

7. Zusammenfassung

Mineralische Baustoffe sind insbesondere an Gebäudeoberflächen vielfältigen schädigenden Prozessen ausgesetzt, die zum Teil auf die Einwirkung von durch den Menschen erzeugten Schadstoffen zurückzuführen sind. Durch technische Maßnahmen und die Umstellung industrieller Prozesse in den letzten Jahrzehnten sind die atmosphärischen Konzentrationen vieler Luftschadstoffe in Deutschland stark zurückgegangen. Dennoch ist der Eintrag von Schadstoffen auf Bauwerke neben den natürlichen Verwitterungsfaktoren auch heute nicht zu vernachlässigen. Besonders die kulturell bedeutenden historischen Bauten besitzen zudem eine zum Teil jahrhundertelange Schädigungsgeschichte. Eine Prognose für das Fortschreiten hier bereits vorhandener Schäden muss diese Tatsache mit einbeziehen. Es ist zu erwarten, dass auch weiterhin der Verfall von Bausubstanz ein großes Problem darstellen wird. Um hierüber qualitative und quantitative Aussagen zu treffen, ist es sinnvoll, sowohl am Gebäude als auch anhand von Modellsituationen die relevanten Prozesse zu verfolgen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in bilanzierenden Untersuchungen der Deposition von Schadstoffen auf unbehandelte und schutzmittelbehandelte Prüfkörper im Feldexperiment. Auf Freilandversuchsfeldern in Duisburg und Holzkirchen wurden denkmalrelevante Gesteine in Form bruchfrischer Prüfkörper ausgebracht. Diese wurden mit Sammeleinrichtungen zum Auffangen des Schlagregenablaufs ausgestattet. Parallel hierzu wurden ein Regen- und ein Gesamtdepositionssammler betrieben. Die über einen Zeitraum von mehreren Jahren erhaltenen Proben wurden auf eine Reihe von Anionen und Kationen untersucht. Aus den erhaltenen Werten wurden Zeitreihen erstellt. An Parallelprüfkörpern wurden Bohrkern entnommen, um An- bzw. Abreicherungen von Salzen in den Gesteinen zu quantifizieren.

Die vergleichende Bewertung der Ablaufwasserproben mit den Regen- und Gesamtdepositionsproben zeigte deutlich unterschiedliche Gewichtungen der trockenen und nassen Deposition sowie der Anreicherungsprozesse für Reinluftgebiete (Holzkirchen) und industriell belastete Regionen (Duisburg). Generell ist die Deposition für alle Ionen in Duisburg erheblich höher als in Holzkirchen. Eine Ausnahme bilden das Nitrat, für das nur geringfügig höhere Werte gefunden werden, das Ammonium und die Protonenkonzentration. Die hohe Emission von basischen Partikeln führt in Duisburg zu einem pH-Wert des Regens und der Gesamtdeposition nahe dem Neutralpunkt, während in Holzkirchen der für quellferne Gebiete typische saure Regen angetroffen wird.

Entsprechend der unterschiedlichen Belastung der Gesteine an den beiden Standorten entwickelt sich auch das Schadensbild. In Holzkirchen sind auch nach mehreren Jahren in den Gesteinen keine nennenswerten Anreicherungen von Salzen anzutreffen. Die makroskopisch erkennbaren Schädigungen sind gering. Allerdings zeigen die Bilanzierungen einen sehr hohen Austrag an Calcium und Carbonat aus calcitischen Gesteinen, wie das aufgrund des pH-Werts des Regens zu erwarten ist. In Duisburg sind die Gesteine nach mehrjähriger Exposition zum Teil bereits erkennbar geschädigt. Insbesondere ein calcitisches Gestein wie der Ihrlersteiner Grünsandstein zeigt starkes Absanden und schon erkennbare erhebliche Oberflächenrezession.

