

# Salze im historischen Natursteinmauerwerk

## IFS - Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002



INSTITUT FÜR  
STEINKONSERVIERUNG

IFS





Von den Autoren/innen und dem IFS autorisierte e-Publikation

Mainz, 29.05.2012

Institut für Steinkonservierung e. V.

[www.ifs-mainz.de](http://www.ifs-mainz.de)  
[info@ifs-mainz.de](mailto:info@ifs-mainz.de)



## **Salze im historischen Natursteinmauerwerk**

### **Aktuelles zu Herkunft, Schadenswirkung und Restaurierungsmaßnahmen**

IFS-Tagung 2002

Bericht Nr. 14 - 2002

Michael Steiger, Andreas Behlen und Utz Wiese

## Immissionsbelastung durch salzbildende Stoffe und Wirkung auf mineralische Baustoffe

### Einleitung

Bei der Verwitterung poröser Baustoffe wie Werksteine, Ziegel, Terrakotta, Beton, Putz und Mörtel wird üblicherweise zwischen chemischen und physikalischen Verwitterungsmechanismen unterschieden. Unter chemischer Verwitterung versteht man die Auflösung oder Umwandlung der mineralischen Bestandteile eines Baustoffes durch chemische Reaktionen. Die physikalische Verwitterung schließt alle Prozesse ein, durch die eine mechanische Beanspruchung entweder des Gefüges, also im mikroskopischen Bereich, oder aber ganzer Konstruktionen verursacht wird. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer und physikalischer Verwitterungsprozesse, die zu erheblichen Schäden an porösen Baustoffen führen können. Ebenso vielfältig sind die an Baustoffen zu beobachtenden Verwitterungsformen (FITZNER *et al.* 1995). Allerdings ist es fast nie möglich, eine bestimmte Verwitterungsform einem bestimmten Schadensmechanismus zuzuordnen. Beispielsweise kann das Absanden von Natursteinen sowohl durch eine chemische Reaktion wie durch Frostsprengung oder auch einer Vielzahl anderer Prozesse verursacht sein. Umgekehrt kann sich ein einzelner Schadensprozess bei unterschiedlichen Materialien in gänzlich verschiedenen Schadensbildern äußern. Es ist deshalb in der Regel nicht möglich, die Schadensursachen allein auf Grundlage einer visueller Bewertung des Schadensbildes zu identifizieren. Darüber hinaus ist bei der Untersuchung von Schadensursachen und aktuellem Schadenszustand eines Bauwerks immer zu unterscheiden zwischen den im Lauf der Jahrhunderte durch das Zusammenspiel verschiedener Verwitterungsprozesse bereits eingetretenen Schäden und den heute tatsächlich ablaufenden Schadensprozessen. Um die Bedeutung einzelner Schadenprozesse und ihrer aktuellen Raten abzuschätzen, ist deshalb ein detailliertes Verständnis der grundlegenden Mechanismen unverzichtbar.

In diesem Beitrag soll die Rolle von Luftschadstoffen bei der Verwitterung mineralischer Baustoffe genauer betrachtet werden. Spätestens seit der zunehmenden Verwendung des Brennstoffs Kohle an Stelle von Holz wurde auch über mögliche schädliche Auswirkungen auf die Umwelt diskutiert (vgl. BRIMBLECOMBE 1987, BRIMBLECOMBE und RODHE 1988). Bereits im 13. Jahrhundert wurde Kohle bei bestimmten industriellen Prozessen als Brennstoff verwendet und Anfang des 17. Jahrhunderts begann man mit der breiten Verwendung von Kohle zur Beheizung von Wohnhäusern. Seit dieser Zeit war man sich über die schädliche Wirkung der

Verbrennungsprodukte bewusst. Beispielsweise schrieb John Evelyn bereits 1661 über die Stadt London und ihre Luftverschmutzung (BRIMBLECOMBE und RODHE 1988, GREENWOOD und EARNSHAW 1990):

“...Dieser verderbliche Rauch ist es, der ihre Glorie beschmutzt, einen Schleier wie ein Tuch über all das Gute legt, der alle bewegliche Habe verdirbt, der das Blech, die Vergoldungen und die Möbel ermatten lässt und sogar Eisenstangen und den härtesten Stein mit diesen stechenden, scharfen Dämpfen zernagt, die aus dem Schwefel kommen...”

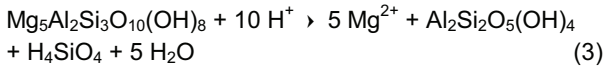
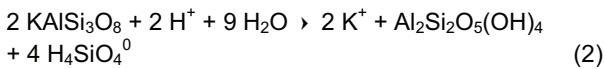
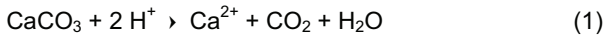
Bereits im 17. Jahrhundert wurde also die Luftverschmutzung als Verursacher der Gesteinsverwitterung beschrieben. Dennoch wurde bis kürzlich die Wirkung von Luftschadstoffen durchaus kontrovers diskutiert (vgl. RIEDERER 1973, LUCKAT 1973, KÜNZEL 1987). Heute allerdings gilt als gesichert, dass Luftschadstoffe einen der wichtigsten Verwitterungsfaktoren darstellen und zu einer erheblichen Beschleunigung natürlicher Verwitterungsprozesse geführt haben. Zusammenfassende Darstellungen der Wirkung verschiedener Luftschadstoffe bei der Gesteinsverwitterung finden sich bei FASSINA (1988), BUTLIN (1991) und STEIGER (2002). Im Einzelfall sind die zugrundeliegenden Schadensmechanismen komplex, so dass es schwierig ist, Verwitterungsraten im Vergleich zu anderen Schadensprozessen abzuschätzen. Im Sinne der obigen Klassifizierung von Schadensmechanismen wirken Luftschadstoffe auf zweierlei Weise. Zunächst werden durch Schadstoffe chemische Verwitterungsprozesse ausgelöst, die zu einer direkten Schädigung mineralischer Baustoffe führen. Sekundäre Schadensprozesse, die als physikalische Verwitterungsprozesse anzusehen sind, resultieren aus der Anreicherung von Luftschadstoffen und ihren Reaktionsprodukten in porösen Materialien.

Seit einigen Jahren sinken die Konzentrationen einiger verwitterungsrelevanter Luftschadstoffe kontinuierlich, während andere Luftinhaltsstoffe in unveränderter Konzentration vorliegen, so dass Natursteinbauwerke heute einem anderen Schadstoffspektrum ausgesetzt sind als noch vor zwanzig Jahren. Vor diesem Hintergrund stellt sich insbesondere die Frage, mit welchen aktuellen Verwitterungsraten heute und in Zukunft zu rechnen ist.

