0,026	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,003	-0,004	-0,013	-0,025	Temperatur:	
EbhSr2705	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,003	-0,005	-0,015	-0,026	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,006	-0,022	-0,025	Temperatur:	
EbhSr2706	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,004	-0,005	-0,020	-0,028	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,007	-0,019	-0,028	Temperatur:	
EbhSr2707	Wasserdehnung	Erster Wert	-0,009	-0,006	-0,021	-0,029	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,009	-0,007	-0,017	-0,028	Temperatur:	

Messergebnisse der hygri-schen Dehnungsmessungen bei 45°C mit den Dehnungsmessuhren

beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	F. Ersis:	F. Logger
Blw_21		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,001	-0,002	-0,001	Temperatur:	44,9°C
Blw_22		Erster Wert	0,000	-0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	-0,002	0,000	Temperatur:	44,9°C
Blw_23		Erster Wert	0,000	0,000	-0,001	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,005	0,002	Temperatur:	44,9°C
Blw_24		Erster Wert	0,000	0,005	0,002	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,003	0,003	0,003	Temperatur:	44,9°C
Blw_25		Erster Wert	0,000	-0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,003	0,001	-0,008	Temperatur:	44,9°C
Blw_26		Erster Wert	-0,003	0,001	-0,007	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	0,000	-0,009	Temperatur:	44,9°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 7°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhK001	Neustart da tech. Fehler	Erster Wert	-0,001	-0,001	0,001	-0	W.-zugabe:	15 ml
		Letzter Wert	-0,029	-0,006	0,005	-0,01	Temperatur:	6,8°C
EbhK002		Erster Wert	-0,027	-0,002	0,004	-0,01	W.-zugabe:	15 ml
	Letzter Wert	-0,039	-0,011	-0,021	-0,01	Temperatur:	6,3°C	
EbhK003		Erster Wert	-0,026	-0,009	-0,022	-0,01	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,047	-0,011	-0,034	-0	Temperatur:	6,8°C	
EbhK004		Erster Wert	-0,035	-0,013	-0,034	-0	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,016	-0,012	-0,046	-0	Temperatur:	6,2°C	
EbhK005		Erster Wert	-0,03	-0,007	-0,046	-0	W.-zugabe:	10 ml/0,5
	Letzter Wert	-0,034	-0,005	-0,045	0	Temperatur:	6,8°C	
EbhK006		Erster Wert	-0,036	-0,01	-0,052	0	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,009	0,008	-0,053	0,02	Temperatur:	6,6°C	
EbhK007		Erster Wert	-0,018	0,005	-0,052	0,02	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,119	0,045	-0,004	0,06	Temperatur:	6,7°C	
EbhK008		Erster Wert	-0,118	0,048	-0,004	0,06	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,034	0,086	0,01	0,09	Temperatur:	6,7°C	
EbhK009		Erster Wert	-0,036	0,085	0,011	0,09	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,018	0,112	0,017	0,14	Temperatur:	6,6°C	
EbhK010		Erster Wert	0,016	0,112	0,017	0,14	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,054	0,123	0,035	0,16	Temperatur:	6,9°C	
EbhK011		Erster Wert	0,057	0,123	0,037	0,16	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,082	0,136	0,038	0,15	Temperatur:	6,6°C	
EbhK012		Erster Wert	0,073	0,134	0,038	0,14	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,066	0,041	0,01	0,08	Temperatur:	7,0°C	
EbhK013		Erster Wert	0,061	0,043	0,011	0,08	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,052	0,041	-0,021	0,08	Temperatur:	7,0°C	
EbhK014		Erster Wert	0,058	0,042	-0,021	0,08	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,048	0,039	-0,038	0,08	Temperatur:	6,9°C	
EbhK015		Erster Wert	0,043	0,039	-0,039	0,08	W.-zugabe:	10 ml / 0,5
	Letzter Wert	0,049	0,039	-0,043	0,08	Temperatur:	7,0°C	
EbhK016		Erster Wert	0,043	0,037	-0,051	0,08	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,034	0,05	-0,033	0,09	Temperatur:	6,7°C	
EbhK017		Erster Wert	-0,036	0,052	-0,034	0,09	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,026	0,065	-0,024	0,12	Temperatur:	6,7°C	
EbhK018		Erster Wert	-0,026	0,065	-0,028	0,12	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,062	0,05	-0,073	0,100	Temperatur:	6,6°C	
EbhK019		Erster Wert	-0,065	0,05	-0,073	0,1	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,069	0,062	-0,069	Fehler	Temperatur:	6,6°C	
EbhK020	U4 Neustart	Erster Wert	-0,077	0,059	-0,071	0,01	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,075	0,072	-0,072	0,01	Temperatur:	6,6°C
EbhK021		Erster Wert	-0,075	0,075	-0,072	0,01	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	-0,065	0,087	0,06	0,01	Temperatur:	7,0°C	
EbhK022		Erster Wert	-0,06	0,084	-0,061	0,01	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,041	0,111	-0,049	0,01	Temperatur:	7,0°C	
EbhK023		Erster Wert	0,042	0,107	-0,049	0,01	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,19	0,128	-0,019	0,09	Temperatur:	7,1°C	