Als Anreicherungsprodukte in den Oberflächen dominieren Calcium und Sulfat in den Gesteinen. Dies ist bei den calcitischen Gesteinen besonders ausgeprägt, wird aber auch bei dem ursprünglich calcium- und sulfatfreien Obernkirchener Sandstein gefunden. Dies belegt, dass neben dem Gestein selbst die Deposition auf die Gesteine eine Quelle für Calcium darstellt. Die Auflösung des calcitischen Bindemittels und die Anreicherung von Gips in den Gesteinsporen führt zur Auflösung des Kornverbands im Gestein. Wie die Bilanzierung der Stoffströme zeigt, stammt das Sulfat zum überwiegenden Teil aus der trockenen Deposition von Schwefeldioxid. Weitere Anteile stammen aus Regen und der Partikeldeposition. Der Eintrag von Nitrat und die Bildung von Nitraten aus Salpetersäureeinträgen tritt an beiden Standorten gegenüber der Deposition von Sulfat deutlich zurück.

Die Untersuchungen an mit hydrophobierenden und nicht hydrophobierenden Schutzmitteln behandelten Prüfkörpern lassen noch keine abschließenden Aussagen zu. Die Prüfkörper waren zum Zeitpunkt des Abschlusses der experimentellen Arbeiten ein Jahr exponiert. Die zu Beginn durchgeführten Wasseraufnahmeuntersuchungen zeigten jedoch eine nahezu vollkommene Unterbindung der Wasseraufnahme der Gesteine sowohl bei den hydrophobierten als auch bei den nicht hydrophobierten Prüfkörpern. Die Annahme, dass der Stoffaustausch über die wässrige Phase hierdurch eine geringe Rolle spielt, wurde allerdings nicht völlig bestätigt. Der Ihrlersteiner Grünsandstein zeigte auch nach der Behandlung noch intensive Stoffflüsse. Weitere Erkenntnisse könnten eine langfristige Exposition und spätere Bohrkernbeprobungen bringen.

Neben den Ablaufwasseruntersuchungen an Prüfkörpern wurden auch Schlagregenabläufe vom Gebäude untersucht. In diesem Zusammenhang wurde eine neue Probenahmeverrichtung entwickelt, die eine direkte und kontrollierte Gewinnung von Schlagregenablaufwässern sowie eine aussagekräftige Referenzprobenahme ermöglichen sollte. Als Ort der Probenahme

wurde Süderende (Föhr) ausgewählt. Die aus Ziegeln errichtete Kirche in Süderende war zugleich Pilotobjekt im Denkmalpflegeprojekt des BMBF. Bei diesen Untersuchungen war die Fragestellung gegenüber den Prüffeldern in Duisburg und Holzkirchen deutlich in Richtung des Einflusses der Einträge von Seesalz in den Baustoff ausgerichtet. Dieser Einfluss war bereits aufgrund der im Mauerwerk mit Bohrkernuntersuchungen gefundenen Natrium- und Chloridkonzentrationen und der Na/Mg- bzw. Na/Cl-Verhältnisse belegt worden. Es sollte untersucht werden, ob der über die Schlagregenuntersuchungen berechnete Eintrag von Seesalz in das Mauerwerk zu einer plausiblen Korrelation zur integralen Belastung des Mauerwerks mit Seesalz führt. Die Ergebnisse zeigten im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit eine gute Übereinstimmung. Es ist daher davon auszugehen, dass die Gehalte im Mauerwerk durch die Gesamtdeposition aus Regen und partikulärem Eintrag verursacht werden. Die Probenahmeverrichtung hat sich als geeignetes Mittel erwiesen, auch am Gebäude bilanzierend Stoffeinträge zu ermitteln.