### Chemische Verwitterung und Salzanreicherung

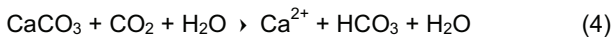
Die chemische Verwitterung von Baustoffen basiert auf dem Angriff der mineralischen Komponenten durch Wasser und darin gelöster Säuren. Der Angriff von sau-

ren Wässern führt letztlich zur Auflösung von Mineralen und zur Bildung von Verwitterungsprodukten. Einige verbreitete, für die Gesteinsverwitterung relevante Reaktionen sind im Folgenden beispielhaft aufgeführt:



Generell führt der Angriff von Säure (H<sup>+</sup>-Ionen) zu einer Mobilisierung von Metallkationen aus den Mineralbestandteilen des Baustoffs. Die wichtigsten Kationen, die bei der Verwitterung der in Naturwerksteinen häufig anzutreffenden Minerale freigesetzt werden, sind in Tab. 1 zusammengefasst. Insbesondere die Carbonatminerale Calcit (CaCO<sub>3</sub>) und Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) werden durch Säuren gemäß Reaktion (1) leicht angegriffen und führen zur Freisetzung von Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup>. Aber auch die Silicate unterliegen der chemischen Verwitterung (DREVER 1994, STUMM und WOLLAST 1990, LASAGA *et al.* 1994), wie in den Reaktionen (2) und (3) am Beispiel eines Kaliumfeldspats (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) und des Tonminerals Chlorit (Mg<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>) dargestellt ist. Bei der Verwitterung der Silicate werden ebenfalls Kationen freigesetzt (vgl. Tab. 1), daneben treten allerdings auch Mineralneubildungen auf, z. B. die Bildung von Kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) wie in den Reaktionen (2) und (3). Obwohl die Verwitterungsraten der Silicate deutlich kleiner sind als die der Carbonatminerale, konnten MAUSFELD und GRASSEGGGER (1994) durch petrographische und chemische Analysen die Verwitterung von Feldspäten und Tonmineralen an historischen Bauwerken belegen. Die Mobilisierung von Metallkationen konnte durch Analyse von ablaufendem Regenwasser sowohl für Granit als auch für verschiedene Sandsteine nachgewiesen werden (HANEUF *et al.* 1993, STEIGER und DANNECKER 1994).

Kohlendioxid ist als wichtigste Quelle für den Säuregehalt natürlicher, anthropogen nicht beeinflusster Wässer zu betrachten. In geologischen Zeiträumen ist CO<sub>2</sub> die für die Gesteinsverwitterung bedeutendste Säure. Die Löslichkeit der Carbonatminerale in Gegenwart von CO<sub>2</sub> basiert auf folgendem Gleichgewicht:



Mineral	Zusammensetzung (idealisiert)	freigesetzte Kationen
Carbonatminerale:		
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Feldspäte:		
Plagioklas	Na <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> Al <sub>2-x</sub> Si <sub>2+x</sub> O <sub>8</sub>	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Mikroclin (K-Feldspat)	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	K <sup>+</sup>
Tonminerale:		
Biotit	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Chlorit	Mg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Mg <sup>2+</sup>

Die Löslichkeit von Calcit in Regenwasser auf Grund dieser Reaktion ist ca. vier mal höher als in reinem Wasser. Auch bei Abwesenheit sonstiger Säuren findet also durch Beregnung eine kontinuierliche Mobilisierung statt, die man als Karst-Effekt bezeichnet. Dies führt an historischen Kalksteinbauwerken in den beregneten, typischerweise weißgewaschenen Bereichen zu merklichen Rückwitterungen, die sich beispielsweise an Skulpturen aus Kalkstein als deutlicher Konturenverlust feststellen lassen. Im Vergleich zu den Carbonatmineralen ist die Löslichkeit der Silicate in natürlichen, mit atmosphärischem CO<sub>2</sub> in Gleichgewicht befindlichen Wässern deutlich geringer, so dass vergleichbare Mobilisierungs- und Rückwitterungseffekte wie bei Kalksteinen nicht beobachtet werden. Allerdings weist DREVER (1994) darauf hin, dass auch vergleichsweise geringe Lösungsraten dann zu einer merklichen Schädigung auch silicatischer Gesteine führen, wenn der lösende Angriffe im Bereich der Kornkontakte erfolgt.

Der natürliche Säuregehalt des Regenwassers aufgrund des atmosphärischen Kohlendioxids wird jedoch durch anthropogene Beiträge zur sauren Deposition weit übertroffen. Unter saurer Deposition wird hier sowohl der Säureeintrag auf Materialien durch Niederschläge, die nasse Deposition, als auch der direkte Eintrag von gasförmigen oder partikelförmigen Schadstoffen auf Materialoberflächen (trockene Deposition) verstanden. Die Chemie der sauren Deposition ist eng mit der atmosphärischen Chemie von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und den Stickstoffoxiden (NO, NO<sub>2</sub>) verknüpft (SCHWARTZ 1989). Dies hat zur Folge, dass sowohl die nasse als auch die trockene Deposition ganz überwiegend zur Bildung und Anreicherung von Sulfat und Nitrat in Natursteinen führen, so dass diese beiden Anionen die bei weitem bedeutendsten Gegenionen für die bei der chemischen Verwitterung freigesetzten Kationen darstellen. Die auf diese Weise gebildeten Alkali- und Erdalkalinitrate sind ausnahmslos sehr gut wasserlösliche Salze. Auch die Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium sind so gut wasserlöslich, dass davon auszugehen ist, dass diese Salze in porösen Baustoffen weitgehend mobil sind und in Abhängigkeit von Beregnungs-/Trocknungszyklen sowie bei Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit ständigen Phasenumwandlungsprozessen unterliegen. Dies führt zu sekundären Schadensprozessen durch Deposition von Luftschadstoffen. Der Schadensmechanismus der Verwitterung durch lösliche Salze wird an anderer Stelle in diesem Band ausführlich besprochen. Es soll an dieser Stelle lediglich darauf hingewiesen werden, dass diese Folgeprozesse natürlich nicht durch aktuelle Schadgaskonzentrationen beeinflusst werden. Sie stellen vielmehr das Ergebnis der langjährigen Einwirkung und Anreicherung von Schadstoffen dar. Keine noch so wirksame Maßnahme zur Verbesserung der Luftqualität vermag diesen Schadensprozess zu verlangsamen.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen leichtlöslichen Salzen sind Calciumsulfate ausgesprochen schwerlöslich. Sie sind deshalb in Baustoffen nur wenig

mobil und tendieren zu starker Anreicherung. Unter Bauwerksbedingungen ist in der Regel Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) das stabilste Calciumsulfat. Gipskrusten sind auf Natursteinen historischer Bauwerke sehr weit verbreitet. Bereits früh wurde die Bildung von Gipskrusten auf Kalksteinen als das primäre Verwitterungsprodukt bei der Kalksteinverwitterung durch  $\text{SO}_2$ -Deposition beschrieben (KIESLINGER 1932, SCHAFFER 1932). Bei Kalksteinbauwerken zeigt sich der kombinierte Einfluss von nasser und trockener Deposition häufig sehr anschaulich. Während in regengeschützten Bauwerkspartien typischerweise starke Gipsanreicherungen in Form schwarzer Krusten zu beobachten sind, überwiegen bei stark regenexponierten Partien häufig sogenannte weißgewaschene Bereiche (CAMUFFO *et al.* 1982). Hier überwiegt trotz der schlechten Löslichkeit von Gips der reinigende Effekt von oberflächlich ablaufendem Regenwasser, das zu einer Verhinderung der Gipsanreicherung an der Gesteinsoberfläche führt.

Weniger palusibel erscheint zunächst die Bildung von Gipskrusten auf Sandsteinen. Aber auch auf nahezu carbonatfreien Sandsteinen und auf Granit werden häufig Gipskrusten beobachtet (WHALLEY *et al.* 1992, NEUMANN *et al.* 1993, SMITH *et al.* 1994). Bei diesen Gesteinen muss die Gipskrustenbildung also nach einem anderen Mechanismus ablaufen, da sowohl Sulfat als auch Calcium aus externen Quellen stammen. Die Gipsbildung erfolgt in diesem Fall also nicht als Produkt der chemischen Verwitterung des Natursteins. Als Calciumquelle kommen neben den Fugenmörteln, wo Gips durch  $\text{SO}_2$ -Deposition gebildet und in das angrenzende Gestein eingetragen wird, auch die Atmosphäre in Betracht, wie in Expositionsversuchen nachgewiesen werden konnte (STEIGER *et al.* 1993). Die Bildung von Gipskrusten in Sandsteinen als Folge einer vollständigen Auffüllung des Porenraumes mit Gips führt letztlich zur völligen Gefügezerstörung (NEUMANN *et al.* 1993, 1994, 1997). Auch in diesem Fall beruht also der Schadensmechanismus nicht auf der unmittelbaren chemischen Verwitterung des Gesteins, sondern auf Folgeprozessen durch die Anreicherung von Luftschadstoffen.

