

## VERWITTERUNGSVORGÄNGE AN KALKSTEIN UNTER MITTELEUROPÄISCHEN KLIMA- UND IMMISSIONSBEDINGUNGEN – ERGEBNISSE AUS FREILAND-EXPOSITIONSVERSUCHEN

Peter W. Mirwald & Stefan Brüggerhoff

Mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen

### **Zusammenfassung:**

Es wurde das Verwitterungsverhalten von Kalkstein, einem vielfach für Bauten und Monumente verwendeten Werksteinmaterial, mittels Freiland-Expositionsversuchen untersucht. Die Versuche, die sich über einen Zeitraum von fünf Jahren erstreckten, wurden an sechs Stationen in West- und Süddeutschland durchgeführt, die das mitteleuropäische Klima- und Immissions-Spektrum umfassen. Als Probenmaterial diente pelmikrospartischer Kalkstein von Kehlheim (KK)/Bayern, als Referenzmaterial wurde der Obernkirchener Sandstein (OKS)/Niedersachsen, ein sehr verwitterungsresistenter Quarzsandstein, ausgewählt. Die 50 x 50 x 5 mm messenden Plättchenproben wurden entweder regengeschützt aufgestellt (trockene Exposition) oder frei der Witterung ausgesetzt (nasse Exposition).

Alle trocken exponierten Kalkproben zeigten im Versuchsverlauf erhebliche Zunahme an Masse. Die begleitenden Schadstoffanalysen ergaben S- bzw. Gips-Gehalte, die durchwegs größer waren als die jeweils bestimmte Massenzunahme! Auch beim chemisch inerten Obernkirchener Sandstein wurden erhebliche Gipsgehalte bestimmt, die auf exogenen Eintrag zurückgeführt werden. Die eingehende Analyse der Kalksteindaten ergab eine Reihe von Teilprozessen, wie exogenen Gipseintrag, authigene Gipsbildung, Kornverlust und nichtsulfatischer Staubeintrag, die sich auch grobquantitativ erfassen lassen.

Bei den nassen Expositionsversuchen waren beim OKS nahezu keine Masseänderungen festzustellen, was dessen hohe Verwitterungsbeständigkeit aufzeigt. Sehr signifikant jedoch ist die Masseabnahme beim KK, die von verschiedenen Teilprozessen, wie Vergipsung + Löslichkeit, Karbonatlöslichkeit und mechanischen Kornverlusten, bewirkt wurde. Die Analysen der Schadstoffgehalte ergaben bei beiden Materialien, bedingt durch Regenauswaschung, geringe und inkonsistente Werte.

Für KK ließen sich integrale Schadensfunktionen für trockene und nasse Expositionsbedingungen ermitteln. Darüber zeigen synoptische Übersichten über die Teilprozesse Korrelation mit den verschiedenen Parametern auf.

### **Abstract:**

The weathering of limestone, frequently employed as stone for buildings and monuments, has been studied in a five years exposure program. The experiments were carried out at six sites in Western- and Southern Germany, covering the spectrum of the Middle European climate and immission situations. Pelmicrospartic limestone from Kehlheim (KK)/Bavaria was used as sample material, sandstone from Obernkirchen (OKS)/Lower Saxony served as a reference material of high weathering resistance. Stone slaps of 50 x 50 x 5 mm in size were exposed either sheltered against rain (dry exposure) or freely exposed to weather (wet exposure).

The dry exposed limestone samples gained all considerably in mass during exposure. Chemical analyses yielded amounts of sulfur or gypsum respectively which persistently exceeded the mass gain! Analyses of the chemically inert OKS-samples also yielded considerable amounts of gypsum which are deposits from exogene sources. Detailed analysis of the limestone data revealed a number of partial processes, such as deposition of exogene gypsum, formation of authigene gypsum, grain loss and deposition of nonsulfatic dust, which has also been determined quantitatively.

Wet exposed OKS showed almost no changes in mass due to its excellent weathering resistivity. In contrast, KK exhibited considerable mass losses to be attributed to various partial processes, such as formation and consequent solution of gypsum, carbonate solubility and grain loss. Analysis of the damaging chemical components showed only low and scattering values due to rain elution.

Integral damage functions for dry and wet exposed KK have been derived. Synopsis of the different partial processes active at the different kinds of exposure revealed, in addition, correlations with various environmental parameters.

## 1. Einleitung und Problemstellung

Kalkstein ist ein weithin verwendetes Material für Bauten, Baudekor, Skulpturen und anderweitige Denkmäler. War die Kalksteinverwitterung im mitteleuropäischen Klimabereich in früheren Jahrhunderten weitgehend auf lösungsbedingte Oberflächenerosion beschränkt, so sind mit zunehmender Industrialisierung die Luftinhaltsstoffe, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Cl}^-$  sowie Staubpartikel unterschiedlichster Art, als besonders aggressive Agentien zusätzlich wirksam geworden. Charakteristische Schadensbilder sind bei freier Witterungsauslage des Materials unterschiedliche Oberflächenerosionen (Mikrokarstbildung). In niederschlagsgeschützten Bereichen kommt es hingegen zu Krustenbildungen, verbunden mit chemischen Zersetzungsreaktionen im oberflächennahen Bereich.

Freilandexpositionsversuche erlauben die Gegebenheiten modellhaft nachzuvollziehen. Die mehrjährige Dauer solcher Versuche erlaubt es, die für ein Verständnis der Verwitterungsvorgänge wichtigen Anfangsstadien gut zu verfolgen. Hieraus können zugleich Maßgaben für Erhaltungskonzepte gewonnen werden.

Basierend auf früheren Dosis-Depositionsstudien (LUCKAT, 1981) wurde zwischen Mai 1987 und Juni 1992 ein Expositionsprogramm an denkmalrelevanten Gesteinsarten (zehn verschiedene Kalk- und Sandsteine) an klimatisch und immissionsmäßig sehr unterschiedlichen Stationen in West- und Süddeutschland durchgeführt (BRÜGGERHOFF & MIRWALD, 1991). Unter den karbonatischen Werksteinmaterialien sind pel-bio-sparitische Kalke relativ häufig vertreten. Ein Vertreter, der vor allem im bayerischen Raum, aber auch sonst große Verbreitung gefunden hat, ist der Kehlheimer Kalk. Es sollen hier Ergebnisse eines fünfjährigen Freiland-Expositionsversuchs an diesem Material vorgestellt werden, da sie einen guten prinzipiellen Einblick in die Teilprozesse der Karbonatverwitterung im mitteleuropäischen Klimabereich erlauben.

## 2. Probenmaterial und Expositionsstationen

Beim Kehlheimer Kalk (im folgenden auch KK abgekürzt) handelt es sich um einen weißjurassischen Riffschuttalkstein (Pelmikrosparit) von der Lokalität Oberau („Auerkalk“)/Niederbayern. Dieser Pelmikrosparit, der zu 97 Vol.% aus Calcit besteht, enthält ca. 75% Komponenten, 20% calcitisches, sammelkristallisiertes Bindemittel und 5% makroskopischen Porenraum. Die Komponenten bestehen aus ca. 75% Peloiden, 20% Fossilresten (Bruchstücke von Schalenresten, Echinodermen, Korallen, bis zu mm-Größe) und geringen Mengen an Ooiden. In Tab.1 ist eine Übersicht über einige charakteristische Porenraum- und hygrische Parameter gegeben; außerdem wurden die durchschnittlichen materialspezifischen Grundgehalte an  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  des Gesteins angegeben.

