

**Bestimmung von SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten auf
mit Schutzstoffen imprägnierten Gesteinsproben
nach unterschiedlichen Langzeitbelastungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Michael Carstens
aus Wedel

Hamburg 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 26.03.2004

Auch aus Steinen, die dir in den Weg gelegt werden,
kannst du etwas schönes bauen.

(Erich Kästner)

Danksagung

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1994 bis März 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dannecker danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die stets wohlwollende Unterstützung und Förderung während der Anfertigung dieser Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. W. Nowatzky, Dr. T. Bothmann, Dr. U. Willers und Dr. U. Wiese für die vielfältigen Anregungen und die hilfreichen Diskussionen. Herrn Dr. M. Steiger, Dr. R. Mansch und Dipl. phys. B. Riecken möchte ich ausdrücklich meinen Dank für die Unterstützung, das durchgehende Interesse und die immer konstruktive Kritik aussprechen.

Frau S. van de Laar danke ich für die Unterstützung der Übersetzung der Zusammenfassung ins Englische.

Dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, meiner Frau Susann und meiner Tochter Sarah Maria, ohne deren Verständnis und Verzicht ein erfolgreicher Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Verwitterung	6
2.1	Physikalische Verwitterung	6
2.2	Chemische Verwitterung	7
2.3	Biologische Verwitterung	9
2.4	Deposition von Gasen	11
3	Entwicklung und Prüfung von Schutzstoffsystemen für Naturgestein.....	14
4	Versuchsprogramm und analytische Methoden	20
4.1	Das Untersuchungsprogramm.....	20
4.2	Simulationskammern	22
4.2.1	VENUS-Bewitterung	22
4.2.2	Mikrobiologische und chemische Bewitterung.....	25
4.3	Probenmaterial	27
4.4	Aufarbeitung der Gesteinsprüfkörper	31
4.5	Analysenmethoden.....	33
4.5.1	Ionenchromatographie.....	33
4.5.2	Optische Emissionsspektrometrie mit Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES)	33
4.5.3	Mikroskopische Verfahren.....	34
4.5.3.1	Konfokale-Laser-Raster-Mikroskopie	34
4.5.3.2	Kryo-Rasterelektronenmikroskopie	35
5	Technische Aufbauten	36
5.1	Aufbau und Einsatz des Messsystems	36
5.1.1	Erzeugung der Schadgasatmosphäre.....	37
5.1.2	Die Gasmischkammer	39
5.2	Das Prozessleitsystem	42
5.3	Parameter der Kammersysteme.....	43
5.4	Einfluss der Ozonkonzentration auf die SO ₂ - Depositionsgeschwindigkeit	48
5.5	Kammer zur Konditionierung.....	49
5.6	Aufbau einer Kammer mit Feuchtedosierung für Dehnungs- Experimente	50
5.7	Statistische Betrachtungen	52

6	Experimentelle Ergebnisse	54
6.1	Salzuntersuchungen an Gesteinsprüfkörpern.....	54
6.1.1	Salzuntersuchungen der Gebäudeproben.....	54
6.1.2	Änderung der Salzprofile durch Schutzmittelimprägnierung	58
6.1.3	Salzprofile nach Belastung in der VENUS-Versuchsanlage	59
6.1.4	Salzprofile nach Belastung in der biologisch-chemischen Simulationskammer	63
6.1.5	Salzprofile nach einer VENUS- und einer BCS-Kammerbelastung	67
6.2	Ergebnisse der Depositionsmessungen	71
6.2.1	SO ₂ -Aufnahme des Ausbaugesteins.....	71
6.2.2	SO ₂ -Aufnahme vor und nach einem Reinigungsvorgang	72
6.2.3	SO ₂ -Aufnahme nach Behandlung mit dem hydrophobierenden Schutzstoff 219	73
6.2.4	SO ₂ -Aufnahme nach Behandlung mit einem nicht hydrophobierenden Schutzstoff	78
6.2.5	Ergebnisse nach einer Beanspruchung in der VENUS- Simulationsanlage	79
6.2.6	Ergebnisse der Belastung in der biologisch-chemischen Simulationskammer	81
6.2.7	Ergebnisse der SO ₂ -Depositionsgeschwindigkeitsbestimmungen nach Bewitterung in der VENUS-Versuchsanlage sowie der BCS-Kammer.....	83
6.3	SO ₂ -Deposition auf Biofilmen.....	86
6.4	Dehnungsexperimente.....	91
6.5	Ausblick	94
7.	Zusammenfassung	95
8.	Abstract	99
9.	Literaturverzeichnis	103
10.	Anhang	111

1 Einleitung und Problemstellung

Schäden an Natursteinen werden schon seit 2500 Jahren festgestellt. Im alten Ägypten wurden Schädigungen der Bausteine der Pyramiden durch Salze beobachtet (VIESER, 1986). Im Zuge der Industrialisierung wurden auch Zusammenhänge zwischen Gasen aus Verbrennungsprozessen und Veränderungen auf Gestein erkannt (GREENWOOD, 1990). Nachdem lange Zeit der Einfluss des SO₂ bzw. der schwefligen Säure auf Gesteine als unbedeutend betrachtet wurde (HIRSCHWALD, 1912), gab es in den 70er Jahren kontroverse Meinungen zu diesem Thema (LUCKAT 1973, RIEDERER 1973). Bald setzte sich die Meinung durch, dass eine wichtige Ursache für die Beschleunigung der natürlichen Verwitterungsprozesse die Emission von aggressiven Luftschadstoffen ist (LUCKAT, 1982). Neben SO₂ wurden auch andere anthropogene Luftschadstoffe genannt. Verbesserte Luftreinhaltemaßnahmen sind geeignet, die Zerstörung der Bausubstanz aufzuhalten. Gesetzliche Maßnahmen in diesem Zusammenhang (TA-Luft 1986, BImSchV) haben dazu geführt, dass die SO₂-Emissionen seit 25 Jahren rückläufig sind. Eine Minderung der Belastung durch Stickoxide konnte trotz Einführung des Katalysators für Pkw vor allem wegen der Zunahme der Anzahl der Fahrzeuge nicht erreicht werden.

In historisch wertvollen älteren Bauten wurden Natursteine unterschiedlichster Herkunft eingesetzt. Die Oberflächen wurden oftmals von Steinmetzen noch verziert. Auch Skulpturen und Gesimse an solchen Gebäuden bestehen oft aus Natursteinen und sind häufig von hohem kulturhistorischem und künstlerischem Wert. Der Wunsch, diesen historischen Zustand zu erhalten und die Erkenntnis, dass durch Gesteinsschäden jährliche Sanierungskosten in Milliardenhöhe aufgewendet werden, veranlasste das Bundesministerium für Bildung und Forschung ein Verbundprojekt unter anderem zur Entwicklung von Schutzstoffsystemen zu initiieren und zu fördern.

Die Ursachen der Verwitterungsschäden sind nicht monokausal. Auch sind die Zusammenhänge häufig nicht leicht erkennbar. Eine Quantifizierung der Ursachen der Schadensbildung wird hierdurch massiv erschwert. Eine Erfassung der relevanten Luftschadstoffe in der umgebenden Atmosphäre sowie Untersuchungen der chemisch-physikalischen Veränderungen des beteiligten Gesteins hilft bei der Quantifizierung der Schadensprozesse. Wechselwirkungen zwischen Gestein und Atmosphäre können quantitativ durch Depositionsmessungen sowie Bestimmungen der Depositionsgeschwindigkeiten ermittelt werden.

Die Erstellung von Immissionsdaten in der Nähe der Bauwerke von STOFFREGEN (1991) lieferte eine verbesserte Grundlage zur Abschätzung der Schadenseinflüsse, erlaubte aber keine eindeutige Bestimmung der Parameter, die für den Zerstörungsprozess verantwortlich sind. In Feldexperimenten ist es möglich, viele Einflussgrößen der Materialveränderung mit atmosphärischen Parametern zu korrelieren. Durch gezielte Auswahl der Experimentierorte konnten verschiedene Gesteinsarten in Gebieten mit unterschiedlicher Schadstoffbelastung untersucht werden (WOLF 1991, BRÜGGERHOFF 1989). Die gravimetrische Bestimmung von Gewichtszunahmen und -abnahmen beregneter und von Regen geschützt exponierter Steinprüfkörper (BRÜGGERHOFF und MIRWALD, 1992) und Untersuchungen von Salzgehalten an Proben von ablaufendem Regenwasser (WOLF 1991, STEIGER et al. 1993) seien hier als Beispiele erwähnt. Leider können solche Untersuchungen nur in einem begrenzten Zeitrahmen durchgeführt werden. Während an historischen Bauwerken sich die Schäden über Jahrhunderte entwickelten, sind Feldexperimente auf wenige Jahre begrenzt. Weiterhin liegt im Feldexperiment eine andersartige Belastungssituation vor im Vergleich zum Bauwerk. Gesteinsproben aus Gebäuden können regengeschützt vorgelegen haben, mit Algen überzogen sein, schwarze Krusten besitzen oder in Nähe des Fugenmörtels plaziert gewesen sein. Solche speziellen Bedingungen lassen sich im Feldexperiment aber kaum realisieren.

In unserem Arbeitskreis sind Depositionsmessungen der schwefel- und stickstoffhaltigen Komponenten unter Laborbedingungen durchgeführt worden, welche die quantitative Erfassung der Anreicherung auf der Gesteinsoberfläche erlaubten (WITTENBURG 1994, BEHLEN 1996). Weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung des Einflusses von Windgeschwindigkeiten und variierender relativer Luftfeuchtigkeit wurden von WIESE (2000) durchgeführt. In eigens gebauten Simulationsanlagen konnten Modellklimata für Untersuchungen unter standardisierten Bedingungen an Natursteinen eingesetzt werden. Einzelne Belastungsgrößen wurden variiert, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden. Hierbei wurden einzelne Größen quantifizierbar. Da in einem komplexen System aber nie alle Parameter untersucht werden können, ist es wahrscheinlich, dass Wechselwirkungen, die im Simulationsexperiment eindeutig vorhanden sind, in der Natur nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vergleiche der Simulationsexperimente mit den Freilanduntersuchungen waren daher zwingend notwendig.

In Deutschland stehen zur Zeit etwa zwei Millionen Bauwerke unter Denkmalschutz, wobei ein rapider Substanzverlust an historischen Bauwerken erkennbar ist. Die Bewahrung des kulturhistorischen Erbes ist eine gesellschaftliche Verpflichtung. Gegen den weiteren Zerfall der Denkmäler müssen daher Massnahmen getroffen werden. Die weitgehende Erhaltung der Originalsubstanz ist dabei eine zentrale Forderung des Denkmalschutzes. Für den langfristigen Schutz vor weiterem Zerfall sind geeignete Gesteinsschutzstoffe sinnvoll. Sie sollen den zugrundeliegenden Schadensprozess deutlich verlangsamen und schon eingetretenen Festigkeitsverlust kompensieren. Die Langzeitwirksamkeit der Imprägniermittel ist ebenfalls sehr wichtig. Spätschäden durch Schutzmitteleinsatz müssen zuverlässig ausgeschlossen werden. Hieraus resultiert der Bedarf einer Qualitätskontrolle, die sicherstellt, dass die eingesetzten Imprägnierungen wirksam und verträglich sind.

Um die Dauerhaftigkeit von Schutzstoffsystemen zu untersuchen, ist es naheliegend, Simulationsexperimente und Feldversuche parallel zu betreiben. Wirksame realitätsnahe Belastungsszenarien müssen mit zeitraffenden Effekten in den Modellsimulation durchgeführt werden.

Die im Rahmen der BMBF-Förderung entwickelten Schutzstoffe müssen Langzeitbeanspruchungen standhalten. Eine Prüfung der Dauerhaftigkeit in der Entwicklungsphase dieser Schutzmittel ist nötig. In einem interdisziplinären BMBF-Projekt sollte ein Verfahren zur Qualitätskontrolle und Gütesicherung entwickelt und erprobt werden. Es wurde Ausbaugestein der St.Lukas-Kirche zu Planitz in Zwickau zur Verfügung gestellt. Parallel dazu wurde eine Musterfläche, auf die die ausgewählten Schutzmittel aufgebracht wurden, am selben Gebäude ausgewählt. Projektpartner waren das Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac), das Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg und das Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg (IAAC). Das Aufbringen der Schutzmittel, die Durchführung eines Simulationsexperimentes in der Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS) sowie die physikalischen Untersuchungen wurden in Aachen durchgeführt. Langzeitbelastungen mit Schadgasen bei gleichzeitig optimalen Bedingungen für die Existenz von Mikroorganismen und Pilzen sowie mikrobiologische Untersuchungen wurden am Institut für Allgemeine Botanik durchgeführt. Die Aufgabenstellung für das IAAC war größtenteils Bestandteil dieser Arbeit.

Zunächst musste ein Konzept entwickelt werden zur Bestimmung der Schwefeldioxidaufnahme durch Gesteinsproben. Schwefeldioxid als wichtigstes Schadgas bei Gesteinsschädigungen wurde als Untersuchungsparameter ausgewählt. Es gab nur eine geringe Anzahl von Gesteinsproben, und einige Untersuchungsmethoden der Projektpartner machten eine Zerstörung der Proben notwendig, deshalb war es unumgänglich, eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode zu entwickeln. Zusätzlich sollten geringe SO_2 -Aufnahmen der Gesteinsproben bestimmt werden können. Durch die relativ hohe, aber keinesfalls gleiche Vorbelastung der Gesteinsproben mit Sulfat war eine Differenzmessung der Ionen aus Gesteinseluaten nicht aussichtsreich. Es wurde deshalb ein anderer Ansatz gewählt. Eine über die Gesteinsoberfläche streichende SO_2 -haltige Atmosphäre sollte vor und nach Kontakt mit der Gesteinsoberfläche auf ihren Schwefeldioxidgehalt untersucht werden. Aus der Differenz der Konzentrationen sollte die Schwefeldioxidaufnahme berechnet werden. Die Minderung der Schwefeldioxidaufnahme durch das Prüfgestein konnte als wichtiges Kriterium der Schutzstoffwirkung angesehen werden. Durch SO_2 -Messungen vor und nach einer Belastung des imprägnierten Gesteins sollten Aussagen über die Qualität des Schutzmittels getroffen werden. Unter Berücksichtigung dieses Ansatzes sollte eine weitere Untersuchungsmethode entwickelt werden. Eine vorhandene Schadgas-Simulationsanlage konnte hierzu modifiziert werden. Die Schadgasdosierung sollte für geringe SO_2 -Gehalte angepasst werden, neue Reaktoren sollten für die Gesteinsprüfkörper gebaut werden und die Anlage musste für einen hohen Probendurchsatz optimiert werden, da anfänglich viele Proben in kurzer Zeit zu untersuchen waren.

Aus mikrobiologischen Untersuchungsarbeiten war bekannt, dass Biofilme überall dort entstehen, wo Mikroorganismen Gestein oder andere feste Substrate besiedeln. Sie bestehen aus Organismen und anderen extrazellulären Substanzen. Sie verändern die Oberflächeneigenschaften und den Wasserhaushalt des Gesteins und haben damit eine Bedeutung für die Gesteinsverwitterung (WARSCHEID et al. 1993). Zur Verfärbung und Krustenbildung tragen die Biofilme bei, da sie auf der Gesteinsoberfläche Schad- und Schmutzstoffe aufnehmen (BOCK und KRUMBEIN 1989). Die Experimente, die am Institut für Allgemeine Botanik durchgeführt worden sind, liefen unter optimalen Bedingungen zur Bildung von Biofilmen ab. Erste Experimente zur Untersuchung von SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten an Bauwerksgestein bei Anwesenheit eines Biofilms wurden bei WITTENBURG (1994) beschrieben. Die Ergebnisse waren nicht eindeutig zu

interpretieren. Falls ein Einfluss des Biofilms auf die SO₂-Deposition existiert, so ist dieser zu ermitteln, um den Schutzmitteleinfluss auf die Schadgasaufnahme bestimmen zu können. Zu klären ist, ob die Biofilme unter Versuchskammerbedingungen existent sind, und ob sie die Aufnahme von Schadgasen - hier speziell Schwefeldioxid - beeinflussen.

2 Verwitterung

Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre üben eine Vielzahl von Oberflächeneinflüssen auf Naturwerkstein aus. An der Gesteinsoberfläche entsteht ein Stoff- und Energieaustausch, der langfristig zu einer Schwächung des Kornverbundes führt (KNÖFEL, 1980). Die Verwitterung von Natursteinen kann in drei Teilbereiche aufgliedert werden:

- Physikalische Verwitterung

Hier werden folgende Prozesse zusammengefaßt: Temperatureinflüsse, Frostschäden, mechanischer Abtrag, Quellen und Schwinden sowie Salzeinfluss.

- Chemische Verwitterung

Diese kann in folgende Verwitterungstypen unterteilt werden: Lösungsverwitterung, Schadgaseinfluss, Oxidation und Hydrolyse.

- Biologische Verwitterung

Im Wesentlichen wird diese durch Mikroorganismen verursacht, wobei chemische und physikalische Schädigungsprozesse eine Rolle spielen können (SAND, 1996).

2.1 Physikalische Verwitterung

Der Einfluss der Temperatur beruht u.a. auf den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der gesteinsbildenden Mineralen. Wiederholte Temperaturänderungen führen zu Längen- bzw. Volumenänderungen und somit zu Druck- und Zugspannungen an den Korngrenzen (KRAUSS, 1988). EVERETT (1961) zeigt in einer theoretischen Abhandlung, dass es bei einem Phasenübergang Wasser/Eis zu einer Volumenexpansion kommt. Befindet sich Wasser im Porenraum des Gesteins und fällt die Temperatur deutlich unter den Gefrierpunkt, so wird durch die Volumenzunahme des Eises ein Druck im Gefüge aufgebaut, der zu Schäden führen kann. Verwitterung durch Salzeinfluss lässt sich im Experiment gut demonstrieren (WENDLER, 1991). CORRENS und STEINBORN (1939) führen die Gefügebelastrungen auf verschiedene Prozesse zurück. Sie führen in diesem Zusammenhang zum einen den Hydratationsdruck sowie den linearen Wachstumsdruck an.

STEIGER (2003) fasst die Prozesse der Entstehung der Salze, die Anreicherung im Gestein und die Schädigung zusammen. Schädigungen durch Quellen des Gesteins wird vor allem durch Bildung einer Hydrathülle durch austauschfähige Kationen in Tonmineralen bewirkt.

Die hygri sche Dehnung von verschiedenen Natursteinen unterscheidet sich deutlich voneinander (Tab. 2-1).

Tab. 2-1: Hygri sche Dehnung von verschiedenen Natursteinen

Sandsteine	0,1-0,4 mm/m
Granite	0,004-0,09 mm/m
Marmore	0,01-0,025 mm/m

(SNETHLAGE, 1990)

Ein mechanischer Abtrag des Gesteins beruht auf Einwirkungen durch Niederschlag, Wind und Temperatur. Letzeres ist Folge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Gesteinsbestandteile. Massenabtrag ist insbesondere bei großen Zeitspannen (10^5 - 10^8 Jahren) relevant. In exponierter Lage können aber auch in Jahrzehnten deutliche Abtragungsraten erreicht werden. An Gebäuden wird dieser Verwitterungstyp insbesondere durch Schlagregen und ablaufendes Regenwasser verursacht. Die Aspekte der chemischen Verwitterung durch Wasser werden im nächsten Abschnitt behandelt.

2.2 Chemische Verwitterung

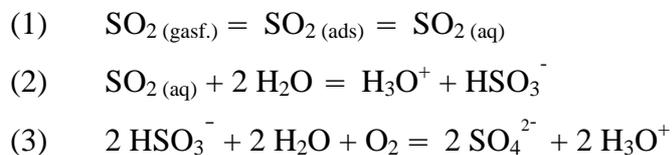
Unter Lösungsverwitterung wird im Allgemeinen das Lösen von Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen mittels Wasser aus dem Gestein verstanden. Dies gilt für Mineralien, die natürlich im Gestein vorkommen wie Calcit und Dolomit, wie auch für Mineralien, die durch chemische Reaktion bei der Verwitterung entstehen. Diese sind wie in Tabelle 2-2 zu ersehen in der Regel deutlich besser in Wasser löslich.

Tab. 2-2: Löslichkeit verbreiteter Salze aus verwittertem Gestein in Wasser bei 20 °C

Mineral	Chem. Formel	Mol/L
Bischofit	MgCl ₂	12,97
Halit	NaCl	4,52
Sylvin	KCl	3,43
Gips	CaSO ₄ • 2H ₂ O	0,01
Epsomit	MgSO ₄ • 7H ₂ O	1,06
Thenardit	Na ₂ SO ₄ • 10H ₂ O	0,99
Calcit	CaCO ₃	<0,0009
Dolomit	[Ca, Mg (CO ₃) ₂]	<0,0002
Siderit	FeCO ₃	<0,0002

Die Erhöhung der CO₂-Konzentration in der Luft von 0,029 auf 0,033 Vol.-% durch anthropogene Einflüsse, in der Stadtluft werden bis zu 0,05 Vol.-% erreicht (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 1986), führt zu einer erhöhten Mobilität von Calcit und somit zu einer Schädigung des Gesteins durch Mineralauflösung. Die Schädigung durch Kohlensäure beruht auf der besseren Löslichkeit von Calcit in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Calcium- und Hydrogencarbonat-Ionen. In Gegenwart sauer wirkender Schadgase wie NO₂ und SO₂ in der Atmosphäre wird die Lösungsverwitterung stark beschleunigt.

Die Schädigung durch Schwefeldioxid beruht hauptsächlich auf der Reaktion von Schwefelsäure mit Calcit. Die Bildung von Schwefelsäure an der Oberfläche kann durch folgende Teilreaktionen beschrieben werden:

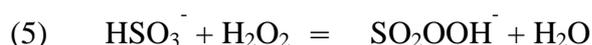


Nach der Absorption des SO₂ an den Feuchtefilm der mineralische Oberfläche löst es sich in Wasser (1) und reagiert zu Hydrogensulfit (2). Hierbei ändert sich der pH-Wert des Wassers. Die Löslichkeit des SO₂ ist aber vom pH-Wert abhängig, d.h. es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem gasförmigen und gelösten SO₂ ein. Ist die Oberfläche inert, so erhöht sich deren Widerstand für die Aufnahme von Schwefeldioxid mit dem Absinken des pH-Wertes von 6 nach 4 um den Faktor 17 (LISS, 1971).

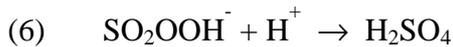
Für die Oxidation des S(IV) zum S(VI) kommen eine Reihe von Stoffen in Frage. HOFFMANN (1985) beschreibt die Oxidation zum Sulfat durch gelöstes Ozon. Es handelt sich hierbei um einen nukleophilen Angriff auf das Ozon durch gelöstes Schwefeldioxid, Hydrogensulfit- (4) oder Sulfit-Ionen.



Ein weiteres Oxidationsmittel für S(IV) ist Wasserstoffperoxid. McARDLE und HOFFMANN (1983) postulieren die Bildung des Peroxyhydrogensulfit-Ions:



Dieses Ion stabilisiert sich in saurer Lösung unter Bildung von Hydrogensulfat bzw. Schwefelsäure (6).



Stickstoffdioxid als Oxidationsmittel wird bei LEE und SCHWARTZ (1982) beschrieben. Unter Ausschluss anderer Oxidationsmittel konnte MANGELS (1992) zeigen, dass die Oxidation von Schwefel (IV) zu Schwefel (VI) durch NO_2 auch auf Gesteinsoberflächen abläuft.



Diese Reaktion läuft ebenfalls begünstigt im alkalischen Milieu ab.

Untersuchungen zur Reaktivität von Schwefeldioxid auf Gesteinspulver- und mit Natriumcarbonat dotierten Quarzpulveroberflächen wurden von BOTHMANN (1997) durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Grad von dem Carbonatgehalt der Proben abhängt.

BÖKE et.al. (1996) untersuchte die SO_2 -Aufnahme von Marmor bei Anwesenheit von katalytischen Mengen an Nebengruppenelementverbindungen (Fe_2O_3 , MnO_2) bei sehr hohen SO_2 -Konzentrationen. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Oxiden hauptsächlich Calciumsulfit entsteht, während bei Einsatz von Chloriden das Hauptprodukt Calciumsulfat ist. Eine Prüfung der Ergebnisse bei SO_2 -Konzentrationen im ppb-Bereich steht noch aus. Weitere Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von S(IV) in wässriger Phase werden bei SEINFELD (1986) zusammengefasst.

Durch die Erniedrigung des pH-Wertes durch Schadgaseintrag gewinnt auch die chemische Reaktion von Silicaten an Bedeutung (GRIMM, 1992). Alkali- (Na, K), Erdalkalitionen (Mg, Ca) sowie Eisenionen aus dem Silicatgitter werden durch Wasserstoffionen ersetzt. Dies führt unter Bildung von Siliciumdioxid und meist Kaolinit zur Zerstörung der Tonminerale.

2.3 Biologische Verwitterung

Im Laufe der letzten 10-25 Jahre konnte gezeigt werden, dass Mikroorganismen an der Verwitterung von Gebäuden aus Naturstein beteiligt sind (WAHRSCHEID und KRUMMBEIN, 1996; MANSCH und BOCK, 1998). Neben der Veränderung des

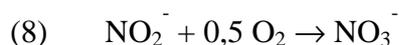
Mikroklimas (Feuchte, Temperatur) durch Bewuchs des Gesteins mit Mikroorganismen wirken die Ausscheidung von Stoffwechselendprodukten (anorganische und organische Säuren) zerstörend auf das Gestein. Gefügeeigenschaften und Gesteinszusammensetzung beeinflussen die Lebensbedingungen der Organismen. Grundlage ihrer Existenz ist Wasser. Die erzeugten Schäden sind abhängig von der Art und Menge der Organismen sowie der Art der ausgeschiedenen Stoffwechselendprodukte.

Folgende Organismengruppen kommen an Gebäuden aus Naturstein vor:

- Flechten
- Algen
- Pilze
- phototrophe Bakterien (Cyanobakterien)
- chemolithotrophe Bakterien (z.B. Nitrifikanten)
- chemoorganotrophe Bakterien (diverse Species)

Die Schädigungsmechanismen der einzelnen Gruppen sind unterschiedlich und werden in der Literatur durchaus unterschiedlich bewertet.

Die sogenannten Nitrifikanten gehören zu den chemolithotrophen Bakterien. Sie oxidieren Ammoniak und Nitrit zu Nitrat und nutzen die daraus gewonnene Energie. Für ihr Wachstum benötigen sie nur Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle.



Ihre Schädigung beruht auf der Freisetzung von Hydroniumionen. Salze organischer Säuren, hauptsächlich Oxalsäure und deren Calciumsalze, können im Naturstein nachgewiesen werden (DEL MONTE et al., 1987). Es sind in der Regel Stoffwechselendprodukte von Bakterien oder Pilzen, die ausgeschieden werden. Folgende organischen Säuren ($\text{pK}_s > 1,4$) und deren Salze können an Gebäuden nachgewiesen werden (DANNECKER und SELKE, 1989): Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure. Da es sich hier um relativ schwache Säuren handelt, ist mit einer Gesteinsschädigung nur bei carbonatischen Gesteinen zu rechnen.

Die Untersuchungen von MANSCH und BOCK (1998) an mehr als 50 Gebäuden in Deutschland zeigten, dass chemoorganotrophe Bakterien und Pilze fast überall (> 95%) zu finden waren, während Nitrifikanten nur auf etwa der Hälfte der Proben gefunden

wurden. Die Anwesenheit der Mikroorganismen ist abhängig von der Gesteinsbindung, dem Porenradius, der Gesteinsart, dem Luftverschmutzungsgrad, der Sonnenlichteinstrahlung und der Feuchte des Gesteins. Algen und Flechten gehören zur Gruppe der photolithotrophen Organismen. Die Photosynthese dient ihnen zur Aufrechterhaltung des Energiestoffwechsels und zur Synthese körpereigenen Materials. Sie sind hauptsächlich an der Ausbildung von Biofilmen beteiligt (Warscheid et al., 1989). Erste Untersuchungen zur Deposition auf biologisch besiedelte Gesteine wurden von WITTENBURG (1994) durchgeführt. Die Ergebnisse waren allerdings nicht eindeutig interpretierbar.

2.4 Deposition von Gasen

Die Abscheidung von Schadstoffen aus der Atmosphäre auf Gesteinsoberflächen kann durch unterschiedliche Prozesse erfolgen. Neben der trockenen und der nassen Deposition von Gasen auf Werksteinoberflächen gibt es noch die Grenzsituation, bei der Nebeltröpfchen abgeschieden werden, dies wird als feuchte Deposition bezeichnet.

Als nasse Deposition wird der Eintrag von Spurenstoffen durch Regen auf eine Oberfläche bezeichnet. Aus der Konzentration der zu betrachtenden Substanz im Regenwasser und der vom Gestein aufgenommenen Regenmenge ergibt sich der Umfang des Eintrages. Näheres über die nasse Deposition und über die Mechanismen von Schadgasen beim Übergang von der gasförmigen in die wässrige Phase werden bei SEINFELD (1986) ausführlich diskutiert.

Der direkte Eintrag aus der Gasphase zum Depositionsort wird als trockene Deposition bezeichnet. Verschiedene Widerstände müssen überwunden werden, damit sich ein Gas an einer Oberfläche abscheidet. Diese Vorgänge sollen am Beispiel des SO_2 erläutert werden. Meteorologische Parameter wie atmosphärische Stabilität, makroskopische Rauheit und die Windgeschwindigkeit ermöglichen den Transport des Gases zur laminaren Grenzschicht. Bei Stoffen wie Stickstoffspezies und Ozon, die in der Atmosphäre noch chemischen Reaktionen unterliegen, spielt auch die Oxidationskapazität in der Atmosphäre eine Rolle.

Die Dicke der laminaren Grenzschicht wird durch meteorologische Parameter bestimmt. Sie hat eine Ausdehnung von 0.1 - 1 mm (BEHLEN, 1996). Der Diffusionskoeffizient des Gases ist ausschlaggebend für die Durchtrittsgeschwindigkeit des SO_2 . Die Temperatur und der Konzentrationsgradient des Gases in der Grenzschicht sind ebenfalls wichtige Einflussgrößen für den Transportvorgang.

Unter atmosphärischen Bedingungen sind fast alle Oberflächen mit einem Wasserfilm überzogen. Das Gas wird in diesem Film gelöst. Molekulare Eigenschaften, Temperatur und der pH-Wert haben Einfluss auf die Löslichkeit des Gases. Sinkt die Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes, so ist auch der Aggregatzustand des Wasserfilm zu beachten. Die Löslichkeit der Gase in Eis ist normalerweise geringer als in flüssigem Wasser.

An den Lösungsvorgang können sich nun die in Kapitel 2.2 beschriebenen chemischen Reaktionen anschliessen. Neben den Konzentrationen der reagierenden Stoffe beeinflussen der Diffusionskoeffizient, der pH-Wert, die Reaktivität der einzelnen Substanzen und eventuell vorhandene Katalysatoren die Umsetzungen des gelösten Gases. Die chemische Reaktion kann die entscheidende Triebkraft für die trockene Deposition sein, wenn alle vorher genannten Vorgänge Gleichgewichtsreaktionen sind.

Ein mathematischer Zusammenhang zwischen der umgebenden Atmosphäre und dem Gestein kann durch die Bestimmung des angereicherten Schadstoffes an der Oberfläche in einem definierten Zeitraum erstellt werden. Die Depositionsgeschwindigkeit (v_D in cm/s) lässt sich durch den Quotienten aus der Deposition (F in $\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) und der Konzentration (c in $\mu\text{g cm}^{-3}$) bestimmen:

$$v_D = F / c$$

In Abb. 2-1 wird ein Schema der entscheidenden Größen dargestellt.

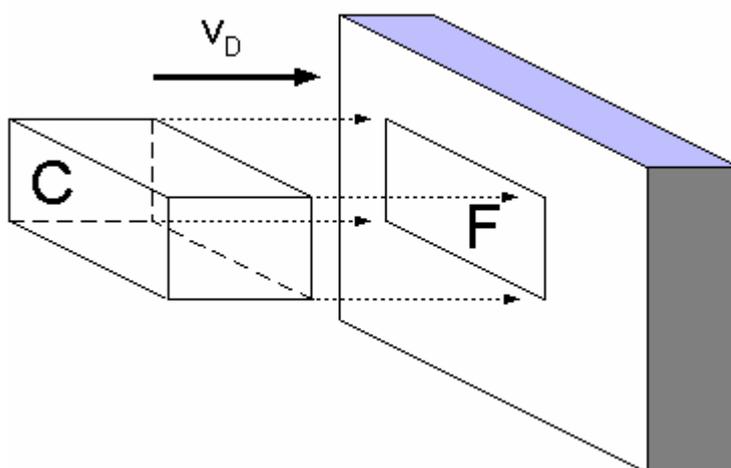


Abb. 2-1: Schematische Darstellung von Konzentration, Deposition und Depositionsgeschwindigkeit nach WITTENBURG (1994)

Die Normierung der auf einer Oberfläche gefundenen Schadstoffmengen auf die atmosphärische Schadgaskonzentration ermöglicht den Vergleich von Schadstoffdepositionen bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen.

Unter kinetischen Gesichtspunkten ist die Depositionsgeschwindigkeit äquivalent zur Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen Reaktion. Der mathematische Zusammenhang wird nach BEHLEN (1996) wie folgt beschrieben:

$$v_D = 1/(R_A + R_D + R_P + R_C)$$

R_A : Atmosphärischer Widerstand

R_D : Diffusionswiderstand

R_P : Phasenübergangswiderstand

R_C : Chemischer Widerstand

LIPFERT (1989) fasst den atmosphärischen Widerstand und den Diffusionswiderstand als aerodynamischen Widerstand (R_a) zusammen ($R_a = R_A + R_D$). Der Phasenübergangswiderstand und der chemische Widerstand werden zum Oberflächenwiderstand zusammengefasst ($R_s = R_P + R_C$). Für einen idealen Absorber (Na_2CO_3 oder K_2CO_3) für SO_2 ist der Oberflächenwiderstand $R_s=0$. Die Deposition hängt hier also nur von den aerodynamischen Widerständen ab. Zusätzlich reduziert sich durch eine ideale Durchmischung der Atmosphäre R_a gegen 0. Das heißt, dass unter diesen Bedingungen die Depositionsgeschwindigkeit nur vom reziproken Wert des Diffusionswiderstands abhängt.

3 Entwicklung und Prüfung von Schutzstoffsystemen für Naturgestein

Seit dem Mittelalter sind Verfahren zur Gesteinskonservierung bekannt. Leim, Pflanzenöle, Wachse und Gelatine wurden verwendet, um Skulpturen und Natursteinfassaden vor dem Verfall zu bewahren. Seitdem haben sich die Anforderungen an die Schutzmittel nicht verändert. Ziel der Entwicklung von Steinschutzstoffen ist es, gefährdete oder bereits geschädigte Bauwerke dauerhaft in ihrer Festigkeit sowie in ihrem geometrischen und optischen Zustand zu bewahren. HONSINGER (1990) stellte einen umfangreichen Anforderungskatalog für die Schutzstoffe vor und teilte sie in vier Kategorien ein:

a. Wirksamkeit polymerer Steinschutzstoffe

Vor physikalisch, chemisch und biologisch induzierten Angriffen muss ein dauerhafter Schutz erreicht werden. Das Gestein sollte vor Feuchtigkeit und Schadgasen abgeschirmt werden und die Adhäsion zwischen Schutzmittel und Gestein muss gewährleistet sein. Das behandelte Gestein sollte dicht gegenüber Wasser, aber durchlässig gegenüber Wasserdampf sein. Mechanische Spannungen durch Kristallisationsdrücke, Dehnung durch Temperaturänderung und Eisdruck dürfen nicht zusätzlich hervorgerufen werden. Ausgeprägtes Quell- und Schwindverhalten, wie es bei tonmineralhaltigem Gestein vorkommt, müssen deutlich reduziert werden.

b. Tauglichkeit an der Baustelle

Mit einfachen Verfahren sollten die Schutzmittel applizierbar sein. Dabei muss der Stoff tief ins Gestein eindringen, aber mit zunehmender Profiltiefe eine abnehmende Filmschichtdicke aufweisen, um sprunghafte Eigenschaftsveränderungen des Gesteinschutzstoff-Systems zu vermeiden. Gleichzeitig sollte die Wirksamkeit unabhängig von den Gesteinseigenschaften sein.

c. Ästhetik der Natursteinoberfläche

Das Aussehen der Gesteinsoberflächen (Struktur, Farbe) sollte nicht verändert werden.

d. Umweltverträglichkeit

Nach der Applizierung und den anschließenden Härtungs- oder Trocknungsprozessen müssen die verwendeten Stoffe ökotoxikologisch unbedenklich sein. Eine gesundheitliche Gefährdung bei der Verarbeitung muss ausgeschlossen sein.

Die heutzutage verwendeten Schutzstoffe haben hydrophobierende und/oder festigende Eigenschaften. Die hydrophoben Imprägniermittel verhindern die Wasseraufnahme. Durch die Erhöhung der Oberflächenspannung setzt man die Benetzbarkeit des Untergrundes herab. Im Einzelnen werden folgende Stoffklassen zur Hydrophobierung eingesetzt (Wendler et al., 1988 und HONSINGER, 1990):

- Salze von Fettsäuren: Schwermetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren werden zur inneren Hydrophobierung (Zugabe von Schutzstoff bei der Baustoffherstellung, z.B. Mörtel, Zement) von Baustoffen verwendet (z.B. Calciumstearat, Aluminiumstearat).
- Silane, Siloxane und Polysiloxan: Dies sind die am häufigsten verwendeten Hydrophobierungsmittel.

Zu den festigenden Schutzmitteln gehören Kieselsäureester, Reaktionsharze, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Epoxidharze. Kieselsäureester reagieren im Gestein unter Abspaltung von Alkohol und Wasser zu glasartigem Kieselgel. Durch Abscheiden von Kieselgel im Porenraum des Baustoffes wird eine deutliche Verfestigung erreicht. Reaktionsharze bilden dagegen einen dünnen Film, der die Minerale im Idealfall komplett überzieht. Thermische und hygri-sche Spannungen sollen durch den elastischen Verbund zwischen Gestein und Harz besser verkraftet werden. PMMA wird hauptsächlich bei Acrylvolltränkungen von Skulpturen verwendet. Die technischen Eigenschaften können laut HONSINGER (1990) durch Konfektionierung oder Mischpolymerisation sehr variiert werden. Bei den Epoxidharzen handelt es sich um einen vielseitig einsetzbaren Festiger. Durch Kombination mit vernetzenden Kunststoffen können viele Schutzstoffvarianten entstehen.

Steinschutzstoffe müssen für diverse Gesteinsvarietäten geeignet sein. Neben den unterschiedlichsten Gesteinsarten sollten nicht nur bruchfrische, sondern auch verwit-terte Gesteine imprägniert werden können.

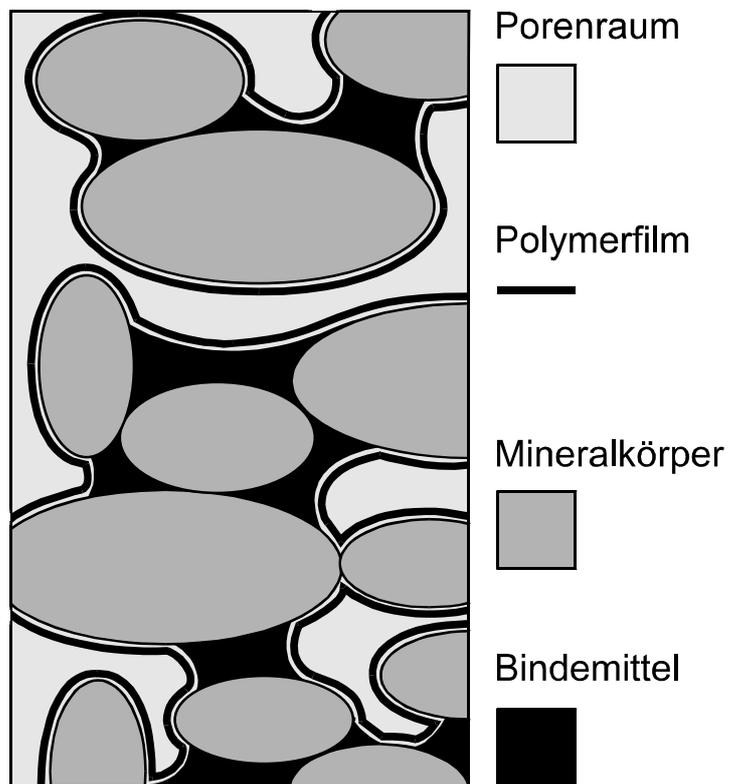


Abb. 3-1: Schematisierte Darstellung eines auskleidenden Polymerfilms (HONSINGER 1990)

Für die in diesem Projekt verwendeten Gesteine wurde das sog. „Aachener Konzept“ (SASSE et al., 1991) zum Schutz und zur Gefügestabilisierung herangezogen. Schon 1989 deutet SASSE et al. (1989) an, dass filmbildende, kalthärtende Reaktionsharze auf der Basis von organischen Silicium- und Kohlenwasserstoffverbindungen als Schutzmittel geeignet sein können. Eine hauchdünne, polymere Mikroschicht soll die innere Oberfläche des Gesteins überziehen. Hierdurch wird ein Erhalt bzw. eine Wiederherstellung der Natursteinbindung erreicht (Abb. 3-1). Bei der Aushärtung des Imprägnierstoffes kommt es zu einer Volumenverringerung. Der Polymerfilm erhält eine zusätzliche Spannung, die stabilisierend auf das Gesteinsgefüge wirkt.

Zusammensetzung der verwendeten Schutzstoffe:

Monomere oder auch Prepolymere sind das Grundgerüst des später entstehenden Polymerfilmes. Durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition wird der Oberflächenfilm gebildet. Die Eigenschaften der Schutzmittel können durch unterschiedliche Inhaltsstoffe modifiziert werden. Neben dem filmbildenden Monomer sind Additive, Löse- und Dispergiermittel wichtige Komponenten. Die Additive optimieren die

Schuttmittelauftragung in Form von Katalysatoren, Emulgatoren oder Pestiziden. Die Löse- und Dispergiermittel dienen dazu, die Monomere oder Prepolymere zunächst in Lösung zu halten beziehungsweise zu dispergieren. Ihre physikalischen Eigenschaften wirken sich auf die Schutzfilmbildung aus und werden durch Oberflächenspannung, Verdunstungsgeschwindigkeit, Polarität und Lösungsverhalten (HANSMANN, 1985) beeinflusst.

Das Ausgangsprodukt für die verwendeten Hydrophobierungsmittel ist Chlorsilan. Durch Variation der Alkylgruppen (C1-C8) können die Materialeigenschaften des durch Hydrolyse erzeugten Polymers verändert werden. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der hydrophobe Effekt und damit auch die Beständigkeit gegen Basen zu. Der Zusammenhalt zwischen Schutzstoff und Gestein ist adhäsiver Natur. Er erfolgt über die polaren Hydroxylgruppen und nimmt demnach mit steigender Alkylkettenlänge ab.

Die Transportprozesse des Schutzstoffs in das Gestein sind komplex. Er darf die Poren nicht verschliessen und soll tief in das Gestein eindringen. Aus diesem Grund werden in Ester gelöste Prepolymere verwendet. Sie sind kurzkettig und können relativ tief in das Gestein eindringen. Dort polymerisieren sie zum Schutzfilm. Er stabilisiert das Korngerüst, verhindert das Eindringen von Wasser, aber ermöglicht weiterhin den Austritt von Wasserdampf.

Die Schutzmittel als industriell erzeugte Materialien bestehen aus Prepolymeren mit leicht variierender Kettenlänge. Je nach Kettenlänge und Polarität des Schutzmittels kann das Prepolymer mehr oder weniger tief in das Gestein eindringen. WAGENER et al. (1993) bezeichnet dieses Phänomen auch als Chromatographieeffekt, da das Schutzmittel an der stationären „Phase“ Gestein ansatzweise in seine Einzelkomponenten aufgetrennt wird. Die Wirksamkeit des Polymers ist dadurch aber nicht eingeschränkt.

Die Eindringtiefe von nicht hydrophoben Schutzstoffen wird durch das von LITTMANN (1996) beschriebene Ioddampfverfahren bestimmt. Bei hydrophoben Stoffen wird hingegen die Bestimmung der Wasseraufnahme zur Routineprüfung verwendet.