### Immissionsbelastung und saure Deposition

Aufgrund umfassender Emissionsminderungsmaßnahmen ist seit geraumer Zeit eine deutliche Verringerung der Immissionskonzentrationen einiger Schadstoffe zu beobachten. Insbesondere die Schwefeldioxid- und die Schwebstaubkonzentrationen sind stark rückläufig. Dies lässt sich leicht auf Grundlage der von den jeweils zuständigen Landesbehörden sowie dem Umweltbundesamt routinemäßig bestimmten Immissionskonzentrationen veranschaulichen (vgl. UBA 2002). Besonders dramatisch haben die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen in den neuen Bundesländern abgenommen. Während bis Anfang der 90er Jahre in großen Bereichen von Thüringen, Sachsen und Sachsen-Anhalt noch extrem hohe  $\text{SO}_2$ -Konzentra-

tionen mit Jahresmittelwerten deutlich über  $150 \mu\text{g m}^{-3}$  vorlagen, sind seit der zweiten Hälfte der 90er Jahre die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen auf das Niveau der alten Bundesländer gefallen (Jahresmittelwerte bundesweit  $< 25 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Gänzlich unterschiedlich haben sich die Konzentrationen der Stickstoffoxide entwickelt. Zwar sind auch diese Konzentrationen rückläufig, die Abnahme ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt als für  $\text{SO}_2$ . Auffällig ist insbesondere, dass die Unterschiede zwischen den alten und den neuen Bundesländern wesentlich geringer ausfallen, so dass bundesweit ein gleichermaßen leicht abnehmender Trend zu beobachten ist (vgl. UBA 2002). Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1 Daten aus dem Hamburger Luftmessnetz für eine Station im Stadtzentrum von Hamburg zusammengestellt (HALM 2002). Deutlich zu erkennen ist, dass auch in Hamburg seit 1985 die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen immer noch stark abnehmen. Dieser abnehmende Trend ist bei den Stickoxiden deutlich geringer ausgeprägt, so dass inzwischen die Stickoxidkonzentrationen diejenigen des Schwefeldioxids weit übertreffen.

Eine Abschätzung des Einflusses dieser veränderten Immissionssituation auf die Raten chemischer Verwitterungsprozesse erfordert die Kenntnis von Depositionsraten sowohl für die nasse als auch für die trockene Deposition. Eine Zusammenfassung der relevanten luftchemischen und für den Säureeintrag in die Baustoffe historischer Gebäude relevanten Prozesse findet sich in STEIGER (2002).

Die gesamte Säuremenge, die durch nasse Deposition, also in Form von Niederschlägen, auf eine Baustoffoberfläche eingetragen wird, ergibt sich als Produkt aus der  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration und dem Volumen des Niederschlagswassers, das auf der Baustoffoberfläche abgeschieden wird. Niederschläge, die auf Mauerwerksflächen treffen, werden als Schlagregen bezeichnet. Es gibt nur wenige Messungen der Schlagregenintensität an Gebäuden. Die verfügbaren Daten belegen aber, dass der Schlagregeneintrag in recht komplexer Weise

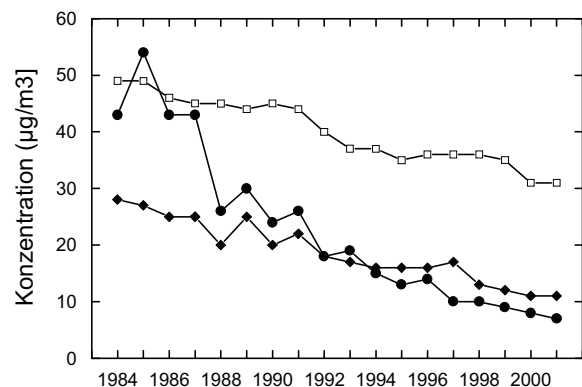


Abb. 1: Jahresmittelwerte von  $\text{SO}_2$  (●)  $\text{NO}$  (◆) und  $\text{NO}_2$  (□) an einer Station im Zentrum von Hamburg seit 1984 (Daten aus dem Hamburger Luftmessnetz, HALM 2002)

nicht nur von Windrichtung und Windgeschwindigkeit sondern auch von den Umströmungsverhältnissen eines Bauwerks und somit von seiner Geometrie abhängig ist (vgl. KÜNZEL und SCHWARZ 1968, HELBIG 1972).

Einfache rechnerische Abschätzungen der Schlagregenintensität sind kaum möglich, so dass man in der Regel darauf angewiesen ist, die nasse Deposition von Säure experimentell zu bestimmen. Als nützliche experimentelle Methode hat sich die Untersuchung von oberflächlich ablaufendem Regenwasser erwiesen (z.B. REDDY 1988). Solche Experimente sind geeignet, den Einfluss von Karst-Verwitterung, saurem Regen und der trockenen Deposition saurer Schadgase getrennt zu erfassen. Bei Feldexperimenten in Ballungsräumen mit signifikanter Luftschadstoffbelastung wurde festgestellt, dass der Einfluss des sauren Regens gegenüber der trockenen Deposition von  $\text{SO}_2$  nur von untergeordneter Bedeutung ist (ROEKENS und VAN GRIEKEN 1989, LIVINGSTONE 1992, STEIGER *et al.* 1993). In ländlichen Reinluftgebieten, wo lokale Schadstoffemissionen ohne Bedeutung sind, kann der Beitrag der nassen Deposition allerdings nicht vernachlässigt werden (BEHLEN *et al.* 1997).

Aufgrund der rückläufigen Konzentrationen der sauren Vorläuferverbindungen unterliegt auch der Säuregehalt des Regens einem abnehmenden Trend. Beispielhaft sind in Abb. 2 die pH-Werte des Niederschlages an zwei Stationen in ländlichen Regionen aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes dargestellt. Die Zunahme des pH-Wertes von ca. 4.3 Anfang der 80er Jahre auf ca. 5 Ende der 90er Jahre entspricht einer ca. dreifachen Verringerung des Säuregehaltes im Regen. Unter der realistischen Annahme, dass sich im Mittel die gesamte Schlagregenmenge, der ein Bauwerk ausgesetzt ist, im Verlaufe auch langer Zeiträume nicht signifikant verändert, kann also gefolgert werden, dass sich die nasse Deposition von Säure in dem Maße verringert, wie sich der Säuregehalt im Niederschlagswasser verringert. Aus den Messdaten des Umweltbundesamtes geht weiterhin hervor, dass die Reduktion des Säuregehaltes hauptsächlich mit einer Verringerung der Sulfatkonzentration

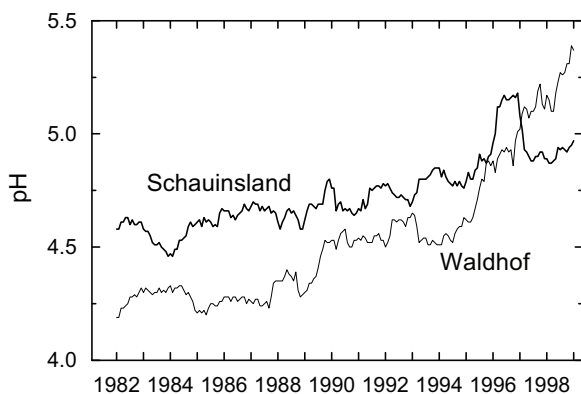


Abb. 2: pH-Werte des Niederschlages an zwei Stationen in ländlichen Regionen aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes (gleitende Jahresmittelwerte); Daten vom Umweltbundesamt.

im Regenwasser einhergeht. Dies ist in Übereinstimmung mit dem bereits bei den Immissionskonzentrationen der sauren Vorläuferverbindungen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) beobachteten Trend, und hat zur Folge, dass auch im Regenwasser inzwischen die Nitratkonzentration die Sulfatkonzentration deutlich übertrifft.