Als quasi inertes Referenzgestein, das zusammen mit dem KK exponiert wurde, wurde der Obernkirchner Sandstein/Niedersachsen (im folgenden auch OKS abgekürzt) ausgewählt. Dieses verwitterungsmäßig sehr widerstandsfähige Material, ein Wealdensandstein, ist ein grobsiltiger bis feinsandiger, homogen erscheinender Sandstein. Angulare bis subangulare Quarze (87 Vol.%) sind hier durch Anwachsäume untereinander verkittet. Darüber treten Tonminerale (11 Vol.%, überwiegend Kaolinit) als Bindemittel auf. Die zwischen 0,01–0,03 Gew.% liegenden  $\text{CO}_2$ -Werte deuten auf Karbonatgehalte von maximal 0,05 Vol.%. Einige petrophysikalische und chemische Eigenschaftsdaten sind wiederum in Tab.1 gegeben.

Als Exponate wurden Steinplättchen (50 x 50 x 5 mm) verwendet, die aus großen auf Homogenität überprüften Blöcken geschnitten wurden. Die Plättchengometrie ergibt ein möglichst großes Verhältnis Oberfläche zu Volumen, was vorteilhaft für die Erfassung der Verwitterungsprozesse in ihrer Anfangsphase ist, da diese vorwiegend im oberflächennahen Bereich ablaufen. Die Oberfläche der Proben war von Sägeschnittqualität. Die Proben waren in vertikaler

Parameter	OKS	KK
Korngröße (mm)	0,07–0,15	0,04–0,2
Rein-/Rohdichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,66/2,18	2,71/2,55
Porosität (Vol.%) (Hg-Methode)	19	6,8
Porositätsmedian (mm)	2,2	0,46
Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) (BET-Methode)	2,7	< 1
Wasserkapazität (Vol.%)	9	6
Wasseraufnahme (Vol.%)	15	4,6
Wassersättigungswert	0,6	0,66
Wasseraufnahmekoeffizient (kg/m <sup>2</sup> h <sup>0,5</sup> )	2,24	0,65
Sorptionsfeuchte: 50–95%r.F. (Gew.%)	0,05–0,15	0,1–0,5
Hygrische Dehnung:		
senkrecht s	0,14 ± 0,04	< 0,05
parallel s	0,10 ± 0,02	< 0,05
Wasserlösliche Anionen (ppm):		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30–70	30–65
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1–5	< NWG
Cl <sup>-</sup>	25–40	5–30
F <sup>-</sup>	< NWG	1–3

**Tab. 1:** Charakteristische petrophysikalische Parameter und materialspezifische Grundgehalte an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und F<sup>-</sup> der untersuchten Werksteine.

Standort	Lagebeschreibung	mittlere SO <sub>2</sub> -Konz. [ug/m <sup>3</sup> ]	Regen / Jahr [mm]	mittl. Windgeschw. [m/sec]	SO <sub>2</sub> -Fluß [g/m <sup>2</sup> ]
Duisburg	Wohngebiet/ Industrie	60,4	750	3,2 ± 0,8	32,2
Dortmund	Schwerindustrie	29,3	780	2,9 ± 0,7	13,5
Nürnberg	Nähe Kläranlage/ verkehrsreich	19,0	640	4,6 ± 1,6	10,1
Eifel	landwirtschaftl. Gebiet	14,7	1040	2,8 ± 0,6	10,7
München	Innenstadt/ hohe Verkehrsfrequenz	11,1	1020	3,0 ± 0,5	10,4
Kempten	Wohngebiet/ Gärtnerei	10,0	1330	1,6 ± 0,3	5,02

**Tab. 2:** Expositionsstandorte mit Kurzcharakterisierung.

Orientierung auf Mank'sche Karusselle montiert. Die eine Hälfte der Proben (jeweils drei Plättchen) wurde der Witterung direkt ausgesetzt („nasse Exposition“), die andere war durch ein Dach vor direkter Beregnung geschützt („trockene Exposition“). Mit dieser Versuchsanordnung werden die an Natursteinobjekten grundsätzlich anzutreffenden Arten der Materialexposition modellhaft nachempfunden. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus gibt BRÜGGERHOFF (1988).

Jeweils in unmittelbarer Nähe der Expositionsstationen befand sich eine amtliche Immissions- und Wetterdaten-Meßstation.

Die Exposition erfolgte an insgesamt sechs Standorten: Dortmund (Do), Duisburg (D), Eifel (E), Kempten (K), München (M) und Nürnberg (N). Sie waren nach klimatischen und vor allem Immissionsgesichtspunkten ausgewählt worden und können für den Klimabereich Mitteleuropas als repräsentativ angesehen werden. Eine kurze Charakterisierung der Expositionsstationen in der Reihenfolge ihrer  $\text{SO}_2$ -Immissionsbelastung ist in Tab. 2 gegeben. Im Hinblick auf ihre klimatische Einordnung sind die Stationen Eifel („Mittelgebirgslage“) sowie München und besonders Kempten („Einfluß der Alpen“) gegenüber den übrigen drei „Flachlandstationen“ Duisburg, Dortmund und Nürnberg hervorzuheben. Sie sind durch jährliche Niederschläge über 1000 mm und relativ geringe  $\text{SO}_2$ -Immission gekennzeichnet.

Es wurden acht Probenkampagnen über den Zeitraum zwischen Mai 1987 bis Juni 1992 (Probennahmen nach einem Sommerhalbjahr (1987), einem Winterhalbjahr (1987/88), sowie nach 1, 1,5, 2, 3, 4 und 5 Jahren) durchgeführt. Im Labor wurden, nach makroskopischer Begutachtung, die Proben bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und sodann die Masseänderungen bestimmt. Anschließend wurde die Schadstoffanalyse für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{F}^-$ , titrimetrisch durchgeführt. Diese Mitteilung wird sich jedoch auf die Darstellung der Auswirkungen der  $\text{SO}_2$ -Immissionskomponente beschränken, welche die wich-

tigste Schadstoffkomponente ist. Die analysierten Schwefelgehalte wurden jeweils auf Gips umgerechnet, um einen einfachen Bezug zu den beobachteten Masseänderungen der Proben zu haben.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Trockene Exposition

Die „trockene“, präziser gesagt, die regengeschützte Exposition von Material stellt eine Versuchsanordnung dar, bei der die Auswirkung von Einträgen gasförmiger und fester Stoffe aus der Atmosphäre in ein chemisch und petrophysikalisch gut charakterisiertes Material verfolgt wird. Im Prinzip liegt hier ein chemisches Kollektorsystem vor. Trotz regengeschützter Auslage unterliegt das Material dem Einfluß von veränderlicher Luftfeuchte, d.h. Sorptionsvorgänge stehen hier in Korrelation zur Niederschlagstätigkeit. Realistischerweise sind auch episodische Schlagregeneinwirkungen auf die Proben nicht auszuschließen.

Die trocken exponierten Proben der beiden Materialien (Abb. 1) zeigen fast durchwegs zunehmende Masse und steigende Gipsgehalte in Abhängigkeit vom gegebenen  $\text{SO}_2$ -Fluß. (Der  $\text{SO}_2$ -Fluß ist hierbei als das Produkt aus der mittleren monatlichen  $\text{SO}_2$ -Konzentration und der mittleren monatlichen Windgeschwindigkeit während des jeweiligen Expositionszeitraums definiert; BRÜGGERHOFF & MIRWALD, 1992).

Generell ist festzustellen, daß die Gipsgehalte der Proben stets größer sind als die jeweilige Massezunahme. Dies bedeutet, daß an allen trocken exponierten Proben Masseverluste (= Kornverluste) auftreten. Etwas schematisierend lassen sich bei den beiden Materialien zwei Verwitterungsphasen unterscheiden: eine erste Phase, die den Expositionszeitraum von etwa 1 bis 1,5 Jahren umfaßt, und den daran anschließenden Zeitraum.