Zusätzlich wird die Aushärtung des Polymers durch im Gestein verfügbares Salz beeinflusst. Die Herkunft des Salzes kann unterschiedlicher Natur sein, z.B. Streusalz, Düngemittel, Aerosolkomponenten und natürliches Salzvorkommen aus dem Boden. Störend für Hydrophobierungsmittel auf Silan-Siloxanbasis erwiesen sich nach LITTMANN (1994) Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Calciumnitrat und

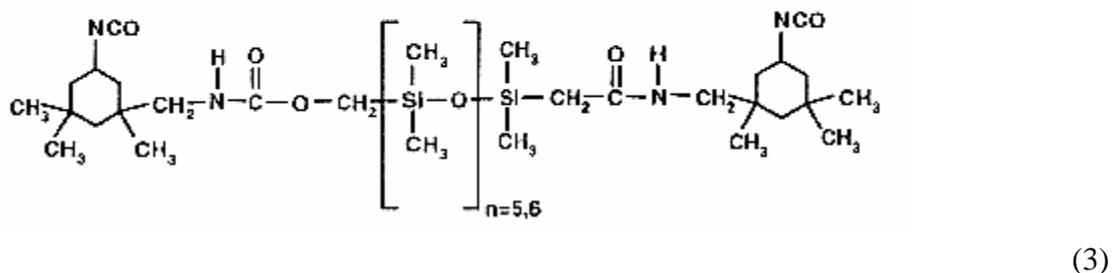
Calciumchlorid. GERHARD-ABOZARI et al. (1994) empfehlen bei der Härtung von Urethan-Prepolymeren den Einsatz von Dibutylzinndilaurat als Katalysator oder die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit, um eine optimale Filmbildung zu erzielen.

In dieser Arbeit kamen insgesamt 3 Steinschutzstoffe (SM 219, SM 288 und SM 298) zum Einsatz. Bei den SM 219 und SM 288 handelt es sich um Polymere auf Polyurethanbasis, der SM 298 ist ein modifizierter Kieselsäureester. Die Zusammensetzung der SM 288 und SM 298 kann aus patentrechtlichen Gründen hier nicht veröffentlicht werden. Exemplarisch wird der SM 219 vorgestellt.

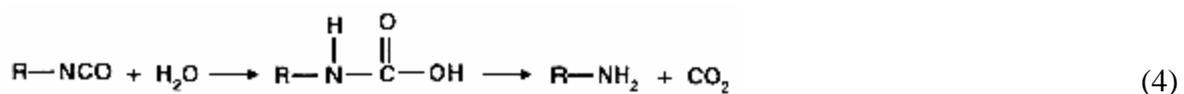
Bei diesem Polyurethansystem handelt es sich um ein oligodimethylsiloxanmodifiziertes Polyurethan (JANSEN et al., 1998). Dieses wird durch eine Reaktion von Isophoron-diisocyanat (1) und einem Polysiloxan (2) gebildet.



Die Isocyanatgruppe des entstandenen Prepolymers (3) reagiert mit im Gestein enthaltener Feuchtigkeit zunächst zur freien Carbaminsäure, die unter Abgabe von Kohlendioxid zum



Amin (4) weiter reagiert.



Das entstandene Amin ist selbst nucleophil und wird an vorhandenes Isocyanat addiert. Es bildet sich ein substituierter Harnstoff (5).



Diese Reaktion kann beliebig fortgesetzt werden, so dass lange Molekülketten entstehen. Durch Zugabe eines Gemisches von dimeren und trimeren Hexamethyldiisocyanaten wird eine erhöhte Vernetzung des Schutzfilmes erreicht.

Durch Aufbringung des Schutzfilmes werden die mechanischen Kennwerte des Gesteins deutlich verändert. Neben einer festigenden Wirkung des Schutzmittels, welche durch Bruchfestigkeit und Elastizität beschrieben werden können, ändern sich auch die Kennwerte für Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion (JANSEN et al. 1998).

Über die Beständigkeit der Schutzmittel gegenüber realen Bedingungen ist wenig bekannt. DIETRICH (1987) beschreibt umfangreich Abbauprozesse von Polyurethanverbindungen. Sie unterliegen bei UV-Bestrahlung einer homolytischen Spaltung, die durch aromatische Poly(ester), Aminocarbonyl-harnstoff (Biuret)- oder Isocyanurat-triester Struktureinheiten inhibiert werden können. Schwermetall-Katalysatoren können den Photoabbau begünstigen. Auch Hydrolyse kann bei Urethan-Bindungen auftreten. Hier wirken lange Kohlenwasserstoffketten im Molekül stabilisierend. Gegenüber den meisten Mikroorganismen und ihren Stoffwechselprodukten zeigen Polyurethane gute Resistenz, sofern sie ausreichend hydrophobe Eigenschaften haben (DOLEZEL, 1978). Inwieweit die beschriebenen Abbaureaktionen für die verwendeten Schutzmittel relevant sind, lässt sich nur schwer einschätzen. Da für die oben genannten chemischen und biologischen Abbauvorgänge Wasser vonnöten ist, ist davon auszugehen, dass ein Schutzmittel mit geringen hydrophoben Eigenschaften (SM 288) deutlich eher abgebaut wird als ein Schutzmittel mit hydrophoben Eigenschaften.

4 Versuchsprogramm und analytische Methoden

Die Gewährleistung der Gütesicherung und der Qualitätskontrolle von Schutzmitteln an Gebäuden war das übergeordnete Ziel des Projektes. Die Entwicklung einer Untersuchungsstrategie und die Optimierung vorhandener Versuchsanlagen zur zeittraffenden Simulation komplexer biologischer, chemischer und physikalischer Verwitterungsprozesse waren wesentliche Teilziele des Vorhabens. Zusätzlich sollte zur quantitativen Bewertung der Schutzwirkung der Imprägniermittel eine Optimierung und Erweiterung des vorhandenen Instrumentariums durchgeführt werden.

4.1 Das Untersuchungsprogramm

Es galt folgenden Fragestellungen im Bezug auf Langzeithaltbarkeit von Gesteinsschutzstoffen zu klären:

- Einfluss von physikalisch-chemischer Belastung
- Einfluss von biologisch-chemischer Belastung
- Einfluss von physikalisch-chemischer und biologisch-chemischer Belastung.

Durch die vorgegebene Probenmenge war die Anzahl an möglichen Experimenten streng limitiert. Die beiden Versuchsanlagen zur Simulation von Langzeitschädigungen hatten ebenfalls eine begrenzte Kapazität. Dagegen waren zur Bestimmung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten eine Mindestanzahl von Prüfkörpern nötig.

Die Prüfkörper können in drei Gruppen unterteilt werden:

- Prüfkörper, die mit SM 219 imprägniert wurden
- Prüfkörper, die mit SM 288 imprägniert wurden
- Prüfkörper, die unbehandelt blieben (Referenzproben).

Prüfkörper jeder Gruppe wurden in Langzeitexperimenten den oben genannten Belastungen unterzogen. Ein wichtiger Bestandteil dieses Projektes war eine quantitative und zerstörungsfreie Bestimmung der Schwefeldioxidaufnahme. An Prüfkörpern, die zuvor Belastungen unterschiedlicher Dauer und Art ausgesetzt wurden, sollten diese Messungen wiederholt werden. Die Differenz der Schwefeldioxidaufnahme ist neben anderen Parameter ein Kriterium zur noch vorhandenen Wirksamkeit von Schutzmitteln.

Weitere Referenzproben wurden die gesamte Versuchsdauer bei 23°C und 50% r.F. gelagert und später für mechanische Untersuchungen am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen verwendet. Abb. 4-1 zeigt die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Belastungen sowie den Zeitpunkt der Depositionsmessungen.

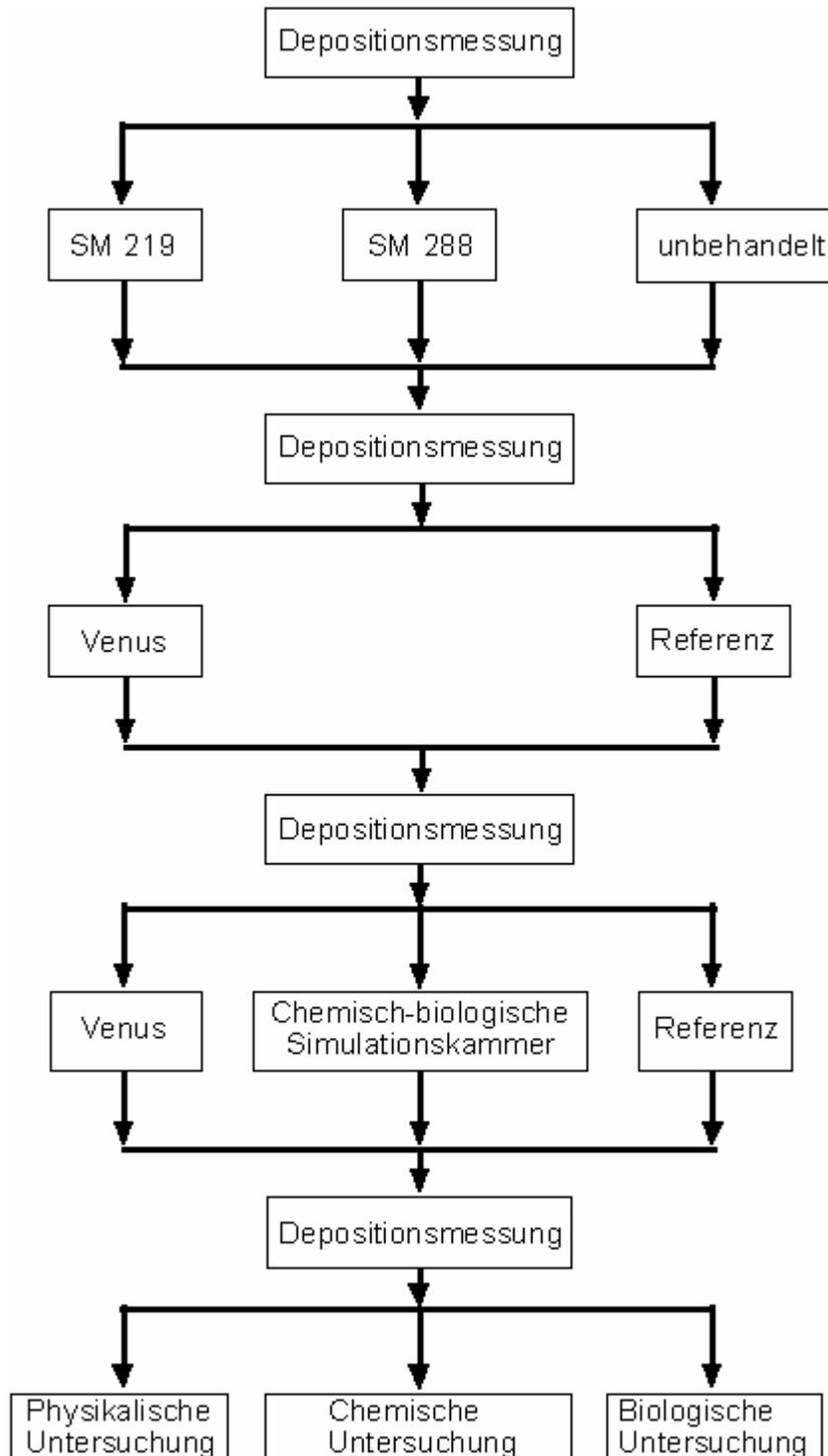


Abb. 4-1: Probenlaufplan für Gesteinsprüfkörper

Am Ende des Untersuchungsprogramms wurden zerstörende Untersuchungen durchgeführt, um weitere chemische, physikalische und biologische Kennwerte zu ermitteln.

Nach der Bestimmung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit an ausgewählten unbehandelten Proben wurden die verschiedenen Schutzmittel aufgebracht und eine weitere Messung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit durchgeführt. Nach einem 50-wöchigen Aufenthalt in der Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS-Versuchsanlage) wurden die Proben erneut untersucht. Anschließend wurden die Proben 50 Wochen in der VENUS oder in einer biologisch – chemischen Simulationskammer den einzelnen Schadgasatmosphären ausgesetzt und am Ende wurde wiederum die Aufnahme von Schwefeldioxid festgestellt. Parallel hierzu wurden immer Referenzproben, die keinerlei Schadgasbelastung ausgesetzt waren, geprüft. Zum Abschluss wurden die Proben geteilt und in den einzelnen Projektinstituten auf Veränderung der physikalischen, chemischen und biologischen Parameter untersucht. Die Projektpartner in Aachen prüften die Wasserdurchlässigkeit, die kapillare Wasseraufnahme, Farbveränderungen und die Ultraschallgeschwindigkeit im Gesteinsprüfkörper. In der Abteilung für Mikrobiologie des Botanischen Institut der Universität Hamburg wurden die Proben in 1 cm dicke Scheiben zersägt und die Zellzahlen diverser Organismen bestimmt. Hierzu zählen chemoorganotrophe Bakterien, Pilze, methylotherme Bakterien, Ammoniakoxidanten und Nitritoxidanten. Zusätzlich wurden die Nitrat- und die Ammoniumkonzentrationen in den Scheiben bestimmt. Die chemischen Untersuchungen waren Teil dieser Arbeit und werden ausführlicher am Ende dieses Kapitels beschrieben.

4.2 Simulationskammern

In diesem Abschnitt werden die beiden Versuchsanlagen beschrieben, in denen die in dieser Arbeit untersuchten Gesteinsprüfkörper bewittert wurden. Es handelt sich hierbei um die Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS) mit Standort in Aachen am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac) und um eine Versuchsanlage der Abt. für Mikrobiologie im Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg.

4.2.1 VENUS-Bewitterung

In der Versuchsanlage VENUS wird versucht, durch Simulationsklimata eine Schädigung von Gesteinsprüfkörper zu erreichen. Hier können realitätsnahe zeitliche und räumliche Gradienten von Feuchte und Temperatur im Inneren der Gesteinsprüfkörper erzeugt werden. Die Kammer wird durch eine klimadichte Trennwand horizontal in ein Primärklima und ein Sekundärklima getrennt (Abb. 4-2).

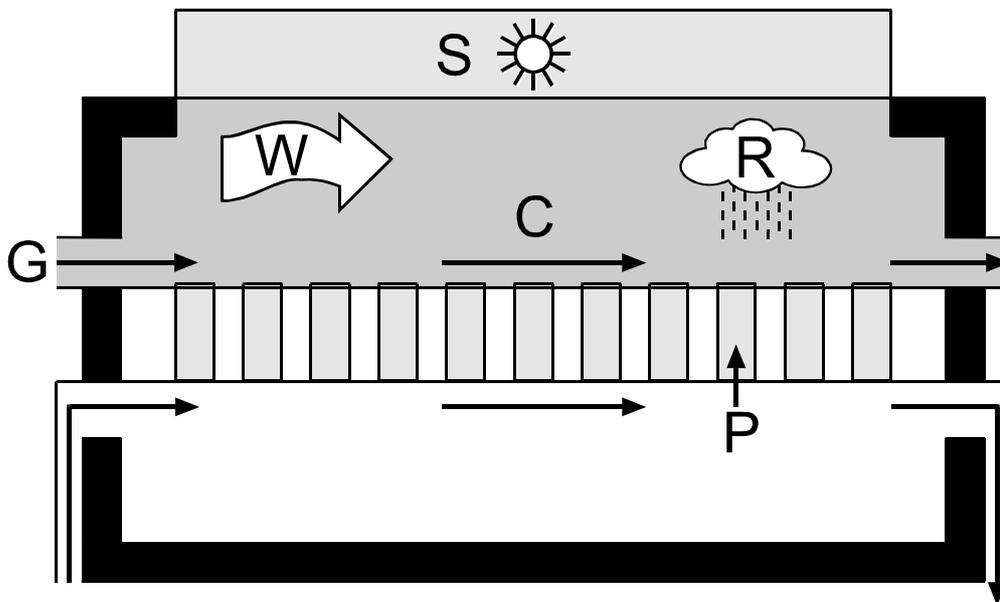


Abb. 4-2: Schnitt durch die Versuchsanlage VENUS (S: UV-Strahlung, W: Wind, R: Regen, C: Schadgasatmosphäre Primärklima, G: Schadgasstrom, SP: Prüfkörper)

Die exponierten Gesteinsproben haben über die Stirnfläche der Prüfkörper mit der Schadgasatmosphäre sowie dem Sekundärklima direkten Kontakt. Die Dauer eines Bewitterungszyklus beträgt 8 Tage. Die verwitterungswirksamen Parameter beziehen sich auf meteorologische Klimadaten. Ein Zyklus entspricht einer durchschnittlichen klimatischen Jahresbeanspruchung. Die Parameter Licht, Temperatur, Luftfeuchte, Beregnung und Schadgaskonzentrationen (Tab. 4-1) sind regelbar (RIECKEN, 1991). Die eingestellten Regelparameter sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tab.4-1: Regelbereiche der Verwitterungsparameter

Strahlung nm	Temperatur °C	Luftfeuchte % r.F.	Beregnung bei 5-35°C L/(h m ²)	Schadgas ppm
350 (UV)	min. -10	min. 20	Regen: 95	SO ₂ bis 0.5*
800 (IR)	max. +40	max. 100	Sprühnebel: 1.5	CO ₂ bis 1000* NO ₂ bis 0.5* NO _x bis 0.5*

(nach NEISEL, 1995)

* Untergrenze Aachener Aussenluft

Die Variation der Parameter wird innerhalb von Klima- und Schadgaszyklen (Teilzyklen) durchgeführt. Der vollständige Simulationszyklus hat eine Dauer von 192 h. In dieser Zeitspanne werden 5 verschiedene Teilzyklen (à 12 h) durchgeführt, die sich teilweise wiederholen. Die Reihenfolge der Teilzyklen wurde folgendermaßen gewählt: 1, 2, 1, 2, 1, 2, 1, 2, 1, 6, 7, 8, 1, 6, 7, 8.

Die einzelnen Teilzyklen der Primär- und Sekundärklimata werden im Folgenden erklärt.

Teilzyklus 1:

Beginnend mit einer kühlen, strahlungslosen Phase erfolgt neben der Schadgasdosierung ein Anstieg der relativen Feuchte. Anschließend wird bei langsamem Temperaturanstieg Nebel erzeugt. Nach einer Luftbewegung und einer kurzen warmen Beregnung erfolgt durch weitere Temperaturerhöhung, Bestrahlung und Luftbewegung eine schnelle Trocknungsphase. Einer rückwärtigen Entfeuchtung der Proben entgegenwirkend, wird der Sekundärkreislauf in den Frostbereich gefahren. Hierdurch wird eine Aufnahme des schadstoffhaltigen Nebelkondensats bewirkt.

Teilzyklus 2:

Bei einer mehrstündigen Schadgasexposition, einer kurzzeitigen Regenunterbrechung, lang andauernden hohen Temperaturen sowie Dunkelheit wird die relative Feuchte gering gehalten. Es folgt eine kurze Bestrahlung, eine Dunkelphase bei schneller Temperaturabnahme und Verringerung der rel. Feuchte. Eine Wasserdampfdiffusion von der Innenseite der Proben in Richtung der Primärseite wird durch eine konstant niedrige Temperatur und stetigen Anstieg der Luftfeuchtigkeit im Sekundärklima erzeugt.

Teilzyklus 6:

Nach einer kurzen kühlen Beregnung wird bei Dunkelheit die Temperatur bis in den Frostbereich gesenkt. Durch zwei kurze Bestrahlungsphasen und der damit zusammenhängenden Temperaturerhöhung wird der Bereich kurzfristig gestört. Im Sekundärklima wird die Temperatur ebenfalls bis in den Frostbereich gesenkt, so dass die Prüfkörper nur kurzzeitig an der Stirnfläche auftauen können.

Teilzyklus 7:

Der Frostbereich des Primärklimas wird durch vier kurze Bestrahlungsphasen und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung unterbrochen. Das Sekundärklima bleibt konstant, wie in Klimablock 6 beschrieben.

Teilzyklus 8:

Im Frostbereich wird das Primärklima durch zwei kurze Bestrahlungsphasen kurzzeitig erwärmt. Ein anschließender Temperaturanstieg auf mittlere Temperatur ermöglicht ein vollkommenes Auftauen der Proben. Anschließend erfolgt eine Schadgasbeaufschlagung bei gleichzeitig hoher relativer Luftfeuchte. Zum Ende des Teilzyklus wird die rel. Luftfeuchte auf ein Minimum reduziert, bei gleichzeitiger Reduzierung der Temperatur bis in den Frostbereich. Die Auftauphase des Primärklimas wird auch im Sekundärklima durchgeführt. Der Temperaturanstieg wird allerdings nur bis zu einem geringeren Endwert durchgeführt. Die im Sekundärklima eingestellte hohe Luftfeuchte führt zu einer Wasserdampfdiffusion von der Innenseite der Proben zur Stirnfläche.

Nachteilig wirken sich folgende Aspekte auf die Untersuchungsergebnisse aus. Durch den zyklischen Wechsel der Regen- und Nebelereignisse wird viel Wasser in die Proben eingebracht. Die Trocknungsphasen in der Anlage reichen in der Regel nicht aus, um das Probenmaterial wieder zu trocknen. Es entsteht ein Feuchtigkeitstransport in das Gestein, bei dem die im Wasser gelösten Salze in den Prüfkörper gelangen. Die Regenereignisse werden mit Leitungswasser durchgeführt. Dies führt zu einem Eintrag von gelösten Salzen ins Gestein. Bei einer Regenmenge von $95 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$, 647,5 Regenstunden während der 52 wöchigen Bewitterung und einer Wasserhärte von 14°dH könnten über 300 g/kg Calcium-Ionen auf die Gesteinsoberfläche eingebracht werden. Begrenzt wird diese Wasseraufnahme durch die Aufnahmekapazität der Prüfkörper und der Tatsache, dass nicht aufgenommenes Regenwasser aus der Versuchsanlage entfernt wird. Calciumionen aus dem Wasser bilden mit gebildeten Sulfationen Gips und verändern somit den Gipsanteil im Gestein.

4.2.2 Mikrobiologische und chemische Bewitterung

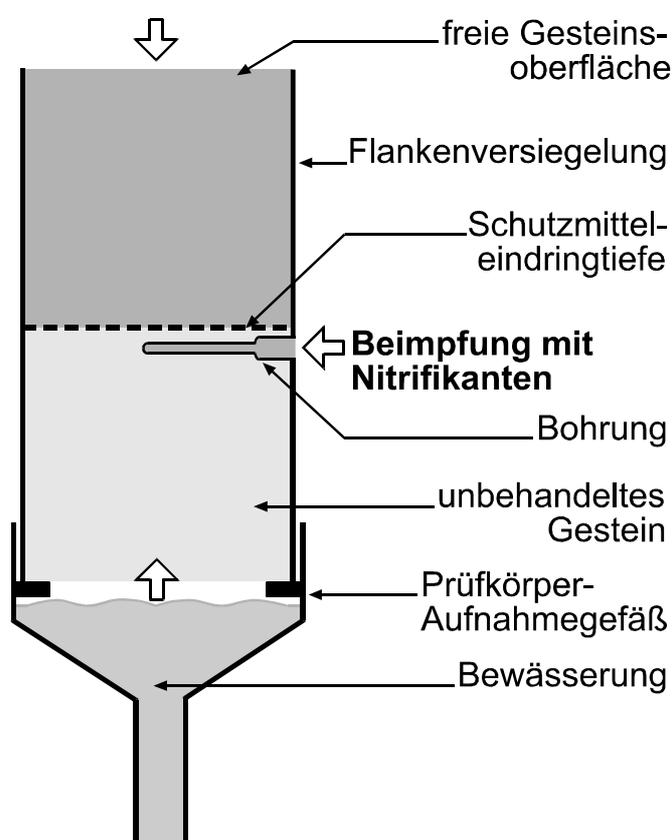
Die Versuchsanlage im Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg (BCS-Anlage) kombiniert mikrobiologisch-chemische Belastung durch Nitrifikanten (salpetersäurebildende Bakterien) mit chemischer Belastung durch atmosphärische Schadstoffe (SO_2 , NO_x).

In der Doppelkammer ist es möglich, Prüfkörper, die mit Nitrifikanten besiedelt wurden, mit Proben ohne diese Besiedlung zeitgleich der Schadgasatmosphäre auszusetzen. Die Beimpfung mit Nitrifikanten führt dazu, dass sich günstige Lebensbedingungen für die entstehende komplexe Mikroflora, bestehend aus Nitrifikanten, chemoorganotrophen Bakterien und Pilzen, ausbilden.

Tab. 4-2: Parameter der Doppelkammer „Mikrobiologie“ und deren Einstellungen

Temperatur (°C)	25
SO ₂ (ppmV)	400
NO (ppmV)	800
NO ₂ (ppmV)	400
Rel. Feuchte (%)	90-95

simulierte Schadgasatmosphäre

**Abb.4-3:** Schematische Darstellung zur Versorgung der Bakterien mit Substrat

Durch eine konstant hohe Gesteinsfeuchte, eine optimale Temperatur und eine ausreichende Versorgung der Nitrifikanten mit ihrem Substrat Ammonium wird der mikrobielle Angriff gegenüber den natürlichen Bedingungen verstärkt. Abb. 4-3 zeigt den Versuchsaufbau. Die freie Gesteinsoberfläche ist der simulierten Schadgasatmosphäre aus-

gesetzt. Unterhalb der Schutzmittelfront ist eine Bohrung zur Beimpfung des Gesteins mit Nitrifikanten vorgesehen. Durch diese Bohrung wird auch die Nährstoffversorgung gewährleistet. Das Substrat besteht aus 2 mmol/L Ammoniumchloridlösung und 1 mmol/L Harnstofflösung. Alle vier Wochen während des Bewitterungsexperiments werden die Prüfkörper eine Woche lang rückseitig in eine gesättigte Calciumcarbonatlösung gestellt. Drei Wochen lang stehen die Proben dann über der Lösung, so dass die Proben feucht gehalten werden. Die durch diese Maßnahme geschaffene Feuchtesituation im Gestein dienen einer Optimierung der Versuchsbedingungen. Das Wachstum der Mikroorganismen wird hiermit optimal gefördert. Durch diese Maßnahme wird Feuchte während des 52 Wochen dauernden Experimentes durch das Gestein an die Oberfläche transportiert.

4.3 Probenmaterial

Es stand Ausbaumaterial von der St. LUKAS-Kirche in Zwickau-Planitz zur Verfügung. Die verwendeten Gesteinsproben entstammten dem West-Giebel dieser Kirche (Abb. 4-4). Das Gebäude war 1875 im neogotischen Stil erbaut worden. Vor dem Ziegelmauerwerk wurde in Verblendertechnik ein Elbsandstein Typ „Cotta“ verwendet. Die Gesteinsquader wiesen unterschiedliche Tiefen (10-20 cm) auf.

Die Salzverteilung in den Gesteinsproben ist nicht typisch für reale Gesteinsproben, da durch das teilweise defekte Dach Regenwasser in das Ziegelmauerwerk eingedrungen ist und eventuell damit Feuchte und Salze nicht nur durch Beregnung von vorne, sondern auch von hinten in die Natursteinfassade eingetragen worden ist.

Aus einem anderen Forschungsprojekt standen Ergebnisse von Bohrkernanalysen derselben Gebäudefassade zur Verfügung (GRODTEN, 1996). Die Elbsandsteine beinhalteten unterschiedliche Eisenanteile und somit auch differierende Farbgebungen. Es gab auch Gestein, das eine weißliche Farbgebung aufwies. Die Schadensbilder unterschieden sich ebenfalls. Neben einer festen schwarzen Patina traten auch Schuppen- und Schalenbildung auf.

Tab. 4-2: Physikalische Daten des beprobten Gesteinsmaterials

Messgröße	Einheit	Bereich
Spez. Oberfläche	m ² /g	0,63 - 4,29
Durchschn. Porenradius	µm	0,36 - 1,24
Dichte	g/cm ³	2,479 - 2,609
Ges. Porosität (berechnet)	%	20,8 – 25,1
Geschlossene Poren	%	1,8 -7,4
Quarzkorngrößen	mm	0,05 - 0,3

(nach GRUNERT/KUTSCHKE, 1995)

Aus mineralogischer Sicht besteht das Gestein überwiegend aus Quarz (90-98%). Daneben treten Glaukonit $(K,Na,Ca)_{1,2-2}(Fe^{3+},Al,Fe,Mg)_4Si_{7-7,6}Al_{1-0,4}O_{20}(OH)_4 \cdot n H_2O$, völlig zersetzter Feldspat, Kaolinit $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$, Serizit, Muskovit $KAl_2(OH,F)_2(AlSiO_3O_{10})$ und Illit auf (NEUMANN, 1997).

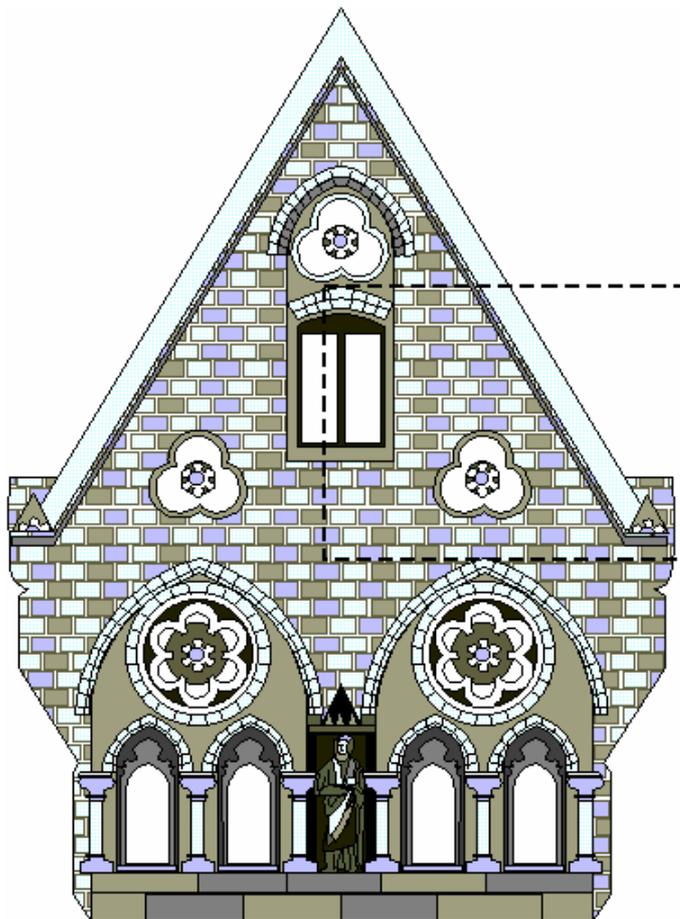


Abb. 4-4: Schema der Frontansicht des Westgiebel der St.Lukas-Kirche zu Planitz mit den Probenahmestellen im schraffierten Kasten

Die für diese Arbeit verwendeten Gesteinsblöcke entstammten ebenfalls dem West-Giebel der Kirche. Die Entnahmeorte der Blöcke wurde nicht nur nach physikalischen, chemischen und biologischen Gesichtspunkten durchgeführt. Vielmehr spielten auch Aspekte der Denkmalpflege eine große Rolle.

Die Entnahmestellen der drei verwendeten Blöcke ist in der Abb. 4-5 zu sehen.

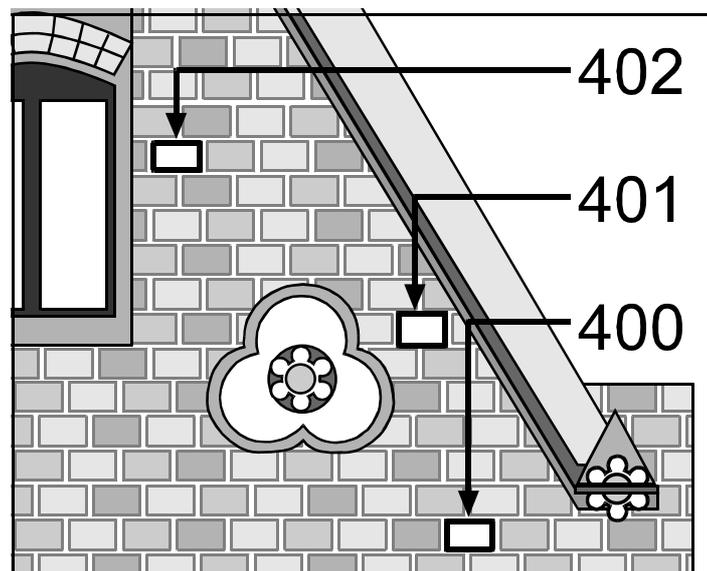


Abb. 4-5: Probenorte am Westgiebel der Kirche St.LUKAS in Zwickau-Planitz

Aus den zur Verfügung gestellten Blöcken (400, 401, 402) wurden Blockprüfkörper in den Maßen $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$ hergestellt. Der Verschnitt an den Seitenrändern lag zwischen 0,5 und 3 cm. Die Längsseiten der Prüfkörper wurden mit einem gegenüber Schadgasen inerten Epoxidharz beschichtet (sog. Flankenversiegelung). Die genauen Abmessungen der einzelnen Blöcke und die Anzahl der erzeugten Blockprüfkörper ist in Tab. 4-4 angegeben.

Tabelle 4-4: Geometrische Abmessungen der Gesteinblöcke

Block	Abmessungen	Höhe	Anzahl der Prüfkörper
400	$71 \times 27 \times 9,5 \text{ cm}^3$	ca. 16 m	51
401	$55 \times 27 \times 11,5 \text{ cm}^3$	ca. 18 m	40
402	$34 \times 28 \times 12 \text{ cm}^3$	ca. 20 m	21

Abb. 4-6 zeigt den Sägeplan für die drei Gesteinsblöcke 400, 401 und 402. Durch die Nummerierung der Blockprüfkörper können diese bei der Versuchsauswertung leicht den Gesteinsquadern zugeordnet werden.

Block 400

52	53	60	61		67	73	76	83	84	93	104	105
54	55	62	63	68	69	75	77	82	85	94	103	88
56	57	64	65	B0	70	74	78	81	86	95	100	89
58	59	66	3	87	71	72	79	80	2	98	99	90

Block 401

19	20	21	31	32	39	40	49	50	96
22	23	24	33	34	41	42	51	91	101
25	26	27	35	36	43	44	45	92	97
28	29	30	37	38	B1	47	48	102	

Block 402

4	5	6	1	7	8
	10	13	16		9
B2	11	14	17	B3	
46	12	15	18		

Abb. 4-6: Sägeplan für die Prüfkörper (Stirnfläche 5 x 5 cm²) der Gesteinsquader 400, 401 und 402

Reinigung der Oberflächen

Vor den Untersuchungen am Ausbaugestein mussten die Oberflächen gereinigt werden. Die lokale Situation des Gebäudes, die Oberflächenbearbeitung, die verwendete Gesteinsart, und der bauliche Zustand bestimmen die Art und den Grad der Verschmutzung. Die Verunreinigungen lassen sich verschiedenen Arten zuordnen:

- Staubablagerungen sind selbst in gering mit Schadstoff belasteter Luft zu finden. Schwebstoffe sind mit anorganischem Mineralstaub beladen, der aus verschiedenen anthropogenen und natürlichen Prozessen stammt.
- Rußablagerungen stammen aus Verbrennungsprozessen (Verkehr, Kraftwerke, Industriebetriebe und Hausfeuerungsanlagen). Diese Partikel lagern sich an den Gebäudefassaden ab.
- Salzkrusten entstehen teilweise aus der chemischen Reaktion von Schadgasen mit dem Gesteinsmineral oder werden durch kapillar aufsteigende Mauerfeuchte aus dem Boden ins Gestein transportiert.
- Algen, Flechten, Pilze und Bakterien siedeln sich an der Gesteinsoberfläche an

Unterschiedliche Verfahren zur Reinigung von Gesteinsoberflächen für die Applikation von Schutzstoffsystemen werden bei PRICKARTZ und HEUSER (1991) vorgestellt. In diesem Fall wurden die Verschmutzungen der Gesteinsoberflächen mit einem Sandstrahlverfahren gesteinschonend von der Oberfläche abgetragen. Es kam ein Partikelstrahlverfahren (trocken, Quarzmehl 0.8 µm, Düsenabstand 10 cm) zum Einsatz. Dieses Verfahren wurde bei den Untersuchungen von NEUMANN (1997) an den unterschiedlich veränderten Gesteinsoberflächen und nur leicht variierenden Gesteinsparametern als geeignet erkannt. Die Frage nach den Strahlgutresten in den Kornzwischenräumen konnte nur durch eine direkt nach der Reinigung folgenden mikroskopischen Untersuchung beantwortet werden. In keiner der untersuchten Proben wurden Strahlgutreste gefunden.

4.4 Aufarbeitung der Gesteinsprüfkörper

Die verwendeten Gesteinsproben wurden längsseits in vier gleich große Teile trocken gesägt. Ein Viertel wurde anschließend in 17 Scheiben unterteilt. Die Scheibendicke betrug an der Vorder- und an der Rückseite durchschnittlich 3,3 mm. Die mittleren Scheiben hatten eine durchschnittliche Dicke von 20 mm (Abb. 4-6).

Alle Scheiben wurden, wie bei STEIGER et al. (1998) beschrieben, zu Gesteinspulver aufgearbeitet. Der einzige Unterschied zu dem dort beschriebenen Ablauf bestand in der

Maschenweite der Siebe. Das hier verwendete Gesteinsmehl hatte eine Korngrösse kleiner $40\ \mu\text{m}$, da bei grösserem Korndurchmesser Reste der Flankenversiegelung bzw. Schutzmittel mit in die Proben gelangen würden.

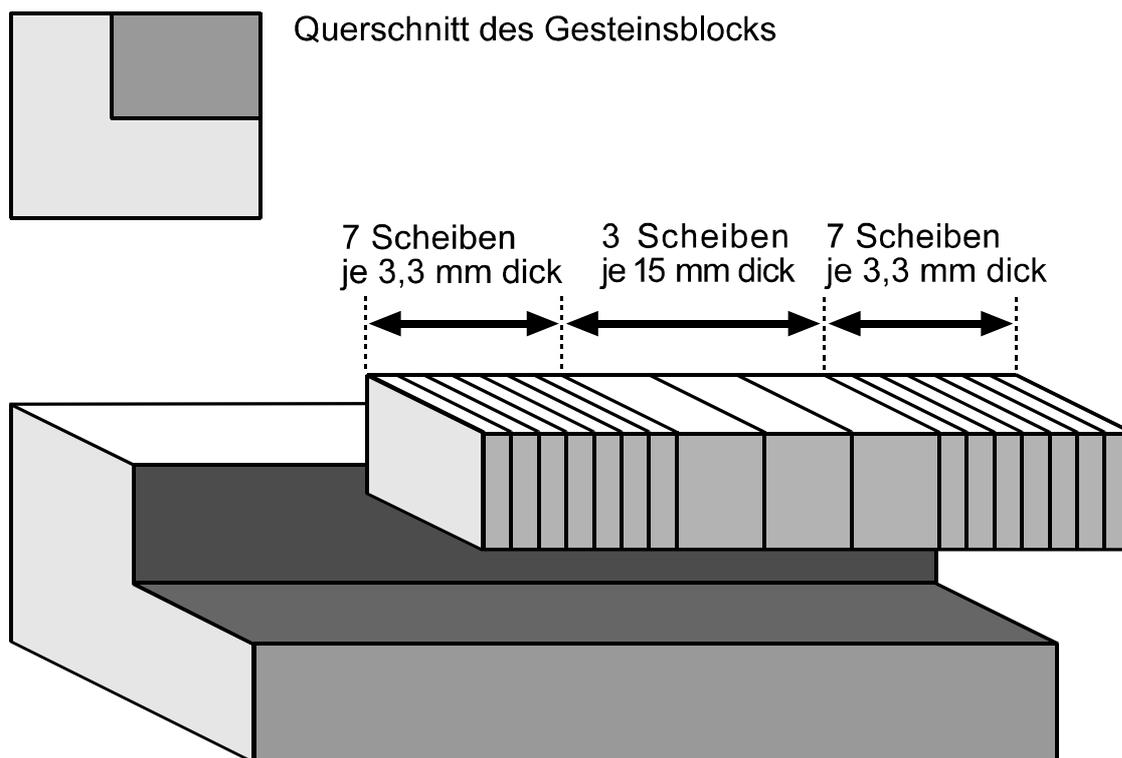


Abb. 4-7: Sägeprofil für die Werksteinproben

Die Elution von ca 500 g Gesteinsmehl erfolgte in 25 mL bidestilliertem Wasser mittels eines Schüttelautomaten in einer Zeit von 2 Stunden. Experimente mit einer längeren Elutionsdauer führte zu keiner signifikanten Erhöhung der Salzkonzentration des Eluats. Zur schnellen Sedimentation des Gesteinsmehls wurde eine Zentrifuge mit einer Drehzahl von 9600 U/min verwendet. Eine Filtration mit Membranfilter (SATORIUS Miniart NML, Porengrösse $0,2\ \mu\text{m}$) erfolgte anschließend. Ein Teil wurde für die Kationenbestimmung angesäuert (Salpetersäure 65% suprapur, MERCK). Letzlich wurden die Eluate mittels Ionenchromatographie und optischer Emissionsspektrometrie mit Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) untersucht.

4.5 Analysenmethoden

4.5.1 Ionenchromatographie

Die simultane Trennung und Bestimmung von anionischen Salzkomponenten einer wässrigen Lösung konnte mittels der Ionenchromatographie (IC) durchgeführt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich bei WEISS (1985). Es wurde hier die Ionenaustausch-Chromatographie verwendet. Als mobile Phase wird eine wässrige Lösung bestehend aus 2 mmol/L Na_2CO_3 und 0,75 mmol/L NaHCO_3 verwendet. Ein Leitfähigkeitsdetektor und ein UV-Detektor ermöglichen die Detektion. Das Leitfähigkeitssignal der mobilen Phase wird durch die Suppressortechnik minimiert. Die UV-Detektion zur Nitratbestimmung erfolgte bei einer Wellenlänge von 215 nm. In Tab.4-5 werden die verwendeten Geräte aufgeführt.

Tab. 4-5: Eingesetzte Geräteteile für die Ionenchromatographie

	Firma	Typ
Pumpsystem	TSP	ConstMetric 3200
Autosampler	TSP	AS 100
Leitfähigkeitsdetektor	Dionex	CMB-1
UV-Detektor	Shimadzu	SPD 6 AV
Trennsäulen	Dionex	AG-9-SC, AS-9-SC
Suppressor	Dionex	ASR-Ultra 4-mm
Datenaufnahme/ Integration	Institut für Analytik und Systemtechnik GmbH	Dart Version 1.00

4.5.2 Optische Emissionsspektrometrie mit Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES)

Die Bestimmung der relevanten kationischen Komponenten erfolgte mit Hilfe des simultanen optischen Spektrometers SPECTROFLAME der Firma SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS. Eine umfangreiche Beschreibung des verwendeten Gerätes gibt FASSEL (1979).

Die im Argonplasma erzeugte Emissionsstrahlung der Analytelemente wird über eine Lichtleiteroptik zu zwei Polychromatoren geführt. Die Konzentration des Analytelementes ist über mehrere Größenordnungen proportional zur Strahlungsintensität. Die simultane Bestimmung verschiedener Analytelemente erlaubt keine optimalen Einstellungen der ICP-OES. Parameter wie Gasströme oder HF-Frequenz der Plasmaspule sind

Kompromisslösungen, die eine schnelle und simultane Bestimmung vieler Analytelementen erlauben. Eine weitere Optimierung des Gerätes war bei den zu bestimmenden Elementen auch nicht nötig, da die Konzentrationen und die Anzahl der untersuchten Kationen nur zu vernachlässigbaren Überlagerungen der Wellenlängen führten.

Tabelle 4-6: Elemente, Wellenlängen und Bestimmungsgrenzen für die ICP-OES

Element	Wellenlänge (nm)	BG (mg/kg)
Na	589	25
K	769	25
Mg	279	10
Ca	317	40
Sr	407	5
Al	396	25
Fe	259	10
Ba	233	15
Mn	257	15

4.5.3 Mikroskopische Verfahren

4.5.3.1 Konfokale-Laser-Raster-Mikroskopie

Das Porensystem des Gesteins und die darin lebenden Mikroorganismen können mit Hilfe des Konfokalen-Laser-Raster-Mikroskops (CLSM=confocal laser scanning microscope) räumlich dargestellt werden. Mit geringem präparativen Aufwand können die Mikroorganismen mit dem CLSM auf natürlichen, an gebrochenen bzw. gesägten Gesteinsoberflächen dargestellt werden. Durch Anfärbung der Mikroorganismen bzw. des Gesteins mit Fluoreszenzfarbstoffen bleibt der Bewuchs auf der Oberfläche in seiner natürlichen Struktur erhalten.

Beim CLSM handelt es sich um ein Aufrichtmikroskop. Ein Objekt wird mit einem Laser angeregt, das Objekt emittiert Fluoreszenzstrahlung, die wiederum detektiert wird. Durch Einsatz von Lochblenden wird Streulicht ausgeblendet.