EbhK024		Erster Wert	0,192	0,13	-0,019	0,09	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,337	0,148	-0,009	0,16	Temperatur:	6,7°C	
EbhK025		Erster Wert	0,336	0,154	-0,009	0,16	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,463	0,18	0,161	0,17	Temperatur:	7,1°C	

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1		Erster Wert	-0,001	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,017	-0,028	-0,009	-0,012		
Nr.2		Erster Wert	-0,016	-0,028	-0,010	-0,012	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,017	-0,030	-0,010	-0,012		
Nr.3		Erster Wert	-0,017	-0,030	-0,010	-0,012	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,023	-0,034	0,006	0,000		
Nr.4		Erster Wert	-0,023	-0,034	0,005	-0,002	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,019	-0,024	0,002	-0,001		
Nr.5		Erster Wert	-0,020	-0,024	0,000	-0,001	W.-zugabe	10/0,25
		Letzter Wert	-0,004	-0,024	0,007	Fehler		
Nr.6	U2 Stempeltest	Erster Wert	-0,005	-0,024	0,004	-0,006	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,004	0,004	0,006		
Nr.7		Erster Wert	-0,005	-0,039	0,003	-0,006	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,039	0,004	-0,008		
Nr.8		Erster Wert	-0,007	-0,039	0,004	-0,008	W.-zugabe	10/0,8
		Letzter Wert	-0,007	-0,027	0,015	-0,001		
Nr.9		Erster Wert	-0,007	-0,027	0,013	-0,001	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,008	-0,028	0,019	0,003		
Nr.10		Erster Wert	-0,008	-0,024	0,020	0,003	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,026	0,018	Fehler		
Nr.11		Erster Wert	0,005	-0,020	0,024	-0,009	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,006	-0,032	0,020	-0,009		
Nr.12		Erster Wert	-0,006	-0,033	0,015	-0,009	W.-zugabe	10/0,8
		Letzter Wert	-0,007	0,006	0,041	-0,001		
Nr.13		Erster Wert	-0,007	0,007	0,041	-0,001	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	-0,003	0,011	0,065	0,003		
Nr.14		Erster Wert	0,000	0,012	0,067	0,003	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,009	0,027	0,070	0,048		
Nr.15		Erster Wert	0,008	0,027	0,068	0,050	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,020	0,050	0,086	Fehler		
Nr.16	U4 Neustart	Erster Wert	0,019	0,053	0,088	0,008	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,048	0,090	0,106	0,064		
Nr.17		Erster Wert	0,048	0,091	0,106	0,065	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,115	0,100	0,171	0,115		
Nr.18		Erster Wert	0,115	0,103	0,172	0,117	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,239	0,226	0,261	0,161		
Nr.19		Erster Wert	0,238	0,226	0,262	0,161	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,343	0,274	0,315	0,180		
Nr.20		Erster Wert	0,342	0,271	0,315	0,181	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,426	0,288	0,438	0,211		
Nr.21		Erster Wert	0,426	0,288	0,437	0,222	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,493	0,342	0,479	Fehler		
Nr.22	U4 Neustart	Erster Wert	0,493	0,343	0,477	0,014	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,538	0,451	0,637	0,063		
Nr.23		Erster Wert	0,539	0,450	0,639	0,064	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,621	0,514	0,725	0,178		
Nr.24		Erster Wert	0,621	0,514	0,725	0,179	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,706	0,786	0,768	0,224		
Nr.25		Erster Wert	0,621	0,514	0,725	0,179	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,774	1,036	0,809	0,305		

Nr.26	Erster Wert	0,774	1,037	0,809	0,302	W.-zugabe	15 ml
	Letzter Wert	0,809	1,349	0,871	0,355		
Nr.27	Erster Wert	0,811	1,349	0,872	0,355	W.-zugabe	15 ml
	Letzter Wert	0,809	1,668	0,969	Fehler		
Nr.28	Erster Wert	0,808	1,667	0,969	-0,015	W.-zugabe	15 ml
	Letzter Wert	0,793	1,763	1,021	0,006		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 28°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhW101		Erster Wert	-0,001	0,000	0,000	-0,033	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,015	0,006	-0,039	Fehler	Temperatur:	27,1
EbhW102		Erster Wert	-0,026	-0,005	-0,045	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,020	0,010	-0,038	Fehler	Temperatur:	27,4
EbhW103		Erster Wert	-0,022	0,009	-0,038	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,022	0,008	-0,035	Fehler	Temperatur:	26,8
EbhW104		Erster Wert	-0,025	0,008	-0,035	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	-0,024	0,006	-0,034	Fehler	Temperatur:	27,4
EbhW105		Erster Wert	-0,023	0,006	-0,035	Fehler	W.-zugabe:	10/0,8
		Letzter Wert	-0,005	0,021	-0,015	Fehler	Temperatur:	27,3
EbhW106		Erster Wert	-0,005	0,020	-0,017	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,024	0,046	0,004	Fehler	Temperatur:	26,0
EbhW107		Erster Wert	0,021	0,044	0,007	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,060	0,099	0,039	Fehler	Temperatur:	26,0