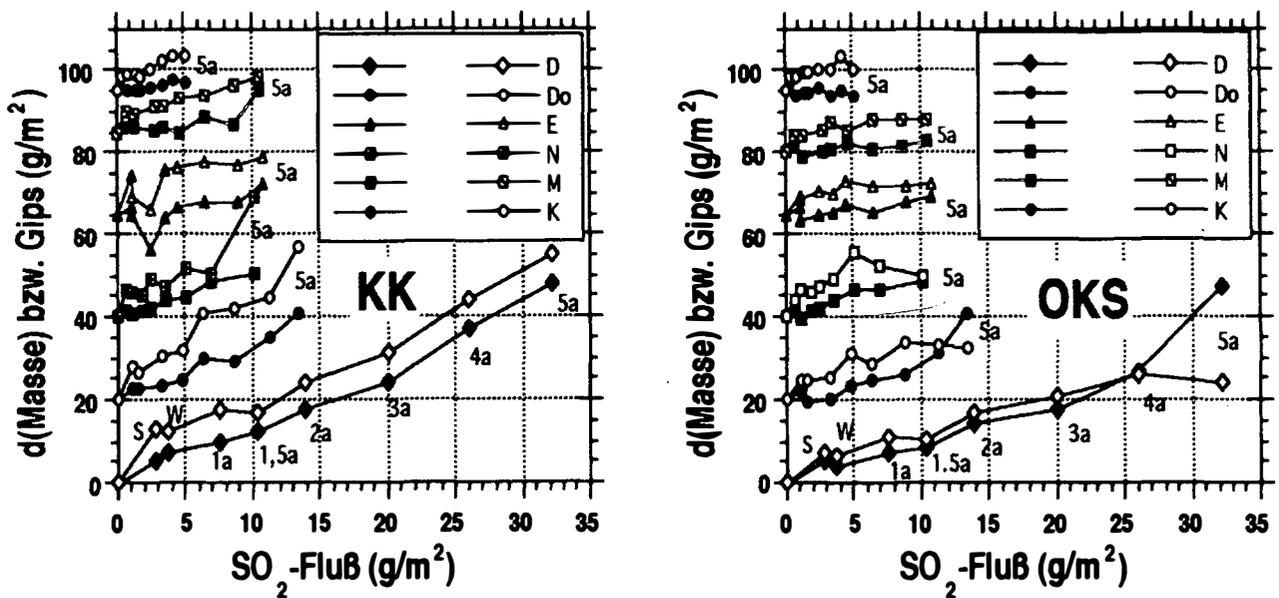


Abb. 1: Masseänderungen (gefüllte Symbole) und Gipsgehalte (offene Symbole) von (oben) Kehlheimer Kalk (KK) und (unten) Obernkirchener Sandstein (OKS) unter trockenen Expositionsbedingungen, während des fünfjährigen Freiland-Expositions-Versuchs an sechs Stationen (Einzelheiten s. Text).

i) In der ersten Phase ist eine auffallend große Zunahme an Gips beim KK zu verzeichnen. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den frischen Zustand der Materialoberflächen zurückzuführen, die durch ein besonders ausgeprägtes Absorptionsvermögen bzw. große chemische Reaktivität charakterisiert sind.

Beim OKS ist – wenn auch in geringerem Ausmaß – dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Aufgrund des sehr reinen SiO<sub>2</sub>-Chemismus dieses Gesteins ist jedoch eine authigene Gipsbildung im Gestein auszuschließen, d.h. die auf Gips hinweisenden Schwefelgehalte des OKS zwingen zu der Schlußfolgerung, daß hier exogen gebildetes und in das Gestein eingetragenes Sulfat vorliegt. Zu ähnlichem Schluß gelangen STOFFREGEN (1991) und STEIGER & DANNECKER (1994). Anhand der eigenen Analysendaten ist über die ursprüngliche Zusammensetzung dieser eingetragenen Sulphatphasen keine Aussage möglich. Untersuchungen von KLAUE (1991), WITTENBURG (1994) und AUSSET et al. (1994) im mittel- und westeuropäischen Raum zeigen, daß es sich vielfach um komplexe Am-

moniumsulfate und/oder heterogene Reaktionsprodukte aus karbonatischen Schwefelstoffen mit SO<sub>2</sub>-Immissionskomponenten handelt. Die Untersuchungen von WITTENBURG (1994) zeigen weiterhin, daß die Deposition von exogenem Sulfat eine direkte Abhängigkeit von der Rauheit des Materials aufweist. Die vergleichbare Korngröße von OKS und KK erlaubt die Annahme, daß der exogene Sulfateintrag für beide Gesteine in etwa gleich groß ist.

Auch das Masseverhalten der Exponate – insbesondere beim OKS – ist im ersten Jahr gleichermaßen auffallend. Die nur für eine Sommersaison exponierten Proben weisen eine deutliche Massezunahme auf. Die nur für eine Wintersaison exponierten Proben zeigen dagegen eine nur geringe Tendenz zur Massezunahme bzw. weisen zum Teil sogar Masseverluste gegenüber dem Ausgangszustand auf.

Die Interpretation dieser Befunde ist, daß in der Sommerzeit immissionsbedingter Gipseintrag und biologischer Bewuchs sich als

addierende Masse-Effekte auswirken. In der Winterzeit kommt es, trotz erhöhter SO<sub>2</sub>-Immissionsbelastung, durch Frost-Tauwechsellinwirkung und durch verstärkte Gipskristallisation, hervorgerufen von der jahreszeitlich bedingten geringen Luftfeuchte, zu Masseverlusten. Hierbei wirkt sich wahrscheinlich noch zusätzlich die ursprüngliche Gefügeschädigung in der Probenoberfläche aus, die vom Sägeschnitt bei der Plättchenherstellung rührt.

- ii) Für die zweite, anschließende Verwitterungsphase ergibt die vergleichende Betrachtung, daß beim KK zwischen Massezunahme und Gipseintrag eine direkte und relativ einfache Beziehung zu bestehen scheint.

Der OKS weist dagegen ein deutlich komplexeres Verhalten auf, wobei bei gleichmäßig zunehmender Masse die entsprechende Gipseintragskurve nach 3–4 Jahren (bei gleichbleibender SO<sub>2</sub>-Immissionssituation!) eine Sättigung erreicht.

Die Deutung dieses Befundes ist, daß sich eine Gipschicht im oberflächennahen Bereich der OKS-Proben bildet, welche die Rauigkeit der Oberfläche reduziert, so daß die Deposition von weiteren, exogenen Sulfatpartikeln nur noch eingeschränkt ablaufen kann. Darüber hinaus ergibt sich sichtlich zugleich auch noch ein Abdichtungseffekt, der eine Diffusion von Lösungen in das Probeninnere weitgehend verhindert. Die gleichzeitig zu beobachtende verstärkte Zunahme der Probenmasse muß somit weitgehend auf Eintrag anderer, nichtsulfatischer Luftinhaltsstoffe („Staub“) zurückgeführt werden, wobei unklar ist, weshalb diese Stäube angelagert werden, nicht aber Gipspartikel. Eingehendere Untersuchungen hierzu stehen aus.