Das Objekt wird zunächst in einer Ebene Punkt für Punkt abgerastert. Danach werden durch Änderung der Stellung des Mikroskoptisches flächige Bilder erzeugt. Ein räumliches, dreidimensionales Bild des Probenmaterials wird aus einzelnen, streulichtfreien, zweidimensionalen Bildern durch eine Bildverarbeitungssoftware am Computer erstellt.

Alle Aufnahmen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden in der mikrobiologischen Abteilung des Instituts für Allgemeine Botanik mit dem LEICA TCS 4D durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einem Argon/Krypton-Laser (Wellenlängen: 488 nm, 568 nm, 648 nm) ausgestattet. Messungen der Fluoreszenz-Intensität können mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware SCANware 5.1 ausgewertet werden.

Acridinorange (3,6-Bis(dimethylamino)-acridin) dient als Farbstoff. Er bindet an die DNA der Mikroorganismen. Bei diesem Farbstoff wurde die Gesteinsmatrix durch eine unspezifische Reaktion rot gefärbt, während die Mikroorganismen eine Grünfärbung aufwiesen. Die Grünfärbung der Zellen erfolgt aber nur, wenn die DNA doppelsträngig vorliegt, also vor allem bei lebenden Zellen. Bei toten Zellen liegt die DNA einzelsträngig vor und die Zellen werden mit Acridinorange rot gefärbt. Diese Rotfärbung unterscheidet sich nicht von der Gesteinsfärbung. Diese Methode eignet sich deshalb vorzüglich zur Darstellung von lebenden Mikroorganismen an Gesteinsoberflächen.

4.5.3.2 Kryo-Rasterelektronenmikroskopie

Zu den Präparationsmethoden in der Rasterelektronenmikroskopie gehört die Kryotechnik (Kryo-REM). Sie wird bei sonst vakuuminstabilen Proben oder Probeninhaltsstoffen verwendet. In der Medizin oder der Biologie werden mit dieser Technik Untersuchungen an wasserhaltigen Proben durchgeführt.

Es wurden kleine Probenstücke aus der Gesteinsoberfläche herausgebrochen und mittels unter Vakuum verfestigtem Stickstoff bei -210 °C eingefroren. Bei dieser Präparationstechnik wird die Bildung von Gasblasen um die Probe verhindert. Bei der Amtlichen Materialprüfungsanstalt (MPA) in Bremen wurden die in flüssigem Stickstoff gelagerten Proben mittels einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (HITACHI S 4000) mit angeschlossener Kryopräparationskammer SCU 020 (Firma BALTEK) bei einer Hochspannung von 20 kV untersucht. Das Material wurde vor der Untersuchung mit einer 5 nm dicken Platinschicht bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Während der gesamten Untersuchung wurden die Temperatur der Proben auf unter -80 °C gehalten.

5 Technische Aufbauten

Nachdem in Kapitel 2 die Grundlagen zur Bestimmung einer Depositionsgeschwindigkeit erläutert wurden, wird in diesem Abschnitt die praktische Umsetzung des Verfahrens dargestellt.

5.1 Aufbau und Einsatz des Messsystems

Die Anlage zur Simulation von Schadgasatmosphären (MANGELS, 1992) wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen modifiziert. Der Aufbau der Dosiereinrichtung und der Messgeräte, die elektronische Messwerterfassung sowie die Steuerung der Signale wurden weiterentwickelt und umgebaut. Mit dieser Anlage ist es möglich, eine schadgashaltige Atmosphäre mit bestimmten Anteilen an Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Ozon herzustellen. Auch die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit können eingestellt, kontrolliert und gegebenenfalls geregelt werden. Zusätzlich können die Schadgaskonzentrationen vor und nach der Expositionskammer bestimmt werden. Die Differenz aus den SO_2 -Konzentrationen vor und hinter der Expositionskammer dient zur Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit. Bei den folgenden Untersuchungen wurden unbehandelte und imprägnierte Blockprüfkörper vor und nach Simulationsexperimenten in diesen Expositionskammern der Schadgasatmosphäre ausgesetzt. Unterschiede in den einzelnen SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten sind auf Veränderungen der Imprägnierung zurückzuführen und erlauben somit eine Aussage über die Güte des Schutzmittels.

Für die Experimente wurden zwei verschiedene Expositionskammern entwickelt. Diese werden zur Untersuchung von unterschiedlichen Gesteinsprüfkörpern verwendet.

Die Messkammer lässt sich in drei Funktionsbereiche aufgliedern:

- Herstellen einer Schadgasmischung
- Reaktion der Gase mit der Gesteinsoberfläche in einer Expositionskammer
- Bestimmung der verbliebenen Gaskonzentrationen

5.1.1 Erzeugung der Schadgasatmosphäre

Gasaufbereitung

Der verwendete Hauptgasstrom für die Expositions-kammer besteht aus Druckluft der Laborversorgung. Diese wird durch einen Partikelfilter gereinigt und durch einen Absorptionstrockner (ECODRY, Karlsruhe) von Kohlendioxid befreit und getrocknet.

Die Hauptgasstromversorgung wie auch die der Spurengase werden über thermische Massendurchflussregler (tMdr) manuell geregelt (Steuergerät) oder über ein Prozessleitsystem gesteuert. Die Spurengase Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Ozon und Kohlendioxid werden in einer Mischkammer dem Hauptgasstrom zugeführt. Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid werden aus Druckgasflaschen mit zertifiziertem Inhalt (LINDE, 0,5%, 5.0) entnommen. Kohlendioxid liegt als reines Gas ebenfalls in einer Druckgasflasche vor. Zur Erzeugung des Ozons wurde ein Ozongenerator der Firma FISCHER, Karlsruhe, Modell ST-500 MM verwendet.

Der Generator erzeugt Ozon nach dem Prinzip der Hochspannungs-Gas-Entladung. Gereinigte Druckluft wird in den Generator transportiert; hier wird der Gasstrom mit Ozon angereichert und anschließend zur Mischkammer geleitet.

Eine Kolbenpumpe (LDT, Hamburg) drückt Wasser in einen auf 150°C geheizten Verdampfungsblock. Ein durch den Verdampfer geführter Gasstrom nimmt den Wasserdampf auf und transportiert ihn in die Mischkammer. Das Prozessleitsystem berechnet die zu dosierende Menge Wasser, welche bei vorgegebener Temperatur und festgelegtem Hauptgasstrom zu einer bestimmten Gasfeuchte führt.

Tab. 5-1: Arbeitsbereich der Simulationsanlage für Schadgasatmosphären

	Arbeitsbereich
Gasversorgung	5-50 L/min
Feuchte bei 15°C	25-90% r.H.
Temperatur	-20 bis +50°C
Schwefeldioxid	0.04-0.4 ppmV
Stickstoffdioxid	0.08-0.8 ppmV
Ozon	0.03-8 ppmV

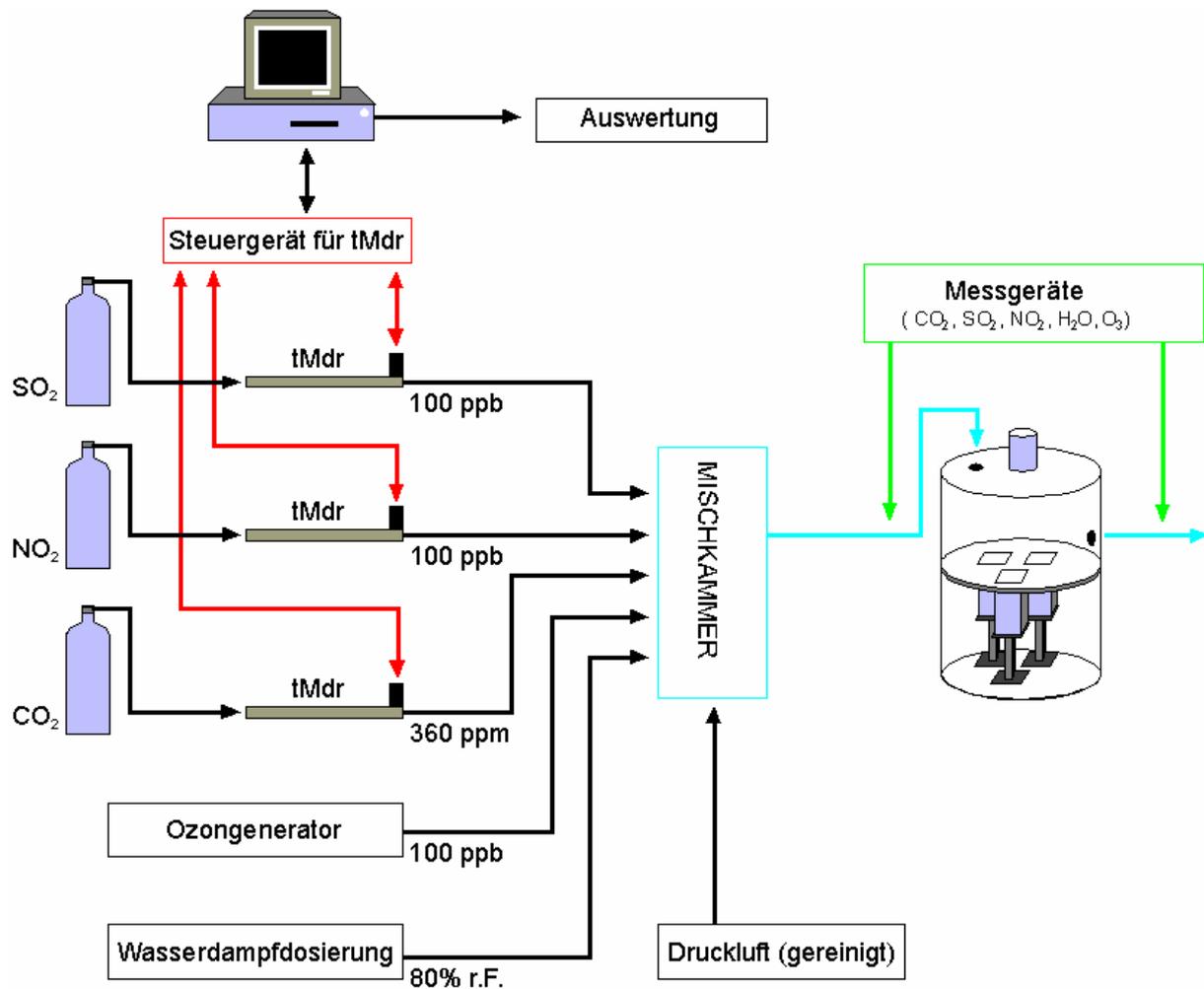


Abb. 5-1: Schematische Darstellung des Steuer- und Dosiersystems der Schadgas-expositions-kammer für Gesteinsproben

Tab. 5-2: Verwendete Messgeräte für die Gasanalyse

Parameter	Hersteller	Modell
Schwefeldioxid	MONITOR LABS. Englewood, USA	ML 8850
Luftfeuchtigkeit	ROSEMOUNT, Hanau, Deutschland	BINOS 4.1
Stickoxide	MONITOR LABS. Englewood, USA	ML 8840
Kohlendioxid	MAIHAK, Hamburg	UNOR 6N-NDIR
Ozon	MONITOR LABS. Englewood, USA	ML 8810

Die Einstellbereiche der einzelnen Parameter sind sehr flexibel. Bei einem gewählten Trägergasstrom von 50 L/min lassen sich die in Tab. 5-1 beschriebenen Konzentrationsbereiche für die Gase berechnen. Für diese Arbeit wurden die in Abb. 5-1 angegebenen Gaskonzentrationen gewählt. Die Auswahl der Konzentrationen war durch die Empfindlichkeit der Messgeräte limitiert. Veränderungen der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit durch Schutzmittelzugabe oder Simulationsexperimente müssen eindeutig detektierbar sein. Andere Konzentrationsbereiche lassen sich durch Änderung der Gasflaschenkonzentrationen oder durch anders dimensionierte thermische Massendurchflussregler erreichen. Die Ozonkonzentration ist durch den Volumenstrom des Generators (10-50 L/h) und die Generatorleistung begrenzt. In Tab. 5-2 werden die verwendeten Gasanalysegeräte aufgeführt.

5.1.2 Die Gasmischkammer

Zur Verwendung einer komplexen Schadgasatmosphäre müssen die einzelnen

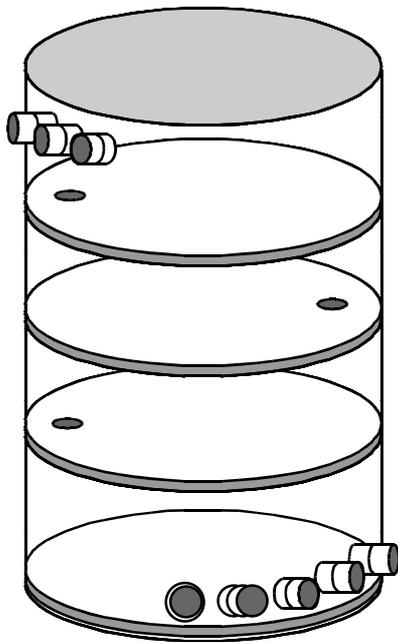


Abb. 5-2: Skizze der Gasmischkammer

Gaskomponenten in einer neu erbauten Gasmischkammer (Abb. 5-2) optimal durchmischt werden. Diese Kammer wurde aus PVC gefertigt. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Schadgasatmosphäre nach einer Vorlaufzeit weder Adsorptionseffekte an der Oberfläche noch Reaktion mit dem Reaktor zeigt. Auch der vom PVC abgegebene Weichmacher Diethylhexylphthalat (DEHP) hat keinen Einfluss auf die dosierte Schadgasatmosphäre oder auf die Messgeräte.

Die Gasmischkammer hat eine zylindrische Form mit den Maßen 30 cm Höhe, 18 cm Durchmesser. Im Inneren der Kammer sind drei Böden in gleichem Abstand befestigt. Es sind in jedem Boden Bohrungen mit einem Durchmesser von 2 cm angebracht worden, die sich alternierend rechts und links an der Kammerwand befinden. In 1 cm Abstand vom Boden befinden sich fünf Anschlüsse für die benötigten Gase und die Luftfeuchtigkeit. In 1 cm Abstand vom oberen Ende befinden sich fünf Anschlüsse für den Austritt des Gasgemisches. Sie dienen als Ausgang für die Reaktoren, als Ausgang für die Messgeräte zur Überprüfung des relevanten Gasgemisches, als Ausgang für den Überschuss an Gasgemisch und jeweils als Ausgang für das CO_2 - und das H_2O -Messgerät.

Expositionskammern

Für die Untersuchungen an unterschiedlichen Gesteinsprüfkörpern wurden zwei Reaktortypen als Expositionskammern gebaut. Ein Reaktor dient zur Aufnahme von Blockprüfkörpern ($5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$), der andere Typ ist für Depositionsexperimente an Gesteinsplättchen ($5 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}^3$) vorgesehen.

Die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit der Schadgasmenge lässt sich aus der Differenz der Schadgaskonzentrationen zwischen Messkammereingang und -ausgang und der Versuchsdauer bilanzieren. MANGELS (1992) konnte für seine Reaktoren keine Differenzmessung durchführen, da die Schadgaskonzentrationsunterschiede zwischen Reaktoreingang und

-ausgang zu gering waren. Eine Optimierung der Expositionskammer, des Gasdurchflusses und der Probenoberfläche machte eine Differenzmessung möglich. Im Einzelnen wurde das Volumen der Expositionskammern klein gehalten, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten und eine geringe Adsorptionsfläche für die Schadgase zu bieten. Die Eingangskonzentration des Schwefeldioxids wurde auf 100 ppbV gesenkt, um eine Konzentrationsänderung, die durch Schadgasaufnahme des Gesteins verursacht wird, besser detektieren zu können. Die Gesteinsoberfläche wurde auf 75 cm^2 festgelegt. In Vorexperimenten konnte gezeigt werden, dass das gewählte Verhältnis von Gesteinsoberfläche zu SO_2 -Konzentration optimale Untersuchungsergebnisse liefert.

Expositionskammer Typ 1:

Dieser Expositionskammer (30 cm Gesamthöhe, 18 cm Durchmesser) wurde für die sogenannten Blockprüfkörper (Kapitel 4.3) gebaut. Sie besteht vollständig aus PVC. Auf dem Deckel ist ein Lüftermotor (IGARASHI, max. Drehzahl 9800U/min, 9 V, 6.6 A) montiert. Die Motorwelle wird über eine Kupplung mit der Dreiblattluftschraube verbunden. In den Deckel wird ein gekapseltes Kugellager und ein Dichtungsring eingelassen, um einen Kontakt der Schadgasatmosphäre mit der Außenluft zu vermeiden. Die Schadgaszuführung erfolgt durch den Deckel der Expositionskammer. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die Verwirbelung des einströmenden Gases durch den Ventilator nicht ausreicht. Deshalb wurde rückseitig der Schadgaszuführung eine Prallfläche aus PVC montiert, durch welche eine Vordurchmischung des eintretenden Gastromes mit dem vor-

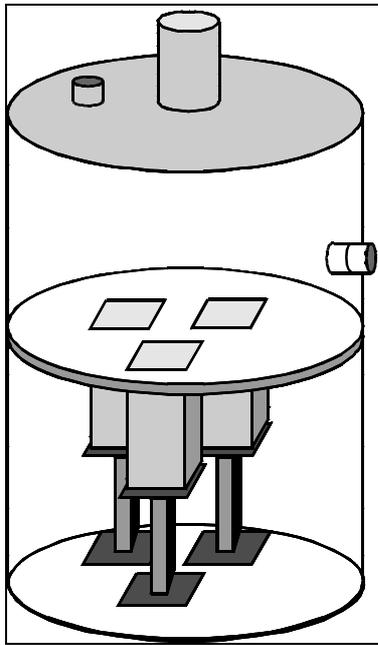


Abb. 5-3: Skizze von
Expositionskammer 1

In den Kammerboden sind drei $5,2 \times 5,2 \text{ cm}^2$ -Löcher gesägt worden. Diese dienen dem Einsetzen der Blockprüfkörper. Der freie Raum zwischen Blockprüfkörper und Kammerboden wird mit einer Siliconpaste abgedichtet. Der so konzipierte Reaktor wurde auf Gasdichtigkeit überprüft. In der Expositionskammer können bis zu drei Blockprüfkörper gleichzeitig dem Schadgas ausgesetzt werden.

Expositionskammer Typ 2:

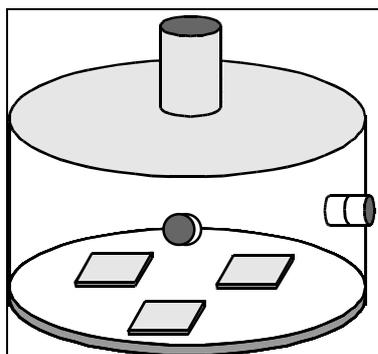


Abb. 5-4: Skizze von
Expositionskammer 2

handenen Gas erzielt wird. Die eigentliche Durchmischung erfolgt dann durch die Luftschraube bei 2700 U/min. Senkrecht zum Schadgaseingang befindet sich in der Seite des Expositionskammerdeckels mittig der Schadgasausgang, durch den die Schadgasatmosphäre zu den Messgeräten geleitet wird.

Der Deckel der Kammer ist auf den unteren Reaktorteil mit acht Edelstahlschrauben aufgeschraubt. Abgedichtet wird dieser dann durch einen 3 mm dicken Gummiring, der in den Boden der Kammer eingelassen wird.

In den Kammerboden sind drei $5,2 \times 5,2 \text{ cm}^2$ -Löcher gesägt worden. Diese dienen dem Einsetzen der Blockprüfkörper. Der freie Raum zwischen Blockprüfkörper und Kammerboden wird mit einer Siliconpaste abgedichtet. Der so konzipierte Reaktor wurde auf Gasdichtigkeit überprüft. In der Expositionskammer können bis zu drei Blockprüfkörper gleichzeitig dem Schadgas ausgesetzt werden.

Dieser Kammertyp (8,5 cm Höhe, 20 cm Durchmesser) besteht aus Plexiglas und dient der Bestimmung von SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten auf Gesteinsplättchen (Größe: $5 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}^3$). Die Durchmischung erfolgt mit dem unter Kammertyp 1 beschriebenen Ventilator. Der Eingang und der Ausgang für die Schadgase liegen rechtwinklig zueinander in der Wand der Expositionskammer. In der Kammer können bis zu drei Gesteinsplättchen gleichzeitig der Schadgasatmosphäre ausgesetzt werden.

5.2. Das Prozessleitsystem

Ein Prozessleitsystem übernimmt die Steuer- und Regelvorgänge, die für den Betrieb der Expositions-kammer erforderlich sind. Gleichzeitig werden die gesamten Messwerte der einzelnen Geräte erfasst und gespeichert. Das verwendete Simulations- und Prozessleitsystem ERSIS wurde von SCHOOP (1989) an der TU Hamburg-Harburg entwickelt.

Die Hardwarestruktur

ERSIS benötigt ein Verbundsystem von drei Rechnern, von denen jeder ganz spezielle Aufgaben der Prozessdatenverarbeitung übernimmt. Der Leit-rechner ist ein herkömmlicher AT-Rechner. Er dient zum Einstellen der Konzentrationen und Temperaturen, Starten und Stoppen der Messwerterfassung, Aktivieren von Regelstrukturen und dem Darstellen der aufgezeichneten Daten sowie dem Konvertieren dieser Daten in gängige Datenbankformate.

Der zweite Rechner ist ebenfalls ein AT-Rechner, der über eine serielle Schnittstelle mit dem Leit-rechner verbunden ist. Gleichzeitig ist der Rechner über eine parallele und eine serielle Schnittstelle mit dem dritten Rechner, der mit einem Z 80-Prozessor ausgestattet ist, verbunden.

Der zweite und dritte Rechner sind nach einer einmaligen Initialisierungs- und Aktivierungsphase in der Lage, das System selbständig zu steuern. Detailliertere Ausführungen finden sich bei MANGELS (1992).

Die Softwarestruktur

Die Steuerung und Regelung wird durch das Prozessleitsystem (ERSIS) ermöglicht. Ein- und Ausgangssignale können mittels mathematischer und logischer Funktionen verknüpft werden. Steuersignale werden mittels eines Digital/Analog-Wandlers an die Geräte weitergegeben, während Signale der Messgeräte über Analog/Digital-Wandler zum System übermittelt werden. Für die Untersuchung wurde eine Abtastzeit von 500 ms gewählt.

5.3 Parameter der Kammersysteme

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Kammersysteme in Bezug auf ihren Einfluss auf die Messmethode untersucht. Im Einzelnen wurden Adsorptionseffekte, Gleichverteilung von SO_2 , Einfluss des Lüfters sowie Querempfindlichkeit des SO_2 -Messgerätes gegenüber Ozon untersucht. Alle Experimente wurden mit einer Schwefeldioxidkonzentration von 100 ppbV, einer Temperatur von 15°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 80% durchgeführt.

Nullwerte

Für die Bestimmung von Depositionsgeschwindigkeiten von Schwefeldioxid durch Gasbilanzierung ist es erforderlich, dass das verwendete Material inert gegenüber SO_2 ist. Trotzdem treten am Anfang einer Messung Minderbefunde an SO_2 auf. Diese sind auf Adsorptionseffekte an der Materialoberfläche zurückzuführen. Mit einem gezielten Experiment konnten diese Effekte nachgewiesen werden. Bei einer konstanten Dosierung von Wasserdampf und CO_2 wurde in die leere Expositionskammer 1 100ppb SO_2 zudosiert und in zeitlicher Abhängigkeit das Schadgassignal am Messkammerausgang aufgezeichnet. Die Aussparungen für die Blockprüfkörper wurden mit einer PTFE-Folie verschlossen. In Abbildung 5-5 wird der Verlauf des SO_2 -Signals als Verhältnis Ausgangs- zu Eingangskonzentration wiedergegeben.

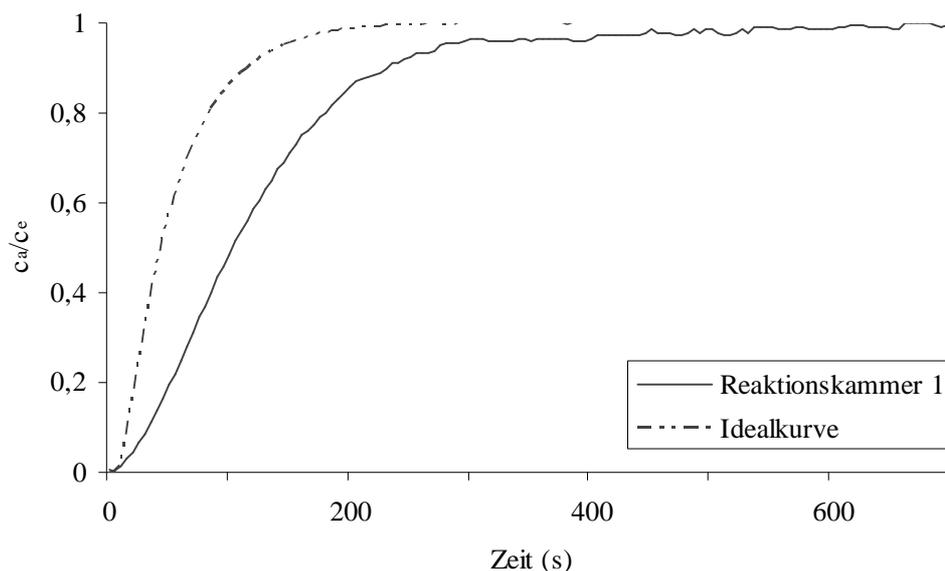


Abb. 5-5: Verhältnis der SO_2 -Reaktorausgangs- zur Reaktoreingangskonzentration (c_a/c_e) bei beginnender Schadgasdosierung

Die Adsorptionseffekte sind durch die Unterschiede zwischen der Messkammerkurve und der Idealkurve, die nach BOTHMANN (1997) rechnerisch ermittelt wurde, gekennzeichnet. Grundlage der Idealkurve ist die Annahme, dass der eintretende Volumenstrom mit dem gesamten Expositionskammervolumen gleichmässig vermischt wird. Nach dieser Adsorptionsphase nimmt die Messkammer kein SO₂ mehr auf. Dieses Ergebnis konnte auch bei der Expositionskammer 2 ermittelt werden.

Anhand der Tabelle 5-2 ist zu erkennen, dass das Messkammersystem keinerlei Einfluss auf das aufgezeichnete SO₂-Signal hat. Die Oberflächen des Systems sind mit SO₂ abgesättigt. Mit Verlusten von Schadgas an der Oberfläche ist während der Versuche nicht zu rechnen.

Tab. 5-2: SO₂-Mittelwerte und Standardabweichungen am Ausgang der Mischkammer und der beiden Messkammern bei einer SO₂-Eingangskonzentration von 100 ppbV

	Mischkammer	Expositionskammer 1	Expositionskammer 2
Konzentration SO ₂ (ppbV)	100.59	101.35	100.59
Standardabweichung (ppbV)	0.75	0.64	0.60

Neben der Dichtigkeit der gesamten Anlage spielt auch das Material, mit dem die Gesteinsprüfkörper gegenüber der Aussenluft abgedichtet werden, eine Rolle. Es handelt sich hier um Siliconpaste. In einem Vorversuch wurden drei Flächen à 25 cm² mit der Siliconpaste bestrichen. Anschließend wurde bei einer SO₂-Eingangskonzentration von 100 ppb die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit bestimmt. Danach wurde die SO₂-Eingangskonzentration auf Null heruntergeregelt und das SO₂-Signal aufgezeichnet. Es konnte kein signifikanter Unterschied des SO₂-Signals im Vergleich zu einem Reaktor ohne zusätzliche Dichtmasse beobachtet werden.

Gleichverteilung des Schwefeldioxids

In den Expositionskammern darf es keine Schadgaskonzentrationsgradienten geben. Es wurde, wie oben beschrieben, eine Luftschraube und ein Prallboden in die Deckel integriert, um eine gleichmäßige Verteilung der zudosierten Schadgase zu erzeugen. Durch diese Maßnahme konnte die Gleichverteilung der Gase in der Kammer gewährleistet werden.

Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde an verschiedenen Orten der Kammern Passivsammler in die Kammer eingebracht. Diese Methode wurde zur Bestimmung von Gasdepositionen an Gebäuden eingesetzt (DANNECKER, 1988). Rundfilter (WHATMAN, Ø 5,5 cm) werden nach WIESE (2000) mit 600 µl eines Gemisches aus 0,61 mol/L-Na₂CO₃ und 4,1 mol/L-Glycerin getränkt und getrocknet. Der Einsatz der Passivsammler zur diffusionskontrollierten Abscheidung von Schadgasen wird bei WOLF (1986) beschrieben. Da SO₂ auf diesen Filtern irreversibel gebunden wird, ist das Verfahren für die Bestimmung der Depositionsbedingungen in der Messkammer (MANGELS, 1992) geeignet.

Für die Untersuchungen wurden die oben beschriebenen Filter verwendet und mit der Absorptionslösung getränkt. Die Exposition erfolgte dann auf den Plätzen der Prüfkörper sowie an den Seitenflächen der Reaktoren. Die Öffnungen am Kammerboden der Expositionskammer 1 wurden zusätzlich mit inerter PTFE-Folie abgedichtet. Das Experiment wurde über eine Zeitspanne von 20 Stunden dreimal durchgeführt.

Auf dem Passivsammler liegen das deponierte SO₂ als Sulfit und Sulfat vor. Beide Ionen konnten parallel mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt werden (CARSTENS, 1993). Die Sulfitkonzentration wurde in Sulfat umgerechnet.

Tab. 5-3: Sulfatkonzentrationen auf Passivsammlern an verschiedenen Standorten in der Expositionskammer

	Mittelwert Sulfat µg/cm ²	Standardabweichung µg/cm ²
Boden 1	2,401	0,0248
Boden 2	2,385	0,0256
Boden 3	2,386	0,0248
Deckel	2,345	0,0287
Seitenfläche 1	2,421	0,0285
Seitenfläche 2	2,362	0,0260

Aus Tab. 5-3 ist zu erkennen, dass die Schadgasaufnahme an allen Probenahmeorten im Rahmen der Messfehler gleich sind. Parallel dazu wurde dieses Experiment auch in Expositionskammer 2 mit gleichem Erfolg durchgeführt. Es kann also von gleichen Bedingungen für die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Eine zerstörungsfreie Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsoberflächen ist somit durch die Messeinrichtung ohne signifikanten Fehler möglich.

Zusätzlich lässt sich aus den Passivsammleruntersuchungen der atmosphärische Widerstand R_A ermitteln. Unter der Annahme, dass ein Passivsammler eine ideale Senke für SO_2 darstellt, ist der Oberflächenwiderstand des Sammlers gleich Null. Es ergibt sich somit ein Wert für $R_a=0,24 \text{ s cm}^{-1}$ bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2700 U/min. Der Einfluss des Ventilators auf R_a wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Umdrehungsgeschwindigkeit der Luftschraube

Ausreichende Verwirbelung der einströmenden Gase wird durch eine Luftschraube gewährleistet. Der Motor hierfür ist außerhalb der Expositionskammern angebracht. Die Motorleistung variiert im Laufe der Versuchszeit. Gründe hierfür sind in der Alterung der Antriebsspulen und im Abrieb der Dichtungen zu suchen. Es galt zu untersuchen, ob sich die gemessenen SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten bei geringen Schwankungen der Umdrehungsgeschwindigkeiten signifikant verändern. Dazu wurde die Schadgasaufnahme von Cottaer Sandstein (meistverwendete Gesteinsart in den folgenden Experimenten) im Drehzahlbereich von 2300 U/min bis 3100 bestimmt. Das Experiment wurde fünf Mal wiederholt. Die später in den Experimenten verwendete Drehzahl lag bei 2700 ± 200 U/min.

Tab. 5-4: Bestimmung des SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit auf Cottaer Sandstein in Abhängigkeit von der Drehzahl bei einer SO_2 -Konzentration von 100 ppbV in Expositionskammer 2

Drehzahl U/min	$v_D(\text{SO}_2)$ cm/s	Standardabweichung cm/s
2300	0.351	0.0041
2500	0.348	0.0041
2700	0.352	0.0044
2900	0.347	0.0044
3100	0.349	0.0039

Anhand der ermittelten SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten (Tab. 5-4) lassen sich keine signifikanten Unterschiede der Messgröße bei variablen Umdrehungsgeschwindigkeiten erkennen. Da die Varianz der Umdrehungsgeschwindigkeit der Luftschraube im Bereich

± 200 U/min liegt, ist ein Einfluss dieses Parameters auf die Depositionsgeschwindigkeit nicht zu erwarten. Eine detaillierte Untersuchung der Drehzahleffekte auf die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit bei Passivsammlern findet sich bei WIESE (2000). Hier wurde auch gezeigt, dass der Einfluss der Drehzahl für die SO_2 -Deposition von Gesteinen bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen gering ist.

Ozon-Querempfindlichkeit des SO_2 -Messgerätes

Beim Umbau der vorhandenen Anlage wurde wie oben beschrieben ein Ozongenerator integriert. Eine Steuerung der Ozondosierung durch ERSIS war nicht möglich. Folglich musste die Ozonkonzentration mit einem Potentiometer für die Lampenenergieleistung und einem Rotameter für den Gasdurchfluss jeweils eingestellt werden. Die Leistung der UV-Lampe schwankte um bis zu 5 % des eingestellten Wertes und somit auch die zudosierte Ozonkonzentration. Außerdem basiert die Messung mit dem MONITOR LABS-Gerät auf der charakteristischen Absorption des Schwefeldioxids bei $\lambda=214$ nm. Es musste sichergestellt werden, dass die Ozonkonzentration keinen Einfluss auf die SO_2 -Messung hat.

Es wurde ein Depositionsexperiment zur Klärung dieses Sachverhaltes durchgeführt. In Expositionskammer 2 wurden drei Gesteinsplättchen (Sander Schilfsandstein, bruchfrisch) der Größe $5 \times 5 \times 0.5$ cm³ der Schadgasatmosphäre ausgesetzt. Die SO_2 -Eingangskonzentration wurde mit 100 ppbV konstant gehalten. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde die Ozonkonzentration kontinuierlich erhöht.

In Abb. 5-6 sind die Reaktorausgangskonzentrationen für Ozon und Schwefeldioxid gegenüber der mehr als 1-stündigen Versuchsdauer dargestellt. Aus der Abb. 5-6 wird deutlich, dass eine starke Änderung der Ozonkonzentration zu keiner Veränderung des SO_2 -Signals führt.

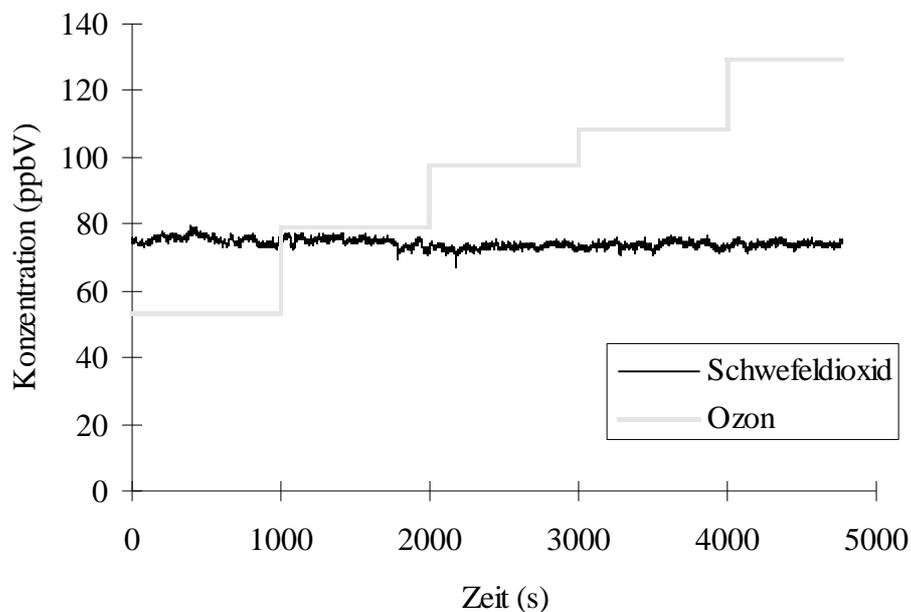


Abb. 5-6: Überprüfung der möglichen Veränderung der SO_2 -Ausgangskonzentration bei verschiedenen Ozonkonzentrationen

5.4 Einfluss der Ozonkonzentration auf die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit

Für die Oxidation von Hydrogensulfit zu Sulfat werden, wie schon in Kapitel 2 erwähnt, Oxidationsmittel benötigt. JOHANSSON et al. (1988) und MANGIO (1991) wiesen an Marmor nach, dass Sulfit als Zwischenprodukt auftritt. Neben Sauerstoff können vor allem NO_2 und Ozon den Oxidationsprozess bewirken.

Durch das zusätzliche Angebot von Ozon sollte ein optimales Angebot an Oxidantien geschaffen werden. Es wurde ein Experiment mit Cottaer Sandstein-Plättchen ($5 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}^3$) in Expositions-kammer 2 durchgeführt. Bei 100 ppbV SO_2 -Eingangskonzentration, 80% rel. Feuchte und 15°C wurde die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit bei einer Ozonkonzentration von 100 ppbV bestimmt. Dasselbe Experiment wurde ohne Ozonzugabe wiederholt. Die berechnete $v_{\text{D-SO}_2}$ blieb in beiden Fällen gleich. Ozon hat bei diesem Gestein offensichtlich keinen Einfluss auf die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit. Die Oxidation von S (IV) zu S (VI) ist in diesem Experiment vermutlich nicht geschwindigkeitsbestimmend. Durch die Menge an SO_2 in der vorgegebenen Schadgasatmosphäre ändert sich der pH-Wert auf dem Feuchtefilm an der Gesteinsoberfläche. Bei geringerem pH-Wert verringert sich die SO_2 -Aufnahme, die hier anscheinend der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

5.5 Kammer zur Konditionierung

Die Depositionsgeschwindigkeit von SO_2 auf Blockprüfkörper ist auch von der Feuchte, die das Gestein beinhaltet, abhängig. Die Prüfkörper werden im Laufe des Untersuchungsprogramms verschiedenen Feuchten ausgesetzt (Regen, Nebel, 95% und 50% rel. Feuchte). Die SO_2 -Depositionsuntersuchungen werden allerdings bei 80% rel. Feuchte durchgeführt.

Bei einer Lagerung von flankenversiegelten Blockprüfkörpern bei 80% rel. Feuchte dauert es mehrere Wochen bis Monate, bis die Prüfkörper mit der Atmosphäre im Feuchtegleichgewicht stehen. Zur Prüfung wurden die Gesteine in einem Vakuumschrank (Firma HERAEUS) gelagert. In diesem Schrank steht eine Glasschale mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung (Gleichgewichtsfeuchte 80%). Durch eine Membranpumpe wird das Luftvolumen aus dem Trockenschrank gesaugt (Restdruck: 200 mbar). Belüftet wird das System über ein zur Hälfte mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefülltes Glasgefäß. Bei einem geringen Volumenstrom (1 L/min) nimmt die Außenluft genügend Wasser aus der Lösung auf (ca. 80% r.F.). Der Vorgang des Luftabsaugens und der Belüftung wird einmal täglich durchgeführt über die Dauer von 35 Tagen. Der Wassergehalt der Gesteinsproben wurde durch Masseänderung vor, während und nach dem Experiment bestimmt. Am Ende der Untersuchung konnte keine signifikante Massenänderung mehr beobachtet werden. Durch diesen Vorgang wird das Einstellen der Gleichgewichtsfeuchte deutlich beschleunigt. In Abb. 5-7 wird die Wasseraufnahme von flankenversiegelten Blockprüfkörpern aus Sander Schilfsandstein der Abmessungen $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$ durch das oben beschriebene Verfahren dargestellt. Zum Vergleich werden flankenversiegelte Sander Schilfsandstein- Blockprüfkörper, die in 80% r.F. (über gesättigter Ammoniumsulfatlösung) gelagert wurden, gezeigt.

Aus der Grafik wird deutlich, dass die Gesteinsproben im Vakuumschrank nach ca. 35 Tagen mit der vorherrschenden relativen Feuchte von 80% im Gleichgewicht stehen, da es zu keiner weiteren Wasseraufnahme kommt. Die anderen Proben dagegen haben den Gleichgewichtszustand nach 60 Tagen noch nicht erreicht. Erst nach etwa 120 Tagen wurde das Niveau der Trockenschrankproben erreicht.

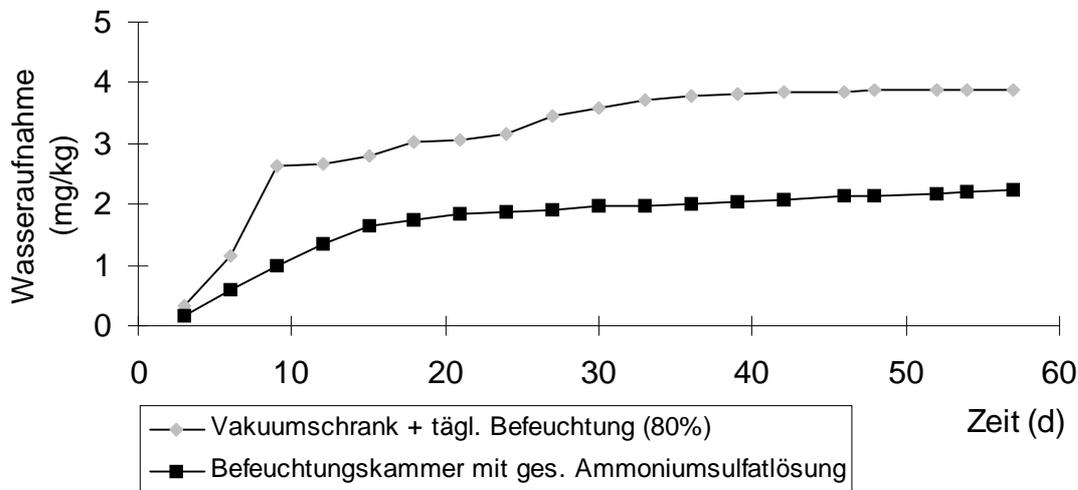


Abb. 5-7: Messung der Wasseraufnahme von flankenversiegelten Blockprüfkörpern aus Sander Schilfsandstein im Vakuumschrank bei Lagerung über gesättigter Ammoniumsulfatlösung sowie zum Vergleich die Befeuchtung über gesättigter Ammoniumsulfatlösung.

5.6 Aufbau einer Kammer mit Feuchtedosierung für Dehnungsexperimente

Eine weitere Kammer wurde konzipiert, um gezielt die Feuchte der umgebenen Atmosphäre in das Gestein transportieren zu können. Die gewählte rel. Feuchte lässt sich schnell einstellen und das vom Gestein aus der Atmosphäre aufgenommene Wasser wird sofort ersetzt.

Bei diesen Experimenten werden flankenversiegelte Blockprüfkörper aus Sander Schilfsandstein der Masse $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$ verschiedenen Feuchten ausgesetzt, und die Dehnung der Prüfkörper wird aufgezeichnet. Es wurde eine Kammer der Größe $70 \times 20 \times 24,5 \text{ cm}^3$ (Länge x Breite x Höhe) aus Plexiglas gebaut. An den Längsseiten befinden sich der Eingang und der Ausgang für die befeuchtete Luft. Durch eine Prallplatte aus Plexiglas wird eine erstmalige Durchmischung vollzogen. Zwei Ventilatoren, die im Deckel verankert sind, sowie zwei Ventilatoren, die auf dem Boden der Kammer jeweils in den Ecken stehen, sorgen für eine gute Durchmischung. Der verwendete Hauptgasstrom für die Kammer besteht aus Druckluft der Laborversorgung. Die benötigte Wassermenge wird über eine geregelte Kolbenpumpe in einen Blockverdampfer geleitet. Der Blockverdampfer hat eine Temperatur von 120°C . Ein Nebengasstrom nimmt den Wasserdampf auf und wird anschließend mit dem Hauptgasstrom (50 L/min) zusammengeführt.