Für eine umfassende Bewertung der Belastung von Gesteinen bzw. der Wirksamkeit von Behandlungsmaßnahmen werden neben den Messungen der Stoffeinträge und der chemischen Veränderungen im Gestein die Kenntnis über Veränderungen physikalischer Kenngrößen wie der hygrischen und hygroskopischen Dehnung sowie der Wasserdampfdiffusion im Porenraum der Gesteine benötigt. Es wurden daher an entsprechend vorbereiteten Prüfkörpern auch Messungen der Dilatation und der Wasserdampfdiffusion durchgeführt, um den negativen Einfluss schädigender Salze bzw. den möglichen positiven Einfluss von Behandlungsmaßnahmen zu ermitteln. Für die Dilatations- und Diffusionsmessungen wurden eigene Prüfvorrichtungen konstruiert. Um natürliche Bedingungen wie Luftfeuchtewechsel oder den wechselnden Einfluss aufsteigender Nässe im Bauwerk zu simulieren, wurden die Dilatationsmessungen zum Teil unter Luftfeuchtezyklen bzw. Nass-/Trockenzyklen in hierfür konstruierten Kammern durchgeführt. Die Diffusionsmessungen haben sich uneingeschränkt als geeignet erwiesen, die Bedingungen im Porenraum der Gesteine abzubilden. Sie liefern gute Hinweise auf die Veränderungen, die durch Salzbelastungen oder Schutzmittelbehandlungen im Porenraum der Gesteine ablaufen.

Dilatationsmessungen wurden sowohl bezüglich hygrischer (Nass-/Trockenzyklen) als auch bezüglich hygroskopischer Dehnung (Feucht-/Trockenzyklen) durchgeführt. Hier erwies sich, dass die Zyklen gut verfolgt werden können. Allerdings gilt für Materialien, die im ursprünglichen Zustand geringe Dehnungen aufweisen, dass die messbaren Unterschiede bei Belastung mit Salzen beziehungsweise bei der Behandlung mit Schutzmitteln zu gering sind, um

Aussagen bezüglich signifikanter Änderungen zu machen. Für Materialien mit relativ großen Dehnungsamplituden gilt diese Einschränkung jedoch nicht. Im Rahmen eines EU-Projekts zur Entwicklung von Stuckmarmorrepliken zur Restaurierung der Innenräume einer Barockkirche in Polen konnten die Dilatationsmessungen erfolgreich für die Qualitätskontrolle der Modellrepliken eingesetzt werden. Hier konnte nachgewiesen werden, dass die bisher entwickelten Rezepturen für Repliken zu einem deutlich anderen Materialverhalten unter Feuchtwechseln führen.

Zur Entwicklung von Strategien zur Erhaltung und Sanierung von historischen Bauten bedarf es einer Vielzahl von Informationen über physikalische und chemische Parameter am Baumaterial und über die Umweltparameter am Standort. Zum Erhalt dieser Informationen steht eine große Palette an Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen die Notwendigkeit, diese Methoden breit zu nutzen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, die einen Weg zu den notwendigen weiteren Schutzmaßnahmen weisen.

8. Summary

Mineral building materials are subject to various degrading processes, the origin of which partly are men-made air pollutants. Due to technical improvements in industrial processes and exhaust cleaning there fortunately could be observed a constant decrease of the atmospheric concentrations of most air pollutants during the last decades. Nevertheless even today the input of air pollutants into building surfaces is not negligible. As particularly historic buildings underwent a century-long exposition to corroding agents and environmental influences, today's research has to take into account the highly individual situation of pre-damages of an object of interest. After the collection of this information, it may be possible to make predictions concerning the further development of degrading processes, and to make qualified proposals for restoring measures.

Two general ways of inquiry are possible and useful for the attainment of information. In order to gain insight into basic processes there should be established well characterized model situations, which allow a precise attribution of cause and effect. The significance and importance of these processes at a certain building then have to be verified at the definite object.

The centre of the here presented investigations lies in field experiments with untreated and pre-treated stone specimens at exposure sites, which were selected due to their highly exemplary environmental conditions representing the two extremes of pollution and climatic situations in Germany. For the exposure programme stone types were chosen which are relevant for historic architecture in Germany. These were equipped with run-off water collectors at the bottom of their vertical surfaces. To obtain reference data about the ambient concentrations of rain and dry deposition there were installed a wet-only sampler and a total deposition sampler. The sampling was performed over a period of several years and relevant anions and cations in the samples were analysed. In addition surface samples and drillcores of parallelly exposed specimens were taken and analysed in order to attain information about background concentrations and later on to collect data about enrichment processes.