EbhW108		Erster Wert	0,057	0,099	0,038	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,108	0,171	0,039	Fehler	Temperatur:	26,1
EbhW109		Erster Wert	0,107	0,171	0,037	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,149	0,246	0,057	Fehler	Temperatur:	26,7
EbhW110		Erster Wert	0,149	0,247	0,058	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,173	0,261	0,078	Fehler	Temperatur:	27,6
EbhW111		Erster Wert	0,172	0,261	0,078	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,193	0,276	0,177	Fehler	Temperatur:	27,6
EbhW112		Erster Wert	0,193	0,276	0,176	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,236	0,313	0,212	Fehler	Temperatur:	27,1
EbhW113		Erster Wert	0,234	0,312	0,210	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,286	Fehler	0,266	Fehler	Temperatur:	27,3
EbhW114	U2 Neustart	Erster Wert	0,279	0,015	0,264	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,361	0,017	0,317	Fehler	Temperatur:	26,7
EbhW115		Erster Wert	0,361	0,017	0,316	Fehler	W.-zugabe:	10/0,5
		Letzter Wert	0,360	0,018	0,315	Fehler	Temperatur:	27,6
EbhW116	Datentotal- verlust	Erster Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	Temperatur:	
EbhW117	Datentotal- verlust	Erster Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	Temperatur:	
EbhW118	Neustart	Erster Wert	0,000	-0,002	0,000	-0,019	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,195	0,236	0,163	0,124	Temperatur:	27,6
EbhW119		Erster Wert	0,193	0,236	0,166	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,534	0,442	0,297	Fehler	Temperatur:	27,1
EbhW120		Erster Wert	0,534	0,442	0,297	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,862	0,535	0,509	Fehler	Temperatur:	26,9
EbhW121		Erster Wert	0,855	0,530	0,509	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	1,002	0,615	0,787	Fehler	Temperatur:	27,6
EbhW122		Erster Wert	1,000	0,614	0,721	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	1,181	0,649	0,853	Fehler	Temperatur:	27,4
EbhW123		Erster Wert	1,185	0,649	0,853	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	1,583	0,701	1,065	Fehler	Temperatur:	27,3
EbhW124		Erster Wert	1,583	0,702	1,064	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	1,766	0,769	1,222	Fehler	Temperatur:	27,3
EbhW125		Erster Wert	1,766	0,769	1,222	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	2,044	0,818	1,272	Fehler	Temperatur:	26,2
EbhW126	Werteauf- zeichnung	Erster Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	Temperatur:	
EbhW127	hat nicht funktioniert	Erster Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	Fehler	Fehler	Fehler	Fehler	Temperatur:	

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 29°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhS2701	Erster Wert	0,000	0,000	0,000	-0,002	0,001	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,000	0,001	0,001	-0,007	-0,007	Temperatur:	29,9°C
EbhS2702	Erster Wert	0,000	0,000	0,003	-0,007	-0,007	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,002	0,000	-0,001	-0,008	-0,008	Temperatur:	29,9°C
EbhS2703	Erster Wert	0,001	0,000	0,000	-0,008	-0,008	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,000	0,001	0,000	-0,008	-0,008	Temperatur:	29,6°C
EbhS2704	Erster Wert	0,000	0,001	0,001	-0,008	-0,008	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,004	0,000	0,003	-0,004	-0,004	Temperatur:	29,4°C
EbhS2705	Erster Wert	0,004	0,000	0,004	-0,003	-0,003	W.-zugabe:	15/0,56
	Letzter Wert	0,005	0,097	0,015	0,114	0,114	Temperatur:	29,3°C
EbhS2706	Erster Wert	0,013	0,112	0,017	0,114	0,114	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,152	0,481	0,133	0,221	0,221	Temperatur:	27,4°C
EbhS2707	Erster Wert	0,150	0,481	0,132	0,221	0,221	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,243	0,648	0,082	0,395	0,395	Temperatur:	29,3°C
EbhS2708	Erster Wert	0,243	0,646	0,082	0,396	0,396	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,216	0,893	0,065	0,214	0,214	Temperatur:	29,4°C
EbhS2709	Erster Wert	0,036	0,260	0,040	0,173	0,173	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,030	0,254	0,039	0,170	0,170	Temperatur:	29,4°C
EbhS2710	Erster Wert	0,031	0,254	0,039	0,169	0,169	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,032	0,253	0,036	0,162	0,162	Temperatur:	29,4°C
EbhS2711	Erster Wert	0,029	0,252	0,038	0,162	0,162	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,028	0,252	0,035	0,161	0,161	Temperatur:	29,4°C
EbhS2712	Erster Wert	0,026	0,250	0,031	0,162	0,162	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,026	0,249	0,031	0,157	0,157	Temperatur:	29,4°C
EbhS2713	Erster Wert	0,027	0,249	0,033	0,157	0,157	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,025	0,248	0,032	0,155	0,155	Temperatur:	29,4°C
EbhS2714	Erster Wert	0,024	0,248	0,029	0,155	0,155	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,024	0,247	0,030	0,155	0,155	Temperatur:	29,4°C