In einem Vorversuch wurden fünf flankenversiegelte Blockprüfkörper aus Sander Schilfsandstein der Geometrie $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$ in der Kammer exponiert. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde auf 80% eingestellt und mit einem BINOS-Messgerät überprüft. Anschliessend wurde die rel. Feuchte auf 40% abgesenkt und später nochmals auf 80% erhöht. Bei einer Senkung der rel. Luftfeuchtigkeit in der Kammer auf 40% werden die Prüfkörper Feuchtig-

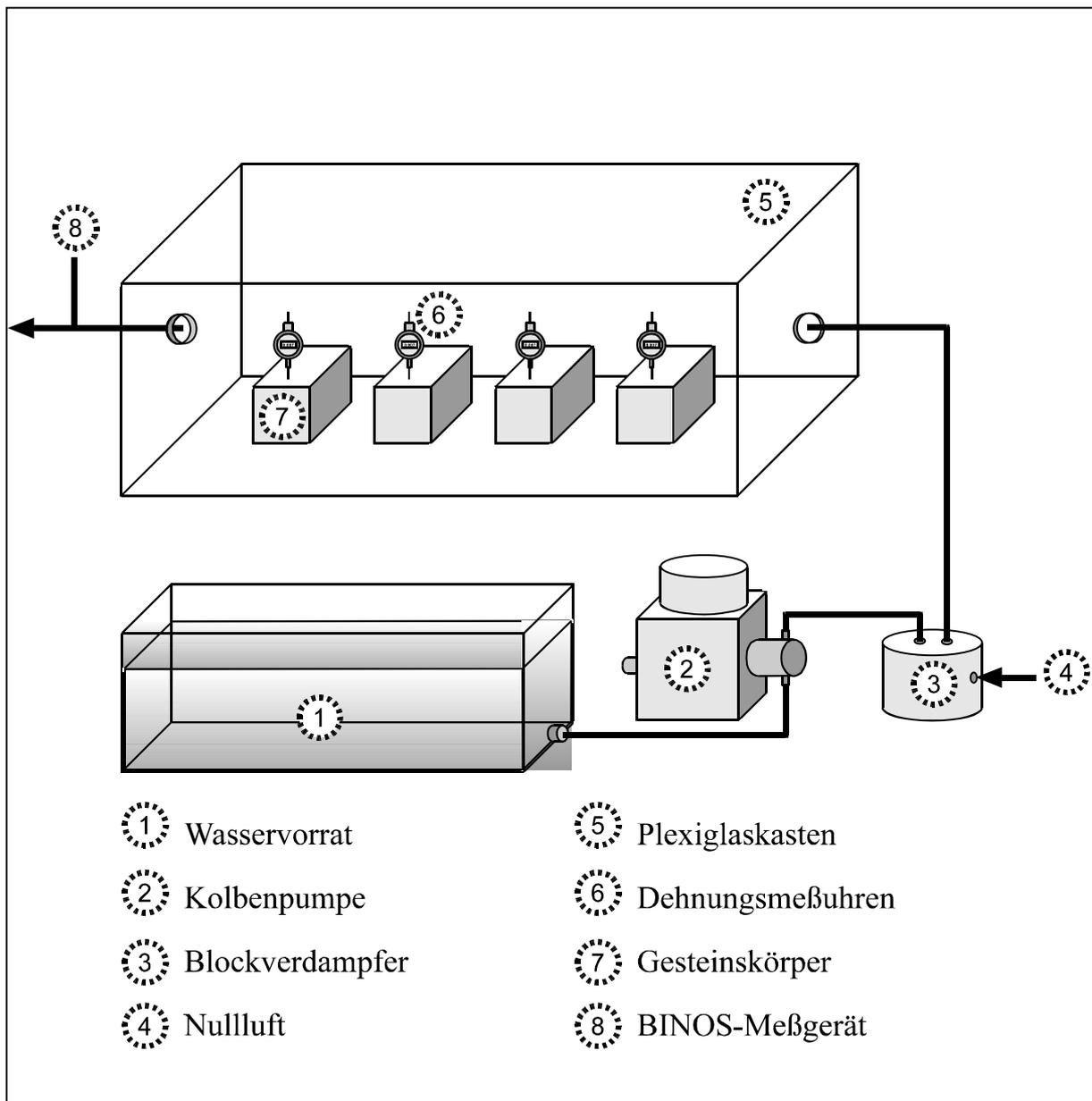


Abb. 5-8: Schematischer Aufbau einer Prüfkammer mit Feuchtedosierung für Dehnungsexperimente

keit in die Kammer abgeben. Diese ungewünschte Erhöhung der Luftfeuchte wird durch den hohen Gasstrom in der Kammer weitgehend unterbunden. In Abb. 5-9 ist zu durch den hohen Gasstrom in der Kammer weitgehend unterbunden. In Abb. 5-9 ist zu ersehen, dass sich das Feuchteklima in der Kammer durch die Wasseraufnahme bzw. -abgabe praktisch nicht verändert. Weiterhin ist zu erkennen, dass nach der FeuchteEinstellung auf 40% bzw. 80% jeweils sehr schnell die Erwartungswerte erreicht werden. Der Vorteil dieser Kammer besteht darin, dass Feuchtigkeitsabgaben oder -aufnahmen des Gesteins auf die relative Luftfeuchtigkeit der Kammer keinen signifikanten Einfluss haben.

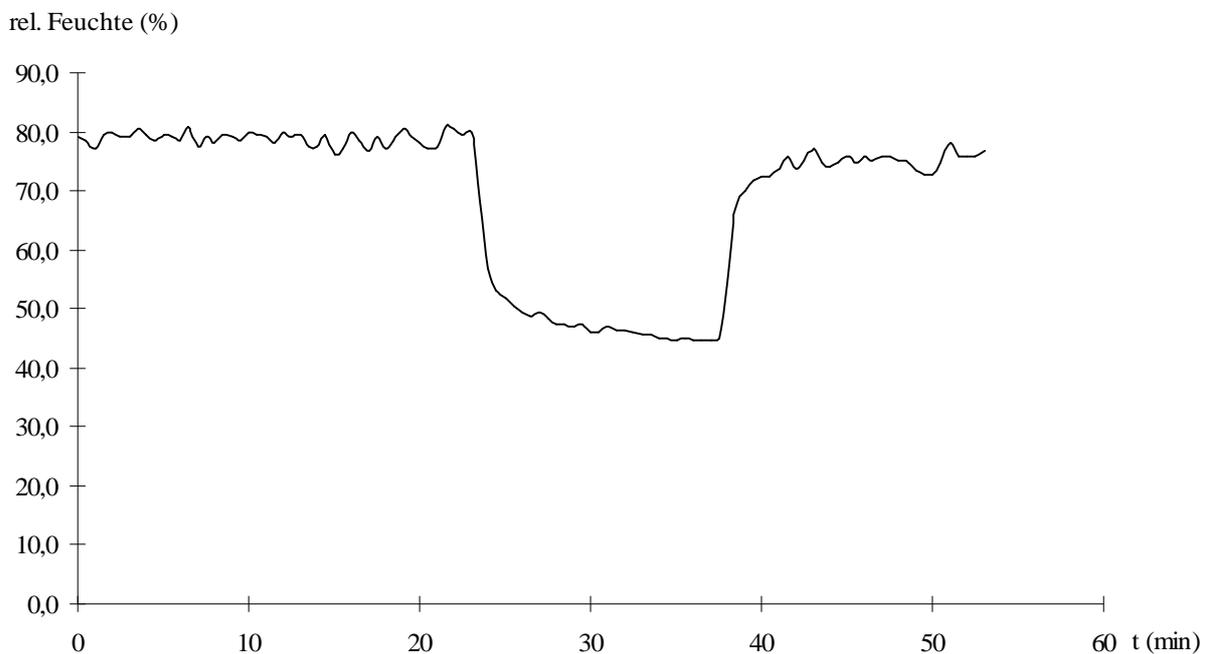


Abb. 5-9: Verlauf der Änderung der Luftfeuchte (bei 15°C) in der Kammer in Anwesenheit von Prüfkörpern aus Sander Schilfsandstein bei unterschiedlichen Eingangsfeuchten.

5.7 Statistische Betrachtungen

Die hier vorgestellte Analysenmethode zur zerstörungsfreien Bestimmung der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit wurde nach statistischen Gesichtspunkten überprüft. Die wichtigsten Qualitätsmerkmale für die Analysenmethode sind Präzision, Richtigkeit und analytische Spezifität.

Unter Präzision wird das Ausmass der gegenseitigen Annäherung voneinander unabhängiger Analysenergebnisse bezeichnet. Es wird zwischen der Wiederholpräzision und der Vergleichspräzision unterschieden. Die Wiederholpräzision gibt die Annäherung

der Ergebnisse unter Wiederholbedingungen wieder, während die Vergleichspräzision die Vergleichbarkeit der Werte mit anderen Laboratorien angibt.

Die hier vorgestellte Methode wurde mangels anderen vergleichbaren Untersuchungsmethoden nur auf Wiederholpräzision untersucht. Zu diesem Zweck wurden Proben zu verschiedenen Zeitpunkten des Projektes auf ihre SO₂-Depositionsgeschwindigkeit untersucht. Gesteinsplättchen sind in sich sehr inhomogen, deshalb wurden für diese Untersuchungen immer dieselben Gesteinsproben verwendet. Die Veränderung der Oberfläche der Gesteinsproben durch vorhergehende Messung kann vernachlässigt werden. Es wurden bruchfrische Prüfkörper aus Cottaer Sandstein verwendet. Insgesamt wurden 3 x 3 Messungen durchgeführt. Die in Tab. 5-5 zusammengefassten Ergebnisse dieser Messungen lassen auf eine gute Wiederholpräzision schliessen.

Tab. 5-5: Ergebnisse von Messungen der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von Blockprüfkörper aus Cottaer Sandstein zu verschiedenen Zeitpunkten (Dreifachbestimmungen)

Wiederholmessung	SO ₂ -Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)
1	0,110 ± 0,00180
2	0,111 ± 0,00096
3	0,112 ± 0,00150

Die Überprüfung der Richtigkeit als Vergleich zwischen dem realen und dem gemessenen Wert ist bei Gesteinsproben nicht möglich. Deshalb sollen hier die Daten aus dem Passivsammlerexperiment (Kapitel 5.3) nochmals unter dem Aspekt der Richtigkeit diskutiert werden. Hier werden Daten aus der Gasbilanzierung mit denen der Deposition auf Passivsammler verglichen. Da der reale Wert, d.h. die wirkliche Menge, die auf dem Passivsammler unbekannt ist und demnach nicht als Referenzgrösse zur Verfügung steht, muss in diesem Falle der Vergleich zweier voneinander unabhängigen Methoden als Aussage für die Richtigkeit genügen. In Tabelle 5-6 ist zu ersehen, dass die Werte im Rahmen der statistischen Schwankungen identisch sind.

Tab. 5-6: Vergleich der durchschnittlichen SO₂-Aufnahme der verwendeten Passivsammler in der Expositionskammer 1 mit der berechneten Deposition aus der Gasbilanzierung (berechnet als Sulfat).

	Passivsammler	Gasbilanz
Sulfatgehalt µg/cm ²	2.49	2.38
Standardabw. µg/cm ²	0.08	0.03

6 Experimentelle Ergebnisse

Alle folgenden Untersuchungen wurden mit Gesteinsprüfkörper aus Cottaer Sandstein durchgeführt, die aus der St. Lukas-Kirche Zwickau zu Planitz stammten.

6.1 Salzuntersuchungen an Gesteinsprüfkörpern

Verwitterte Gesteinsprüfkörper wurden durch unterschiedliche äußere Einflüsse geschädigt. Aufsteigende Feuchte und deren Salzeintrag, architektonisch bedingte regengeschützte Stellen am Bauwerk sowie vollkommen durchfeuchtete Partien und der damit zusammenhängende rückwärtige Eintrag von Salzen können zu sehr unterschiedlichen Salzprofilen in den Prüfkörpern geführt haben. Die daraus resultierenden Schadensmechanismen wurden bereits in Kapitel 3 diskutiert. Auswaschung der Salze, Gipsneubildung und Entstehung von Biofilmen an der Gesteinsoberfläche können für die ermittelten SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten durchaus relevant sein. Zusätzlich sollen diese Untersuchungen die Veränderungen der Salzkonzentrationen durch die unterschiedliche Belastung zeigen.

6.1.1 Salzuntersuchungen der Gebäudeproben

In einer Voruntersuchung wurden am Westgiebel der St. Lukas-Kirche in unterschiedlichen Positionen acht Bohrkernproben genommen und untersucht (GRODTEN, 1996). Die resultierenden Salzkonzentrationen wiesen hohe Gipskonzentrationen an der Oberfläche (bis 2 cm Tiefe) auf, wobei Sulfatwerte zwischen 5000 - 70000 mg/kg sowie Calciumgehalte zwischen 3000 und 30000 mg/kg gemessen wurden. In tieferen Gesteinsschichten (>2 cm) nimmt der Gipsgehalt rapide ab. Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Nitratprofil. Hier ist die Eindringtiefe des Nitrats nur grösser (bis 4 cm). Der Konzentrationsbereich erstreckt sich hier von 30 – 5000 mg/kg. Dies lässt sich durch die leichte Löslichkeit der im Gestein verfügbaren Nitratsalze erklären (STEIGER et al., 1993).

Zusätzlich zu den Voruntersuchungen wurden noch Salzuntersuchungen an drei verwendeten Gesteinsblöcken (400, 401, 402) durchgeführt. Die Prüfkörper wurden der Länge nach geviertelt und anschließend in Scheiben gesägt. Die oberflächennahen Scheiben an den Enden hatten eine Dicke von durchschnittlich 3,2 mm, während die Scheiben aus dem Mittelteil auf durchschnittliche 15 mm Dicke zurechtgesägt wurden. Mit den unterschiedlichen Stärken der Gesteinsscheiben sollten die Einflüsse oberflächennaher Effekte und der Einfluss von Regenwasser, welches durch das teilweise defekte Dach rückseitig in das Gestein eindringen konnte, untersucht werden. Es wurden

die Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und Kationen (Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium) bestimmt.

Die Salzprofile der unterschiedlichen Gesteinsblöcke zeigten kein einheitliches Bild. Während die Proben der Blöcke 400 und 401 (Abb. 6-1) den Profilen der Bohrkernprofile ähneln, zeigten die Salzprofile des Gesteinsblocks 402 (Abb. 6-2) ein deutlich unterschiedliches Bild. Hier wurden erhöhte Calcium- und Sulfatkonzentrationen auch im hinteren Probenbereich gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Nitrat und Magnesiumionen ermittelt, während die Natrium-, Kalium- und Chloridkonzentrationen über die gesamte Gesteinstiefe nahezu konstant blieben. Offensichtlich handelt es sich in

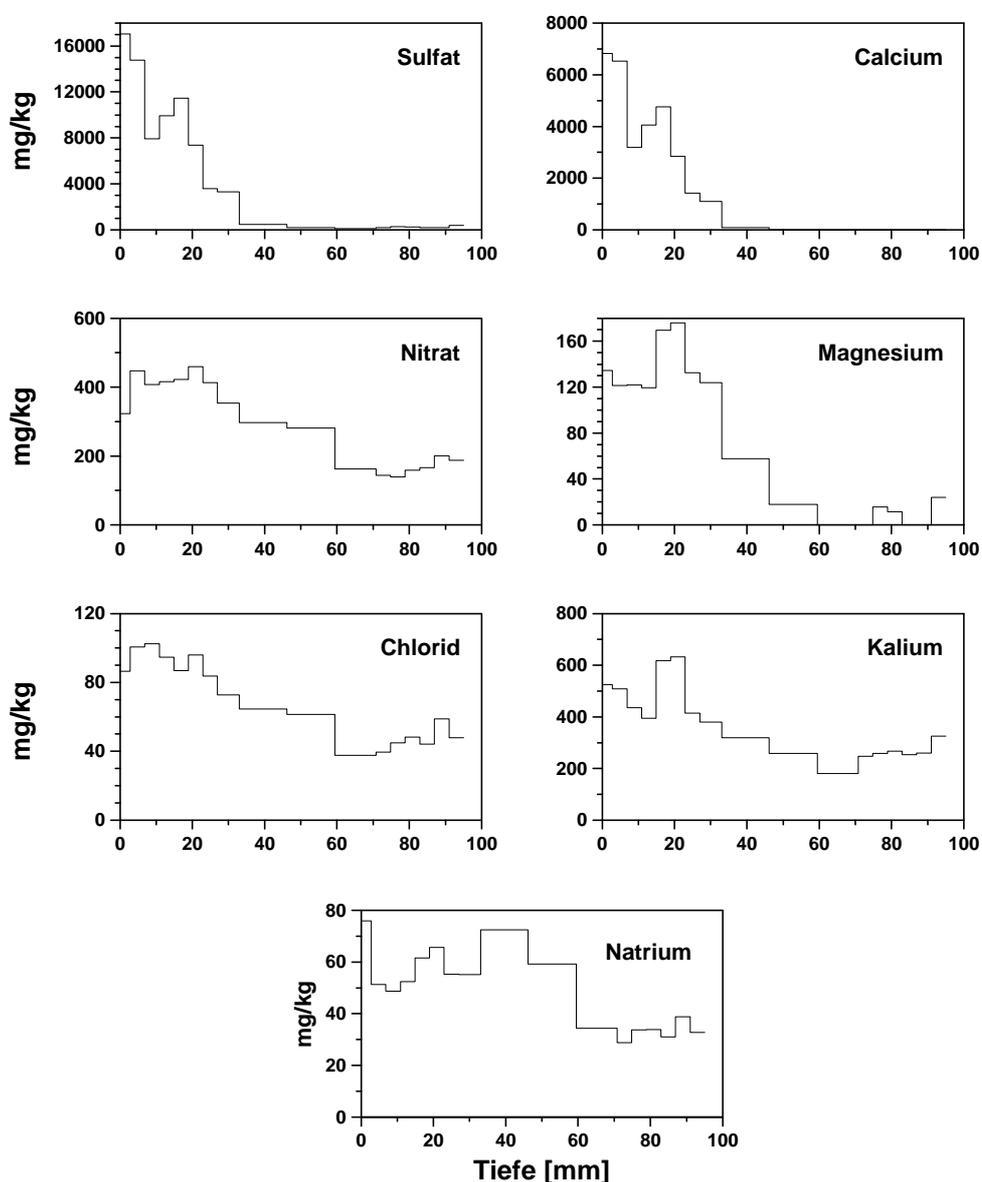


Abb. 6-1: Tiefenprofil der Salzverteilung eines Prüfkörpers aus dem Block 401

diesem Fall um einen Gesteinsblock, der rückseitig Gips aus dem angrenzenden Mörtel oder Ziegelmauerwerk aufnahm. Diese Ergebnisse müssen bei den folgenden Interpretationen der Salzprofile für den Gesteinsblock 402 berücksichtigt werden.

Die Natrium-, Kalium- und Chloridgehalte zeigen im Bereich der Oberfläche keine deutliche Anreicherung. Im Vergleich zu anderen Objekten (NEUMANN, 1994) sind diese Salzkonzentrationen von untergeordneter Grössenordnung. Der Magnesiumgehalt des Prüfkörpers ist vergleichsweise gering. Es ist aber eine deutliche Anreicherung der

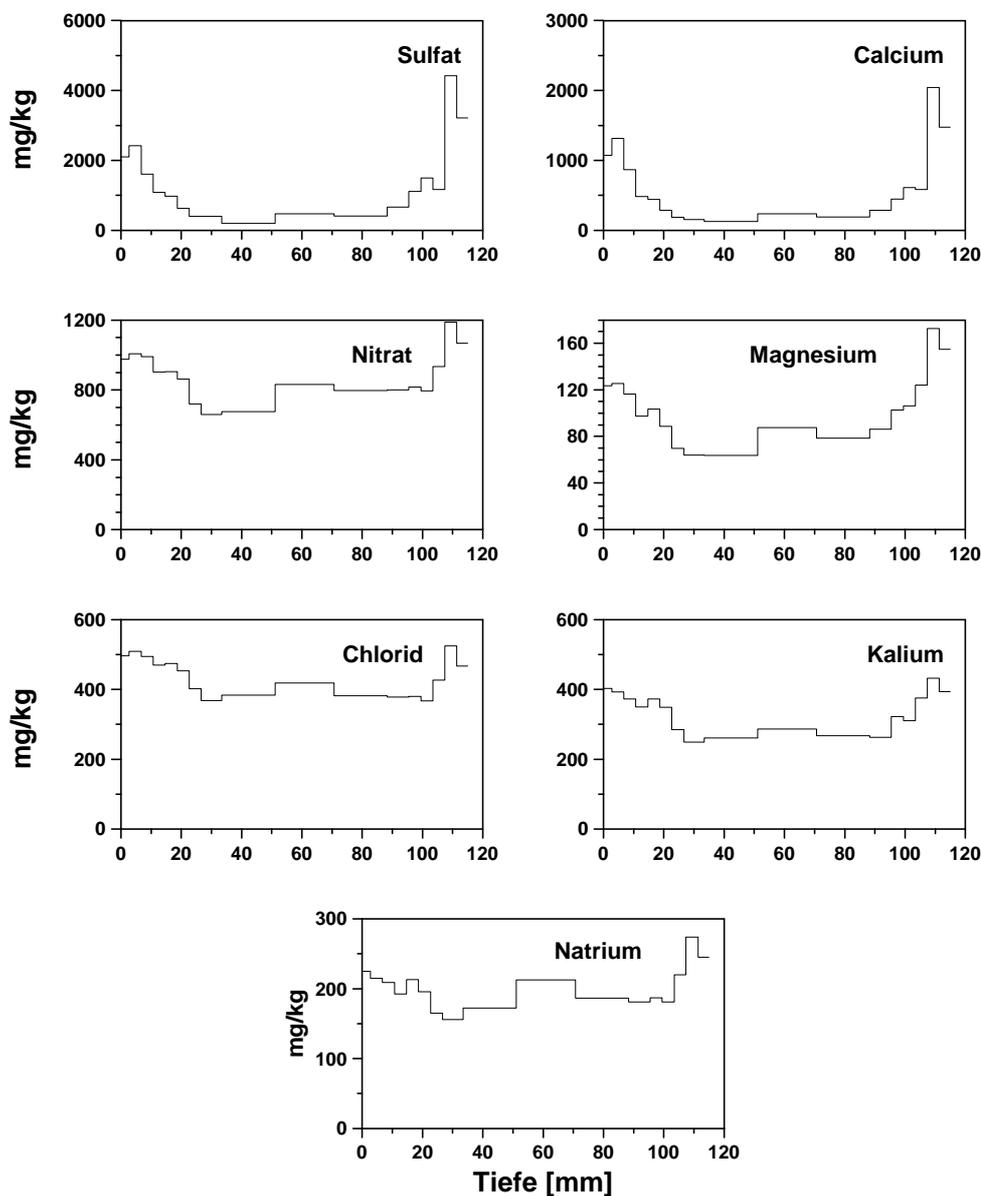


Abb. 6-2: Tiefenprofil der Salzverteilung eines Prüfkörpers aus dem Block 402

Magnesiumionen an der Oberfläche festzustellen. Der Nitratgehalt in der Probe ist zur Oberfläche hin leicht angereichert. Bei den Calcium- und Sulfatgehalten kann aufgrund der vorliegenden hohen Korrelationen der Gehalte davon ausgegangen werden, dass diese Ionen als Gips vorliegen.

Zur Absicherung der Qualität der Analysenergebnisse wurden Ladungsbilanzen erstellt (STEIGER et al., 1998). Hierzu werden die Ladungsäquivalente der gemessenen Anionen und Kationen aufsummiert und miteinander verglichen (Abb. 6-3). Sind die Anionen- und Kationengehalte der untersuchten Eluate nicht im Rahmen der Analysenfehler gleich, so ist davon auszugehen, dass in dem Eluat noch wasserlösliche und für die Analyse relevante Mengen an weiteren Ionen vorhanden sind. Dies war bei keinem der untersuchten Salzprofile der Fall.

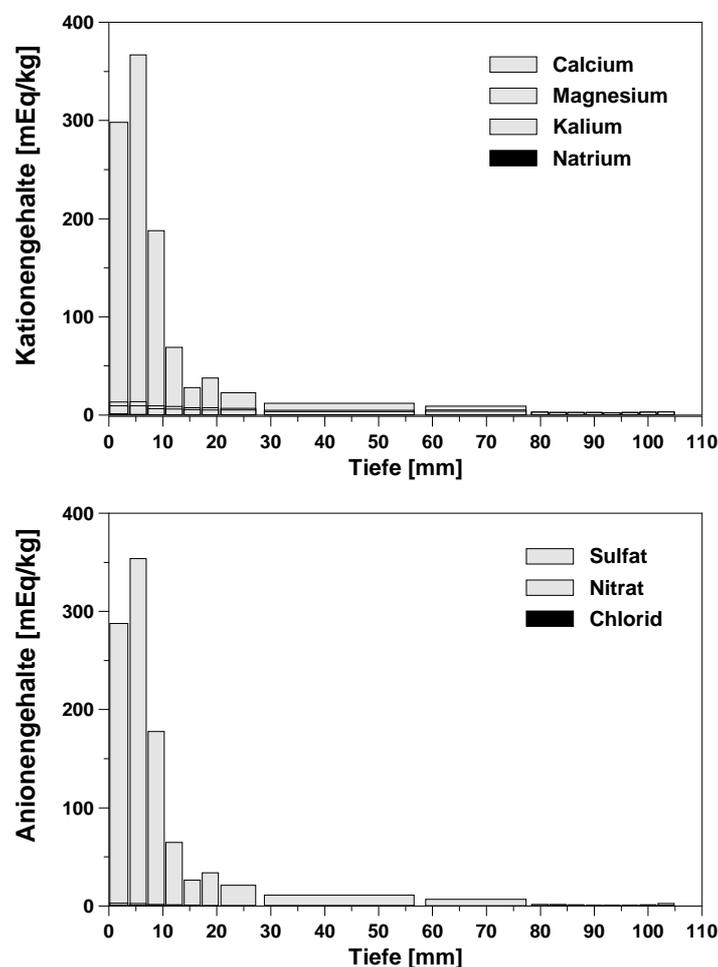


Abb. 6-3: Ionengehalte eines Prüfkörpers aus Block 401 in Abhängigkeit von der Tiefe

6.1.2 Änderung der Salzprofile durch Schutzmittelimprägnierung

Durch Tränkung der Prüfkörper mit einem Schutzmittel wird die Oberfläche der Minerale verändert. Dies kann Auswirkungen auf das Elutionsverhalten des Gesteinspulvers haben. Ein Prüfkörper wurde geteilt, eine Hälfte flankenversiegelt und mit Schutzstoff 219 getränkt. Das Schutzmittel 288 wurde nicht verwendet, da es sich bei diesem Produkt um ein nicht hydrophobes Polymer handelt, das das Elutionsverhalten nicht verändern sollte. In den späteren Untersuchungen stellte sich weiterhin heraus, dass das Schutzmittel 288 während der Simulationsexperimente größtenteils zerstört wurde. Beide Gesteinshälften wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren in Scheiben zerlegt und eluiert. Es wurden hier die Scheiben, die Schutzmittel enthielten (Eindringtiefe: ca. 5 cm), mit den analogen, nicht getränkten Scheiben verglichen (Abb. 6-4). Es sind hier deutlich Sulfatminderbefunde bei den imprägnierten Scheiben zu erkennen.

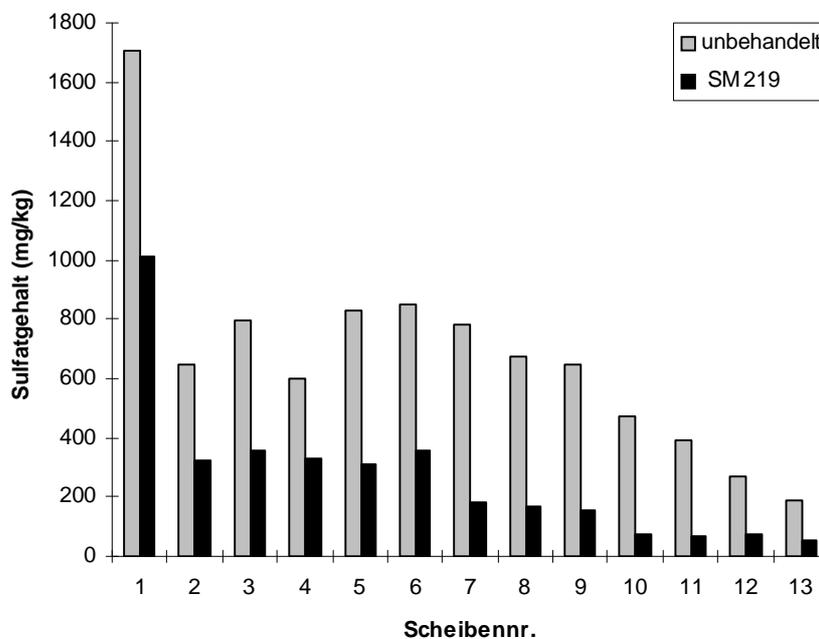


Abb. 6-4: Vergleich der Sulfatgehalte einer nicht imprägnierten und einer mit SSS 219 imprägnierten Gesteinsprobe

Das Schutzmittel haftet offensichtlich auch bei einer Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ noch an der Mineraloberfläche und verhindert so die komplette Elution der löslichen Komponenten. Eine Erhöhung der Elutionsdauer von 2 auf bis zu 24 Stunden brachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Durch die Imprägnierung mit SSS 219 werden demnach deutliche Minderbefunde verzeichnet. Das Profil der Salzuntersuchung, d.h. das Verhältnis der

Ionen untereinander, wurde aber nicht verändert. Für die folgenden Untersuchungen der Tiefenprofile ist es also nicht möglich, absolute Bewertungen durchzuführen, ein Vergleich der Profile schafft aber einen Überblick über die Schädigung des Gesteins.

6.1.3 Salzprofile nach Belastung in der VENUS-Versuchsanlage

Im Folgenden werden die Salzprofile unbehandelter und imprägnierter Prüfkörper (mit SM 219, SM 288) nach einer 52-wöchigen VENUS-Belastung verglichen. Es wurden grundsätzlich vier Prüfkörper parallel untersucht. Exemplarisch werden pro Schutzmittel immer nur die Ergebnisse der Untersuchungen eines Prüfkörper dargestellt. Wenn im Text nicht ausdrücklich erwähnt, sind die Ergebnisse der restlichen Proben ähnlich. Die Zahlenwerte werden im Anhang aufgeführt.

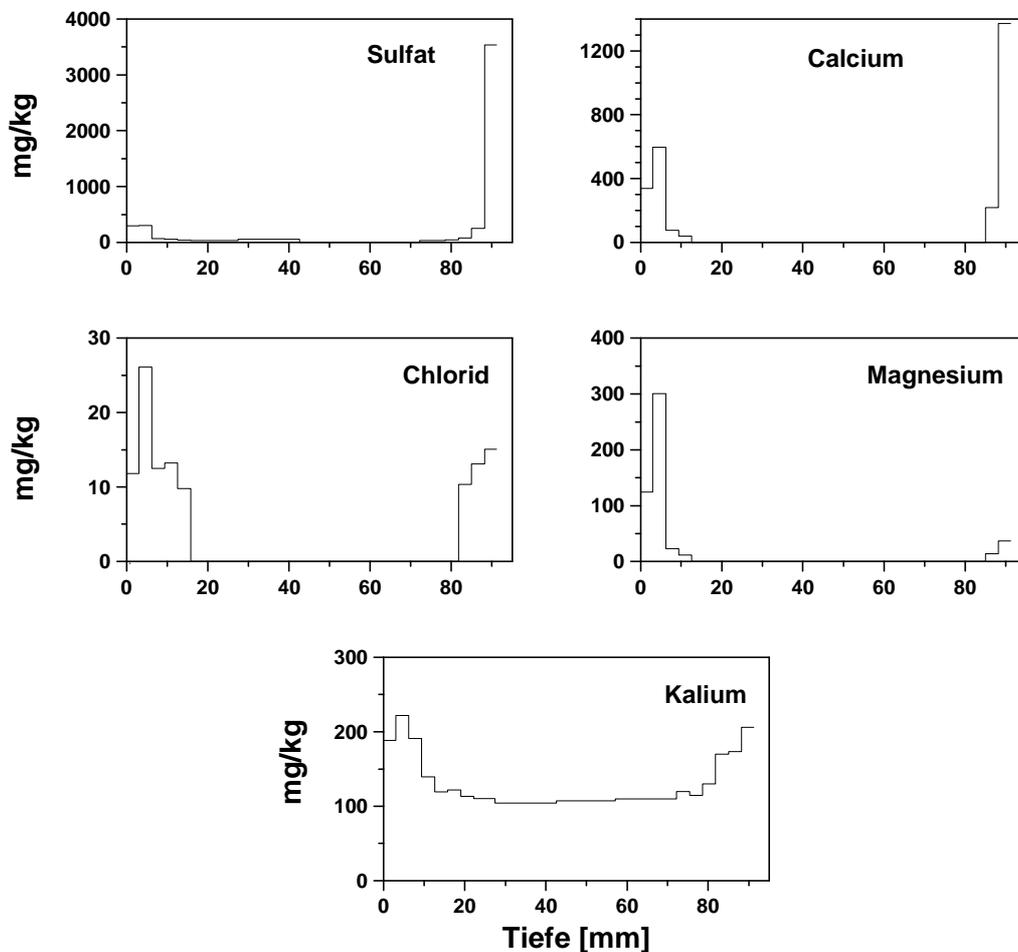


Abb. 6-5: Tiefenprofile der Salzverteilung eines unbehandelten Prüfkörpers nach der 52-wöchigen VENUS-Beanspruchung

Die nicht imprägnierten Proben zeigen ein sehr eindeutiges Bild (Abb. 6-5). Die Calcium- und Sulfatgehalte an der bewitterten Seite sind gegenüber den Referenzproben sehr gering. An der Rückseite der Proben tritt eine Anreicherung von Calciumsulfat auf. Kationen- und Anionen, die eher leichtlösliche Salze bilden (Magnesium, Chlorid) treten nur in niedrigen Konzentrationen auf. Die Gehalte an Natrium- und Nitrationen waren im gesamten Tiefenprofil geringer als die Bestimmungsgrenzen. Durch die kontinuierlichen Berechnungszyklen in der VENUS werden leichtlösliche wie auch schwerlösliche Salze in das Gestein und größtenteils auch durch das Gestein transportiert. Anthropogen erzeugte Salze und durch die VENUS-Schadgasatmosphäre neu gebildete Salzionen wie Sulfat und Nitrat werden durch das Gestein transportiert und kristallisieren rückseitig auf den Prüfkörpern aus. Diese Salzkrusten sind teilweise während der VENUS-Beanspruchung abgeplatzt und wiesen einen Anteil von Calciumsulfat >99% auf. Die Möglichkeit eines Gipstransportes aus der Mörtelschicht, die an der Rückseite der Gesteinsproben teilweise anhaftete, ist nicht sehr wahrscheinlich, da in den Tiefenprofilen der Salzverteilung nur minimale Konzentrationen von Sulfat und Calcium an der Oberfläche gefunden wurden. Bei einer Integration der Gipsgehalte über die gesamte Probenlänge stellten sich heraus, dass Proben nach der VENUS-Beanspruchung und die Nullproben ähnliche Gipsgehalte aufwiesen. Eine Gipsanreicherung durch die Mörtelschicht ist daher unwahrscheinlich.

Kaliumionen scheinen eine Ausnahme zu bilden. Die einheitlich durch das Gesteinsprofil auftretende Kaliumkonzentration deutet auf eine Lösung von Feldspat aus dem Gestein hin.

Nitrat wird in den folgenden Untersuchungen als Leitsubstanz für leichtmobilisierbare Stoffe benutzt. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Ionen ist der Ursprung des Nitrats immer anthropogen. In der VENUS erzeugtes Nitrat kann durch die Umsetzung von NO_x mit Gesteinsmaterial gebildet werden und wird mit den anderen leicht löslichen Ionen während des Simulationsprozesses durch das Gestein transportiert.

Bei den mit SM 219 imprägnierten Proben lassen die hydrophoben Eigenschaften des Schutzmittels erwarten, dass keine Wasseraufnahme ins Gestein auftritt und somit durch die Belastung in der VENUS-Versuchsanlage kein Salztransport in oder durch das Gestein stattfindet. Durch die Schutzmittelbehandlung wurde der Salzgehalt im Gestein konserviert. Abb. 6-6 zeigt ein repräsentatives Salzprofil. Durch das Sandstrahlen wird die Oberfläche des Gesteins von Salzkrusten befreit. Die Probenoberflächen waren sehr uneben, so dass teilweise beim Zersägen des Gesteinsquaders noch Oberflächenmaterial an der zweiten Gesteinsscheibe vorhanden war, und somit der Einfluss des

Sandstrahlverfahrens auch hier noch deutlich zu sehen ist. Die Konzentrationen der Ionen in der ersten und zweiten Scheibe sind deutlich geringer als in den folgenden. An der Rückseite des Prüfkörpers konnten in der letzten Scheibe erhöhte Konzentrationen von Calcium-, Magnesium- und

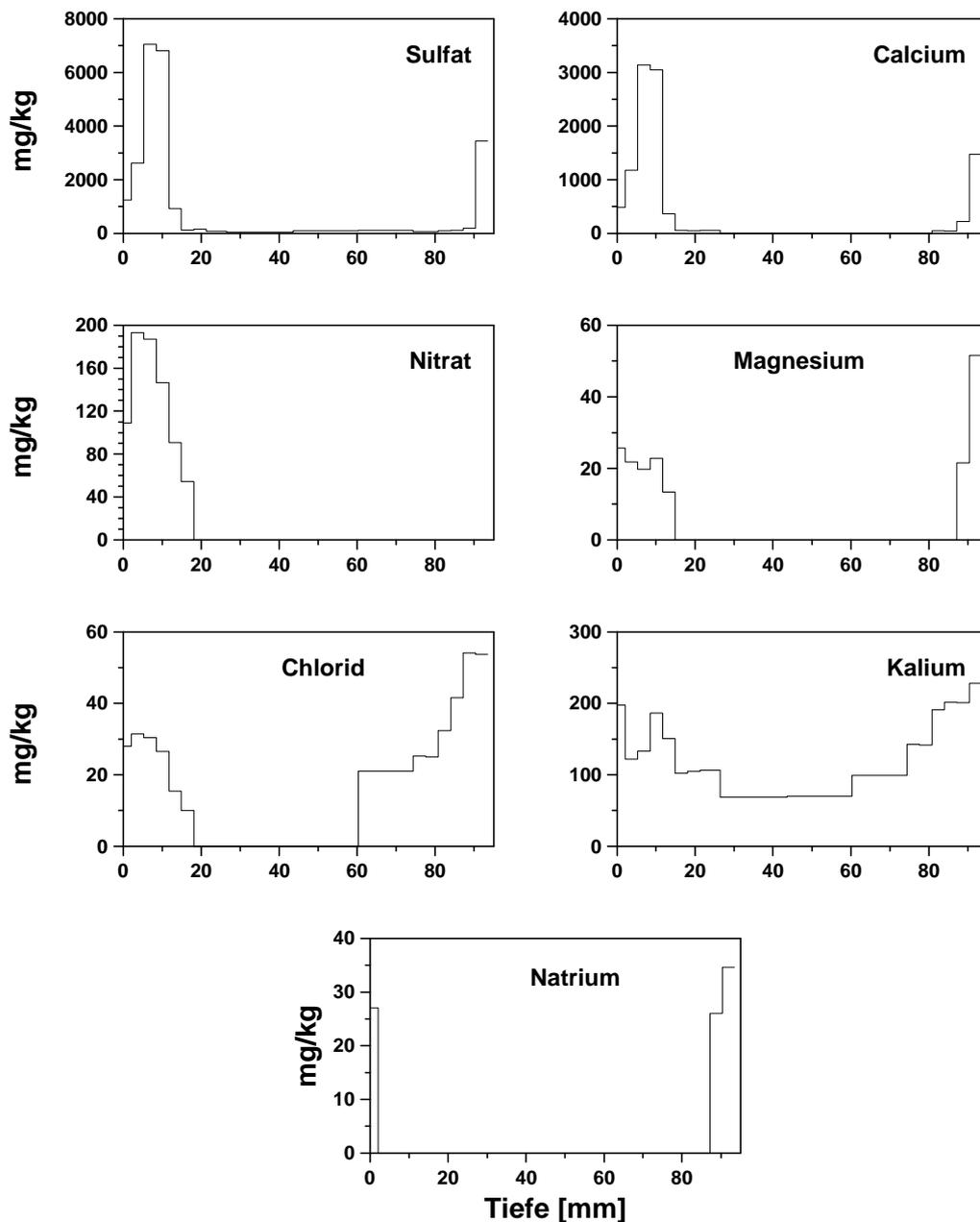


Abb. 6-6: Tiefenprofil der Salzverteilung eines mit SM 219 imprägnierten Prüfkörpers nach der VENUS-Beanspruchung

Sulfationen festgestellt werden. Dies ist auf einen Kontakt mit einer Mörtelschicht zurückzuführen, die teilweise zur Befestigung des Verblendmaterials mit dem Ziegelmauerwerk eingesetzt worden war. Es kann ausgeschlossen werden, dass schwer lösliches Calciumsulfat während der VENUS-Beanspruchung durch den Gesteinsquader transportiert worden war, da die ebenfalls sehr mobilen Nitrationen an der Gesteinsoberfläche fixiert sind und nicht in nennenswerten Mengen im Gesteinsinneren nachgewiesen werden konnten.

In Abb. 6-7 ist ein Salzprofil eines mit SM 288 imprägnierten Prüfkörpers nach einer VENUS-Beanspruchung dargestellt. Die vier Proben weisen deutliche Unterschiede in den Salzkonzentrationen auf. Die Sulfatkonzentrationen in den ersten fünf Scheiben

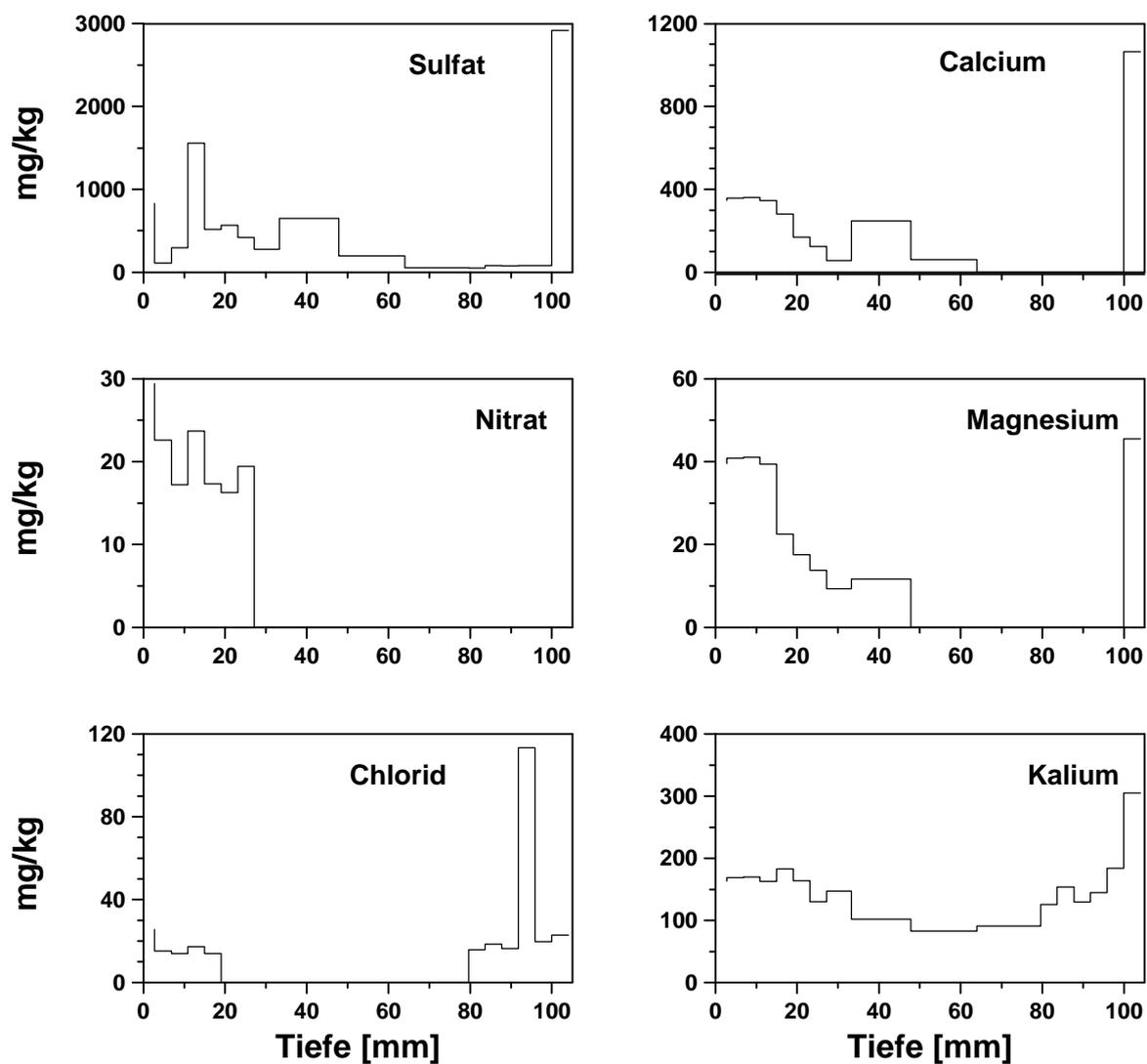


Abb. 6-7: Tiefenprofil der Salzverteilung eines mit SM 288 imprägnierter Prüfkörper nach der VENUS-Beanspruchung

schwanken zwischen 250-12000 mg/kg. Im Inneren des Gesteins variieren die Sulfatkonzentrationen zwischen 100-1000 mg/kg, und rückseitig wurden Konzentrationen zwischen 400-5000 mg/kg gefunden. Der Nitratgehalt liegt bei diesen Proben unter 30 mg/kg und sinkt innerhalb des Gesteins unter die Bestimmungsgrenze für Nitrat von 10 mg/kg. Der Natriumgehalt in allen Scheiben lag unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Im gesamten Prüfkörper lassen sich immerhin noch geringe Konzentrationen von Calcium- und Sulfationen bestimmen. Offensichtlich wird der Transport der Ionen durch den Schutzstoff 288 verlangsamt. Der hydrophile Schutzstoff 288 scheint schon zumindest teilweise durch die Einflüsse der VENUS-Versuchsanlage zerstört worden zu sein. Wasser kann in das Probe eindringen und die Salzionen tiefer ins Gestein transportieren. Die hohen Gipskonzentrationen an der Rückseite des Gesteins deutet auf einen hohen Wassertransport durch das Gestein hin.