Unter der trockenen Deposition von Säuren bzw. säurebildenden Verbindungen versteht man ihre irreversible Abscheidung auf Natursteinoberflächen. Depositionsraten hängen deshalb sowohl von der Konzentration der atmosphärischen Schadgase als auch von ihrer Reaktivität gegenüber verschiedenen Natursteinen ab. Eine nützliche Größe für die Beschreibung der Reaktivität von Natursteinen gegenüber sauren Gasen ist die Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$ . Sie ist definiert als das Verhältnis des Flusses  $F$  des Schadgases, d.h. der Schadstoffdeposition pro Flächeneinheit und Zeit, und der Umgebungskonzentration  $c$  des Schadgases in der Atmosphäre:

$$v_d = \frac{F}{c} \quad (5)$$

Aus Gleichung (5) folgt unmittelbar, dass der Fluss eines Schadstoffes  $F$  auf eine bestimmte Oberfläche als Produkt der Konzentration  $c$  des Schadstoffes und der Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  gegeben ist. Bei bekannter Depositionsgeschwindigkeit kann also der Eintrag eines Schadstoffes auf einen Baustoff für eine gegebene Schadstoffkonzentration berechnet werden. Allerdings ist die Depositionsgeschwindigkeit eine Größe, die durch viele unterschiedliche Parameter beeinflusst wird. Zunächst müssen Schadgase aus der freien Atmosphäre an ein Mauerwerk transportiert werden und durch die unmittelbar an die Materialoberfläche grenzende laminaire Grenzschicht diffundieren. Sodann muss ein Stoffübergang entweder direkt an die festen Bestandteile des Baustoffes oder, was im Falle poröser Materialien wahrscheinlicher ist, in einen die Porenwände auskleidenden Feuchtfilm erfolgen. Anschließend finden chemische Reaktionen sowohl im Feuchtfilm als auch mit den mineralischen Bestandteilen des Baustoffes statt.

Im Falle der Deposition von  $\text{SO}_2$  auf Gesteinsoberflächen wird davon ausgegangen (LIPPERT 1989), dass sich  $\text{SO}_2$  zunächst in einem Wasserfilm auf den Mineraloberflächen auflöst und nach den beiden folgenden Reaktionen zunächst ein  $\text{H}^+$ -Ion freisetzt:



Es ist bekannt, dass S(IV) auf Gesteinsoberflächen leicht zu Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oxidiert wird. Als Oxidationsmittel kommen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen in Frage. Entscheidend ist, dass das bei der Oxidation zunächst gebildete  $\text{HSO}_4^-$ -Ion ein weiteres  $\text{H}^+$ -Ion freisetzt, so dass also insgesamt pro deponiertem  $\text{SO}_2$ -Molekül zwei  $\text{H}^+$ -Ionen gebildet werden. Somit führt der Eintrag von  $\text{SO}_2$  in den Feuchtfilm zu einer Absenkung des pH-Wertes und damit gemäß den Gleichgewichten (6) und (7) zu einer Verringerung der  $\text{SO}_2$ -Löslichkeit. Befindet sich also der Feuchtfilm auf einer inerten



Oberfläche, dann kommt die weitere SO<sub>2</sub>-Aufnahme zum Erliegen, wenn sich die Gleichgewichte (6) und (7) eingestellt haben. Findet hingegen ein Säureangriff auf die Gesteinskomponenten gemäß der Reaktionen (1) – (3) statt, dann kann das Absinken des pH-Wertes abgepuffert werden und eine weitere SO<sub>2</sub>-Aufnahme ist möglich. Es ist offensichtlich, dass die Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteine von der Reaktivität der mineralischen Bestandteile des Gesteins abhängt. In Übereinstimmung mit dem vorgestellten Mechanismus werden die höchsten Depositionsgeschwindigkeiten von SO<sub>2</sub> für die reaktivsten Materialien Zement und Kalkstein gefunden (LIPFERT 1989).

Prinzipiell ähnliche Einflüsse müssen auch bei der Deposition anderer säurebildender Gase berücksichtigt werden, obwohl natürlich im Einzelfall andere Reaktionen in flüssiger Phase und andere Reaktivitäten der Gesteinsminerale zu berücksichtigen sind.

### Messung der trockenen Deposition auf Naturwerksteine

Zwar existieren in der Literatur recht viele Untersuchungen zur Deposition von SO<sub>2</sub> auf Gesteine, die Zahl der Arbeiten, die hinsichtlich Durchführung und Dokumentation der Messungen eine Berechnung von Depositionsgeschwindigkeiten erlaubt, ist allerdings recht gering (vgl. LIPFERT 1989). Zudem streuen die in der Literatur beschriebenen SO<sub>2</sub>-Depositionsgeschwindigkeiten stark, da neben der Reaktivität der jeweils untersuchten Materialien weitere Einflussgrößen eine wichtige Rolle spielen, die bei experimentellen Untersuchungen oft nicht ausreichend Beachtung finden oder unzureichend dokumentiert sind. Hierzu gehören die relative Luftfeuchtigkeit und die aerodynamischen Bedingungen (vgl. LIPFERT 1989, SPIKER *et al.* 1995). Sehr wenige Untersuchungen liegen für andere Schadgase, insbesondere die Stickstoffoxide vor, die zukünftig auf Grund ihrer im Vergleich zu SO<sub>2</sub> höheren Immissionskonzentrationen immer bedeutender werden.

Will man aber den Einfluss der sich in den beiden letzten Jahrzehnten stark ändernden Immissionssituation auf die Verwitterung von Naturwerksteinen abschätzen, so ist die Kenntnis von Depositionsgeschwindigkeiten unabdingbar. Ein Schwerpunkt unserer Forschungsarbeiten war es deshalb, geeignete Methoden zu entwickeln und einzusetzen, um Depositionsgeschwindigkeiten von SO<sub>2</sub> und wichtigen Stickstoffverbindungen auf Naturwerksteine zu bestimmen. Die dabei verwendeten Methoden und einige wichtige Ergebnisse seien im Folgenden kurz dargestellt.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, um die Deposition auf Materialoberflächen zu bestimmen. Einerseits können Materialproben in einer simulierten oder natürlichen Atmosphäre für eine bestimmte Zeit exponiert werden, um anschließend die Anreicherung der Reaktionsprodukte, also Sulfat und Nitrat, in dem Material zu messen.

Wird gleichzeitig im Expositionszeitraum auch die Konzentration der Schadgase bestimmt, so können auch Depositionsgeschwindigkeiten berechnet werden. Ein grundsätzlich anderer Ansatz wird bei bilanzierenden Gasmessungen verfolgt. Diese Methode geht auf HILL (1967) zurück. Es wird die Konzentrationsabnahme eines Schadgases beim Durchströmen einer Reaktionskammer, die das zu untersuchende Material enthält, zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit verwendet. Beide Methoden wurden von uns in den vergangenen Jahren verwendet, um eine bessere Datenbasis für die Abschätzung von Depositionsraten aus Immissionskonzentrationen zu schaffen, mit deren Hilfe es möglich sein würde, auch Prognosen über das Verhalten von Natursteinen bei veränderten Immissionssituationen abzuschätzen. Einige Ergebnisse seien im Folgenden beispielhaft dargestellt.