The data evaluation showed significantly different balances for the dry and wet deposition of pollutants for the exposure sites at Duisburg, representing highly polluted areas, and Holzkirchen, representing rural environmental situations in Germany. In general the overall salt deposition in Duisburg exceeded that in Holzkirchen by an order of magnitude. An exception were the nitrate and ammonium concentrations being nearly identical, and the proton concentrations. The strong industrial emissions and the resulting immissions of basic particles in

Duisburg lead to pH values near the neutral point, whereas in Holzkirchen the precipitation was acidic, as is typical of immission situations remote from pollutant sources. Corresponding to the immission situations was the different course of degradation processes. In Holzkirchen even after several years of exposition there could not be found significant enrichments of salts in the stone specimens. The macroscopically observable damage was small. Yet the run-off samples from calcitic stones showed a considerable loss of Calcium and Carbonate as could be expected from the rain pH-data. In contrast to Holzkirchen the stone specimens in Duisburg showed obvious degradation phenomena. Particularly the calcitic stone type Ihrlerteiner Grünsandstein showed strong sanding and a quantifiable surface recession. Enrichment products in the stone surfaces were mainly Calcium and Sulphate not only in calcitic stones, but also in specimens which were originally free from these ions. This gives evidence to the presumption, that the particle deposition is an important source for Calcium in stone surfaces. The transformation of the calcitic binding substance into gypsum leads to a disintegration of the supporting structures in the stone through the loss of grain contacts and results in a possibly massive loss of material.

The comparison of material fluxes shows, that the sulphate in the stones mainly originates from the dry deposition of sulphur dioxide. Further deposition takes place through rain and particle input. The deposition of nitrogen species – mainly of nitric acid, nitrates and ammonium – is of less importance at both sites.

Beside the untreated stone specimens there were also exposed pre-treated specimens. The surfaces of these specimens were treated with two different agents, one being a stone consolidant without hydrophobing properties and one being a consolidant with additional hydrophobing qualities. These specimens were exposed for the period of one year. The obtained run-off data does not yet allow statements about the properties of the treated stones concerning the long-term uptake of pollutants or the degrading behaviour. Tests of the water uptake carried out at the beginning of the exposure yet show, that both agents lead to a nearly total blocking of water uptake into the stone. It might be concluded that this will lead to a considerable decrease of material fluxes. On the other hand the results for the Ihrlerteiner Grünsandstein show still significant dissolution of stone contents and uptake of sulphur dioxide even for the hydrophobically equipped specimen. This behaviour gives evidence of an incomplete sheltering of the mineral content by the protective treatment.

In addition to the run-off sampling from test specimens there was also performed the sampling of run-off waters at buildings. For this purpose a new sampling device was constructed, which allowed the simultaneous sampling of surface run-off from the stone wall and from a reference surface with a defined run-off area. It could be shown by comparison with drill core data that the device was suitable to quantify the material fluxes into and from the wall.

The evaluation of the degradation status and the further course of degradation for a certain material as well as the effect of treatments requires not only investigations about material fluxes and chemical reactions but also information about the physical properties of the material such as the dilatation behaviour under varying thermal and hygric conditions or the water vapour diffusion through the material. Suitable measuring devices were constructed and samples were prepared and examined under various conditions, taking into consideration influences of salts, solidifying and hydrophobing agents as well as humidity cycles. The measurement of the water vapour diffusion turned out to be a method fit to describe the changes of the porous system of various materials caused by protective treatments or the influence of salts. The measurement of hygroscopic or hygric dilatation also was useful for various problems. Particularly the measurements with samples of artificial marble turned out to be a useful instrument for the design of suitable substitute material.

The development of strategies for the conservation and restoration of historic monuments requires a wide range of information concerning chemical and physical properties of the building materials and environmental conditions. In the presented work a selection of useful methods for the acquisition of such information was carried out and evidence of their successful performance in practice was given.