6.1.4 Salzprofile nach Belastung in der biologisch–chemischen Simulationskammer

Im Folgenden werden die Salzanalysen nach einer 51-wöchigen Beanspruchung in der biologisch–chemischen Simulationskammer (BCS-Kammer) diskutiert. Bei dieser Beanspruchung werden neben der mikrobiologischen Belastung bei einer hohen Luftfeuchtigkeit Schadgase deponiert und umgesetzt. Es wurden wieder jeweils vier Parallelproben schutzmittelimpregnierter und schutzmittelfreier Prüfkörper untersucht.

Die nicht imprägnierten Gesteinsprüfkörper wurden nicht gereinigt. Die Gipsbelastungen und gegebenenfalls Schwärzungen, die aus der Verwitterung des Gesteins am Bauwerk stammen, sind bei dieser Untersuchung vollständig erhalten geblieben.

In Abb. 6-8 ist zu erkennen, dass die Gipskonzentration an der Oberfläche gegenüber der Nullprobe (Block 401) deutlich gestiegen ist. Diese Zunahme ist auf Gipsneubildung während der Schadgasbelastung in der BCS-Kammer zurückzuführen. Der Nitratgehalt der Proben über die gesamte Gesteinsfläche ist gegenüber dem Nullwert (120 mg/kg oberflächennah, 30 mg/kg rückseitig) stark gesunken. Bei sauerstoffarmen Bedingungen (hohe Gesteinsfeuchte) kann Nitrat mikrobiologisch abgebaut (Denitrifikation) werden (MANSCH, 1994). Die deutlich erhöhten Chloridwerte sind auf die wöchentlichen Zugaben von Ammoniumchloridlösung (2 mL, 1 mmol/L) zurückzuführen. Messungen der Ammoniumkonzentrationen zeigten ein vergleichbares Ergebnis.

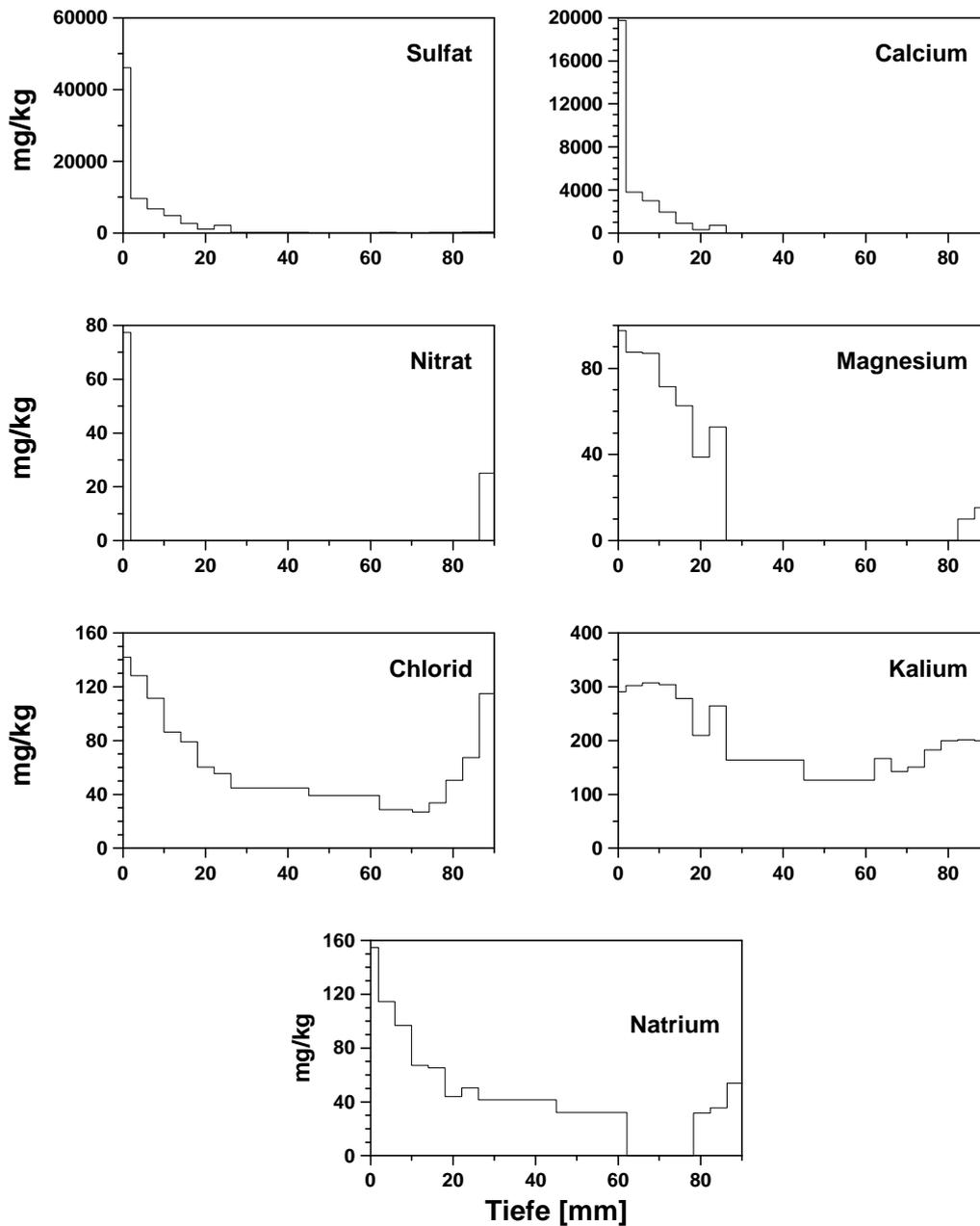


Abb. 6-8: Tiefenprofil der Salzverteilung unbehandelter Prüfkörper nach Belastung in der biologisch-chemischen Simulationsanlage

Wie schon oben beschrieben, verhindert das Schutzmittel 219 die Mobilisierung der Gesteinsinhaltsstoffe. Auch nach der Belastung in der biologisch-chemischen Versuchsanlage ändern sich die Salzprofile innerhalb des Schutzmittelbereiches nicht (Abb. 6-9). Außerhalb des Schutzmittelbereiches (>5 cm) nimmt der Nitratgehalt der Scheiben ab und die Chloridkonzentration steigt aus dem genannten Grund an.

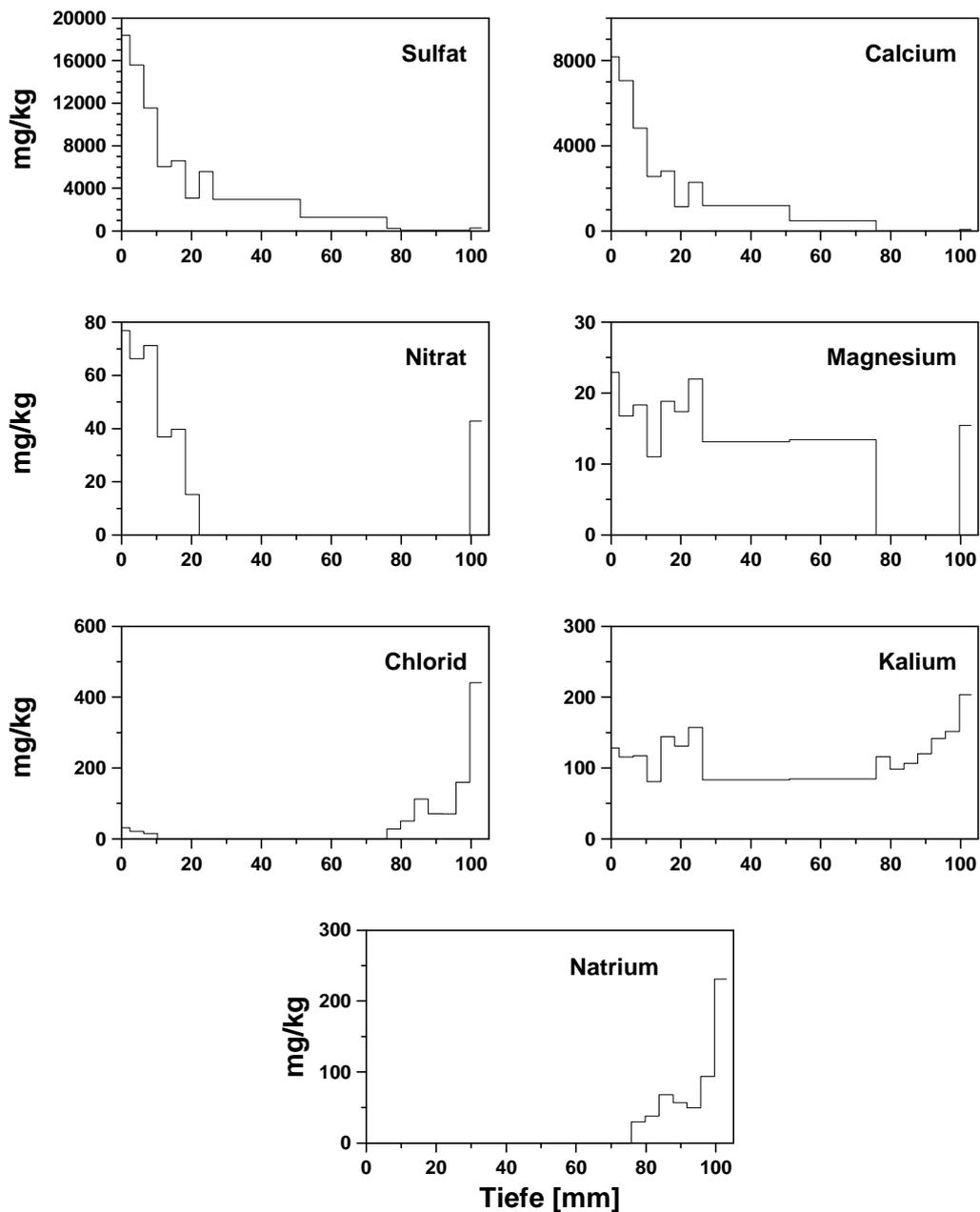


Abb. 6-9 : Tiefenprofil der Salzverteilung des mit SM 219 imprägnierten Prüfkörpers nach einer Belastung in der BCS-Kammer

Die Salzprofile der mit dem SM 288 imprägnierten Proben unterliegen extremen Schwankungen. Exemplarisch ist in Abb. 6-10 ein Tiefenprofil dargestellt. Die Sulfatkonzentrationen an der Gesteinsoberfläche variieren zwischen 16000 und 30000 mg/kg. Der Sulfatmittelwert der Vorbelastung dieses Gesteinsblock betrug 20000 mg/kg. Durch

das Sandstrahlen ist zu vermuten, dass Teile der Oberfläche, in denen Gips stark angereichert vorlag, entfernt wurden. Ein Indiz hierfür waren deutlich geringere Calcium- und Sulfatkonzentrationen in der ersten Gesteinsscheibe. Auffällig war bei diesen Proben, dass die Calcium- und Sulfatkonzentrationen bis zu 7 cm im Prüfkörper bestimmt werden konnten. Bei unbehandeltem sowie mit SM 219 imprägniertem Gestein konnten diese Ionen

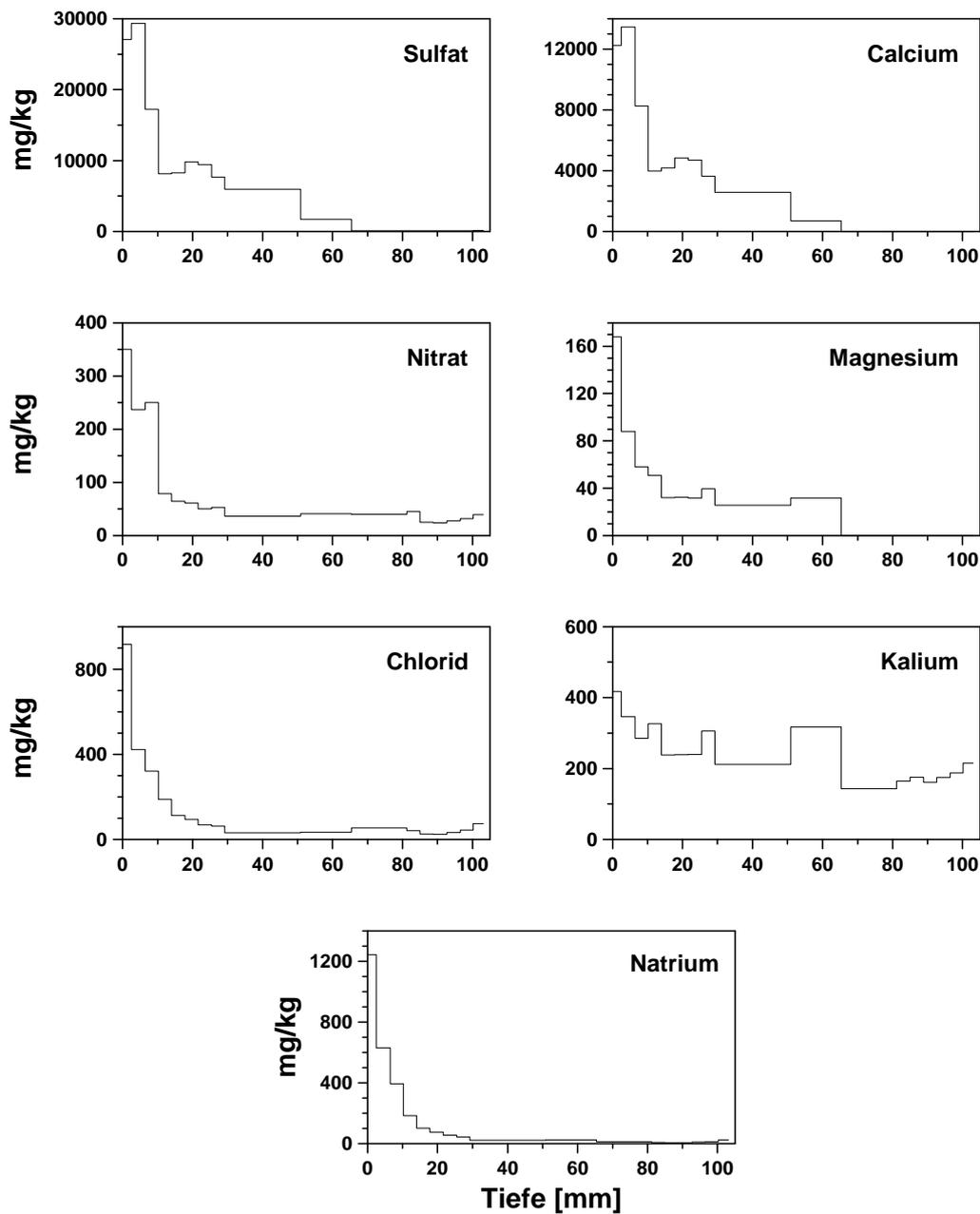


Abb. 6-10: Tiefenprofil der Salzverteilung eines mit SM 288 imprägnierten Prüfkörpers nach der BCS-Kammer-Belastung

nur bis maximal 3 cm Tiefe nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass Schutzmittel 288 während der Auftragung die Salzionen an der Oberfläche löst und sie ins Gestein transportiert, kann durch hohe Konzentrationen von Chloridionen an der Gesteinsoberfläche und deutlich niedrigere Gehalte im Inneren des Prüfkörpers widerlegt werden. Die teilweise erhöhten Calcium- und Sulfatmesswerte können also auch auf neugebildetes Calciumsulfat zurückgeführt werden. Diese Schlussfolgerung lässt sich auch mit den in Kapitel 6.2 gezeigten Kryo-REM-Aufnahmen belegen.

Prinzipiell ist bei der Belastung in der biologisch-chemischen Versuchsanlage, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, mit einem Transport der Salze aus dem Gesteinsinneren an die Oberfläche zu rechnen, da rückseitig Wasser kapillar in das Gestein transportiert wird, und dieses zur Gesteinsoberfläche diffundiert. Die Möglichkeit, dass Nitrat an der Oberfläche aus den Reaktionen der Gase NO und NO₂ mit dem Gesteinsmaterial herrührt, lässt sich wegen der starken Schwankungen der Einzelwerte und der vergleichsweise hohen Vorbelastung mit Nitrat nicht beweisen, aber auch nicht ausschließen.

6.1.5 Salzprofile nach einer VENUS- und einer BCS-Kammerbelastung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Salzuntersuchungen nach einer 52-wöchigen VENUS-Beanspruchung und einer anschließenden 51-wöchigen Beanspruchung in der biologisch-chemischen Versuchsanlage diskutiert.

Bei nicht imprägnierten Prüfkörpern ist unter den Bedingungen der VENUS-Versuchsanlage davon auszugehen, dass die bereits in den Prüfkörpern vorhandenen und die in der VENUS-Versuchsanlage neu gebildeten Salze durch das Gestein transportiert und ausgewaschen werden. Eine Salzbelastung auf den Prüfkörperoberflächen ist nahezu vollständig auf die anschließende Exposition in der BCS-Kammer zurückzuführen. In Abb. 6-11 ist zu erkennen, dass die Calcium- und Sulfatkonzentrationen an der Oberfläche der unbehandelten Prüfkörper deutlich erhöht sind. Es handelt sich hierbei um Gips, welcher aus der chemischen Reaktion des SO₂ aus der Schadgasatmosphäre mit der Gesteinsoberfläche entsteht.

Die Nitratkonzentrationen an der Oberfläche wie auch im Inneren des Gesteins sind aus mikrobiologischen Aktivitäten sowie aus der Deposition und Umsetzung von Stickstoffdioxid entstanden. Während der BCS-Kammer-Beanspruchung wird regelmäßig Ammoniumchloridlösung zugegeben. Es ist wahrscheinlich, dass die in dem Gestein befindlichen Nitrifikanten das Ammonium zu Nitrat umsetzen. Im verwendeten Ausbaue-

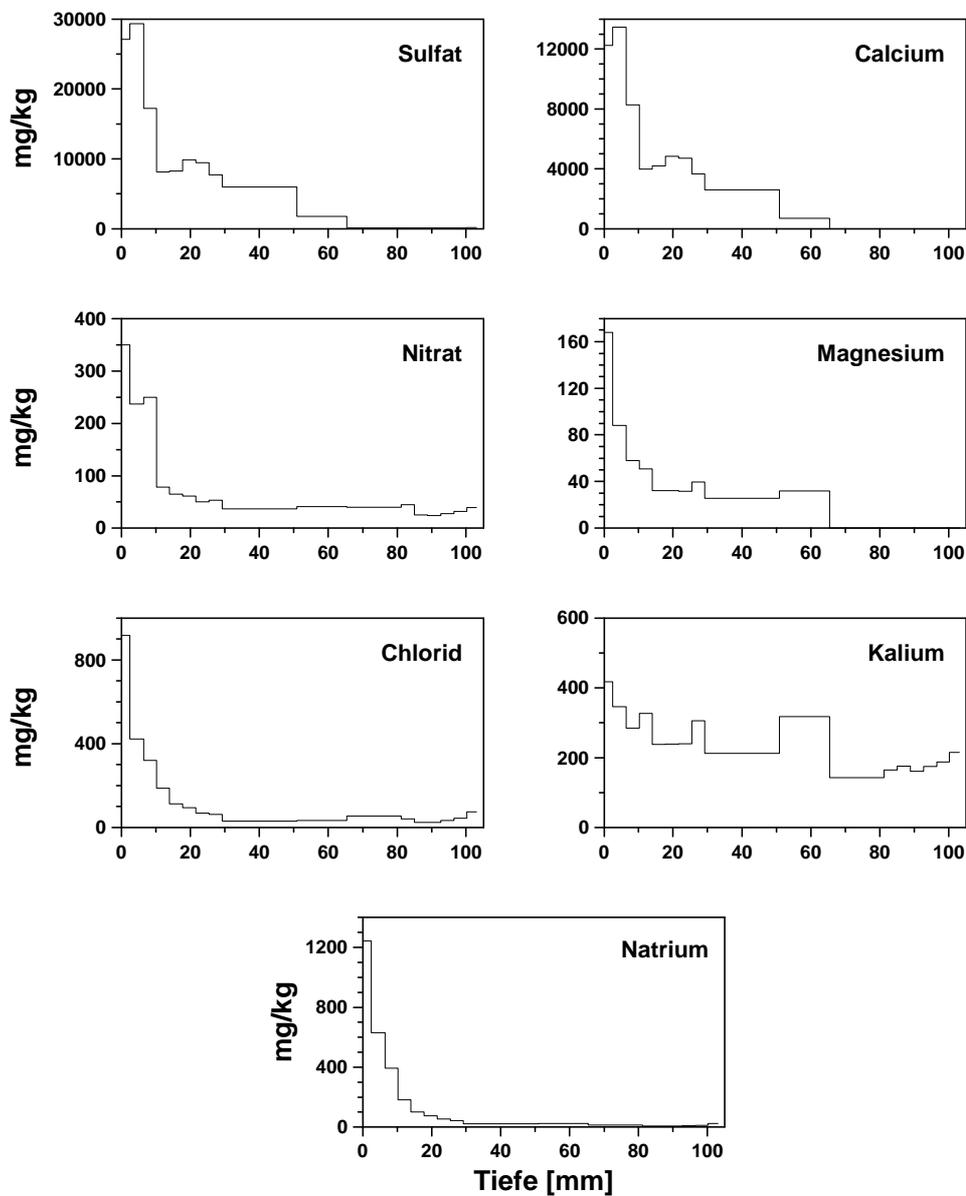


Abb. 6-11: Tiefenprofil der Salzverteilung eines unbehandelten Prüfkörpers nach einer VENUS- und einer BCS-Beanspruchung

gestein wurden von MANSCH (1999) Nitrifikanten gefunden (bis zu 10^6 Zellen pro g Gestein). Zur Unterstützung dieser These wurde ein Vergleich der Nitrat- und der Chloridgehalte durchgeführt. Die gesamte Chloridmengen konnten auf das eingebrachte Ammoniumchlorid zurückgeführt werden, da durch die VENUS-Belastung das lösliche Chlorid aus dem Gestein entfernt wurde und während der Belastung in der BCS-Anlage kein weiterer Chlorideintrag durch die Schadgasatmosphäre stattfand.

In Abb. 6-12 ist der Vergleich der Nitrat- und Chloridgehalte dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein Chloridüberschuss vorliegt. Der gesamte Nitratgehalt in den Gesteinsproben könnte also auf eine Umsetzung des Ammoniums zum Nitrat zurückzuführen sein. Die Anreicherung der Chlorid- und Nitratgehalte an der Oberfläche des Prüfkörpers ist auf den schon erwähnten Wassertransport durch das Gestein zurückzuführen. Ammoniummessungen der mikrobiologischen Abteilung des Instituts für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg (MANSCH, 1999) zeigten im Vergleich zu dem Ausbaugestein (1-10 mg/kg) deutlich erhöhte Werte in den ersten 2 Zentimetern der Prüfkörper (30-140 mg/kg).

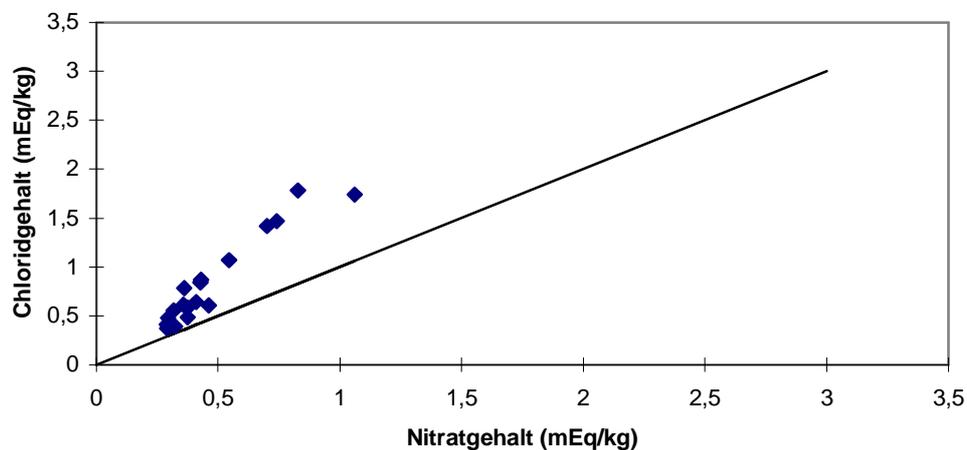


Abb. 6-12: Vergleich der Nitrat- und der Chloridgehalte der Prüfkörper nach einer VENUS- und einer BCS-Beanspruchung

Bei den Prüfkörpern, die mit SM 219 behandelt wurden, wirkt das Schutzmittel 219 mit seinen hydrophoben Eigenschaften hinderlich auf die Mobilität der Gesteinsinhaltsstoffe. Durch Behandlung der Prüfkörper in den beiden Versuchsanlagen haben sich die Salzprofile innerhalb des Schutzmittelbereiches nicht verändert. Außerhalb des Schutzmittelbereiches (>5 cm) nimmt der Nitratgehalt der Scheiben deutlich ab und die Chloridkonzentration steigt aus den oben genannten Gründen an.

An der Oberfläche der Prüfkörper, die mit SM 288 imprägniert wurden, sind hohe Gehalte von Calcium- und Sulfationen vorhanden (Abb. 6-13). Durch die Belastung in der VENUS-Versuchsanlage wurden die im Gestein vorhandenen Salze in das Gesteinsinnere bzw. durch das Gestein transportiert. Bei gleichzeitiger Zerstörung des Schutzmittels konnte Schwefeldioxid an der Oberfläche mit Gesteinskomponenten zu Calciumsulfat reagieren.

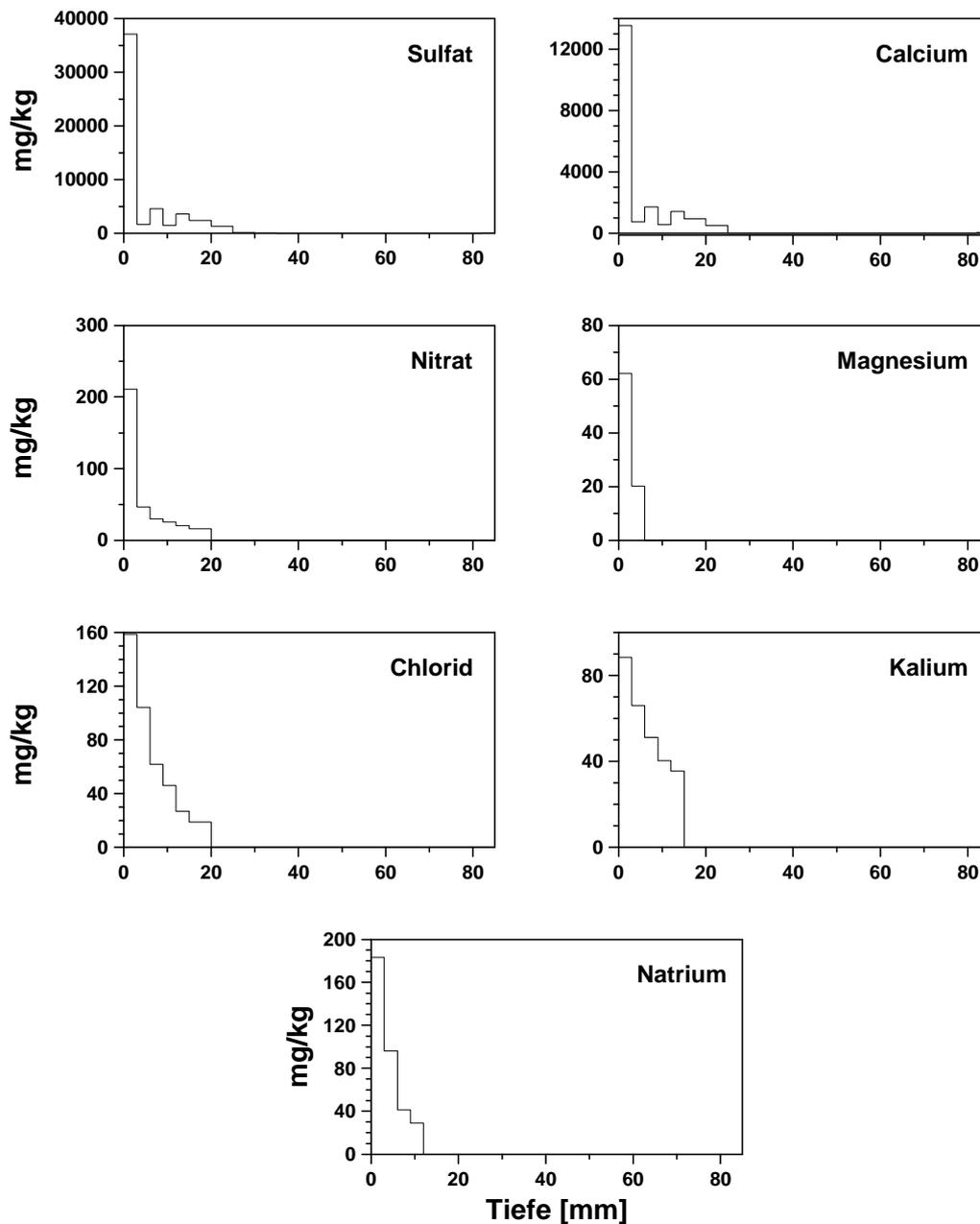


Abb. 6-13: Tiefenprofil der Salzverteilung der mit SSS 288 imprägnierter Prüfkörper nach einer VENUS- und einer BCS-Kammer-Beanspruchung

Ebenfalls fällt die erhöhte Nitratkonzentration im vorderen Bereich der Probe auf. In diesen Proben konnten wiederum hohe Zellzahlen von Nitrifikanten (bis zu 10^6 Zellen/g) (MANSCH, 1999) im nicht imprägnierten Bereich, also >5 cm nachgewiesen werden. Auch im Bereich des Schutzmittels traten sie teilweise, wenn auch in deutlich geringerer Anzahl (10^2 - 10^3 Zellen/g) auf. Durch die schon erwähnten Transportprozesse während der BCS-Belastung gelangen das Nitrat und das Chlorid an die Gesteinsoberfläche.

6.2 Ergebnisse der Depositionsmessungen

6.2.1 SO₂-Aufnahme des Ausbaugesteins

Zur Charakterisierung des Ausgangszustandes wurden SO₂-Depositionsmessungen an unbehandeltem Ausbaugestein der St. Lukas-Kirche durchgeführt. Die Oberflächen der Cottaer Sandstein-Prüfkörper waren in der Regel mit einer dünnen schwarzen Schicht überzogen. Der Aufbau und die Ausbildung dieser Oberflächenphänomene wird bei NEUMANN (1994) beschrieben.

Die Proben wurden bei 80% relativer Luftfeuchte vorkonditioniert und anschließend sieben Tage in der Expositionskammer 1 der definierten Schadgasatmosphäre ausgesetzt. Aus der Differenz zwischen der SO₂-Eingangskonzentration und der SO₂-Ausgangskonzentration werden die entsprechenden SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten (v_D) berechnet.

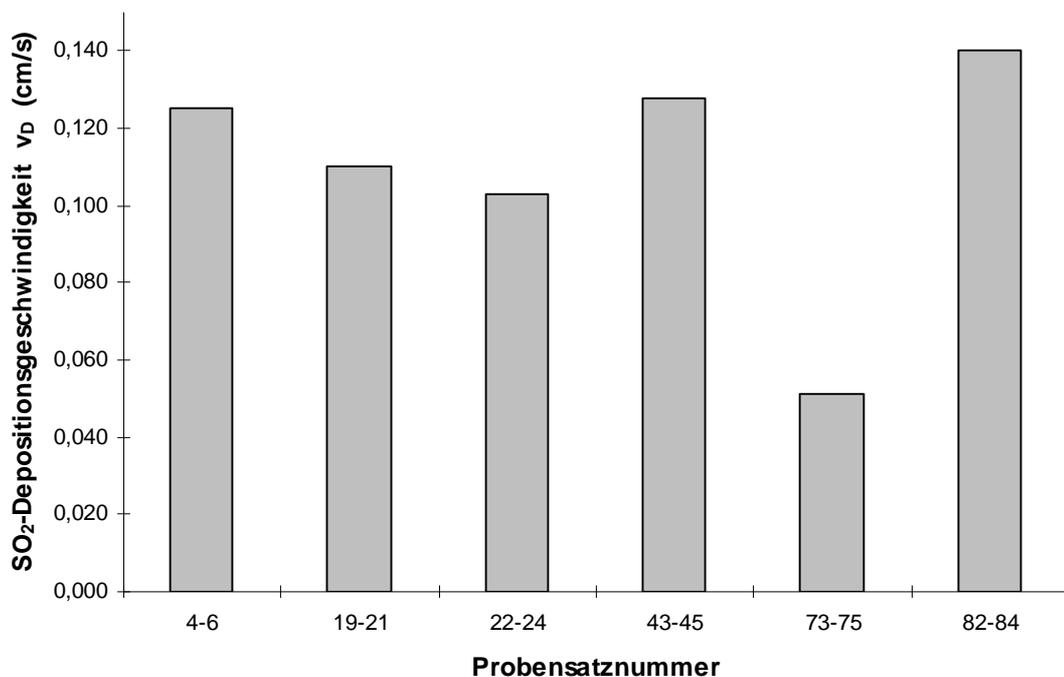


Abb. 6-14: SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf unbehandelte Cottaer Sandstein-Proben der St. Lukas-Kirche

In Abb. 6-14 ist zu erkennen, dass v_D für diese unbehandelten Proben zwischen 0,05 und 0,14 cm/s liegt. Diese Werte sind in der Größenordnung mit solchen des Sander Schilfsandsteins zu vergleichen (WITTENBURG et al., 1998). Dieser tonig-chloritisch gebundene Sandstein enthält ähnlich wie der verwendete Cottaer Sandstein nahezu kein

Calcit. Die Varianz der Analysenergebnisse zeigt auch, dass vergleichende Untersuchungen vor und nach unterschiedlichen Langzeitbelastungen nur an identischen Proben festgestellt werden können.

6.2.2 SO₂-Aufnahme vor und nach einem Reinigungsvorgang

Die oberste Schicht des vorbewitterten Sandsteins wird vor der Auftragung eines Schutzmittels von Verunreinigungen gesäubert. Diese Reinigung verbessert die Aufnahmefähigkeit und somit die Eindringtiefe der Schutzmittel. Die Oberflächenreinigung wurde von Projektpartnern mittels eines Partikelstrahlverfahren (siehe Kapitel 4) durchgeführt.

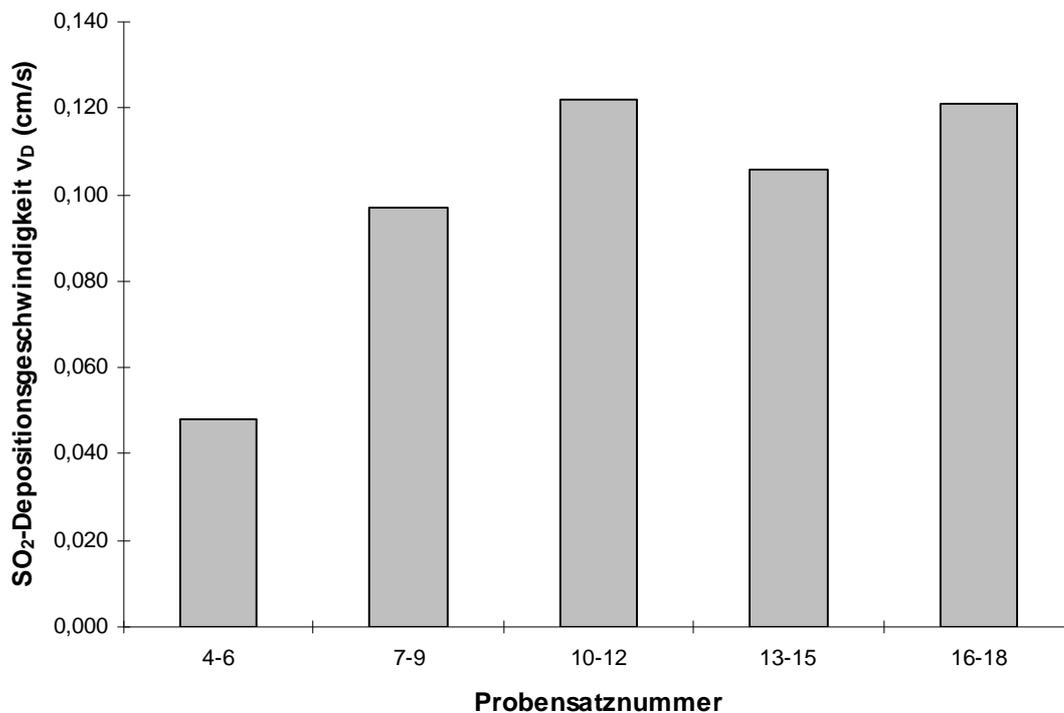


Abb. 6-15: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten gereinigter Proben aus Cottaer Sandstein

In Abb. 6-15 ist zu erkennen, dass die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten zwischen 0,05 und 0,13 cm/s variieren. Ein sichtbarer Effekt der Reinigung ist nicht festzustellen. Um den Reinigungseffekt zu bewerten, wurde ein Vergleich zwischen einem nicht gereinigtem und einem gereinigtem Probensatz durchgeführt. Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit sinkt von 0,125 cm/s auf 0,048 cm/s nach der Reinigung. Durch die Reinigung werden vorhandener Gips und die geschwärzte Oberfläche teilweise entfernt. Dies sollte zu einer Erhöhung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit führen. Die Abnahme von v_D ist wahr-

scheinlich auf Strahlgutreste in den Kornzwickeln zurückzuführen (NEUMANN, 1997), die zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche führten.

6.2.3 SO₂-Aufnahme nach Behandlung mit dem hydrophobierenden Schutzstoff 219

Nach der Reinigung wurde im Institut für Bauforschung der RWTH Aachen der Schutzstoff 219 durch Tränkung in das Cottaer Prüfgestein eingebracht. Die Eindringtiefen des Schutzstoffes schwankten zwischen 4 bis 7 cm. Durch Reinigung und Schutzmittelimprägnierung sinkt die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf 0,04 bis 0,06 cm/s (Abb. 6-16). Eine Untersuchung von bruchfrischen Sander Schilfsandsteinplättchen vor und nach einer Imprägnierung mit Schutzmittel 219 zeigt den alleinigen Einfluss des Schutzstoffes ohne Reinigungsschritt. Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit sinkt von 0,26 cm/s vor der Schutzmittelimprägnierung auf 0,088 cm/s nach der Auftragung des Schutzstoffes.

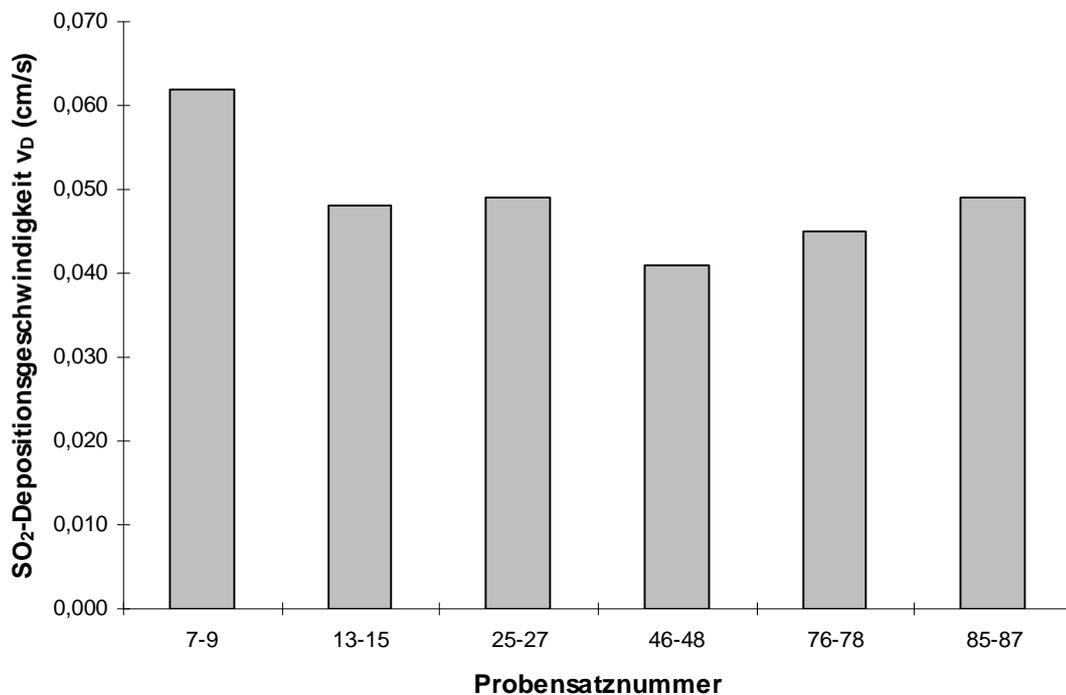


Abb. 6-16: SO₂-Aufnahme von gereinigten und verwitterten Gesteinsprüfkörpern aus Cottaer Gestein nach Imprägnierung mit Schutzstoff 219

Die Wirksamkeit des Schutzmittels 219 ist signifikant, aber es kann in diesem Zusammenhang immer nur die gesamte SO₂-Aufnahme gezeigt werden, also der gemeinsame Effekt von Reinigung und Tränkung. Anhand der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit kann nicht unterschieden werden, mit welchem Reaktionspartner Schwefeldioxid reagiert. SO₂ könnte durch die Schutzmittelschicht hindurch diffundieren und mit der Gesteinsoberfläche reagieren. Das Schutzmittel selbst könnte ebenfalls ein

Reaktionspartner für SO₂ darstellt. Es wäre auch denkbar, dass es sich nur um eine Adsorption des Schwefeldioxids handelt. Um diesen Sachverhalt zu klären, werden hier zusätzliche Versuchsergebnisse diskutiert.

Bei einer reinen Physisorption von SO₂ an der Gesteins- oder Schutzmitteloberfläche ist die zur Verfügung stehende Fläche nach Einstellung des Gleichgewichtes mit Gasmolekülen belegt. Setzt man nun mit SM 219 imprägnierte Prüfkörper einer definierten SO₂-Atmosphäre aus, so ist zu erwarten, dass die SO₂-Aufnahme nach Belegung der Oberfläche Null wird. Dieses Experiment wurde unter Verwendung der Expositionskammer 1 durchgeführt. In Abb. 6-17 ist die SO₂-Konzentration am Ausgang der Kammer dargestellt. Die Eingangskonzentration betrug 100 ppbV SO₂. Die 0,5h-Mittelwerte zeigen, dass nach fünf Tagen sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Danach wird immer noch SO₂ aufgenommen, d.h. es handelt sich bei der Schadgasaufnahme nicht um eine reine Physisorption. Nach Beendigung der Schadgaszugabe müsste eine Desorption des SO₂ von der Oberfläche erfolgen. Dies konnte nicht in nennenswertem Umfang beobachtet werden. Es handelt sich also um eine irreversible SO₂-Aufnahme.