### 3.1.1 Teilprozesse der trockenen Exposition

Die Auswertung der Masseänderungsdaten und Schwefelwerte bzw. daraus errechnete Gipsgehalte erlauben es, verschiedene Teilprozesse

innerhalb des Gesamtverwitterungsprozesses zu unterscheiden. Der an OKS bestimmte Gipsgehalt repräsentiert den exogenen Feststoff-Eintrag aus der Atmosphäre. Aus der Differenz zwischen Gesamtgipsgehalt an den KK-Proben und Gipsgehalt an den OKS-Plättchen errechnet sich die Menge authigen gebildeten Gipses, welcher aus der Reaktion von SO<sub>2</sub>-Immission mit dem Karbonat entstand. Voraussetzung hierbei ist, daß der exogene Sulfateintrag für beide Materialien annähernd gleich ist.

Vier Teilprozesse der Verwitterung können beim trocken exponierten KK unterschieden werden:

- 1) Anlagerung von exogenem Sulfat (= OKS-Gipsgehalt),
- 2) authigene Gipsbildung im Kalkgestein
- 3) mechanischer Kornverlust der Proben und
- 4) der Eintrag von anderen Feststoffen (z.B. Rußteilchen)

Diese eingetragenen Stoffe kommen nur in untergeordneten Mengen vor und können nur grob abgeschätzt werden. Die Teilprozesse sind in Abb. 2 dargestellt.

### 3.2 Nasse Exposition

Die freie, ungeschützte Exposition der Proben stellt im Prinzip ein chemisch offenes System mit Eintrag wie Austrag von Stoffen dar.

Die chemische Analyse der Probenmaterialien erbrachte hinsichtlich der Schadstoffkomponente SO<sub>2</sub> stark streuende Ergebnisse, was auf unterschiedlich starke Laugungseffekte durch Regeneinwirkung zurückzuführen ist.

Die Masseänderungen der Proben, die bei dieser Expositionstechnik über den fünfjährigen Expositionszeitraum zustandekommen, sind hingegen sehr aufschlußreich (Abb. 3).

Beim KK führt die nasse Exposition durchwegs zu Masseabnahme, im Gegensatz zu der einheitlichen Massezunahme, welche bei trockener Exposition zu beobachten war. Unabhängig

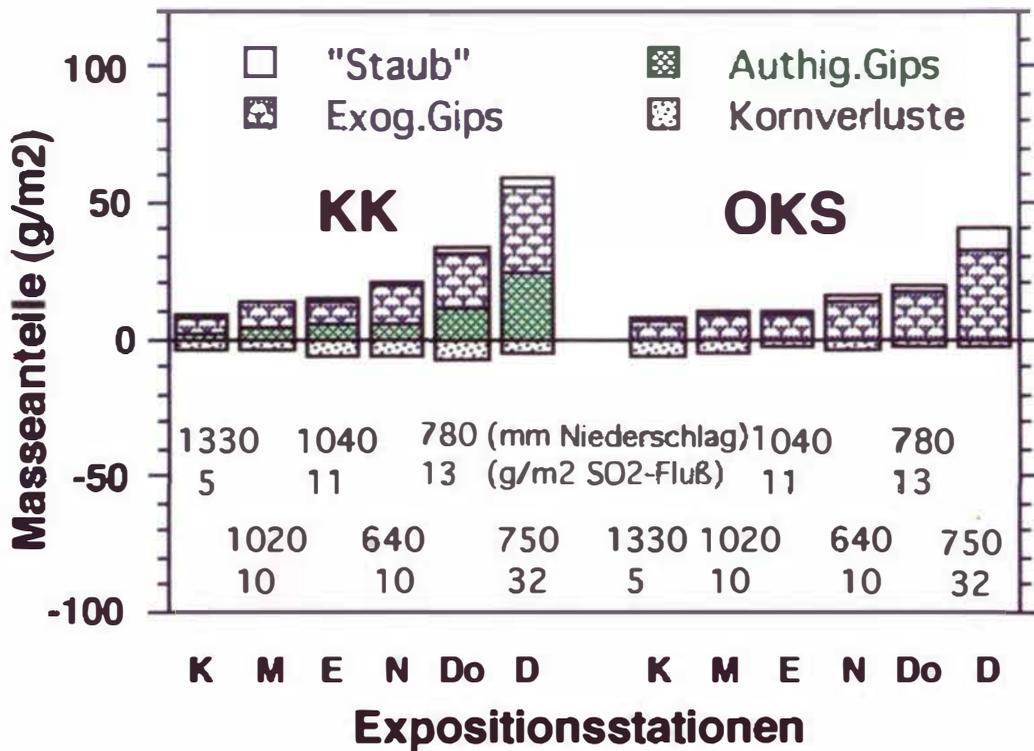


Abb. 2: Masseanteile der Teilprozesse der Verwitterung bei trockener Exposition für KK und OKS während des fünfjährigen Freiland-Expositions-Versuchs. Die Stationsnamen werden durch den Anfangsbuchstaben charakterisiert; die Zahlendoubletten beziehen sich auf die Niederschlagsmenge und den SO<sub>2</sub>-Fluß der jeweiligen Station.

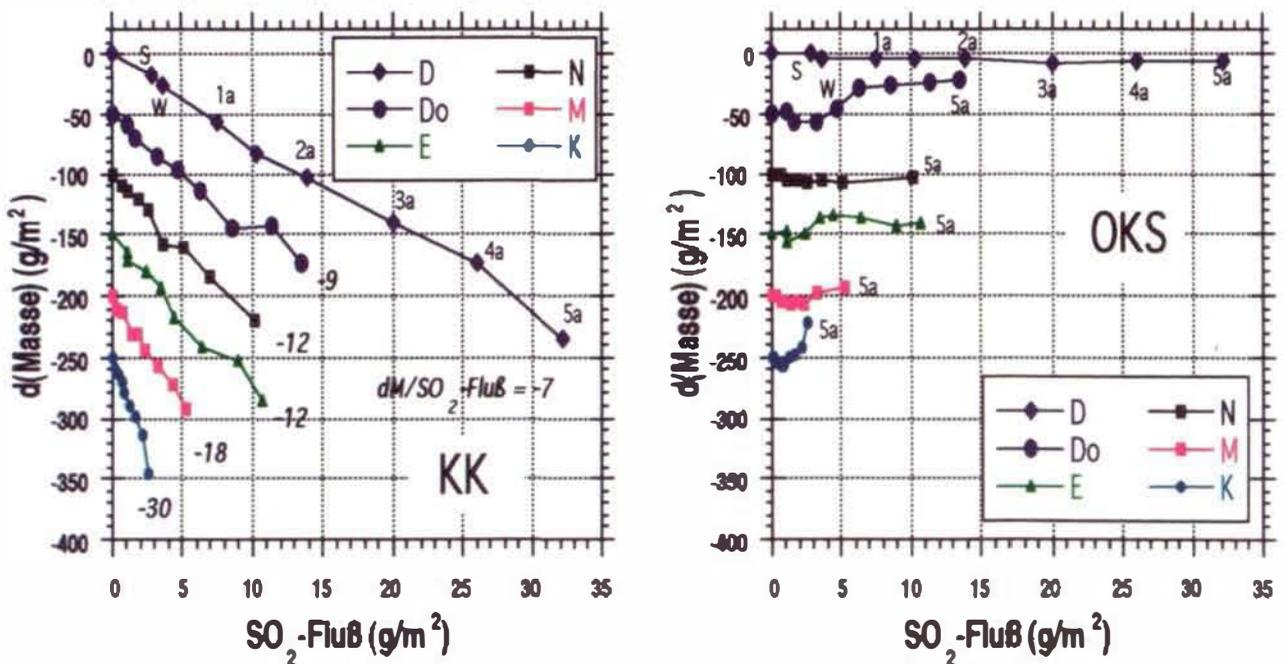


Abb. 3: Masseänderungen von (oben) KK und (unten) OKS unter nassen Expositionsbedingungen während der fünfjährigen Versuchsdauer (vergl. Abb. 1).

vom Standort, ergeben sich angenähert lineare Korrelationen zwischen Masseverlust und SO<sub>2</sub>-Fluß, wobei die  $d(\text{Masse})/d(\text{SO}_2\text{-Fluß})$ -Steigungen dieser Kurven im Bereich zwischen -7 (Duisburg) und -30 (Kempten) zu liegen kommen.