Umfangreiche Untersuchungen zum Depositionsverhalten der wichtigsten in verschmutzter Atmosphäre anzu-treffenden Stickstoffverbindungen NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO und PAN (Peroxyacetylnitrat) auf einem carboan-tisch gebundenen Sandstein wurden von BEHLEN *et al.* (1996) ausführlich vorgestellt. Erwartungsgemäß wurden für die extrem reaktive Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) die weit-aus höchsten Depositionsgeschwindigkeiten gefunden ( $v_d = 1.8$  cm/sec). Bereits deutlich geringere Depositionsgeschwindigkeiten wurden für HONO und NO<sub>2</sub> mit 0.12 cm/sec bzw. 0.02 cm/sec gefunden. Vernachlässigbar kleine Werte für  $v_d$  wurden für NO und PAN ermittelt. Berücksichtigt man weiterhin die typischen Im-missionskonzentrationen dieser Verbindungen (vgl. WITTENBURG *et al.* 1998), dann zeigt sich, dass trotz der vergleichsweise geringen Konzentrationen von HNO<sub>3</sub> diese Stickstoffkomponente doch den wichtigsten Bei-trag zur gesamten sauren Deposition von Stickstoffver-bindungen und damit zur Anreicherung von Nitrat er-bringt. Auf Grund der erheblich größeren Konzentrationen gibt es auch einen signifikanten Beitrag von NO<sub>2</sub>, insbesondere während der Wintermonate, wenn die HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen auf Grund der geringeren photo-chemischen Aktivität der Atmosphäre gering sind. Der Beitrag anderer Stickstoffverbindungen kann vernach-lässigt werden.

Expositionsuntersuchungen zur Depositionsmessung wurden in großem Umfang unter Verwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Natursteinvarietäten durch-geführt. Die Mehrzahl der Untersuchungen erfolgte aber mit drei Gesteinsvarietäten, die als repräsentativ hin-sichtlich der Reaktivität von Natursteinen gegenüber sauren Gasen angesehen werden können. Es handelt sich um Obernkirchener Sandstein, Sander Sandstein und Ihrlener Sandstein, deren petrographische Ei-genschaften in GRIMM (1990) zusammengefasst sind. Obernkirchener Sandstein ist ein überwiegend kieselig gebundener Wealdensandstein (Unterkreide) mit sehr hohem Quarzanteil. Beim Sander Sandstein handelt es sich um einen Schilfsandstein des mittleren Keupers mit toniger Bindung, der einen erheblich geringeren Quarz-gehalt bei deutlich höheren Gehalten an reaktiveren



Silicatmineralen (Feldspäte, Tonminerale) aufweist. Der Ihrlersteiner Sandstein ist ein glaukonitischer Sandstein (Oberkreide), dessen Komponenten, überwiegend Quarz, Glaukonit und andere Silicate, über einen hohen Gehalt an carbonatischem Bindemittel gebunden sind.

Von diesen Gesteinsvarietäten wurden jeweils Plättchen (5·5·50 mm<sup>3</sup>) unterschiedlich lange (ca. 1–4 Wochen) in sehr unterschiedlich mit Schadstoffen belasteten Atmosphären regengeschützt exponiert. Die Konzentrationen der wichtigsten Schadgase während der Exposition wurden kontinuierlich gemessen. Nach Ende der Exposition wurden die in den Gesteinsprüfkörpern angereicherten Schadstoffe nach wässriger Extraktion bestimmt. Erste Auswertungen dieser Untersuchungen wurden bereits von WITTENBURG *et al.* (1998) vorgestellt. Inzwischen konnte die Datenbasis noch erweitert werden und es bestätigten sich die bisherigen Befunde. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 zusammengefasst. Erwartungsgemäß ist die Depositionsgeschwindigkeit auf den carbonatischen Ihrlersteiner Sandstein am größten, während für den Oberkirchener Sandstein die geringsten Depositionsraten gemessen wurden. Diese Ergebnisse bestätigen die unterschiedlichen Reaktivitäten der mineralischen Bestandteile dieser Sandsteine. Auffällig ist aber, dass die Depositionsgeschwindigkeit von SO<sub>2</sub> eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Dieser Effekt ist bei den beiden carbonatfreien Gesteinen am deutlichsten ausgeprägt. Deutlich ist zu erkennen, dass mit steigender SO<sub>2</sub>-Konzentration die Depositionsgeschwindigkeiten auf Sander und Oberkirchener Sandstein stark abnehmen.

Vergleicht man die in Abb. 3 dargestellten Messwerte mit der oben diskutierten Entwicklung der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen der vergangenen ca. 20 Jahre, so ist klar, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit wichtige Konsequenzen besitzt. Die höchsten bei unseren Feldmessungen herrschenden SO<sub>2</sub>-Konzentrationen liegen bei ca. 200 µg/m<sup>3</sup>. Diese Konzentrationen wurden vor allem bei Messungen während der Heizperiode Anfang der 90er Jahre in den neuen Bundesländern angetroffen (vgl. WITTENBURG *et al.* 1998). Es ist davon auszugehen, dass ähnliche Schadstoffbelastungen auch in den alten Bundesländern in Ballungsräumen während der Wintermonate vorgelegen haben, bevor Luftreinhaltmaßnahmen in Kraftwerken und industriellen Anlagen sowie die Umstellung auf weniger emissionsintensive Hausfeuerungsanlagen umgesetzt waren. Unter solchen Bedingungen vermag der carbonatische Ihrlersteiner Sandstein deutlich mehr SO<sub>2</sub> aufzunehmen als die beiden anderen Sandsteine. Inzwischen sind die Jahresmittelwerte der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen sowohl in den alten wie in neuen Bundesländern auf unter 25 g/m<sup>3</sup> gesunken. Das sind Werte, die wohl auch schon früher in ländlichen und Reinluftgebieten vorgeherrscht haben. Unter solchen Bedingungen verhalten sich die drei so unterschiedlichen Gesteine sehr ähnlich.

Von besonderem Interesse ist nun die Interpretation dieser Befunde im Sinne des oben diskutierten Mecha-

nismus der SO<sub>2</sub>-Deposition auf Naturwerksteine. Aufgrund der höheren Reaktivität der Carbonatminerale ist es verständlich, dass die Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Sandstein größer ist als auf die beiden silicatischen Gesteine. Sind keine reaktiven Minerale vorhanden, dann können die bei der SO<sub>2</sub>-Deposition gebildeten H<sup>+</sup>-Ionen nicht ausreichend schnell mit den Gesteinsbestandteilen reagieren, so dass der oberflächliche Feuchtigkeitsfilm versauert, wodurch gemäß der Gleichgewichte (6) und (7) die weitere SO<sub>2</sub>-Aufnahme behindert wird. Schwieriger zu beschreiben ist zunächst die ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit und es wurden von uns weitere Untersuchungen durchgeführt.

Zunächst wurde das Verhalten eines idealen Absorbers für SO<sub>2</sub> im Feldversuch untersucht. Es wurden zusätzlich zu den Natursteinen auch Filterpapiere exponiert, die mit einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung getränkt wurde. Zur Feuchthaltung des Filters wurde weiterhin Glycerin zugesetzt. In Laborversuchen wurde zunächst nachgewiesen, dass es sich bei den getränkten Filtern um einen idealen Absorber für SO<sub>2</sub> handelt. Die mittlere bei diesen Messungen ermittelte Depositionsgeschwindigkeit und die Streuung dieser Daten (± 1s) ist ebenfalls in Abb. 3 dargestellt. Für einen idealen Absorber gilt, dass die SO<sub>2</sub>-Aufnahme nicht durch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst werden, sondern ausschließlich durch den Transport des Schadgases zur Materialoberfläche limitiert ist. Depositionsgeschwindigkeiten auf ideale Absorber sind deshalb ein Maß für die maximale Depositionsgeschwindigkeit unter gegebenen atmosphärischen Bedingungen. Die in Abb. 3 dargestellte recht hohe Streuung der mit dem idealen Absorber ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten ist ein Maß für die Variabilität des Transports reaktiver Gase aus der freien Atmosphäre zu einer exponierten Oberfläche. Die Effektivität dieses Transports hängt in erheblichem Maße von Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Turbulenz in der Atmosphäre ab, die zudem stark durch die lokale Bebauung beeinflusst werden. Die beobachtete hohe Streuung der maximalen Depositionsgeschwindigkeiten ist deshalb nicht überraschend.