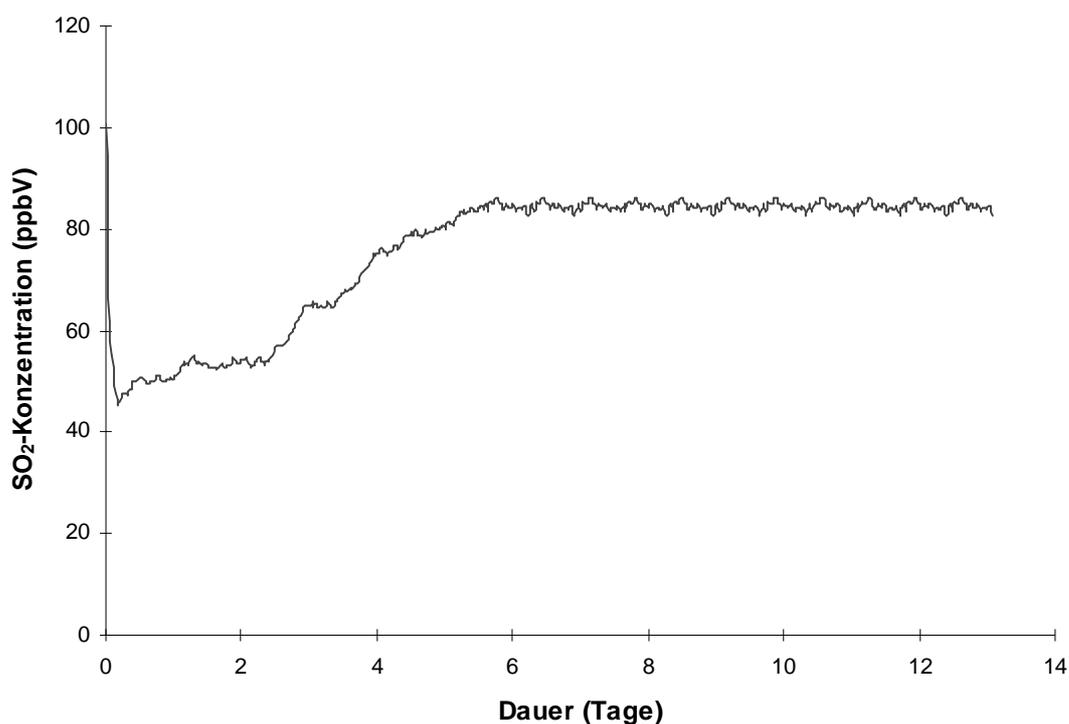


Abb. 6-17: SO₂-Kammerausgangskonzentration bei Gesteinsprüfkörpern, die mit dem Schutzmittel 219 imprägniert worden sind

Die Möglichkeit, dass SO₂ durch die mit Schutzmittel ausgekleideten Porenräume diffundiert und in der Tiefe des Gesteins mit nicht imprägniertem Gesteinsmaterial reagiert, soll hier ebenfalls diskutiert werden. KLOPFER (1990) berichtet von Diffusionsexperimenten mit hydrophobiertem Schlaitdorfer Sandstein. Er ließ Schwefeldioxid durch ein 10 mm dickes Gesteinsplättchen diffundieren und bestimmte die Zeit, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellte. Bei seinen Experimenten wurde spätestens nach drei Tagen an der Rückseite des Plättchens eine konstante, aber kleinere SO₂-Konzentration aufgezeichnet. Ausgehend von diesen Experimenten wurden Gesteinsplättchen Typ Cottaer Sandstein (5 x 5 x 0.5 cm³) mit SM 219 imprägniert und in der Expositionskammer 2 einer Schadgasatmosphäre ausgesetzt. Es wurden hier Gesteinsplättchen ausgewählt, da diese schon nach 2 Tagen einen Gleichgewichtszustand erreichen. Nach 7 Tagen wurde die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit ermittelt. Anschließend wurden unter diese Plättchen weitere unbehandelte Plättchen gelegt. Die Plättchenstapel wurden mit inerter Kunststoffdichtmasse bis auf die Oberfläche der imprägnierten Plättchen gegenüber der Schadgasatmosphäre abgedichtet. Es erfolgte eine weitere Exponierung der Plättchen für 7 Tage in derselben Kammer. Falls es eine nennenswerte Diffusion durch den ausgekleideten Porenraum der imprägnierten Plättchen gibt, müsste sich das in unterschiedlichen SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten niederschlagen. Die Depositionsgeschwindigkeit des Schwefeldioxids blieb allerdings unverändert, d.h. eine reaktive Oberfläche unterhalb des Schutzmittelfilmes hat keinen Einfluss auf die SO₂-Aufnahme.

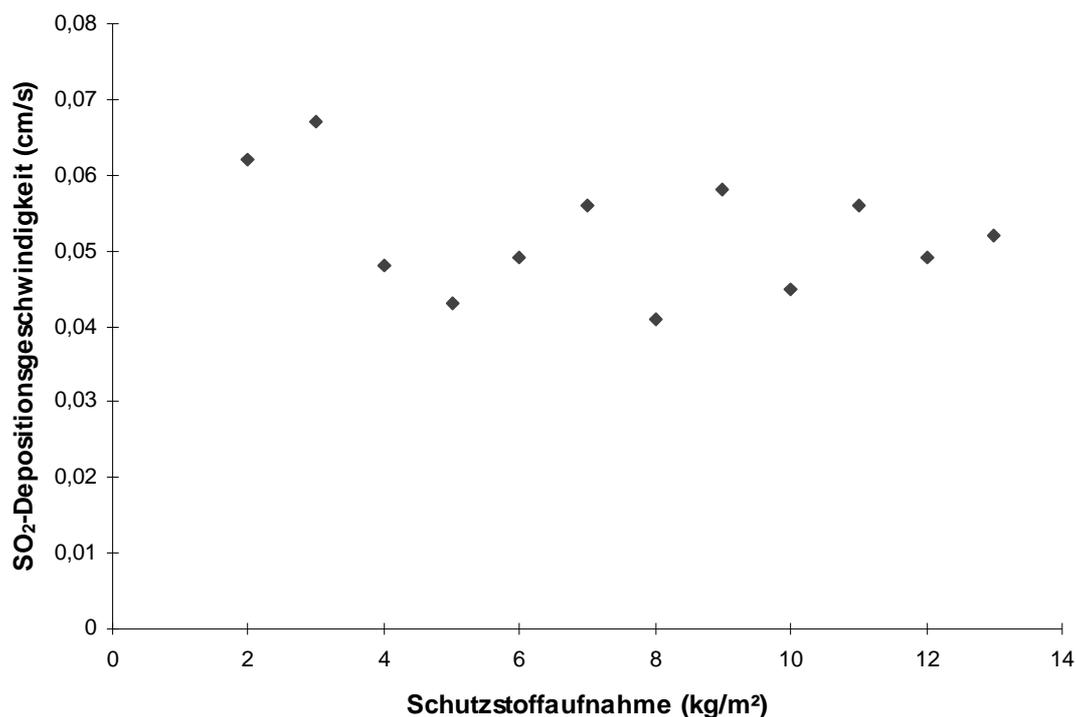


Abb. 6-18: Abhängigkeit der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von der Schutzstoff-Aufnahme

Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in Abb. 6-18 wieder. Hier sind die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Schutzstoffaufnahme dargestellt. Bei geringen Mengen an aufgenommenem Schutzmittel kann man eine leichte Erhöhung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit erkennen. Nicht imprägnierte Prüfkörper weisen Werte zwischen 0,10 – 0,14 cm/s auf. Möglicherweise wird bei geringer Schutzstoffaufnahme der Schutzfilm unvollständig ausgebildet.

Die Bestimmung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten einzelner Prüfkörper nach der Imprägnierung mit SM 219 gibt nur einen Anhaltspunkt über die Wirksamkeit des Schutzmittels, da die Proben aus unterschiedlichen Gesteinsblöcken mit verschiedenen Vorbelastungen stammen. Ein direkter Vergleich von Proben vor und nach einer Schutzmittelbehandlung zeigt, dass die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit nach Imprägnierung mit SM 219 deutlich sinkt. Es ist zusätzlich zu bemerken, dass die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten nach der Imprägnierung unterschiedliche Werte aufweisen. Bei zwei Proben waren die Schutzmittelaufnahmen etwa gleich groß (6 kg/m²). Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten sind aber unterschiedlich (Tab.6-1). Unter der Annahme, dass das Schutzmittel etwa gleich dünne Schutzfilme in beiden Proben erzeugt, und dass das Schutzmittel selbst nicht mit SO₂ reagiert, sollten sich bei diesen Proben die Depositionswerte nicht deutlich unterscheiden. Da dies nicht der Fall ist, diffundiert das SO₂ offensichtlich nicht tief in das Gestein, um dort mit nicht imprägniertem Gestein zu reagieren.

Tab. 6-1: Direkter Vergleich der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit vor und nach der Imprägnierung mit SM 219 bei gleicher Schutzmittelaufnahme

Probensatz- nummer	v _D (cm/s) nach Reinigung	v _D (cm/s) nach SM 219-Imprägnierung
7-9	0.097	0.062
13-15	0.106	0.048

Untersuchungen der SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten auf diversen, mit SM 219 imprägnierten Gesteinsproben zeigen deutlich unterschiedliche v_D-Werte (Abb. 6-19). Vom Sander Schilfsandstein wurden bruchfrische Gesteinsplättchen verwendet. Bei den Proben aus Regensburger Grünsandstein handelt es sich um vorbelastetes Probenmaterial (industrielles Werksgelände, Duisburg, 1989-1994). Der verwendete Cottaer Sandstein stammt aus der Kirche St. Lukas. Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf die unterschiedlichen Gesteine variiert sehr stark, obwohl jedes Gestein mit Schutzstoff 219

imprägniert wurde. Dieses Versuchsergebnis zeigt, dass das Schutzmittel 219 keinen dominierenden Einfluß auf die Schwefeldioxidaufnahme hat.

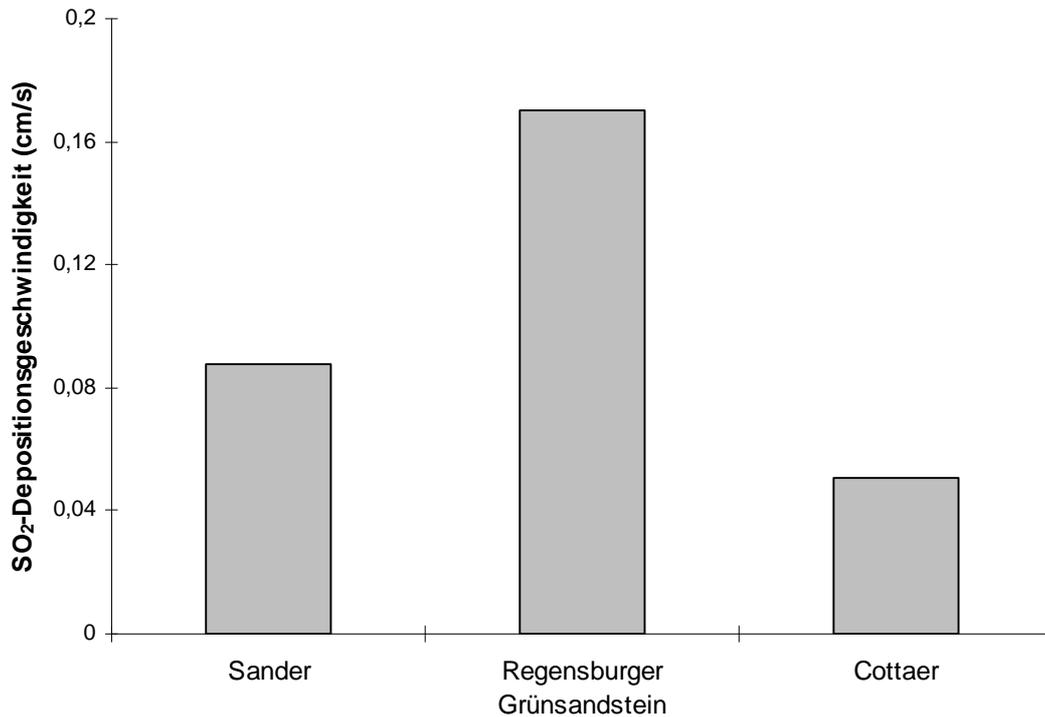


Abb. 6-19: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten auf unterschiedlichen, mit SM 219 imprägnierten Gesteinsoberflächen

In einem weiteren Experiment wurden verschiedene Schutzstoffe (89, 219, 288, 298) auf Sander Schilfsandsteinplättchen aufgebracht und in der Expositions-kammer 2 hinsichtlich der SO₂-Aufnahme untersucht. Bei den Schutzstoffen 89 und 298 handelt es sich um modifizierte Kieselsäureester. Weitere Angaben zu den zusätzlich verwendeten Schutzmitteln 89 und 298 können hier aus patentrechtlichen Gründen nicht gemacht werden. Der chemische Aufbau aller Schutzmittel unterscheidet sich untereinander sehr stark. Es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass identische reaktive Gruppen der Polymere für eine SO₂-Reaktion und damit für dessen Aufnahme verantwortlich sind. Die Auswertung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten auf den unterschiedlich imprägnierten Gesteinsplättchen ergab keine deutlichen Unterschiede. Alle verwendeten Schutzmittel reduzierten die SO₂-Aufnahme um ca. 70 Prozent gegenüber nicht imprägniertem Gestein. Die verwendeten Schutzmittel nehmen selbst offensichtlich kein Schwefeldioxid auf, bzw. reagieren nicht mit dem Schadgas.

Wenn Schwefeldioxid durch den Schutzmittelfilm diffundiert und anschließend mit der Gesteinsoberfläche reagiert, so müssten sich bei verschiedenen Schutzmitteln auf gleicher

Gesteinsoberfläche aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten vom SO₂ im Schutzmittel verschiedene Depositionsgeschwindigkeiten einstellen. Dieser Sachverhalt konnte nicht beobachtet werden. Die Veränderung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit ist also eindeutig auf das Gestein zurückzuführen. Vermutlich ist ein nicht komplett auf der Oberfläche gebildeter Schutzmittelfilm für die Schwefeldioxidaufnahme verantwortlich.

6.2.4 SO₂-Aufnahme nach Behandlung mit einem nicht hydrophobierenden Schutzmittel

Der nicht hydrophobierende Schutzstoff 288 wurde von den Projektpartnern in Aachen auf das Probenmaterial aufgebracht. Da dieses Schutzmittel unter UV-Einfluss an der Oberfläche teilweise zerstört wird, wurden Untersuchungen vor und nach der Imprägnierung sowie nach einer UV-Bestrahlung durchgeführt. In Abb. 6-20 sind die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten für SSS 288 nach der Imprägnierung dargestellt.

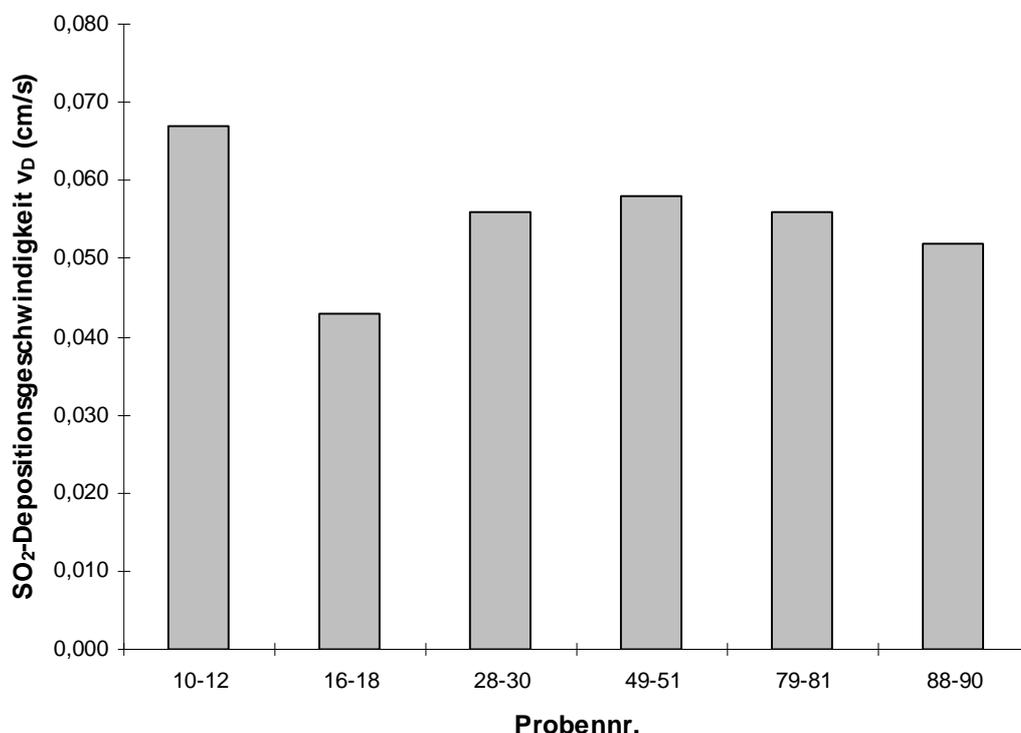


Abb. 6-20: Depositionsgeschwindigkeit von SO₂ auf Gesteinsproben nach Auftragung von SM 288

Die Werte liegen zwischen 0.04 und 0.07 cm/s, also deutlich niedriger als bei den unbehandelten Prüfkörpern und ähnlich wie bei den mit Schutzstoff 219 imprägnierten

Proben. Ein direkter Vergleich von Prüfkörpern vor und nach der Imprägnierung mit Schutzstoff 288 ist in Tabelle 6-2 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Imprägnierung zu geringeren Depositionsgeschwindigkeiten führt. Die Unterschiede der Werte nach der Imprägnierung sind wahrscheinlich wieder auf unterschiedliche Schutzfilmdicken oder unvollständige Schutzfilme zurückzuführen.

Tab. 6-2: Vergleich der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit zweier Probensätze vor und nach der Imprägnierung mit Schutzmittel 288

Probensatz- nummer	v _D (cm/s)	v _D (cm/s)
	nach Reinigung	nach Schutzmittel 288-Imprägnierung
10-12	0.122	0.067
16-18	0.121	0.043

Es wurden gezielte Untersuchungen an Prüfkörpern durchgeführt, bei denen jeweils vor und nach einer einstündigen UV-Bestrahlung die Depositionsgeschwindigkeiten von SO₂ bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6-5 zusammengefasst:

Tab. 6-3: Vergleich der Depositionsgeschwindigkeiten von SO₂ auf den mit Schutzstoff 288 behandelten Prüfkörpern jeweils vor und nach der UV-Bestrahlung

Probensatz- nummer	v _D (cm/s)	v _D (cm/s)
	vor UV-Bestrahlung	nach UV-Bestrahlung
79-81	0.056	0.062
88-90	0.052	0.076

Die Ergebnisse (Tab. 6-3) sind nicht eindeutig zu interpretieren. Während sich die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit bei dem Probensatz 79-81 im Rahmen des Analysenfehlers nicht verändert, steigt sie bei dem Probensatz 88-90 deutlich an. Ursachen dieser unterschiedlichen Ergebnisse können die Inhomogenität des Gesteins und die variierende Schutzfilmdicke sein. Je dünner der Schutzmittelfilm an der Oberfläche des Minerals ist, desto schneller kann dieser durch die UV-Bestrahlung zerstört werden.

6.2.5 Ergebnisse nach einer Beanspruchung in der VENUS-Simulationsanlage

Mit der VENUS-Simulationsanlage können Prüfkörper einem Verwitterungsprozess ausgesetzt werden. In einem definierten Zyklus werden die Proben einem Temperatur-

wechsel, einer UV-Belastung sowie Regenereignissen und Schadgasen ausgesetzt.

Die Einflüsse der Versuchsanlage VENUS auf die unbehandelten Prüfkörper spiegeln sich hier in den Ergebnissen wieder und dienen dementsprechend als Referenz für die imprägnierten Proben.

Wie in Tab. 6-4 zu ersehen, bleibt die SO₂-Deposition der nicht imprägnierten Prüfkörper konstant oder sinkt ab. Während der Belastung in der VENUS kann eine Gipsneubildung an der Oberfläche stattfinden. Diese Gipschicht wirkt sich auf die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit aus, sie kann auch als Barriere zwischen Schadgas und Gesteinsoberfläche wirken. Im Gegensatz dazu wird Gips durch die Regenereignisse in der VENUS immer wieder gelöst und in teilweise tiefere Gesteinsschichten transportiert (siehe Kapitel 6.1). Die starke Inhomogenität des Gesteins lässt hier keine eindeutige Interpretation zu.

Tab. 6-4: Vergleich der Depositionsgeschwindigkeiten von SO₂ auf unbehandelte und imprägnierte Prüfkörper vor und nach einer 12-monatigen VENUS-Belastung

Probensatznummer	v_D (cm/s)	
	vor VENUS-Bewitterung	nach VENUS-Bewitterung
22-24, unbehandelt	0.103	0.104
43-45, unbehandelt	0.128	0.101
25-27, SM 219	0.049	0.040
46-48, SM 219	0.041	0.046
28-30, SM 288	0.056	0.088
49-51, SM 288	0.058	0.052

Durch die hydrophoben Eigenschaften von SSS 219 war zu erwarten, dass sich die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten vor und nach der VENUS-Bewitterung nicht verändern. Dies spiegelt sich auch in den Versuchsergebnissen wieder. Der Probensatz 46-48 zeigt im Rahmen der Analysenfehler keine Änderung von v_D . Die leichte Reduzierung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit beim Probensatz 25-27 könnte auf geringe Gipsbildung an der Oberfläche zurückgeführt werden.

Der nicht hydrophobierende Schutzstoff 288 ist während der VENUS-Bewitterung einer immer wiederkehrenden UV-Strahlung ausgesetzt, die das Schutzmittel an der Oberfläche zerstören kann. Zusätzlich können die hohen Schadgaskonzentrationen und indirekt die Frost-Tau-Wechsel, die zu Dehnungen im Gestein führen können, den Schutzstoff

zerstören. Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit bei den Prüfkörpern 28-30 steigt an. Dies deutet daraufhin, dass es sich hier tatsächlich um einen Abbau des SSS 288 an der Oberfläche handelt. Das Schwefeldioxid kann ungehindert an Teile der Gesteinsoberfläche gelangen und mit dieser reagieren. Der neu gebildete Gips kann mit dem Regenwasser der VENUS-Anlage in das Gestein transportiert werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Salzuntersuchungen aus Kapitel 6.1., in denen Calcium- und Sulfatkonzentrationen in jeder Tiefe der Proben und vermehrt am Ende gefunden wurden. Eine Zunahme der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit lässt sich bei den Proben 49-51 nicht erkennen. Hier scheint das Schutzmittel 288 noch vollständig intakt zu sein.

6.2.6 Ergebnisse der Belastung in der biologisch–chemischen Simulationskammer

Nachfolgend werden die unterschiedlichen Ergebnisse nach einer BCS-Kammer-Belastung, diskutiert. Unbehandelte und mit den Schutzmitteln SM 219 und SM 288 imprägnierte Gesteinsproben wurden vor und nach der Belastung untersucht. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tab. 6-5 vorgestellt.

Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten bei den unbehandelten Proben vor der Belastung in der BCS-Kammer streuen stark. Diese Beobachtung ist auf die hohe Inhomogenität der Gesteinsproben zurückzuführen. Nach der Belastung sinkt die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit. Durch die hohen Schadgaskonzentrationen und die hohe relative Luftfeuchtigkeit bei der biologisch-chemischen Belastung kommt es bei einigen Proben zu einer deutlichen Gipsbildung an der Oberfläche, die wiederum zu einer Verminderung der SO₂-Deposition führt. Zusätzlich kann es in der verwendeten Simulationskammer zur Ausbildung eines Biofilms kommen, der ebenfalls, wie in Kapitel 6.3 noch gezeigt wird, zu einer Verringerung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit führt.

Tab. 6-5: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten unbehandelter und imprägnierter Proben vor und nach einer Belastung in der BCS-Anlage

Probensatznummer	v _D (cm/s)	v _D (cm/s)
	vor Belastung	nach Belastung
73-75, unbehandelt	0.051	0.042
82-84, unbehandelt	0.140	0.063
76-78, SM 219	0.045	0.030
85-87, SM 219	0.049	0.044
79-81, SM 288	0.056	0.054
88-90, SM 288	0.052	0.031

Die hydrophobierende Wirkungsweise des SM 219 minimiert die Ausbildung eines Feuchtefilms auf der Oberfläche, der wiederum für eine Deposition von SO₂ nötig ist. Das Ergebnis der Depositionsuntersuchung an den Proben 85-87 zeigt im Rahmen des analytischen Fehlers keine Veränderung. Der geringere v_D -Wert für den Probensatz 76-78 könnte entweder auf Gipsbildung an Stellen des Gesteins, wo kein Schutzmittel war, oder auf einen Biofilm zurückgeführt werden. Die Tiefenprofiluntersuchungen können diese Interpretation nicht stützen, aber auch nicht widerlegen, da die Gipsgehalte durch die Vorbelastung schon hoch waren und sehr stark streuen, so dass minimale Unterschiede durch eine postulierte Gipsneubildung nicht bestimmt werden konnten.

Die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit der mit dem Schutzmittel 288 imprägnierten Proben wurden nach UV-Bestrahlung sowie nach Belastung in der BCS-Anlage bestimmt. Bei diesen Proben sind die gemessenen Depositionswerte nahezu konstant oder abnehmend. Unter der Annahme, dass die Änderung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit vor und nach der UV-Bestrahlung eine Aussage über die Haltbarkeit des Schutzmittels erlaubt, kann festgestellt werden, dass das Gesteinsschutzmittel SM 288 durch die UV-Bestrahlung an der Oberfläche verschieden stark geschädigt wurde. Eine Verminderung der Schutzmittelwirksamkeit erhöht die Gipsbildungsrate an der Oberfläche des Gesteins während der Bewitterung in der BCS-Kammer und führt zu einer geringeren SO₂-Depositionsgeschwindigkeit bei den Proben 88-90.

Ergebnisse von Kryo-REM-Untersuchungen

Um die obigen Aussagen zu unterstützen, wurden Untersuchungen der Gesteinsoberflächen mittels Kryo-Rasterelektronenmikroskopie (Kryo-REM) an der Amtlichen Materialprüfanstalt (MPA) in Bremen durchgeführt. Es wurden mit SM 219 oder SM 288 imprägnierte Prüfkörper aus Cottaer Sandstein nach einer Bewitterung in der BCS-Kammer untersucht. In Abb. 6-21 ist die Oberfläche eines Prüfkörpers, der mit SM 219 imprägniert worden war, dargestellt. An der Oberfläche sind kaum Gipskristalle zu erkennen. Durch Reinigung der Prüfkörper vor der Imprägnierung war die ursprünglich vorhandene Gipsschicht entfernt worden. Durch das Schutzmittel 219 wurde offensichtlich eine Neubildung von Gips an der Oberfläche dieses Prüfkörpers in der BCS-Anlage verhindert.

In Abb. 6-22 wird die Gesteinsoberfläche eines mit SM 288 imprägnierten Prüfkörpers nach der Belastung in der BCS-Anlage gezeigt. Die Oberfläche ist vollkommen mit Gipskristallen bedeckt. Da durch die Reinigung der Proben die Oberfläche größtenteils

von Gips befreit worden war, kann der Gips nur durch die Bewitterung in der biologisch-chemischen Simulationsanlage entstanden sein. Der Schutzstoff ist an der Oberfläche des Prüfkörpers nicht mehr wirksam und es entsteht eine flächendeckende Gipsschicht, die wiederum die Depositionsgeschwindigkeit des Schwefeldioxids absenken kann.

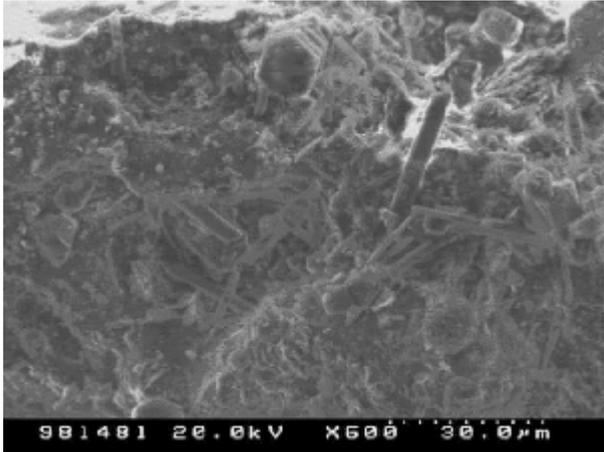


Abb. 6-21: Kryo-REM-Aufnahme eines mit Gesteinsschutzstoff 219 imprägnierten Cottaer Sandsteins nach der Bewitterung in der BCS-Kammer

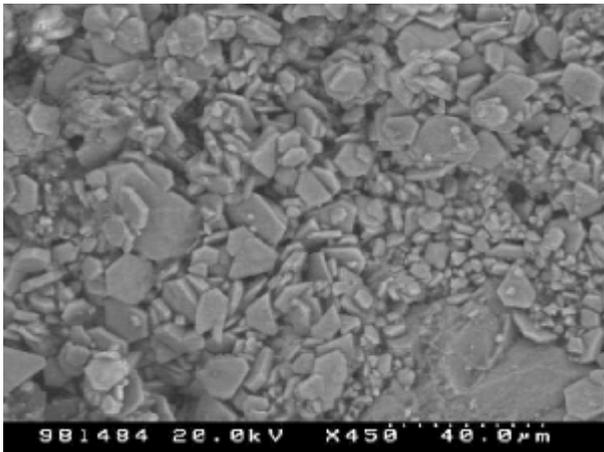


Abb. 6-22: Kryo-REM-Aufnahme eines mit Gesteinsschutzstoff 288 imprägnierten Cottaer Sandsteins nach der Bewitterung in der BCS-Kammer

6.2.7 Ergebnisse der SO₂-Depositionsgeschwindigkeitsbestimmungen nach Bewitterungen in der VENUS- Versuchsanlage sowie der BCS-Kammer

In diesem Abschnitt werden die SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten der unterschiedlich imprägnierten Gesteinsprüfkörper (ohne SM, SM 219, SM 288) vor und nach einer Bewitterung in der VENUS-Anlage und einer anschließenden Belastung in der BCS-Kammer dargestellt. Mit diesem Experiment sollten die Effekte beider Bewitterungsarten nacheinander untersucht werden.

Die Depositionsgeschwindigkeit der unbehandelten Proben wurden vor der VENUS-Bewitterung untersucht. Das Bewitterungsexperiment wurde über eine Zeitspanne von 52 Wochen in der VENUS-Anlage sowie weitere 51 Wochen in der BCS-Anlage durchgeführt. Danach erfolgte erneut die Bestimmung von der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit. In der Tab. 6-6 sind die Ergebnisse gegenübergestellt.

Tab. 6-6: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten unbehandelter Proben vor den Bewitterungen, nach der VENUS-Bewitterung und nach einer anschließenden Bewitterung in der BCS-Anlage

Probennr	v _D (cm/s) vor den Bewitterungen	v _D (cm/s) nach VENUS- Bewitterung	v _D (cm/s) nach VENUS- und BCS-Bewitterung
43-45	0.128	0.101	0.033

Durch die Bewitterung in der VENUS-Versuchsanlage nimmt die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit ab. Hierbei entsteht an der Oberfläche der Prüfkörper durch Reaktion von Calcit mit SO₂ Gips. Die häufigen Beregnungsphasen in der VENUS-Versuchsanlage führen dazu, dass der Gips an der Gesteinsoberfläche sich löst und mit dem Wasser durch den Prüfkörper transportiert wird. Am Ende des Experiments ist immer noch eine, wenn auch geringe Menge Gips an der Oberfläche vorhanden, die vermutlich zu der geringeren Depositionsgeschwindigkeit führt. Nach beiden Bewitterungen werden in der ersten Gesteinsscheibe hohe Calcium- und Sulfatgehalte bestimmt. Diese führen dann zu der beobachteten Verringerung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit nach dem Experiment.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der mit Schutzmittel 219 imprägnierten Werksteinproben sind in Tab. 6-7 dargestellt.

Tab. 6-7: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten der mit SM 219 imprägnierten Proben bei unterschiedlichen Simulationsbedingungen

Probennr	v _D (cm/s) vor den Bewitterungen	v _D (cm/s) nach VENUS- Bewitterung	v _D (cm/s) nach VENUS- und BCS-Bewitterung
46-48	0.041	0.046	0.017

Wie schon bei der alleinigen VENUS-Bewitterung ändert sich die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit nach 52 Wochen in der VENUS-Versuchsanlage im Rahmen des Analysefehlers nicht. Dieses ändert sich nach der Bewitterung in der BCS-Anlage deutlich. Hier sinkt die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit stark ab. Eine Verminderung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit durch die Bildung eines Biofilms ist unwahrscheinlich, da bei den Untersuchungen in der Hamburger Abteilung für Mikrobiologie des Instituts für Allgemeine Botanik keine Bakterien und nur wenig Pilze in den oberen Schichten des Gesteins gefunden worden sind. Eine Bildung von Gipsschichten an den Stellen, die nicht mit Schutzstoff imprägniert waren, ist wahrscheinliche Ursache für die Minderung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit.

Auch die mit SM 288 imprägnierten Prüfkörper wurden wie oben beschrieben untersucht. Die Ergebnisse werden in Tab. 6-8 vergleichend vorgestellt.

Tab. 6-8: SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten mit SM 288 imprägnierten Proben vor den Bewitterungen, nach der VENUS-Bewitterung und nach einer anschließenden Bewitterung in der BCS-Kammer

Probennr.	v _D (cm/s) vor der Bewitterung	v _D (cm/s) nach der VENUS- Bewitterung	v _D (cm/s) nach beiden Bewitterungen
49-51	0.058	0.052	0.088

Wie schon bei der Bewitterung in der VENUS-Versuchsanlage ändert sich die Depositionsgeschwindigkeit von SO₂ nur wenig. Dies ändert sich nach der Bewitterung in der BCS-Anlage deutlich, indem die Depositionsgeschwindigkeit hier ansteigt. Im Gegensatz zu der alleinigen biologisch-chemischen Belastung erhöht sich v_D des SO₂ in diesem Experiment. Dies könnte durch eine teilweise Zerstörung des Schutzmittelfilmes erklärt werden. Dagegen spricht allerdings die Erkenntnis, dass die Gipsbildung bei einem deutlich zerstörtem Schutzmittelfilm rapide steigt und ebenfalls zu einer deutlichen Verringerung von v_D-SO₂ führen sollte. Eine Analyse der biologischen Parameter, die im Rahmen dieses Verbundprojektes untersucht wurden, zeigte ebenfalls nicht interpretierbare hohe Pilzpopulationen in den oberen Gesteinsschichten.

6.3 SO₂-Deposition auf Biofilmen

Verwittertes Gestein hat in der Regel eine mikrobiologische Besiedlung an der Oberfläche. Für das Wachstum von Pilzen und Bakterien ist ein hoher Anteil Feuchte im Gestein sehr wichtig. Um in Trockenperioden zu überleben, sind einige Spezies der Mikroorganismen in der Lage, hygroskopisch wirkende Nitrate, spezielle Amminosäuren und andere einfach aufgebaute organische Verbindungen (Zucker, Lipide) auszuscheiden. Hierdurch entsteht ein feuchtes Mikroklima (Biofilm), in dem es den Organismen möglich ist zu überleben.

Welchen Einfluss ein solcher Biofilm für die Deposition von SO₂ hat, ist unklar. WITTENBURG (1994) untersuchte in einem Feldexperiment die Aufnahme SO₂ unter Bildung von Sulfat nach 2, 4 und 6 Wochen auf verschiedene Gesteinsarten, auf deren Oberfläche ein Biofilm etabliert wurde. Die Ergebnisse waren nicht eindeutig interpretierbar. Sofern ein Biofilm einen Einfluss auf die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit hat, führt dies zu einer verminderten oder vermehrten Entstehung von Gips auf der Gesteinsoberfläche. Diese These sollte unter Laborbedingungen überprüft werden.

Die Auswahl der Gesteinsvarietäten, die in diesem Laborexperiment eingesetzt wurden, sollte das Spektrum der unterschiedlichen Sandsteine repräsentieren. Es wurden die drei Gesteinssorten Sander Schilfsandstein, Obernkirchener Sandstein und Ihrlersteiner Grünsandstein ausgewählt. Der Sander Schilfsandstein ist ein tonig-chloritisch gebundener Sandstein. Er gilt als verwitterungsanfällig. Der quarzitisches gebundene Obernkirchener Sandstein enthält geringe Anteile an Kaolinit und Illit und ist gut verwitterungsbeständig. Der Ihrlersteiner Grünsandstein ist schlecht bis mäßig verwitterungsbeständig. Dies beruht auf seiner carbonatischen Bindung und auf seinem hohen Anteil an großen Poren.

Es wurden jeweils 5 Gesteinsplättchen (Größe: 5 x 5 x 0,5 cm³) der oben genannten Gesteine mit 2 g/L-Natriumchloridlösung voreluuiert. Diese isotonische Kochsalzlösung wurde verwendet, damit die auf den Prüfkörpern befindlichen Nährstoffe von der Oberfläche entfernt werden können, ohne einen osmotischen Effekt auf den danach aufgetragenen Biofilm auszuüben. Die vor dem Experiment durchgeführte Elution mit der Lösung diente zur Standardisierung, damit ein Vergleich der Depositionsergebnisse vor und nach der Biofilmerzeugung vorgenommen werden kann. Die Gesteinsplättchen wurden, wie zuvor erläutert, auf 80% r.F. konditioniert. Danach wurden diese in der

Expositionskammer 2 unter den schon erwähnten Bedingungen der Schadgasatmosphäre ausgesetzt. Nach drei Tagen wurde die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit bestimmt.

In der Abt. für Mikrobiologie des Instituts für Allgemeine Botanik wurde der Bakterien-Biofilm erzeugt. Durch Inkubation bei 28°C und einer hohen Gesteinsfeuchte siedeln sich durch Infektion allein chemoorganotrophe Bakterien auf dem Gestein an. Zusätzlich wurde eine gezielte Beimpfung mit Nitrifikanten, die regelmäßig mit Nährstoffen versorgt wurden, durchgeführt. Drei Monate wurden die geimpften Plättchen auf feuchtem Sand bei 28°C im Dunkeln gelagert. Als Nährstoff wurde einmal pro Woche 2 ml Ammoniumchloridlösung (100 mmol/L) aufgebracht.

Anschließend wurden jeweils drei Gesteinsplättchen erneut mit der NaCl-Lösung eluiert und somit von überschüssigem Ammoniumchlorid befreit. Hierdurch wurde eine Veränderung des pH-Wertes durch NH_4Cl vermieden. Nach einer erneuten Einstellung der rel. Feuchte auf 80% wurde wieder die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit bestimmt. Die anderen beiden Gesteinsplättchen wurden in der Abteilung für Mikrobiologie für die Bestimmung von Zellzahlen und die Abbildung des Biofilms mit einem konfokalen Laser-mikroskops benötigt.

In den beiden folgenden Abbildungen sind die unterschiedlichen SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten infolge des Biofilmeinfluss an zwei Gesteinsvarietäten dargestellt. Die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Grünsandstein (Abb. 6-21) ist wegen seines hohen Carbonatanteils sehr hoch, nach der Biofilmbildung nimmt sie um mehr als 50% ab. Dieser Effekt tritt auch beim Sander Schilfsandstein auf (Reduktion um 70%), allerdings ist bei diesem Gestein die Aufnahme von SO_2 gegenüber dem Ihrlersteiner Grünsandstein deutlich geringer. Die Ergebnisse für den Oberkirchener Sandstein waren nicht eindeutig zu interpretieren, da die SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit schon bei den Proben ohne Biofilm extrem niedrig war und dementsprechend kaum Unterschiede zu den Proben mit Biofilm festzustellen waren.

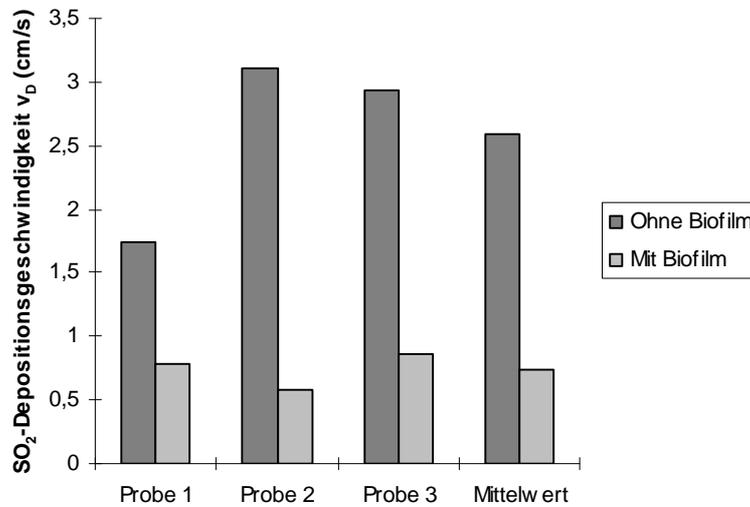


Abb. 6-21: Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Grünsandstein vor und nach einer Biofilmbildung

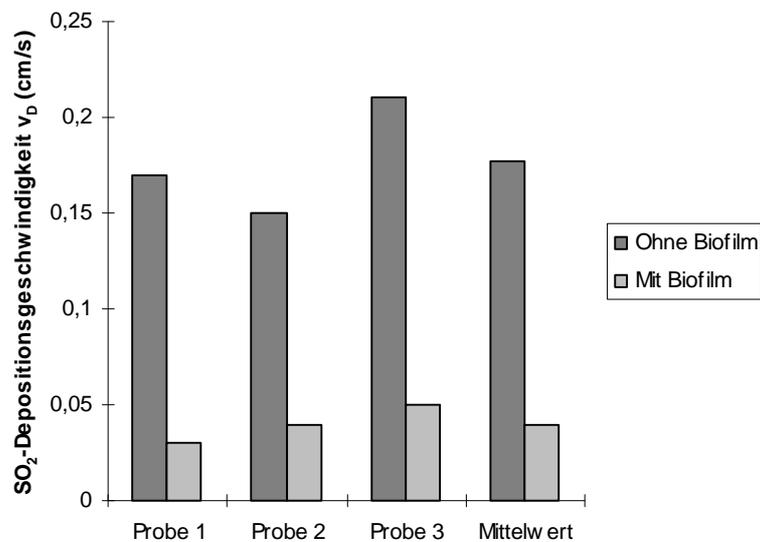


Abb. 6-22: Depositionsgeschwindigkeit auf Sander Schilfsandstein vor und nach einer Biofilmbildung

Neben den Depositionsuntersuchungen wurde der Biofilm mittels eines konfokalen Lasermikroskops untersucht. Im Folgenden (Abb. 6-23) werden Bildausschnitte von 250 x 250 μm^2 dargestellt.

In Bild 1 von Abb. 6-23 wird ein Algen-Biofilm auf einem Ihrlerteiner Grünsandstein-Exponat gezeigt, das auf einem Prüffeld in Duisburg über mehrere Jahre aufgestellt war. Der Biofilm ist hier natürlich entstanden und dient als Referenzprobe. Die Algen sind an der roten braunen Färbung zu erkennen, Bakterien sind grün und nichtfluoreszierende Komponenten erscheinen schwarz. Bild 2 und 3 zeigen einen Biofilm auf Ihrlerteiner Grünsandstein vor und nach den Depositionsmessungen. Die Bakterien sind grün, während die Gesteinskomponenten rote und braune Färbungen aufweisen. Sander Schilfsandstein vor und nach der Depositionsmessung ist in Bild 4 bzw. 5 wiedergegeben. Die Färbungen entsprechen denen in Bild 2. Bild 6 zeigt den künstlich erzeugten Biofilm auf Ihrlerteiner Grünsandstein in einem Schnitt quer zur Oberfläche.

Die Gesteinsoberflächen mit den künstlich erzeugten Biofilmen zeigen sehr wenig rote und braune Verfärbungen. Diese Verfärbungen zeigen Gesteinsmaterialien an. Es konnte also ein flächendeckender Biofilm auf Ihrlerteiner Grünsandstein und Sander Schilfsandstein erzeugt werden (Bild 2 und 4). Für die Bildung eines Biofilms ist Wasser notwendig. Dieser verhindert die Verdunstung von Wasser über die freie Gesteinsoberfläche der Prüfkörper gegenüber nicht besiedeltem Gestein um 65 % (MANSCH, 1994). Durch den kontinuierlichen Gasstrom und die optimale Verwirbelung in der Experimentierkammer hätte es zum Absterben der Spezies und zu einer teilweisen Zerstörung des Films führen können. Aber der Biofilm war auch nach den Depositionsmessungen immer noch durchgehend vorhanden (Bild 3 und 5). Die Einflüsse der Messmethode führten zu keiner Reduzierung des Biofilms. Der Biofilm ist durchgängig auf der gesamten Oberfläche (Bild 6) zu erkennen. Die Ursache für die Verringerung der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit ist also auf diesen Biofilm zurückzuführen.