Beim OKS ergeben sich nur sehr geringe, positive wie negative Masseänderungen. Sie sind etwa um eine halbe Größenordnung kleiner als beim KK. Generell ist zu Anfang der OKS-Exposition eine Masseabnahme zu beobachten. Der weitere Verlauf der Massekurven orientiert sich an zwei Grenzfällen:

- i) Nach dem anfänglichen Masseverlust ist keine weitere signifikante Masseänderung mehr erkennbar (siehe Stationen Duisburg und Nürnberg).
- ii) Es ergibt sich in der folgenden Expositionszeit eine Massezunahme unterschiedlichen Ausmaßes (siehe Stationen Kempten, München, Eifel und Dortmund).

Die für das Verhalten des OKS naheliegende Interpretation ist, daß in der ersten Phase der nassen Exposition Verluste von Körnern aus der Oberfläche auftreten, deren Kornverband bereits bei der Probenherstellung geschädigt wurde. Der weitere Verwitterungsverlauf, bei dem keine Masseänderung mehr eintritt, demonstriert die Verwitterungsresistenz des OKS; bei Massezunahme liegt nahe, dies biogenen Anlagerungen und Krustenbildungen zuzuschreiben. Die einheitliche Tendenz der Massenabnahme beim KK wird im folgenden näher betrachtet.

### 3.2.1 Teilprozesse der nassen Karbonatverwitterung

Die Analyse des nassen Expositionsvorgangs führt zu folgenden möglichen Teilprozessen der Verwitterung, die grob quantifiziert in Abb. 4 dargestellt sind:

- 1) Vergipsung durch SO<sub>2</sub>-Einwirkung auf Calcit,
- 2) Regenlöslichkeit von Gips (2,4 g/l H<sub>2</sub>O bei RT) und Calcit (0,014 g/l H<sub>2</sub>O bei RT), sowie
- 3) mechanischer Kornverlust.

Zu 1: Die Vergipsung der frei exponierten Proben, die im wesentlichen während der niederschlagsfreien Witterung erfolgt, ist nicht direkt erfaßbar, da die beträchtliche Regenlöslichkeit des Gipses eine direkte Bestimmung des Reaktionsprodukts nicht zuläßt. Zusätzlich komplizierend wirkt sich aus, daß der Gipsgehalt einer exponierten Karbonatprobe auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann:

- i) authigene Bildung durch Reaktion von SO<sub>2</sub>-Immissionskomponente mit dem Calcit des Kalksteins, und
- ii) exogene Bildung von Gips.

Für die hier betrachtete Materialverwitterung von KK ist jedoch nur der authigen gebildete Anteil von Bedeutung. Seine Menge ist annähernd äquivalent der authigen gebildeten Gipsmenge, die bei den trockenen Expositionsversuchen mit KK (vergl. Abb. 2) ermittelt wurde.

Zu 2: Bei frei exponiertem Karbonatmaterial liegt es nahe, die Masseverluste durch Regenlöslichkeit zunächst hoch einzuschätzen. Hierbei kann der Lösungsanteil, der auf sauren Regen zurückzuführen ist, nicht gesondert erfaßt werden. Da saurer Regen nur während der Anfangsphase der Niederschlagstätigkeiten gegeben ist, erscheint es gerechtfertigt, diesen Anteil pauschal in die Gesamtlöslichkeit einzubeziehen. Für die durchgeführten Löslichkeitsberechnungen wurde von einer normalen Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O (14 mg/l bei RT) ausgegangen. Die koexistierenden, relativ geringen Gipsmengen sollten, aufgrund des hohen Löslichkeitsverhältnisses Gips : Calcit von 157:1, den Lösungsvorgang nicht merklich beeinträchtigen. Die Analyse verschiedener Rahmenfaktoren, wie z.B. der Windgeschwindigkeiten bzw. des Schlagschatteneffekts, der Probengeometrie und der gegenseitigen Abschirmung der Proben auf dem Mank'schen Karussell, ergeben in Kombination

mit Massenbilanzrechnungen, daß tatsächlich nur ca. 60% des Niederschlags als karbonatlösendes Ablaufwasser zu werten sind.

Zu 3: Der restliche Gewichtsverlust der frei exponierten Karbonatproben ist mechanischem Materialabtrag zuzuschreiben.

Die in Abb. 4 dargestellte Quantifizierung der Teilvorgänge ist – weil die Gegebenheiten für ein offenes Verwitterungssystem schwierig zu erfassen sind – nur als Näherung anzusehen. Genauere Angaben erfordert weitere Parameter (z.B. Erfassung des Schlagregeneffekts, Analysen der Ablaufwasserinhalte, Bestimmungen der mechanischen Kornverluste) in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Der geschätzte relative Fehler der einzelnen Teilprozesse liegt im Bereich vom  $\pm 20\%$ .

### 3.3 Schadensfunktionen und Verwitterungsmodelle

Zwei wesentliche Voraussetzungen für ein tiefergehendes Verständnis von Verwitterungsvorgängen sind,

- daß eine zumindest grobquantitative Vorhersage des zu erwartenden Gesamtausmaßes an Verwitterung (unter gegebenen Umweltbedingungen Materialverwitterungs- bzw. Materialabtrags-Raten) möglich ist;
- daß eine (grob)-quantitative Korrelation der Teilprozesse mit den Umweltparametern Immission und Feuchtebelastung vorgenommen werden kann.