Abb. 3 zeigt deutlich, dass sich die Depositionsgeschwindigkeiten der drei Gesteine mit sinkender SO<sub>2</sub>-Konzentration immer mehr dem Verhalten eines idealen Absorbers annähern. Mit einem sehr einfachen Modell gelingt es unter Berücksichtigung der Gleichgewichte (6) und (7) in Verbindung mit einfachen Annahmen zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation von S(IV) zu S(VI) sowie der Reaktion der H<sup>+</sup>-Ionen mit den jeweiligen Gesteinen, die experimentell ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten durch eine einfache Gleichung zu beschreiben (BEHLEN UND STEIGER 2002). In dieser Gleichung gehen neben der SO<sub>2</sub>-Konzentration nur zwei zusätzliche Parameter ein.

$$1/v_d = 1/v_{d,max} + (c/k_s)^{1/2} \quad (8)$$

In Gleichung (8) ist  $c$  die SO<sub>2</sub>-Konzentration,  $v_{d,max}$  beschreibt die alleine durch Transportprozesse limitierte maximale Depositionsgeschwindigkeit, während  $k_s$  eine Größe ist, die der Reaktivität der Gesteine bezüglich des

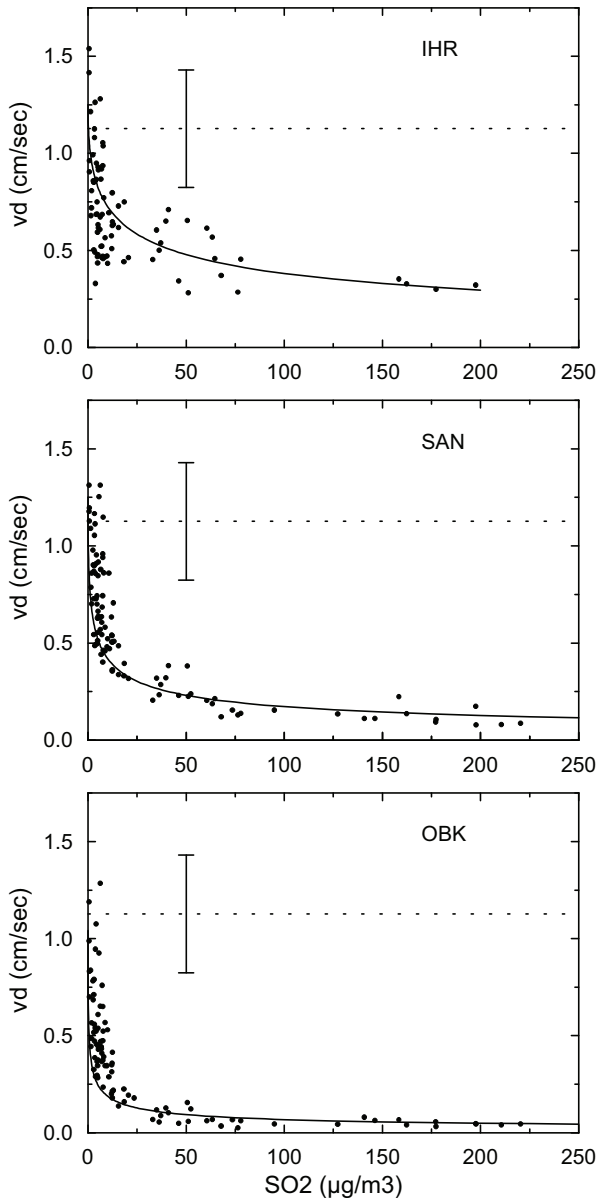


Abb. 3: Depositionsgeschwindigkeiten auf Ihrlersteiner (IHR), Sander (SAN) und Obernkirchener (OBK) Sandstein als Funktion der  $SO_2$ -Konzentration; (●): experimentelle Werte ermittelt in Feldexperimenten und unter Verwendung von Gleichung (8) angepasste Kurven (—)

Angriffs von  $H^+$ -Ionen direkt proportional ist. Verwendet man für  $v_{d,max}$  die mittleren experimentell mit Hilfe der idealen Absorber ermittelten maximalen Depositionsgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 3), dann können für die drei Gesteine Werte für  $k_s$  aus den experimentellen Daten durch Anpassung bestimmt werden. Die mit diesen Parametern berechneten Konzentrationsabhängigkeiten der Depositionsgeschwindigkeiten sind ebenfalls in Abb. 3 dargestellt. Es ist erstaunlich, wie gut dieses einfache Modell unter Verwendung nur eines gesteinspezifischen Parameters das Verhalten der drei Gesteine beschreibt.

Weitere Untersuchungen zur Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit des Depositionsverhaltens wurden

im Labor unter Verwendung der Kammermethode vorgenommen. Der prinzipielle Versuchsaufbau ist in Abb. 4 dargestellt. Bei den Messungen wurde die Konzentration von  $SO_2$  am Kammerausgang C(a) auf die gewünschte konstante Konzentration geregelt. Die Dosierung erfolgt durch Mischung eines zertifizierte Prüfgases mit gereinigter Druckluft. Aus der Differenz der Eingangs- und Ausgangskonzentrationen, der Durchflussrate und der exponierten Gesteinsoberfläche lässt sich die Depositionsgeschwindigkeit ermitteln. Neben der  $SO_2$ -Konzentration wurde bei den Messungen auch die relative Feuchtigkeit in der Kammer geregelt. Um Beeinträchtigungen der  $SO_2$ -Aufnahme durch Transportprozesse zu unterbinden, ist die Kammer mit einem Ventilator ausgestattet, durch den eine optimale Durchmischung in der Kammer erzwungen werden kann. Auch bei den Kammerexperimenten wurde die maximale Depositionsgeschwindigkeit mit Hilfe idealer Absorber bestimmt.

Durch die Ergebnisse der Depositionsmessungen mit der Kammermethode werden die Feldmessungen bestätigt. Es seien beispielhaft die Ergebnisse der Messungen mit Sander Schilfsandstein in Abb. 5 vorgestellt. Als Punkte sind die experimentell mit der Kammer bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten dargestellt. Es wurden Messungen im Luftfeuchtebereich zwischen 45% und 95% r.F. durchgeführt. In diesem Luftfeuchtebereich erwies sich die Depositionsgeschwindigkeit auf Sander Schilfsandstein als nicht signifikant von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Es sind deshalb alle experimentellen Werte in Abb. 5 zusammengefasst, wobei Mehrfachmessungen bei gleicher  $SO_2$ -Konzentration gemittelt wurden. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Anpassung von Gleichung (8) an die Messwerte. Wie schon bei den Feldmessungen gelingt auch bei den Messungen mit der Kammermethode die Beschreibung der Messwerte mit ausreichender Genauigkeit. Zum Vergleich ist als gestrichelte Kurve die Konzentrationsabhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit dargestellt, die sich aus den Expositionsexperimenten (vgl. Abb. 3) ergibt, wenn die in der Kammer höheren Transportraten berücksichtigt werden. Auch hier liegt eine unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler beider Methoden sehr gute Übereinstimmung vor. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit den beiden anderen Gesteinen erzielt. Eine mit der relativen Luftfeuchtigkeit zunehmende Depositionsgeschwindigkeit wurde lediglich für den Ihrlersteiner Sandstein beobachtet.