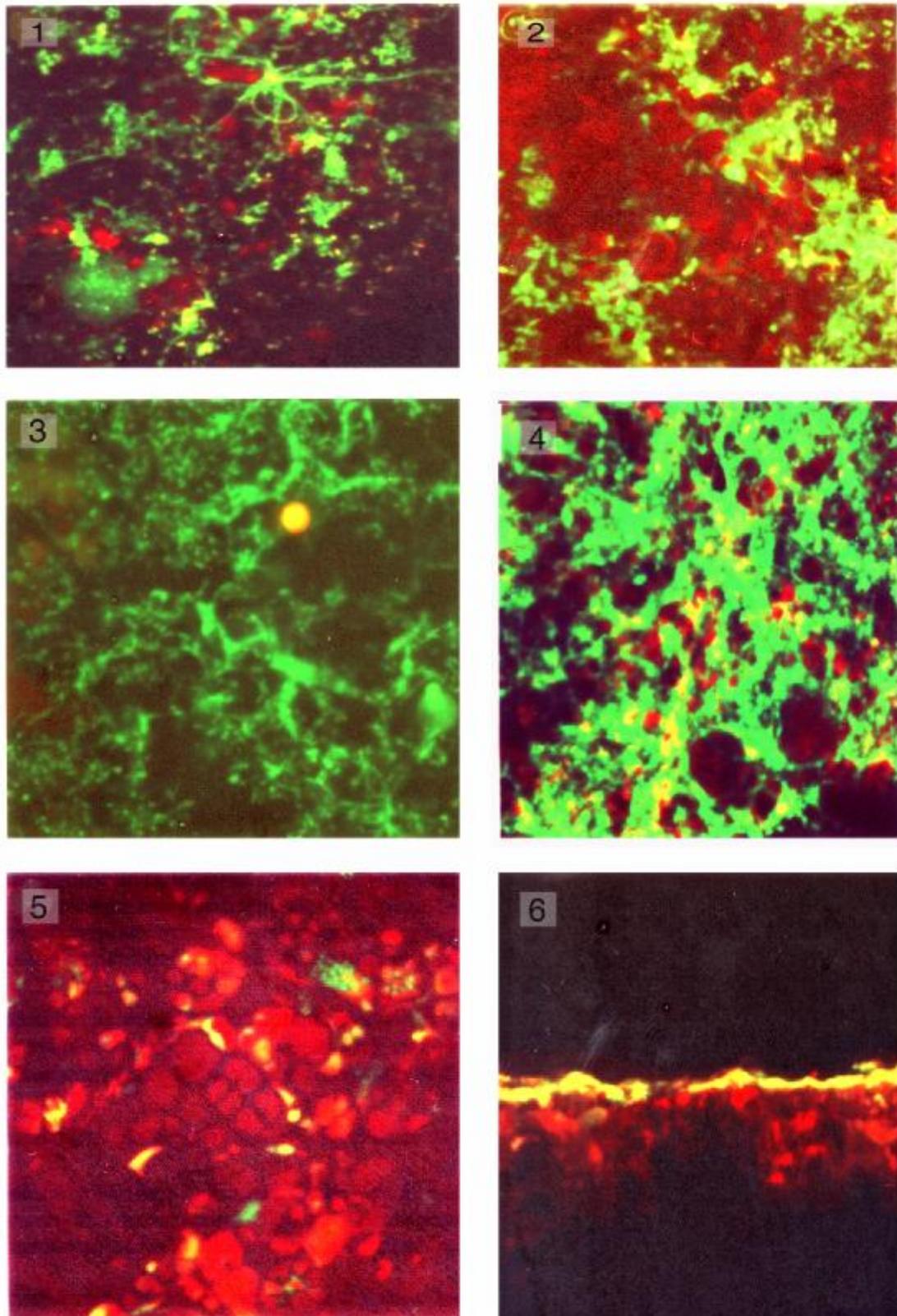


Abb. 6-23: Ihrlersteiner Grünsandstein- (Bilder 1,2,3 und 6) und Sander Schilfsandstein-
Aufnahmen (Bilder 4 und 5) mit einem konfokalen Lasermikroskop
(Auflösung $250 \cdot 250 \mu\text{m}^2$)

6.4 Dehnungsexperimente

Vorbewitterte Werksteine enthalten immer einen Anteil von leicht löslichen Salzen. Ständig wechselnde Feuchtigkeitsbedingungen, bedingt durch Regen, Nebel, Schnee sowie Trockenperioden im Sommer, sind die Parameter, die von außen auf das Gestein einwirken. Im Gebäude führen Temperaturwechsel und schlechte Lüftungsmöglichkeiten zu wechselnden relativen Luftfeuchtigkeiten. Variierende Luftfeuchtigkeiten führen zu Phasenumwandlungen (Kristallisations- und Lösungsvorgänge) der Salze im Gestein. Gelöste Salze sind für Transportprozesse im Gestein verfügbar und kristallisieren aus, sobald die relative Luftfeuchtigkeit unterhalb der Deliqueszenzfeuchte im Gestein sinkt. Durch die Kristallisation des Salzes kommt es zu Gefügeschäden im Gestein. SNETHLAGE (1990) beschreibt durch Tonminerale verursachte Dehnungen und STEIGER (2002) erläutert Gesteinsschäden durch Salzkristallisation. Der Einfluss von Schutzmitteln auf das Dehnungsverhalten verschiedener bruchfrischer Gesteine bei variierenden relativen Luftfeuchtigkeiten wurde von LOTZMANN (1998) aufgezeigt. Je nach Gesteinsart konnten hier stärkere bzw. verminderte Ausdehnungen des imprägnierten Gesteins beobachtet werden.

Werden diese Mechanismen nun auf stark salzbelastetes, schutzmittelimprägniertes Gestein übertragen, so stellt sich die Frage, ob der Schutzmittelfilm durch Dehnungen des Gesteins seine Wirkung verliert oder diese zumindest abnimmt, und welchen Einfluss das Schutzmittel auf die Dehnung hat. Ziel war es nun, durch eine hohe Salzkonzentration im Gestein und durch zyklische Variation der Luftfeuchtigkeit starke Dehnungseffekte im Gestein zu erzeugen und die eventuell auftretende Schwächung des Schutzmittels mit Hilfe der Messung der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit zu belegen. Die Untersuchungen wurden nur mit dem Schutzstoff 219 durchgeführt.

In einem Blindversuch wurden bruchfrische flankenversiegelte Prüfkörper aus Sander Schilfsandstein ($5 \times 5 \times 10\text{cm}^3$) sechs Wochen lang in 5.2 molale NaCl-Lösung gestellt (Abb. 6-24). Es sollte hier eine Extremsituation geschaffen werden, die zu einer starken Ausdehnung des Gesteins führt. Um eine Auskristallisation an der Stirnfläche der Proben zu verhindern, wurde das System in einem Exsikkator aufgestellt, in dem eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung eine konstante rel. Luftfeuchtigkeit von 80% bei 20°C erzeugte. Natriumchlorid hat bei dieser Temperatur eine Deliqueszenzfeuchte von 75 %.

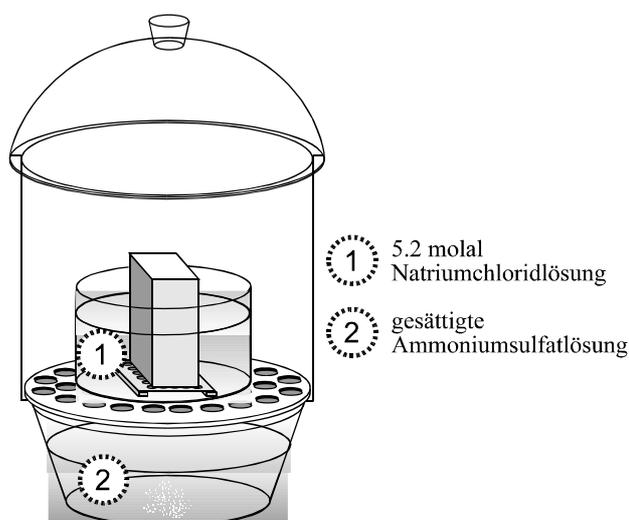


Abb. 6-24: Imprägnierungskammer für Werksteinproben

Danach wurden die Proben in der in Kapitel 5.5. beschriebenen Apparatur wechselnden relativen Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt. Dabei wurde eine Veränderung der Gesteinsdehnung mittels Dehnungsmessuhren in einer Tiefe von 1 cm durchgeführt. Es konnten Dehnungen von bis zu 3 mm/m detektiert werden. Im Vergleich mit Ergebnissen von SNETHLAGE et al. (1995), der hygrische Dehnungen an unbehandelten und mit NaCl-versetzten Sander Schilfsandsteinen Dehnungen von 0.2 mm/m bestimmte, erscheint dieser Wert sehr hoch. Allerdings wurden die hier vorgestellten Ergebnisse mit gänzlich anderen Feuchtezyklen (14-tägig) als die zitierten (ca. 2-tägig) durchgeführt. Nach sechs Monaten Experimentierdauer fanden sichtbare Absandungen an der Gesteinsoberfläche statt.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden weitere Proben aus Sander Schilfsandstein nach dem oben angegebenen Verfahren mit Salz imprägniert. Anschließend wurde im Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (IBAC) der Schutzstoff 219 aufgebracht. Der Schutzmittelfilm konnte bei dieser hohen Salzkonzentration im Gegensatz zu den Simulationsexperimenten nur maximal 1 cm tief in das Gestein eindringen. Es folgte eine Bestimmung der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit in der Expositionskammer 1. Im Anschluss wurden die Proben wiederum einem regelmäßigem Feuchtewechsel unterzogen, wobei die Luftfeuchtigkeit alle 14 Tage zwischen 40 und 80% rel. Feuchte gewechselt wurde. Die gemessene Dehnung des Prüfkörpers ist in Abb. 6-25 dargestellt. Während der

ersten 20 Tage dehnte sich die Probe kaum, erst nach erstmaliger Änderung der relativen Feuchte auf 80% beginnt ein deutlicher Dehnungsvorgang, der bei erneuter Feuchtigkeitsänderung kurz absinkt. Hier überlagern sich zwei Prozesse, die für eine Gesteinsdehnung in Frage kommen. Bei einer hohen relativen Feuchte geht das im Gestein befindliche Salz in Lösung, während die im Sander Schilfsandstein befindlichen Tonminerale Wasser aufnehmen und sich dadurch ausdehnen. Bei niedrigen relativen Feuchten kehrt sich dieser Vorgang um. SNETHLAGE et al. (1995) berichten von einer reversiblen Dehnung des Gesteins, d.h. nach jedem Feuchtezyklus nimmt der Prüfkörper wieder seine ursprüngliche Form ein und erst nach mehreren Zyklen findet eine bleibende Dehnung statt. Hierbei kann es zu einer irreversiblen Schädigung des Mikrogefüges im Gestein kommen. Im weiteren Verlauf des Experiments ist auch hier eine weitere Dehnung zu erkennen, die nicht reversibel ist. Eine sichtbare Schädigung der Prüfkörper in Form von absandenen Gesteinsbestandteilen konnte allerdings nicht beobachtet werden.

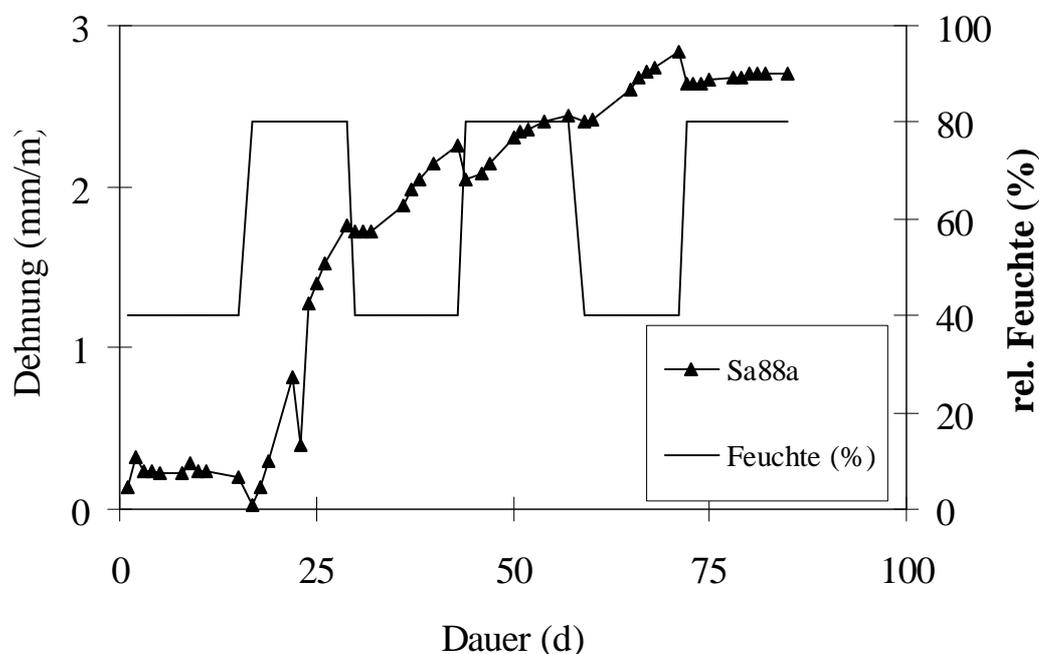


Abb. 6-25: Dehnung des Sander Schilfsandstein bei einer 14-tägigen Variation der rel. Luftfeuchte

Die Auswertung der SO_2 -Depositionsgeschwindigkeit auf den imprägnierten Prüfkörpern vor und nach der Simulation zeigte keine signifikante Unterschiede (Tab 6-9).

Im Rahmen des analytischen Fehlers ist die SO_2 -Deposition vor und nach dem Dehnungsexperiment gleich. Offensichtlich erfolgte durch die Dehnung des Gesteins keine Schädigung des Schutzstoffs 219.

Tab. 6-9: SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von imprägnierten (SM 219), salzhaltigen Sander Schilfsandsteinprüfkörpern vor und nach Dehnungsexperimenten

	Vor Dehnungszyklen	Nach Dehnungszyklen
SO ₂ -Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)	0.038	0.034

6.5 Ausblick

Nach den vorliegenden Ergebnissen läßt sich ein vorläufiges Fazit ziehen. Die entwickelte Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit hat sich in der Praxis bewährt. Fehleranalysen haben gezeigt, dass die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit reproduzierbar gemessen werden kann. Die Inhomogenität des Gesteins erzeugt allerdings eine hohe Streuung der Einzelergebnisse. Um eine statistische Bewertung dieser Streuung abzugeben, wäre es nötig gewesen, eine hohe Probenzahl zu untersuchen. Dieses war im Rahmen des Projektes nicht möglich, da Ausbaugestein nicht in ausreichender Menge und in den Simulationsanlagen der Projektpartner nur Platz für ein begrenztes Probenaufkommen vorhanden war.

Durch das aufgebrachte Schutzmittel ist ein weiterer Parameter mit hoher Streuung entstanden. Wegen der Inhomogenität des Gesteins nahmen die Proben unterschiedlich viel Schutzmittel auf. Auch über eine flächendeckende Imprägnierung können hier nur Vermutungen angestellt werden. Durch die Belastung in den Simulationsanlagen traten weitere Veränderungen im Gestein auf. Auswaschungen der Salze in der VENUS-Versuchsanlage und hohe variable Gipsgehalte an den Probenoberflächen durch die biologisch-chemische Simulationsanlage wären hier zu nennen. Überlagernde Effekte von Gipsneubildung und Rückgang der Schutzmittelwirksamkeit lassen sich mit der Methode allein nicht erkennen. Auch der Einfluss eines Biofilms auf die Messung konnte nur durch zusätzliche Experimente belegt werden.

Eindeutigere Ergebnisse könnten auch durch die Auswahl eines anderen Gesteins erzielt werden. So ist bei einem carbonatischem Gestein, wie dem Ihrlersteiner Grünsandstein, mit aussagekräftigeren Änderungen der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit zu rechnen. Zusätzlich kann eine Vereinfachung des Experimentes durch die Wahl von bruchfrischem Gestein erzielt werden, sodass verschiedene Vorbelastungen keine Rolle mehr spielen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der Bauschadensforschung hat sich gezeigt, dass Verwitterungsprozesse an historisch wichtigen Bauwerken aus Naturstein durch den verstärkten Eintrag bestimmter Luftschadstoffe erheblich beschleunigt worden sind. Die Bewahrung des kulturhistorisch wichtigen Erbe vor dem raschen weiteren Zerfall durch die ständigen Verwitterungsprozesse kann nur durch kostspielige Instandhaltungs- und Sanierungsmaßnahmen erfolgen.

Die kontinuierlich auftretenden Verwitterungsprozesse an Naturwerksteinen sind unterschiedlichster Natur. Die Schadensmechanismen lassen sich im einzelnen physikalischen, chemischen und teilweise biologischen Prozessen zuordnen. Das Zusammenwirken dieser Prozesse über einen Zeitraum von mehreren Jahrhunderten führte zu komplexen Schadensbildern. Seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts haben die anthropogenen Schadstoffemissionen stark zugenommen. Die daraus resultierende Stoffdeposition sauer reagierender Komponenten führt zu einer deutlichen Beschleunigung der chemischen Prozesse, was u.a. am Beispiel des Kölner Doms erkennbar wurde. Die weitgehende Erhaltung der Originalsubstanz ist eine zentrale Forderung der Denkmalpflege. Ein Austausch des ursprünglichen Natursteins wird nur bei fehlender Festigkeit durchgeführt. Neuartige Gesteinsschutzstoffe sollen einen langfristigen Schutz bieten, indem die Geschwindigkeit des Gesteinszerfall deutlich reduziert und teilweise auch der Festigkeitsverlust des Natursteins kompensiert wird.

Eine wichtige Aufgabe bei der Entwicklung und Erprobung neuer Schutzstoffsysteme ist die Weiterentwicklung von Prüfverfahren, die eine Bewertung der Schutzstoffwirksamkeit unter realen Bedingungen ermöglicht. Spätschäden an Bauwerkspartien, die aus dem Einsatz von Schutzmitteln resultieren, können durch Qualitätskontrollen für die Langwirksamkeit neuartiger Gesteinsschutzstoffe vermieden werden. Dabei wird zusätzlich unter realen Bedingungen die Wirksamkeit und die Dauerhaftigkeit der Schutzstoffsysteme auf Naturgestein geprüft.

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Weiterentwicklung und praktische Anwendung einer Methode zur zerstörungsfreien Prüfung von schutzstoffbehandelten Sandsteinen. Eine praxisnahe Untersuchungsmöglichkeit für die Schutzmittelwirksamkeit stellt die bilanzier-

ende Depositionsmessung von Schwefeldioxid dar, mit der die Aufnahme von Schadstoffen aus der Luft und aus Niederschlägen gemessen werden kann.

Im Rahmen eines Teilprojektes des vom BMBF geförderten FuE-Vorhaben-Komplexes „Neue Lösungen zur Restaurierung und Konservierung von Natursteinverbänden an Baudenkmäler“ kam diese neue Methode erstmals zum Einsatz. Das Probenmaterial stammte aus dem Westgiebel des Turms der 1875 im neogothischen Stil erbauten Kirche St. Lukas in Zwickau-Planitz. Cottaer Sandstein wurde in diesem Bauwerk zur Verblendung des Ziegelmauerwerks verwendet. Als Schutzstoffe wurden Polymere auf Polyurethanbasis verwendet. Das hydrophobe Schutzmittel 219 (SM 219) ist ein Oligodimethylsiloxan-modifiziertes Polyurethan. Für den hydrophilen Schutzstoff 288 (SM 288) standen aus patentrechtlichen Gründen keine genaueren Angaben zur Verfügung.

Für die Langzeitbewitterung konnten zwei Versuchsanlagen der Projektpartner genutzt werden, mit denen gezielt physikalische, chemische und biologische Verwitterungsfaktoren simuliert wurden. Die Proben wurden vor, während und nach den Simulationsexperimenten untersucht. Für diese Untersuchung kam die entwickelte Methode zur bilanzierenden Depositionsmessung von Schwefeldioxid auf Gesteinsoberflächen zum Einsatz. Zusätzlich wurden nach Abschluss der Simulationsexperimente Teile der Gesteinsprüfkörper parallel zur Oberfläche in Scheiben zersägt und gemahlen. Nach Elution des Gesteinsmehls mit Wasser, Zentrifugieren und Filtrieren des Eluats wurden die Kationen und Anionen mittels Ionenchromatographie und ICP-OES bestimmt.

Die Salzvorbeltung der Gesteinsprüfkörper wiesen eine hohe Streuung auf. Dabei unterschieden sich die Ionengehalte in den Proben nicht nur in der Gesamtkonzentration sondern ebenfalls in der Verteilung innerhalb des Gesteins. Das Aufbringen des Schutzmittels führte zu Minderbefunden bei den Gesamtkonzentrationen. Das Verteilungsmuster der Ionen in der Tiefe blieb aber ähnlich. Nach einem 52-wöchigen Simulationsexperiment in der Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS) zeigte sich bei Prüfkörpern, die mit SM 219 imprägniert waren, keine Veränderungen im Verteilungsmuster der Ionen. Selbst Ionen, die leicht lösliche Salze bilden (Na , Cl^- , NO_3^-) finden sich in den obersten Gesteinsscheiben. Die Prüfkörper, die SM 288 erhalten hatten, zeigten nach der VENUS-Simulation erhebliche Änderungen im Tiefenprofil der Salzverteilung. Die Gehalte an

Natrium-, Chlorid- und Nitrationen waren deutlich geringer als bei den Blindproben. Die Gehalte an Gips hatten sich in die tieferen Zonen des Prüfkörpers verlagert.

Die Salzverteilung der Prüfkörper nach einem 50-wöchigen Simulationsexperiment in der biologisch-chemischen Simulationsanlage (BCS) zeigt bei unbehandelten Proben eine starke Gipsanreicherung in der obersten Gesteinsscheibe. Während die mit SM 219 imprägnierten Prüfkörper nur im unbehandelten Bereich Veränderungen der Nitrat- und Chloridkonzentrationen aufwiesen, deuten die hohen Gipskonzentrationen an der Gesteinsoberfläche der mit SM 288 imprägnierten Proben auf eine Reaktion des Gesteins mit der Schadgasatmosphäre hin.

Die Tiefenprofile der Salzverteilung nach beiden Simulationsexperimenten zeigt bei den unbehandelten Proben eine hohe Gipskonzentration an der Gesteinsoberfläche, die auf neu-gebildeten Gips in der BCS-Kammer zurückzuführen ist. Eine erhöhte Nitratkonzentration in den obersten Gesteinsscheiben wurde durch Nitrifikanten aus Ammoniumionen erzeugt. Die Ionenkonzentrationen bei den mit SM 219 imprägnierten Prüfkörper haben sich nach den Simulationen kaum verändert. Dagegen entstanden bei den mit SM 288 imprägnierten Proben große Mengen an Gips.

Die SO_2 -Depositionswerte der unbehandelten Proben zeigen eine beträchtliche Streuung. Nach der Imprägnierung der Proben mit SM 219 sinkt der Wert signifikant und belegt damit die Wirksamkeit des Schutzstoffes. Es konnte gezeigt werden, dass das Schutzmittel nicht mit dem Schwefeldioxid reagiert und außer dem Gestein selbst keine weiteren möglichen Reaktionspartner für das Schadgas zur Verfügung stehen. Eine Veränderung der Depositionsgeschwindigkeit deutet somit auch auf eine Veränderung der Schutzmittelwirkung hin. Die Schutzmittelwirkung des SM 288 ist vor den Simulationsversuchen mit der des SM 219 vergleichbar. Eine nach der Imprägnierung durchgeführte UV-Behandlung führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Nach der VENUS-Simulation kommt es bei den mit SM 219 imprägnierten Proben zu einer unwesentlichen Veränderung der Depositionsgeschwindigkeit. Beim SM 288 zeigt ein Probensatz eine merkliche Erhöhung des Depositionswertes, hier ist von einer Schädigung des Schutzstoffes auszugehen. Nach dem Experiment in der biologisch-chemischen Simulationskammer zeigten unbehandelte Proben wie auch schutzmittelimprägnierte Prüfkörper eine mehr oder weniger verminderte

Depositionsgeschwindigkeit. Die Ursachen liegen hier, wie durch Kryo-REM-Untersuchungen gezeigt wurde, in der Gipsneubildung an der Oberfläche. Während der Experimentdauer entstandene Biofilme senken ebenfalls die Depositionsgeschwindigkeiten. Dieses konnte in einem zusätzlichen Experiment an unbehandelten Gesteinsplättchen nachgewiesen werden. Mittels konfokaler Lasermikroskopie konnte der Biofilm gezeigt werden. Es ist bei diesem Experiment eine vollständige Bedeckung der Gesteinsoberfläche gelungen. Ein Biofilm senkt die Aufnahme von SO_2 je nach untersuchter Gesteinssorte zwischen 50 und 70 Prozent.

In Ergänzung zu den oben erwähnten Simulationsanlagen wurde für die Simulation zur Salzverwitterung eine zusätzliche Experimentierkammer realisiert. In bruchfrische Gesteinsproben wurden große Mengen von Natriumchlorid eingebracht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe dieser Kammer eine irreversible Schädigung des Gesteins eintritt. Die Prüfung der Dauerhaftigkeit der Schutzmittel (in diesem Fall nur SM 219) unter dem Aspekt der Gesteinsschädigung durch Salzkristallisation konnte erstmalig mit dieser Kammer und der damit verbundenen Depositionsmessung durchgeführt werden. Obwohl bei diesem Experiment starke Dehnungen im Gestein auftraten, konnte keine signifikante Veränderung der Depositionswerte ermittelt werden. Für eine abschließende Beurteilung müssen noch weitere Experimente unter Verwendung aller zu prüfenden Natursteinvarietäten und Schutzmitteln durchgeführt werden.

8 Abstract

Research on structural damage of buildings has shown that increasing emissions of certain air pollutants have considerably accelerated the weathering process of historically significant buildings made of natural stone. Only cost-intensive maintenance and restoration measures can preserve our historical and cultural heritage from further deterioration caused by the on-going weathering process.

The factors and processes involved in the continuous weathering of natural stone are varied. The individual damaging mechanisms can be attributed to physical, chemical, or to some degree, biological processes as well. The combined action of these processes through a period of several centuries has led to complex damage symptoms. Since the latter half of the 19th century, anthropogenic emissions have increased substantially. The resulting deposition of acidically coreacting components results in a significant acceleration of chemical processes; a prime example for this process is the Cologne Cathedral. The central requirement of historical monument conservation is to preserve the original substance of the buildings to the greatest possible extent. The original natural stone is substituted by other materials only if its stability is insufficient. New protective materials for stone may offer long-term protection by reducing the speed of deterioration of the stone and partially compensating for the loss of stability of the natural stone.

An important part of developing and testing new protective systems is the continued development of testing procedures which facilitate the evaluation of the effectiveness of those protective materials under realistic conditions. Later damage on buildings which could result from the use of such hydrophobing agent can be avoided by implementing quality controls with regard to the long-term effectiveness of new protective materials for stone. At the same time, the effectiveness and durability of these protective materials on natural stone will be tested under realistic conditions.

One of the goals of this thesis is the continued development and practical application of a method of damage-free testing of sandstone, which had been treated with protective materials. A practical way of testing the effectiveness of hydrophobing agent is the calculation of the deposition of sulfur dioxide by the determination of sulfate in the specimens after exposure, which makes it possible to quantify the degree to which harmful emissions from the air and rain are absorbed.

This new method was used for the first time within the scope of an R&D project sponsored by the German Federal Ministry of Education and Research entitled “New solutions for the restoration and conservation of natural stone surfaces in historical monuments.” The test material came from the western gable of the tower of the neogothic St. Luke’s Church in Zwickau-Planitz, which was built in 1875. In this building, Cotta sandstone was used as facing for the brickwork. The protective materials used were polyurethane-based polymers. Protective material 219 (SM 219), which is hydrophobic, is an oligodimethylsiloxane-modified polyurethane. For protective material 288 (SM 288), which is hydrophilic and consolidating, no precise data were available for reasons of patent protection.

For the study of long-term weathering, two test facilities belonging to the project partners were utilized, where physical, chemical, and biological weathering factors could be selectively simulated. The samples were examined before, during, and after the simulation experiments. The method, which had been developed for cumulative measurement of depositions of sulfur dioxide on stone surfaces, was used for this test. After the simulation experiments had been completed, parts of the stone test specimens were sawed apart parallel to the surface and ground up. After elution of the stone meal with water and after the eluate was centrifuged and filtered, the cations and anions were determined, using ionic chromatography analysis and ICP-OES.

The salt content of the stone specimens showed a high degree of dispersion. The ion content in the specimens showed differences not only in the overall concentration but also in how it was dispersed throughout the stone. Application of the protective material resulted in lower overall concentrations. The distribution pattern of the ions in the deep layers, however, remained similar. After a 52-week simulation experiment in the Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS – Testing Facility for the Development of Nature-Based Environmental Simulation Concepts), test specimens, which had been impregnated with the SM 219 protective material, showed no changes in the distribution pattern. Even ions, which form easily soluble salts (Na, Cl⁻, NO₃⁻), were found in the top layers of the stone. Test specimens, which had been treated with SM 288 and put through the simulation at the VENUS facility, showed significant changes in the depth profile of the distribution of the salts. The content of sodium, chloride, and nitrate were considerably lower than in the blank value specimens. The gypsum content had shifted to the deeper layers of the test specimen.

After a 50-week long simulation experiment in the biological-chemical simulation (BCS) facility, the distribution of salts in the test specimens showed a higher degree of gypsum enrichment in the top layers of the stone in those specimens, which had remained untreated. While the test specimens, which had been impregnated with SM 219, showed changes of the nitrate and chloride concentrations only in that area, which had remained untreated, the high gypsum concentrations on the surface of the stone of the specimens impregnated with SM 288 indicate a reaction of the stone with the pollution gases in the atmosphere.

The depth profile of the salt distribution after both simulation experiments showed a high concentration of gypsum on the surface of the stone in those specimens, which had remained untreated; this is a result of new formation of gypsum, which had occurred in the BCS chamber. A higher concentration of nitrates in the top layers of the stone resulted from conversion of ammonia ions by nitric bacteria. Upon completion of the simulation experiments, the ion concentrations in the test specimens impregnated with SM 219 had scarcely changed at all. In the specimens impregnated with SM 288, large amounts of gypsum were generated.

The SO₂ deposition values of the untreated specimens showed considerable dispersion. After impregnation of the specimens with SM 219, the values decrease significantly, and this proves the effectiveness of the protective material. These tests showed that the protective material does not react with sulfur dioxide; thus the pollution gas has no additional coreactant except the stone itself. A change in the deposition speed therefore indicates a change in the effect of the protective material itself. Before the simulation experiments, the protective effect of SM 288 is comparable with that of SM 219. A UV treatment, which was performed after the impregnation, did not show clear results.

According to the simulation at the VENUS facility, the test specimens impregnated with SM 219 showed only an insignificant change in the deposition speed. The set of specimens where SM 288 was used showed a substantial increase of the deposition values, indicating that the protective material was causing damage. After the experiment in the biological-chemical simulation chamber, both the untreated specimens and the test specimens impregnated with a protective material showed a more or less reduced deposition speed. As kryo-SEM tests have shown, this is caused by new formation of gypsum on the surface. The biofilms, which were formed during the operation of the experiment, also reduced the deposition speed. This was shown in an additional experiment using untreated stone lamina. Use of a confocal laser microscope system permitted the examination of the

biofilm. In this experiment, it was possible to achieve complete coverage of the stone surface. A biofilm decreases the absorption of SO₂ by 50 to 70 percent, depending on the type of stone.

In addition to the simulation facilities mentioned previously, another experimental chamber was set up for the simulation of salt weathering. Large amounts of sodium chloride were applied to freshly broken stone specimens. With the help of the experimental setup, it was possible to show that this causes irreversible damage to the stone. Using this chamber and the associated deposition measurements, it was possible to carry out a test of the durability of the protective materials (in this case only SM 219) with regard to damage to the stone through salt crystallization for the first time. Although during this experiment there was substantial elongation in the stone, no significant changes in the deposition values were noticeable. In order to make a final judgement, it will be necessary to conduct additional experiments using all the varieties of natural stone and all protective materials, which are available.

9 Literaturverzeichnis

- Behlen, A. (1996):** Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre – Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg, in Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd 29.
- Bock, E.; Krumbein, W.E. (1989):** Aktivitäten von Mikroorganismen und möglichen Folgen für Gestein von Baudenkmalern. Sonderausgabe Bautenschutz + Bausanierung; 34-37.
- Böke, H.; Göktürk, H.; Caner-Saltik, E.N. (1996):** Effect of particulate matter on the sulphation of calcareous stone in humid atmosphere containing sulphur dioxide, 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 401-406.
- Bothmann, T. (1997):** Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid und Stickoxiden auf Naturwerksteine und pulverförmige Proben, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Brüggerhoff, S.; Wagner-Lohse, C. (1989):** Gesteinsverwitterung in Freilandversuchsfeldern – Erfahrungen mit ihrer Errichtung und Nutzung, Sonderheft Bautenschutz & Bausanierung, 76-80.
- Brüggerhoff, S.; Mirwald, P.W. (1992):** Examination of Complex Weathering Processes on Different Stone Material by Field Exposure Studies Proceedings of 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stones, Hrsg. J.D.Rodrigues, Lissabon, 2, 715-724.
- Carstens, M. (1993):** Untersuchungen zur Stabilisierung und quantitativen Bestimmung von Sulfitspuren in wäßrigen Lösungen, Diplomarbeit FB Chemie, Universität Hamburg.
- Correns, C.W.; Steinborn, W. (1939):** Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, 101, 117-133.
- Dannecker, W.; Müller, H.W.; Wolf, F. (1987):** Messung gasförmiger Luftverunreinigungen an Bauwerken – Ein neuartiger Passivsammler, Staub - Reinhaltung der Luft, 47, 32-39.

- Del Monte, M; Sabbioni, C.; Zappia, G. (1987):** The Origin of Calcium Oxalates on Historical Buildings, Monuments and Natural Outcrops, *Science Total Env.*, **67**, 17-39.
- Dolezel, B. (1978):** Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi, Hrsg. C.-M. Meysenburg, Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- Everett, D.H. (1961):** The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids, *Transaction of the Faraday Society*, **57**, 1541-1551.
- Fassel, V.A. (1979):** Simultaneous or sequential determination of elements at all concentration levels – The renaissance of an old approach, *Anal. Chem.*, **51**, 1290A-1308A.
- Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N. (1986):** Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley & Sons, New York.
- Gerhard-Abozari, E.; Littmann, K.; Wagener, S. (1994):** Härtung von Urethan-Prepolymeren in Gegenwart von Salzen, *ibac, Kurzbericht 51*, 7/1994.
- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. (1990):** Chemie der Elemente, 1. Korr. Nachdruck, VCH Weinheim, 915.
- Grimm, W.-D. (1990):** Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, Karl M. Lipp Verlag, München.
- Grimm, W.-D. (1992):** Naturwerksteine und Denkmalgesteine, *Die Geowissenschaften*, **H.9-10**, 251-256.
- Grodten, T. (1996):** Salzuntersuchungen an der Kirche St. Lukas zu Zwickau-Planitz Untersuchungsbericht des Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (unveröffentlicht).
- Grunert, S.; Kutschke, D. (1995):** Petrografische Untersuchungen an Sandsteinproben von der Lukaskirche Zwickau, Bericht, TU Dresden (unveröffentlicht).
- Hansmann, J. (1985):** Beschichtungsfehler und der Einfluß der Lösungsmittel, *Adhaesion* **27**, 6, 19-26 .
- Hirschwald, J. (1912):** Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung, Bornträger, Berlin.

- Hoffmann, M.R. (1985):** On the Kinetics and Mechanism of Oxidation of Aqueated Sulfur Dioxide by Ozone, *Atmos. Environ.*, **19**, 1035-1042.
- Honsinger (1990):** Strukturmerkmale polymerimprägnierter Sandsteine – Ein Beitrag zur Makroskopischen Beurteilung, Dissertation, RWTH Aachen.
- Jansen, B.; Littmann, K. (1998):** Polyurethane Prepolymers for the Protection and conservation of Natural Stones, Water Repellent Treatment of Building Materials, Proceedings of Hydrophobe II, Zürich 1998, AEDIFICATIO Publishers, Freiburg, 3-13.
- Johansson, L.G.; Lindquist, O.; Mangio, R.E. (1988):** Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO₂ and NO₂, *Durab. Building Mater.*, **5**, 439-449.
- Klopfer, H. (1990):** Entwicklung von Versuchsanlagen zur quantitativen Messung von Transport- und Speichervorgängen der Gase SO₂, CO₂ und NO_x in porösen, mineralischen Baustoffen, Forschungsbericht der Universität Dortmund, Fachbereich Bauwesen (unveröffentlicht).
- Knöfel, D. (1980):** Ursachen der Natursteinverwitterung-Natursteinschäden an Bauwerken, *Bautenschutz und Bausanierung*, **2**, 48-55.
- Kraus, K. (1988):** Verwitterung von Naturwerksteinen - Stand des Wissens und offene Fragen, *Bautenschutz und Bausanierung*, **11**, 143-149.
- Lee, Y.N.; Schwartz, S.E. (1981):** Evaluation of the Rate of Uptake of Nitrogen Dioxide by Atmospheric and Surface Liquid Water, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11971-11983.
- Lipfert, (1989):** Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings, *Atmos. Envir.*, **23**, 415-429.
- Liss, P.S. (1971):** Exchange of SO₂ between the Atmosphere and Natural Water, *Nature* **233**, 327-329.
- Littmann, K.; Wagener, S. (1994):** Der Einfluß von Salzen auf die Aushärtung eines filmbildenden Hydrophobierungsmittels auf Silan-Siloxanbasis, *ibac, Kurzbericht* 46, 7/1994.
- Littmann, K. (1996):** Messung der Eindringtiefe nicht hydrophober Schutzstoffe in Naturstein, *ibac, Kurzbericht* 56, 9/1996.

- Lotzmann, S. (1998):** Hygric Dilatation of hydrophobic treated stones, Water Repellent Treatment of Building Materials, Proceedings of Hydrophobe II, Zürich, September 1998, Aedificatio Publisher, 137-152.
- Luckat, S. (1973):** Die Wirkung von Luftverunreinigung beim Steinzerfall, Staub – Reinhalt. Luft, **33**, 283-285.
- Luckat, S. (1982):** Steinzerfall und Steinkonservierung: Chemie gegen Chemie, Chemie in unserer Zeit, **16**, 89-93.
- Mangels, H. (1992):** Konzeption, Aufbau und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen, Dissertation, Fachbereich Chemie Universität Hamburg, in Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 16.
- Mansch, R.; Bock, E. (1998):** Biodeterioration of natural stone with special referenc to nitrifying bacteria, Biodegradation, **9**, 47-64.
- Mansch, R. (1999):** Ergebnisgrafiken zum Forschungsvorhaben BMBF Bau 7016E, Universität Hamburg, Allgemeine Botanik, Abt. Mikrobiologie (unveröffentlicht).
- Mansch, R. (1994):** Wechselwirkungen zwischen Nitrifikanten und Schadgasen bei der Verwitterung von Natursteinen, Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg.
- McArdle, J.V.; Hoffmann, M.R. (1983):** Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH, J. Phys. Chem., **87**, 5425-5429.
- Neisel, J.-D. (1995):** Rasterelektronische Untersuchung der Gefügemerkmale von ungeschützten und imprägnierten Sandsteinen nach Verwitterungsbeanspruchung, Dissertation, FB Geowissenschaften, RWTH Aachen.
- Neumann, H. H. (1994):** Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein, Dissertation Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angew. Analytik Nr. 24.
- Neumann, H.-H. (1997):** Mikroskopische Untersuchungen von Testreinigungsflächen an der Lukaskirche zu Zwickau-Planitz, Untersuchungsbericht der Amtlichen Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen, April 1997 (unveröffentlicht).

Penkett, S.A. (1978): Oxidation of SO₂ in the Liquid Phase, VDI-Berichte **314**, 41-52.

Prickartz, R.; Heuser, H. (1991): Feinstaubstrahltechnik, ein Verfahren zur Reinigung von Natursteinoberflächen, Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung, Verlag Ernst&Sohn, Berlin, 215-221.

Riecken, B. (1991): Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umweltsimulationskonzepte (VENUS), In: „Denkmalpflege und Naturwissenschaft im Gespräch“, Sonderheft des Verbundforschungsprojektes Steinzerfall und Steinkonservierung des BMFT zum Workshop in Fulda am 06. u. 07.03.1990, Fulda 1991, 36-37.

Riederer, J. (1973): Die Wirkungslosigkeit von Luftverunreinigungen beim Steinzerfall, Staub – Reinhalt. Luft, **33**, 15-19.

Sand, W. (1996): Microbial mechanisms. In: Heitz, E.; Flemming, H.-C.; Sand, W.(Eds), Microbially influenced corrosion of materials, Springer, Heidelberg, Berlin, 273-295.

Sasse, H.R.; Honsinger, D. (1989): Gesteinskonservierung mit handelsüblichen Polymeren, Bautenschutz und Bausanierung 12, Sonderheft "Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege“, 82-89 .

Sasse, H.R.; Honsinger, D.; Putermann, M. (1991): The Aachener Concept: A new Technology in Stone Impregnation, Hyderabad, India: Birla Institute of Scientific Resarch- In: 1. International Colloquium Role of Chemistry in Archaeology, 87-94.

Schoop, K.M. (1989): ERSIS: Ein Mehrrechner-System zur Simulation und Echtzeit-Bearbeitung von Prozesssteuerungen und Prozeßregelungen, VDI-Verlag, Düsseldorf.

Seinfeld, J.H. (1986): Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

Selke, K.; Dannecker, W. (1989): Simultanbestimmung organischer und anorganischer Anionen aus verwitterten Natursteinflächen mittels Gradienten-Ionen-Chromatographie, Fresenius Z. Anal. Chem. **355**, 966-970.

Snethlage, R. (1990): Geologische und mineralogische Eigenschaften als Festigkeitsparameter von Gesteinen, Denkmalpflege und Naturwissenschaft im Gespräch, Workshop Fulda 6./7. 3. 1990, Sonderheft Steinzerfall und Steinkonservierung, Verlag Ernst und Sohn, Berlin, 18-22.

- Snethlage, R. (1995):** Tenside im Gesteinsschutz – bisherige Resultate mit einem neuen Konzept zur Erhaltung von Denkmälern aus Naturstein, Jahresberichte Steinzerfall und Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 127-146.
- Steiger, M.; Wolf, F., Dannecker, W. (1993):** Deposition and enrichment of Atmospheric pollutants on building stones as determined by field exposure experiments, Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress: Conservation of stone and other materials, Edited by: M.-J. Thiel, UNESCO, Paris, E&FN SPON, London, 35-42.
- Steiger, M.; Neumann, H.-H.; Grodten, T.; Wittenburg, C.; Dannecker, W. (1998):** Salze in Natursteinmauerwerk - Probenahme, Messung und Interpretation. In: Snethlage R. (Hrsg.): Handbuch Naturwissenschaft und Denkmalpflege: Natursteinkonservierung II. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 61-91.
- Steiger, M.; Neumann, H.-H.; Ulrich, A.; Dannecker, W. (1993):** Chemische Zusammensetzung und Verteilung löslicher Salze in Natursteinmauerwerk, Jahresberichte Steinzerfall und Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 21-33.
- Steiger, M. (2003):** Salts and Crusts, in: Air Pollution Reviews, Vol. 4, The Effects of Air Pollution on the Built Environment, edited by Peter Brimblecombe, Imperial College Press, London.
- Stoffregen, J. (1991):** Charakterisierung der Immissionssituation von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörper in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe, Angewandte Analytik, Nr. 13.
- Vieser, H. (1986):** Wenn die Steine sterben, Bild der Wissenschaft, **12**, 42-56.
- Wagener, S.; Schneider, U.; Höcker, H. (1993):** Der Chromatographieeffekt: in der Analytik erwünscht - in der Praxis der Natursteinimprägnierung gefürchtet, Jahresberichte Steinzerfall und Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 73-83.
- Warscheid, T.; Petersen, K. & Krumbein, W. E. (1989):** Die Besiedlung unterschiedlicher Sandsteine durch chemoorganotrophe Bakterien und deren Einfluß auf den Prozeß der Gesteinszerstörung. Z. dt. geol. Ges. **140**; 209-217.

- Warscheid, T.; Becker, T. W.; Braams, J.; Brüggerhoff, S.; Gehrman, C.; Krumbein, W. E. & Petersen, K. (1993):** Studies on the temporal development of microbial infection of different types of sedimentary rocks and its effect on the alteration of the physico-chemical properties in building materials. In: Thiel, M. J. (Hrsg.) Proceedings of the international RILEM/UNESCO Congress "Conservation of stone and other materials", Bd. 1, E & FN Spon, London; 303-310.
- Wahrschein, T.; Krummbein, W.E. (1996):** General aspects and selected cases. In: Heitz, E.; Flemming, H.-C.; Sand, W. (Hrsg.), Microbailly influenced corrosion of materials, Springer, Berlin, 274-295.
- Weiss, J. (1985):** Handbuch der Ionenchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim.
- Wendler, E.; Snethlage, R.; Klemm, D.D. (1988):** Durability of Hydrophobing Treatments of Natural Stone Buildings, In: Proc. Intern. Symp.. „The Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites“, Athens, 19.-23. Sept. 1988, Vol. 2, Marinos, P.G.; Koukis, G.C. (eds.): Balkema, Rotterdam, 945-951.
- Wendler, E. (1991):** Zum Mechanismus der Schalenbildung bei tonigen Sandsteinen Jahresberichte Steinzerfall und Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 71-76.
- Wiese, U. (2000):** Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben und anderen Absorberoberflächen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 40.
- Wittenburg, C. (1994):** Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 22.
- Wittenburg, C.; Behlen, A.; Steiger, M; Dannecker, W. (1998):** Die Messung von Luftschadstoffen und deren Deposition auf verschiedene Sandsteine an historischen Bauwerken, In: Snethlage R. (Hrsg.): Handbuch Naturwissenschaft und Denkmalpflege: Natursteinkonservierung II. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 27- 60.