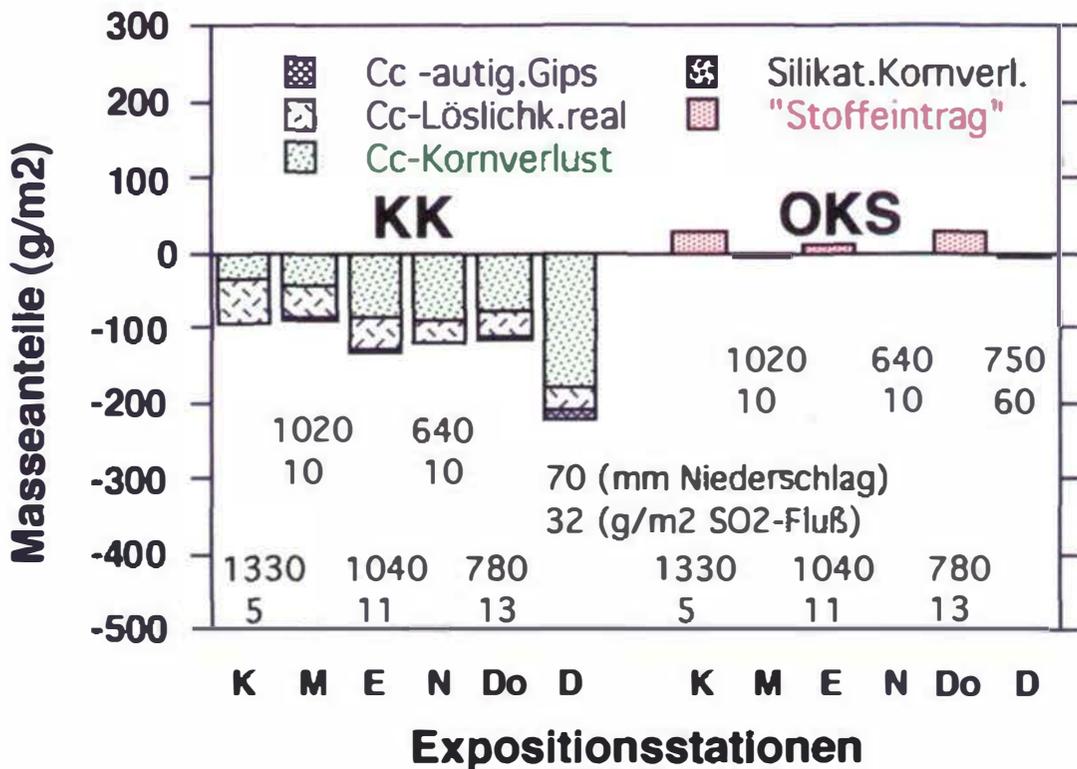


Abb. 4: Masseanteile der Teilprozesse der Verwitterung bei nasser Exposition während der fünfjährigen Versuchsdauer (vergl. Abb. 2).

### 3.3.1 Schadensfunktion

Um die längerzeitige Gesamteinwirkung der verschiedenen Umwelteinflüsse auf die Kalksteinproben quantitativ zu erfassen, wurde versucht, die jährliche Rate von folgenden Verwitterungsgrößen in Abhängigkeit von Niederschlag/Feuchte und SO<sub>2</sub>-Immission zu erfassen:

- 1) Exogene Sulfat-Depositions-Rate (ESDR) („exogener Gips“)
- 2) Materialverwitterungs-Rate (MVR) bei trockener Exposition, welche die in das Material eingreifende Vermürbung und die Kornverluste umfaßt, und
- 3) Materialabtrags-Rate (MAR) bei nasser Exposition

Obernkirchner Sandstein:

Beim relativ verwitterungsresistenten OKS stellt unter trockenen Expositionsgesteinen die jährliche exogene Sulfat-Deposition („Gipsdeposition“) das wesentliche Verwitterungsprodukt dar. Unter der naheliegenden Annahme, daß der exogene Sulfateintrag bei Gesteinen gleicher Oberflächenrauigkeit etwa gleich ist (WITTENBURG, 1994), kann mit Hilfe dieser Größe beim untersuchten KK der Anteil an authigenem Gips aus der bestimmten Gesamtmenge an Gips errechnet werden. Eine Korrelationsanalyse der Sulfatdaten von OKS – nach deren Normierung auf 1 g/m<sup>2</sup> SO<sub>2</sub>-Fluß – zeigt, daß unter trockenen Expositionsbedingungen keine direkte Beziehung mit dem Niederschlag bzw. mit der damit korrelierten Luftfeuchte besteht. Sichtlich wird unter mitteleuropäischen Klimabedingungen stets das kritische Feuchtelimit, welches für eine wirkungsvolle Aerosoldeposition erforderlich ist, überschritten. Hingegen ergibt die Korrelationsanalyse einen eindeutigen Bezug zwischen dem (auf 1000 mm Niederschlag normierten) Sulfateintrag bzw. SO<sub>2</sub>-Fluß. Für die jährliche exogene Sulfat-Depositions-Rate (ESDR) läßt sich folgende lineare Beziehung ermitteln:

$$ESDR = 0,26 + 0,20 * n \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\} \quad (R = 0,95),$$

wobei der Ordinatenwert von 0.26 entweder als Ergebnis der Datenstreuung oder als Hinweis für die im Gestein enthaltenen Grundgehalte an Schwefel(verbindungen) (Tab.1) zu interpretieren ist.

Die Umrechnung der Ratenangabe von g/m<sup>2</sup> in den linearen Betrag einer Eintragsrate (µm) erfolgt durch Division mit der Dichte (Gips = 2,35 g/cm<sup>3</sup>), sodaß

$$ESDR = 0.1 + 0.08 * n \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\}$$

Der Versuch, aus den langjährigen Expositionsdaten von OKS eine durchschnittliche jährliche Materialverwitterungsrate für trockene Expositionsbedingungen (MVR) bzw. Materialabtragsraten für nasse Expositionsbedingungen (MAR) zu gewinnen, ergab kleine, nicht signifikante Werte.

Kehlheimer Kalk:

Für die trocken exponierten KK-Proben ergab die Korrelationsanalyse der Masseänderung gegen den SO<sub>2</sub>-Fluß – nach Normierung der Massedaten auf 1000 mm Niederschlag – ebenfalls keine direkte Abhängigkeit vom Niederschlag bzw. von der damit korrelierbaren Feuchte. Eine deutliche Korrelation des Verwitterungsausmaßes (MVR), d.h. der Materialzerstörung (Vergipsung und Kornverlust), besteht hingegen mit dem SO<sub>2</sub>-Fluß. Die Datenanpassung mit einem Polynom 2. Grades ergibt für die jährliche Materialverwitterungsrate (g/m<sup>2</sup>) folgende Beziehung:

$$MVR = -0.27 * n \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\} + 0.0036 n^2 \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\} \quad (R = 0,97)$$

bzw. in der Dimension µm

$$MVR = -0.011 * n \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\} + 0.0014 n^2 \{g/m^2 SO_2\text{-Fluß}\}$$

Bemerkenswert ist, daß die Materialverwitterungsrate beim KK geringfügig kleiner ist als die exogene Sulfat-Depositions-Rate!

Aus diesen zwei Beziehungen errechnet sich eine Gesamtschadensfunktion, die einerseits die jährliche Deposition von Sulfat auf der Materialoberfläche (ESDR) und andererseits die jährliche in das Material eingreifende Materialverwitterungsrate (MVR) beinhaltet. Als Grenzfälle dieser komplexen Materialschädigung ergibt sich die Summierung der beiden Raten bzw. deren Differenz:

$$S = 0.2 * n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \} \pm [-0.27 * n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \} + 0.0036 * n^2 \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \}]$$

(in g/m<sup>2</sup> pro Jahr)

bzw. als Schichtdickenangabe (µm):

$$S = 0.1 * n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \} \pm [-0.011 * n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \} + 0.0014 * n^2 \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \}]$$

Bei nasser Exposition ergibt die Korrelationsanalyse eine Abhängigkeit der Masseänderung sowohl vom SO<sub>2</sub>-Fluß als auch von der Niederschlagsmenge. Die jährliche Materialabtragsrate (g/m<sup>2</sup>) in Abhängigkeit vom SO<sub>2</sub>-Fluß wird durch die folgende lineare Beziehung wiedergegeben:

$$\text{MAR} = (-9.68 * -1.63 n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \}) * n / 10^3 \{ \text{mm Niederschlag} \}$$

Die Abhängigkeit der MAR von der Niederschlagsmenge wird hingegen besser von einem Polynom zweiten Grades repräsentiert:

$$\text{MAR} = (0.046 - 0.017 * 10^{-1} * n / 10^3 \{ \text{mm Niederschlag} \} + 0.0051 * 10^{-3} * (n / 10^3)^2 \{ \text{mm Niederschlag} \}) * n \{ \text{g/m}^2 \text{SO}_2\text{-Fluß} \}$$

Die Umrechnung der Ratenwerte in entsprechende Schichtdicken ist mittels der Rohdichte von KK (2,55 g/cm<sup>3</sup>) durchzuführen.