EbhS2715	Erster Wert	0,024	0,247	0,028	0,154	0,154	W.-zugabe:	10/0,56
	Letzter Wert	0,049	0,253	0,058	0,162	0,162	Temperatur:	29,4°C
EbhS2716	Erster Wert	0,049	0,252	0,057	0,161	0,161	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,038	0,242	0,035	0,158	0,158	Temperatur:	29,4°C
EbhS2717	Erster Wert	0,038	0,243	0,031	0,157	0,157	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,035	0,237	0,029	0,154	0,154	Temperatur:	29,4°C
EbhS2718	Erster Wert	0,029	0,227	0,022	0,154	0,154	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,035	0,235	0,024	0,151	0,151	Temperatur:	29,4°C
EbhS2719	Erster Wert	0,029	0,227	0,022	0,154	0,154	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,035	0,235	0,024	0,151	0,151	Temperatur:	29,4°C
EbhS2720	Erster Wert	0,033	0,236	0,023	0,153	0,153	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,032	0,234	0,022	0,149	0,149	Temperatur:	29,4°C
EbhS2721	Erster Wert	0,032	0,233	0,024	0,149	0,149	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,029	0,232	0,023	0,149	0,149	Temperatur:	29,4°C
EbhS2722	Erster Wert	0,029	0,232	0,021	0,149	0,149	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert	0,027	0,232	0,022	0,148	0,148	Temperatur:	29,4°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 35°C (1. Experiment) mit den
Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1		Erster Wert	0,000	-0,002	0,000	0,000	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,006	-0,001	-0,002	0,000	Temperatur:	34,9°C
Nr.2		Erster Wert	0,006	-0,002	0,000	-0,001	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,002	0,002	-0,003	0,001	Temperatur:	34,9°C
Nr.3		Erster Wert	0,003	0,002	-0,003	0,001	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,003	0,002	-0,003	0,000	Temperatur:	35°C
Nr.4		Erster Wert	0,003	0,002	-0,001	0,000	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,002	0,002	-0,003	0,001	Temperatur:	34,9°C
Nr.5		Erster Wert	0,001	0,002	-0,002	-0,001	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,003	0,010	-0,001	0,000	Temperatur:	35°C
Nr.6		Erster Wert	0,003	0,010	-0,002	0,001	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,000	0,005	-0,001	0,000	Temperatur:	35°C
Nr.7		Erster Wert	-0,001	0,006	-0,001	0,000	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,001	0,004	-0,002	0,000	Temperatur:	35°C
Nr.8		Erster Wert	0,001	0,005	-0,003	0,001	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,000	0,003	-0,001	0,000	Temperatur:	34,9°C
Nr.9	Stempel fest	Erster Wert	0,000	0,003	-0,001	0,001	W.-zugabe	18 ml
	gelöst	Letzter Wert	0,001	0,002	-0,002	0,017	Temperatur:	34,9°C
Nr.10		Erster Wert	0,002	0,002	-0,003	0,017	W.-zugabe	18 ml
		Letzter Wert	0,000	0,002	-0,003	0,013	Temperatur:	35°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 35°C (2.Experiment) mit den
Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1	Wasservol. erhöht	Erster Wert	0,000	-0,001	0,000	0,005	W.-zugabe	15 ml
		Letzter Wert	0,006	-0,021	-0,001	0,008	Temperatur:	35,8°C
Erster Wert		0,006	-0,021	-0,002	0,009	W.-zugabe	15 ml	
Letzter Wert		0,004	-0,019	0,000	0,001	Temperatur:	35°C	
Nr.3		Erster Wert	0,004	-0,019	0,000	0,001	W.-zugabe	15 ml
Letzter Wert		0,000	-0,023	-0,007	0,003	Temperatur:	35°C	
Nr.4		Erster Wert	-0,001	-0,023	-0,007	0,003	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		0,000	-0,023	-0,007	0,003	Temperatur:	35°C	
Nr.5		Erster Wert	0,000	-0,023	-0,007	0,003	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,001	-0,022	-0,006	0,001	Temperatur:	35°C	
Nr.6		Erster Wert	0,000	-0,022	-0,005	0,002	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,001	-0,025	-0,007	0,001	Temperatur:	35,1°C	
Nr.7		Erster Wert	-0,002	-0,025	-0,007	0,002	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,002	-0,024	-0,006	0,001	Temperatur:	34,9°C	
Nr.8		Erster Wert	-0,005	-0,023	-0,006	0,001	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,007	-0,024	-0,005	0,002	Temperatur:	35°C	
Nr.9		Erster Wert	-0,006	-0,025	-0,004	0,001	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,007	-0,022	-0,003	0,002	Temperatur:	35°C	
Nr.10		Erster Wert	-0,007	-0,021	-0,002	0,001	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,003	-0,022	-0,004	0,001	Temperatur:	35°C	
Nr.11		Erster Wert	-0,004	-0,022	-0,004	0,000	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,009	-0,022	-0,007	0,001	Temperatur:	35°C	
Nr.12		Erster Wert	-0,007	-0,022	-0,006	0,001	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert		-0,011	-0,022	-0,008	0,001	Temperatur:	35°C	
Nr.13		Erster Wert	-0,006	-0,023	-0,008	0,002	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert	-0,016	-0,025	-0,009	0,002	Temperatur:	34,9°C		