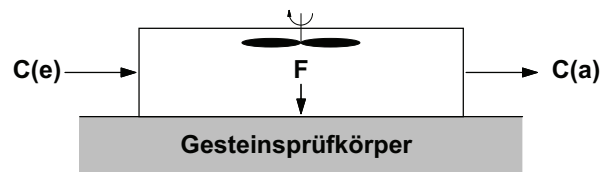


Abb. 4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung von Depositionsgeschwindigkeiten mit der Kammermethode



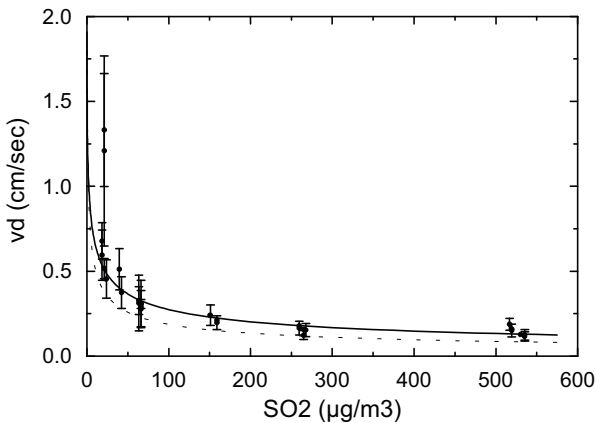


Abb. 5: Depositionsgeschwindigkeiten auf Sander Schilfsandstein als Funktion der  $\text{SO}_2$ -Konzentration; (●): experimentelle Werte ermittelt mit der Kammermethode; (—): daran angepasste Gleichung (8); (- - -): s. Text

Die Untersuchungen belegen, dass Abschätzungen zum Einfluss der aktuellen Immissionsbelastung auf den Säureeintrag durch trockene Deposition schwieriger zu leisten sind als im Falle der nassen Deposition. Die hier vorgestellten Untersuchungsmethoden erlauben jedoch eine relativ einfache Messung von Depositionsflüssen und eignen sich auch zur Untersuchung anderer Einflüsse auf Depositionsgeschwindigkeiten. Beispielsweise wurde die Kammermethode erfolgreich eingesetzt, um Depositionsgeschwindigkeiten *in situ* an einem historischen Mauerwerk zu bestimmen. Bei solchen Untersuchungen können auch systematisch Einflüsse durch Schutzstoffbehandlungen oder andere Veränderungen der Mauerwerksoberfläche erfasst werden.

### Schlussfolgerungen

Naturwerksteine und andere Baustoffe wurden und werden durch Luftschadstoffe, insbesondere durch saure Deposition in erheblicher Weise beeinträchtigt. Obwohl die zu Grunde liegenden Schadensmechanismen auf qualitativer Basis verstanden sind, ist es äußerst schwierig, Schädigungsraten in Abhängigkeit von der Luftbelastungssituation anzugeben. Vor dem Hintergrund ständig sinkender Konzentrationen des in der Vergangenheit als Hauptverursacher identifizierten Schwefeldioxids bei gleichzeitig nur langsam sinkenden Stickstoffoxidkonzentrationen wären entsprechende Abschätzungen dringend erforderlich, um Prognosen über die Auswirkungen einer veränderten Immissionssituation treffen zu können.

Das Hauptproblem liegt in der vielfältigen Wirkungsweise saurer Depositionen bei der Gesteinsverwitterung begründet. Primär wirken sowohl die nasse als auch die trockene Deposition säurebildender Verbindungen durch chemische Verwitterungsprozesse. Im Fall der nassen Deposition lassen sich die Auswirkungen von Luftrein-

haltmaßnahmen relativ leicht abschätzen. Der in Abb. 2 ersichtliche Rückgang des Säuregehaltes im Regenwasser lässt sich direkt proportional als eine ca. dreifache Reduktion des Säureeintrages mit nasser Deposition interpretieren, denn es kann davon ausgegangen werden, dass die auf eine Mauerwerksoberfläche auftreffende Regenmenge sich im Laufe der Standzeit eines Bauwerkes nicht verändert. Demgegenüber liegen die Verhältnisse bei der trockenen Deposition weitaus komplizierter. Aufgrund der oben diskutierten Konzentrationsabhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Depositionsgeschwindigkeit wirkt sich die Reduktion der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen nicht direkt proportional auf die deponierte Säuremenge aus. Mit sinkender Konzentration nehmen Natursteine das  $\text{SO}_2$  zunehmend effektiver auf, was dazu führt, dass Materialien, die sich in ihrer Reaktivität gegenüber  $\text{SO}_2$  eigentlich stark unterscheiden, gleichermaßen effektiv  $\text{SO}_2$  aufnehmen können und sich wie ideale Senken für  $\text{SO}_2$  verhalten. Trotz der beschriebenen Unsicherheiten ist aber darauf hinzuweisen, dass selbstverständlich die rückläufigen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen zu einer deutlichen Verbesserung der Belastungssituation geführt haben.

Durch gezielte Messungen von Depositionsgeschwindigkeiten der beschriebenen Art lässt sich die Datenbasis deutlich verbessern, mit deren Hilfe man nicht nur die aktuelle Schadstoffaufnahme von Bauwerken ermitteln kann, sondern die dazu verwendet werden kann, um sowohl die Deposition und Anreicherung im Verlauf früherer Jahrzehnte als auch die zukünftige Entwicklung abschätzen zu können. Auf Grundlage der hier vorgestellten Messmethoden ist es weiterhin möglich, auch die Auswirkungen von Konservierungsmaßnahmen auf die Schadstoffaufnahme quantitativ zu untersuchen. Insbesondere die Kammermethode als zerstörungsfreie Messmethode eignet sich ausgezeichnet, um die Schadgasdeposition auf Natursteinmauerwerk nicht nur im Labor sondern auch *in situ* zu bestimmen. Erste Versuche in diesem Sinne wurden bereits durchgeführt. So konnte beispielsweise eine deutliche Reduktion der  $\text{SO}_2$ -Depositionsgeschwindigkeiten auf hydrophob gefestigten Sandsteinoberflächen nachgewiesen werden.

Als sekundäre Wirkung von Luftschadstoffen erweist sich aber die aufgrund des langjährigen Eintrages atmosphärischer Schadstoffe in vielen Mauerwerken erfolgte starke Anreicherung von Reaktionsprodukten, insbesondere löslichen Salzen, als sehr problematisch. Die in den vergangenen Jahren beobachteten Veränderungen der Immissionsbelastung werden zwar zu einer deutlichen Verlangsamung der weiteren Sulfatanreicherung führen, es ist jedoch kaum eine Verringerung der Nitratdeposition zu erwarten. Somit wird im Laufe der Jahre der Anteil von Nitraten im Mauerwerken im Vergleich zu Sulfat langsam zunehmen. Aber selbst noch drastischere Luftreinhaltemaßnahmen, die auch die Nitrate einschließen, könnten nicht verhindern, dass die bereits im Porenraum vorhandenen Salze auch zukünftig einen aktiven Schadensprozess darstellen. In vielen Bauwerken haben die bereits vorliegenden Salzkonzentrationen auch außerhalb des Einflussbereiches von aufsteigender

Feuchtigkeit bedenklich hohe Konzentrationen erreicht. Sie stellen langfristig ein erhebliches Schädigungspotential dar.

## Literatur

BEHLEN A., WITTENBURG C., STEIGER M., DANNECKER W. (1996): Dry Deposition of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and PAN on Historic Building Stones. In: RIEDERER J. (Hrsg.): *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone - Proceedings*. Möller Druck und Verlag GmbH, 377-386.