Die ermittelten Schadensfunktionen ergeben folgende Kernaussagen für das Verwitterungsverhalten von KK:

- 1) Die Größenordnung der ermittelten Raten wird durch Simulationsversuche im Windkanal (BAEDECKER et al., 1990) und andere Expositionsversuche an Kalksteinen (LIPFERT, 1989; VLEUGELS, 1992) bestätigt. Die verschiedenen Raten können für die Verwitterung von (pel-bio-)sparitischem Kalkstein unter mitteleuropäischer Klimasituation als repräsentativ angesehen werden.
- 2) Der Vergleich der Schädigungsraten zwischen trockener und nasser Exposition ergibt, bei einer angenommenen Normbedingung von 1000 mm Niederschlag und 15 g/m<sup>2</sup> SO<sub>2</sub>-Fluß, ein Verhältnis von 3.5 ± 1 : 35!, d.h. die nasse Verwitterung schreitet rund eine Größenordnung schneller voran.
- 3) Der Befund, daß bei trockenen Expositionsversuchen einerseits keine Korrelation zwischen Masseänderungen und Niederschlag zu erkennen war und andererseits zwischen MVR und SO<sub>2</sub>-Fluß die Datenanpassung eine nichtlineare Beziehung ergab, kann als Hinweis gewertet werden, daß die MVR von weiteren, komplex zusammenhängenden Parametern beeinflusst wird.
- 4) Die lineare Funktion des Materialabtrags bei nasser Exposition erlaubt eine Abschätzung der jährlichen Rate (MAR), für die reine „Regenlöslichkeit“ des Materials (LIPFERT, 1989), d.h. Abtrag bei Abwesenheit von SO<sub>2</sub>-Immission. Die Extrapolation der auf 1000 mm Niederschlag normierten Daten ergibt eine von der Regenlöslichkeit bedingte MVR von ca. 9 g/m<sup>2</sup> bzw. 3,8 µm. Der Vergleich der theoretischen H<sub>2</sub>O-Löslichkeit von Calcit von 0,014 g/l, der in unserer Anordnung 14 g/m<sup>2</sup> entsprechen, mit der aus den Messungen ermittelten Regenlöslichkeit ergibt, daß nur etwa 60% des theoretischen Werts erreicht werden. Damit bestätigt sich die Richtigkeit der bereits oben diskutierten Abschätzung des Ablaufwasserwerts.

### 3.3.2 Verwitterungsmodelle

Normierte Daten bieten die Möglichkeit, die prozentualen Anteile der verschiedenen Teilprozesse im Gesamtverwitterungsprozeß zu einem synoptischen Vergleich heranzuziehen. Eine solche Übersicht zeigt Abb. 5 für die beiden Expositionsarten an KK, wobei die auf der Abszisse gegebene Stationsabfolge Kempten bis Duisburg folgende Parameterveränderungen repräsentiert:

- zunehmende Masseänderungen der Proben
- steigende SO<sub>2</sub>-Immissionsbelastung (SO<sub>2</sub>-Fluß)
- abnehmende Niederschlagsmengen bzw. Feuchtebelastungen

Aus dieser Darstellung lassen sich somit zusätzlich noch die Veränderungstendenzen der Teilprozesse in Abhängigkeit einzelner Umwelt-

parameter ableiten, wobei die absoluten Beträge der Gesamtverwitterung und ihrer Teilprozesse jeweils aus den Abb. 2 und 4 zu entnehmen sind. Unter Einbeziehung der physikalischen und chemischen Eigenschaften (s. Tab. 1) lassen sich folgende Aussagen treffen:

a) Trockene Exposition:

Bei trocken exponiertem KK machen exogene Feststoffeinträge (vorwiegend Sulfat) und zwei direkt gesteinszerstörende Teilprozesse, authigene Gipsbildung und mechanische Kornverluste, jeweils etwa 50 Prozent aus. Das Ausmaß der authigenen Gipsbildung ist hierbei direkt proportional dem wirksamen SO<sub>2</sub>-Fluß; der Anteil der mechanischen Kornverluste ist dazu gegenläufig und korreliert damit mit dem Niederschlagsparameter.

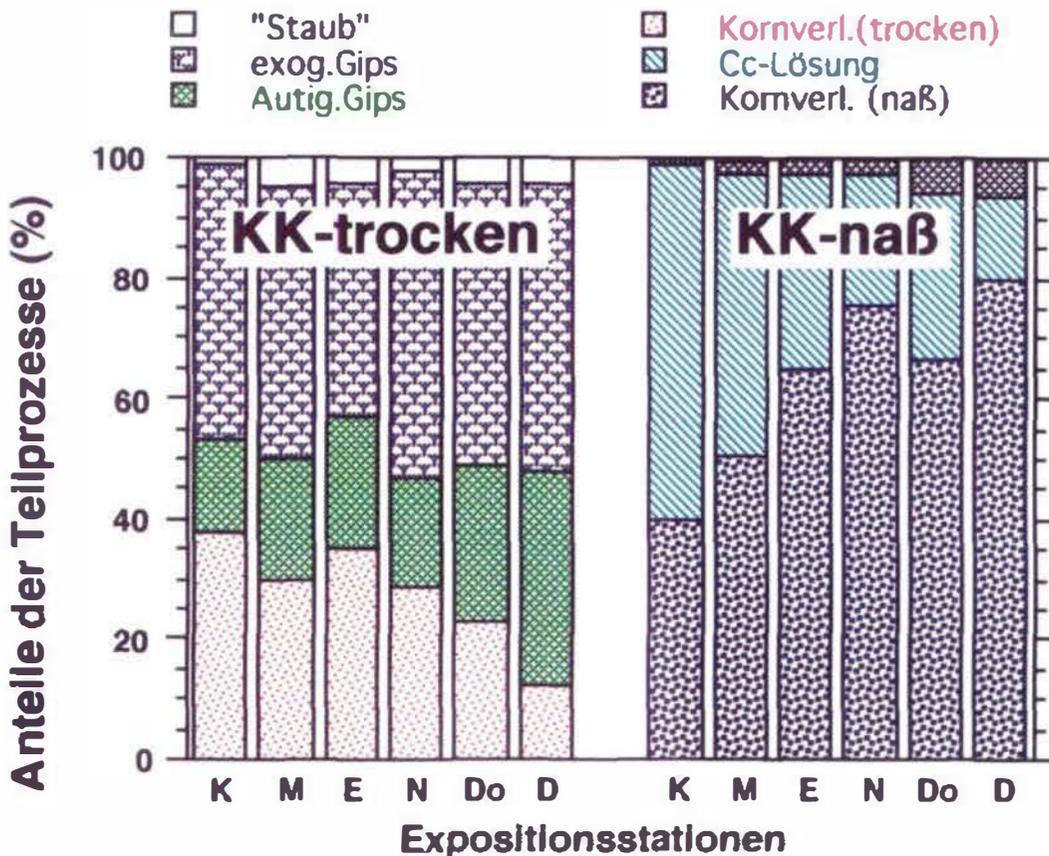


Abb. 5: Synoptische Zusammenstellung der Teilprozesse für KK bei trockener und nasser Exposition nach fünfjähriger Versuchsdauer (Stationsnamen s. Abb. 2 bzw. 4).