Nr.14	Erster Wert	-0,017	-0,025	-0,009	0,001	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,014	-0,024	-0,010	0,001	Temperatur:	35°C		
Nr.15	Erster Wert	-0,014	-0,026	-0,010	0,002	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,014	-0,024	-0,009	0,001	Temperatur:	35°C		
Nr.16	U4 Test recall U4	Erster Wert	-0,013	-0,023	-0,010	0,000	W.-zugabe	18 ml
Letzter Wert	-0,013	-0,024	-0,011	-0,033	Temperatur:	34,9°C		
Nr.17	Erster Wert	-0,013	-0,025	-0,012	-0,034	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,016	-0,025	-0,011	-0,031	Temperatur:	34,9°C		
Nr.18	Erster Wert	-0,020	-0,027	-0,011	-0,031	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,016	-0,026	-0,011	-0,031	Temperatur:	34,9°C		
Nr.19	Erster Wert	-0,015	-0,026	-0,012	-0,031	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,017	-0,026	-0,013	-0,032	Temperatur:	35°C		
Nr.20	Erster Wert	-0,018	-0,026	-0,012	-0,032	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,019	-0,026	-0,012	-0,031	Temperatur:	35°C		
Nr.21	Erster Wert	-0,018	-0,029	-0,012	-0,031	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,019	-0,028	-0,015	-0,031	Temperatur:	34,9°C		
Nr.22	Erster Wert	-0,020	-0,030	-0,013	-0,033	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,018	-0,027	-0,011	-0,032	Temperatur:	34,9°C		
Nr.23	Erster Wert	-0,017	-0,027	-0,011	-0,031	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,018	-0,027	-0,011	-0,031	Temperatur:	35°C		
Nr.24	Erster Wert	-0,020	-0,026	-0,011	-0,031	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,022	-0,031	-0,011	-0,032	Temperatur:	34,9°C		
Nr.25	Erster Wert	-0,022	-0,031	-0,011	-0,032	W.-zugabe	18 ml	
Letzter Wert	-0,020	-0,029	-0,011	-0,031	Temperatur:	35°C		

Nr.26	Erster Wert	-0,020	-0,030	-0,011	-0,031	W.-zugabe	18 ml
	Letzter Wert	-0,022	-0,024	-0,012	-0,031	Temperatur:	35°C
Nr.27	Erster Wert	-0,022	-0,025	-0,013	-0,031	W.-zugabe	18 ml
	Letzter Wert	-0,023	-0,026	-0,011	-0,032	Temperatur:	35°C
Nr.28	Erster Wert	-0,021	-0,026	-0,010	-0,031	W.-zugabe	18 ml
	Letzter Wert	-0,021	-0,027	-0,011	-0,031	Temperatur:	35°C
Nr.29	Erster Wert	-0,022	-0,026	-0,012	-0,031	W.-zugabe	18 ml
	Letzter Wert	-0,021	-0,025	-0,005	-0,032	Temperatur:	35°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 35°C (3.Experiment) mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr				F. Ersis:	F. Logger
			Uhr Nr.:1	Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4		
Nr.35-21	Erster Wert	0,001	0,000	-0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,001	-0,002	0,011	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-22	Erster Wert	0,002	0,000	0,010	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,002	-0,002	0,010	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-23	Erster Wert	0,000	-0,001	0,011	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,005	0,011	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-24	Erster Wert	0,001	-0,005	0,010	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,002	-0,009	0,012	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-25	Erster Wert	0,000	-0,008	0,012	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,002	-0,011	0,010	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-26	Erster Wert	0,000	-0,012	0,012	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,011	0,014	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-27	Erster Wert	0,001	-0,011	0,016	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,009	0,016	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-28	Erster Wert	0,000	-0,010	0,015	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,002	-0,011	0,015	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-29	Erster Wert	0,000	-0,011	0,016	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,001	-0,012	0,015	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-210	Erster Wert	0,000	-0,013	0,015	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,012	0,016	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-211	Erster Wert	0,000	-0,012	0,018	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,012	0,015	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-212	Erster Wert	0,000	-0,012	0,015	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,012	0,013	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-213	Erster Wert	0,000	-0,012	0,014	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	-0,001	-0,013	0,013	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-214	Erster Wert	-0,001	-0,014	0,014	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,014	0,020	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-215	Erster Wert	-0,001	-0,013	0,021	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	-0,004	-0,016	0,022	0,000	Temperatur:	34,1°C	
Nr.35-216	Erster Wert	-0,001	-0,016	0,022	0,000	W.-zugabe	20 ml	