Wolf, F. (1986): Entwicklung eines Passivsammler-Systems zur Messung von Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid in der Atmosphäre, Diplomarbeit FB Chemie, Universität Hamburg.

Wolf, F. (1991): Bilanzierende Untersuchungen über den Einfluß reaktiver Luftschadstoffe auf das Verwitterungsverhalten von Naturstein-Prüfkörpern zweier Freilandversuchsfelder, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

10 Anhang

Chemikalienliste

Salztiefenprofile:

- Tabelle I: Scheibendicke
- Tabelle II: Gesteinstiefe
- Tabelle III: Sulfatwerte
- Tabelle IV: Nitratwerte
- Tabelle V: Chloridwerte
- Tabelle VI: Natriumwerte
- Tabelle VII: Kaliumwerte
- Tabelle VIII: Magnesiumwerte
- Tabelle IX: Calciumwerte

Legende für die Salzprofile:

- SM: Schutzmittel
- EG: Einflussgrößen
- k: klimatisiert gelagert
- V: VENUS-Simulation
- B: Biokammersimulation,
- N: Nullproben

Chemikalienliste

Kaliumcarbonat zur Analyse

Synonyme		Pottasche
Summenformel		K_2CO_3
Symbol	Xn	
Bezeichnung	Gesundheitsschädlich	
R-Sätze	22-36/37/38	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen Atmungsorgane und die Haut.
S-Sätze	22-26	Staub nicht einatmen.
LD 50 (oral, Ratte)		1870 mg/kg

Natriumcarbonat (wasserfrei)

Synonyme		Wasserfreie Soda
Summenformel		Na_2CO_3
Symbol	Xi	
Bezeichnung	Reizend	
R-Sätze	36	Reizt die Augen.
S-Sätze	22-26	Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
LD 50 (oral, Ratte)		4000 mg/kg
LC 50 (inhalativ, Ratte)		2300 mg/m ³ /2h

Perhydrol 30% H₂O₂

Synonyme		Wasserstoffperoxid
Summenformel		H_2O_2
Symbol	C	
Bezeichnung	Ätzend	
R-Sätze	34	Verursacht Verätzungen.
S-Sätze	32-36/37/38/39-45	Kühl aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
MAK		1 mL/m ³ entspricht 1,4 mg/m ³
LD 50 (oral, Maus)		2000 mg/kg (90 %ige Lösung)
LD 50 (dermal, Ratte)		4060 mg/kg (90 %ige Lösung)
LC 50 (inhalative, Ratte)		200 mg/m ³ /4h (90 %ige Lösung)

Schwefeldioxid

Synonyme		„Schwefelige Säure“
Summenformel		SO_2
Symbol	T	
Bezeichnung	Giftig	
R-Sätze	23-36/37	Giftig beim Einatmen. Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
S-Sätze	7/9/45	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
MAK		2 mL/m ³ entspricht 5 mg/m ³

Stickstoffdioxid

Synonyme		Nitrogendioxid
Summenformel		NO ₂
Symbol	T ⁺ , C	
Bezeichnung	Sehr giftig, ätzend	
R-Sätze	26, 34	Sehr giftig beim Einatmen. Verursacht Verätzungen
S-Sätze	9,26,28,36/37/39	Behälter an einem gut gelüfteten Raum aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
MAK		5 mL/m ³

Kohlendioxid

Synonyme		
Summenformel		CO ₂
Symbol		
Bezeichnung	Keine	
R-Sätze	Keine	
S-Sätze	9,36/37/39, 51	Behälter an einem gut gelüfteten Raum aufbewahren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
MAK		5.000 mL/m ³ entspricht 9.000 mg/m ³

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Scheibendicke																	Tabelle I
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	
																				mm		
4	0	k	402	E1	2,6	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	21,4	20,2	20,2	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,2	
5	0	k	402	E2	1,91	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	21,02	20,62	21,32	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	3,81	
6	0	k	402	E3	2,87	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	21,73	20,13	21,33	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,77	
13	219	k	402	D3	3,7	3,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	20	19	20	3,2	3,2	3,2	8,4	3,4	3,3	
14	219	k	402	C3	4,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,7	5,7	18	18	20	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	3,7	
15	219	k	402	B3	3,5	3,3	3,2	3,1	3,2	3,2	4,2	5,3	17,5	19	20	3,2	3,3	3,5	3,3	3,2	3,4	
16	288	k	402	D4	3,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5	5	18,9	18,2	18,6	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
17	288	k	402	C4	3,7	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5	20,2	18,7	23,6	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
18	288	k	402	B4	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	4,2	5,2	19,7	19,7	18,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,9	
31	0	V	401	E4	3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	15,2	14,5	15,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3	
32	0	V	401	E5	3,9	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,3	17,2	15,2	13,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
33	0	V	401	D4	3,6	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	16,4	15,4	16,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	4	
34	0	V	401	D5	4,05	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	15,1	17,2	14,7	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	2,85	
35	219	V	401	C4	2,75	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	17,1	15,1	14	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
36	219	V	401	C5	3,65	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	17,5	16,8	14,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	
37	219	V	401	B4	2,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	17,1	16,7	14,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	
38	219	V	401	B5	2,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	16,4	16,2	15,9	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
39	288	V	401	E6	2,75	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	13,7	15,3	14,7	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
40	288	V	401	E7	3,85	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	15	15	15	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,7	
41	288	V	401	D6	1,6	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	16,2	14,2	15,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
42	288	V	401	D7	2,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	14,2	15	15,7	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
93	0	B	400	E11	3,65	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	19,8	20,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
91	0	B	401	D9	2,75	3,2	3,2	3,2	7	3,2	3,2	21,2	25	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
92	0	B	401	C9	1	3,2	3,2	3,2	18,5	3,2	3,2	3,2										
94	0	B	400	D11	5,35	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	18,8	16,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
95	0	B	400	C11	1,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	18	16,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
98	219	B	400	B11	1,25	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	17,3	14,8	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
96	219	B	401	E10	2,05	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	32,4	12,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	2,1		
97	219	B	401	C10	2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	24,2	24	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3		
99	219	B	400	B12	1,25	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	17,3	14,8	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2		
100	219	B	400	C12	2,75	3,2	3,2	25,3														
103	288	B	400	D12	3,37	4,09	3,89	3,89	3,89	3,89	3,89	3,89	13,19	12,09	13,59	3,89	3,89	3,89	3,89	3,89	3,88	
101	288	B	401	D10	1,4	2,8	3,1	3,9	3,9	4,7	3,9	4,9	16,2	16,5	16,7	3,9	3,9	3,9	3,7	4,4	3,25	
102	288	B	401	B9	2,51	3,92	3,82	3,72	3,82	3,82	3,82	3,82	21,62	14,52	15,82	3,82	3,82	3,82	3,82	3,72	2,81	
104	288	B	400	E12	3,77	3,97	3,97	3,97	3,97	3,97	3,97	3,97	15,77	13,57	13,67	3,97	2,97	3,97	3,97	3,97	3,58	
105	288	B	400	E13	3,78	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	13,43	13,23	14,83	3,93	3,93	3,93	3,93	3,93	3,57	
-	0	N	400	C5	2,9	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,2	12,3	12,5	10,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
-	0	N	401	B6	3,8	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	7,0	30,3	20,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	
-	0	N	402	C1	3,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,8	17,7	19,6	17,6	7,2	4,0	4,0	4,0	4,0	3,6	
-	0	N	402	C5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,3	16,5	24,2	16,8	5,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	

Lau- fende Nr					Tabelle II																
					Gesteinstiefe (bewitterte Oberfläche bei 0 mm)																
	SM	EG	Block	Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
	mm																				
4	0	k	402	E1	1,3	4,5	8,5	12,4	16,4	20,3	24,3	28,2	40,9	61,7	82,0	94,1	98,0	102,0	105,9	109,9	113,4
5	0	k	402	E2	1,0	3,9	7,9	12,0	16,0	20,0	24,0	28,0	40,6	61,4	82,4	95,0	99,0	103,1	107,1	111,1	115,0
6	0	k	402	E3	1,4	4,8	8,8	12,7	16,6	20,6	24,5	28,4	41,3	62,2	82,9	95,5	99,5	103,4	107,3	111,3	115,1
13	219	k	402	D3	1,9	6,2	10,2	14,2	18,1	22,1	26,0	31,0	44,3	64,6	84,8	97,2	101,1	105,1	111,6	118,3	122,4
14	219	k	402	C3	2,1	6,6	10,5	14,5	18,4	22,4	26,6	32,0	44,6	63,4	83,1	95,5	99,4	103,4	107,3	111,2	115,4
15	219	k	402	B3	1,8	5,9	9,9	13,8	17,7	21,7	26,1	31,6	43,8	62,8	83,0	95,4	99,4	103,5	107,7	111,7	115,7
16	288	k	402	D4	1,7	5,8	9,7	13,7	17,6	21,6	26,4	32,2	44,9	64,2	83,3	95,0	98,9	102,9	106,8	110,8	114,7
17	288	k	402	C4	1,9	6,1	10,0	14,0	17,9	21,9	25,8	30,7	44,0	64,2	86,1	100,3	104,2	108,2	112,1	116,1	120,0
18	288	k	402	B4	1,7	5,7	9,6	13,6	17,5	21,5	25,9	31,4	44,6	65,0	84,7	96,2	100,1	104,1	108,0	112,0	116,3
31	0	V	401	E4	1,5	5,4	9,3	13,3	17,2	21,2	25,1	30,1	41,0	56,6	72,2	82,1	86,0	90,0	93,9	97,9	101,7
32	0	V	401	E5	2,0	6,3	10,2	14,2	18,1	22,1	26,0	31,0	43,0	60,0	74,9	83,9	87,8	91,8	95,7	99,7	103,6
33	0	V	401	D4	1,8	6,0	9,9	13,9	17,8	21,8	25,7	29,7	40,2	56,9	73,4	83,9	87,8	91,8	95,7	99,6	103,9
34	0	V	401	D5	2,0	6,4	10,4	14,3	18,3	22,2	26,2	31,1	42,0	58,9	75,6	85,3	89,3	93,2	97,2	101,1	104,9
35	219	V	401	C4	1,4	5,1	9,1	13,0	17,0	20,9	24,9	29,8	41,7	58,6	73,9	83,2	87,2	91,1	95,1	99,0	103,0
36	219	V	401	C5	1,8	6,0	10,0	13,9	17,9	21,8	25,8	29,7	40,8	58,7	75,1	84,7	88,7	92,6	96,6	100,5	104,4
37	219	V	401	B4	1,1	4,5	8,4	12,4	16,3	20,3	24,2	29,2	41,1	58,7	74,9	84,3	88,2	92,2	96,1	100,1	104,0
38	219	V	401	B5	1,1	4,5	8,4	12,4	16,3	20,3	24,2	29,2	40,7	57,8	74,6	84,9	88,8	92,8	96,7	100,7	104,6
39	288	V	401	E6	2,8	6,9	10,9	15,0	19,1	23,1	27,2	33,3	47,8	64,0	79,6	83,7	87,7	91,8	95,9	99,9	104,0
40	288	V	401	E7	4,3	8,2	12,2	16,1	20,1	24,0	28,0	33,9	49,7	65,4	81,2	85,1	89,1	93,0	97,0	100,9	105,0
41	288	V	401	D6	2,0	6,1	10,1	14,1	18,2	22,2	26,2	32,2	49,3	64,3	80,2	84,3	88,3	92,3	96,4	100,4	104,0
42	288	V	401	D7	2,1	5,3	8,5	11,7	14,9	18,1	21,3	26,5	40,7	55,7	71,4	74,6	77,8	81,0	84,2	87,4	90,6
93	0	B	400	E11	4,0	8,0	12,0	15,9	19,9	23,9	27,9	48,5	69,5	73,5	77,5	81,5	85,5	89,4	93,4	97,0	
91	0	B	401	D9	3,1	7,0	10,9	14,8	21,6	25,5	29,4	51,3	77,0	80,9	84,8	88,7	92,6	96,5	100,4	104,0	
92	0	B	401	C9	1,5	5,8	10,1	14,4	33,7	38,0	42,3	46,0									
94	0	B	400	D11	5,7	9,6	13,5	17,4	21,3	25,2	29,0	32,9	52,4	69,5	73,4	77,3	81,2	85,1	89,0	92,0	
95	0	B	400	C11	1,9	6,0	10,0	14,0	18,1	22,1	26,2	45,0	62,1	66,2	70,2	74,3	78,3	82,3	86,4	90,0	
98	219	B	400	B11	1,7	5,8	10,0	14,1	18,2	22,4	26,5	44,8	60,5	64,6	68,8	72,9	77,1	81,2	85,3	89,0	
96	219	B	401	E10	2,5	6,5	10,5	14,6	18,6	22,6	26,6	50,5	74,3	78,3	82,4	86,4	90,4	94,5	98,5	101,0	
97	219	B	401	C10	2,4	6,3	10,3	14,3	18,2	22,2	26,1	51,1	75,9	79,8	83,8	87,7	91,7	95,7	99,6	103,0	
99	219	B	400	B12	2,4	5,8	9,3	13,2	17,1	21,1	27,0	42,4	58,8	62,7	66,7	70,6	74,6	78,5	82,4	86,0	
100	219	B	400	C12	2,5	5,7	8,9	33,0													
103	288	B	400	D12	1,7	5,4	9,4	13,3	17,2	21,1	25,0	28,9	37,4	50,0	62,9	71,6	75,5	79,4	83,3	87,2	91,1
101	288	B	401	D10	0,7	2,8	5,8	9,3	13,2	17,5	21,8	26,2	36,7	53,1	69,7	80,0	83,9	87,8	91,6	95,6	99,4
102	288	B	401	B9	1,3	4,5	8,3	12,1	15,9	19,7	23,5	27,3	40,1	58,1	73,3	83,1	86,9	90,8	94,6	98,4	101,6
104	288	B	400	E12	1,9	5,8	9,7	13,7	17,7	21,6	25,6	29,6	39,4	54,1	67,7	76,6	80,0	83,5	87,5	91,4	95,2
105	288	B	400	E13	1,9	5,7	9,7	13,6	17,5	21,5	25,4	29,3	38,0	51,3	65,4	74,7	78,7	82,6	86,5	90,5	94,2
-	0	N	400	C5	2,8	6,9	10,9	14,9	18,9	23,0	27,0	33,0	46,2	59,5	70,8	74,9	78,9	82,9	86,9	91,0	95,0
-	0	N	401	B6	1,9	6,2	10,3	14,4	18,5	22,6	28,5	48,0	74,1	86,6	90,7	94,8	98,9	103,0	107,1	111,2	115,3
-	0	N	402	C1	1,6	5,9	10,7	15,4	20,1	24,9	29,6	35,7	48,7	68,1	87,4	100,5	106,9	111,6	116,3	121,1	125,6
-	0	N	402	C5	3,2	7,2	11,2	15,2	19,2	23,2	27,1	33,2	50,5	75,5	93,1	99,1	103,1	107,1	111,1	115,1	119,0

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Sulfat																	Tabelle III
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	mg/kg
4	0	k	402	E1	7.223	2.113	1.343	1.907	1.556	1.130	876	529	451	252	257	838	308	185	109	274	1.757	
5	0	k	402	E2	5.582	3.163	1.074	939	1.003	815	560	526	225	48	81	77	160	105	128	208	917	
6	0	k	402	E3	11.104	1.683	1.029	751	675	531	407	315	65	45	48	37	48	63	88	152	1.055	
13	219	k	402	D3	2.141	1.940	1.317	1.533	1.563	1.226	771	585	152	70	283	393	367	417	971	1.532	2.053	
14	219	k	402	C3	1.127	1.926	1.121	1.067	1.009	910	813	777	312	182	396	810	693	814	2.119	2.113	2.653	
15	219	k	402	B3	4.880	3.521	2.974	2.488	1.984	1.451	1.015	785	380	154	92	101	116	143	224	298	342	
16	288	k	402	D4	1.690	1.010	938	914	840	700	567	401	196	108	261	399	416	612	906	1.052	1.364	
17	288	k	402	C4	1.125	981	1.161	907	928	857	769	571	440	327	355	820	845	1.331	1.241	2.932	3.079	
18	288	k	402	B4	2.226	1.554	1.391	1.125	1.043	935	1.367	493	294	223	165	132	135	378	588	613	1.573	
31	0	V	401	E4	296	302	64	57	36	33	33	29	57	25	25	36	31	42	80	249	3.535	
32	0	V	401	E5	1.654	234	138	201	1.654	1.307	658	1.864	154	193	95	103	157	171	275	232	228	
33	0	V	401	D4	673	886	7.326	4.974	4.466	3.199	1.292	1.336	486	90	78	116	83	183	182	275	18.883	
34	0	V	401	D5	922	180	71	63	79	299	576	460	240	148	146	116	167	437	236	165	21.348	
35	219	V	401	C4	16.971	25.334	16.548	9.740	5.582	1.389	684	501	343	211	211	114	123	161	279	380	73	
36	219	V	401	C5	7.656	23.314	15.317	13.084	8.512	3.779	2.103	2.041	2.131	377	150	127	153	242	232	270	16.691	
37	219	V	401	B4	1.246	2.616	7.042	6.810	919	122	143	71	42	97	100	55	60	97	111	184	3.432	
38	219	V	401	B5	1.221	1.254	2.348	7.055	7.877	2.745	2.090	3.655	1.148	336	212	99	99	138	197	317	98	
39	288	V	401	E6	829	109	298	1.558	517	568	420	276	646	197	54	52	81	77	78	83	2.918	
40	288	V	401	E7	238	148	144	97	41	32	32	33	97	25	25	34	32	82	239	208	385	
41	288	V	401	D6	1.520	153	1.906	2.003	4.722	7.271	1.426	1.415	711	67	214	64	66	60	72	140	1.285	
42	288	V	401	D7	1.710	3.169	3.543	12.069	5.349	1.644	2.150	2.090	1.201	1.042	278	74	73	90	201	331	5.272	
93	0	B	400	E11	16.016	15.699	22.733	13.398	12.095	8.478	7.423	3.140	67	123	79	108	149	105	73	539		
91	0	B	401	D9	59.195	12.890	13.057	21.200	9.994	4.258	409	192	48	79	63	60	58	55	61	120		
92	0	B	401	C9	81.860	23.321	16.211	17.013	4.242	806	1.637	851										
94	0	B	400	D11	22.145	8.233	6.922	5.897	6.166	3.600	2.870	289	149	82	71	76	74	67	66	229		
95	0	B	400	C11	46.116	9.619	6.766	4.839	2.628	1.111	2.104	177	71	137	113	119	183	190	223	279		
98	219	B	400	B11	8.936	5.731	5.746	5.689	2.776	3.153	7.237	3.814	2.637	2.887	873	400	951	627	586	249		
96	219	B	401	E10	21.067	13.998	10.571	3.225	3.303	2.665	2.405	397	155	31	47	102	70	61	67	125		
97	219	B	401	C10	18.380	15.584	11.542	6.031	6.600	3.080	5.578	2.963	1.262	238	69	73	71	85	79	264		
99	219	B	400	B12	459	4.521	5.444	15.907	6.563	7.232	3.976	218	3.268	417	203	177	97	107	106	211		
100	219	B	400	C12	7.770	3.167	3.860	3.031														
103	288	B	400	D12	4.274	16.679	8.406	5.572	8.097	13.302	8.508	7.437	3.655	152	133	101	92	98	85	79	399	
101	288	B	401	D10	3.091	4.835	9.508	10.351	8.928	5.972	4.336	2.915	4.321	2.863	143	133	104	94	125	221	889	
102	288	B	401	B9	27084	29347	17210	8107	8237	9818	9424	7696	5981	1731	99	98	87	80	75	72	145	
104	288	B	400	E12	5.366	11.293	16.347	14.018	4.911	11.903	8.126	5.563	1.308	310	112	97	82	70	88	112	204	
105	288	B	400	E13	20.292	2.681	17.870	11.172	13.190	4.811	5.262	1.599	59	55	598	54	51	41	47	48	53	
-	0	N	400	C5	17.057	14.784	7.916	9.942	11.454	7.360	3.565	3.295	479	194	97	197	278	261	198	171	375	
-	0	N	401	B6	16.543	19.921	10.808	3.953	1.582	2.224	1.238	672	400	81	64	59	60	31	56	68	134	
-	0	N	402	C1	2.089	2.416	1.606	1.084	978	623	393	389	189	469	408	661	1.106	1.498	1.163	4.417	3.213	
-	0	N	402	C5	1.923	1.527	2.019	1.663	1.790	1.721	1.185	797	425	623	650	1.025	775	920	1.662	1.470	186	

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Tabelle IV																
					Nitrat mg/kg																
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
4	0	k	402	E1	745	856	870	887	964	875	1.038	800	915	852	873	781	635	722	572	552	617
5	0	k	402	E2	683	716	718	817	959	1.033	917	924	921	760	658	568	472	379	377	390	391
6	0	k	402	E3	655	710	824	751	731	752	783	790	847	805	716	592	592	616	615	671	680
13	219	k	402	D3	481	635	523	533	587	613	593	589	494	516	559	820	1.096	1.094	1.118	1.136	1.191
14	219	k	402	C3	355	525	536	500	515	506	499	596	644	503	438	518	637	729	1.096	926	1.090
15	219	k	402	B3	113	139	143	166	175	184	174	161	178	214	245	285	276	254	338	480	537
16	288	k	402	D4	582	659	587	617	589	592	583	575	542	553	695	823	781	686	661	634	600
17	288	k	402	C4	345	407	440	420	407	410	395	358	333	325	360	425	406	410	406	410	378
18	288	k	402	B4	146	180	217	213	219	242	321	245	211	250	242	254	316	365	387	428	425
31	0	V	401	E4	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
32	0	V	401	E5	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
33	0	V	401	D4	49	30	62	52	34	86	45	86	15	28	18	28	33	51	56	40	103
34	0	V	401	D5	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
35	219	V	401	C4	101	169	107	44	90	54	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
36	219	V	401	C5	93	85	40	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
37	219	V	401	B4	109	193	187	146	91	54	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
38	219	V	401	B5	191	251	289	338	256	121	58	28	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
39	288	V	401	E6	29	23	17	24	17	16	19	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
40	288	V	401	E7	22	<15	17	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
41	288	V	401	D6	24	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
42	288	V	401	D7	20	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
93	0	B	400	E11	41	28	17	22	21	<15	<15	<15	31	62	57	57	54	46	66	64	
91	0	B	401	D9	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	30
92	0	B	401	C9	<15	42	21	27	<15	24	<15	<15									
94	0	B	400	D11	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	18
95	0	B	400	C11	77	<15	<15	16	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	25
98	219	B	400	B11	48	33	49	31	20	24	28	21	24	20	16	<15	20	<15	23	29	
96	219	B	401	E10	112	49	51	39	30	23	18	<15	<15	<15	<15	18	<15	19	<15	53	
97	219	B	401	C10	77	66	71	37	40	15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	43	
99	219	B	400	B12	35	25	24	20	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	23	
100	219	B	400	C12	72	40	37	41													
103	288	B	400	D12	348	142	52	33	27	26	28	27	25	24	32	31	28	29	27	29	26
101	288	B	401	D10	67	44	39	40	35	32	29	27	23	22	22	32	21	39	31	30	57
102	288	B	401	B9	350	237	250	78	65	61	50	53	36	41	40	45	25	24	27	32	39
104	288	B	400	E12	203	103	70	30	27	29	24	23	22	27	28	28	26	26	27	25	26
105	288	B	400	E13	162	69	<15	<15	<15	19	15	<15	19	19	17	17	<15	17	19	19	21
-	0	N	400	C5	323	448	408	416	422	460	413	354	297	281	163	144	139	158	167	201	187
-	0	N	401	B6	139	124	83	60	37	30	30	27	15	16	18	15	16	15	16	22	16
-	0	N	402	C1	976	1.007	990	902	903	862	719	658	675	831	796	799	817	793	934	1.188	1.067
-	0	N	402	C5	574	617	515	487	463	520	561	440	528	549	567	498	533	543	525	504	509

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Chlorid																	Tabelle V	
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	mg/kg	
4	0	k	402	E1	238	289	293	295	321	302	355	288	344	330	427	440	342	365	314	293	323		
5	0	k	402	E2	224	226	238	309	306	324	296	312	314	288	327	314	268	220	230	240	244		
6	0	k	402	E3	229	240	278	270	265	270	286	285	325	346	363	355	335	351	365	401	381		
13	219	k	402	D3	306	318	272	293	321	327	324	324	226	268	309	429	563	553	555	576	582		
14	219	k	402	C3	259	296	293	263	269	282	281	343	407	291	245	302	369	429	587	524	600		
15	219	k	402	B3	100	120	122	133	131	145	133	127	127	146	149	174	169	151	221	305	349		
16	288	k	402	D4	307	363	341	335	312	311	326	321	280	284	359	441	417	359	369	329	303		
17	288	k	402	C4	201	274	301	260	256	232	241	222	207	192	209	255	243	242	250	248	220		
18	288	k	402	B4	79	114	151	146	149	152	204	161	135	145	127	147	183	203	213	236	221		
31	0	V	401	E4	12	26	13	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10	13	15		
32	0	V	401	E5	17	18	16	12	11	12	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	18	11	15		
33	0	V	401	D4	53	25	72	48	36	106	46	80	12	24	14	32	35	46	54	35	60		
34	0	V	401	D5	19	19	17	14	13	16	13	12	12	13	10	14	14	20	16	13	12		
35	219	V	401	C4	16	21	19	13	11	12	16	10	10	10	10	12	13	12	13	15	11		
36	219	V	401	C5	15	11	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
37	219	V	401	B4	28	31	30	27	15	<10	<10	10	10	10	21	25	25	32	42	54	54		
38	219	V	401	B5	28	30	30	31	23	13	11	10	10	10	10	11	<10	<10	14	14	12		
39	288	V	401	E6	25	15	14	17	14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	16	18	16	113	20	23		
40	288	V	401	E7	28	15	21	14	<10	11	10	10	10	10	10	13	14	17	28	27	20		
41	288	V	401	D6	28	16	16	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	11	16	15	15		
42	288	V	401	D7	32	10	13	14	15	10	<10	<10	<10	<10	<10	11	<10	11	13	21	17		
93	0	B	400	E11	20	16	13	14	14	12	14	14	81	158	156	158	151	158	249	192			
91	0	B	401	D9	<10	163	161	129	118	99	79	67	35	31	26	23	30	30	46	163			
92	0	B	401	C9	<10	126	103	101	93	58	55	57											
94	0	B	400	D11	137	105	92	82	85	75	65	56	48	41	46	41	38	58	125	174			
95	0	B	400	C11	142	128	111	86	79	60	55	45	39	29	29	27	34	50	67	115			
98	219	B	400	B11	40	18	25	14	10	10	12	<10	51	19	13	<10	13	12	24	32			
96	219	B	401	E10	46	22	21	18	13	<10	12	<10	<10	19	25	39	41	39	32	99			
97	219	B	401	C10	32	21	16	<10	<10	<10	<10	<10	<10	28	51	113	72	71	160	441			
99	219	B	400	B12	20	11	<10	11	10	15	<10	12	10	19	15	17	16	17	38	76			
100	219	B	400	C12	36	11	11	11															
103	288	B	400	D12	624	263	83	51	64	56	43	46	57	55	74	69	87	108	119	142	156		
101	288	B	401	D10	59	30	29	24	20	21	20	19	73	292	314	300	314	297	288	333	385		
102	288	B	401	B9	916	423	321	188	114	94	69	63	30	34	54	42	26	25	33	44	74		
104	288	B	400	E12	105	49	42	33	30	32	25	23	22	32	27	24	23	19	27	32	50		
105	288	B	400	E13	1.962	951	417	177	159	113	85	56	25	30	38	28	20	22	30	28	36		
-	0	N	400	C5	86	101	102	95	87	96	84	73	64	61	38	39	45	48	44	59	48		
-	0	N	401	B6	30	31	20	19	14	15	11	10	10	11	14	10	12	10	10	10	11		
-	0	N	402	C1	496	508	494	469	474	453	401	368	383	418	381	378	379	367	426	524	467		
-	0	N	402	C5	302	349	301	310	299	329	343	287	332	352	344	282	303	324	276	295	308		

Lau- fende Nr					Tabelle V																
					Natrium																
SM EG Block Nr.					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
					mg/kg																
4	0	k	402	E1	168	169	163	193	206	192	194	155	262	193	264	197	172	169	149	140	155
5	0	k	402	E2	149	131	135	160	181	194	172	172	195	169	166	134	107	82	83	82	86
6	0	k	402	E3	163	148	137	126	125	128	127	139	172	194	179	136	130	136	131	135	140
13	219	k	402	D3	155	136	125	130	157	162	151	154	124	140	150	206	248	242	251	255	274
14	219	k	402	C3	119	141	137	127	136	139	135	167	189	149	147	154	188	206	275	239	267
15	219	k	402	B3	50	44	41	46	49	52	50	56	66	74	78	85	83	75	105	137	149
16	288	k	402	D4	172	149	146	145	138	134	144	143	132	141	175	187	180	151	144	143	129
17	288	k	402	C4	106	109	112	101	110	101	99	97	97	95	98	99	93	99	100	103	91
18	288	k	402	B4	58	56	64	62	62	64	88	75	73	85	74	66	83	94	102	106	115
31	0	V	401	E4	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
32	0	V	401	E5	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
33	0	V	401	D4	<25	<25	<25	<25	<25	67	28	52	<25	<25	<25	<25	<25	31	36	<25	51
34	0	V	401	D5	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
35	219	V	401	C4	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
36	219	V	401	C5	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
37	219	V	401	B4	27	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
38	219	V	401	B5	33	28	28	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
39	288	V	401	E6	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
40	288	V	401	E7	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
41	288	V	401	D6	27	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
42	288	V	401	D7	<25	<25	50	<25	<25	<25	58	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
93	0	B	400	E11	41	26	41	37	40	42	57	53	57	55	38	34	32	27	42	33	
91	0	B	401	D9	149	103	100	96	79	61	40	38	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	26	58
92	0	B	401	C9	139	118	91	96	84	39	37	35									
94	0	B	400	D11	149	98	84	81	77	68	59	48	46	28	29	<25	30	31	53	69	
95	0	B	400	C11	155	114	97	67	65	44	50	41	32	<25	<25	<25	<25	<25	32	35	54
98	219	B	400	B11	32	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	38	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
96	219	B	401	E10	28	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	44
97	219	B	401	C10	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	30	38	68	57	49	94	231	
99	219	B	400	B12	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	35
100	219	B	400	C12	<25	<25	<25	<25													
103	288	B	400	D12	572	237	90	51	59	57	45	40	59	64	56	34	38	49	50	58	83
101	288	B	401	D10	38	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	47	222	215	151	134	105	83	88	108
102	288	B	401	B9	1242	629	392	182	102	74	54	44	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
104	288	B	400	E12	138	48	40	39	<25	33	29	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
105	288	B	400	E13	1.793	781	275	136	119	83	59	35	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
-	0	N	400	C5	76	51	49	52	62	66	55	55	72	59	34	29	34	34	31	39	33
-	0	N	401	B6	29	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
-	0	N	402	C1	225	215	209	193	213	196	165	156	172	213	187	181	187	181	220	274	245
-	0	N	402	C5	105	137	118	114	108	121	133	98	141	152	141	119	117	120	109	112	102

Lau- fende Nr					Tabelle VII																
	SM	EG	Block	Nr.	Kalium																
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
					mg/kg																
4	0	k	402	E1	378	382	387	410	408	377	403	306	324	291	294	320	276	271	249	233	324
5	0	k	402	E2	366	334	303	390	408	419	340	394	297	227	228	245	210	182	179	187	197
6	0	k	402	E3	357	271	301	248	243	230	250	255	230	252	212	243	242	233	231	247	284
13	219	k	402	D3	206	195	216	218	234	246	262	210	151	148	151	340	359	350	387	395	404
14	219	k	402	C3	143	206	202	191	143	163	177	178	171	159	155	246	250	274	415	331	361
15	219	k	402	B3	50	44	41	46	49	52	50	56	66	74	78	85	83	75	105	137	149
16	288	k	402	D4	213	228	215	208	222	240	203	178	140	178	230	328	314	294	288	273	251
17	288	k	402	C4	195	175	201	183	215	172	191	154	108	118	175	248	266	245	277	278	296
18	288	k	402	B4	165	176	165	176	170	182	180	151	106	114	113	182	200	243	247	275	261
31	0	V	401	E4	188	222	191	139	119	122	113	110	104	107	110	120	114	130	170	173	206
32	0	V	401	E5	217	209	193	196	323	251	226	259	163	172	138	159	190	208	242	200	211
33	0	V	401	D4	197	144	256	200	218	303	182	182	129	101	95	135	123	177	127	169	218
34	0	V	401	D5	306	202	144	132	132	212	263	231	156	160	154	192	184	196	199	170	320
35	219	V	401	C4	197	163	137	158	181	150	120	103	65	85	151	175	168	174	188	162	121
36	219	V	401	C5	199	143	102	157	187	239	174	183	92	103	159	172	202	226	195	178	275
37	219	V	401	B4	197	122	133	186	150	102	105	107	69	70	99	142	142	191	201	201	228
38	219	V	401	B5	227	191	180	167	172	176	182	132	120	89	126	158	180	209	168	150	137
39	288	V	401	E6	163	168	169	163	183	163	130	147	102	83	91	125	154	129	144	184	304
40	288	V	401	E7	119	109	155	134	90	110	130	110	82	97	87	117	116	144	184	178	130
41	288	V	401	D6	166	108	170	192	205	169	236	172	98	96	112	149	127	112	126	144	169
42	288	V	401	D7	209	130	177	136	255	126	192	110	169	106	142	129	122	143	202	277	309
93	0	B	400	E11	339	333	436	403	391	350	388	260	138	268	247	241	233	206	287	295	
91	0	B	401	D9	276	251	251	339	256	279	202	128	98	141	126	139	151	116	132	179	
92	0	B	401	C9	313	314	282	355	264	196	92	94									
94	0	B	400	D11	309	314	316	320	267	261	291	163	153	137	132	133	140	131	149	227	
95	0	B	400	C11	291	302	307	304	278	210	264	164	126	166	143	151	182	200	201	200	
98	219	B	400	B11	193	124	132	144	113	144	164	98	119	153	107	74	126	93	148	125	
96	219	B	401	E10	269	168	202	195	181	171	224	45	71	104	133	167	151	156	167	244	
97	219	B	401	C10	128	115	117	81	144	131	157	83	85	116	98	106	120	142	151	203	
99	219	B	400	B12	92	117	102	156	120	208	86	54	100	200	181	179	146	141	148	195	
100	219	B	400	C12	165	67	99	74													
103	288	B	400	D12	557	269	278	211	191	148	223	233	173	180	136	138	135	139	131	144	205
101	288	B	401	D10	238	244	212	178	146	182	192	184	76	110	122	171	161	193	192	214	239
102	288	B	401	B9	417	346	285	327	238	238	240	306	212	317	143	164	176	161	175	188	215
104	288	B	400	E12	251	238	258	230	115	239	261	251	183	157	123	133	128	135	143	132	156
105	288	B	400	E13	475	373	259	174	240	229	206	169	101	100	141	100	92	83	80	84	94
-	0	N	400	C5	523	508	435	395	616	632	413	380	319	258	180	247	259	267	254	259	325
-	0	N	401	B6	318	341	257	245	217	207	200	146	153	116	104	98	96	93	98	111	127
-	0	N	402	C1	402	393	372	349	372	349	285	249	261	286	267	263	321	310	375	431	394
-	0	N	402	C5	287	358	307	317	319	328	335	224	234	266	288	277	311	316	293	306	266

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Tabelle VIII																
					Magnesium																
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
					mg/kg																
4	0	k	402	E1	161	156	144	174	171	149	137	101	111	95	90	86	60	55	47	50	83
5	0	k	402	E2	139	129	113	125	136	134	113	107	94	61	52	43	36	32	35	36	51
6	0	k	402	E3	142	115	102	85	84	80	75	75	68	58	45	40	41	44	44	51	73
13	219	k	402	D3	60	59	54	57	69	69	62	59	38	41	55	79	92	93	112	123	136
14	219	k	402	C3	51	73	65	63	64	67	63	73	66	45	46	69	81	90	137	122	137
15	219	k	402	B3	20	23	18	23	22	25	20	20	20	19	19	19	19	19	31	51	59
16	288	k	402	D4	68	71	66	67	66	65	62	59	47	45	65	84	82	80	83	85	81
17	288	k	402	C4	51	54	57	49	51	49	49	42	36	35	37	57	56	63	65	75	78
18	288	k	402	B4	29	30	31	31	30	32	37	27	23	26	25	23	28	43	51	52	67
31	0	V	401	E4	124	301	23	11	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	14	37
32	0	V	401	E5	35	17	11	<10	33	22	16	32	<10	<10	<10	<10	<10	<10	18	13	15
33	0	V	401	D4	24	17	45	32	38	53	22	23	<10	<10	<10	<10	<10	<10	13	17	38
34	0	V	401	D5	34	<10	<10	<10	<10	10	19	13	<10	<10	<10	<10	<10	17	11	<10	50
35	219	V	401	C4	30	23	19	19	22	16	13	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	14	<10
36	219	V	401	C5	27	17	12	16	19	25	17	18	<10	<10	<10	<10	<10	<10	11	11	39
37	219	V	401	B4	26	22	20	23	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	22	52
38	219	V	401	B5	38	36	35	33	29	23	22	19	15	<10	<10	<10	<10	<10	15	16	<10
39	288	V	401	E6	40	41	41	39	22	18	14	9	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	46
40	288	V	401	E7	19	14	17	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	15	14	14
41	288	V	401	D6	43	11	26	27	30	24	25	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	23
42	288	V	401	D7	41	19	18	23	31	17	18	15	16	13	<10	<10	<10	<10	11	20	42
93	0	B	400	E11	51	53	78	74	76	72	82	49	<10	<10	<10	<10	13	12	17	38	
91	0	B	401	D9	62	48	52	59	45	43	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
92	0	B	401	C9	60	54	53	56	38	23	12	10									
94	0	B	400	D11	102	80	76	73	67	59	59	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	11	
95	0	B	400	C11	98	87	87	71	63	39	53	<10	<10	<10	<10	1	<10	<10	10	15	
98	219	B	400	B11	33	25	26	29	22	28	39	36	54	47	31	17	32	22	28	12	
96	219	B	401	E10	41	23	27	24	22	21	26	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	13	
97	219	B	401	C10	23	17	18	11	19	17	22	13	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	15	
99	219	B	400	B12	15	19	22	38	30	47	21	<10	30	15	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
100	219	B	400	C12	86	17	28	31													
103	288	B	400	D12	416	125	64	45	40	32	39	44	39	14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20
101	288	B	401	D10	40	35	29	23	18	24	25	21	<10	13	<10	<10	<10	12	15	24	45
102	288	B	401	B9	168	88	58	51	32	32	32	39	26	32	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
104	288	B	400	E12	131	57	61	48	24	44	47	45	30	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
105	288	B	400	E13	408	145	72	43	43	41	36	24	<10	<10	13	<10	<10	<10	<10	<10	<10
-	0	N	400	C5	134	121	122	119	169	176	133	124	57	18	<10	<10	16	12	<10	<10	24
-	0	N	401	B6	48	50	35	31	24	26	21	14	14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
-	0	N	402	C1	123	125	116	97	104	89	70	64	64	88	79	86	103	106	124	173	155
-	0	N	402	C5	76	87	80	84	79	82	81	58	55	67	66	71	69	73	81	81	43

Lau- fende Nr	SM EG Block Nr.				Tabelle IX																
					Calcium																
					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
					mg/kg																
4	0	k	402	E1	2.865	1.007	627	933	713	510	345	205	254	152	231	439	216	184	156	206	874
5	0	k	402	E2	2.204	1.249	467	401	415	343	248	212	145	85	109	98	87	84	105	132	406
6	0	k	402	E3	4.467	753	414	289	271	232	184	159	109	102	114	87	100	125	131	170	531
13	219	k	402	D3	976	942	636	693	767	586	363	311	106	99	191	204	235	253	449	666	904
14	219	k	402	C3	501	875	513	518	530	438	391	404	225	126	193	371	360	430	979	1.012	1.315
15	219	k	402	B3	1.933	1.450	1.158	968	796	585	429	314	169	77	55	45	48	49	82	141	166
16	288	k	402	D4	768	504	459	458	421	345	312	251	159	111	185	239	254	311	417	485	617
17	288	k	402	C4	439	411	480	390	398	396	338	261	216	159	149	308	306	542	492	1.186	1.236
18	288	k	402	B4	882	661	603	488	452	402	622	224	139	107	76	45	53	127	221	212	623
31	0	V	401	E4	339	595	76	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	217	1.371
32	0	V	401	E5	790	136	60	40	332	152	102	644	<40	40	40	40	40	40	258	147	114
33	0	V	401	D4	224	287	2.606	1.899	1.701	1.130	421	420	151	40	40	40	40	40	141	162	7.501
34	0	V	401	D5	258	<40	<40	<40	<40	<40	117	86	41	40	40	40	59	189	83	<40	8.714
35	219	V	401	C4	7.886	11.245	7.011	4.321	2.426	562	258	181	130	65	<40	<40	<40	<40	<40	160	<40
36	219	V	401	C5	3.307	9.590	6.436	5.115	3.312	1.612	855	848	958	120	10	<40	<40	60	189	170	7.330
37	219	V	401	B4	479	1.176	3.141	3.047	365	51	47	53	<40	<40	<40	<40	<40	46	42	218	1.476
38	219	V	401	B5	438	480	976	2.733	3.155	1.080	788	1.490	463	107	50	<40	<40	<40	174	263	59
39	288	V	401	E6	347	359	360	346	280	170	124	57	248	61	<40	<40	<40	<40	<40	<40	1.064
40	288	V	401	E7	145	181	219	118	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	54	328	280	235
41	288	V	401	D6	604	53	703	766	2.086	2.750	512	487	240	<40	52	<40	<40	<40	<40	<40	425
42	288	V	401	D7	729	1.276	1.498	4.970	2.249	604	874	797	389	372	56	<40	<40	<40	133	309	2.131
93	0	B	400	E11	6.515	6.266	8.876	4.978	5.073	3.006	3.026	1.239	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	169
91	0	B	401	D9	22.736	4.858	4.952	8.037	3.712	1.498	65	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
92	0	B	401	C9	34.338	10.967	7.770	7.778	1.883	231	636	299									
94	0	B	400	D11	9.525	3.387	2.832	2.435	2.581	1.535	1.193	46	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
95	0	B	400	C11	19.763	3.797	2.998	1.951	905	312	710	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
98	219	B	400	B11	3.671	2.465	2.335	2.298	1.128	1.291	2.984	1.675	1.094	1.165	339	115	320	200	136	<40	<40
96	219	B	401	E10	9.149	6.712	4.599	1.268	1.231	1.024	842	125	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
97	219	B	401	C10	8.179	7.058	4.823	2.549	2.803	1.135	2.277	1.186	474	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	61
99	219	B	400	B12	131	1.774	2.254	6.634	2.506	2.622	1.594	66	1.263	63	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
100	219	B	400	C12	3.125	1.316	1.636	1.201													
103	288	B	400	D12	1.084	6.779	3.695	2.417	3.440	5.333	3.616	3.119	1.355	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
101	288	B	401	D10	1.030	1.695	3.313	3.903	3.377	2.437	1.674	1.060	1.725	1.073	<40	<40	<40	<40	<40	76	310
102	288	B	401	B9	12.219	13.451	8.260	3.982	4.177	4.829	4.698	3.641	2.588	696	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
104	288	B	400	E12	1.812	4.515	6.342	5.609	1.240	4.967	3.323	2.234	375	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
105	288	B	400	E13	6.950	943	6.987	4.402	5.338	1.831	1.991	540	<40	<40	152	<40	<40	<40	<40	<40	<40
-	0	N	400	C5	6.823	6.532	3.185	4.059	4.751	2.845	1.411	1.096	73	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
-	0	N	401	B6	5.708	7.080	3.577	1.210	411	607	318	143	77	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
-	0	N	402	C1	1.069	1.314	866	479	441	288	182	154	122	232	190	284	444	608	581	2.042	1.472
-	0	N	402	C5	638	642	804	682	703	686	502	313	196	287	272	419	286	330	689	608	101