BEHLEN A., STEIGER M. (2002): Deposition Velocity of Sulfur Dioxide to Natural Stone: The Influence of the Ambient SO<sub>2</sub> Concentration. (*Manuskript in Vorbereitung*)

BEHLEN *et al.* (1997): Quantification of the Salt Input by Wet and Dry Deposition on a Vertical masonry. In: MOROPOULOU A., ZEZZA F., KOLLIAS E., PAPACHRISTODOULOU I. (Hrsg.), *4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean - Proceedings*. Rhodes, Vol. 2, 237-246.

BRIMBLECOMBE P. (1987). *The Big Smoke. A History of Air Pollution in London Since Medieval Times*. Methuen, London.

BRIMBLECOMBE P., RODHE H. (1987). Air Pollution – Historical Trends. *Durability Build. Mater.*, **5**, 291–308.

BUTLIN R.N. (1991). Effects of Air Pollutants on Buildings and Materials. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **97B**, 255–272.

DREVER J.I. (1994). Durability of Stone: Mineralogical and Textural Perspectives. In: KRUMBEIN W.E., BRIMBLECOMBE P., COSGROVE D.E., STANFORTH S. (Hrsg.), *Durability and Change*. John Wiley & Sons, Chichester, 27–39.

FASSINA V. (1988). Environmental Pollution in Relation to Stone Decay. *Durability Build. Mater.*, **5**, 317–358.

FITZNER B., HEINRICH K., KOWNATZKI R. (1995): Verwitterungsformen – Klassifizierung und Kartierung. In: SNETHLAGE R. (Hrsg.), *Denkmalpflege und Naturwissenschaft – Natursteinkonservierung I*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 41–88.

GREENWOOD N.N., EARNSHAW A. (1990): *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim, S. 915.

GRIMM W.-D. (1990): *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*. Karl M. Lipp Verlag, München.

HALM (2002): Die Daten sind der Internet-Seite des Hamburger Luftmessnetzes (HALM) der Behörde für Umwelt und Gesundheit Hamburg entnommen: [www.hamburger-luft.de/default.asp](http://www.hamburger-luft.de/default.asp).

HANEEF S.J., JOHNSON J.B., JONES M., THOMPSON G.E., WOOD G.C., AZZAZ S.A. (1993): A Laboratory Simulation of degradation of Leinster Granite by Dry and Wet Deposition Processes. *Corr. Sci.*, **34**, 511–524.

HELBIG A. (1972): *Messungen der Schlagregenintensität am Gebäude*. In: Abhandlungen des meteorologischen Dienstes der DDR, Nr. 105 (Band XIV), Akademie-Verlag Berlin.

HILL A.C. (1967): A special purpose plant environment chamber for air pollution studies. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **17**, 743–748.

KIESLINGER A. (1932): *Zerstörungen an Steinbauten*. Verlag Franz Deuticke, Leipzig, 51–82.

KÜNZEL H. (1987). Sind wirklich Schadstoffe aus der Luft an der fortschreitenden Zerstörung unserer Denkmäler schuld? *Bautenschutz Bausanierung*, **10**, 139–141.

KÜNZEL H., SCHWARZ B. (1968): Die Feuchtigkeitsaufnahme von Baustoffen bei Beregnung. In: *Berichte aus der Bauforschung, Heft 51*, Verlag Ernst & Sohn, 101–113.

LASAGA A.C., SOLER J.M., GANOR, J., BURCH, T.E. NAGY, K.L. (1994): Chemical Weathering Rate Laws. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361–2386.

LIPPERT F.W. (1989): Dry Deposition Velocity as an Indicator for SO<sub>2</sub> Damage to Materials. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **39**, 446–452.

LIVINGSTONE R.A., Graphical Methods for Examining the Effects of Acid Rain and Sulfur Dioxide on Carbonate Stones. In: DELGADO RODRIGUES J., HENRIQUES F., JEREMIAS T., *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lisbon, 375–386.

LUCKAT S. (1973). Die Wirkung von Luftverunreinigungen beim Steinerfall. *Staub – Reinhalt. Luft*, **33**, 283–285.

MAUSFELD S.A., GRASSEGER G. (1994): Abbauprozesse an Feldspäten und Tonmineralen unter den Bedingungen der Bauwerksverwitterung. *Z. dt. geol. Ges.*, **143**, 23–39.

NEUMANN H.-H. (1994): Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein. In: Dannecker W. (Hrsg.): *Schriftenreihe Angewandte Analytik, Nr. 24*. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.

NEUMANN H.-H., STEIGER M., WASSMANN A., DANNECKER W. (1993): Aufbau und Ausbildung schwarzer Gipskrusten und damit zusammenhängender Gefügeschäden von Naturwerksteinen am Beispiel des Leineschlusses Hannover. In: SNETHLAGE R. (Hrsg.), *Jahresberichte Steinerfall–Steinkonservierung Band 3–1991*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 151–167.

NEUMANN H.-H., LORK A., STEIGER M., JULING H. (1997): Decay Patterns of Weathered Quartz Sandstones: Evidence for Gypsum Induced Structural Changes. In Sveinsdottir E.L. (Hrsg.): *Proceedings 6th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*. Icelandic Building Research Institute, Reykjavik, 238-249.

RIEDERER J. (1973). Die Wirkungslosigkeit von Luftverunreinigungen beim Steinerfall. *Staub – Reinhalt. Luft*, **33**, 15–19.



ROEKENS E., VAN GRIEKEN R. (1989): Rates of air pollution induced surface recession and material loss for a cathedral in Belgium. *Atmos. Environ.*, **23**, 271–277.

SCHAFFER R.J. (1932): *The Weathering of Natural Stones*. Department of Scientific and Industrial Research Special report No. 18, London (Nachdruck 1972), 26–33.

SCHWARTZ S.E. (1989): Acid deposition: Unraveling a regional phenomenon. *Science*, **243**, 753–763.

SMITH B.J., MAGEE R.W., WHALLEY W.B. (1994): Break-down Patterns of Quartz Sandstone in a Polluted Urban Environment, Belfast, Northern Ireland. In: ROBINSON D.A., WILLIAMS R.B.G. (Hrsg.), *Rock Weathering and Landform Evolution*, John Wiley & Sons, Chichester, 131–150.

STEIGER M. (2002). Salts and Crusts. In: Brimblecombe P. (Hrsg.), *Air Pollution Reviews. Vol. 2. The Effects of Air Pollution on the Built Environment*. Imperial College Press, London, im Druck.

STEIGER M., WOLF F., DANNECKER W. (1993): Deposition and Enrichment of Atmospheric Pollutants on Building Stones as Determined by Field Exposure Experiments. In: THIEL M.-J. (Hrsg.), *Conservation of stone and other materials, Vol. 1*. E&FN SPON, London, 35–42.

STEIGER M., DANNECKER W. (1994): Determination of Wet and Dry Deposition of Atmospheric Pollutants on Building Stones by Field Exposure Experiments. In: ZEZZA F., OTT H., FASSINA V. (Hrsg.) *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 3rd International Symposium*. Soprintendenza ai beni Artistici e Storici di Venezia. Venice, 171–178.

STUMM W., WOLLAST R. (1990). Coordination Chemistry of Weathering: Kinetics of the Surface-Controlled Dissolution of Oxide Minerals. *Rev. Geophys.* **28**, 53–69.

UBA (2002): Eine Zusammenstellung langjähriger Messdaten findet sich unter folgender Internet-Adresse des Umweltbundesamtes (UBA): [www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/schadsto.htm](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/schadsto.htm).

WHALLEY B., SMITH B., MAGEE R. (1992): Effects of Particulate Air Pollutants on Materials: Investigation of Surface Crust Formation. In: WEBSTER R.G.M. (Hrsg.), *Stone Cleaning and the Nature, Soiling and Decay Mechanisms of Stone: Proceedings of the International Conference Held in Edinburg, U.K.*, Donhead, London, 227–234.

WITTENBURG B., 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, 27–59.