	Letzter Wert	0,000	-0,012	0,022	0,000	Temperatur:	34,1°C	

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 44°C (1.Experiment) mit den
Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr				F. Ersis:	F. Logger
			Uhr Nr.:1	Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4		
Nr.1		Erster Wert	0,000	0,000	0,002	0,000	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,008	-0,002	0,024	0,001	Temperatur:	43,9°C
Nr.2		Erster Wert	-0,006	-0,001	0,024	0,002	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,011	-0,004	0,029	0,002	Temperatur:	43,9°C
Nr.3		Erster Wert	-0,011	-0,004	0,028	0,001	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,014	-0,005	0,031	0,001	Temperatur:	43,9°C
Nr.4		Erster Wert	-0,010	-0,005	0,032	0,001	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,015	-0,007	0,031	-0,002	Temperatur:	43,9°C
Nr.5		Erster Wert	-0,015	-0,007	0,032	-0,001	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,016	-0,007	0,031	-0,002	Temperatur:	43,9°C
Nr.6		Erster Wert	-0,015	-0,008	0,030	-0,001	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,015	-0,008	0,030	-0,001	Temperatur:	43,9°C
Nr.7		Erster Wert	-0,016	-0,007	0,031	-0,004	W.-zugabe	20ml
		Letzter Wert	-0,017	-0,008	0,031	-0,004	Temperatur:	43,9°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 44°C (2.Experiment) mit den
Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.45-21		Erster Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,001	-0,006	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-22		Erster Wert	0,000	0,001	-0,007	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,000	-0,008	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-23		Erster Wert	0,000	0,000	-0,008	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,001	-0,008	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-24		Erster Wert	-0,001	0,000	-0,007	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	0,000	-0,011	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-25		Erster Wert	-0,001	0,000	-0,010	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,000	-0,011	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-26	Datentotal- verlust	Erster Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-27		Erster Wert	-0,002	-0,005	-0,010	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,001	-0,004	-0,012	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-28		Erster Wert	0,000	-0,005	-0,011	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	-0,004	-0,012	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-29		Erster Wert	-0,003	-0,004	-0,011	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	-0,005	-0,011	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-210		Erster Wert	-0,002	-0,004	-0,012	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,004	-0,012	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-211		Erster Wert	-0,004	-0,005	-0,013	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,007	-0,012	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-212		Erster Wert	-0,004	-0,008	-0,012	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,007	-0,004	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-213		Erster Wert	-0,003	-0,006	-0,004	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,004	-0,007	0,010	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-214		Erster Wert	-0,003	-0,007	0,011	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	-0,006	0,012	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-215		Erster Wert	-0,004	-0,007	0,012	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,003	-0,008	0,001	0,000	Temperatur:	44,1°C
Nr.45-216		Erster Wert	-0,003	-0,008	0,011	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	0,019	0,011	0,000	Temperatur:	44,1°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 55°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1	U3+U4 Stempel fest	Erster Wert	0,000	0,000	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml
		Letzter Wert	-0,002	-0,003	0,000	0,000	Temperatur:	54,1°C
Erster Wert		-0,003	-0,003	0,000	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert		-0,009	-0,015	0,002	0,000	Temperatur:	54,1°C	
Nr.3		Erster Wert	-0,009	-0,015	0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml
Letzter Wert		-0,013	-0,021	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C	
Nr.4		Erster Wert	-0,011	-0,020	0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml
Letzter Wert		-0,014	-0,023	-0,008	0,000	Temperatur:	54,1°C	
Nr.5		Erster Wert	-0,016	-0,025	0,010	0,000	W.-zugabe	20 ml
Letzter Wert		-0,018	-0,027	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C	
Nr.6		Erster Wert	-0,018	-0,028	0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml
Letzter Wert	-0,020	-0,028	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C		
Nr.7	Erster Wert	-0,019	-0,027	0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert	-0,019	-0,033	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C		
Nr.8	Erster Wert	-0,021	-0,034	0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert	-0,023	-0,034	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C		
Nr.9	Erster Wert	-0,023	-0,035	0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert	-0,024	-0,035	0,000	0,000	Temperatur:	54,1°C		
Nr.10	Erster Wert	-0,023	-0,035	0,002	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert	-0,027	-0,042	0,001	0,000	Temperatur:	54,1°C		
Nr.11	Erster Wert	-0,027	-0,041	0,001	0,000	W.-zugabe	20 ml	
Letzter Wert	-0,029	-0,039	-0,039	0,000	Temperatur:	54,1°C		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumchlorid bei 30°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhC2701	Erster Wert		0,001	0,001	-0,001	0,000	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,021	0,012	-0,008	-0,006	Temperatur:	30,0°C
EbhC2702	Erster Wert		0,020	0,010	-0,005	-0,007	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,018	0,009	-0,007	-0,012	Temperatur:	29,9°C
EbhC2703	Erster Wert		0,018	0,008	-0,007	-0,011	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,019	0,008	-0,010	-0,014	Temperatur:	29,6°C
EbhC2704	Erster Wert		0,018	0,007	-0,008	-0,012	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,019	0,009	-0,010	-0,014	Temperatur:	29,4°C
EbhC2705	Erster Wert		0,020	0,008	-0,010	-0,013	W.-zugabe:	10/ 1,42
	Letzter Wert		0,045	0,054	0,007	0,006	Temperatur:	29,3°C
EbhC2706	Erster Wert		0,047	0,055	0,006	0,006	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,059	0,060	0,013	0,016	Temperatur:	27,4°C
EbhC2707	Erster Wert		0,058	0,060	0,013	0,017	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,093	0,059	0,034	0,041	Temperatur:	29,3°C
EbhC2708	Erster Wert		0,096	0,059	0,032	0,040	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,130	0,081	0,043	0,053	Temperatur:	29,4°C
EbhC2709	Erster Wert		0,131	0,079	0,042	0,053	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,156	0,083	0,048	0,057	Temperatur:	29,4°C
EbhC2710	Erster Wert		0,156	0,082	0,046	0,057	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,169	0,090	0,045	0,064	Temperatur:	30,1°C
EbhC2711	Erster Wert		0,169	0,090	0,043	0,064	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,189	0,095	0,058	0,074	Temperatur:	30,3°C
EbhC2712	Erster Wert		0,189	0,096	0,055	0,075	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,223	0,095	0,061	0,080	Temperatur:	30,1°C
EbhC2713	Erster Wert		0,222	0,095	0,063	0,080	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,245	0,098	0,064	0,087	Temperatur:	30,0°C
EbhC2714	Erster Wert		0,245	0,098	0,063	0,086	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,268	0,100	0,056	0,085	Temperatur:	30,1°C
EbhC2715	Erster Wert		0,269	0,099	0,055	0,085	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,278	0,102	0,052	0,089	Temperatur:	30,0°C
EbhC2716	Erster Wert		0,277	0,103	0,050	0,091	W.-zugabe:	10/ 1,42
	Letzter Wert		0,321	0,112	0,067	0,107	Temperatur:	30,1°C
EbhC2717	Erster Wert		0,318	0,114	0,066	0,107	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,325	0,139	0,075	0,109	Temperatur:	30,0°C
EbhC2718	Erster Wert		0,328	0,139	0,074	0,110	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,358	0,146	0,088	0,120	Temperatur:	30,1°C
EbhC2719	Erster Wert		0,355	0,145	0,088	0,121	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,368	0,150	0,097	0,128	Temperatur:	30,0°C
EbhC2720	Erster Wert		0,369	0,149	0,094	0,129	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,380	0,155	0,115	0,141	Temperatur:	30,3°C
EbhC2721	Erster Wert		0,378	0,155	0,166	0,141	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,385	0,158	0,113	0,145	Temperatur:	30,2°C
EbhC2722	Erster Wert		0,386	0,158	0,113	0,145	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,389	0,163	0,122	0,150	Temperatur:	30,2°C
EbhC2723	Erster Wert		0,389	0,163	0,119	0,150	W.-zugabe:	20 ml
	Letzter Wert		0,465	0,183	0,131	0,173	Temperatur:	30,2°C

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumchlorid bei 31°C mit den Dehnungsmessuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr 1	Uhr 2	Uhr 3	Uhr 4	F. Ersis:	F. Logger
EbhSr2701		Erster Wert	-0,001	0,001	0,000	0,002	W.-zugabe:	10/1,42
		Letzter Wert	0,036	0,014	0,020	0,015	Temperatur:	31,2°C
EbhSr2702		Erster Wert	0,036	0,015	0,021	0,016	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,044	0,035	0,067	0,031	Temperatur:	31,2°C
EbhSr2703		Erster Wert	0,048	0,035	0,068	0,031	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,063	0,036	0,073	0,053	Temperatur:	31,3°C