Die authigene Vergipsung aufgrund von SO<sub>2</sub>-Immissionseinwirkung erscheint im trockenen Verwitterungsgeschehen als der eigentlich treibende Teilprozeß. Dieser Prozeß, der nur während niederschlagsfreier Witterungsperioden abläuft, steht im Zusammenhang mit den petrophysikalischen Eigenschaften des KK-Gesteins. Die niedrige Gesteinsporosität (6 Vol.%) und die kleine spezifische Oberfläche (< 0,5 m<sup>2</sup>/g), die durch das pelmikrospartische Korngefüge des KK bedingt sind, sind die Ursache für eine relativ niedrige Sorptionsfeuchte des Materials (50–95% r.F.: 0,1–0,5 Gew.%/0,25–1,3 Vol.%). Dies bedeutet wiederum, daß zwar die kritische Feuchte für die Vergipsungsreaktion stets verfügbar ist (s.o.), aber der Feuchtigkeitsaustausch mit dem Gesteinsinneren nur gering ist. Die Vergipsungsreaktion (einschließlich der damit verbundenen Folgereaktionen, wie z.B. Gipssprengung, Umlagerungen und Rekristallisation) erfolgt bevorzugt entlang von Korngrenzen und/oder an kleinen Körnern an der Materialoberfläche. Eng verknüpft mit der Bildung von Gips sind auch Umlagerungs- und Rekristallisationsvorgänge, in die auch der exogene Sulfat/Gipsanteil miteinbezogen ist. Durch diese Vorgänge wird das Korngefüge an der Oberfläche gelockert und für mechanische Kornverluste konditioniert. Daneben sind außerdem noch Kornverluste durch Frost/Tauwechsel zu berücksichtigen, deren Ausmaß jedoch schwierig abzuschätzen ist.

Insgesamt gesehen ist die Sulfatdeposition der dominierende Prozeß (vergl. Abb. 2), wobei es eher zu einer die Krustenbildung fördernden Prozeß, als zu einer großen Tiefenwirkung im Gestein kommt. Die Sulfatdeposition hat dabei auf die Materialverluste eher eine zurückdrängende Wirkung.

#### b) Nasse Exposition:

Bei frei exponiertem KK (Abb. 5) sind der mechanische Materialverlust und die Karbonatlöslichkeit die anteilmäßig größten Teilprozesse.

Die niederschlagsbedingte Karbonatlöslichkeit dominiert gegenüber der Vergipsung deut-

lich, selbst wenn – wie in unseren Modellrechnungen angenommen – nur ca. 60 Prozent der Niederschläge als lösungsaktives Ablaufwasser gerechnet werden. Die Karbonatlöslichkeit hängt mit dem pelmikrospartischen Gefüge des KK zusammen, das von relativ geringer Porosität und geringer spezifischer Oberfläche charakterisiert ist. Diese Eigenschaften bedingen geringe Wasseraufnahme (ca. 0,75 cm<sup>3</sup> bei 25 cm<sup>3</sup> Probenvolumen) sowie wenig Stoffaustausch mit dem Gesteinsinneren. Bei Regeneinwirkung kommt es deshalb schnell zur Bildung von Ablaufwasser, welches zunächst die Lösung von „Gips“ und „Staub“ bewirkt und dann anschließend die freiwerdende Gesteinsoberfläche angreift. Die Lösungsvorgänge finden – wie dies auch Geländebeobachtungen bestätigen – vorwiegend an Korngrenzen und an kleinen Calcitkörnern statt. Die Beregnung sorgt damit einerseits für einen „Reinigungseffekt“ am Material, andererseits ist damit auch Materialabtrag durch Lösung verbunden. Der absolute Größenvergleich in Abb. 4 zeigt, daß hohe Niederschläge trotz ansteigender Lösungsmengen letztlich den kleineren Schädigungsbeitrag liefern.

Mechanische Kornverluste sind das Ergebnis von zwei untergeordneten Teilprozessen:

- i) Gefügelockerungen in der Materialoberfläche durch Gipssprengung während trockener Witterungsphasen, sowie
- ii) Auswaschung und/oder Frost-Tauwechseleinwirkung durch Regen und Eis. Sie stehen damit in engem Zusammenhang mit den niederschlagsbedingten Lösungsvorgängen einerseits und der Vergipsung andererseits.

Die Vergipsung geht proportional mit der SO<sub>2</sub>-Belastung und ist mit einem Anteil von bis zu 10 Prozent mengenmäßig gering.

Das mitteleuropäische Klima, das von relativ häufigen Witterungswechseln gekennzeichnet ist, bewirkt für nasse Expositionsgegebenheiten ein kontinuierlich aktives Verwitterungssystem von abwechselnd authigener Vergipsung bei trockener Wetterlage, und Gips-/Karbonatlösung bei Niederschlägen. Die davon induzierten

Kornverluste werden dadurch zum dominierenden Teilprozeß, der durch Frost-Tauwechseleinflüsse noch zusätzlich verstärkt wird.

## Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprogramms „Steinzerfall – Steinkonservierung“ des Bundesministeriums für Forschung und Technologie der BRD ausgeführt. Die Verfasser danken für die zur Verfügung gestellten Mittel.

## Literatur

- AUSSET, P. LEFEVRE, R. PHILIPPON, J. & VENET, Cl. (1994): Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'altération superficielle de monuments français en calcaire compact. – Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **318**, série II, 493–499.
- BAEDECKER, P.A., EDNEY, E.O., MORAN, P.J., SIMPSON, T.C. & WILLIAMS, R.S. (1990): Effects of acidic deposition on materials. – State of Science/Technology, Rep. 19, Nat. Acid Precipitation Assessment Program, May 1990.
- BRÜGGERHOFF St. (1988): Gesteinsverwitterung in Freilandversuchsfeldern – Erfahrung mit ihrer Errichtung und Nutzung. – Proc. 2<sup>nd</sup> Project-Conference „Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege“, Mainz, Bautenschutz Bausanierung, 78–80.
- BRÜGGERHOFF St. & MIRWALD, P.W. (1991): Expositionsversuche mit Naturstein-Studium von Verwitterungsvorgängen an Denkmälern. – Ber. Dtsche. Mineralog. Ges; Beih. 1, Eur. J. Mineral, **3**, 46.
- BRÜGGERHOFF St. & MIRWALD, P.W. (1992): Examination of complex weathering processes on different stone materials by field exposure studies. – Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Congr. Determination Conservation Stone. Lisbon/Portugal, 15–18. June 1992, **2**, 715–724.
- KLAUE, B. (1991): Qualitative und quantitative Charakterisierung von luftgetragenen Stäuben mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. – Unveröff. Diplomarbeit, Univ. Hamburg.
- LIPPERT, W.F. (1989): Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings. – Atmospheric Environment **23**, 2, 415–42.
- LUCKAT, S. (1981): Umweltforschungsplan BM d. Innen, BRD, Forschungsbericht 10401018/02.
- STEIGER, M. & Dannecker, W. (1994): Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants on building stone by field exposure experiments, Conserv. Monuments in the Mediterranean Basin, - Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp., Venice 22.–25. June 1994.
- STOFFREGEN, J. (1991): Charakterisierung der Immissionsituationen von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe mobiler und stationärer Meßstationen. – Angew. Analytik; Inst. f. Anorg. Angew. Chemie, Univ. Hamburg, Dissertation, 123 S.
- VLEUGELS, G. (1992): Weathering of bare and treated limestone under field-exposure conditions in Belgium: study of the runoff water from micro-catchment units. – Ph.D thesis, Univ. Antwerpen, Belgium.
- WITTENBERG, Ch. (1994): Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen. – Angew. Analytik; Inst. f. Anorg. Angew. Chemie, Univ. Hamburg, Dissertation, 137 S.

### *Anschrift der Verfasser:*

*Univ.-Prof. Dr. Peter W. Mirwald, Institut für Mineralogie und Petrographie, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria; Dr. Stefan Brüggerhoff, Zollern-Institut beim Deutschen Bergbau-Museum, Herner Straße 45, D-44787 Bochum, BRD.*

Manuskript eingegangen: 5. Dezember 1994