EbhSr2704		Erster Wert	0,062	0,037	0,073	0,052	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,069	0,045	0,071	0,067	Temperatur:	31,2°C
EbhSr2705		Erster Wert	0,068	0,043	0,069	0,064	W.-zugabe:	10/1,42
		Letzter Wert	0,066	0,074	0,091	0,089	Temperatur:	31,1°C
EbhSr2706		Erster Wert	0,069	0,077	0,091	0,088	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,080	0,081	0,079	0,067	Temperatur:	31,3°C
EbhSr2707		Erster Wert	0,079	0,082	0,080	0,068	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,099	0,079	0,087	0,072	Temperatur:	31,3°C
EbhSr2708		Erster Wert	0,099	0,080	0,088	0,071	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,106	0,082	0,060	0,077	Temperatur:	31,3°C
EbhSr2709	Wasser von Oben!	Erster Wert	0,103	0,082	0,056	0,077	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,108	0,086	0,021	0,096	Temperatur:	31,2°C
EbhSr2710		Erster Wert	0,108	0,088	0,019	0,096	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,123	0,087	0,012	0,103	Temperatur:	31,1°C
EbhSr2711		Erster Wert	0,123	0,090	0,014	0,103	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,141	0,085	0,020	0,111	Temperatur:	31,1°C
EbhSr2712		Erster Wert	0,139	0,084	0,020	0,111	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,157	0,087	0,024	0,132	Temperatur:	31,1°C
EbhSr2713		Erster Wert	0,158	0,087	0,024	0,131	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,170	0,101	0,017	0,124	Temperatur:	31,6°C
EbhSr2714		Erster Wert	0,168	0,104	0,021	0,125	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,173	0,105	0,029	0,137	Temperatur:	31,8°C
EbhSr2715		Erster Wert	0,174	0,107	0,028	0,137	W.-zugabe:	10/1,42
		Letzter Wert	0,221	0,157	0,020	0,147	Temperatur:	31,9°C
EbhSr2716		Erster Wert	0,221	0,156	0,021	0,148	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,177	0,135	0,023	0,149	Temperatur:	32,0°C
EbhSr2717		Erster Wert	0,175	0,135	0,023	0,149	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,175	0,147	0,020	0,155	Temperatur:	32,2°C
EbhSr2718		Erster Wert	0,175	0,147	0,020	0,154	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,182	0,171	0,017	0,148	Temperatur:	32,7°C
EbhSr2719		Erster Wert	0,181	0,171	0,019	0,150	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,198	0,181	0,021	0,165	Temperatur:	33,5°C
EbhSr2720		Erster Wert	0,198	0,181	0,021	0,167	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,207	0,176	0,022	0,154	Temperatur:	33,0°C
EbhSr2721		Erster Wert	0,210	0,180	0,020	0,156	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,219	0,173	0,026	0,166	Temperatur:	33,8°C
EbhSr2722		Erster Wert	0,218	0,175	0,030	0,166	W.-zugabe:	20 ml
		Letzter Wert	0,216	0,187	0,025	0,173	Temperatur:	33,8°C

Anhang 14: Dehnungsmessungen beim Sander Schilfsandstein

Messergebnisse der hygrischen Dehnungsmessungen bei 15°C mit den Dehnungsmessuhren
beim Sander Schilfsandstein

Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
	Erster Wert	-0,003	-0,002	0,000	-0,002	W.-zugabe	0 ml
	Letzter Wert	0,009	-0,013	-0,005	Fehler		
Neustart	Erster Wert	-0,003	0,000	0,000	-0,002	W.-zugabe	20 ml
	Letzter Wert	0,000	0,008	0,037	Fehler		
	Erster Wert	-0,004	0,008	0,027	Fehler	W.-zugabe	20 ml
	Letzter Wert	Fehler	0,004	Fehler	Fehler		
Reset	Erster Wert	0,030	0,000	0,001	0,001	W.-zugabe	20 ml
U4 Tausch	Letzter Wert	0,003	0,000	-0,009	-0,006		
	Erster Wert	-0,005	0,000	-0,017	-0,006	W.-zugabe	20 ml
	Letzter Wert	Fehler	0,000	-0,017	-0,010		
	Erster Wert	Fehler	0,000	-0,016	-0,010	W.-zugabe	20 ml
	Letzter Wert	Fehler	0,004	0,023	0,010		

Messergebnisse der Dehnungsmessungen mit Natriumsulfat bei 15°C mit den Dehnungs-
messuhren beim Ebenheider Sandstein

Mess-Nr:	Messungen:	Meßwerte	Uhr Nr.:1	Uhr Nr.:2	Uhr Nr.:3	Uhr Nr.:4	F. Ersis:	F. Logger
Nr.1		Erster Wert	-0,001	-0,001	0,000	0,000	W.-zugabe	10 ml/ 0,5
		Letzter Wert	0,000	0,000	-0,009	-0,011		
Nr.2		Erster Wert	0,000	0,000	-0,003	-0,011	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,001	0,001	0,011	0,000		
Nr.3		Erster Wert	0,000	0,000	0,010	-0,011	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	0,000	0,004	0,011	-0,007		
Nr.4		Erster Wert	0,000	0,004	0,009	-0,011	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	-0,001	0,008	0,016	-0,004		
Nr.5		Erster Wert	-0,003	0,008	0,015	-0,005	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	Fehler	0,016	Fehler	0,000		
Nr.6	Neustart	Erster Wert	0,000	0,002	0,000	0,000	W.-zugabe	10/0,5
		Letzter Wert	0,012	0,027	0,012	Fehler		
Nr.7		Erster Wert	0,011	0,030	0,004	0,002	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	0,009	0,037	0,009	0,000		
Nr.8		Erster Wert	0,007	0,037	0,009	0,000	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	0,012	0,058	0,009	0,008		
Nr.9		Erster Wert	0,011	0,060	0,009	0,005	W.-zugabe	10 ml
		Letzter Wert	0,021	0,081	Fehler	0,024		